

## Strukturbestimmungen an Bor-Stickstoff-Verbindungen

### II.\* Die Kristall- und Molekularstruktur von Tris-1,3,5-(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan

VON HEINZ HESS

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Schellingsstr. 26, 7 Stuttgart, Deutschland

(Eingegangen am 30. Juli 1968 und wiedereingereicht am 7. Januar 1969)

The structure of the title compound, synthesized by Goubeau & Krohmer, was determined in order to find the bond length B-N in an aminoborane. The crystals are orthorhombic, space group *Pnma*, with  $a=18.85$ ,  $b=16.815$ ,  $c=4.31$  Å. The structure was deduced from Patterson and Fourier syntheses and refined by least squares to  $R=5.2\%$ . The following interatomic distances were found: B-N 1.400, B-C 1.583, N-C 1.456 Å. Thus the B-N bond in aminoboranes is not essentially shorter than in borazenes, suggesting that the bond order in the two classes of compound are rather similar.

#### Einleitung

Bor-Stickstoff-Verbindungen sind in der anorganischen Chemie wegen der Isosterie zwischen C-C und B-N von grossem Interesse. Wie bei den Kohlenstoff-Verbindungen, so ist auch hier die Möglichkeit des Auftretens von Mehrfachbindungsanteilen gegeben, was Anlass zu umfangreichen spektroskopischen Untersuchungen gegeben hat (vgl. z.B. Goubeau, 1964). Während jedoch bei den Kohlenstoff-Verbindungen zahlreiche Strukturdaten vorliegen, sind diese bei den Bor-Stickstoff-Verbindungen immer noch sehr lückenhaft. So war bislang nichts über die Länge der B-N-Bindung in einem Borazen (Aminoboran) bekannt. Zur Auffüllung solcher Lücken beizutragen, ist das Ziel dieser und nachfolgender Arbeiten.

Tris-1,3,5-(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan wurde von Goubeau & Krohmer (1965) durch Umsetzung von Bis(dimethylamino)borchlorid mit Lithiummethylen dargestellt; es enthält drei B-N-Bindungen vom Aminoborantyp. Da diese Verbindung gut kristallisiert (Fp. 68,5°), eignet sie sich wesentlich besser als das flüssige Tetramethylaminoboran für eine Kristallstrukturuntersuchung und damit zur Bestimmung der bisher unbekanntenen B-N-Bindungslänge in einem Aminoboran.

#### Experimentelles

Die Kristalle fielen bei der Darstellung in langen Nadeln an und konnten unmittelbar für die Röntgenaufnahmen verwendet werden. Wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit mussten sie jedoch in Glaskapillaren eingeschmolzen werden. Zur Ermittlung der Kristalldaten dienten Dreh-, Präzessions und mit KCl geeichte Weissenberg-Aufnahmen. Die Intensitäten wurden aus integrierten, mit Cu  $K\alpha$ -Strahlung hergestellten Weissenberg-Aufnahmen um  $c$ , 0.-3. Schichtlinie, und aus integrierten mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung hergestellten Präzessionsaufnahmen um  $a$ , 0.-2. Schichtlinie auf photometrischem Wege erhalten. Die Absorption ( $\mu_r < 0,15$ ) konnte vernachlässigt werden. Im ganzen wurden 810 Reflexdaten erhalten, davon 211 mit dem Wert  $F_o=0$ .

senberg-Aufnahmen um  $c$ , 0.-3. Schichtlinie, und aus integrierten mit Mo  $K\alpha$ -Strahlung hergestellten Präzessionsaufnahmen um  $a$ , 0.-2. Schichtlinie auf photometrischem Wege erhalten. Die Absorption ( $\mu_r < 0,15$ ) konnte vernachlässigt werden. Im ganzen wurden 810 Reflexdaten erhalten, davon 211 mit dem Wert  $F_o=0$ .

#### Kristalldaten

Tris-1,3,5-(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan kristallisiert rhombisch mit den Gitterkonstanten  $a=18,87 \pm 0,03$ ,  $b=16,815 \pm 0,03$  und  $c=4,31 \pm 0,01$  Å. Mit der Annahme von 4 Molekülen in der Elementarzelle ergibt sich die röntgenographische Dichte zu  $d_{\text{rönt}}=1,005$  g.cm<sup>-3</sup>. Systematische Auslöschungen führten auf die Raumgruppen *Pnma* und *Pn2<sub>1</sub>a* (ent-

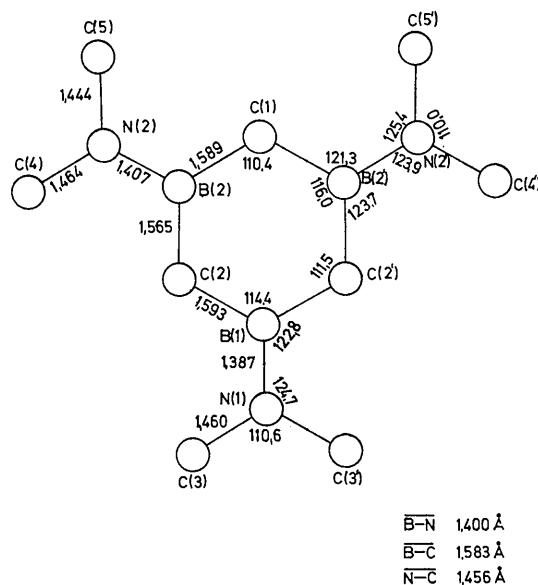


Fig. 1. Bindungslängen und- winkel (in Å, bzw. °; Standardabweichungen der Bindungslängen 0,008 Å, der Winkel 0,5°).

\* Als I dieser Reihe wird die unter Hess (1963) angeführte Arbeit angesehen.

sprechend  $Pna2_1$  in der üblichen Aufstellung). Ein mit allen Reflexen durchgeführter  $N(z)$ -Test fiel sehr deutlich zugunsten der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Pnma$  aus. Diese erwies sich dann auch im Laufe der Strukturbestimmung als die richtige.

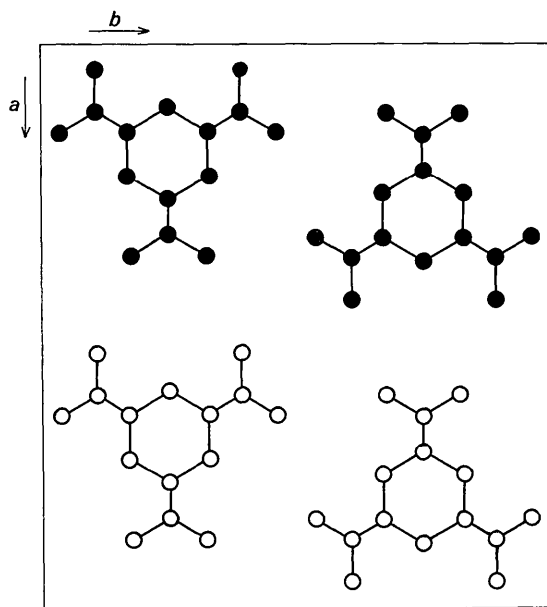


Fig. 2. Kristallstruktur, Projektion auf (001). Die durch ausgefüllte Kreise gekennzeichneten Moleküle zeigen dem Beschauer ihre konvexe, die anderen ihre konkave Seite.

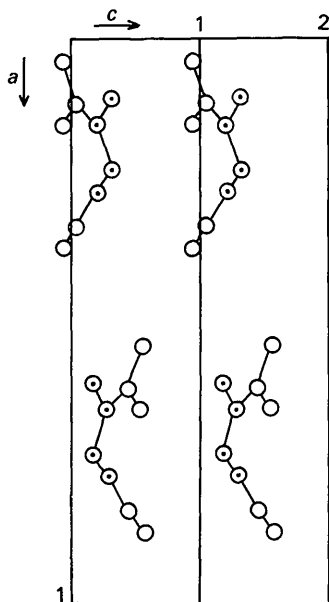


Fig. 3. Kristallstruktur, Projektion auf (010). Die punktierten Kreise stellen die Ringatome dar.

## Strukturbestimmung

Bei der Betrachtung der Gitterkonstanten fällt sofort die Kürze der  $c$ -Achse mit 4,31 Å auf. Da sie nur unwesentlich länger ist als der doppelte Wirkungsradius einer Methylgruppe (ca. 4 Å), müssen die Moleküle flach in der Zelle liegen und etwa nach Art aufeinander gestapelter Teller längs der  $c$ -Achse angeordnet sein. In der Tat war dann auch die Patterson-Funktion auf der Basis der Goubeau & Krohmer vorgeschlagenen Strukturformel zu interpretieren. Einige Mehrdeutigkeiten in den  $z$ -Koordinaten konnten durch Proberechnungen mit den Strukturformeln der Reflexe  $hk1$  ausgeräumt werden. Je ein N-, B- und C-Atom wurde in der vierzähligen speziellen Lage ( $c$ ) der Raumgruppe  $Pnma$  gefunden; die übrigen Atome besetzten die achtzählige allgemeine Lage ( $d$ ).

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate führte zunächst in vier Zyklen mit isotropen und zwei weiteren mit anisotropen Temperaturfaktoren zu  $R$ -Werten\* von 15,3 bzw. 13,3%. Da vor allem der letztere Wert wenig befriedigte, wurden nunmehr auch die Wasserstoffatome, deren ungefähre Lage der Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden konnte, in die Verfeinerung mit einbezogen. Um die Zahl der Variablen nicht unnötig zu erhöhen, wurden die Temperaturfaktoren der Wasserstoff-Atome nicht verfeinert, sondern von der zugehörigen C-Atomen übernommen. Aus der Berücksichtigung der H-Atome in fünf weiteren Rechenschritten resultierten noch beträchtliche Koordinatenverschiebungen der meisten Atome; die dabei erzielte Verbesserung der Strukturbestimmung äusserte sich nicht nur in dem überraschend starken Absinken des  $R$ -Wertes auf 5,2%, sondern auch in dem Verschwinden aller noch bestehenden größeren Diskrepanzen zwischen beobachteten und berechneten Strukturformeln.

Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in den Tabellen 1–3 zusammengefasst.

Tabelle 1. Atomkoordinaten

(Standardabweichungen in Klammern, bezogen auf die letzte angegebene Dezimale.)

	$x/a$	$y/b$	$z/c$
N(1)	0,1627 (2)	0,25	0,0496 (10)
N(2)	0,3789 (2)	0,1109 (2)	0,0517 (7)
B(1)	0,2258 (3)	0,25	0,2142 (14)
B(2)	0,3456 (2)	0,1724 (2)	0,2181 (10)
C(1)	0,3875 (3)	0,25	0,3214 (15)
C(2)	0,2657 (2)	0,1704 (3)	0,3139 (11)
C(3)	0,1248 (3)	0,1790 (3)	-0,0529 (14)
C(4)	0,3432 (3)	0,0375 (3)	-0,0421 (15)
C(5)	0,4518 (2)	0,1114 (3)	-0,0507 (14)
H(C1-1)	0,387 (3)	0,25	0,526 (16)
H(C1-2)	0,433 (3)	0,25	0,280 (15)
H(C2-1)	0,268 (2)	0,166 (2)	0,535 (12)
H(C2-2)	0,241 (2)	0,126 (2)	0,251 (11)

\* Der  $R$ -Wert ist in dieser und den folgenden Arbeiten wie folgt definiert:  $R = \frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)}{\sum w|F_o|}$ .

Table 1 (fort.)

Table with 3 columns: Bond type (e.g., H(C3-1)), bond length in Å (e.g., 0,151 (2)), and bond angle in degrees (e.g., 0,132 (3)).

Der im Molekül enthaltene Sechsring aus alternierenden B- und C-Atomen liegt in der Sesselform vor.

Tabelle 2. Thermische Parameter (Die β-Werte sind mit 10<sup>4</sup> multipliziert.)

Table with 8 columns: Atom label (N(1) to C(5)), and thermal parameters β<sub>11</sub>, β<sub>22</sub>, β<sub>33</sub>, β<sub>12</sub>, β<sub>13</sub>, β<sub>23</sub>.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind der Fig. 1 zu entnehmen.

Tabelle 3. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren

Die einzelnen Spalten geben h, k, l, 10F<sub>o</sub>, 10F<sub>c</sub> an.

Large table with 10 columns: h, k, l, 10F<sub>o</sub>, 10F<sub>c</sub>, and several columns of numerical values representing structure factors.

Das Molekül besitzt von seiner kristallographischen Lage her eine Spiegel-Ebene, in der je ein N-, B- und C-Atom, sowie zwei H-Atome liegen. Die beiden anderen molekularen, nicht kristallographischen Spiegelebenen, die mit der ersten einen Winkel von 120 bzw. 240° bilden, sind ebenfalls weitgehend erfüllt, so dass das Molekül praktisch die Symmetrie  $3m (= C_{3v})$  besitzt. Die  $C_2NBC_2$ -Gruppierung, die im Molekül dreimal vorkommt, ist eben. In einem Falle ist die Planarität auf Grund der Kristallsymmetrie exakt erfüllt; in den beiden anderen Fällen, selbst symmetrisch zueinander angeordnet, beträgt der Torsionswinkel 0,9°. Die ebene Anordnung, die bisher aus der  $\pi$ -Bindung gefolgert wurde, ist damit erstmals direkt bestätigt worden. Die B-Atome haben im Ring einen mittleren Bindungswinkel von 115,5°, die C-Atome einen solchen von 111,1°. Der Winkel ist also bei den C-Atomen gegenüber dem Tetraederwinkel geringfügig aufgeweitet, derjenige an den B-Atomen gegenüber dem 120°-Winkel des  $sp^2$ -Hybrids dagegen etwas verengt. Dasselbe ist in noch etwas stärkerem Masse auch bei den Winkeln C-N-C zu beobachten (Mittelwert 110,2°). Man kann dies auf die Platzbeanspruchung der B-N-Doppelbindung zurückführen.

Die mittlere B-C-Bindungslänge von 1,58, Å ist in guter Übereinstimmung mit anderen gemessenen B-C-Abständen; als Beispiele seien  $Cl_2BC_2H_4BCl_2$  mit 1,58 (Moore & Lipscomb, 1956) und  $(MeBO)_3$  mit 1,57 Å (Bauer & Beach, 1941) angeführt. Die N-C-Bindungslänge liegt mit 1,456 Å etwas unter dem mittleren Wert für dreibindigen Stickstoff (1,472 Å) (vgl. Sutton, 1965).

Am interessantesten ist die Länge der B-N-Bindung. Wie bereits eingangs erwähnt, war ein solcher Wert von einem Borazen bislang nicht bekannt. Die hier gefundene Bindungslänge von 1,40 Å liegt nur geringfügig unter derjenigen in den Borazolen [gewogener Mittelwert aus fünf Strukturbestimmungen: 1,42 Å, Anzenhofer (1966), Bauer (1938), Coffin & Bauer (1950), Coursen & Hoard (1952), Viswamitra & Vaidya (1965)]. Dies kann nur so gedeutet werden, dass die B-N-Bindung in Borazenen eine nur wenig höhere Ordnung aufweist als in Borazolen und keines-

wegs den formalen Wert 2 erreicht. Eine ausführliche, zusammenfassende Diskussion der B-N-Bindung soll einer späteren Arbeit dieser Reihe vorbehalten bleiben.

Die Anordnung der Moleküle im Kristall (vgl. Fig. 2 und 3) folgt einem recht durchsichtigen Prinzip. Wegen des tellerförmigen Baues der Moleküle sind diese zunächst längs ihrer ausgezeichneten, polaren, dreizähligen Achse aufeinander gestapelt. Die Aneinanderreihung der einzelnen Stapel erfolgt dann unter paarweiser Antiparallelstellung der polaren Achsen.

Sämtliche Rechnungen wurden auf der Rechenanlage Telefunken TR 4 am Recheninstitut der Universität Stuttgart mit einem institutseigenen Programmsystem (Autoren: K. Krogmann, R. Mattes, H. Thurn und H. Hess) ausgeführt. Die Atomformfaktoren wurden den Tabellen von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) entnommen.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit durch Bereitstellung von Geräten. Herrn Professor Dr. Dr. E. h. J. Goubeau danke ich sehr herzlich für sein Interesse und die Gewährung von Institutsmitteln.

#### Literatur

- ANZENHOFER, K. (1966). *Mol. Phys.* **11**, 495.  
 BAUER, S. H. (1938). *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 524.  
 BAUER, S. H. & BEACH, J. Y. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1394.  
 COFFIN, K. P. & BAUER, S. H. (1950). *J. Phys. Chem.* **59**, 193.  
 COURSEN, D. L. & HOARD, J. L. (1952). *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1742.  
 GOUBEAU, J. (1964). *Advanc. Chem. Ser.* **42**, 87.  
 GOUBEAU, J. & KROHMER, P. (1965). Dissertation P. Krohmer, Technische Hochschule Stuttgart.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.  
 HESS, H. (1963). *Z. Kristallogr.* **118**, 361.  
 MOORE, E. B. & LIPSCOMB, W. N. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 668.  
 SUTTON, L. E. (1965). *Tables of Interatomic Distances*. Supplement. Special Publication No. 18. London: The Chemical Society.  
 VISWAMITRA, M. A. & VAIDYA, S. N. (1965). *Z. Kristallogr.* **121**, 472.