

Die Kristall- und Molekülstruktur von Tris(dimethylamino)boran

The Crystal and Molecular Structure of Tris(dimethylamino)borane

Günter Schmid*, Roland Boese und Dieter Bläser

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

Z. Naturforsch. **37b**, 1230–1233 (1982); eingegangen am 4. Mai 1982

Tris(dimethylamino)borane, X-ray

The crystal and molecular structure of tris(dimethylamino)borane, a liquid at room temperature, has been determined by single-crystal X-ray diffraction methods at -116°C . The single-crystal growth was accomplished by means of a miniature zone melting process on the diffractometer. The structure data are compared with those of other aminoboranes.

Einleitung

Tris(dimethylamino)boran, $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, von E. Wiberg *et al.* bereits 1933 synthetisiert [1], stellt eine der klassischen Bor-Stickstoff-Verbindungen dar. Offenkettige wie cyclische Aminoborane fanden wegen der Besonderheiten in den Bor-Stickstoff-Bindungsbeziehungen seit ihrer Entdeckung großes Interesse. Die isoelektronischen Beziehungen zwischen BN-Gruppen und C_2 -Einheiten wurden bereits von Wiberg diskutiert [2] und seither an vielen Beispielen, insbesondere an komplexgebundenen Bor-Stickstoff-Verbindungen studiert [3, 4]. Trotz einer beachtlichen Anzahl strukturell untersuchter Bor-Stickstoff-Verbindungen entzogen sich gerade die einfacheren Grundkörper wegen ihres bei Raumtemperatur flüssigen Zustandes der röntgenstrukturanalytischen Untersuchung.

Bislang wurde unseres Wissens erst ein bei Raumtemperatur flüssiges Aminoboran röntgenstrukturanalytisch untersucht, u. zwar das Dimethylamino-dimethylboran bei -95°C [5]. Die wichtigsten Moleküldaten des Tris(dimethylamino)borans sind allerdings durch ein Elektronenbeugungsexperiment bei 40°C von Clark und Anderson seit 1969 bekannt [6].

Es gelang uns nun, durch die von Mootz *et al.* entwickelte Methode der Einkristallzucht mittels eines Miniatur-Zonenschmelzverfahrens auf dem Diffraktometer [7], die Kristall- und Molekülstruktur von $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ bei -116°C zu bestimmen. Somit lassen sich nun die Strukturdaten des $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ mit denen aus dem Elektronenbeugungsexperiment so-

wie mit denen anderer Bor-Stickstoff-Verbindungen vergleichend betrachten.

Strukturbestimmung

In eine Lindemann-Kapillare von 0,3 mm Durchmesser wurde das Tris(dimethylamino)boran einkondensiert und abgeschmolzen. Die Kristallzucht auf dem Syntex R 3-Diffraktometer erfolgte bei -48°C und ergab nach zahlreichen Versuchen einen gut ausgebildeten Einkristall, der die gesamte Kapillare füllte. Die Zellbestimmung und Messung erfolgte bei $-116^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ mit einer Tieftemperaturanlage eigener Konstruktion. Die Zelldimensionen in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ betragen $a = 8,293(5) \text{ \AA}$; $b = 8,025(3) \text{ \AA}$; $c = 14,043(8) \text{ \AA}$, $\beta = 90,41(5)^\circ$; $V = 934,4(8) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha, \text{Graphit-Monochromator}) = 0,58 \text{ cm}^{-1}$; $F_{000} = 319,9$; $d(\text{ber.}) = 1,0 \text{ g/cm}^3$. Die ω -scan Datensammlung in 2θ bis 55° mit variabler scan-Geschwindigkeit von $0,7\text{--}30^\circ/\text{min}$ (Minimum bei $I = 50$, Maximum bei $I = 5000 \text{ counts/sec.}$) erbrachte 2138 unabhängige Reflexe, von denen 1922 als beobachtete behandelt wurden ($F/\sigma_F \geq 3$).

Die Strukturbestimmung erfolgte mit Hilfe direkter Methoden mit der SHELXTL-Software auf der NOVA 3/12 (Data General). Die Wasserstofflagen wurden als starre Gruppen (C–H-Abstand $0,96 \text{ \AA}$) mit einem einheitlichen isotropen Temperaturfaktor $U = 0,47(1)$ berechnet und verfeinert.

$$R = 0,047, R_w = 0,054$$

$$R = \Sigma(|F_o - F_c|) / \Sigma F_o$$

$$R_w = \Sigma(|F_o - F_c|) \cdot w^{-2} / \Sigma F_o \cdot w^{-2}$$

$$w = 1/\sigma^2(F) + 0,00151 \cdot F^2.$$

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Schmid.
0340-5087/82/1000-1230/\$ 01.00/0

Tab. I. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$. (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen.)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
B	0,38618(13)	0,23954(13)	0,17572(8)	0,0257(5)	0,0255(5)	0,0241(5)	−0,0000(4)	−0,0009(4)	−0,0022(4)
N(1)	0,55713(10)	0,26177(11)	0,16327(6)	0,0241(4)	0,0373(5)	0,0288(4)	−0,0057(3)	0,0001(3)	−0,0034(3)
N(2)	0,28359(10)	0,22833(11)	0,09331(6)	0,0271(4)	0,0349(5)	0,0239(4)	0,0029(3)	−0,0031(3)	−0,0059(3)
N(3)	0,32057(10)	0,22723(12)	0,27016(6)	0,0265(4)	0,0374(5)	0,0234(4)	0,0020(3)	0,0009(3)	0,0001(3)
C(1)	0,65963(13)	0,35616(16)	0,22745(8)	0,0277(5)	0,0429(6)	0,0413(6)	−0,0067(5)	−0,0054(4)	−0,0073(4)
C(2)	0,64729(13)	0,18732(16)	0,08577(8)	0,0309(5)	0,0477(7)	0,0360(6)	−0,0046(5)	0,0070(4)	0,0020(5)
C(3)	0,31740(14)	0,31222(15)	0,00374(7)	0,0420(6)	0,0407(6)	0,0248(5)	0,0046(4)	−0,0030(4)	−0,0048(4)
C(4)	0,13488(13)	0,13377(16)	0,08961(8)	0,0299(5)	0,0443(6)	0,0370(6)	0,0002(5)	−0,0068(4)	−0,0104(4)
C(5)	0,15522(13)	0,27022(16)	0,29563(8)	0,0310(6)	0,0479(7)	0,0336(5)	−0,0013(5)	0,0070(4)	−0,0010(4)
C(6)	0,41030(14)	0,15738(15)	0,34986(7)	0,0446(6)	0,0418(6)	0,0251(5)	0,0029(4)	−0,0034(4)	0,0004(5)

Die maximalen Restelektronendichten von 0,246, 0,209 und 0,170 e/Å³ befinden sich im Abstand von *ca.* 0,7 Å vom Boratom auf der B–N-Bindungsline, weitere Restelektronendichten sind unterhalb 0,15 e/Å³.

Diskussion der Ergebnisse

In den Abb. 1 und 2 ist die Molekülstruktur von B[N(CH₃)₂]₃ in verschiedenen Ansichten dargestellt.

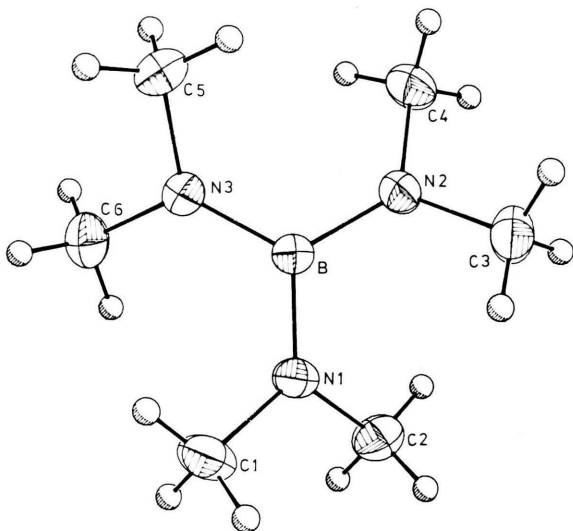


Abb. 1. Molekülstruktur von B[N(CH₃)₂]₃, Projektion der BN₃-Ebene.

Aus Abb. 1 und Abb. 2 ist die weitgehende Planarität der BN₃-Einheit gut zu erkennen. Wie aus Tab. II zu entnehmen ist, sind die C-Atome der N(CH₃)₂-Gruppen durchschnittlich 0,6 Å ober- bzw. unterhalb der BN₃-Ebene angeordnet. Die Schwan-

kungen von −0,707 (C(2)) bis +0,521 (C(5)) sind allerdings bemerkenswert groß.

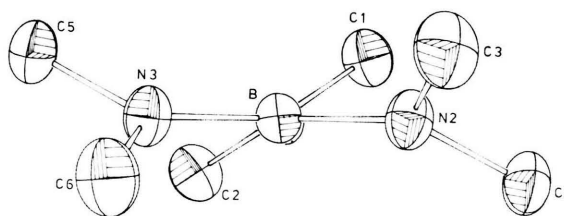


Abb. 2. Darstellung von B[N(CH₃)₂]₃ senkrecht zur BN₃-Ebene.

Tab. II. Orientierung verschiedener Molekülebenen im B[N(CH₃)₂]₃.

Ebene	Position von Atom/Ebene (Å)/(°)	
N(1)–N(2)–N(3)	B	+ 0,004
	C(1)	+ 0,662
	C(2)	− 0,707
	C(3)	+ 0,609
	C(4)	− 0,599
	C(5)	+ 0,521
	C(6)	− 0,628
N(1)–N(2)–N(3)	N(1)–C(1)–C(2)	34,7
	N(2)–C(3)–C(4)	30,0
	N(3)–C(5)–C(6)	28,7

Im Gegensatz zu dem von Clark und Anderson angegebenen Twistwinkel zwischen den N(CH₃)₂-Gruppen und der BN₃-Ebene von 32,8° [6], finden sich bei der Röntgenstrukturanalyse drei signifikant unterschiedliche Winkel zwischen 34,7 und 28,7°, d.h. die propellerartige Verdrillung der 3 N(CH₃)₂-Gruppen ist verschieden stark, was auch in den differierenden Abständen der Kohlenstoffatome C(1)–C(6) von der N₃-Ebene zum Ausdruck kommt.

In Tab. III sind die wichtigsten Bindungsabstände und Winkel im $B[N(CH_3)_2]_3$ -Molekül zusammengestellt.

Tab. III. Wichtige Abstände und Winkel im $B[N(CH_3)_2]_3$. (Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte.)

Abstände (Å)		Winkel (°)	
B-N(1)	1,441(1)	N(1)-B-N(2)	119,2(1)
B-N(2)	1,434(1)	N(2)-B-N(3)	120,8(1)
B-N(3)	1,441(1)	N(1)-B-N(3)	119,9(1)
	1,439		120,0
N(1)-C(1)	1,448(1)	C(1)-N(1)-C(2)	112,2(1)
N(1)-C(2)	1,453(1)	C(3)-N(2)-C(4)	112,4(1)
N(2)-C(3)	1,456(1)	C(5)-N(3)-C(6)	112,3(1)
N(2)-C(4)	1,449(1)		112,3
N(3)-C(5)	1,461(1)	B-N(1)-C(1)	124,3(1)
N(3)-C(6)	1,452(1)	B-N(1)-C(2)	123,5(1)
	1,453	B-N(2)-C(3)	123,5(1)
		B-N(2)-C(4)	124,2(1)
		B-N(3)-C(5)	124,8(1)
		B-N(3)-C(6)	122,8(1)
			123,9

Besondere Aufmerksamkeit wurde stets der B-N-Bindung gewidmet, da das Ausmaß der B-N- π -Bindungsanteile interessiert. Mit durchschnittlich 1,439 Å findet sich im $B[N(CH_3)_2]_3$ ein B-N-Abstand, der sich den bislang gefundenen B-N-Bindungslängen recht gut anpaßt. Das Elektronenbeugungsexperiment von Clark und Anderson am $B[N(CH_3)_2]_3$ erbrachte 1,431(12) Å [6], im 1,8,10,9-Triazaboradecalin schwanken die Abstände zwischen 1,410 und 1,432 Å [8], und in dem ebenfalls gut vergleichbaren Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran finden sich durchschnittlich 1,420(14) Å für die 3 B-N-Bindungen [9]. Die Röntgenstrukturanalyse des B-Tris(dimethylamino)borazins erbrachte für die endocyclischen B-N-Bindungen Abstände von 1,428–1,436 Å und für die exocyclischen B-N-Gruppierungen von 1,420–1,444 Å [10]. Fügt man diesen Daten noch den B-N-Abstand des Dimethylamino-dimethylborans mit 1,40–1,43 Å [5] hinzu, so gewinnt man den Eindruck, daß der Bor-Stickstoff-Abstand in Alkylaminoboranen innerhalb vergleichsweise enger Grenzen (1,40–1,44 Å) kon-

stant ist. Es überrascht, daß der B-N-Abstand im Monoaminoboran $(CH_3)_2B-N(CH_3)_2$ nicht kürzer als im Trisaminoboran $B[N(CH_3)_2]_3$ ist. Die logisch erscheinende Annahme, daß bei Anwesenheit von nur einer B-N-Bindung der π -Bindungsanteil größer sein sollte als bei der Existenz einer BN_3 -Gruppierung [9], scheint sich nicht zu bestätigen. Erst wenn am Boratom stark elektronenziehende Liganden wie Cl-Atome eingeführt werden, verstärkt sich der B-N- π -Bindungsanteil. Im Dimethylaminodichloroboran findet sich nach dem Elektronenbeugungsexperiment ein B-N-Abstand von 1,379(6) Å [11]. Dieser Wert korreliert mit dem von Hess *et al.* röntgenstrukturanalytisch im Diphenylamino-dichloroboran ermittelten Wert von 1,380(6) Å [12]. Die

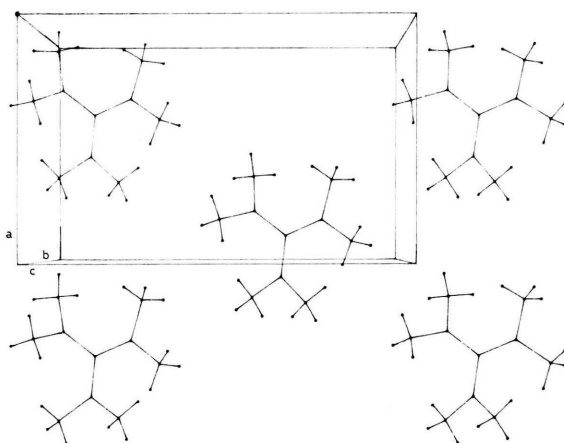


Abb. 3. Kristallstruktur von $B[N(CH_3)_2]_3$.

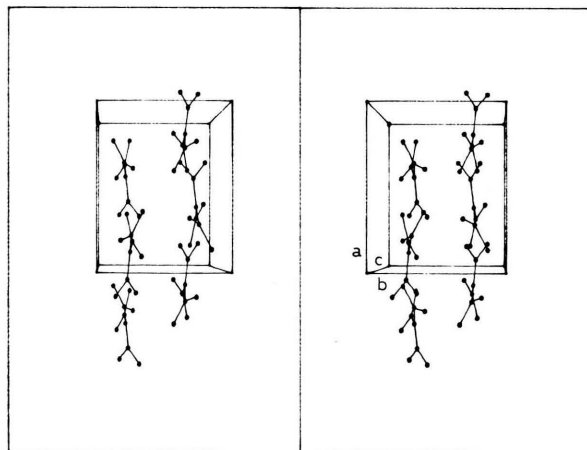


Abb. 4. Aufsicht auf eine Molekülschicht.

Bindungslänge C–N entspricht mit einem Mittelwert von 1,453 Å der in anderen Dimethylaminoboranen, z.B. im B-Tris(dimethylamino)borazin [10] oder Dimethylamino-dimethylboran [5]. Der für sp^2 -hybridisiertes Bor ideale NBN-Winkel von 120,0 bestätigt die Punktgruppe C_{3h} für das BN_3 -Molekülgerüst. Die Ungleichheit der $N(CH_3)_2$ -Twistwinkel erniedrigt allerdings die Gesamtsymmetrie des Moleküls im Kristallverband. Abb. 3 zeigt die Anordnung der $B[N(CH_3)_2]_3$ -Moleküle im

Kristallverband, Abb. 4 die Aufsicht auf eine Molekülschicht.

Intermolekulare Wechselwirkungen sind nicht zu erkennen. Die Moleküle bilden parallel verlaufende Schichten, welche gegeneinander versetzt sind.

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. D. Mootz und Herrn Dipl.-Chem. D. Brodalla für die Überlassung einer Apparatur für das Miniatur-Zonenschmelzverfahren. Dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung gedankt.

-
- [1] E. Wiberg und K. Schuster, *Z. Anorg. Chem.* **213**, 94 (1933).
 - [2] E. Wiberg, *Naturwissenschaften* **35**, 182, 212 (1948).
 - [3] G. Schmid, in: *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Ergänzungsband zur 8. Auflage, Bd. 19, Borverbindungen Teil 3, Springer-Verlag, Berlin 1975.
 - [4] G. Schmid, *Kémiai Közlémények* **53**, 11 (1978).
 - [5] G. J. Bullen und N. H. Clark, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 992.
 - [6] N. H. Clark und G. A. Anderson, *Chem. Commun.* **1969**, 1082.
 - [7] D. Brodalla, D. Mootz, Poster beim Symposium des Arbeitskreises KSAM der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ in Martinsried, März 1981.
 - [8] G. J. Bullen und N. H. Clark, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 404.
 - [9] H. Nöth, R. Ullmann und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **106**, 1165 (1973).
 - [10] H. Hess und B. Reiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **381**, 91 (1971).
 - [11] F. B. Clippard (Jr.) und L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* **9**, 2439 (1970).
 - [12] F. Zettler und H. Hess, *Chem. Ber.* **108**, 2269 (1975).