

Beiträge zur Chemie des Bors, LXI¹⁾

Die Kristall- und Molekülstruktur von Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran, B[NHN(CH₃)₂]₃

Heinrich Nöth*, Richard Ullmann und Heinrich Vahrenkamp

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1

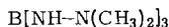
Eingegangen am 6. Dezember 1972

Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran kristallisiert hexagonal. Die Gitterkonstanten betragen $a = b = 8.187 \pm 0.004$ und $c = 10.375 \pm 0.006$ Å, Raumgruppe $P6_3/m$. Die Boratome liegen auf den dreizähligen Achsen in den speziellen Positionen $1/3 \ 2/3 \ 1/4$ und $2/3 \ 1/3 \ 3/4$. Das Molekül ist ebenso wie das isoelektronische N, N', N'' -Triaminoguanidinium-Ion bezüglich der BN_6 -Teilstruktur planar. Die CH_3 -Gruppen stehen senkrecht über und unter der BN_6 -Spiegelebene, entsprechend der Punktgruppe C_{3h} für das Molekül. Der B–N-Bindungsabstand ist mit 1.420 ± 0.014 Å für ein Triaminoboran kurz. Die Molekülstruktur läßt intramolekulare N–H···N-Brückenbindungen vermuten.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXI¹⁾

The Crystal and Molecular Structure of Tris(2,2-dimethylhydrazino)borane, B[NHN(CH₃)₂]₃
Tris(2,2-dimethylhydrazino)borane crystallizes in the hexagonal system. The lattice constants are $a = b = 8.187 \pm 0.004$ and $c = 10.375 \pm 0.006$ Å, space group $P6_3/m$. The boron atoms occupy the special positions at $1/3 \ 2/3 \ 1/4$ and $2/3 \ 1/3 \ 3/4$ on the trigonal axis. The molecule is planar with respect to the BN_6 partial structure corresponding to the isoelectronic N, N', N'' -triaminoguanidinium ion. The CH_3 groups are arranged perpendicularly above and below the BN_6 mirror plane according to the point group C_{3h} of the molecule. The B–N bond distance — 1.420 ± 0.014 Å — is short for a triaminoborane. The molecular structure suggests intramolecular N–H···N-bridge bonding.

Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran²⁾ (**1**) sublimiert in schönen, klaren Kristallen.



1

Im Gegensatz dazu ist das isoelektronische, in seinen sterischen Ansprüchen vergleichbare Tris(isopropylamino)boran bei Raumtemperatur flüchtig³⁾. IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an **1** weisen auf ein Molekül der Punktgruppe C_{3h} hin⁴⁾. Danach liegen die Gerüstatome B und N in einer Ebene. Als Ursache für diese Planarität der BN_6 -Teilstruktur des **1**-Moleküls wurden intramolekulare N–H···N-Brückenbindungen diskutiert; durch sie sollten die N-Atome

¹⁾ LX. Mittel.: H. Nöth und N. S. Sze, J. Organomet. Chem. **43**, 249 (1972).

²⁾ H. Nöth und H. Suchy, Chem. Ber. **104**, 549 (1971).

³⁾ H. Nöth, Chem. Ber. **104**, 558 (1971).

⁴⁾ H. Nöth, unveröffentlichte Untersuchungen.

der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen in die Ebene des planar-trigonalen BN_3 -Molekülteils gezwungen werden. In Übereinstimmung hiermit stehen protonenresonanzspektroskopische Daten und die vernachlässigbar geringe Basizität von **1** gegenüber CDCl_3 ³⁾. Obwohl **1** in Lösung monomer vorliegt, könnte seine große Kristallisationstendenz durch intermolekulare B–N-Koordination und/oder intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen im festen Zustand verursacht sein. Eine Kristallstrukturanalyse sollte hierüber Auskunft geben.

Beschreibung der Struktur

$[\text{NHN}(\text{CH}_3)_2]_3$ ²⁾ kristallisierte aus n-Pentan in dünnen, sechsseitigen Blättchen. Für die Röntgenstrukturbestimmungen geeignete Kristalle erhielten wir aber nur bei sehr langsamer Kristallisation (7 Tage). Hierbei fielen bis zu 7 mm lange, von sechsseitigen Pyramiden begrenzte Prismen an. Dieser Habitus legte nahe, daß sie dem hexagonalen System zugehören.

Die Bestimmung der Elementarzelle bestätigte diese Vermutung. Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle wurden zu $a = b = 8.187 \pm 0.004$ und $c = 10.375 \pm 0.006$ Å bestimmt. Hieraus folgt ein c/a -Verhältnis von 1.263 : 1. Die Elementarzelle enthält 2 Moleküle **1**. Nach der Schwebemethode beträgt die Dichte 0.975 g cm^{-3} , die berechnete demgegenüber 1.04 g cm^{-3} . Die gefundene systematische Auslöschung der Reflexe 00l für $l = 2n + 1$ erlaubt als Raumgruppe $P6_3$ und $P6_3/m$.

An einem Kristall der ungefähren Größe $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ mm wurden auf dem Siemens-AED-Diffraktometer vier Oktanten bis zu $\Theta = 20^\circ$ mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung vermessen. Nach Datenreduktion und Mittelung verblieben 162 unabhängige Reflexe mit einem Verhältnis Untergrund/Signal kleiner als 0.7. Wegen des kleinen linearen Absorptionskoeffizienten von 0.653 cm^{-1} wurde auf eine Absorptionskorrektur verzichtet. Der statistische Test nach Wilson ergab eindeutig das Vorliegen von Zentrosymmetrie und damit die Raumgruppe $P6_3/m$. Somit liegen die Boratome von **1** auf den speziellen Lagen $1/3 \ 2/3 \ 1/4$ und $2/3 \ 1/3 \ 3/4$.

Die Patterson-Synthese wurde mit dem Datensatz $hk0$ als Projektion auf die ab -Ebene gerechnet. Dadurch erhielten die übereinanderliegenden Kohlenstoffatome doppeltes Gewicht und traten in der Synthese deutlich hervor. Mit den erhaltenen x, y -Parametern für die C-Atome lieferte die Fourier-Synthese die entsprechenden Parameter für die Stickstoffatome. Mit dieser Information und dem dreidimensionalen Datensatz ergaben sich die Atomkoordinaten. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate⁵⁾ ergab nach drei Zyklen Konvergenz bei $R = 14.1\%$. Die Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden. Unter Annahme eines C–H-Abstands von 1.09 Å sowie von Tetraederwinkeln an den C-Atomen führte eine erneute Verfeinerung zu einer Verbesserung der R -Wertes auf 12.7% (gewichteter R -Wert 10.2% gemäß $\omega = 1/\sigma^2$). Die erhaltenen atomaren Parameter finden sich in Tab. 1, die Bindungsabstände und Bindungswinkel in Tab. 2. Abb. 1 zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf die ab -Ebene, Abb. 2 die Geometrie des Moleküls.

Abb. 2 demonstriert das planare BN_6 -Gerüst und die spiegelbildliche Lage der C-Atome der Methylgruppen. Ihr Abstand von der Spiegelebene beträgt 1.183 Å. Die aus spektroskopischen Daten abgeleitete C_{3h} -Molekülsymmetrie für **1** bleibt auch im festen Zustand unverändert und erfährt somit ihre Bestätigung.

Die Kristallstruktur entspricht einem typischen Molekülgitter. Intermolekulare B–N-Koordinationen oder -Wechselwirkungen sind nicht erkennbar. Auch inter-

⁵⁾ Herrn Priv.-Doz. Dr. G. Huttner, Techn. Univ. München, danken wir für die Überlassung der Rechenprogramme.

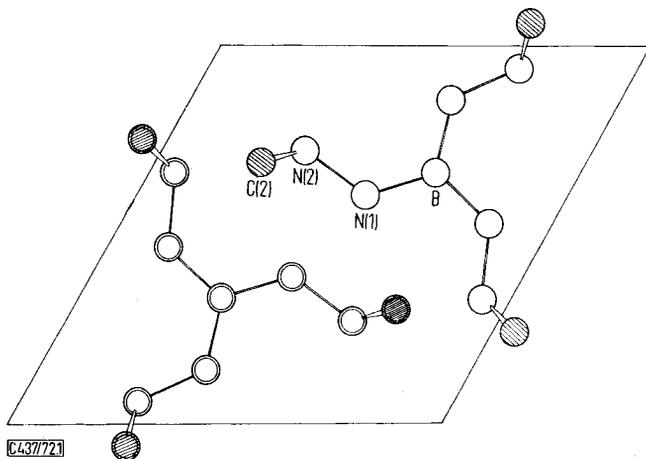


Abb. 1. Projektion der Elementarzelle von $B[NHN(CH_3)_2]_3$ auf die ab -Ebene. Einfache Kreise kennzeichnen Atomlagen mit $z = 0.250$, doppelte Kreise Atomlagen mit $z = 0.750$

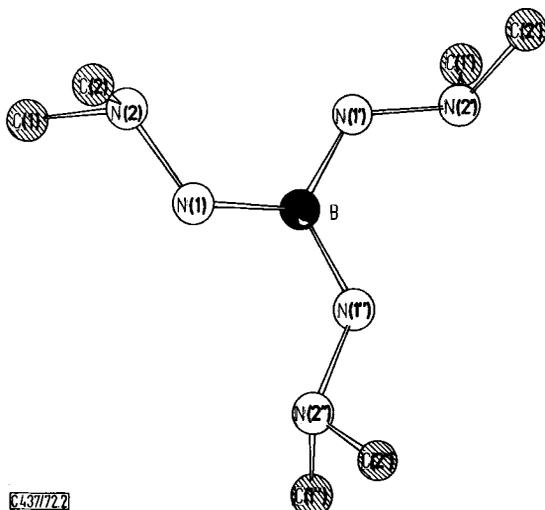


Abb. 2. Darstellung des $B[NHN(CH_3)_2]_3$ -Moleküls. Dieses ist um je 20° um die a - und b -Achse aus der Papierebene herausgedreht

Tab. 1. Atomare Parameter von $B[NHN(CH_3)_2]_3$

	x	y	z	B
B	0.333 (3)	0.666 (6)	0.250	4.6 (3)
N (1)	0.394 (3)	0.530 (3)	0.250	5.0 (4)
N (2)	0.268 (2)	0.328 (2)	0.250	5.1 (4)
C (2)	0.307 (2)	0.246 (2)	0.264 (1)	5.5 (4)

Tab. 2. Bindungsabstände und -winkel im B[NHN(CH₃)₂]₃-Molekül

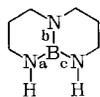
Abstände		Winkel	
B—N (1)	1.420 (14) Å	N (1) B N (1')	120°
N (1)—N (2)	1.438 (16) Å	B N (1) N (2)	124 ± 3°
N (2)—C (1)	1.465 (16) Å	N (1) N (2) C (2)	112 ± 3°
C—H	1.09 Å (angenommen)	C (1) N (2) C (2)	106 ± 3°
N (1)—N (1')	2.409 (30) Å		

molekulare N—H···N-Brückenbindungen kann man ausschließen, denn der kürzeste intermolekulare N—N-Abstand beträgt 5.59 Å. Der kürzeste intermolekulare B—N-Abstand ergibt sich zu 6.18 Å, der kürzeste N—C-Abstand zu 4.56 Å.

Diskussion

Für das **1**-Molekül ist die von der Punktgruppe C_{3h} geforderte Planarität des BN₆-Gerüsts erfüllt. Danach ist **1** das erste offenkettige Triaminoboran B(NRR')₃ mit planarer Molekülstruktur. Das vergleichbare B[N(CH₃)₂]₃ ist bezüglich des BN₃-Molekülteils zwar ebenfalls planar, die C-Atome (R = R' = CH₃) sind aber propellerartig aus dieser Ebene herausgedreht⁶⁾, während in **1** auch die N-Atome der Dimethylaminogruppe und damit wohl auch das NH-Wasserstoffatom (R = N(CH₃)₂, R' = H) in der BN₃-Ebene liegen.

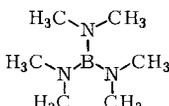
Der B—N-Bindungsabstand in **1** beträgt 1.420 ± 0.014 Å. Er fällt damit in den Bereich der B—N-Abstände, die bei Aminoboranen beobachtet wurden. Zum Vergleich sind in **2–4** die bislang an BN₃-Strukturelementen ermittelten B—N-Abstände aufgeführt.

**2**⁷⁾

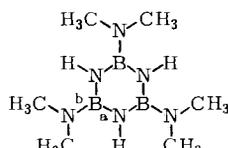
a 1.422(4) Å

b 1.432(4) Å

c 1.410(4) Å

**3**⁶⁾

1.431(12) Å

**4**⁸⁾

a 1.433(4) Å

b 1.429(4) Å

Hieraus wird ersichtlich, daß der BN-Abstand in **1** zwar wenig, jedoch etwas kürzer ist als im Tris(dimethylamino)boran (**3**)⁶⁾, dessen BN-Abstand mit dem der exocyclischen Bindungen im planaren 1,3,5-Tris(dimethylamino)borazin (**4**)⁸⁾ fast identisch ist. Er gleicht vielmehr dem Mittelwert der BN-Bindungen, die für das nahezu planare „Triazaboradecalin“ **2** bestimmt worden sind⁷⁾. Die kürzeren BN-Abstände in **1** und **2** sind offenbar eine Folge der besseren Überlappung der p_z-Orbitale, die bei einer planaren Gerüststruktur ihr Maximum erreicht. Durch die Verdrehung der Dimethylaminogruppe um 32° aus der BN₃-Ebene ist diese weniger effektiv; daher weitet sich der BN-Abstand wenig, nämlich etwa um 1% auf. Mit

⁶⁾ G. J. Bullen und N. H. Clark, J. Chem. Soc. A **1969**, 404.

⁷⁾ A. H. Clark und C. A. Anderson, Chem. Commun. (J. Chem. Soc.) **1969**, 1082.

⁸⁾ H. Hess und B. Reiser, Z. Anorg. Allg. Chem. **381**, 91 (1971).

dieser Interpretation steht der exocyclische BN-Abstand in **4** insofern nicht im Einklang, als wie in **1** und **2** eine planare Gerüststruktur vorliegt. Er wird aber verständlich, wenn man die bessere Verteilung der Ladungen in diesem Molekül berücksichtigt, die dazu führt, daß alle BN-Bindungen gleich lang werden.

Die bislang gemessenen BN-Abstände in den verschiedensten Aminoboranen fügen sich zwar qualitativ in das Bild ein, nach dem BN-Bindungen in Aminoboranen wegen π -Rückbindungen eine Bindungsordnung > 1 zukommen müßte. Bringt man diese Vorstellungen mit einer einfachen VB-Betrachtung in Beziehung, dann müßte sich die BN-Bindungsordnung in der Reihe Triaminoboran $<$ Diaminoboran $<$ Monoaminoboran $>$ Diborylamin $>$ Triborylamin wie angegeben verändern. Die gefundenen BN-Abstände — die experimentellen Ergebnisse genügen für eine umfangreiche Diskussion allerdings noch nicht — bestätigen diese Reihe nur zum Teil. Der kürzeste BN-Abstand liegt in Übereinstimmung mit dieser Reihe bei einem Monoaminoboran (BN 1.379 (6) Å)⁹⁾ vor. Ersatz der Chloratome gegen Methylgruppen weitet die BN-Bindung allerdings bereits bis auf (im Mittel) 1.42 (4) Å auf¹⁰⁾, d.h. auf einen BN-Abstand, wie er für **1** und **2** bestimmt wurde, obschon deren BN-Bindungsordnung kleiner, ihr BN-Abstand damit größer als bei Monoaminoboranen sein sollte. Ein relativ kurzer BN-Abstand liegt andererseits im *B, B', B''*-Tris(dimethylamino)-1,3,5-triboracyclohexan vor¹¹⁾. Er wurde zu 1.40 Å ermittelt und steht damit in guter Übereinstimmung mit obiger Reihe. Allerdings kann der BN-Abstand in einem Monoaminoboran bis zu 1.485 (22) Å anwachsen, wie etwa im (H₃Si)₂NBF₂¹²⁾. Dieser lange BN-Abstand wurde auf eine SiN-dp(π)-Wechselwirkung zurückgeführt. Sie schwächt die BN-Bindung; allerdings hilft unseres Erachtens die BF-Bindung mit, da diese ebenfalls π -Bindungsanteile enthält und somit der Ausbildung einer starken BN-Bindung entgegenwirkt. Unter diesem Gesichtspunkt wird auch verständlich, weshalb im Tris(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)-amin¹³⁾ der BN-Abstand mit 1.438 (11) Å zwar gegenüber R₂BNR₂ aufgeweitet ist, aber doch nicht sonderlich stark, denn die BO-Bindung trägt durch einen pp(π)-Bindungsbeitrag ebenfalls zur Erhöhung der Elektronendichte bei.

MO-Berechnungen für die Moleküle (CH₃)₂BN(CH₃)₂, Borazin, „Triazaboradekalin“ **2** und das Tris(1,3,2-dioxaborol-2-yl)amin^{6,10,13)} führen zu abnehmenden π -Bindungsordnungen. Die BN- σ -Bindung in einem Triborylamin ist aber sicher weniger polar als in einem Triaminoboran, so daß insgesamt die BN-Bindung in ersterer schwächer als in letzterer wird. Kernresonanzuntersuchungen bestätigen diese Auffassung^{14,15)}. Der Einfluß induktiver und sterischer Effekte schlägt auf die BN-Bindungslänge durch, jedoch hat sich noch kein systematischer Gang herausgeschält. Es bedarf hierzu weiterer Strukturuntersuchungen.

⁹⁾ F. B. Clippard jr. und L. S. Bartell, Inorg. Chem. **9**, 2439 (1970).

¹⁰⁾ G. J. Bullen und N. H. Clark, J. Chem. Soc. A **1970**, 992. Die Kristalle enthalten zwei symmetrieunabhängige Moleküle, deren BN-Abstände zu 1.40 bzw. 1.43 Å ermittelt wurden.

¹¹⁾ H. Hess, Acta Crystallogr. **B 25**, 2334 (1969).

¹²⁾ A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, J. J. Monohan, B. J. Aylett und I. A. Ellis, Chem. Commun. (J. Chem. Soc.) **1968**, 909.

¹³⁾ G. J. Bullen und P. R. Mallinson, J. Chem. Soc. A **1970**, 2213.

¹⁴⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

¹⁵⁾ W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972).

Im Vergleich zum 1.45 Å langen N—N-Abstand in $(\text{CH}_3)_2\text{N—NH}_2$ ¹⁶⁾ liegt in **1** ein etwas verkürzter N—N-Abstand vor. Diese Verkürzung ist nicht ungewöhnlich, denn die Geometrie des **1**-Moleküls legt nahe, daß die B-gebundenen N-Atome als sp^2 -hybridisiert, die N-Atome der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen jedoch als sp^3 -hybridisiert angesehen werden können. Bekanntlich sind die Einfachbindungsradien von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff- und Stickstoffatomen um etwa 0.03 Å kürzer als die der sp^3 -hybridisierten Atome¹⁷⁾. Setzt man demnach für N (2) als Radius den halben N—N-Bindungsabstand von 1,1-Dimethylhydrazin (0.73 Å) und für N (1) einen um 0.03 Å verringerten ein (0.70 Å), dann entspricht die Radiensumme (1.43 Å) recht gut dem gefundenen Wert von 1.44 Å in **1**. In der N—N-Bindung liegt somit kein Mehrfachbindungsanteil vor, der eine stärkere Bindungsverkürzung fordern würde [vgl. Hydrazin (1.47 Å) mit Azobenzol (1.23 Å)¹⁷⁾]. Der N—N-Abstand in **1** ist aber sehr gut zu vergleichen mit den N—N-Abständen in Cyclopropancarbonsäurehydrazid¹⁸⁾ (1.43 Å) oder im isoelektronischen N,N',N'' -Triaminoguanidinium-Ion¹⁹⁾ (1.45 Å).

Speziell dieses Ion eignet sich besonders gut zum Vergleich mit **1**, denn es ist mit **1** nicht nur isoelektronisch, sondern auch isoster, d.h. das Ion besitzt ebenfalls die Symmetrie der Punktgruppe C_{3h} ; außerdem kristallisiert Triaminoguanidiniumchlorid ebenso wie **1** hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m$. In beiden Verbindungen ist der N—N-Abstand um 0.02 Å kürzer als im entsprechenden unsubstituierten Hydrazin. Der C—N-Abstand in $[\text{C}(\text{NH—NH}_2)_3]^+$ wurde zu 1.318 Å ermittelt¹⁹⁾. Somit verkürzt sich der C—N-Abstand in diesem Guanidinium-Ion gegenüber dem C—N-Abstand im Methylhydrazin um 0.15 Å. Da für N_{sp^2} ein Radius von 0.70 Å anzusetzen ist, folgt für den Kohlenstoffradius im Guanidinium-Ion ein Wert von 0.62 Å. Dieser spricht eindeutig für einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil in der C—N-Bindung. Auch für die B—N-Bindung gilt Gleiches. Der Unterschied im B—N-Abstand von **1** und Amin-Boranen (tetraedrisches Bor- und Stickstoffatom) beträgt 0.16–0.20 Å. Er ist somit von der gleichen Größenordnung wie bei den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen. Aus diesem Vergleich folgt, daß die B—N-Bindung in **1** Doppelbindungscharakter besitzt.

Der CNC-Winkel im 1,1-Dimethylhydrazin von $110 \pm 4^\circ$ verengt sich in **1** auf $106 \pm 3^\circ$, und der CNN-Winkel weitet sich von $110 \pm 4^\circ$ auf $112 \pm 3^\circ$ auf. Von besonderem Interesse ist aber, daß der BNN-Winkel mit $124 \pm 3^\circ$ etwas größer ist als für ein sp^2 -hybridisiertes N-Atom (120°) zu erwarten war. Abweichung vom 120° -Winkel trifft man auch bei **2** und **3** an, und sie findet sich auch bei Methyläthylenen, d.h. generell bei Methyl- oder Dimethylverbindungen, bei denen die Methylgruppen an ein Atom gebunden sind, das $\text{pp}(\pi)$ -Doppelbindungscharakter zeigt. Diese Aufweitung des CCC-, CNB- oder NNB-Winkels kann auf nichtbindende elektronische Wechselwirkungen zurückgeführt werden²⁰⁾.

16) W. Beamer, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2979 (1948).

17) Siehe Tables of Interatomic Distances, Special Publication No. 11 (1958), No. 18 (1965), Chemical Society, London.

18) D. B. Chesnut und B. Reiser, Acta Crystallogr. **11**, 413 (1958).

19) Y. Okaya und R. Pepinsky, Acta Crystallogr. **10**, 681 (1957).

20) L. S. Bartell, J. Chem. Educ. **45**, 754 (1968).

Da die Lage der Wasserstoffatome und damit auch die der N—H-Bindungen nicht festgelegt werden konnte, ergibt sich keine direkte Information für die aus spektroskopischen Daten abgeleitete intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung. Der Vergleich von **1** mit der Struktur des *N,N',N''*-Triaminoguanidinium-chlorids zeigt, daß in dieser Verbindung die NH-Wasserstoffatome eine N—H···Cl-Brückenbindung bilden, die sich in **1** naturgemäß nicht bilden kann. Jedoch lehren die intermolekularen N—N-Abstände, der kürzeste beträgt 5.59 Å, daß intermolekulare N—H···N-Brückenbindungen sicher auszuschließen sind. Derartige Bindungen erfordern Abstände zwischen 2.9 und 3.4 Å. Allerdings liegt der intramolekulare N(1)—N(2')-Abstand mit 2.95 Å im Abstandsbereich für eine derartige Brückenbindung, wobei allerdings die Brückenbindung sicherlich nicht linear sein kann. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen finden sich bekanntlich bei vielen *o*-substituierten Benzolderivaten, bei Chloralhydrat u. a.²¹⁾, Verbindungen, bei denen die Wasserstoffbrückenatome Teil eines Fünf- oder Sechsrings sind. Voraussetzung hierfür ist, daß alle Atome in einer Ebene liegen. Dies ist auch für **1** der Fall, und die Planarität von **1** schafft hierfür eine Voraussetzung. Naturgemäß sind H-Brückenbindungen in **1** relativ schwach (2.5 kcal/mol)³⁾, genügen aber, die Planarität des BN₆-Gerüsts zu erzwingen, während im *N,N',N''*-Triaminoguanidinium-chlorid anstelle intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen intermolekulare N—H···Cl-Bindungen treten. Die Planarität von **1** macht seine große Kristallisationsneigung verständlich, da sie eine gute Packung im Gitter erlaubt.

Alle Berechnungen wurden auf der Rechenanlage des Leibniz-Rechenzentrums der Universität München durchgeführt. Die Strukturfaktorliste ist auf Wunsch bei den Autoren erhältlich.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

²¹⁾ G. C. Pimentel und A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, S. 167 ff., W. H. Freeman u. Co., San Francisco 1960.