

N-Methylimidazolkomplexe des Berylliums: $[\text{Be}(\text{Me-Im})_4]\text{I}_2$ und $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{Me-Im})_6]\text{Cl}_3$

N-Methylimidazole Complexes of Beryllium: $[\text{Be}(\text{Me-Im})_4]\text{I}_2$ and $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{Me-Im})_6]\text{Cl}_3$

Bernhard Neumüller^[a] und Kurt Dehnicke^{*[a]}

Keywords: Beryllium; *N*-Methylimidazole complexes; X-ray diffraction; IR spectroscopy; Imidazoles

Abstract. Tetra(*N*-methylimidazole)-beryllium-di-iodide, $[\text{Be}(\text{Me-Im})_4]\text{I}_2$ (**1**), was prepared from beryllium powder and iodine in *N*-methylimidazole suspension to give yellow single crystal plates, which were characterized by X-ray diffraction and IR spectroscopy. Compound **1** crystallizes tetragonally in the space group $\bar{I}42d$ with four formula units per unit cell. Lattice dimensions at 100(2) K: $a = b = 1784.9(1)$, $c = 696.2(1)$ pm, $R_1 = 0.0238$. The structure consists of homoleptic dications $[\text{Be}(\text{Me-Im})_4]^{2+}$ with short Be–N distances of 170.3(3) pm and iodide ions with weak interionic C–H···I contacts. Experiments to yield crystalline products from reactions of *N*-methylimidazole with BeCl_2 and $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$, respectively, in dichloro-

methane solutions were unsuccessful. However, single crystals of $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{Me-Im})_6]\text{Cl}_3$ (**2**) were obtained from these solutions in the presence of moisture air. According to X-ray diffraction studies, two different crystal individuals (**2a** and **2b**) result, depending on the starting materials BeCl_2 and $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$, respectively [**2a**: Space group $P2_1/n$, $Z = 4$; **2b**: Space group $P\bar{1}$, $Z = 2$]. As a side-product from the reaction of *N*-methylimidazole with $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ single crystals of $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**) were identified crystallographically ($P2_1/n$, $Z = 4$) which are isotypical with the corresponding known bromide $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

1 Einleitung

In vorangegangenen Arbeiten haben wir über Synthesen und Kristallstrukturen von Polyiodiden des Berylliums mit homoleptisch solvatisierten Dikationen $[\text{Be}(\text{L})_4]^{2+}$ mit $\text{L} = \text{Pyridin}$ [1], Tetramethylharnstoff [2] und Diisopropylcyanamid [3] berichtet, die sich sehr leicht bereits bei Raumtemperatur aus Berylliumpulver, überschüssigem Iod und den Solvatmolekülen L herstellen lassen. Hierbei wirken die Solventien L als Lösungsmittel und Reaktanden zugleich. Wir beschreiben hier den auf analoge Weise zugänglichen *N*-Methylimidazol-Komplex $[\text{Be}(\text{Me-Im})_4]\text{I}_2$, der überraschenderweise auch mit überschüssigem Iod kein Polyiodid bildet.

Homoleptische Imidazolkomplexe zweiwertiger Metallionen sind nur von Kupfer und Zink beschrieben. Neben dem Kupfer(II)-Imidazolkomplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Im})_5](\text{PhOPO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4] kennt man auch den Kupfer(I)-*N*-Methylimidazolkomplex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Me-Im})_4]\text{ClO}_4$ mit $\bar{4}$ -Symmetrie [5], dessen Kation $[\text{Cu}(\text{Me-Im})_4]^+$

isoelektronisch ist mit dem Dikation des Zinkkomplexes $[\text{Zn}(\text{Me-Im})_4](\text{ClO}_4)_2$ [6], der seinerseits isotyp mit dem in dieser Arbeit beschriebenen Berylliumkomplex $[\text{Be}(\text{Me-Im})_4]\text{I}_2$ (**1**) in der Raumgruppe $\bar{I}42d$ kristallisiert. Darüber hinaus sind auch die Strukturen der Tetraimidazolkomplexe des Zinks $[\text{Zn}(\text{Im})_4](\text{X})_2$ mit den Gegenionen $\text{X} = \text{BF}_4^-$ [7], $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ [8] und $\text{X} = 2\text{-Hydroxy-3,5-dinitrobenzoat}$ [9] bekannt sowie auch die durch Variation der Gegenionen zugänglichen Hexa-Imidazolkomplexe $[\text{Zn}(\text{Im})_6]\text{Cl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [10] und $[\text{Zn}(\text{Im})_6](\text{Ph}_3\text{C-CO}_2)_2$ [11].

Wir ergänzen unseren Bericht mit erfolglos verlaufenen Reaktionen von *N*-Methylimidazol mit BeCl_2 und $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$, die im Gegensatz zu anderen *N*-Donormolekülen nicht zu kristallinen Komplexen der Typen $[\text{BeCl}_2(\text{L})_2]$ bzw. $[\text{BeCl}_3(\text{L})]^-$ [12] führen, wohl aber bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit zwei Kristallvarianten von Tris(μ -hydroxo)hexamethylimidazoltriberyllium-Trichlorid, $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{Me-Im})_6]\text{Cl}_3$, bilden. Kristallstrukturanalysen von Komplexen mit dem $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3]^{3+}$ -Fragment liegen vor von dem Pyridin-2-carboxylat $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{C}_5\text{H}_4\text{N-CO}_2)_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [13], von den Pyrazolylboraten $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3\{\text{HB}(\text{pz})_3\}_3]$ [14] und $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3\{\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3\}_3]$ [15] sowie von dem Kaliummalonat $\text{K}_3[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [16] und dem Chlorido-derivat $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_5$, das auch durch DFT-Rechnungen charakterisiert wurde [17]. Das in wässrigen Lösungen stabile $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ion wurde auch kernresonanzspektroskopisch untersucht [18].

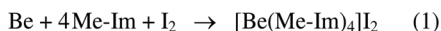
* Prof. Dr. K. Dehnicke
Fax: +49-6421-2825653
E-Mail: dehnicke@chemie.uni-marburg.de

[a] Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße
35032 Marburg, Germany

Ergebnisse

[Be(*N*-Methylimidazol)₄]₂ (**1**)

Eine Suspension von Beryllimpulver in *N*-Methylimidazol (Me-Im) reagiert mit überschüssigem Iod innerhalb kurzer Zeit in vollständigem Stoffumsatz gemäß Gleichung (1) unter Bildung von Tetra(*N*-Methylimidazol)₄-Beryllium-diiodid (**1**).



1

Reaktion (1) springt bereits nach sehr kurzer Anlaufzeit von wenigen Sekunden an, zudem ist sie deutlich stärker exotherm als die zuvor beschriebene analoge Umsetzung von Beryllium und Iod in Pyridin [1]. Auffällig ist auch die Bildung von Verbindung **1** im kristallinen Zustand als Diiodid, obwohl genügend Iod für ein Polyiodid verfügbar war. Dies steht im Gegensatz zu bisherigen Erfahrungen bei der Synthese von [Be(Pyridin)₄]₂(I₃)₂(I₄) [1], [Be(Tetramethylharnstoff)₄](I₃)₂ [2] und [Be(Diisopropylcyanamid)₄](I₃)₂ [3]. Blassgelbe Einkristalle von Verbindung **1**, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe unten), erhielten wir nach Übersichten der Reaktionslösung mit Pentan und anschließendem Schockgefrieren mittels flüssigen Stickstoffs.

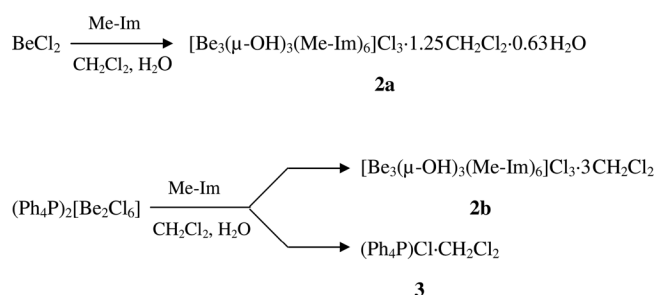
Im IR-Spektrum von **1** werden die meisten Frequenzen des Spektrums von *N*-Methylimidazol durch die Koordination am Berylliumion nur unwesentlich beeinflusst. Eine Ausnahme macht die starke Absorption bei 819 cm⁻¹, die im Spektrum von **1** eine Aufspaltung in das Triplett 800, 827, 847 cm⁻¹ erfährt. Zudem tritt im Spektrum von **1** eine neue sehr starke Bande bei 718 cm⁻¹ auf, deren Ursache wir als eine Folge der durch die Be-N-Bindung veränderten Ringkonjugation ansehen. Darüber hinaus beobachten wir im Spektrum von **1** noch zwei weitere Absorptionsbanden, die im Spektrum von *N*-Methylimidazol nicht auftreten, nämlich eine sehr starke Bande bei 993 cm⁻¹ und eine Bande mittlerer Intensität bei 929 cm⁻¹, die wir den beiden für *I*₄-Symmetrie zu erwartenden Be-N-Valenzschwingungen [19] der Rassen *E*₁ und *B*₂ zuordnen. Diese Banden sind noch kürzerwellig als die Be-N-Valenzschwingungen im Kation von [Be(Pyridin)₄]₂(I₃)₂(I₄) (~900 cm⁻¹, vst, br [1]), was aber gut zu den Be-N-Bindungslängen passt. Diese sind in der Struktur der Verbindung **1** nochmals drei pm kürzer als die ohnehin schon sehr kurzen Be-N-Bindungen im Pyridinkomplex mit im Mittel 173 pm [1]. Zum vollständigen IR-Spektrum siehe Experimentellen Teil.

[Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]₂Cl₃ (**2**) und (Ph₄P)Cl·CH₂Cl₂ (**3**)

Versuche in der Absicht, definierte Donor-Akzeptorkomplexe der Typen [BeCl₂(L)₂] und [BeCl₃(L)]⁻ mit L = *N*-Methylimidazol in Dichlormethan aus BeCl₂ bzw. (Ph₄P)₂[Be₂Cl₆] herzustellen, waren trotz Variation der Versuchsbedingungen erfolglos. Dies überrascht, da viele *N*-Donormoleküle L komplexationslos Molekülkomplexe [BeCl₂(L)₂] [20, 12] und anionische Varianten [BeCl₃(L)]⁻ [12] bilden.

Lösungen von BeCl₂ oder (Ph₄P)₂[Be₂Cl₆] [21] in Dichlormethan/*N*-Methylimidazol-Gemischen reagieren aber bei do-

sierter Zufuhr von feuchter Luft in langsamer Reaktion gemäß dem Schema 1 unter Bildung farbloser Einkristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindungen **2a** und **2b** unterscheiden sich nicht nur durch die verschiedenen Anteile der in die Kristallgitter eingelagerten Solvensmoleküle, sondern auch durch die Orientierung der Donormoleküle Me-Im zueinander (siehe Schema 1). Bei Anwendung von (Ph₄P)₂[Be₂Cl₆] lässt sich durch Auslesen eine zweite Kristallsorte isolieren, bei der es sich um (Ph₄P)Cl·CH₂Cl₂ (**3**) handelt, was wir kristallographisch ermittelt haben. Mögliche weitere Produkte als die in Schema 1 genannten haben wir nicht identifizieren können.



Schema 1. Reaktionen von *N*-Methylimidazol mit BeCl₂ und (Ph₄P)₂[Be₂Cl₆] in Gegenwart von feuchter Luft.

Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **1**, **2a**, **2b** und **3**

Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen. In Tabelle 2 und Tabelle 3 sind die Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) wurden als "supplementary publication no. CCDC-766460 (**1**), -766461 (**2a**), -766462 (**2b**) und 766463 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden.

[Be(Me-Im)₄]₂ (**1**)

Die Verbindung **1** kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe *I*₄²*d* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur besteht aus den Dikationen [Be(Me-Im)₄]₂²⁺ mit *4*-Symmetrie (Abbildung 1) und Iodidionen, die sich auf zweizähligen Symmetrieachsen befinden. Wie die in Abbildung 2 wiedergegebenen Packungsverhältnisse zeigen, sind Kationen und Anionen entlang [001] gestapelt. Zwischen Kationen und Anionen bestehen nur sehr schwache C-H···I-Kontakte hauptsächlich mit den an die Ring-Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatomen.

Die *N*-Methylimidazoliganden des Dikations [Be(Me-Im)₄]₂²⁺ sind völlig planar, ihr Diederwinkel zueinander beträgt 85°. Die tetragonale Lagesymmetrie des Dikations bedingt eine nur relativ geringe Abweichung von idealer Tetraedersymmetrie mit N-Be-N-Bindungswinkeln von 106.5(2) und

Tabelle 1. Kristalldaten und Angaben zu den Strukturanalysen von [Be(Me-Im)₄]₂ (**1**), [Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]₂Cl₃·1.25CH₂Cl₂·0.63H₂O (**2a**), [Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]₂Cl₃·3CH₂Cl₂ (**2b**) und (Ph₄P)Cl·CH₂Cl₂ (**3**).

	1	2a	2b	3
Instrument	IPDS 2T (Stoe)	IPDS I (Stoe)	IPDS I (Stoe)	IPDS I (Stoe)
Strahlung	Mo-K _α	Mo-K _α	Mo-K _α	Mo-K _α
Summenformel	C ₁₆ H ₂₄ BeI ₂ N ₈	C _{25.25} H _{42.75} Be ₃ Cl _{5.5} N ₁₂ O _{3.63}	C ₂₇ H ₄₅ Be ₃ Cl ₆ N ₁₂ O ₃	C ₂₅ H ₂₂ Cl ₃ P
Formelgewicht /g·mol ⁻¹	591.24	794.47	931.83	459.75
Kristallabmessungen / mm	0.05 × 0.05 × 0.03	0.34 × 0.33 × 0.15	0.33 × 0.27 × 0.15	0.38 × 0.28 × 0.25
<i>a</i> /pm	1784.9(1)	1358.6(1)	1356.3(2)	1027.3(1)
<i>b</i> /pm	1784.9(1)	2258.3(2)	1369.0(2)	1668.1(2)
<i>c</i> /pm	696.2(1)	1358.6(1)	1402.1(2)	1335.9(1)
<i>α</i> /°	90	90	72.99(2)	90
<i>β</i> /°	90	103.11(1)	74.37(1)	96.71(1)
<i>γ</i> /°	90	90	67.07(1)	90
Zellvolumen/pm ³	2218.0(4)·10 ⁶	4059.7(6)·10 ⁶	2256.8(6)·10 ⁶	2273.6(4)·10 ⁶
<i>Z</i>	4	4	2	4
<i>d</i> _{rönt} /g·cm ⁻³	1.771	1.300	1.371	1.343
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>I</i> 42 <i>d</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch	numerisch
<i>μ</i> /cm ⁻¹	28.53	4.35	6.01	4.83
Messtemperatur /K	100(2)	193(2)	193(2)	193(2)
2 θ _{max} /°	51.76	52.44	51.80	52.16
<i>hkl</i> -Werte	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -19 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -8 ≤ <i>l</i> ≤ 7	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
gemessene Reflexe	3208	39749	20514	18450
unabhängige Reflexe	1006	7925	8219	4295
<i>R</i> _{int}	0.0392	0.1646	0.1026	0.0691
Reflexe mit <i>F</i> _o > 4σ(<i>F</i> _o)	905	2708	3527	2488
Parameter	64	457	503	271
Strukturlösung ^{a)}	direkte Methoden (SIR-92 [27])	direkte Methoden (SIR-92 [27])	direkte Methoden (SIR-92 [27])	direkte Methoden (SHELXS-97 [28])
Verfeinerung gegen <i>F</i> ²	SHELXL-97 [28]	SHELXL-97 [28]	SHELXL-97 [28]	SHELXL-97 [28]
Wasserstoffatome	berechnete Positionen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter	berechnete Positionen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter; H1 - H3 wurden frei verfeinert	berechnete Positionen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter; H1 - H3 wurden frei verfeinert	berechnete Positionen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter; freie Verfeinerung für H251 und H252
Flack-Parameter	-0.08(5)	—	—	—
<i>R</i> ₁	0.0238	0.0479	0.0588	0.0366
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0391	0.11	0.1519	0.0772
max. Restelektronendichte /10 ⁻⁶ e ⁻ pm ⁻³	0.409	0.546	0.573	0.207
	a) <i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F</i> _o ²)+(0.0141· <i>P</i>) ² ; <i>P</i> = [max(<i>F</i> _o ² , 0)+2· <i>F</i> _c ²]/3	a) <i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F</i> _o ²)+(0.0343· <i>P</i>) ² ; <i>P</i> = [max(<i>F</i> _o ² , 0)+2· <i>F</i> _c ²]/3	a) <i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F</i> _o ²)+(0.0691· <i>P</i>) ² ; <i>P</i> = [max(<i>F</i> _o ² , 0)+2· <i>F</i> _c ²]/3	a) <i>w</i> = 1/[σ ² (<i>F</i> _o ²)+(0.0356· <i>P</i>) ² ; <i>P</i> = [max(<i>F</i> _o ² , 0)+2· <i>F</i> _c ²]/3

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° in [Be(*N*-Methylimidazol)₄]₂ (**1**).

Be(1)–N(1)	170.3(3)	N(2)–C(1)	134.6(5)
N(1)–C(1)	131.2(6)	N(2)–C(2)	137.4(6)
N(1)–C(3)	138.4(6)	N(2)–C(4)	146.4(6)
N(1)–Be(1)–N(1')	106.5(2)	C(1)–N(2)–C(4)	125.4(4)
N(1)–Be(1)–N(1'')	111.0(1)	C(2)–N(2)–C(4)	126.9(4)
Be(1)–N(1)–C(1)	126.7(3)	N(1)–C(1)–N(2)	110.8(4)
Be(1)–N(1)–C(3)	126.4(3)	N(2)–C(2)–C(3)	106.2(4)
C(1)–N(1)–C(3)	106.3(3)	N(1)–C(3)–C(2)	109.1(4)
C(1)–N(2)–C(2)	107.6(4)		
		Diederwinkel der Imidazolringe	85°

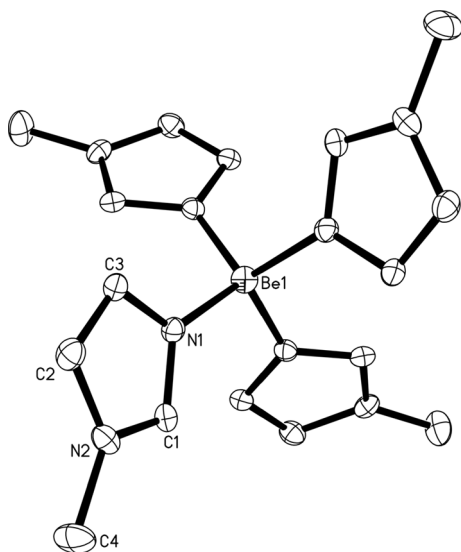
111.0(1)°. Eine Besonderheit der Struktur von Verbindung **1** sind die sehr kurzen Be–N-Abstände von 170.3(3) pm. Sie sind nochmals deutlich kürzer als in den Dikationen [Be(Pyridin)₄]²⁺ [1] mit im Mittel 172.9 pm und im [Be(*i*Pr–N=C=N-*i*Pr)₄]²⁺-Ion [3] mit 173.4(6) pm. Alle anderen Be–N-Abstände in Donor-Akzeptorkomplexen des Berylliums mit Koordinationszahl vier am Berylliumatom sind deutlich länger [12, 20].

Tris(μ-hydroxo)hexa-*N*-methylimidazol-triberyllium-Trichlorid **2a** und **2b**

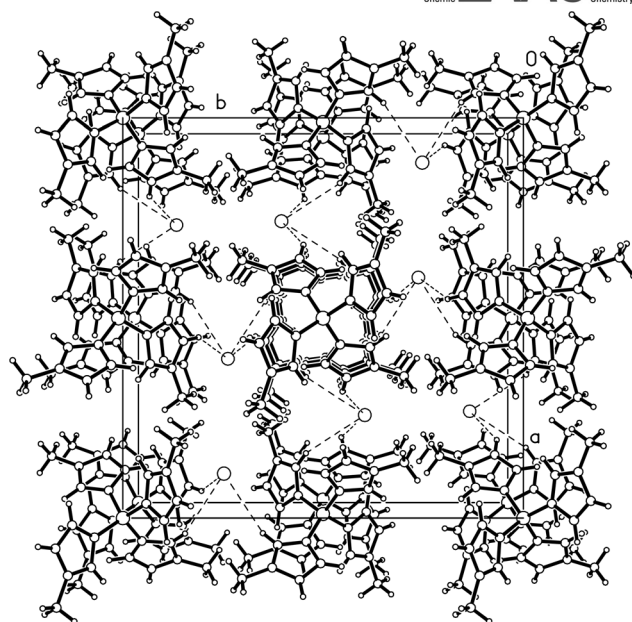
[Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]₂Cl₃·1.25CH₂Cl₂·0.63H₂O (**2a**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2₁/*n* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dagegen kristallisiert [Be₃(μ-

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° von [Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]Cl₃·1.25CH₂Cl₂·0.63H₂O (**2a**) und von [Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]Cl₃·3CH₂Cl₂ (**2b**).

	2a		2b
Be(1)–O(1)	160.2(6)	Be(1)–O(1)	159.6(7)
Be(1)–O(2)	158.6(6)	Be(1)–O(3)	158.2(6)
Be(2)–O(2)	158.2(6)	Be(2)–O(1)	159.0(6)
Be(2)–O(3)	158.7(6)	Be(2)–O(2)	160.0(7)
Be(3)–O(1)	157.5(6)	Be(3)–O(2)	158.2(7)
Be(3)–O(3)	158.4(6)	Be(3)–O(3)	159.7(6)
Be(1)–N(1)	172.8(6)	Be(1)–N(1)	175.7(7)
Be(1)–N(3)	174.4(6)	Be(1)–N(3)	176.1(6)
Be(2)–N(5)	174.9(6)	Be(2)–N(5)	176.9(6)
Be(2)–N(7)	176.8(6)	Be(2)–N(7)	174.6(7)
Be(3)–N(9)	176.4(6)	Be(3)–N(9)	176.5(7)
Be(3)–N(11)	175.1(6)	Be(3)–N(11)	175.8(7)
O(1)···Cl(1)	312.0(3)	O(1)···Cl(1)	309.7(4)
O(2)···Cl(2)	315.4(3)	O(2)···Cl(2)	315.7(4)
O(3)···Cl(3)	315.8(3)	O(3)···Cl(3)	311.0(4)
O(1)–Be(1)–O(2)	110.1(3)	O(1)–Be(1)–O(3)	110.1(4)
O(2)–Be(2)–O(3)	110.8(4)	O(1)–Be(2)–O(2)	110.8(4)
O(1)–Be(3)–O(3)	110.0(3)	O(2)–Be(3)–O(3)	110.6(4)
N(1)–Be(1)–N(3)	104.8(3)	N(1)–Be(1)–N(3)	100.6(3)
N(5)–Be(2)–N(7)	107.4(3)	N(5)–Be(2)–N(7)	104.9(3)
N(9)–Be(3)–N(11)	104.0(3)	N(9)–Be(3)–N(11)	105.0(3)
Be(1)–O(2)–Be(2)	125.1(3)	Be(1)–O(1)–Be(2)	129.1(4)
Be(1)–O(1)–Be(3)	128.3(3)	Be(1)–O(3)–Be(3)	128.6(4)
Be(2)–O(3)–Be(3)	129.1(3)	Be(2)–O(2)–Be(3)	128.3(3)
O(1)–H(1)···Cl(1)	174(4)	O(1)–H(1)···Cl(1)	173(4)
O(2)–H(2)···Cl(2)	168(5)	O(2)–H(2)···Cl(2)	171(6)
O(3)–H(3)···Cl(3)	172(4)	O(3)–H(3)···Cl(3)	174(5)

**Abbildung 1.** Die Struktur des Dikations [Be(Me-Im)₄]²⁺ im Kristall von **1**. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K.

OH)₃(Me-Im)₆]Cl₃·3CH₂Cl₂ (**2b**) trotz sehr ähnlicher Zusammensetzung triklin in der Raumgruppe *P*1̄ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Tatsächlich unterscheiden sich die Verbindungen **2a** und **2b** vor allem durch die relative Orientierung der *N*-Methylimidazolliganden zueinander. Während in

**Abbildung 2.** Darstellung der Packungsverhältnisse in der Struktur von [Be(Me-Im)₄]₂ (**1**) mit den interionischen C–H···O-Kontakten (gestrichelte Linien).

der Struktur der Verbindung **2a** alle Me-Im-Moleküle parallele Anordnung zueinander einnehmen, sind in der Struktur von Verbindung **2b** je zwei Ligandmoleküle (N1/N3 und N5/N7) antiparallel zueinander orientiert. In Abbildung 3 sind die beiden Struktureinheiten zum Vergleich wiedergegeben.

Die Mittelwerte der Be–N-Abstände der beiden Komplexe betragen 175.1 pm für **2a** und 175.9 pm für **2b** bei jeweils geringer Streubreite (siehe Tabelle 3), mithin etwa Normalwerte für Be–N-Donor-Akzeptorbindungen [12, 20]. Diese Abstände entsprechen auch den Be–N-Bindungslängen in Pyrazolylboraten wie beispielsweise in [Be₃(μ-OH)₃{HB(3,5-Me₂pz)₃}₃] [15] mit Be–N = 176.4(4) pm. Deutlich länger sind die Be–N-Bindungen dagegen in dem Pyridin-2-carboxylatkomplex [Be₃(μ-OH)₃(C₅H₄N-CO₂)₃]·H₂O [13] mit im Mittel 179.1 pm.

Die {Be₃(μ-OH)₃}-Sechsringfragmente von **2a** und **2b** liegen in der Bootkonformation vor, wobei **2b** nur wenig von der Planarität abweicht, wie ein Vergleich der “besten Ebenen” zeigt (Zahlenwerte in pm):

	Be1	O1	Be2	O2	Be3	O3
2a:	–15	2	–6	18	9	–8
2b:	5	–1	1	–4	8	–9

Nach DFT-Rechnungen an der Struktureinheit {Be₃(μ-OH)₃(H₂O)₆}³⁺ [17] führen alle Ansätze zu planaren Be₃O₃-Sechsringen ohne cyclische Elektronendelokalisation. Tatsächlich werden in den Kristallstrukturen mit dem {Be₃(μ-OH)₃}³⁺-Fragment sowohl Beispiele mit Sesselkonformation [13–16] wie auch mit Bootkonformation [17, 22, diese Arbeit] getroffen. Abweichungen von der Planarität sind nach diesen Er-

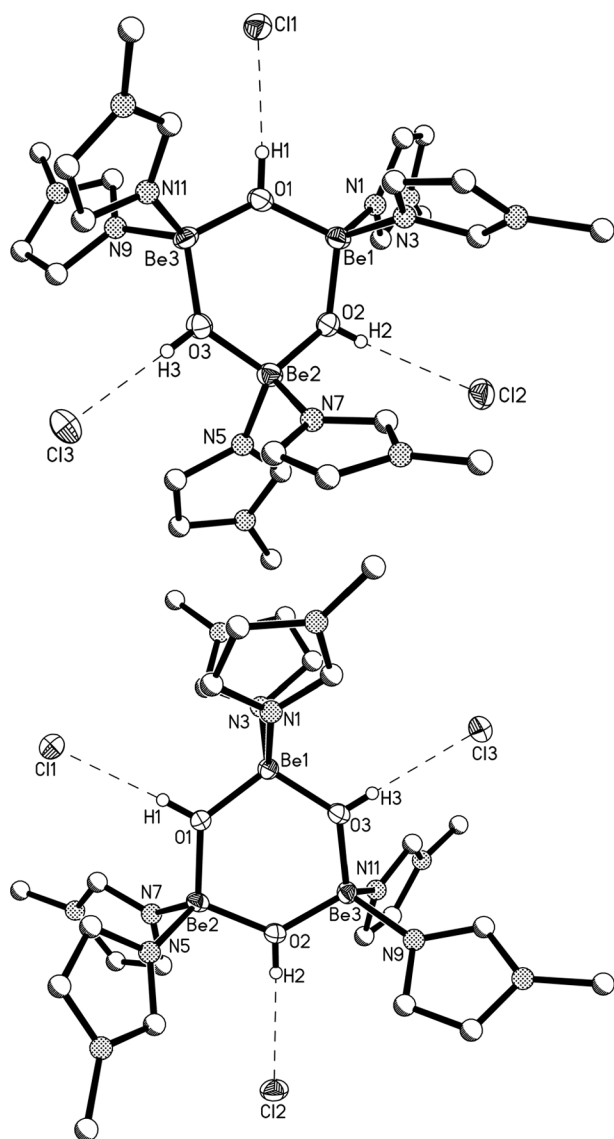


Abbildung 3. Die Struktureinheit $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{Me-Im})_6]\text{Cl}_3$ im Kristall von **2a** (oben) und **2b** (unten). Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193(2) K.

gebissen durch Packungsverhältnisse, Ausbildung von O-H...X-Wasserstoffbrückenbindungen oder Einlagerung von Gastmolekülen im Kristall zu verstehen.

Tetraphenylphosphoniumchlorid-Dichlormethan (**3**)

Die Verbindung $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**) kristallisiert isotyp mit dem Bromid $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ [23] monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die gute Kristallqualität ließ eine freie Verfeinerung der Lageposition der Wasserstoffatome des CH_2Cl_2 -Moleküls zu ($R_1 = 0.0366$), so dass die starke Wasserstoffbrückenbindung $\text{C}(25)\text{-H}(251)\cdots\text{Cl}(1)$ (Tabelle 4, Abbildung 4) zuverlässig bestimmt werden konnte. Zwar wurde über die Kristallstruktur von $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bereits berichtet [24], doch führte diese

Strukturbestimmung in der Raumgruppe $P\bar{1}$ nur zu einem Übereinstimmungsindex von $R_1 = 0.1043$, so dass Zweifel an der Zuverlässigkeit der Ergebnisse bestehen.

Tabelle 4. Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /° in $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**).

P–C	179.1(3)– 179.3(2)	C–P–C	108.4(1)– 110.6(1)
C(25)–H(251)	102(3)	H(251)–C(25)–H(252)	119(3)
C(25)–H(252)	98(3)	Cl(2)–C(25)–Cl(3)	111.0(2)
C(25)···Cl(1)	355.0(3)	C(25)–H(251)···Cl(1)	170(2)

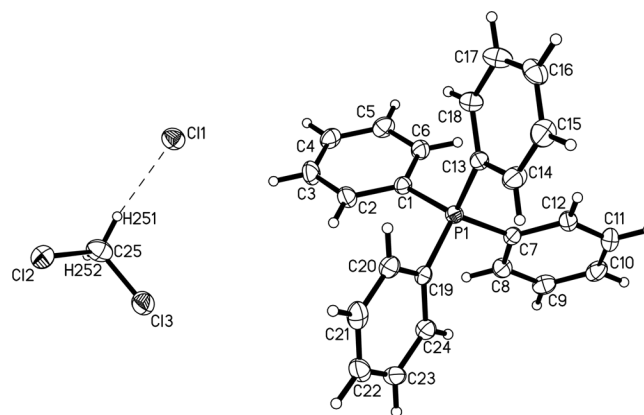


Abbildung 4. Die Struktureinheit $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ im Kristall von **3** mit der interionischen C–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindung (gestrichelte Linie). Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193(2) K.

Das $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ -Ion in der Struktur von **3** ist ohne kristallographische Lagesymmetrie, doch sind alle P–C-Abstände im Rahmen der Messgenauigkeit gleich groß. Zudem weichen C–P–C-Bindungswinkel nur sehr wenig vom idealen Tetraederwinkel ab (Tabelle 4). Die $(\text{Ph}_4\text{P})^+$ -Ionen bilden Paare, die ihrerseits entlang [100] zu Säulen gestapelt sind (Abbildung 5),

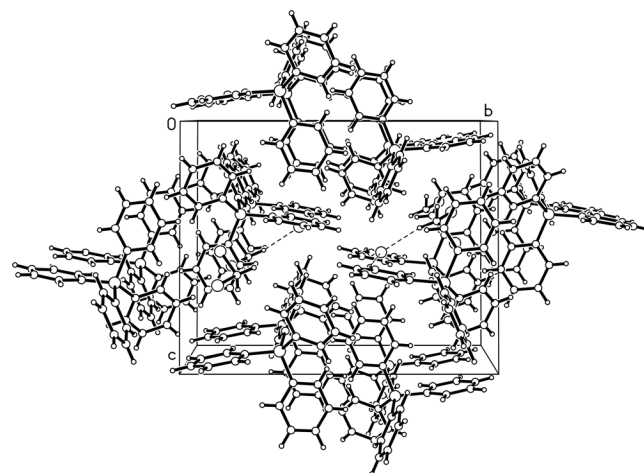


Abbildung 5. Darstellung der Packungsverhältnisse in der Struktur von $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**) mit den interionischen C–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen.

während die Chloridionen und die Methylenchloridmoleküle die bestehenden Hohlräume ausfüllen.

Experimenteller Teil

Vorsicht! Beryllium und seine Verbindungen sind stark toxisch (MAK-Liste A2 krebserregender Arbeitsstoffe; siehe auch die Literatur in der Übersicht [12]). Es wirkt zudem auch mutagen [25]. Der Umgang mit Berylliumverbindungen erfordert daher die Anwendung besonderer Arbeitsbedingungen. Siehe hierzu die aktuelle Übersicht aus arbeitsmedizinischer Sicht [26].

Ein Teil der Versuche erforderte Ausschluss von Feuchtigkeit. *N*-Methylimidazol (Merck, p.A.) wurde frisch destilliert, der Vorlauf verworfen. Iod (Merck, p.A.) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. Berylliumpulver (99 %ig) wurde von der Firma ACROS bezogen. BeCl₂ erhielten wir wie beschrieben [21] durch Direktsynthese aus den Elementen, (Ph₄P)₂[Be₂Cl₆] durch Umsetzung von BeCl₂ mit (Ph₄P)Cl in Dichlormethan [21]. Dichlormethan und *n*-Pentan (Merck, p.A.) wurden über eine Säule mit Phosphorpentoxid getrocknet und mit einem Al₂O₃-Filter behandelt. Die IR-Spektren wurden mittels des Bruker-Gerätes IFS-88 registriert, Silberchloridscheiben, kapillare Schichten.

[Be(Me-Im)₄]₂ (1): Berylliumpulver (72 mg, 0.80 mmol) wurde in *N*-Methylimidazol (8.0 mL) suspendiert und unter Rühren wurde Iod (6.82 g, 2.47 mmol) hinzugefügt. Die Reaktion sprang bereits nach wenigen Sekunden exotherm an, wobei sich der Ansatz auf 40 °C erwärmte. Nach etwa einer Stunde war die Reaktion unter Bildung einer dunkelbraunen Lösung beendet. Reichlich blassgelbe Einkristalle der Verbindung **1** erhielt man nach Überschieben mit 2.0 mL *n*-Pentan, Schockgefrieren durch Abkühlung mit flüssigem Stickstoff und heftigem Schütteln des Ansatzes nach dem Anwärmen auf 20 °C. Mikrokristallines Material der Verbindung **1** erhielt man bei Anwendung des Edukt-Verhältnisses Be:I₂ = 1:1 in vollständigem Stoffumsatz nach etwas längerer Reaktionszeit: IR: ν = 3110 (vst), 3075 (sh), 2949 (m), 2920 (sh), 1620 (m), 1550 (st), 1528 (vst), 1468 (st), 1420 (st), 1379 (w), 1347 (m), 1283 (st), 1234 (vst), 1109 (vst), 1089 (m), 1028 (m), 993 (vst), 929 (m), 909 (m), 847 (m), 827 (vst), 800 (m), 763 (vst), 718 (vst), 666 (vst), 618 (vst) cm⁻¹.

[Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]₂Cl₃·1.25CH₂Cl₂·0.63H₂O (2a): BeCl₂ (0.20 g, 0.25 mmol) wurde in Dichlormethan (4.0 mL) suspendiert und *N*-Methylimidazol (0.41 g = 0.40 mL, 0.50 mmol) wurde langsam unter Rühren hinzugeotropft. Unter Erwärmen des Ansatzes entstand spontan 0.20 g feinkristalliner Niederschlag, der filtriert und verworfen wurde. Das Filtrat wurde unter Druck bis auf 3 mL eingeengt und anschließend bei 4 °C bei geöffnetem Seitenhahn des Reaktionskölbchens ruhiggestellt. Nach mehreren Tagen bildeten sich große farblose Kristalle der Verbindung **2a**, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

[Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]₂Cl₃·3CH₂Cl₂ (2b) und (Ph₄P)Cl·CH₂Cl₂ (3): (Ph₄P)₂[Be₂Cl₆] (0.44 g, 0.048 mmol) wurde in Dichlormethan (2.0 mL) gelöst und *N*-Methylimidazol (0.08 g = 0.1 mL, 0.097 mmol) wurde unter Rühren hinzugeotropft. Unter Erwärmen blieb alles gelöst. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung durch Unterdruck auf etwa 1 mL eingeengt und mit *n*-Pentan (1 mL) überschichtet. Die zweiphasige Lösung wurde anschließend bei 4 °C bei geöffnetem Seitenhahn des Reaktionskölbchens ruhiggestellt. Nach mehreren Tagen bildeten sich zwei unterschiedliche farblose Kristallsorten der Verbindungen **2b** und **3**, die durch Auslesen für die Kristallstrukturanalysen voneinander getrennt werden konnten.

Literatur

- [1] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 515.
- [2] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, published online, DOI: 10.1002/zaac.200900541.
- [3] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, published online, DOI: 10.1002/zaac.201000026.
- [4] T. Glowiak, I. Wnek, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1985**, 41, 324.
- [5] W. Clegg, S. R. Acott, C. D. Garner, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1984**, 40, 768.
- [6] X.-M. Chen, X.-C. Huang, Z.-T. Xu, X.-Y. Huang, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1996**, 52, 2482.
- [7] N. W. Alcock, R. F. Pettifer, P. Loeffen, Private Communication, **2004**, FOGFOXO2.
- [8] C. A. Bear, K. A. Duggan, H. C. Freeman, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, 31, 2713.
- [9] F. Huang, W. Dong, S.-D. Li, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2007**, 63, m388.
- [10] a) C. Sandmark, C. Branden, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 993; b) T. P. J. Garrett, J. M. Guss, H. C. Freeman, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1983**, 39, 1027; c) W. Wu, X. Jian, Y. W. Xuan, J. M. Xie, *Z. Kristallgr.* **2008**, 223, 251.
- [11] R. Carballo, A. Castiñeiras, B. Covelo, E. Garcia-Martinez, J. Niclos, E. M. Vazquez-Lopez, *Polyhedron* **2004**, 23, 1505.
- [12] K. Dehnicke, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2703–2728.
- [13] R. Faure, F. Bertin, H. Loiseleur, G. Thomas-David, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1974**, 30, 462.
- [14] Y. Sohrin, H. Kokusen, S. Kihara, M. Matsui, Y. Kushi, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4128.
- [15] Y. Sohrin, M. Matsui, Y. Hata, H. Hasegawa, H. Kokusen, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4376.
- [16] P. Barbaro, F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, L. Alderighi, D. Peters, A. Vacca, E. Chinea, A. Mederos, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 262, 187.
- [17] R. Puchta, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1196.
- [18] H. Schmidbaur, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 223.
- [19] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl., Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart - New York, **1988**.
- [20] M. P. Dressel, S. Nogai, R. J. F. Berger, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2003**, 58b, 173.
- [21] B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2195.
- [22] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 146.
- [23] A. V. Churakov, J. A. K. Howard, Private Communication, **2005**.
- [24] R. H. Crabtree, I. Guzel, A. L. Rheingold, Private Communication, **1999**.
- [25] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner-Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [26] B. Schaller, K. H. Schaller, H. Drexler, in: *Handbuch der Arbeitsmedizin* (Eds.: S. Letzel, D. Nowak), ecomed-Verlag, Landsberg - München - Zürich, 7. Ergänzungslieferung 5/2008, Beryllium.
- [27] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *SIR-92*, A Program for Crystal Structure Solution, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343–350.
- [28] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen **1997**; *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen **1997**.

Eingegangen: 22. Februar 2010
Online veröffentlicht: 15. April 2010