

Darstellung und Schwingungsspektren des dimeren (Isopropyliden-amino)dimethylborans, -alans und -gallans

Frank Weller und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn,
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

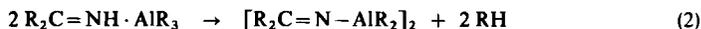
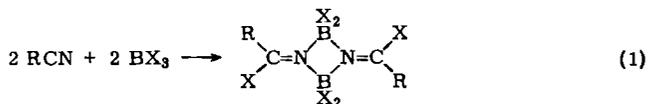
Eingegangen am 11. Februar 1977

N-Chlor-2-propanimin (1) reagiert mit den Trimethylverbindungen von Bor, Aluminium und Gallium unter Bildung der dimeren (Isopropylidenamino)dimethyl-Derivate $[\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{MMe}_2]_2$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) (2–4), die nach den Schwingungsspektren zentrosymmetrische M_2N_2 -Vierringe (Symmetrie D_{2h}) bilden. Das Schwingungsspektrum von 1 wird ebenfalls mitgeteilt.

Preparation and Vibrational Spectra of Dimeric (Isopropylidenamino)dimethylborane, -alane, and -gallane

N-Chloro-2-propanimine (1) reacts with trimethylboron, -aluminium, and -gallium to form the dimeric imino compounds $[\text{Me}_2\text{C}=\text{N}-\text{MMe}_2]_2$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) (2–4), which, according to the vibrational spectra, occur as M_2N_2 four-rings of the point group D_{2h} . Also, the vibrational spectrum of 1 is reported.

Unter den verschiedenen Verfahren zur Darstellung der meist dimeren (Alkylidenamino)borane (auch Iminoborane genannt) steht die 1,2-Addition von Borhalogeniden und Bororganyle an Nitrile im Vordergrund¹⁾ (Gl. 1). Eine weitere Möglichkeit zu ihrer Herstellung besteht in der Thermolyse von Addukten der Bororganyle an Ketimine, die auch einen Zugang für Iminoalane darstellt^{2–4)} (Gl. 2).



Das Iminoalane mit $\text{R} = \text{Methyl}$ (3) entsteht auch bei der Thermolyse von $\text{K}[\text{Me}_3\text{AlSCN}]$; die Kristallstrukturbestimmung erwies 3 als dimeres, zentrosymmetrisches Molekül⁵⁾. Demgegenüber wurden Iminogallane bislang nicht beschrieben.

¹⁾ A. Meller und W. Maringgele, Monatsh. Chem. 99, 1909 (1968); J. Chatt, R. L. Richards und D. J. Newman, J. Chem. Soc. A 1968, 126; A. Meller und A. Ossko, Monatsh. Chem. 100, 1187 (1969).

²⁾ J. Pattison und K. Wade, J. Chem. Soc. A 1967, 1098.

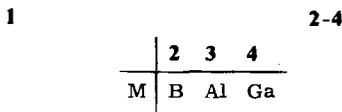
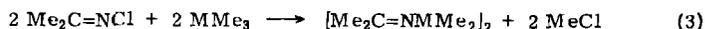
³⁾ K. Wade und B. K. Wyatt, J. Chem. Soc. A 1967, 1339.

⁴⁾ R. Snaith, K. Wade und B. K. Wyatt, J. Chem. Soc. A 1970, 380.

⁵⁾ J. L. Atwood und S. K. Seale, J. Organomet. Chem. 114, 107 (1976).

1. Darstellung und Eigenschaften der Komplexe 2–4

Bei der Fortführung unserer Arbeit über Substitutionen verschiedener N–Cl-Verbindungen⁶⁾ fanden wir in den neuerdings leicht zugänglichen *N*-Chloroetiminen⁷⁾ ausgezeichnete Startsubstanzen zur Darstellung von Organylelementketiminen, die einen vermutlich allgemeinen und bequemen Zugang zu diesen Verbindungen eröffnen. Die Umsetzungen vollziehen sich gemäß (3) in Cyclohexan (2) bzw. Toluol (3, 4) mit guten Ausbeuten.



2–4 bilden farblose Kristalle, die kongruent schmelzen, bei 40°C/10⁻⁴ Torr sublimiert werden können und mit Ausnahme von 2 hygroskopisch und sauerstoffempfindlich sind. Kryoskopische Molmassebestimmungen in Benzol ergeben für 2–4 dimere Strukturen. Die Massenspektren sind hiermit in Übereinstimmung. Während bei Anwendung der Feldionen-Massenspektroskopie fast ausschließlich die um eine CH₃-Gruppe ärmeren Molekülonen beobachtet werden (nur bei 3 tritt mit geringer Intensität auch der dimere Molekülonenpeak auf), findet man bei Anregung durch Elektronenstoß Serien von Bruchstücken, die durch Abspaltung von CH₃-, N=C(CH₃)₂- und C(CH₃)₂-Fragmenten entstehen können. In Tab. 1 sind die Massenfragmente von 4 zusammengestellt, da die Zuordnung der Molekülfragmente wegen der günstigen Isotopenverhältnisse ⁶⁹Ga/⁷¹Ga unproblematisch ist. Auffällig ist der relativ hohe Anteil dimerer Bruchstücke, der auf eine erstaunliche Stabilität des Ga₂N₂-Vierrings hinweist. Die Massenspektren von 2 und 3 zeigen im Prinzip dieselbe Charakteristik wie das Beispiel 4.

Tab. 1. Wichtigste Massenfragmente von 4 bei Elektronenstoßanregung (70 eV). Es sind alle Massen mit > 1% relativer Häufigkeit aufgeführt

m/e (%) ^{a)} Zuordnung	m/e (%) ^{a)} Zuordnung
27 (4) Al ⁺ (?)	199 (11) Me ₂ GaN ₂ GaMe ⁺
69 (23) ⁶⁹ Ga ⁺	210 (5) Ga ₂ NN=CMe ₂ ⁺
70 (4)	226 (2) MeGaN=CMe ₂ Ga ⁺
71 (15) ⁷¹ Ga ⁺	240 (70) Me ₂ Ga ₂ NN=CMe ₂ ⁺
101 (23) Me ₂ Ga ⁺	241 (4) Me ₂ Ga ₂ HNN=CMe ₂ ⁺
112 (5) MeGaNC ⁺	256 (14) Me ₄ Ga ₂ N=CMe ₂ ⁺
125 (1) Me ₂ GaNC ⁺	297 (100) Me ₃ Ga ₂ (N=CMe ₂) ₂ ⁺
142 (19) MeGaN=CMe ₂ ⁺	298 (10) Me ₃ Ga ₂ H(N=CMe ₂) ₂ ⁺
169 (4) MeGaNGa ⁺	

^{a)} Relative Häufigkeit, bezogen auf m/e = 297.

⁶⁾ K. Dehnicke, *Chimia* **27**, 309 (1973).

⁷⁾ Bayer A. G., (Erf. K.-W. Eichenhofer und R. Schliebs), D. O. S. 2338 762 (20. Feb. 1975) [*Chem. Abstr.* **82**, 170 332 v (1975)].

ist durch Fermi-Resonanz mit der 1. Oberschwingung der symmetrischen CC_2 -Valenzschwingung bei 817 cm^{-1} in ein Dublett gespalten. Die $N-Cl$ -Valenzschwingung läßt sich in der starken Bande bei 700 cm^{-1} erkennen, die ebenso wie die $CINC$ -Deformation bei 375 cm^{-1} nach Substitution verschwindet. Die Valenzschwingung nimmt im Vergleich zu zahlreichen $N-Cl$ -Verbindungen¹¹⁾ eine normale Lage ein. Erwähnt seien CIN_3 (719 cm^{-1})¹²⁾ und $F_2C=NCl$ (771 cm^{-1})¹³⁾. Insgesamt steht das Schwingungsspektrum mit der Molekülsymmetrie C_s für 1 in Einklang, da praktisch alle Banden in beiden spektroskopischen Effekten auftreten. Die Ausnahme einer im Raman-Spektrum nicht beobachtbaren IR-Absorption bei 1075 cm^{-1} dürfte ihre Ursache in Fermi-Resonanz mit der Kombinationsschwingung $695 + 370\text{ cm}^{-1}$ haben, die Veranlassung zu der als Dublett auftretenden antisymmetrischen CC_2 -Valenzschwingung bei $1055/1075\text{ cm}^{-1}$ gibt.

Tab. 2. Schwingungsspektrum von $(CH_3)_2C=NCl$ (I) (Symmetrie C_s)

IR		Raman		$\delta^b)$	Zuordnung	(Rasse)
cm^{-1}	Int. ^{a)}	cm^{-1}	Int.			
2998	m	2995	ss	dp	νCH_3	(A'')
2955	m	2950	st	p	νCH_3	(A')
2915	m				νCH_3	(A'')
1630	m	1640	ss	p	$\nu C=N$	(A')
1612	st	1620	s	p		
1430	sst	1440	s	dp	$\delta_{as}CH_3$	(A'')
1365	sst	1375	s	p	δ_sCH_3	(A')
1265	ss					
1235	st	1241	ss	dp	ρCH_3	(A'')
1075	m				$\nu_{as}CC_2$	(A')
1055	st	1060	ss	dp		
960	s				$695 + 280$	
817	st	821	m	p	ν_sCC_2	(A')
738	m-s				2×370	
695	sst	700	st	p*	$\nu N-Cl$	(A')
468	st	470	sst	p*	δCC_2	(A')
370	st	375	st	p*	$\delta CINC$	(A')
		280	m	p*	ωCC_2	(A')

^{a)} sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br. = breit, Sch = Schulter.

^{b)} p = polarisiert, p* = teilweise polarisiert, dp = depolarisiert.

2.2. Schwingungsspektren der Ketimine 2-4

Um die Strukturverhältnisse zu klären und da zum ersten Mal eine geschlossene Reihe dimerer Ketimine von Bor, Aluminium und Gallium mit der jeweils selben Ligandensorte vorliegt, haben wir die Schwingungsspektren näher untersucht. Tab. 3 enthält die Meßergebnisse mit den Zuordnungsvorschlägen.

Die Schwingungen der CH_3 -Gruppen sowie der peripheren Baugruppen CC_2 sind wegen ihres nur sehr geringen Kopplungsgrades miteinander für die Klärung der Strukturverhält-

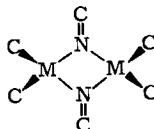
¹¹⁾ K. Höhne, J. Jander, K. Knuth und D. Schlegel, Z. Anorg. Allg. Chem. **386**, 316 (1971).

¹²⁾ D. E. Milligan und M. E. Jacox, J. Chem. Phys. **40**, 2416 (1969).

¹³⁾ R. P. Hirschmann, H. L. Simon und D. E. Young, Spectrochim. Acta, Part A **27**, 421 (1971).

nisse ohne Bedeutung. Sie koinzidieren daher trotz der Zentrosymmetrie der Moleküle in den IR- und Raman-Spektren. Die Bandenmaxima dieser Schwingungen sind zudem nur geringfügig gegenüber den Ergebnissen der Spektren von **1** (s. 2.1.) bzw. den terminalen Baugruppen $M(CH_3)_2$ ($M = B, Al, Ga$) vergleichbarer Verbindungen verschoben, womit zugleich ihre Zuordnungen problemlos sind. Zum spektroskopischen Vergleich dienten insbesondere für **2** die Schwingungsspektren von Me_2BBr ¹⁴⁾ und Me_2BCl ¹⁵⁾, für **3** bzw. **4** die Spektren der dimeren Dimethylmetallchloride¹⁶⁾. Beim Vergleich der dreifach koordinierten Borverbindungen mit **2** macht sich der Wechsel der Koordinationszahl in einer entsprechend langwelligen Verschiebung vergleichbarer Schwingungen bemerkbar.

Bei Planarität der Vierringe, wie sie für **3** kristallographisch gesichert ist⁵⁾ und inzwischen auch für die Galliumverbindung **4** ermittelt wurde¹⁷⁾, entsprechen die skizzierten Gerüst-atome, für die Kopplung der Schwingungen anzunehmen ist, der Symmetrie D_{2h} . Dies



erfordert 12 Schwingungen im Raman-Effekt ($5 A_g, 2 B_{1g}, 3 B_{2g}, 2 B_{3g}$) und 11 Absorptionen im IR-Spektrum ($3 B_{1u}, 4 B_{2u}, 4 B_{3u}$), während die MC_2 -twisting-Schwingung der Rasse A_u in keinem der beiden Effekte erlaubt ist. Die Ergebnisse der Schwingungsspektren von **2–4** bestätigen sowohl nach der Anzahl der beobachtbaren Banden als auch nach dem Alternativverbot, daß die Zuordnungen unter Zugrundelegen der Symmetrie D_{2h} erfolgen können (Tab. 3).

Als sehr charakteristisch können die $C=N$ -Valenzschwingungen gelten, die jeweils als Gleichtakt- (A_g) und als Gegentaktsschwingungen (B_{2u}) zu beobachten sind. Ihre gemittelten Bandenmaxima sind für **3** und **4** mit 1675 cm^{-1} gleich, für die Borverbindung **2** liegt dieser Wert, vermutlich als Folge spürbar veränderter Kopplungsverhältnisse, bei 1703 cm^{-1} . Von Interesse ist das zweifache Auftreten von $\nu C=N$ im IR-Spektrum von **2**, was nicht mit der Symmetrie D_{2h} in Übereinstimmung zu stehen scheint. Die Erklärung für diesen Effekt ist im Vorliegen von Fermi-Resonanz zu suchen, bedingt durch die Kombinationsschwingung $868\text{ cm}^{-1} + 808\text{ cm}^{-1}$. Eine in diesem Bereich bei **4** auftretende Schulter bei 1650 cm^{-1} neben der starken $C=N$ -Valenzschwingungsbande bei 1670 cm^{-1} kann dagegen zur Zeit nicht erklärt werden.

Während die Zuordnung der Spektren bezüglich der MC_2 - und der CC_2 -Valenzschwingungen unproblematisch ist, bereitet die Festlegung charakteristischer M_2N_2 -Ringschwingungen gewisse Schwierigkeiten, die zum Teil durch das Fehlen geeigneter spektroskopischer Vergleiche bedingt sind. Jedoch erscheint die getroffene Zuordnung zu den beiden M_2N_2 -Ringvalenzschwingungen der Rassen A_g (Raman) und B_{3u} (IR) mit den Bandenpaaren $1045/1035$ (**2**), $475/469$ (**3**) und $467/438\text{ cm}^{-1}$ (**4**) plausibel.

Herrn Dr. R. Schliebs, Bayer AG, Leverkusen, sind wir für wertvolle Diskussionen dankbar. Dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Hilfe.

¹⁴⁾ W. Schabacher und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **294**, 183 (1958).

¹⁵⁾ H. J. Becher, Z. Anorg. Allg. Chem. **271**, 243 (1953).

¹⁶⁾ J. Weidlein, J. Organomet. Chem. **17**, 213 (1969).

¹⁷⁾ F. Zettler und H. Hess, Chem. Ber. **110**, 3943 (1977), nachstehend.

Tab. 3. Schwingungsspektren von dimerem (Isopropylidenamino)dimethylboran (2), -alan (3) und -gallan (4)

[(CH ₃) ₂ B-N=C(CH ₃) ₂] ₂ 2		[(CH ₃) ₂ Al-N=C(CH ₃) ₂] ₂ 3		[(CH ₃) ₂ Ga-N=C(CH ₃) ₂] ₂ 4		Zuordnung (Rasse) [Erläuterungen]
IR cm ⁻¹	Raman cm ⁻¹	IR cm ⁻¹	Raman cm ⁻¹	IR cm ⁻¹	Raman cm ⁻¹	
Int.	Int.	Int.	Int.	Int.	Int.	
3020	3038		2970		2970	ss
2940	2950		2940		2935	st
2905	2920		2905		2890	s
2835	2855		2835			s
	1736					ss
	1727		1690		1690	m
1720						sch
1695						st
1661		1660		1670	ss	
1440				1650	Sch	
1428	1438		1445		1445	m
						br.
	1385					s
1372	1379		1372		1370	s
1296	1295		1236		1228	m
	1287			1227		m
		1235				m
1170						s
1261						st
1135	1130		1196		1202	s
1112		1187	1187		1195	st
				1197		m
1088	1082	1090	1095		1090	Sch
1078	1072	1078	1080		1080	ss
	1055			1075		ss
	1045					ss
1035						st

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreitem Stickstoff ausgeführt; die verwendeten Glasgeräte und Lösungsmittel wurden entsprechend behandelt.

Trimethylaluminium wurde von der Ventron Corporation bezogen; die Trimethylverbindungen von Bor¹⁸⁾ und Gallium¹⁹⁾ wurden nach gängigen Verfahren dargestellt. Zur Präparation des *N*-Chlor-2-propanimins (**1**) griffen wir auf ein von der Firma Bayer entwickeltes Verfahren zurück⁷⁾.

Die Schwingungsspektren wurden auf Geräten der Firmen Perkin-Elmer, Modell 457 (IR, 250–4000 cm⁻¹, CsI-Fenster, Nujol-Verreibungen), und Cary, Typ 83 (Raman, Laser-Anregung 5145 Å), vermessen. Für die Massenspektren stand ein Gerät Varian MAT 711 zur Verfügung, und die Kernresonanzspektren wurden auf Spektrographen der Firma Varian, Typ HA 100 (¹³B) und T 60 (¹H), registriert.

(*Isopropylidenamino*)dimethylboran (**2**): 2.01 g (21.96 mmol) **1** werden mit 3.52 g (62.96 mmol) Trimethylbor in 10 ml Cyclohexan im geschlossenen Gefäß 12 h auf 55°C erhitzt. Überschüssiges Trimethylbor wird abkondensiert, das Cyclohexan bei 0°C i. Vak. abgezogen. Aus dem Rückstand wird **1** bei 10⁻² Torr von 40° auf 0°C sublimiert. Ausb. 0.51 g (2.64 mmol = 24%). Schmp. 122°C. – ¹H-NMR (Benzol): δ = +0.36 (s, B–CH₃), –0.88 (s, C–CH₃).

C₁₀H₂₄B₂N₂ (193.6) Ber. C 61.93 H 12.47 N 14.45

Gef. C 62.30 H 12.90 N 14.55 Molmasse 190 (kryoskop. in Benzol)

(*Isopropylidenamino*)dimethylalan (**3**): 3.37 g (36.81 mmol) **1** in 10 ml Toluol werden langsam unter Eiskühlung zu 2.76 g (38.30 mmol) Trimethylaluminium getropft. Man läßt auf Raumtemp. kommen, zieht das Toluol i. Vak. ab und sublimiert **3** bei 10⁻² Torr von 40° auf 0°C. Ein sehr reines Produkt wird durch wiederholte Sublimation erhalten. Ausb. 3.68 g (16.3 mmol = 88.5%). Schmp. 97°C. – ¹H-NMR (Benzol): δ = +1.05 (s, Al–CH₃), –1.00 (s, C–CH₃).

C₁₀H₂₄Al₂N₂ (226.0) Ber. C 53.08 H 10.69 Al 23.85 N 12.38

Gef. C 51.95 H 10.70 Al 23.86 N 11.96

Molmasse 221 (kryoskop. in Benzol)

(*Isopropylidenamino*)dimethylgallan (**4**): Zu einer Lösung von 3.23 g (28.13 mmol) GaMe₃ in 10 ml Toluol wird eine Lösung von 2.57 g (28.07 mmol) **1** in 5 ml Toluol getropft. Man läßt 6 h bei Raumtemp. rühren, zieht das Lösungsmittel ab und sublimiert wie oben. Ausb. 2.48 g (7.96 mmol = 56.8%) **4**. Schmp. 94°C. – ¹H-NMR (Benzol): δ = +0.70 (s, Ga–CH₃), –0.94 (s, C–CH₃).

C₁₀H₂₄Ga₂N₂ (311.4) Ber. C 38.53 H 7.76 Ga 44.73 N 8.98

Gef. C 38.75 H 7.92 Ga 43.82 N 9.02

Molmasse 299 (kryoskop. in Benzol)

¹⁸⁾ E. Wiberg und W. Ruschmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 1583 (1937).

¹⁹⁾ G. E. Coates, J. Chem. Soc. **1951**, 2003.