

Strukturbestimmungen an Bor-Stickstoff-Verbindungen, VI¹⁾**Die Kristall- und Molekülstruktur des Dichlor(diphenylamino)-borans**

Frowin Zettler und Heinz Hess

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 20. Dezember 1974

Dichlor(diphenylamino)boran kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit $a = 13.84$, $b = 7.77$, $c = 5.86$ Å, $\beta = 102.45^\circ$ und 2 Molekülen in der Elementarzelle. Das Molekül zeigt ein nahezu planares Cl_2BNC_2 -Gerüst, während die Phenylgruppen sehr stark aus dieser Ebene herausgedreht sind. Der B–N-Abstand mit 1.380 Å läßt auf eine Bor-Stickstoff-Doppelbindung schließen.

Structure Determination of Boron Nitrogen Compounds, VI¹⁾**The Crystal and Molecular Structure of Dichloro(diphenylamino)borane**

Dichloro(diphenylamino)borane crystallizes in the monoclinic space group $P2_1$ with $a = 13.84$, $b = 7.77$, $c = 5.86$ Å, $\beta = 102.45^\circ$ and two molecules per unit cell. The molecule was found to have a nearly planar Cl_2BNC_2 -skeleton, whereas the phenyl groups are strongly tilted out of this plane. The B–N distance of 1.380 Å suggests that the boron and nitrogen atoms are linked by a double bond.

Im Gegensatz zum Dichlor(dimethylamino)boran zeigt das Dichlor(diphenylamino)boran keinerlei Tendenz zur Dimerisierung. Von *Becher*²⁾, der diese Verbindung erstmals dargestellt hat, wurde beobachtet, daß die B–N-Valenzschwingung mit 1372 cm^{-1} um etwa 150 cm^{-1} gegenüber anderen Aminoboranen erniedrigt ist, was auf eine Verminderung der Donorstärke des Stickstoffs gegenüber Bor infolge Mesomerie mit den daran gebundenen Phenylgruppen schließen ließ. Die daraus resultierende Schwächung der Bor-Stickstoff-Bindung würde das Ausbleiben der Dimerisierung verständlich machen.

Zur Klärung der Frage, wie sich eine solche Bindungsschwächung auf die Bor-Stickstoff-Bindungslänge und die übrige Geometrie des Moleküls auswirkt, führten wir eine Kristallstrukturbestimmung aus.

Experimentelles

Dichlor(diphenylamino)boran wurde nach *Becher*²⁾ aus BCl_3 und Diphenylamin in siedendem Benzol dargestellt. Sdp. $163^\circ\text{C}/10$ Torr und Schmp. $65 - 68^\circ\text{C}$. Geeignete Kristalle für die Röntgenanalyse waren durch Umkristallisation aus Petroläther erhältlich. Wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit mußten sie in Glaskapillaren eingeschlossen werden. Trotz einer leichten Blaufärbung blieben sie für die Dauer der Messungen stabil.

¹⁾ V. Mittel.: H. Hess und B. Reiser, Z. Anorg. Allg. Chem. 381, 91 (1971).

²⁾ H. J. Becher, Z. Anorg. Allg. Chem. 289, 262 (1957).

Die aus Dreh-, Präzessions- und Weissenbergaufnahmen gefundenen Gitterkonstanten wurden am Diffraktometer verfeinert.

Die Reflexintensitäten wurden mit einem lochstreifengesteuerten Einkristalldiffraktometer der Firma Siemens gemessen (Fünfwert-Messung, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Zr-Filter, 2Θ - ω -Scan, $\Theta_{\text{max}} = 20^\circ$).

Die Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe betrug 639, davon hatten 17 eine Intensität von $I < 3\sigma$. Sie wurden in der üblichen Weise in F_o -Werte umgerechnet, wobei auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden konnte.

Die systematischen Auslöschungen auf $0k0$ ($k = 2n + 1$) ließen die Raumgruppen $P2_1$ und $P2_1/m$ zu. Die E -Wert-Statistik deutete auf die azentrische Raumgruppe $P2_1$ hin, die durch die erfolgreiche Verfeinerung der Struktur bestätigt wurde. Die Rechnungen wurden mit Hilfe des Programms „X-Ray 72“³⁾ auf der Rechenanlage CDC 6600 des Universitätsrechenzentrums durchgeführt. Zur Berechnung der Atomformfaktoren aus numerischen *Hartree-Fock*-Funktionen wurden die Koeffizienten von *Cromer* und *Mann*⁴⁾ verwendet.

Kristalldaten:

monoklin, Raumgruppe $P2_1$

$$a = 13.844(16) \text{ \AA}$$

$$V = 615.54 \text{ \AA}^3$$

$$b = 7.773(3) \text{ \AA}$$

$$Z = 2$$

$$c = 5.858(6) \text{ \AA}$$

$$d_{\text{th}} = 1.348 \text{ g/cm}^3$$

$$\beta = 102.45(10)^\circ$$

$$d_{\text{exp}} = 1.3 \text{ g/cm}^3^{**}$$

*) Schwebemethode.

Tab. 1. Atomparameter. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte(n) Stelle(n). Die Wasserstoffatome tragen die Nummern der Kohlenstoffatome, an die sie gebunden sind.

Atom	x/a	y/b	z/c
C1 (1)	0.0585 (1)	0.2471 (2)	0.0549 (2)
C1 (2)	0.2473 (1)	0.3936 (2)	0.3271 (3)
B	0.1886 (4)	0.2358 (9)	0.1330 (9)
N	0.2424 (3)	0.1107 (5)	0.0486 (6)
C (1)	0.3487 (3)	0.1058 (6)	0.1260 (8)
C (2)	0.3917 (4)	0.0338 (8)	0.3367 (8)
C (3)	0.4939 (5)	0.0339 (8)	0.4094 (12)
C (4)	0.5507 (4)	0.1057 (8)	0.2710 (11)
C (5)	0.5077 (4)	0.1769 (8)	0.0622 (11)
C (6)	0.4057 (3)	0.1755 (7)	-0.0129 (9)
C (7)	0.1996 (4)	-0.0191 (7)	-0.1183 (9)
C (8)	0.1464 (5)	0.0265 (8)	-0.3340 (10)
C (9)	0.1066 (5)	-0.0976 (12)	-0.4923 (11)
C (10)	0.1210 (4)	-0.2661 (11)	-0.4392 (11)
C (11)	0.1744 (5)	-0.3121 (8)	-0.2273 (12)
C (12)	0.2143 (4)	-0.1905 (8)	-0.0628 (10)
H (2)	0.3478	-0.0120	0.4370
H (3)	0.5153	-0.0072	0.5412
H (4)	0.6143	0.1158	0.3194
H (5)	0.5435	0.2354	-0.0388
H (6)	0.3766	0.2189	-0.1576
H (8)	0.1418	0.1288	-0.3614
H (9)	0.0766	-0.0608	-0.6203
H (10)	0.0912	-0.3334	-0.5396
H (11)	0.1850	-0.4027	-0.1647
H (12)	0.2585	-0.2154	0.1065

C 511/74, Tab. 1

³⁾ „X-Ray-System“ J. M. Stewart et al., Computer Science Center, University of Maryland, Version Juni 1972.

⁴⁾ D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. A 24, 321 (1968).

Strukturbestimmung

Aus der dreidimensionalen zugespitzten *Patterson*-Funktion ließen sich die beiden Chlorlagen (*z*-Parameter frei wählbar) gut bestimmen. Durch sukzessive *Fourier*-Synthesen konnten dann die Lagen der Bor- und Stickstoff-Atome sowie der beiden Benzolringe bestimmt werden. Die Wasserstoffatome wurden rechnerisch in die Struktur eingeführt.

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix führte mit isotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0.086$ und mit anisotropen Temperaturfaktoren zu $R = 0.026$ ($R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$). Das Gewichtsschema wurde dem relativen Fehler der Messung angepaßt⁵⁾. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung, das heißt die Orts- sowie die thermischen Parameter der Atome, sind in den Tabellen 1 und 2 festgehalten. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren ist von den Autoren auf Anfrage zu erhalten.

Tab. 2. Thermische Parameter. Von dem Parameter U des isotropen Temperaturfaktors $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \Theta / \lambda^2)$ sowie von den Parametern U_{ij} des anisotropen Temperaturfaktors $\exp(-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*))$ sind die 10⁴-fachen Werte angegeben.

Die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte(n) Stelle(n)

Atom	U	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1(1)	607 (8)	429 (6)	762 (10)	732 (8)	161 (8)	92 (6)	9 (9)
C1(2)	709 (10)	688 (9)	582 (9)	879 (10)	79 (8)	14 (7)	-273 (8)
B	427 (34)	459 (30)	480 (34)	471 (29)	4 (35)	52 (25)	67 (35)
N	370 (28)	355 (23)	383 (24)	471 (23)	8 (21)	56 (18)	-2 (22)
C(1)	350 (34)	353 (28)	387 (28)	456 (30)	34 (24)	35 (25)	-14 (26)
C(2)	466 (40)	486 (36)	654 (39)	464 (33)	44 (29)	109 (26)	66 (29)
C(3)	609 (50)	604 (43)	703 (45)	562 (35)	135 (35)	14 (38)	66 (34)
C(4)	551 (45)	377 (29)	734 (41)	764 (40)	63 (35)	19 (32)	-7 (36)
C(5)	636 (52)	546 (39)	694 (45)	767 (45)	-108 (32)	192 (34)	79 (36)
C(6)	487 (42)	392 (31)	612 (37)	545 (29)	6 (27)	54 (27)	150 (31)
C(7)	460 (43)	369 (28)	392 (39)	457 (35)	-27 (25)	93 (25)	-34 (28)
C(8)	500 (43)	666 (35)	460 (33)	517 (36)	-92 (36)	33 (30)	-24 (41)
C(9)	719 (65)	755 (43)	710 (54)	530 (35)	58 (44)	9 (31)	36 (49)
C(10)	575 (44)	527 (34)	664 (62)	744 (49)	-120 (35)	113 (32)	-268 (45)
C(11)	596 (49)	610 (35)	390 (38)	825 (51)	22 (32)	112 (37)	-10 (39)
C(12)	461 (43)	470 (31)	506 (48)	600 (38)	68 (27)	52 (28)	-41 (34)

C 611/74, Tab. 2

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Abb. 1 gibt die Benennung der Atome sowie die Lage der Moleküle in der Elementarzelle wieder. Abb. 2 zeigt die thermischen Schwingungen der Moleküle. Tab. 3 gibt die Bindungslängen und -winkel wieder.

Das Molekül des Dichlor(diphenylamino)borans zeigt die typische Aminoboransstruktur mit planarer Koordination am Bor- und Stickstoff-Atom. Die Bindungsebenen des Stickstoffs und des Bors sind nur um 2.2° gegeneinander geneigt, so daß eine π - π -Wechselwirkung zwischen beiden Atomen möglich ist. Dagegen sind die beiden Benzolringe sehr stark aus der Bindungsebene herausgedreht (C(1)–C(6) um 79.9°, C(7)–C(12)

⁵⁾ G. Stout und L. Jensen, X-Ray Structure Determination, S. 456 ff., Collier-McMillan Ltd., London 1968.

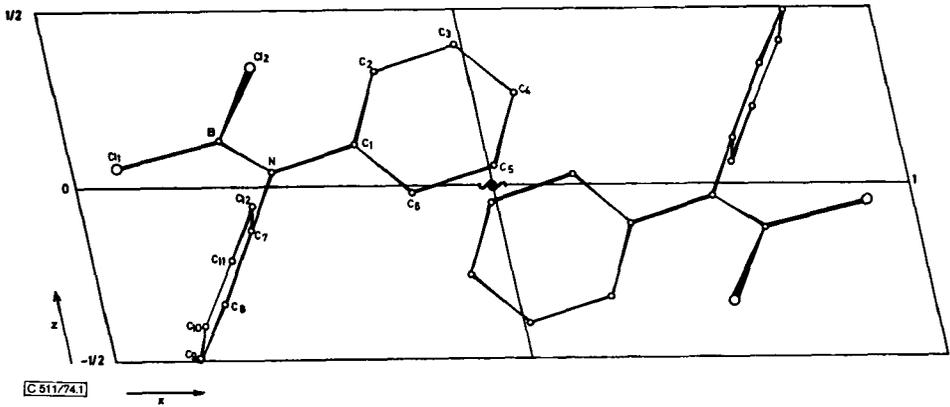


Abb. 1. Benennung der Atome und Lage der Moleküle in der Elementarzelle (Projektion parallel 010)

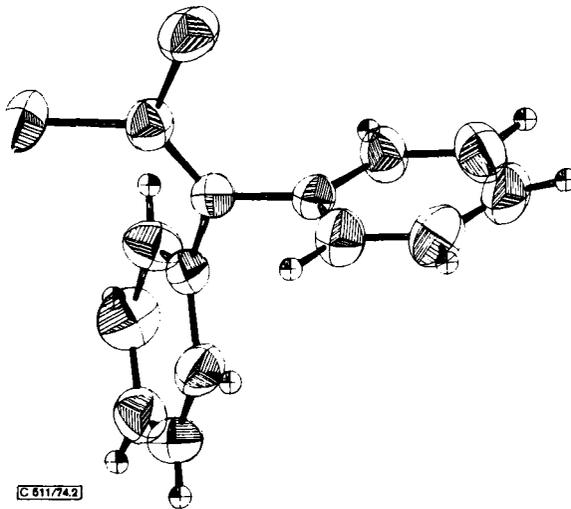


Abb. 2. Thermische Schwingungsellipsoide der Atome.
Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide wurde das Programm ORTEP^{5a)} verwendet

um 58.8°), so daß eine Mesomerie zwischen den beiden Benzolringen über den Stickstoff hinweg nicht möglich erscheint. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms tritt also ausschließlich mit dem Boratom in Wechselwirkung. Dafür spricht auch die B–N-Bindungslänge, die mit 1.380 \AA in völliger Übereinstimmung mit vergleichbaren Werten steht, zum Beispiel 1.379 \AA im Cl_2BNMe_2 ⁶⁾ und 1.407 \AA im $(\text{H}_2\text{CBNMe}_2)_3$ ⁷⁾.

^{5a)} C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794 Oak Ridge 1965.

⁶⁾ F. B. Clippard und L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* **9**, 2434 (1970).

⁷⁾ H. Hess, *Acta Crystallogr.* **B 25**, 2334 (1969).

Tab. 3. Bindungslängen und -winkel. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Dezimale. Die geschätzten Standardabweichungen bei den Winkeln betragen zwischen $0,4^\circ$ und $0,6^\circ$

B-Cl (1)	1,762 (5)	Cl (1)-B-Cl (2)	116,1
B-Cl (2)	1,750 (5)	Cl (1)-B-N	122,8
B-N	1,380 (6)	Cl (2)-B-N	121,1
N-C (1)	1,444 (5)	C (1)-N-C (7)	115,9
N-C (7)	1,440 (6)	C (1)-N-B	119,9
C (1)-C (2)	1,369 (6)	C (7)-N-B	124,2
C (2)-C (3)	1,386 (6)	N-C (1)-C (2)	120,6
C (3)-C (4)	1,365 (7)	N-C (1)-C (6)	119,0
C (4)-C (5)	1,357 (7)	N-C (7)-C (8)	120,0
C (6)-C (6)	1,384 (5)	N-C (7)-C (12)	119,5
C (6)-C (1)	1,362 (6)	C (2)-C (1)-C (6)	120,3
C (7)-C (8)	1,365 (6)	C (1)-C (2)-C (3)	119,6
C (8)-C (9)	1,369 (7)	C (2)-C (3)-C (4)	119,9
C (9)-C (10)	1,352 (8)	C (3)-C (4)-C (5)	120,3
C (10)-C (11)	1,349 (9)	C (4)-C (5)-C (6)	120,1
C (11)-C (12)	1,378 (9)	C (5)-C (6)-C (1)	119,7
C (12)-C (7)	1,376 (7)	C (8)-C (7)-C (12)	119,5
C (2)-H (2)	0,92	C (7)-C (8)-C (9)	120,2
C (3)-H (3)	0,83	C (8)-C (9)-C (10)	120,6
C (4)-H (4)	0,87	C (9)-C (10)-C (11)	119,6
C (5)-H (5)	0,96	C (10)-C (11)-C (12)	121,3
C (6)-H (6)	0,92	C (11)-C (12)-C (7)	118,9
C (8)-H (8)	0,81		
C (9)-H (9)	0,83		
C (10)-H (10)	0,83		
C (11)-H (11)	0,79		
C (12)-H (12)	1,06		

C 511/74, Tab. 3

Von einer Schwächung der B-N-Bindung, die man aufgrund der anomal niedrigen B-N-Valenzschwingung hätte annehmen können (1378 cm^{-1} beim $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ²⁾ anstelle von 1528 cm^{-1} beim Cl_2BNMe_2 ⁸⁾), ist hier nichts zu bemerken. Ob der niedrige Wert auf Kopplungseffekte zurückzuführen ist, bedarf noch einer Klärung. Mit 1,756 und 1,442 Å (Mittelwerte) weisen die B-Cl- und N-C-Bindungslängen normale Werte auf, dagegen ist der Mittelwert der C-C-Bindung in den Phenylgruppen mit 1,368 Å unerwartet niedrig. Die der B-N-Bindung gegenüberliegenden Winkel sind kleiner als 120° , was auf den erhöhten Raumbedarf der π -Bindung zurückzuführen ist. Diese Erscheinung wird auch bei anderen Aminoboranen beobachtet.

Für das Ausbleiben der Dimerisierung ist aus den oben angeführten Gründen kaum eine verminderte Donorstärke des Stickstoffs gegenüber Bor verantwortlich zu machen; eher ist an eine Hinderung der Dimerisierung aus sterischen Gründen zu denken. Daß eine räumliche „Überfüllung“ am Stickstoff-Atom vorhanden ist, läßt sich auch an der Steilstellung der Phenylgruppen gegenüber der Bindungsebene des Stickstoffs erkennen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln.

⁸⁾ H. J. Becher, Spectrochim. Acta 19, 575 (1963).