

Rainer Mattes, Dieter Fenske und Karl-Friedrich Tebbe

Die Kristall- und Molekülstruktur von triptych-Boroxazolidin

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster

(Eingegangen am 21. Februar 1972)

Die Struktur von triptych-Boroxazolidin, $C_6H_{12}BNO_3$, wurde röntgenographisch mit Hilfe direkter Methoden bestimmt. Das Molekül besitzt eine dreizählige Symmetrieachse entlang einer innermolekularen B–N-Bindung mit der Länge $1.677 \pm 0.006 \text{ \AA}$.

The Crystal and Molecular Structure of triptych-Boroxazolidine (Triethanolamine Borate)

The crystal structure of triptych-boroxazolidine, $C_6H_{12}BNO_3$, has been determined by X-ray diffraction. The intensity data were collected by a Pailled diffractometer and the structure was solved by direct methods. The molecule has threefold symmetry along the intermolecular B–N bond with the length $1.677 \pm 0.006 \text{ \AA}$.

Kinetische und spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß in Tri-äthanolaminborat (1) mit großer Wahrscheinlichkeit eine innermolekulare B–N-Bindung vorhanden und **1** somit als triptych-Boroxazolidin zu bezeichnen ist¹⁾. Die vorliegende Röntgenstrukturanalyse sollte eine endgültige Klärung herbeiführen. Kurz vor Abschluß dieser Arbeit teilten Taira und Osaki²⁾ vorläufige Ergebnisse einer von ihnen an **1** vorgenommenen Strukturuntersuchung mit. Wegen der größeren Genauigkeit unserer Intensitätsmessung (Diffraktometerdaten gegenüber visuell geschätzten Daten) haben wir unabhängig davon unsere Arbeit fortgesetzt.

1 kristallisiert orthorhombisch mit den Zellabmessungen

$$\begin{array}{ll} a = 11.386 \pm 0.007 \text{ \AA} & \\ b = 6.586 \pm 0.002 \text{ \AA} & \text{B(OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N} \\ c = 9.649 \pm 0.004 \text{ \AA} & \mathbf{1} \end{array}$$

Die Zelle enthält 4 Formeleinheiten, $d_4^{20} = 1.423 \text{ g/cm}^3$.

Die Gitterkonstanten wurden durch eine Ausgleichsrechnung über 19 indizierte Reflexe einer Pulveraufnahme (Simon-Guinier-Technik³⁾) erhalten. Sie weichen signifikant von denen ab, die Taira und Osaki²⁾ angeben. Nach den allgemeinen Auslöschungen $0kl, l = 2n + 1$ und $h0l, h = 2n + 1$ sind die Raumgruppen $Pcam = D_{2h}^{11}$ oder $Pca2_1 = C_{2v}^5$ möglich.

¹⁾ D. Fenske und H. J. Becher, Chem. Ber. 105, 2085 (1972), vorstehend, und dort zitierte Literatur.

²⁾ Z. Taira und K. Osaki, Inorg. nuclear Chem. Letters 7, 509 (1971).

³⁾ A. Simon, J. appl. Crystallogr. 3, 11 (1970).

Dreidimensionale Intensitäten wurden mit Hilfe eines Pailred-Diffraktometers ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) gesammelt. Zur Messung von 2452 hkl - und $hk\bar{l}$ -Reflexen auf den Schichtlinien $h0l$ bis $h8l$ wurde der Kristall um ± 1.2 bis $\pm 2.5^\circ$ mit der Geschwindigkeit 1 bzw. $2.5^\circ/\text{Min.}$ geschwenkt und der Untergrund auf beiden Seiten 60–100 Sek. gemessen ($2\vartheta_{\text{max}} = 62^\circ$). Nach Mittelung über I_{hkl} und $I_{hk\bar{l}}$ blieben 777 Reflexe mit $\sigma(I) \leq 0.35 \cdot I$ übrig. $\sigma(I) = (R + (T_R/T_U)^2 \cdot U)^{1/2}$ mit R = Zählrate für den Reflex, U = Zählrate für den Untergrund, T_R bzw. T_U = Meßzeit des Reflexes bzw. Untergrunds.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Vektorkonzentration⁴⁾ der dreidimensionalen Patterson-Synthese zeigte eindeutig die azentrische Raumgruppe $\text{Pca}2_1$ an. Versuche, die Struktur mit Hilfe der Patterson-Synthese aufzuklären, blieben erfolglos. Erst die Anwendung direkter Methoden führte zum Ziel. Zur Anwendung kam das von *Germain, Main* und *Woolfson*⁵⁾ beschriebene Rechenprogramm MULTAN. Ausgehend von 6 Startreflexen (s. Tab. 1) und 220 Reflexen mit $E > 1.30$ wurden 16 Lösungen erhalten. Die Lösung, welche am besten den von *Germain* et al. aufgestellten Wahrscheinlichkeitskriterien entsprach, erwies sich als die richtige. Die mit den E -Werten berechnete Fourier-Synthese zeigte die erwartete Molekülstruktur.

Tab. 1. Startreflexe

h	k	l	E	Phase	
1	1	0	2.38	0°	} Festlegung von 000
2	3	7	2.85	0°	
10	0	1	2.60	45°	
4	6	0	1.68	180°	aus Σ_1 -Beziehung
4	2	8	2.60	$45^\circ + n \cdot \pi/2$; $n = 0, 1, 2, 3$	
4	4	4	2.42	$45^\circ + m \cdot \pi/2$; $m = 0, 1, 2, 3$	

Die Verfeinerung der Skalenfaktoren, Ortsparameter und der isotropen Temperaturfaktoren der B-, N-, C- und O-Atome nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) mit der Gewichtsfunktion $w = 1/(8.0 + F_o + 0.04 \cdot F_o^2)^{1/2}$ ergab nach 3 Zyklen $R = 10.1\%$. In einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten alle H-Atome lokalisiert werden. Dadurch verbesserte sich R auf 7.9% . Jedes H-Atom erhielt dabei den Temperaturfaktor des dazugehörigen C-Atoms. Die Verfeinerung aller Ortsparameter (auch der H-Atome) und der anisotropen Temperaturfaktoren der schweren Atome ergab nach weiteren 4 Zyklen $R = 4.9\%$.

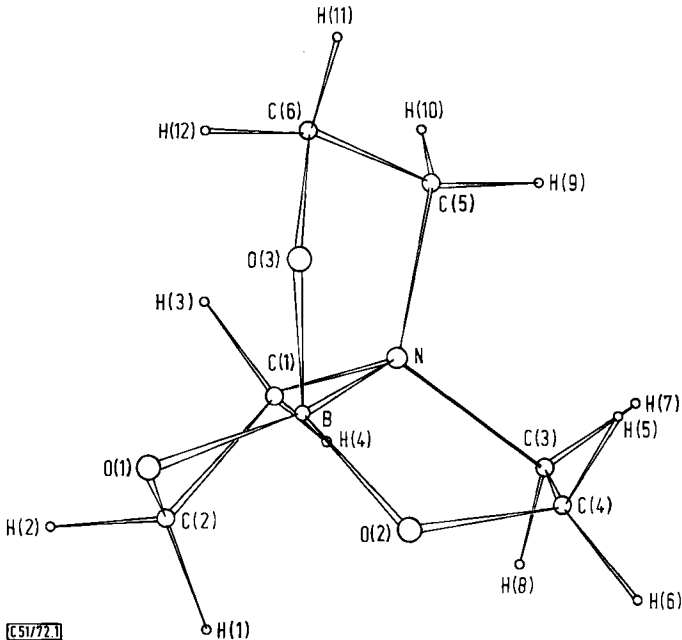
Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Orts- und Temperaturparameter aller Atome sowie die wichtigsten Abstände und Winkel sind in den Tabellen 2–5 aufgeführt. Das Molekül besitzt die aufgrund der präparativen und spektroskopischen Untersuchungen¹⁾ postulierte

⁴⁾ *M. J. Burger*, Vector Space and its Application in Crystal-Structure Investigation, 1. Aufl., John Wiley and Sons, Inc., New York 1959.

⁵⁾ *G. Germain, P. Main* und *M. M. Woolfson*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 26**, 274 (1970), **A 27**, 368 (1971). Wir danken den Autoren für die Überlassung des Programmtexes.

triptych-Struktur (Abbild. 1). Die Abweichung von der idealen C_3 -Symmetrie liegt innerhalb des experimentellen Fehlers. Der B—N-Abstand von 1,677 Å ist ungewöhnlich groß. Ein ähnlich großer Abstand ($1,630 \pm 0,004$ Å) wurde bis jetzt lediglich im $CH_3CN \cdot BF_3$ gefunden⁶⁾. Normalerweise beträgt der B—N-Abstand in Verbin-



Abbild. 1. Molekülgeometrie für *triptych*-Boroxazolidin

dungen mit vierbindigem Stickstoff und vierbindigem Bor weniger als 1,60 Å⁷⁾. Die tetraedrische Koordination ist in **1** in Richtung einer trigonalen Borumgebung verzerrt. Deutlich zeigt sich diese Verzerrung in den Bindungswinkeln am Boratom und im B—O-Abstand. Die Mittelwerte der OBO- und NBO-Winkel betragen 115,5 bzw. 103,0°. Der mittlere B—O-Abstand (1,439 Å) liegt zwischen den für tetraedrisches bzw. trigonal von Sauerstoff koordiniertes Bor gefundenen Werten⁸⁾ von 1,48 bzw. 1,37 Å. Neben den schwachen Akzeptoreigenschaften des Borsäureesters können aber auch die sterischen Verhältnisse im Molekül für den ungewöhnlich großen B—N-Abstand verantwortlich sein. Die fünfgliedrigen Ringe $\overset{1}{B}-\overset{2}{O}-\overset{3}{CH_2}-\overset{4}{CH_2}-\overset{5}{N}$ sind nicht planar. Der Winkel zwischen der Ebene durch die Atome O—B—N—C (diese Atome liegen innerhalb der Meßgenauigkeit auf einer Ebene) und der Ebene O—C—C beträgt 155°. Durch diese Verbiegung wird die Ringspannung erhöht, eine ekliptische Stellung der Methylenprotonen aber vermieden. Ohne den BOC-Winkel

⁶⁾ D. F. Shriver und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **8**, 2182 (1969).

⁷⁾ H. Hess, Habilitationsschrift, Univ. Stuttgart 1968.

⁸⁾ J. O. Edwards und V. F. Ross in The Chemistry of Boron and its Compounds (Herausgeber E. L. Muetterties), 1. Aufl., J. Wiley and Sons, Inc., New York 1967.

Tab. 2: Ortsparameter. Alle Werte sind mit 10^{-4} zu multiplizieren;
in Klammern sind die Standardabweichungen der letzten De-
zimale (n) angegeben

Atom	x	y	z
B	3845(4)	2020(7)	4215(5)
N	4538(3)	1363(4)	2749(4)
O(1)	2725(2)	2718(5)	3747(5)
O(2)	4604(3)	3553(4)	4790(5)
O(3)	3828(2)	0130(4)	4982(4)
C(1)	3644(3)	1821(7)	1663(5)
C(2)	2849(4)	3387(8)	2350(5)
C(3)	5576(3)	2718(6)	2733(6)
C(4)	5751(4)	3252(7)	4243(5)
C(5)	4789(3)	0835(6)	2957(5)
C(6)	3878(4)	-1499(7)	4017(5)
H(1)	3218(56)	4786(107)	2357(70)
H(2)	2002(58)	3387(110)	1976(72)
H(3)	3174(53)	0602(92)	1423(73)
H(4)	4101(51)	2419(94)	827(69)
H(5)	6168(56)	2127(106)	4819(74)
H(6)	6226(57)	4353(107)	4394(70)
H(7)	6204(57)	1968(101)	2343(67)
H(8)	5376(51)	3978(101)	2156(68)
H(9)	5562(52)	0962(92)	3256(68)
H(10)	4744(53)	-1705(101)	2040(69)
H(11)	4081(53)	-2681(110)	4507(71)
H(12)	3173(56)	-1633(97)	3498(70)

Tab. 3: Anisotrope Temperaturfaktoren. Alle Werte sind mit 10^{-4}
zu multiplizieren; in Klammern sind die Standardabweichun-
gen angegeben

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
B	45(3)	117(11)	46(4)	8(4)	8(3)	-12(5)
N	40(2)	88(7)	43(3)	8(3)	-4(2)	- 2(3)
O(1)	48(2)	193(10)	62(3)	39(4)	5(4)	- 1(2)
O(2)	66(2)	120(8)	57(3)	-2(3)	5(3)	- 3(4)
O(3)	57(2)	118(8)	52(3)	1(2)	8(3)	5(4)
C(1)	48(3)	134(10)	45(3)	13(4)	-10(2)	- 2(5)
C(2)	55(3)	180(13)	65(5)	42(5)	-5(3)	0(6)
C(3)	45(3)	135(11)	65(3)	-20(5)	8(3)	7(6)
C(4)	59(4)	156(11)	58(4)	-30(6)	-1(3)	-15(6)
C(5)	50(3)	88(8)	53(3)	12(4)	6(3)	-18(5)
C(6)	58(3)	94(10)	74(4)	-6(4)	-6(3)	7(6)

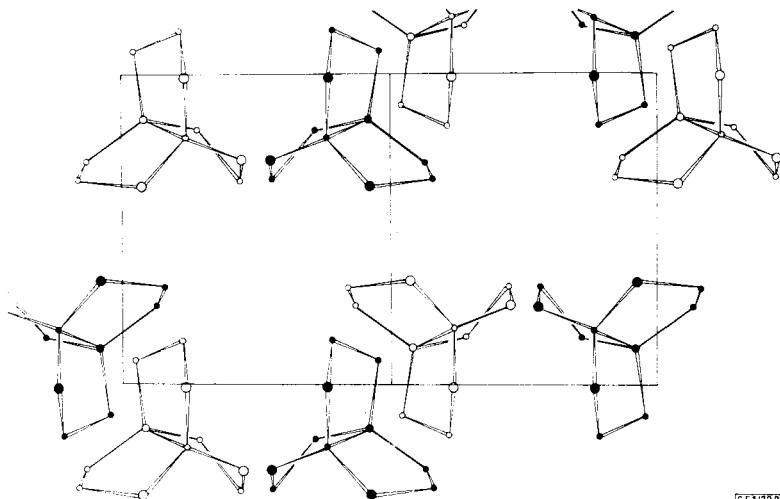
Tab. 4: Bindungsabstände und -winkel

B-N	1,677(6) Å	O(1)-B-O(2)	115,6°	C(2)-C(1)-N	103,7°
B-O(1)	1,428(6) Å	O(1)-B-O(3)	115,2°	C(4)-C(3)-N	103,6°
B-O(2)	1,440(6) Å	O(2)-B-O(3)	115,6°	C(6)-C(5)-N	103,9°
B-O(3)	1,448(6) Å	N-B-O(1)	103,7°	C(1)-N-B	102,7°
C(1)-C(2)	1,524(6) Å	N-B-O(2)	102,9°	C(3)-N-B	103,2°
C(3)-C(4)	1,513(6) Å	N-B-O(3)	102,5°	C(5)-N-B	103,1°
C(5)-C(6)	1,521(6) Å	B-O(1)-C(2)	108,1°	C(1)-N-C(3)	114,6°
C(1)-N	1,492(5) Å	B-O(2)-C(4)	108,1°	C(1)-N-C(5)	115,0°
C(3)-N	1,481(5) Å	B-O(3)-C(6)	108,3°	C(3)-N-C(5)	115,7°
C(5)-N	1,489(5) Å	O(1)-C(2)-C(1)	105,1°		
C(2)-O(1)	1,426(6) Å	O(2)-C(4)-C(2)	105,6°		
C(4)-O(2)	1,422(5) Å	O(3)-C(6)-C(3)	104,5°		
C(6)-O(3)	1,421(5) Å				

Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung der Bindungsabstände aus dem letzten Verfeinerungszyklus an. Die Standardabweichung der Bindungswinkel beträgt 0,4°.

Tab. 5. Mittelwerte der Abstände und Bindungswinkel, an denen H-Atome beteiligt sind

C-H	0.99 ± 0.05 Å		
H-C-H	109.8 ± 4.6°	H-C-N	109.2 ± 2.7°
H-C-C	112.1 ± 2.8°	H-C-O	108.9 ± 2.8°



C51772

Abbild. 2. Anordnung von *triptych*-Boroxazolidin (1) in der Elementarzelle

betragen die Bindungswinkel im Fünfring im Mittel nur 103° . Die Größe der Diederwinkel zwischen den H—C—C-Ebenen benachbarter CH₂-Gruppen beträgt 34 bis 46° (Mittelwert 40.1°). Aus der Kopplungskonstante der Methylenprotonen¹⁾ berechnet man mit der *Karplus*-Gleichung⁹⁾ als Diederwinkel 33° in befriedigender Übereinstimmung mit der Beobachtung. Die mittlere Länge einer C—H-Bindung beträgt $0.99 \pm 0.05 \text{ \AA}$ und erscheint damit wegen der Verschiebung der Elektronendichte in Richtung des C-Atoms kleiner als der für C(sp³)-H-Bindungen erwartete Wert. Die übrigen Abstände (C—O, C—N und C—C) sind normal.

Bei der Packung der Moleküle in der Elementarzelle (vgl. Abbild. 2) spielt offensichtlich das große Dipolmoment des Moleküls (8.8 Debye nach Messungen mehrerer Autoren) keine Rolle. Die kürzesten Abstände zu benachbarten Molekülen betragen ca. 2.50 \AA . Da die Moleküle keine Symmetrieebenen besitzen, enthält die Elementarzelle zwei enantiomere Formen.

Alle Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM 360/50 der Universität Münster, soweit nicht anders vermerkt, mit eigenen Programmen durchgeführt¹⁰⁾.

Herrn Prof. Dr. *H. J. Becher* danken wir für wertvolle Diskussionen.

⁹⁾ *M. Karplus*, J. chem. Physics **30**, 11 (1959).

¹⁰⁾ *R. Mattes, B. Neukäter, H. G. v. Schnering und K. F. Tebbe*, unveröffentlicht.