Beiträge zur Chemie des Bors, 153 [1]

Die Kristall- und Molekülstruktur eines 1.3.2-Dioxaborolan-2-yl-1.3.2-dioxaborolans

Contributions to the Chemistry of Boron, 153 [1]

The Crystal and Molecular Structure of a 1.3.2-Dioxaborolan-2-yl-1'.3'.2'-dioxaborolane

H. Nöth*

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

Z. Naturforsch. **39b**, 1463–1466 (1984); eingegangen am 16. Juli 1984

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. G. Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

X-Ray Structure

4.4.5.5-Tetramethyl-1.3.2-dioxaborolane-2-yl-4'.5'.5'-tetramethyl-1'.3'.2'-dioxaborolane

The structure of the title compound **5** has been investigated by X-ray crystallography in order to discern between two structural alternatives. **5** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$, and almost planar B–B bonded dioxaborolane rings are present in the molecule. **5** possesses a crystallographically imposed center of inversion, and approaches the point group symmetry D_{2h} .

Die Umsetzung von $B_2(NMe_2)_4$ ($Me = CH_3$) mit N,N'-Dimethylethylendiamin [2, 3] oder die Enthalogenierung von 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolidin [4] führen zu ein und derselben Verbindung, die röntgenstrukturanalytisch als das Diazaborolidin-2-yl-diazaborolidin (**1**) charakterisiert werden konnte [5]. Das Isomere **2** ist daher auszuschließen, obgleich massenspektrometrische Informationen mit Struktur **2** besser als mit **1** verträglich schienen [6]. Ein analoges Problem liegt auch bei den Produkten vor, die bei der Umsetzung von $B_2(NMe_2)_4$ mit Glykol (**3**, **4**) oder Dithioglykolen in Gegenwart von HCl entstehen [7]. Die vorliegende Mitteilung beschreibt die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Konfiguration von **5**, das aus Tetra-kis(dimethylamino)diboran(4) und Pinakol entsteht.

Kristall- und Molekülstruktur des 1.3.2-Dioxaborolan-2-yl-1'.3'.2'-dioxaborolans **5**

5 wurde aus Pentan in farblosen, blättchenartigen Einkristallen erhalten. Ein Kristall ($0,18 \times 0,5 \times 0,7$ mm) wurde unter Argon in einer Glaskapillare montiert und am automatisierten Vierkreisdiffraktometer (Syntex P3) justiert; dann wurden zunächst 10 Reflexe zentriert. Zur Bestimmung der Zellparameter dienten die Winkelpositionen von 21 automatisch zentrierten Reflexen mit $19,9^\circ < 2\theta < 31^\circ$. Die relevanten kristallographischen Daten einerseits sowie die der Datensammlung andererseits enthält Tab. I. Aus den systematischen Auslöschungen folgt die Raumgruppe $P2_1/c$ ($h0l$ mit $l = 2n$, $0k0$ mit $k = 2n$). Die E-Statistik entsprach der zentrosymmetrischen Raumgruppe.

Die Strukturlösung erfolgte nach Datenreduktion ohne Absorptionskorrektur mit direkten Methoden (SHELXTL-Programmpaket). Die beste E-Map wies die Lagen aller Nichtwasserstoff-Atome auf. Nach Verfeinerung mit isotropen und danach mit anisotropen Temperaturfaktoren waren der Differenz-Fourier-Synthese die Lagen aller H-Atome zu entnehmen. Wegen der relativ großen U_{ij} -Werte der Methyl-C-Atome führten wir die weitere Verfeinerung mit starren CH_3 -Gruppen sowie fixierten CH-Abständen und U_i -Werten bis zur Konvergenz bei $R = 0,065$ fort. Tab. II enthält die Ortskoordinaten und U_{ij} -Werte der anisotropen Temperaturparameter für die Nichtwasserstoff-Atome [8].

Die Röntgenstrukturanalyse lehrt, daß die untersuchte Diboran(4)-Verbindung ein Dioxaborolan-2-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Nöth.
0340–5087/84/1100–1463/\$ 01.00/0

Tab. I. Kristallographische Daten von **5** sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung (MoK α -Strahlung, graphit-monochromatisiert, ω -Scan).

Summenformel	C ₁₂ H ₂₄ B ₂ O ₄
Molmasse	253,93
<i>a</i> (Å)	10,423(8)
<i>b</i> (Å)	7,625(9)
<i>c</i> (Å)	10,334(2)
β (°)	110,81(12)
<i>V</i> (Å ³)	767,7(9)
<i>d_c</i> (g/cm ³)	1,10
<i>Z</i>	2
Raumgruppe	P2 ₁ /c
μ (cm ⁻¹)	0,95
<i>F</i> (000)	295,96
Meßbereich 2 θ (°)	2–45
Meßgeschwindigkeit (°/min)	2,5–29,3
Meßbreite (°)	1,2
Gemessene Reflexe	1221*
davon Kontrollreflexe	50
Anzahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe	1073
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> > 3 σ (<i>I</i>)	788
Anzahl der verfeinerten Parameter	94
<i>R</i>	0,0646
<i>R_w</i>	0,0662
<i>w</i>	0,0003

* Davon war einer zu intensiv, ein weiterer zeigte zu starke Untergrundunterschiede.

yl-dioxaborolan (**5**) und nicht das isomere kondensierte **4**-Analoge ist. Abb. 1 zeigt eine Abbildung der Molekülstruktur von **5** in ORTEP-Darstellung. Tab. III enthält ausgewählte Bindungsabstände und -winkel.

5 besitzt, kristallographisch bedingt, Zentrosymmetrie; das Inversionszentrum liegt im Mittelpunkt

der B–B-Bindungsachse. Der Dioxaborolan-Ring ist nahezu planar (Abweichungen von der Ausgleichsebene: B 0,5, O1 1,0, O2 0,3, C1 –1,1, C2 0,8 pm). Dies hat zur Folge, daß die Methylgruppen nicht auf Lücke stehen; gleiches gilt auch für die H-Atome (kürzester intramolekularer H–H-Kontakt zwischen Methylgruppe H6C–H5B 237,4 pm).

Im Vergleich mit den Ring-C-Atomen zeigen die Sauerstoff-Atome eine beachtliche Schwingungs-Anisotropie: sie bewegen sich insbesondere senkrecht zur Ringebene. Dies legt nahe, daß die Dioxaborolan-Ringe in **5** tatsächlich nicht so eben sind, wie die Gleichgewichtslage nahelegt. Da die thermischen Ellipsoide der Ring-C-Atome im Gegensatz zu denen der Methyl-C-Atome nur eine geringe Anisotropie aufweisen, kann man den *U*_{ij}-Werten entnehmen, daß diese vor allem durch eine Torsions-Schwingung der Ring-C₂CO-Gruppen hervorgerufen werden. Konsequenterweise korrigiert eine Librationsanalyse vor allem die CC-Abstände. Die librationsskorrigierten Werte finden sich in Spalte 3 der Tab. III.

Die Bor-Atome in **5** sind planar von den Nachbar-Atomen umgeben, d. h., wie zu erwarten, sind die B-Atome als sp²-hybridisiert anzusehen. Allerdings liegt ein O1–B–O2-Winkel vor, der mit 111,1° kleiner als der Idealwinkel von 120° ist. Die Bindungswinkel an den Sauerstoff-Atomen sind im Vergleich mit dem OBO-Winkel nur unwesentlich größer (im Durchschnitt 111,8°). Diese Bindungswinkel und jene an den Ring-C-Atomen (im Durchschnitt 102,7°) legen eine nicht unerhebliche Ringspannung im Dioxaborolan-System nahe.

Abb. 2 entnimmt man, daß im Gitter von **5** die Orientierung der Moleküle zueinander nicht durch B...O-Wechselwirkungen sondern durch H...O-

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Parameter des anisotropen Temperaturfaktorexponenten ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **5**. Der anisotrope Temperaturfaktorexponent ist definiert durch $-2\pi(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)$. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
B	41(2)	51(2)	45(2)	– 1(2)	14(2)	4(2)	4353(3)	10013(5)	4209(3)
O(1)	74(2)	138(3)	62(2)	46(2)	–18(1)	–53(2)	3229(2)	9043(4)	3881(2)
O(2)	74(2)	136(3)	59(1)	34(2)	–12(1)	–55(2)	4337(2)	11012(4)	3157(2)
C(1)	41(2)	58(2)	44(2)	2(2)	8(1)	– 1(2)	2343(3)	9321(4)	2473(3)
C(2)	46(2)	57(2)	40(2)	4(2)	8(1)	1(2)	3112(3)	10748(4)	1959(3)
C(3)	72(3)	94(3)	147(4)	– 1(3)	65(3)	– 3(2)	975(4)	9894(6)	2534(5)
C(4)	113(3)	62(3)	151(4)	–28(3)	67(3)	–25(3)	2179(5)	7595(5)	1725(5)
C(5)	120(4)	60(3)	153(4)	31(3)	69(3)	16(3)	2415(5)	12507(5)	1628(5)
C(6)	146(4)	97(3)	98(3)	1(3)	86(3)	– 6(3)	3568(5)	10201(6)	783(4)

Tab. III. Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in °) (Standardabweichungen in Klammern) sowie librationsskorrigierte Werte.

B–B'	171,1(6)	171,6	
B–O1	132,4(4)	132,8	
B–O2	132,3(5)	132,9	
C1–O1	143,5(3)	144,2	
C2–O2	144,2(3)	144,5	
C1–C2	155,3(5)	156,2	
C1–C3	151,5(6)	152,6	
C1–C4	150,5(5)	151,3	
C2–C5	150,6(5)	151,1	
C2–C6	151,2(6)	151,7	
O1–B–O2	111,1(2)	C2–C1–C3	114,8(3)
O1–B–B'	124,3(4)	C2–C1–C4	114,5(3)
O2–B–B'	124,6(4)	C3–C1–C4	109,7(3)
B–O1–C1	111,6(3)	O2–C2–C1	102,2(2)
B–O2–C2	112,0(3)	O2–C2–C5	106,2(3)
O1–C1–C2	103,1(2)	O2–C2–C6	107,1(3)
O1–C1–C3	106,1(3)	C1–C2–C5	115,8(3)
O1–C1–C4	107,8(3)	C1–C2–C6	115,4(3)
		C5–C2–C6	109,1(3)

Abb. 1. Molekülstruktur von **5** in ORTEP-Darstellung.

Abb. 2. Packung der **5**-Moleküle in der Elementarzelle.

Kontakte (H4C–O2 282,2, H6B–O2 284,5 pm) bestimmt sind.

Diskussion

Die Molekülstruktur von **5** belegt, daß bei ihrer Synthese aus $B_2(NMe_2)_4$, Pinakol und HCl nicht das kondensierte Ringsystem **4** entsteht. Auch für das einfache Dioxaborolan-2-yl-dioxaborolan dürfte diese Struktur (**3**) vorliegen und nicht, wie aufgrund von kernresonanzspektroskopischen [7] und massenspektrometrischen Daten [6] angenommen wurde, das Isomere **4**.

Daß die untersuchte Verbindung Struktur **5** besitzt, schlossen wir bereits aus der Lage seines ^{11}B -NMR-Signals ($\delta^{11}B$ 33 ppm) und seines ^{17}O -NMR-Signals ($\delta^{17}O$ 161 ppm) [9]. Die ^{17}O -Atome in Sechsringsystemen, etwa in 1,3,2-Dioxaborinanen mit einer B–O–CMe₂-Atomfolge, sind nämlich deutlich besser als im Fünfring abgeschirmt [10]. Die Beobachtung, daß bei der massenspektrometrischen Fragmentierung von **3** praktisch kein Dioxaborolanyl-Kation-Fragment entsteht, während ein $(RO)_2B^+$ -Ion mit sehr hoher Intensität im Massenspektrum von $B_2(OR)_4$ auftritt [6], ist leicht dadurch zu erklären, daß nur das Dialkoxybor-Kation **6** eine gute Resonanzstabilisierung erfahren kann, d. h. zwei unbesetzte *p*-Orbitale des Bors in die Bindung mit einbezieht, während bei **7** am Bor-Atom formal nur ein Elektronensextett vorliegt und damit keine optimale Stabilisierung erfolgt.

5 kommt nahezu die Punktsymmetrie D_{2h} zu. Neben B_2F_4 [11] und B_2Cl_4 [12] besitzt es im festen Zustand eine (fast) planare B_2X_4 -Struktur, im Gegensatz zu **1**, dessen Diazaborolidin-Ringe um 61,6 bzw. 56,8° gegeneinander verdreht sind [5], da die N-Methylgruppen aus sterischen Gründen keine Planarität zulassen.

Die B–B-Bindung in **5** ist etwas länger als in **1** und B_2F_4 [11], aber kürzer als in B_2Cl_4 [12]. Somit zeichnet sich eine Substituentenabhängigkeit ab, die für B_2X_4 -Verbindungen mit $X = F > N > O > Cl$ zunimmt und möglicherweise darauf hinweist, daß mit Abnahme der BX-Bindungsordnung der B–B-Abstand zunimmt. Allerdings sind die XBX-Bindungs-

winkel in den vier zum Vergleich herangezogenen Diboran(4)-Derivaten ungleich (CIBCl 120,5°, FBF 115°, NBN 106,6°, OBO 111,1°), so daß in der B–B-Bindung unterschiedliche *p*-Anteile in der Bindung vorliegen sollten.

Die BO-Abstände in **5** sind gleich, im Vergleich mit anderen BO-Abständen vom Dialkoxyboran-Typ aber relativ kurz. Es ist jedoch bekannt, daß BO-Abstände zu dreifach koordiniertem Bor beachtlich variieren können, wenngleich die meisten Abstände um 136 ± 2 pm liegen. Für Dioxaborolan-Systeme, wie sie in Kondensationsprodukten von Phenylborsäure mit Zuckern vorliegen, wurden Abstände von 137,6(6) [13], 139,4(3) [14] und 136,7 pm [15] röntgenographisch bestimmt. Für Dioxaborolan ergab die Strukturbestimmung mit Mikrowellen einen BO-Abstand von 136,8(10) pm [16]. Der vergleichsweise kurze BO-Abstand in **5** könnte somit auf einen größeren BO- π -Bindungscharakter hinweisen, was mit dem $\delta^{17}\text{O}$ -Wert übereinstimmen würde.

Unter Berücksichtigung der erheblichen thermischen Anisotropie für die O-Atome könnte der tatsächliche Abstand bei Vorliegen eines stärker von der Planarität abweichenden Dioxaborolan-Ringes zu einem etwas größeren BO-Abstand führen. Erwähnt sei schließlich, daß die durchschnittliche BO-Bindungslänge in Tris(benzodioxaborolan-2-yl)-amin, dessen Dioxaborolan-System planar ist, 138,1 pm beträgt [17].

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung verdeutlicht, daß Verbindungen vom Typ **1** und **3** offensichtlich thermodynamisch stabiler als **2** und **4** sind. Verbindungen, in denen die Dibor-Einheit als Teil

eines sechsgliedrigen Ringsystems auftritt (in Analogie zu **2** und **4**), können jedoch als kinetisch kontrollierte Produkte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden [18]. Hierüber berichten wir an anderer Stelle.

Experimenteller Teil

Zur Röntgenstrukturanalyse stand ein SYNTAX-P3-Vierkreisdiffraktometer zur Verfügung. NMR-Spektren wurden mit einem JEOL-FX-90-Gerät registriert.

4.4.5.5-Tetramethyl-1.3.2-dioxaborolan-1-yl-4'.4'.5'.5'-tetramethyl-1'.3'.2'-dioxaborolan (**5**)

Unter N₂ tropfte man zu einer Lösung von B₂(NMe₂)₄ (19,8 g, 100 mmol) in 200 ml Benzol unter Rühren Pinakol (23,6 g, 200 mmol) in 150 ml Benzol. Zu dieser Lösung fügte man sodann 150 ml einer 2,7 M etherischen HCl-Lösung. Nach 4-stdg. Rühren wurde das Unlösliche abgefrittet, das Benzol aus dem Filtrat i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 18,0 g (71%), Schmp. 138 °C.

NMR-Daten (in CDCl₃):

$\delta^1\text{H}$: 1,036 ppm,
 $\delta^{13}\text{C}$: 82,87 ppm, $\underline{\text{C}}$, 24,51 $\underline{\text{CH}_3}$, $^1\text{J}(\text{CH})$ 127 ± 1 Hz,
 $\delta^{11}\text{B}$: 30,4 ppm, $h(1/2) = 445$ Hz.

C₁₂H₂₄B₂O₄ (253,93)

Ber. C 56,76 H 9,53,
 Gef. C 56,20 H 9,49.

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft. Frau R. Wagner gilt Dank für Mithilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

- [1] 152. Mitteil. W. Jackstieß, H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber., im Druck.
- [2] H. Nöth, P. Fritz und W. Meister, Angew. Chem. **73**, 762 (1961).
- [3] H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **324**, 129 (1963).
- [4] M. P. Brown, A. E. Dann, D. W. Hunt und H. B. Silver, J. Chem. Soc. **1962**, 4648.
- [5] H. Fußstetter, J. C. Huffman, H. Nöth und R. Schaeffer, Z. Naturforsch. **31b**, 1441 (1976).
- [6] G. L. Brubaker und S. G. Shore, Inorg. Chem. **8**, 2804 (1969).
- [7] G. N. Welch und S. G. Shore, Inorg. Chem. **7**, 225 (1968).
- [8] Positionen der H-Atome sowie weitere Angaben zur Röntgenstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik in 7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats unter CSD 50974 abzurufen.
- [9] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **113**, 333 (1980).
- [10] B. Wrackmeyer und R. Köster, Chem. Ber. **115**, 2022 (1982).
- [11] L. Trefonas und W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. **28**, 54 (1958).
- [12] M. Atoji, P. J. Wheatley und W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. **27**, 196 (1957).
- [13] S. J. Rettig und J. Trotter, Can. J. Chem. **55**, 3071 (1977).
- [14] F. Zettler, H. D. Hausen und H. Hess, Acta Crystallogr. **B 30**, 1876 (1974).
- [15] A. Gupta, A. Kiefel, G. Will und G. Wulff, Acta Crystallogr. **B 33**, 637 (1977).
- [16] J. H. Hand und R. H. Schwendemann, J. Chem. Phys. **45**, 3349 (1966).
- [17] G. J. Bullen und P. R. Mallinson, J. Chem. Soc. **A 1970**, 2213.
- [18] H. Nöth und H. Pommerening, unveröffentlichte Versuche; vgl. H. Pommerening, Dissertation, Univ. München 1980.