Molekül- und Kristallstruktur des 1.5-Dichlor-3.7-bis(trifluormethyl)-4.8-bis(2',6'-dimethylphenyl)-2.6.9-trioxa- 4.8-diaza-1.5-diborabicyclo[3.3.1]nonadiens

Molecular and Crystal Structure of

1,5-Dichloro-3,7-bis(trifluoromethyl)-4,8-bis(2',6'-dimethylphenyl)-2,6,9-trioxa-4,8-diaza-1,5-diborabicyclo[3,3,1]nonadiene

William Clegg, Mathias Noltemeyer, George M. Sheldrick, Walter Maringgele und Anton Meller*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **35b**, 1499–1502 (1980); eingegangen am 29. Juli 1980

Dimeric B–O–B Bridged Amidoboranes, Analogy to Tetraborates, Crystal Structure

The structure of the title compound ($a = 1185.4$, $b = 1197.7$, $c = 1764.8$ pm, $\beta = 73.96^\circ$, space group $P2_1/c$) has been determined from X-ray diffractometer data. The molecule is structurally analogous to the tetraborate ion $[B_4O_7]^{2-}$. The eight-membered ring is folded by 104° about the B–B vector. The boron atoms are more strongly bonded to the bridging oxygen $[B–O(B) 139$ pm] than to the other atoms $[B–O(C) 155$ pm, B–N 160 pm, B–Cl 182 pm].

Einleitung

Derivate des 2.6.9-Trioxa-4.8-diaza-diborabicyclo[3.3.1]-nonadiens werden bei Umsetzungen von N-Aryl-trifluoroacetamiden [1, 2] oder deren N-Trimethylsilylderivaten [3] mit Trihalogenboranen (BBr_3 , BCl_3 , BF_3) neben den entsprechenden Imid-

halogeniden entsprechend in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Mit $AgCN$, $AgNCO$, NaN_3 und (teilweise) mit $AgNCS$ lassen sich die Halogensubstituenten an den Boratomen durch Pseudohalogenreste ersetzen [4].

Das Ringsystem des 2.6.9-Trioxa-4.9-diborabicyclo[3.3.1]-nonadiens enthält zwei sp^3 -hybridisierte, über eine Sauerstoffbrücke miteinander verbundene Boratome und zwei sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome. Ähnlichkeiten mit dem Ringsystem der Anionen kristallisierter Inseltetraborate sowie deren Kondensationsprodukten, wie sie unter anderem durch die Kristallstrukturuntersuchungen von Borax, $Na_2[B_4O_5(OH)_4]$ [5] und von $Li_2[B_4O_7]$ [6–8], $Zn[B_4O_7]$ [9] und $Mn[B_4O_7]$ [10] sowie weiterer damit isomorpher Tetraborate nachgewiesen wurden, sind unverkennbar.

In diesen Inseltetraboraten sind zwei tetraedrische (sp^3)- BO_4 -Gruppen über einen gemeinsamen Sauerstoff verbrückt und haben je zwei weitere Sauerstoffe mit den beiden trigonalen (sp^2)- BO_3 -Gruppen gemeinsam. In allen derartigen Borationen ist das Ringsystem an den beiden sp^3 -hybridisierten Boratomen um einen (mehr oder minder) normalen Tetraederwinkel gefaltet, wobei die mittleren B–O-Abstände in den Tetraedern etwa 145 pm und an den trigonalen B-Atomen etwa 139 pm betragen. Die B–O-Abstände in den einzelnen Gruppen zeigen teilweise Differenzen bis zu 10 pm, was aber eher durch den Kristallaufbau der jeweiligen Salze als durch Bindungseinflüsse bedingt scheint. Die nun ausgeführte Strukturanalyse des 1.5-Dichlor-4.8-diaza-1.5-diborabicyclo[3.3.1]nonadiens zeigt tatsächlich mehr als nur formale Analogien zu den Strukturen der Tetraborate.

Experimenteller Teil

Einkristalle der Titelverbindung (deren Synthese bei [3] beschrieben ist) wuchsen bei Raumtemperatur aus der Gasphase über einer feinkristallinen Probe. Von einem Kristall der Größe $0,3 \times 0,3 \times 0,7$ mm wurden mit einem STOE-Vierkreis-Diffraktometer (MoK α) 4224 unabhängige Reflexe bis $2\theta = 50^\circ$ gesammelt. Die Zellkonstanten wurden aus 30 Diffraktometermessungen verfeinert zu $a = 1185,4(2)$, $b = 1197,7(2)$, $c = 1764,8(4)$ pm, $\beta = 73,96(3)^\circ$. Die Raumgruppe ist $P2_1/c$.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Meller.
0340-5087/80/1200-1499/\$ 01.00/0

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und zu einem R -Wert von 0,053 [$R_w = 0,06$; $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0,001 |F_o|^2$] verfeinert, wobei 3489 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ berücksichtigt wurden. Alle Wasserstoffatome konnten in einer Differenz-fouriersynthese gefunden werden. Sie wurden in der Verfeinerung als starre Methylgruppen mit C–H = 96 pm, H–C–H = 109,5° bzw. aromatische Gruppen mit C–H = 96 pm und gleichen H–C–C–Winkeln behandelt.

Kristallstruktur

Die abschließenden Parameter sind in Tab. I, Bindungsabstände und Winkel in den Tabn. II und

Tab. I. Atomkoordinaten und aus anisotropen U-Werten berechnete isotrope U-Werte (pm²). Zur Atombezeichnung siehe Abb. 1.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U
B(11)	–0,2049(2)	0,1522(3)	0,1929(2)	502(11)
Cl(11)	–0,3217(1)	0,1351(1)	0,1454(1)	640 (3)
O(12)	–0,1313(1)	0,2545(1)	0,1544(1)	524 (7)
C(13)	–0,0183(2)	0,2523(2)	0,1342(1)	470 (9)
C(13')	0,0362(2)	0,3450(2)	0,0760(2)	628(11)
F(13a)	–0,0399(1)	0,4247(1)	0,0759(1)	950 (8)
F(13b)	0,1282(1)	0,3919(2)	0,0923(1)	922 (9)
F(13c)	0,0727(2)	0,3052(2)	0,0035(1)	929 (9)
N(14)	0,0417(2)	0,1781(2)	0,1595(1)	468 (8)
B(15)	–0,0362(2)	0,0873(2)	0,2175(2)	523(11)
Cl(15)	0,0553(1)	–0,0283(1)	0,2311(1)	774 (3)
O(16)	–0,0774(1)	0,1495(2)	0,2976(1)	589 (7)
C(17)	–0,1850(2)	0,1820(2)	0,3250(2)	544(10)
C(17')	–0,2129(3)	0,2153(3)	0,4123(2)	708(13)
F(17a)	–0,2620(3)	0,1344(2)	0,4580(1)	1502(15)
F(17b)	–0,1185(2)	0,2449(3)	0,4308(1)	1183(13)
F(17c)	–0,2833(2)	0,3014(2)	0,4291(1)	1037(11)
N(18)	–0,2588(2)	0,1871(2)	0,2834(1)	495 (8)
O(19)	–0,1321(1)	0,0599(1)	0,1901(1)	521 (7)
C(41)	0,1701(2)	0,1668(2)	0,1289(1)	505(10)
C(42)	0,2130(2)	0,1041(2)	0,0616(2)	571(10)
C(42')	0,1350(3)	0,0509(3)	0,0173(2)	711(13)
C(43)	0,3345(2)	0,0894(3)	0,0356(2)	698(12)
C(44)	0,4062(2)	0,1344(3)	0,0772(2)	790(14)
C(45)	0,3602(2)	0,1928(2)	0,1452(2)	705(13)
C(46)	0,2394(2)	0,2097(2)	0,1736(2)	570(11)
C(46')	0,1895(3)	0,2686(3)	0,2500(2)	728(14)
C(81)	–0,3857(2)	0,2031(2)	0,3194(1)	519(10)
C(82)	–0,4507(2)	0,1120(3)	0,3544(2)	635(12)
C(82')	–0,3994(3)	–0,0031(3)	0,3560(2)	944(17)
C(83)	–0,5715(3)	0,1280(3)	0,3863(2)	826(15)
C(84)	–0,6210(2)	0,2297(3)	0,3809(2)	774(15)
C(85)	–0,5552(2)	0,3174(3)	0,3443(2)	669(13)
C(86)	–0,4338(2)	0,3067(2)	0,3112(2)	558(11)
C(86')	–0,3625(3)	0,4029(2)	0,2696(2)	753(14)

III aufgeführt. Wasserstoffatomkoordinaten, Torsionswinkel und Strukturfaktortabellen können von den Autoren angefordert werden.

Obwohl das Molekül keinerlei kristallographische Symmetrie besitzt, sind die chemisch äquivalenten Atome in ihren Bindungsabständen und Winkeln

Tab. II. Bindungslängen (pm).

B(11)–Cl(11)	181,8(3)	B(11)–O(12)	154,8(3)
B(11)–N(18)	160,2(4)	B(11)–O(19)	139,5(3)
O(12)–C(13)	128,8(3)	C(13)–C(13')	152,9(4)
C(13)–N(14)	129,2(3)	C(13')–F(13a)	131,3(3)
C(13')–F(13b)	132,8(4)	C(13')–F(13c)	132,1(3)
N(14)–B(15)	160,1(3)	N(14)–C(41)	147,4(3)
B(15)–Cl(15)	181,5(3)	B(15)–O(16)	155,2(3)
B(15)–O(19)	139,2(4)	O(16)–C(17)	129,3(3)
C(17)–C(17')	153,7(4)	C(17)–N(18)	128,8(4)
C(17')–F(17a)	129,2(4)	C(17')–F(17b)	129,8(4)
C(17')–F(17c)	130,8(4)	N(18)–C(81)	147,5(3)
C(41)–C(42)	137,8(4)	C(41)–C(46)	138,5(4)
C(42)–C(42')	150,8(5)	C(42)–C(43)	139,7(4)
C(43)–C(44)	137,7(5)	C(44)–C(45)	136,5(4)
C(45)–C(46)	139,5(3)	C(46)–C(46')	149,1(4)
C(81)–C(82)	137,9(4)	C(81)–C(86)	139,0(4)
C(82)–C(82')	151,1(5)	C(82)–C(83)	140,0(4)
C(83)–C(84)	136,6(6)	C(84)–C(85)	136,0(5)
C(85)–C(86)	140,1(4)	C(86)–C(86')	149,6(4)

vergleichbar. In Abb. 1 sind daher die Mittelwerte aus je 2 entsprechenden Längen oder Winkeln nebst der Atombezeichnung gezeichnet. Im Text werden diese Mittelwerte durch Unterstreichung gekennzeichnet. Die C–O-Bindung zeigt mit einem Abstand von 129 pm einen starken Doppelbindungsanteil, der beispielsweise jenen in Carbonsäuren, wo C–O-Bindungsängen um 136 pm charakteristisch sind, übersteigt. Doch auch der C–N-Bindungsabstand ist mit 129 pm deutlich kürzer als partielle C–N-Doppelbindungen, wie sie etwa im Pyridin (mit 135 pm) beobachtet werden. Der in Formel (1) angedeutete Ausgleich der π -Bindungsanteile in der N=C–O-Sequenz ist damit voll bestätigt. Die Bindungsabstände des tetraedrischen Bors zum Brückensauerstoff (139 pm) sind kürzer

Abb. 1. 1,5-Dichlor-3,7-bis(trifluormethyl)-4,8-diphenyl-2,6,9-trioxa-4,8-bis(2',6'-dimethylphenyl)-4,8-diaza-1,5-diborabicyclo[3,3,1]nonadien gezeichnet mit thermischen Ellipsoiden (50%), den chemisch äquivalenten Bindungslängen (gemittelt, siehe Text) und der Atombezeichnung: In den Tabellen steht die erste Ziffer für das Ringsystem (1, 4, oder 8), die zweite für die Reihenfolge im betreffenden Ring. Ringsubstituenten sind durch ' gekennzeichnet.

Tab. III. Bindungswinkel (Grad).

Cl(11)–B(11)–O(12)	107,2(2)	Cl(11)–B(11)–N(18)	110,1(2)
O(12)–B(11)–N(18)	104,6(2)	Cl(11)–B(11)–O(19)	115,9(2)
O(12)–B(11)–O(19)	110,2(2)	N(18)–B(11)–O(19)	108,3(2)
B(11)–O(12)–C(13)	121,5(2)	O(12)–C(13)–C(13')	112,7(2)
O(12)–C(13)–N(14)	123,2(2)	C(13')–C(13)–N(14)	124,1(2)
C(13)–C(13')–F(13a)	111,4(2)	C(13)–C(13')–F(13b)	112,4(3)
F(13a)–C(13')–F(13b)	107,4(2)	C(13)–C(13')–F(13c)	110,7(2)
F(13a)–C(13')–F(13c)	107,7(3)	F(13b)–C(13')–F(13c)	107,1(2)
C(13)–N(14)–B(15)	114,4(2)	C(13)–N(14)–C(41)	123,2(2)
B(15)–N(14)–C(41)	121,8(2)	N(14)–B(15)–Cl(15)	110,0(2)
N(14)–B(15)–O(16)	103,8(2)	Cl(15)–B(15)–O(16)	107,2(2)
N(14)–B(15)–O(19)	108,7(2)	Cl(15)–B(15)–O(19)	116,1(2)
O(16)–B(15)–O(19)	110,3(2)	B(15)–O(16)–C(17)	121,0(2)
O(16)–C(17)–C(17')	111,7(3)	O(16)–C(17)–N(18)	123,8(2)
C(17)–C(17)–N(18)	124,5(2)	C(17)–C(17')–F(17a)	111,4(3)
C(17)–C(17')–F(17b)	111,2(2)	F(17a)–C(17')–F(17b)	108,6(3)
C(17)–C(17')–F(17c)	112,3(3)	F(17a)–C(17')–F(17c)	107,5(3)
F(17b)–C(17')–F(17c)	105,6(3)	B(11)–N(18)–C(17)	114,1(2)
B(11)–N(18)–C(81)	122,8(2)	C(17)–N(18)–C(81)	122,2(2)
B(11)–O(19)–B(15)	110,9(2)	N(14)–C(41)–C(42)	117,5(2)
N(14)–C(41)–C(46)	118,2(2)	C(42)–C(41)–C(46)	123,9(2)
C(41)–C(42)–C(42')	123,0(2)	C(41)–C(42)–C(43)	116,9(3)
C(42')–C(42)–C(43)	120,1(2)	C(42)–C(43)–C(44)	120,5(3)
C(43)–C(44)–C(45)	120,9(3)	C(44)–C(45)–C(46)	120,8(3)
C(41)–C(46)–C(45)	116,8(2)	C(41)–C(46)–C(46')	122,7(2)
C(45)–C(46)–C(46')	120,4(3)	N(18)–C(81)–C(82)	117,8(2)
N(18)–C(81)–C(86)	118,1(2)	C(82)–C(81)–C(86)	123,9(2)
C(81)–C(82)–C(82')	123,6(2)	C(81)–C(82)–C(83)	117,0(3)
C(82')–C(82)–C(83)	119,3(3)	C(82)–C(83)–C(84)	120,4(3)
C(83)–C(84)–C(85)	121,3(3)	C(84)–C(85)–C(86)	121,0(3)
C(81)–C(86)–C(85)	116,2(3)	C(81)–C(86)–C(86')	123,1(2)
C(85)–C(86)–C(86')	120,7(3)		

als zur „C=O“-Gruppierung im Ring (155 pm). Die übrigen Bindungen des Bortetraeders sind mit B–Cl 182 pm und B–N 160 pm fast so lang wie die entsprechenden Bindungen im Trimethylamin-trichlorboran, $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{BCl}_3$ (mit B–Cl = 183,1 pm und B–N = 157,5 pm) [11].

Die Winkel Cl–B–O (Brücke) 116° und der Ringfaltungswinkel O–B–N 104° weichen von idealen Tetraederwinkeln stärker ab als in den analogen $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -Anionen [5–10].

Abb. 2. Die Faltung des 1,5-Dichlor-3,7-bis(trifluormethyl)-4,8-bis(2',6'-dimethylphenyl)-2,6,9-trioxa-4,8-diaza-1,5-diborabicyclo[3.3.1]nonadiens. Die Blickrichtung ist entlang des B1–B5-Vektors.

Abb. 3. Stellung der Benzolsubstituenten. Die Blickrichtung ist (ungefähr) parallel zu beiden Benzolringebenen.

Der Bindungswinkel B–O–B am Brückensauerstoff beträgt $110,9^\circ$ und läßt auf das Vorliegen von zwei freien Elektronenpaaren in Tetraederecken schließen, während die Winkel am Ringsauerstoff $121,3^\circ$ trigonale Konfiguration mit einem freien Elektronenpaar andeuten. Das Stickstoffatom liegt in einer planaren Anordnung vor mit einem kleinen endocyclischen Winkel von 114° und großen exocyclischen Winkeln (122°). Die aromatischen Substituenten sind ungewöhnlich stark verzerrt: $\text{C}(2)-\text{C}(1)-\text{C}(6) = 124^\circ$: Man beobachtet für N-

Abb. 4. Die Packung des 1,5-Dichlor-3,7-bis(trifluoromethyl)-4,8-bis(2',6'-dimethylphenyl)-2,6,9-trioxa-4,8-diaza-1,5-diborabicyclo[3.3.1]nonadiens in der Projektion entlang *b*. Die kürzeste intermolekulare Wechselwirkung ist durch --- dargestellt.

substituierte Benzole Werte im Bereich von $117,1^\circ$ bis $122,7^\circ$ [11], wobei im allgemeinen ein großer Winkel auf eine starke Elektronegativität des Substituenten deutet.

Der achtegliedrige Ring ist mit 104° an den Bortetraedern gefaltet, so daß das Brückensauerstoffatom und die Chlorsubstituenten *exo* stehen, und die beiden Sechsringsysteme für sich in verdrehten Halbsesselformen vorliegen (Abb. 2). Die Bindungsachsen zu den beiden aromatischen Substituenten sind fast parallel (Abb. 3).

Intermolekulare van der Waals Kontakte bestehen zwischen den $-\text{CF}_3$ -Gruppen (Abb. 4) sowie zwischen Chlor und aromatischem Wasserstoff. Die Packung der Moleküle ist derart, daß Benzolringe sowohl in Stapeln als auch in Flächen vorliegen (Abb. 4).

Für die Förderung der Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

- [1] W. Maringgele und A. Meller, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1546 (1976).
- [2] W. Maringgele und A. Meller, *Monatsh. Chem.* **108**, 1027 (1977).
- [3] W. Maringgele und A. Meller, *Monatsh. Chem.* **110**, 63 (1979).
- [4] A. Meller, W. Maringgele, K. Hennemuth und U. Sicker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **449**, 71 (1979).
- [5] H. A. Levy und G. C. Lisensky, *Acta Crystallogr.* **B 34**, 3502 (1978).
- [6] J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr.* **15**, 190 (1962).
- [7] J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr.* **B 24**, 179 (1968).
- [8] W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* **17**, 749 (1964).
- [9] M. Martinez-Ripoll, S. Martinez-Carrera und S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr.* **B 27**, 672 (1971).
- [10] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, P. Gibart, M. Robbins und R. C. Sherwood, *J. Chem. Phys.* **60**, 1899 (1974).
- [11] A. Domenicano und A. Vaciago, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 1630 (1975).