



HAL
open science

N-Methylimidazolkomplexe des Berylliums: [Be(Me-Im)₄]I₂ und [Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]Cl₃

Kurt Dehnicke, Bernhard Neumüller

► **To cite this version:**

Kurt Dehnicke, Bernhard Neumüller. N-Methylimidazolkomplexe des Berylliums: [Be(Me-Im)₄]I₂ und [Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]Cl₃. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, 636 (8), pp.1516. 10.1002/zaac.201000100 . hal-00599862

HAL Id: hal-00599862

<https://hal.science/hal-00599862>

Submitted on 11 Jun 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.201000100.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	02-Mar-2010
Complete List of Authors:	Dehnicke, Kurt; Universitaet Marburg, Chemistry Neumüller, Bernhard; Universitaet Marburg, Chemistry
Keywords:	Beryllium, N-Methylimidazole complexes, X-ray diffraction
<p>Note: The following files were submitted by the author for peer review, but cannot be converted to PDF. You must view these files (e.g. movies) online.</p> <p>MS 805 Abb. 1 1b125plot MS 805 Abb. 2 2b125plot MS 805 Abb. 3 oben 1b117plot MS 805 Abb. 3 unten 1b118plot MS 805 Abb. 4 1b127plot MS 805 Abb. 5 2b127plot</p>	



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12 ***N*-Methylimidazolkomplexe des Berylliums: [Be(Me-Im)₄]I₂ und**

13 **[Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]Cl₃**

14
15
16
17
18 ***N*-Methylimidazole Complexes of Beryllium: [Be(Me-Im)₄]I₂ and**

19 **[Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]Cl₃**

20
21
22
23
24 Bernhard Neumüller^[a] und Kurt Dehnicke^{*[a]}

25
26
27
28
29
30 **Keywords:** Beryllium; *N*-Methylimidazole complexes; X-ray diffraction

31
32
33
34 **Abstract.** Tetra(*N*-methylimidazole)-beryllium-di-iodide, [Be(Me-Im)₄]I₂ (**1**), was prepared
35 from beryllium powder and iodine in *N*-methylimidazole suspension to give yellow single
36 crystal plates, which were characterized by X-ray diffraction and IR spectra. **1** crystallizes
37 tetragonally in the space group $I\bar{4}2d$ with four formula units per unit cell. Lattice dimensions
38 at 100(2) K: $a = b = 1784.9(1)$, $c = 696.2(1)$ pm, $R_1 = 0.0238$. The structure consists of
39 homoleptic dications [Be(Me-Im)₄]²⁺ with short Be–N distances of 170.3(3) pm and iodide
40 ions with weak interionic C–H⋯I contacts.

41
42
43
44
45
46
47
48
49 Experiments to yield crystalline products from reactions of *N*-methylimidazole with
50 BeCl₂ and (Ph₄P)₂[Be₂Cl₆], respectively, in dichloromethane solutions were unsuccessful.
51
52
53 However, single crystals of [Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]Cl₃ (**2**) were obtained from these solutions
54
55
56

57
58 * Prof. Dr. K. Dehnicke

59 Fax: +49-6421-2825653

60 E-Mail: dehnicke@chemie.uni-marburg.de

^[a] Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

Hans-Meerwein-Straße

35032 Marburg, Germany

1
2
3
4 in the presence of moisture air. According to X-ray diffraction studies, two different crystal
5 individuals (**2a** and **2b**) result, depending on the starting materials BeCl_2 and $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$,
6 respectively [**2a**: Space group $P2_1/n$, $Z = 4$; **2b**: Space group $P\bar{1}$, $Z = 2$]. As a side-product
7
8 from the reaction of *N*-methylimidazole with $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ single crystals of
9
10 $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**) were identified crystallographically ($P2_1/n$, $Z = 4$) which are isotypical
11
12 with the corresponding known bromide $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Br}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$.
13
14
15
16
17
18
19

20 21 22 **1 Einleitung** 23 24

25
26 In vorangegangenen Arbeiten haben wir über Synthesen und Kristallstrukturen von
27 Polyiodiden des Berylliums mit homoleptisch solvatisierten Dikationen $[\text{Be}(\text{L})_4]^{2+}$ mit $\text{L} =$
28 Pyridin [1], Tetramethylharnstoff [2] und Diisopropylcyanamid [3] berichtet, die sich sehr
29 leicht bereits bei Raumtemperatur aus Berylliumpulver, überschüssigem Iod und den
30 Solvatmolekülen L herstellen lassen. Hierbei wirken die Solventien L als Lösungsmittel und
31 Reaktanden zugleich. Wir beschreiben hier den auf analoge Weise zugänglichen *N*-
32 Methylimidazol-Komplex $[\text{Be}(\text{Me-Im})_4]\text{I}_2$, der überraschenderweise auch mit überschüssigem
33 Iod kein Polyiodid bildet.
34
35
36
37
38
39
40
41

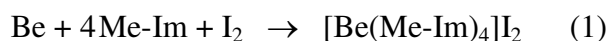
42 Homoleptische Imidazolkomplexe zweiwertiger Metallionen sind nur von Kupfer und
43 Zink beschrieben. Neben dem Kupfer(II)-Imidazolkomplex $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Im})_5](\text{PhOPO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [4]
44 kennt man auch den Kupfer(I)-*N*-Methylimidazolkomplex $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Me-Im})_4]\text{ClO}_4$ mit $\bar{4}$ -
45 Symmetrie [5], dessen Kation $[\text{Cu}(\text{Me-Im})_4]^+$ isoelektronisch ist mit dem Dikation des
46 Zinkkomplexes $[\text{Zn}(\text{Me-Im})_4](\text{ClO}_4)_2$ [6], der seinerseits isotyp mit dem in dieser Arbeit
47 beschriebenen Berylliumkomplex $[\text{Be}(\text{Me-Im})_4]\text{I}_2$ (**1**) in der Raumgruppe $I\bar{4}2d$ kristallisiert.
48 Darüber hinaus sind auch die Strukturen der Tetraimidazolkomplexe des Zinks $[\text{Zn}(\text{Im})_4](\text{X})_2$
49 mit den Gegenionen $\text{X} = (\text{BF}_4)^-$ [7], $\text{X} = (\text{ClO}_4)^-$ [8] und $\text{X} = 2\text{-Hydroxy-3,5-dinitrobenzoat}$
50 [9] bekannt sowie auch die durch Variation der Gegenionen zugänglichen Hexa-
51 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].
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Wir ergänzen unseren Bericht mit erfolglos verlaufenen Reaktionen von *N*-Methylimidazol mit BeCl₂ und (Ph₄P)₂[Be₂Cl₆], die im Gegensatz zu anderen *N*-Donormolekülen nicht zu kristallinen Komplexen der Typen [BeCl₂(L)₂] bzw. [BeCl₃(L)]⁻ [12] führen, wohl aber bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit zwei Kristallvarianten von Tris(μ-hydroxo)hexamethylimidazoltriberyllium-Trichlorid, [Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]Cl₃, bilden. Kristallstrukturanalysen von Komplexen mit dem [Be₃(μ-OH)₃]³⁺-Fragment liegen vor von dem Pyridin-2-carboxylat [Be₃(μ-OH)₃(C₅H₄N-CO₂)₃]·H₂O [13], von den Pyrazolylboraten [Be₃(μ-OH)₃{HB(pz)₃}₃] [14] und [Be₃(μ-OH)₃{HB(3,5-Me₂pz)₃}₃] [15] sowie von dem Kaliummalonat K₃[Be₃(μ-OH)₃(O₂CCH₂CO₂)₃]·6H₂O [16] und dem Chloridderivat (Ph₄P)₂[Be₃(μ-OH)₃(H₂O)₆]Cl₅, das auch durch DFT-Rechnungen charakterisiert wurde [17]. Das in wässrigen Lösungen stabile [Be₃(μ-OH)₃(H₂O)₆]³⁺-Ion wurde auch kernresonanzspektroskopisch untersucht [18].

Ergebnisse

[Be(*N*-Methylimidazol)₄]I₂ (**1**)

Eine Suspension von Berylliumpulver 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],

1
2
3
4 [Be(Tetramethylharnstoff)₄](I₃)₂ [2] und [Be(Diisopropylcyanamid)₄](I₃)₂ [3]. Blaßgelbe
5
6 Einkristalle von Verbindung **1**, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren (siehe
7
8 unten), erhielten wir nach Überschichten der Reaktionslösung mit Pentan und anschließendem
9
10 Schockgefrieren mittels flüssigen Stickstoffs.

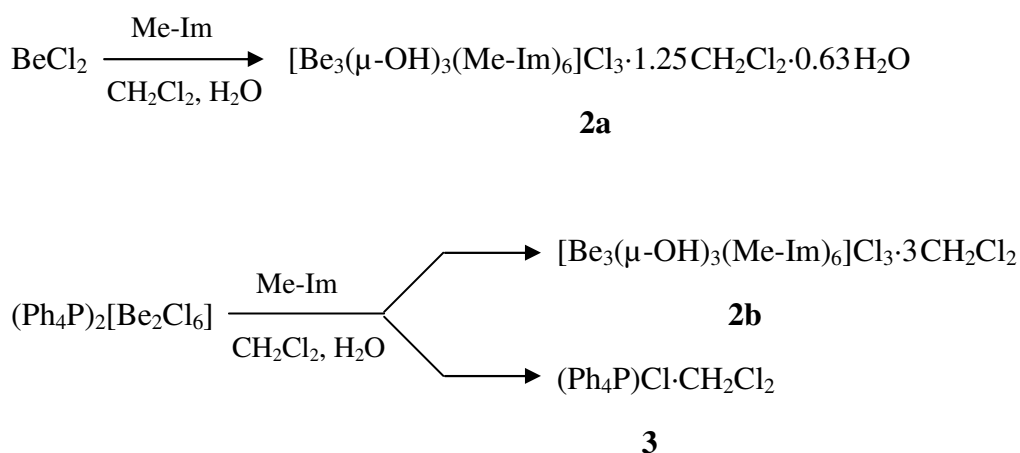
11
12 Im IR-Spektrum von **1** werden die meisten Frequenzen des Spektrums von *N*-
13
14 Methylimidazol durch die Koordination am Berylliumion nur unwesentlich beeinflusst. Eine
15
16 Ausnahme macht die starke Absorption bei 819 cm⁻¹, die im Spektrum von **1** eine
17
18 Aufspaltung in das Triplett 800, 827, 847 cm⁻¹ erfährt. Zudem tritt im Spektrum von **1** eine
19
20 neue sehr starke Bande bei 718 cm⁻¹ auf, deren Ursache wir als eine Folge der durch die
21
22 Be–N-Bindung veränderten Ringkonjugation ansehen. Darüber hinaus beobachten wir im
23
24 Spektrum von **1** noch zwei weitere Absorptionsbanden, die im Spektrum von *N*-
25
26 Methylimidazol nicht auftreten, nämlich eine sehr starke Bande bei 993 cm⁻¹ und eine Bande
27
28 mittlerer Intensität bei 929 cm⁻¹, die wir den beiden für $I\bar{4}$ -Symmetrie zu erwartenden Be–N-
29
30 Valenzschwingungen [19] der Rassen *E*₁ und *B*₂ zuordnen. Diese Banden sind noch
31
32 kürzerwellig als die Be–N-Valenzschwingungen im Kation von [Be(Pyridin)₄]₂(I₃)₂(I₄) (~ 900
33
34 cm⁻¹, vst, br [1]), was aber gut zu den Be–N-Bindungslängen paßt. Diese sind in der Struktur
35
36 der Verbindung **1** nochmals drei pm kürzer als die ohnehin schon sehr kurzen Be–N-
37
38 Bindungen im Pyridinkomplex mit im Mittel 173 pm [1]. Zum vollständigen IR-Spektrum
39
40 siehe Experimentellen Teil.
41
42
43
44
45
46

47 [Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]Cl₃ (**2**) und (Ph₄P)Cl·CH₂Cl₂ (**3**)
48
49

50
51 Versuche in der Absicht, definierte Donor-Akzeptorkomplexe der Typen [BeCl₂(L)₂]
52
53 und [BeCl₃(L)]⁻ mit L = *N*-Methylimidazol in Dichlormethan aus BeCl₂ bzw. (Ph₄P)₂[Be₂Cl₆]
54
55 herzustellen, waren trotz Variation der Versuchsbedingungen erfolglos. Dies überrascht, da
56
57 viele *N*-Donormoleküle L komplikationslos Molekülkomplexe [BeCl₂(L)₂] [20, 12] und
58
59 anionische Varianten [BeCl₃(L)]⁻ [12] bilden.
60

Lösungen von BeCl₂ oder (Ph₄P)₂[Be₂Cl₆] [21] in Dichlormethan/*N*-Methylimidazol-
Gemischen reagieren aber bei dosierter 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 unten). Bei Anwendung von $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Be}_2\text{Cl}_6]$ läßt sich durch Auslesen eine zweite Kristallsorte isolieren, bei der es sich um $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**) handelt, was wir kristallographisch ermittelt haben. Mögliche weitere Produkte als die in Schema 1 genannten haben wir nicht identifizieren können.



Schema 1

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

Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturlösungen. In den Tabellen 2 und 3 sind die Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) 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.

1
2
3
4
5
6 $[Be(Me-Im)_4]I_2$ (**1**)
7
8

9 Die Verbindung **1** kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I\bar{4}2d$ mit vier Formeleinheiten
10 pro Elementarzelle. Die Struktur besteht aus den Dikationen $[Be(Me-Im)_4]^{2+}$ mit $\bar{4}$ -
11 Symmetrie (Abbildung 1) und Iodidionen, die sich auf zweizähligen Symmetrieachsen
12 befinden. Wie die in Abbildung 2 wiedergegebenen Packungsverhältnisse zeigen, sind
13 Kationen und Anionen entlang [001] gestapelt. Zwischen Kationen und Anionen bestehen nur
14 sehr schwache C–H···I-Kontakte hauptsächlich mit den an die Ring-C-Atome gebundenen H-
15 Atomen.
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

26 > Abb. 1 und 2 <
27
28

29 Die *N*-Methylimidazol-liganden des Dikations $[Be(Me-Im)_4]^{2+}$ sind völlig planar, ihr
30 Diederwinkel zueinander beträgt 85°. Die tetragonale Lagesymmetrie des Dikations bedingt
31 eine nur relativ geringe Abweichung von idealer Tetraedersymmetrie mit N–Be–N-
32 Bindungswinkeln von 106.5(2) und 111.0(1)°. Eine Besonderheit der Struktur von
33 Verbindung **1** sind die sehr kurzen Be–N-Abstände von 170.3(3) pm. Sie sind nochmals
34 deutlich kürzer als in den Dikationen $[Be(Pyridin)_4]^{2+}$ [1] mit im Mittel 172.9 pm und im
35 $[Be(^iPr-N=C=N-^iPr)_4]^{2+}$ -Ion [3] mit 173.4(6) pm. Alle anderen Be–N-Abstände in Donor-
36 Akzeptorkomplexen des Berylliums mit Koordinationszahl vier am Berylliumatom sind
37 deutlich länger [12, 20].
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51

52 *Tris(μ-hydroxo)hexa-N-methylimidazol-triberyllium-Trichlorid 2a und 2b*
53
54

55 $[Be_3(\mu-OH)_3(Me-Im)_6]Cl_3 \cdot 1.25CH_2Cl_2 \cdot 0.63H_2O$ (**2a**) kristallisiert monoklin in der
56 Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Dagegen kristallisiert
57 $[Be_3(\mu-OH)_3(Me-Im)_6]Cl_3 \cdot 3CH_2Cl_2$ (**2b**) trotz sehr ähnlicher Zusammensetzung triklin in der
58 Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Tatsächlich unterscheiden sich
59
60

1
2
3
4 die Verbindungen **2a** und **2b** vor allem durch die relative Orientierung der *N*-
5
6 Methylimidazoliganden zueinander. Während in der Struktur der Verbindung **2a** alle Me-Im-
7
8 Moleküle parallele Anordnung zueinander einnehmen, sind in der Struktur von Verbindung
9
10 **2b** je zwei Ligandmoleküle (N1/N3 und N5/N7) antiparallel zueinander orientiert. In
11
12 Abbildung 3 sind die beiden Struktureinheiten zum Vergleich wiedergegeben.
13
14

15
16 > Abb. 3. <
17
18
19

20 Die Mittelwerte der Be–N-Abstände der beiden Komplexe betragen 175.1 pm für **2a**
21
22 und 175.9 pm für **2b** bei jeweils geringer Streubreite (siehe Tabelle 3), mithin etwa
23
24 Normalwerte für Be–N-Donor-Akzeptorbindungen [12, 20]. Diese Abstände entsprechen
25
26 auch den Be–N-Bindungslängen in Pyrazolylboraten wie beispielsweise in [Be₃(μ-
27
28 OH)₃{HB(3,5-Me₂pz)₃}₃] [15] mit Be–N = 176.4(4) pm. Deutlich länger sind die Be–N-
29
30 Bindungen dagegen in dem Pyridin-2-carboxylatkomplex [Be₃(μ-OH)₃(C₅H₄N-CO₂)₃]·H₂O
31
32 [13] mit im Mittel 179.1 pm.
33

34 Die {Be₃(μ-OH)₃}-Sechsringfragmente von **2a** und **2b** liegen in der Boot-
35
36 Konformation vor, wobei **2b** nur wenig von der Planarität abweicht, wie ein Vergleich der
37
38 „besten Ebenen“ zeigt (Zahlenwerte in pm):
39
40

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

41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51 Nach DFT-Rechnungen an der Struktureinheit {Be₃(μ-OH)₃(H₂O)₆}³⁺ [17] führen alle
52
53 Ansätze zu planaren Be₃O₃-Sechsringen ohne cyclische Elektronendelokalisation. Tatsächlich
54
55 werden in den Kristallstrukturen mit dem {Be₃(μ-OH)₃}³⁺-Fragment sowohl Beispiele mit
56
57 Sesselkonformation [13, 14, 15, 16] wie auch mit Bootkonformation [17, 22, diese Arbeit]
58
59 angetroffen. Abweichungen von der Planarität sind nach diesen Ergebnissen durch
60

1
2
3
4 Packungsverhältnisse, Ausbildung von O–H···X-Wasserstoffbrückenbindungen oder
5
6 Einlagerung von Gastmolekülen im Kristall zu verstehen.
7
8
9

10 11 *Tetraphenylphosphoniumchlorid-Dichlormethan (3)* 12

13
14 Die Verbindung (Ph₄P)Cl·CH₂Cl₂ (**3**) kristallisiert isotyp mit dem Bromid (Ph₄P)Br·CH₂Cl₂
15 [23] monoklin in der Raumgruppe *P*2₁/*n* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die
16 gute Kristallqualität ließ eine freie Verfeinerung der Lageposition der H-Atome des CH₂Cl₂-
17 Moleküls zu (*R*₁ = 0.0366), so daß die starke Wasserstoffbrückenbindung
18 C(25)–H(251)···Cl(1) (Tabelle 4, Abbildung 4) zuverlässig bestimmt werden konnte. Zwar
19 wurde über die Kristallstruktur von (Ph₄P)Cl·CH₂Cl₂ bereits berichtet [24], doch führte diese
20 Strukturbestimmung in der Raumgruppe *P* $\bar{1}$ nur zu einem Übereinstimmungsindex von *R*₁ =
21 0.1043, so daß Zweifel an der Zuverlässigkeit der Ergebnisse bestehen.
22
23

24 Das (Ph₄P)⁺-Ion in der Struktur von **3** ist ohne kristallographische Lagesymmetrie,
25 doch sind alle P–C-Abstände im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich groß. Zudem weichen
26 C–P–C-Bindungswinkel nur sehr wenig vom idealen Tetraederwinkel ab (Tabelle 4). Die
27 (Ph₄P)⁺-Ionen bilden Paare, die ihrerseits entlang [100] zu Säulen gestapelt sind (Abbildung
28 5), während die Chloridionen und die Methylenchloridmoleküle die bestehenden Hohlräume
29 ausfüllen.
30
31

32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46 > Abb. 4 und 5 <
47
48
49
50

51 52 **Experimenteller Teil** 53

54
55 Vorsicht! Beryllium und seine Verbindungen sind stark toxisch (MAK-Liste A2
56 krebserregender Arbeitsstoffe; siehe auch die Literatur in der Übersicht [12]). Es wirkt zudem
57 auch mutagen [25]. Der Umgang mit Berylliumverbindungen erfordert daher die Anwendung
58
59
60

1
2
3
4 besonderer Arbeitsbedingungen. Siehe hierzu die aktuelle Übersicht aus arbeitsmedizinischer
5
6 Sicht [26].
7

8 Ein Teil der Versuche erfordert Ausschluß von Feuchtigkeit. *N*-Methylimidazol
9
10 (Merck, p.A.) wurde frisch destilliert, der Vorlauf verworfen. Iod (Merck, p.A.) wurde ohne
11
12 weitere Reinigung eingesetzt. Berylliumpulver (99%ig) wurde von der Firma ACROS
13
14 bezogen. BeCl₂ erhielten wir wie beschrieben [21] durch Direktsynthese aus den Elementen,
15
16 (Ph₄P)₂[Be₂Cl₆] durch Umsetzung von BeCl₂ mit (Ph₄P)Cl in Dichlormethan [21].
17
18 Dichlormethan und *n*-Pentan (Merck, p.A.) wurden über eine Säule mit Phosphorpentoxid
19
20 getrocknet und mit einem Al₂O₃-Filter behandelt. Die IR-Spektren wurden mittels des Bruker-
21
22 Gerätes IFS-88 registriert, Silberchloridscheiben, kapillare Schichten.
23
24
25

26
27 **[Be(Me-Im)₄]I₂ (1)**. Man suspendiert Berylliumpulver (72 mg, 0.80 mmol) in 8.0 mL *N*-
28
29 Methylimidazol und fügt unter Rühren Iod (6.82 g, 2.47 mmol) hinzu. Die Reaktion springt
30
31 bereits nach wenigen Sekunden exotherm an, wobei sich der Ansatz auf 40 °C erwärmt. Nach
32
33 etwa einer Stunde ist die Reaktion unter Bildung einer dunkelbraunen Lösung beendet.
34
35 Reichlich blaßgelbe Einkristalle der Verbindung **1** erhält man nach Überschichten mit 2.0 mL
36
37 *n*-Pentan, Schockgefrieren durch Abkühlung mit flüssigem Stickstoff und heftigem Schütteln
38
39 des Ansatzes nach dem Anwärmen auf 20 °C. Mikrokristallines Material der Verbindung **1**
40
41 erhält man bei Anwendung des Edukt-Verhältnisses Be:I₂ = 1:1 in vollständigem Stoffumsatz
42
43 nach etwas längerer Reaktionszeit: **IR**: $\nu = 3110$ (vst), 3075 (sh), 2949 (m), 2920 (sh), 1620
44
45 (m), 1550 (st), 1528 (vst), 1468 (st), 1420 (st), 1379 (w), 1347 (m), 1283 (st), 1234 (vst), 1109
46
47 (vst), 1089 (m), 1028 (m), 993 (vst), 929 (m), 909 (m), 847 (m), 827 (vst), 800 (m), 763 (vst),
48
49 718 (vst), 666 (vst), 618 (vst) cm⁻¹.
50
51
52

53 **[Be₃(μ -OH)₃(Me-Im)₆]Cl₃·1.25 CH₂Cl₂·0.63 H₂O (2a)**. Man suspendiert BeCl₂ (0.20 g, 0.25
54
55 mmol) in 4.0 mL Dichlormethan und tropft langsam unter Rühren *N*-Methylimidazol (0.41 g
56
57 = 0.40 mL, 0.50 mmol) hinzu. Unter Erwärmen des Ansatzes entstehen spontan 0.20 g
58
59 feinkristalliner Niederschlag, den man filtriert und verwirft. Das Filtrat wird durch Unterdruck
60
bis auf 3 mL eingengt und anschließend bei 4 °C bei geöffnetem Seitenhahn des

1
2
3
4 Reaktionskölbchens ruhiggestellt. Nach mehreren Tagen bilden sich große farblose Kristalle
5
6 der Verbindung **2a**, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind.
7
8

9
10 **[Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]Cl₃·3CH₂Cl₂ (**2b**) und (Ph₄P)Cl·CH₂Cl₂ (**3**). Man löst
11
12 (Ph₄P)₂[Be₂Cl₆] (0.44 g, 0.048 mmol) in 2.0 mL Dichlormethan und tropft unter Rühren *N*-
13
14 Methylimidazol (0.08 g = 0.1 mL, 0.097 mmol) hinzu. Unter Erwärmen bleibt alles gelöst.
15
16 Nach dem Abkühlen engt man durch Unterdruck auf etwa 1 mL ein und überschichtet mit 1
17
18 mL *n*-Pentan. Die zweiphasige Lösung wird anschließend bei 4 °C bei geöffnetem Seitenhahn
19
20 des Reaktionskölbchens ruhiggestellt. Nach mehreren Tagen haben sich zwei unterschiedliche
21
22 farblose Kristallsorten der Verbindungen **2b** und **3** gebildet, die man durch Auslesen für die
23
24 Kristallstrukturanalysen voneinander trennen kann.
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60**

Literatur

- [1] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, xxx.
- [2] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, xxx.
- [3] B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, xxx.
- [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] Xiao-Ming Chen, Xiao-Chun Huang, Zhi-Tao Xu, Xiao-Ying 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] Fu Huang, Wen-Dong, Si-Dong 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) Wen Wu, Xin Jian, Ya Wen Xuan, Ji Min 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. China, 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**.

- 1
2
3
4 [20] M. P. Dressel, S. Nogai, R. J. F. Berger, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*,
5 173.
6
7
8 [21] B. Neumüller, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2195.
9
10 [22] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 146.
11
12 [23] A. V. Churakov, J. A. K. Howard, Private Communication **2005**.
13
14 [24] R. H. Crabtree, I. Guzel, A. L. Rheingold, Private Communication **1999**.
15
16 [25] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Aufl., B. G. Teubner-Verlag,
17 Stuttgart, 1995.
18
19 [26] B. Schaller, K. H. Schaller, H. Drexler, in *Handbuch der Arbeitsmedizin*, S. Letzel, D.
20 Nowak, Hrsg., ecomed-Verlag, Landsberg - München - Zürich,
21 7. Ergänzungslieferung 5/2008, Beryllium.
22
23 [27] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *SIR-92*, A program for
24 crystal structure solution, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343-350.
25
26 [28] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen
27 1997; *SHELXL-97*, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen
28 1997.
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Tabelle 1 Kristalldaten und Angaben zu den Strukturanalysen von $[\text{Be}(\text{Me-Im})_4]\text{I}_2$ (**1**), $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{Me-Im})_6]\text{Cl}_3 \cdot 1.25\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.63\text{H}_2\text{O}$ (**2a**), $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{Me-Im})_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**2b**) und $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**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 ₉ 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
a/pm	1784.9(1)	1358.6(1)	1356.3(2)	1027.3(1)
b/pm	1784.9(1)	2258.3(2)	1369.0(2)	1668.1(2)
c/pm	696.2(1)	1358.6(1)	1402.1(2)	1335.9(1)
$\alpha/^\circ$	90	90	72.99(2)	90
$\beta/^\circ$	90	103.11(1)	74.37(1)	96.71(1)
$\gamma/^\circ$	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
Z	4	4	2	4
d _{rönt} /g·cm ⁻³	1.771	1.300	1.371	1.343
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	triklin	monoklin

1					
2					
3	Raumgruppe	$I\bar{4}2d$	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
4					
5	Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch	numerisch	numerisch
6					
7	μ/cm^{-1}	28.53	4.35	6.01	4.83
8					
9	Meßtemperatur/K	100(2)	193(2)	193(2)	193(2)
10					
11	$2\theta_{\text{max}}/^\circ$	51.76	52.44	51.80	52.16
12					
13	hkl-Werte	$-21 \leq h \leq 16, -19 \leq k \leq 21,$	$-16 \leq h \leq 16, -27 \leq k \leq 27,$	$-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16,$	$-12 \leq h \leq 12, -20 \leq k \leq 20,$
14					
15		$-8 \leq l \leq 7$	$-16 \leq l \leq 16$	$-16 \leq l \leq 17$	$-16 \leq l \leq 16$
16					
17	gemessene Reflexe	3208	39749	20514	18450
18					
19	unabhängige Reflexe	1006	7925	8219	4295
20					
21	R_{int}	0.0392	0.1646	0.1026	0.0691
22					
23	Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	905	2708	3527	2488
24					
25	Parameter	64	457	503	271
26					
27	Strukturlösung ^{a)}	direkte Methoden	direkte Methoden	direkte Methoden	direkte Methoden
28					
29		(SIR-92 [27])	(SIR-92 [27])	(SIR-92 [27])	(SHELXS-97 [28])
30					
31	Verfeinerung gegen F^2	SHELXL-97 [28]	SHELXL-97 [28]	SHELXL-97 [28]	SHELXL-97 [28]
32					
33	H-Atome	berechnete Positionen mit	berechnete Positionen mit	berechnete Positionen mit	berechnete Positionen mit
34		gemeinsamem Auslen-	gemeinsamem Auslen-	gemeinsamem Auslen-	gemeinsamem Auslen-
35		kungsparameter	kungsparameter; H1 - H3	kungsparameter; H1 - H3	kungsparameter; freie
36			wurden frei verfeinert	wurden frei verfeinert	Verfeinerung für H251 und
37					H252
38					
39					
40					
41					
42					
43					
44					
45					
46					
47					

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47

Flack-Parameter	-0.08(5)	—	—	—
R ₁	0.0238	0.0479	0.0588	0.0366
wR ₂ (alle Daten)	0.0391	0.11	0.1519	0.0772
max. Restelektronendichte	0.409	0.546	0.573	0.207
/10 ⁻⁶ e·pm ⁻³				
	a) w =	a) w =	a) w =	a) w =
	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0141 \cdot P)^2];$	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0343 \cdot P)^2];$	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0691 \cdot P)^2];$	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0356 \cdot P)^2];$
	$P = [\max(F_o^2, 0)+2 \cdot F_c^2]/3$	$P = [\max(F_o^2, 0)+2 \cdot F_c^2]/3$	$P = [\max(F_o^2, 0)+2 \cdot F_c^2]/3$	$P = [\max(F_o^2, 0)+2 \cdot F_c^2]/3$

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°

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° von
 $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{Me-Im})_6]\text{Cl}_3 \cdot 1.25\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.63\text{H}_2\text{O}$ (**2a**) und von
 $[\text{Be}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{Me-Im})_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**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)

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen/pm und -winkel/° in (Ph₄P)Cl·CH₂Cl₂ (**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)

1
2
3
4 **Legenden:**
5

6
7 **Schema 1.** Reaktionen von *N*-Methylimidazol mit BeCl₂ und (Ph₄P)₂[Be₂Cl₆] in
8
9 Gegenwart von feuchter Luft.
10

11
12
13 **Abbildung 1.** Die Struktur des Dikations [Be(Me-Im)₄]²⁺ im Kristall von **1**. Ellipsoide der
14
15 thermischen Schwingung mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100(2) K.
16
17

18
19 **Abbildung 2.** Darstellung der Packungsverhältnisse in der Struktur von [Be(Me-Im)₄]I₂ (**1**)
20
21 mit den interionischen C–H···I-Kontakten (gestrichelte Linien).
22
23

24
25 **Abbildung 3.** Die Struktureinheit [Be₃(μ-OH)₃(Me-Im)₆]Cl₃ im Kristall von **2a** (oben) und
26
27 **2b** (unten). Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 30%
28
29 Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193(2) K.
30
31

32
33 **Abbildung 4.** Die Struktureinheit (Ph₄P)Cl·CH₂Cl₂ im Kristall von **3** mit der interionischen
34
35 C–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindung (gestrichelte Linie). Ellipsoide der
36
37 thermischen Schwingung mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193(2) K.
38
39

40
41 **Abbildung 5.** Darstellung der Packungsverhältnisse in der Struktur von (Ph₄P)Cl·CH₂Cl₂ (**3**)
42
43 mit den interionischen C–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen.
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60