

Die Kristallstruktur von B-Hexachlor-cyclotriborazan $\text{Cl}_6\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$

The Crystal Structure of B-Hexachloro-cyclotriborazane $\text{Cl}_6\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$

H. HESS, D. LUX* und W. SCHWARZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **32b**, 982-984 [1977]; eingegangen am 24. Mai 1977)

B-Hexachloro-cyclotriborazane, Crystal Structure

$\text{Cl}_6\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ has been prepared by reaction of gaseous HCl with B-trichloroborazine in benzene. The compound crystallizes in the orthorhombic space group Pnma and four formula units in the cell. The structure was refined by least squares analysis to a R-value of 0.033. The molecules show a nearly ideal chair conformation. Interatomic distances (mean values) are: B-Cl 1.845 and B-N 1.575 Å.

Die Addition von Halogenwasserstoff an Borazine ist schon lange bekannt¹, doch sind die Addukte selbst bislang nur wenig untersucht und auch nur unvollkommen charakterisiert worden^{2,3}. So herrschte auch über deren Struktur keine völlige Klarheit. Neben dem zu erwartenden cyclohexanartigen molekularen Bau ist wegen der Unlöslichkeit der Addukte in organischen Lösungsmitteln auch das Vorliegen von höheren Polymeren diskutiert worden⁴. Um zur Klärung der Strukturfrage beizutragen, haben wir die Kristallstruktur des Addukts $(\text{ClBNH})_3 \cdot 3\text{HCl} = (\text{Cl}_2\text{BNH}_2)_3$ bestimmt. Geeignete Einkristalle konnten durch langsames Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gekühlte Lösung von B-Trichlorborazin in Benzol erhalten werden. Der für die Aufnahmen und Messungen verwendete Kristall hatte die Abmessungen $0,2 \times 0,2 \times 0,5$ mm.

Kristalldaten: Orthorhombisch, Raumgruppe Pnma.

$a = 10,38(1)$, $b = 12,08(1)$, $c = 8,18(1)$ Å bei 25 °C;

$a = 10,343(3)$, $b = 12,032(2)$, $c = 8,173(2)$ Å bei -150 °C;

$M = 293,22$; $Z = 4$, $\rho_{\text{pyk.}} = 1,87$ g/cm³,

$\rho_{\text{rönt.}} = 1,915$ g/cm³ (-150 °C).

Die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur wurden aus WEISSENBERG- und BUERGER-Präzessions-

* Teil der Dissertation, Universität Stuttgart.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. HESS, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80.

aufnahmen erhalten. Die Tieftemperaturmessungen (Gitterkonstanten und Beugungsintensitäten) erfolgten auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer P1 bei -150 °C (MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan, $\theta_{\text{max}} = 35^\circ$). Insgesamt wurden 2335 unabhängige Reflexe vermessen, darunter waren 236 deren Intensität $I < 2\sigma_I$ war und die als unbeobachtet gewertet wurden. Auf eine Absorptionskorrektur ($\mu = 16,6$ cm⁻¹) wurde verzichtet. Die systematischen Auslöschungen führten zu den Raumgruppen Pna2₁ und Pnma. Die E-Wert-Statistik ließ deutlich die letztere als die wahrscheinlichere erscheinen. Diese zentrosymmetrische Raumgruppe wurde durch die Strukturuntersuchung bestätigt.

Die Lösung der Struktur erfolgte nach direkten Methoden. Mit Hilfe der Programme SINGEN und PHASE⁵ wurden die Vorzeichen von 380 $|F_0|$ -Werten mit $E > 1,4$ bestimmt. Eine hierauf basierende FOURIER-Synthese ließ eindeutig die Lagen der Chloratome erkennen. Eine weitere FOURIER-Synthese lieferte die Ortsparameter der Bor- und Stickstoff-Atome. Mit isotropen Temperaturfaktoren erreichte die Verfeinerung in diesem Stadium $R = 0,087$, mit anisotropen Temperaturfaktoren 0,039. Eine abschließende Differenz-FOURIER-Synthese gab die Lagen sämtlicher Wasserstoff-Atome wieder, die in den weiteren Verfeinerungen berücksichtigt, jedoch selbst nicht verfeinert wurden. Der R-Wert konvergierte bei 0,033 ($R = \sum ||F_0| - F_c| / \sum |F_0|$).

Sämtliche Rechnungen wurden auf den Rechenanlagen CDC 6600 und CYBER 174 des Rechen-

zentrum der Universität Stuttgart mit dem Programmsystem X-ray 72⁵ durchgeführt. Die Atomformfaktoren wurden nach den Parametergleichungen von CROMER und MANN⁶ berechnet.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen I–III wiedergegeben. Zur Veranschaulichung

Tab. I. Ortsparameter ($\times 10^4$). Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Dezimalen.

Atom	x/a	y/b	z/c
B 1	402(4)	2500(0)	7081(6)
B 2	1678(3)	1363(3)	4671(4)
N 1	2355(3)	2500(0)	4226(4)
N 2	1140(2)	1437(2)	6473(3)
Cl 1	372(1)	1066(1)	3215(1)
Cl 2	2913(1)	255(1)	4652(1)
Cl 3	—1274(1)	2500(0)	6320(1)
Cl 4	425(1)	2500(0)	9349(1)
H 11	3210	2500	4790
H 12	2500	2500	3020
H 21	1890	1340	7220
H 22	530	790	6610

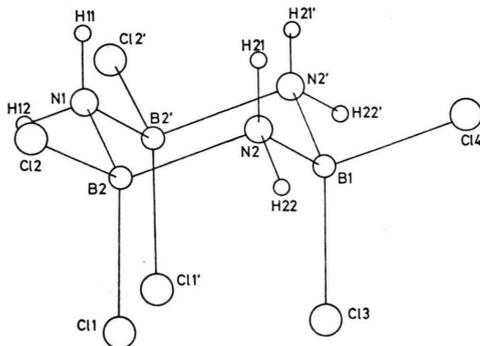


Abb. 1. Molekülstruktur des $\text{Cl}_6\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$. Die Bezeichnung der Atome entspricht der in den Tabellen.

Tab. III. Bindungsabstände [in Å] und -winkel [in °]. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Dezimalen.

B 1 – Cl 3	1,842(5)	Cl 3 – B 1 – Cl 4	110,4(2)
B 1 – Cl 4	1,854(5)	Cl 3 – B 1 – N 2	110,5(2)
B 1 – N 2	1,571(4)	Cl 4 – B 1 – N 2	108,1(2)
B 2 – Cl 1	1,836(3)	N 2 – B 1 – N 2'	109,1(3)
B 2 – Cl 2	1,847(3)	Cl 1 – B 2 – Cl 2	110,3(2)
B 2 – N 1	1,579(4)	Cl 1 – B 2 – N 1	110,3(2)
B 2 – N 2	1,577(4)	Cl 1 – B 2 – N 2	110,9(2)
		Cl 2 – B 2 – N 1	108,5(2)
		Cl 2 – B 2 – N 2	107,0(2)
		N 1 – B 2 – N 2	108,8(2)
		B 2 – N 1 – B 2'	120,1(3)
		B 1 – N 2 – B 2	120,8(2)

lichung dient die Abb. 1. Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren kann vom erstgenannten Autor angefordert werden.

Das untersuchte Addukt liegt als B-Hexachlor-cyclotriborazan in der Sesselkonformation vor. Mit Ausnahme der Ringwinkel an den Stickstoff-Atomen, die beträchtlich aufgeweitet sind, liegen alle Bindungswinkel nahe am Tetraederwinkel. Die Bindungslängen B–N und B–Cl stimmen gut mit denen an anderen Bor-Stickstoff- und Bor-Chlor-Verbindungen, in denen das Bor vierbindig ist, überein^{7–10}. Die Lagesymmetrie der Moleküle im Kristall ist m , wobei die Atome B1, N1, C13, C14, H11 und H12 auf der Spiegelebene liegen. Die Molekülsymmetrie ist jedoch mit guter Näherung $3m$ ($= C_{3v}$).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Tab. II. Temperaturparameter. Von dem Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta/\lambda^2)$ und den Parametern U_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors

$$(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*))$$

sind die 10^4 -fachen Werte angegeben. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Dezimalen. Die H-Atome erhielten den isotropen Temperaturfaktor des N-Atoms an, das sie gebunden sind (H 11 und H 12 an N 1; H 21 und H 22 an N 2).

Atom	U	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B 1	134(11)	116(17)	153(18)	117(17)	0	2(14)	0
B 2	133(7)	135(11)	120(12)	128(12)	1(10)	4(10)	—12(10)
N 1	119(8)	125(13)	139(14)	120(13)	0	9(11)	0
N 2	122(6)	122(9)	120(9)	121(9)	— 3(8)	— 2(7)	4(8)
Cl 1	159(2)	186(3)	162(3)	137(3)	—34(2)	—44(2)	— 7(2)
Cl 2	168(2)	184(3)	142(3)	189(3)	50(2)	24(2)	—14(2)
Cl 3	154(3)	90(4)	211(4)	175(4)	0	— 5(3)	0
Cl 4	151(3)	144(4)	212(5)	102(4)	0	23(3)	0

- ¹ E. WIBERG und A. BOLZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75**, 209 [1940].
- ² D. F. GAINES und R. SCHAEFFER, J. Am. Chem. Soc. **85**, 395 [1963].
- ³ G. A. ANDERSON und J. J. LAGOWSKI, Inorg. Chem. **14**, 1845 [1975].
- ⁴ A. W. LAUBENGAYER, O. T. BEACHLEY (Jr.) und R. F. PORTER, Inorg. Chem. **4**, 578 [1965].
- ⁵ J. M. STEWART, G. J. KRUGER, H. L. AMMON, C. DICKINSON und S. R. HALL, X-Ray System of Crystallographic Programs, University of Maryland, Maryland, USA 1972.
- ⁶ D. CROMER und J. MANN, Acta Crystallogr. **A 24**, 321 [1968].
- ⁷ L. M. TREFONAS, F. S. MATHEWS und W. N. LIPSCOMB, Acta Crystallogr. **14**, 273 [1961].
- ⁸ H. HESS, Z. Kristallogr. **118**, 361 [1963].
- ⁹ H. HESS, Acta Crystallogr. **B 25**, 2338 [1969].
- ¹⁰ S. POLLITZ, F. ZETTLER, D. FORST und H. HESS, Z. Naturforsch. **31b**, 897 [1976].