

Die Kristallstruktur von Dimethylamin-Trimethylboran

Konstantinos Ouzounis *, Heinz Riffel und Heinz Hess

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
D-7000 Stuttgart 80 (BR Deutschland)*

(Eingegangen den 17. März 1987)

Abstract

The crystal structure of the addition compound dimethylamine trimethylborane was determined by X-ray diffraction studies. The boron–nitrogen bond distance of 165.6 pm is the longest observed in this class of compounds.

Zusammenfassung

Die Kristallstruktur der Additionsverbindung Dimethylamin-Trimethylboran wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Bor–Stickstoff-Bindungslänge ist mit 165.6 pm die längste, die man in dieser Verbindungsklasse beobachtet.

Einleitung

Addukte zwischen Boranen und Aminen sind seit langem Gegenstand struktureller Untersuchungen. Wegen der Isosterie der Atompaaire B–N und C–C weisen diese Verbindungen einerseits Parallelen zu den Alkanen auf, andererseits ergeben sich wegen der Polarität der B–N-Donor–Akzeptor-Bindung auch Unterschiede.

Molekülspektroskopische Untersuchungen an einer Reihe von Addukten sind von Sawodny und Goubeau [1], ¹¹B-Kernresonanzuntersuchungen von Nöth und Vahrenkamp [2] vorgenommen worden. Röntgenstrukturanalysen wurden vor allem von Amin-Addukten des Bortrifluorids [3–5], sowie von Addukten der übrigen Borhalogenide mit Trimethylamin [6,7] ausgeführt. Dagegen lagen von Addukten des Trimethylborans bislang keine entsprechenden Untersuchungen vor.

Wir berichten hier über die Struktur des Dimethylamin-Trimethylborans als der ersten Verbindung aus dieser Reihe.

* Demokritos Universität Thrazien, 67100 Xanthi (Griechenland).

Experimentelles

Trimethylboran wurde nach Köster, Binger und Dahlhoff [8] aus Methylaluminiumsesquichlorid [9] und Tri-n-butoxyboran [10] dargestellt und unmittelbar bei 195 K in flüssiges Dimethylamin eingeleitet. Aus dem kristallinen Produkt wurden durch Sublimation bei Normaldruck Einkristalle gewonnen. Alle untersuchten Kristalle waren, was die Schärfe der Reflexe anlangt, von mässiger Qualität. Dies trifft auch auf Addukte des Trimethylborans mit anderen Aminen zu und mag mit ein Grund dafür sein, dass bislang von diesen Verbindungen keine Strukturanalysen vorliegen. Der für die nachstehende Strukturbestimmung ausgewählte Kristall hatte die Abmessungen $0.4 \times 0.15 \times 0.1$ mm. Er wurde zum Schutz gegen äussere Einflüsse in eine Glaskapillare eingeschlossen.

Strukturanalyse

Die kristallographischen Messungen wurden bei etwa 140 K mit einem rechnergesteuerten Vierkreis-Diffraktometer Syntex P2₁ mit Mo-K_α-Strahlung (λ 71.069 pm) und Verwendung eines Graphitmonochromators ausgeführt. Die Gitterkonstanten wurden aus den verfeinerten Winkelwerten von 25 ausgesuchten Reflexen durch Ausgleichsrechnung ermittelt. Die Messung der Beugungsintensitäten erfolgte mit ω -Abtastung und variabler, der Intensität angepasster Messgeschwindigkeit zwischen 2° und 30°/min. Es wurden 1156 Reflexe erfasst, von diesen wurden 726 mit $F_o > 6\sigma(F_o)$ als beobachtet gewertet. Die Intensitäten wurden mit Polarisations- und Lorentz-Faktor in relative F_o -Werte umgerechnet. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet ($\mu[\text{Mo-K}_\alpha]$ 0.47 cm⁻¹).

Die systematischen Auslöschungen liessen die Raumgruppen P2₁ und P2₁/m zu. Die Intensitätsverteilung wies deutlich auf das Vorliegen eines Symmetrie-zentrums hin, weshalb zunächst die Raumgruppe P2₁/m angenommen wurde. Der Verlauf der Strukturbestimmung zeigte dann auch, dass diese als die richtige anzusehen ist. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe des Programms MULTAN [11]. Es wurden Triplets von 348 Reflexen mit $E \geq 1.0$ gebildet und deren Vorzeichen bestimmt. Eine hierauf basierende Fourier-Synthese lieferte die Koordinaten der N-,

Tabelle 1

Kristalldaten von (CH₃)₃BNH(CH₃)₂ (bei ca. 140 K)

Molekülmasse (u)	101.00
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /m
a (pm)	580.6(3) ^a
b (pm)	1090.3(6)
c (pm)	639.8(3)
β (°)	111.48(4)
V (pm ³)	376.9×10^6
Z	2
$\rho_{\text{ber.}}$ (g cm ⁻³)	0.890
F(000)	116

^a In dieser und den folgenden Tabellen geben die Zahlen in Klammern die Standardabweichungen, bezogen auf die letzte Dezimale, an.

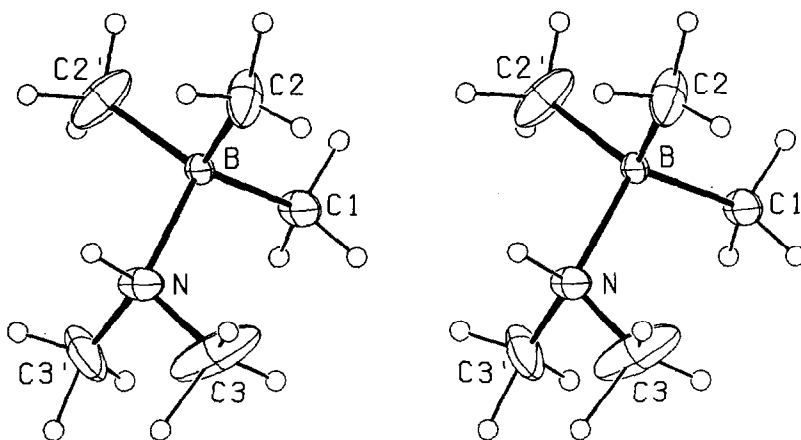


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur von $(\text{CH}_3)_3\text{BNH}(\text{CH}_3)_2$. In der ORTEP-Zeichnung [21] enthalten die Schwingungsellipsoide 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Grösse der Wasserstoff-Atome wurde willkürlich gewählt.

C- und B-Atome. Die asymmetrische Einheit wird durch eine Molekülhälfte gebildet; die beiden Hälften stehen durch eine Spiegelebene miteinander in Beziehung. Das B-, N- und ein C-Atom nehmen die spezielle Lage auf der Spiegelebene ein. Die Koordinaten der Wasserstoff-Atome wurden, soweit dies möglich war, berechnet, durch eine Differenz-Fourier-Synthese bestätigt und die restlichen einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Anwendung von isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoff-Atome und von anisotropen Temperaturfaktoren für die übrigen Atome konvergierte bei $R = 0.103$ ($R = \Sigma \|F_o\| - |F_c| \| / \Sigma |F_o|$) und $R_w = 0.087$ ($R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w |F_o|^2]^{1/2}$). Die Berechnungen zur Strukturanalyse erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [12] und den darin enthaltenen Atomformfaktoren [13,14] auf der Rechananlage ECLIPSE S/250 des Max-Planck-Instituts für Festkörperforschung, Stuttgart. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung

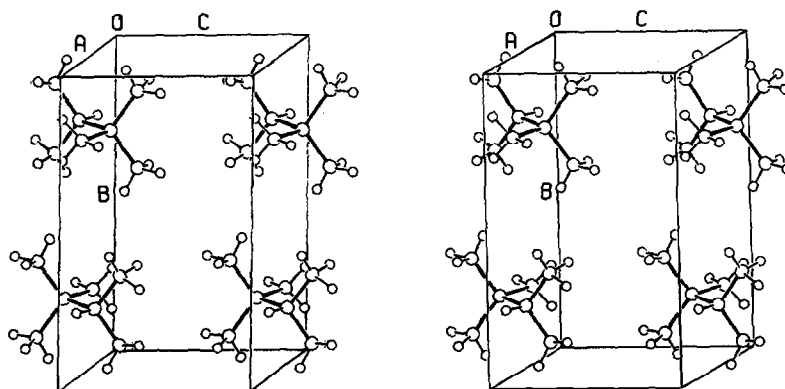


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von $(\text{CH}_3)_3\text{BNH}(\text{CH}_3)_2$.

Tabelle 2

Orts- und Temperaturparameter im $(\text{CH}_3)_3\text{BNH}(\text{CH}_3)_2$. Die isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren (pm^2) sind in der Form $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ und $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$ angegeben. Die Ortsparameter sind mit 10^4 multipliziert

Atom	x/a	y/b	z/c	U	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B	3755(7)	2500(-)	791(7)	241(13)	151(15)	318(26)	252(18)	0(-)	71(13)	0(-)
N	1231(6)	2500(-)	8485(5)	493(18)	145(13)	1083(46)	263(16)	0(-)	90(11)	0(-)
C(1)	6115(7)	2500(-)	9993(7)	452(18)	166(16)	862(45)	326(19)	0(-)	89(14)	0(-)
C(2)	3618(10)	1283(5)	2176(9)	669(21)	938(33)	543(27)	818(30)	410(30)	665(28)	390(25)
C(3)	911(11)	1396(9)	7099(9)	1137(32)	968(34)	1903(77)	751(32)	-1067(49)	563(29)	-884(43)

Tabelle 3

Bindungsabstände (pm) und -winkel ($^{\circ}$) im $(\text{CH}_3)_3\text{BNH}(\text{CH}_3)_2$ ^a

B-N	165.6(4)	N-B-C(1)	107.0(3)
B-C(1)	162.8(7)	N-B-C(2)	106.5(2)
B-C(2)	161.3(6)	C(1)-B-C(2)	112.9(3)
N-C(3)	146.6(9)	C(2)-B-C(2)'	110.6(5)
		B-N-C(3)	114.5(3)
		C(3)-B-C(3)'	110.3(6)

^a Symmetriebeziehung $' = x, 1/2 - y, z$.

sind in den Tabellen 2 und 3 sowie Fig. 1 und Fig. 2 aufgelistet, fehlendes kann vom Autor H.H. angefordert werden.

Diskussion

Das Molekül des Dimethylamin-Trimethylborans hat die Symmetrie $C_s(m)$. In der Spiegelebene liegen das Bor-, das Stickstoff- und ein Kohlenstoff-Atom, sowie das Amin- und ein Methyl-Wasserstoff-Atom. Das Bor- und das Stickstoff-Atom weisen mit mässigen Abweichungen Tetraederkoordination auf, wobei am Bor-Atom Winkel C-B-C durchweg oberhalb, die Winkel C-B-N unterhalb des Tetraederwinkels liegen. Am Stickstoff-Atom liegen die Verhältnisse etwas anders. Hier sind alle Winkel, an denen das Wasserstoff-Atom nicht beteiligt ist, grösser als der Tetraederwinkel, besonders der Winkel B-N-C. Alles dies deutet darauf hin, dass die sterische Beanspruchung am Bor-Atom schon beträchtlich ist. Der B-N-Abstand ist der längste an derartigen Verbindungen beobachtete, wie aus Tabelle 4 hervorgeht. Dies ist durchaus verständlich, da einerseits Trimethylboran nur eine schwache Lewis-Säure ist, und andererseits die sterische Beanspruchung, wie bereits erwähnt, in dieser Verbindung schon merklich sein dürfte.

Tabelle 4

B-N-Bindungsabstände (pm) in Boran-Amin-Addukten ^a

Verbindung	B-N-Bindungsabstand	Literatur
$\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$	160	[3]
$\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$	157	[4]
$\text{BF}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	158.5	[5]
$\text{BF}_3 \cdot \text{NCCH}_3$	163	[15]
$\text{BCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	157.5(11)	[6]
	161.1(6)	[7]
$\text{BCl}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	159.2(3)	[16]
$\text{BCl}_2[\text{N}(\text{SCF}_3)_2] \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	163	[17]
$\text{BBr}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	106.6(21)	[7]
$\text{BBr}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	159(2)	[18]
$\text{BI}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	158.6(26)	[7]
$\text{BH}_3 \cdot \text{NH}(\text{CH}_2)_2$	155.8(6)	[19]

^a Einige Ergebnisse von Elektronenbeugungsuntersuchungen an Boran-Amin-Addukten in der Gasphase sind in [20] zusammengestellt.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- 1 W. Sawodny und J. Goubeau, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 44 (1965) 227.
- 2 H. Nöth und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1049.
- 3 J.L. Hoard, S. Geller und W.M. Cashin, *Acta Crystallogr.*, 4 (1951) 396.
- 4 S. Geller und J.L. Hoard, *Acta Crystallogr.*, 3 (1950) 121.
- 5 S. Geller und J.L. Hoard, *Acta Crystallogr.*, 4 (1951) 399.
- 6 H. Hess, *Acta Crystallogr.*, B25 (1969) 2338.
- 7 P.H. Clippard, J.C. Hanson und R.C. Taylor, *J. Cryst. Mol. Struct.*, 1 (1971) 363.
- 8 R. Köster, P. Binger und W.V. Dahlhoff, *Synth. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 3 (1973), 359.
- 9 H. Lehmkuhl und K. Ziegler in Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 13/4, 63, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.
- 10 J.R. Johnson und S.W. Tompkins in A.H. Blatt (Hrsg.), *Organic Syntheses, Collective Vol. II*, 106, J. Wiley & Sons, New York, 1950.
- 11 P. Main, L. Lessinger, M.M. Woolfson, G. Germain und J.P. Declercq, *MULTAN 77, A Program for Automatic Solution of Crystal Structures*, University of York, York, England, und Université Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgique (1977).
- 12 G.M. Sheldrick, *SHELXTL, Program for Crystal Structure Determination, Revision 5.1*, Universität Göttingen (1985).
- 13 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 321.
- 14 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 15 J.L. Hoard, T.B. Owen, A. Buzzell und O.N. Salmon, *Acta Crystallogr.*, 3 (1950) 130.
- 16 K. Töpel, K. Hensen und M. Trömel, *Acta Crystallogr.*, B37 (1981) 969.
- 17 A. Haas, M. Häberlein und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1769.
- 18 K. Iijima, I. Oonishi und S. Shibata, *Chem. Lett.*, (1983) 251.
- 19 H. Ringertz, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 137.
- 20 K. Iijima und S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 56 (1983) 1891.
- 21 C.-K. Johnson, *ORTEP Report ORNL-3794*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A. (1965).