

Beiträge zur Chemie des Bors, CVI¹⁾

Quecksilber-(dimethylboryl)methylamide

Hermann Fußstetter und Heinrich Nöth*

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

Eingegangen am 18. Mai 1979

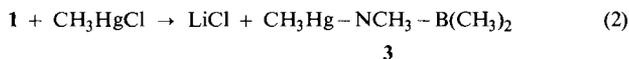
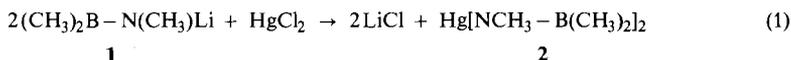
Contributions to the Chemistry of Boron, CVI¹⁾

Mercury (Dimethylboryl)methylamides

The volatile compounds $\text{Hg}[\text{NCH}_3 - \text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ and $\text{CH}_3\text{Hg} - \text{NCH}_3 - \text{B}(\text{CH}_3)_2$ have been prepared. They are stable up to 80 °C and show no association in solution or the gaseous phase either through Hg – N or B – N coordinative bonding.

Die hohe Affinität des Quecksilbers zu Stickstoff bedingt, daß sich Quecksilberhalogenide selbst an die relativ wenig basischen Aminborane addieren²⁾. Quecksilberamide, die sich leicht bilden, assoziieren über Hg – N-Bindungen³⁾, es sei denn, daß sehr sperrige Gruppen diese Assoziation unterbinden: als Beispiel sei $\text{Hg}[\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2]_2$ mit linearem NHgN -Gerüst genannt⁴⁾. Bei den bisher unbekanntenen Quecksilber-borylamiden könnte eine Assoziation auch über BN-Bindungen erfolgen, und außerdem ist nicht auszuschließen, daß diese sich sehr leicht entweder unter Boran-Abspaltung oder Borazin-Eliminierung zersetzen, entsprechend dem Zersetzungsfall von $\text{E}(\text{NR} - \text{BR}_2)_n$ ⁵⁾ bzw. $\text{LiNCH}_3 - \text{B}(\text{CH}_3)_2$ ⁶⁾.

Lithium-(dimethylboryl)methylamid (**1**) reagiert mit HgCl_2 bzw. CH_3HgCl quantitativ nach (1) bzw. (2); **2** wurde in 47proz., **3** in 33proz. Ausbeute isoliert. Von den beiden luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Quecksilber-borylamiden ist **2** lichtempfindlich. Beide Verbindungen zeichnen sich wie $\text{Hg}[\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2]_2$ durch relativ hohe Flüchtigkeit aus. Dieses Indiz auf ihren monomeren Charakter bestätigen NMR- und Massenspektren.



2 zeigt im Gegensatz zu $\text{Sn}[\text{NCH}_3 - \text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ bzw. $\text{Sn}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3 - \text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ ⁷⁾ keine Neigung zur $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -Abspaltung, die intramolekular wegen der mutmaßlich $\text{Hg}[\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2]_2$ -analogen Struktur nicht vorstellbar ist, aber offenbar auch intermolekular nicht erfolgt. Bis 80 °C beobachtet man weder bei **2** noch bei **3** die Bildung von $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{BNCH}_3$.

Die Tabelle enthält die gemessenen NMR-Daten. Aus diesen geht hervor, daß die Borkerne in **2** und **3** nur wenig schwächer abgeschirmt sind als in $(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{NHCH}_3$; außerdem beeinflusst THF $\delta^{11}\text{B}$ kaum; es addiert somit nicht an das Bor. Da die ^1H -NMR-Daten von **2** in THF/Pentan- bzw. Pentanlösung sich kaum unterscheiden, wird THF auch nicht an das Quecksilberatom von **2** angelagert. Im Vergleich mit den $\delta^1\text{H}$ -Daten von $(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{NHCH}_3$ erfahren die ^1H -NMR-Signale

von **2** und **3** eine signifikante Tieffeldverschiebung. In Benzollösung spaltet das noch weiter tieffeldverschobene $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Signal in zwei Signale auf, zeigt damit gehinderte Rotation um die **BN**-Bindung an. In **3** findet man diese Aufspaltung auch in der reinen, flüssigen Substanz und in THF-Lösung. Offenbar liegt eine etwas unterschiedliche Geometrie am Stickstoff in **2** und **3** vor, wie man den unterschiedlichen $^3J(^{199}\text{HgNCH})$ -Werten entnehmen kann. Jedoch muß die Rotation um die $\text{Hg}-\text{N}$ -Achse frei sein, da nur drei ^1H -NMR-Signale für **2** beobachtbar sind.

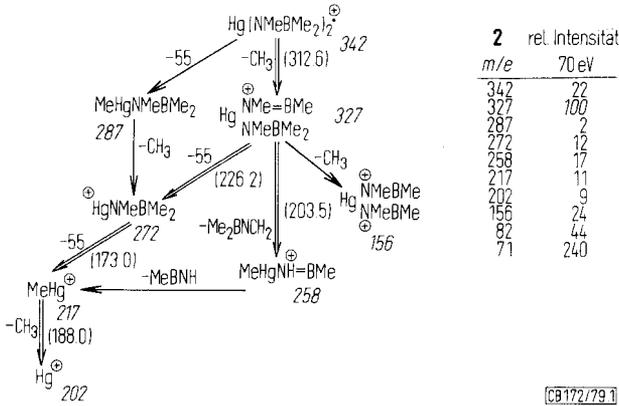


Abb. 1. Massenspektrometrische Fragmentierung von **2***)

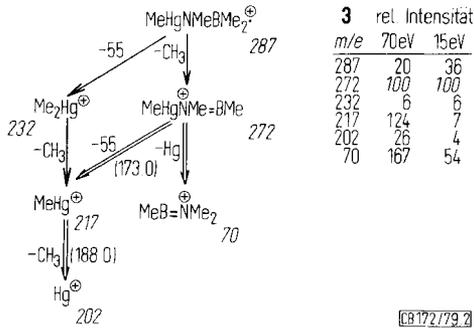


Abb. 2. Massenspektrometrische Fragmentierung von **3***)

In den Massenspektren von **2** und **3**, deren Fragmentierungsschemata in Abb. 1 und 2 angegeben sind, findet man neben dem Molekülion die $\text{M}-\text{CH}_3^+$ -Ionen als Basispeak. Man könnte daher annehmen, daß in beiden Fällen eine CH_3 -Gruppe vom Bor abgelöst wird. Jedoch zerfällt das $\text{M}-\text{CH}_3^+$ -Ion von **3** sowohl unter Borazin-Abspaltung als auch unter Hg -Eliminierung, die nur unter CH_3 -Gruppenwanderung erfolgen kann. Es könnte daher sein, daß von M^+ nicht nur die $\text{B}-\text{C}$ - sondern auch die $\text{Hg}-\text{C}$ -Bindung gelöst wird. Dann könnte die Hg -Abspaltung auch ohne CH_3 -Wanderung erfolgen. Da die Methylierung am Quecksilber bei der Fragmentierung von **2** im

*) Isotopenbereinigt für ^{202}Hg , ^{11}B , ^{12}C , ^{14}N und ^1H , doppelt gepfeilte Übergänge sind durch metastabile Ionen gesichert, deren *m/e*-Werte in Klammern beigefügt sind.

Tab.: NMR-Daten der Quecksilber-borylamide **2** und **3** (δ -Werte), Standards: iTMS, eBF₃ · O(C₂H₅)₂

	CH ₃ B	$\delta^1\text{H}$ CH ₃ N	CH ₃ Hg	$\delta^{11}\text{B}$	Lösungs- mittel
2 ^{a)}	0.32 br.	3.06		47.0	THF/Pentan
	0.35 br.	3.07		47.5	Pentan
	0.52	2.80		46.0	Benzol
	0.45				
3 ^{b)}	0.33	3.05	0.65	47.2	–
	0.27				
	0.27	3.00	0.61	47.0	THF
	0.23				
(CH ₃) ₂ B–NHCH ₃	0.18	2.65		45.7	Ether

a) $^3J(^{199}\text{HgNCH}) = 58$ Hz. – b) $^3J(^{199}\text{HgNCH}) = 37.5$ Hz, $^2J(^{199}\text{HgCH}) = 74$ Hz.

Schritt $m/e = 272 \rightarrow 217$ durch einen metastabilen Peak belegt ist, dürften die Ionen der Masse 287 in **2** bzw. $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2^+$ in **3** nicht auf Verunreinigungen von $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ in **3** bzw. $\text{CH}_3\text{HgNCH}_3 - \text{B}(\text{CH}_3)_2$ in **2** zurückzuführen sein, zumal sich für diese kein NMR-spektroskopischer Hinweis ergab. Die Zuordnung der Signale ist aufgrund der Übereinstimmung von berechneten und gefundenen Isotopenmustern eindeutig zu treffen (vgl. Abb. 3).

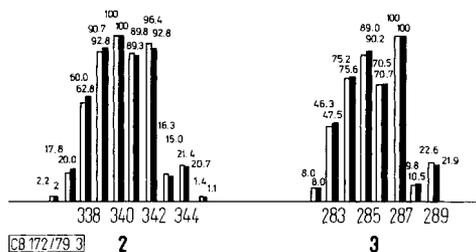


Abb. 3. Berechnete (weiße Balken) und gefundene (schwarze Balken) Isotopenmuster der Molekülen in den Massenspektren von **2** und **3**

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF-Aktiengesellschaft* und Herrn cand. rer. nat. *G. Kopietz* für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Quecksilber-bis[(dimethylboryl)methylamid] (**2**): Zu einer Lösung von 3.85 g (50 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Li}$ (**1**)⁶⁾ in Ether/Pentan fügte man 40 ml Tetrahydrofuran und dann unter Rühren bei -20°C in 3 h portionsweise 6.79 g (25 mmol) HgCl_2 . Nach 24 h Rühren wurde die Suspension auf ein Drittel ihres Volumens eingengt, Unlösliches abgefrittet (3.6 g) und das Filtrat von Flüchtigem i. Vak. befreit. Der Rückstand, in 5 ml Benzol aufgenommen, lieferte beim Stehenlassen im Kühlschrank 4.0 g (47%) **2** in farblosen Nadeln, Schmp. $62-65^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR: 2960 st, 2920 st, 2880 st, 2805 st, 1455 w, 1440 sch, 1405 m, 1360 sch, 1345 st, 1290 sst, 1258 st, 1095 m, 1040 st, 1015 sch, 970 m, 800 m, 622 cm^{-1} m.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{HgN}_2$ (340.4) Ber. C 21.17 H 5.33 B 6.55 N 8.23
Gef. C 22.58 H 4.70 B 6.22 N 8.06
Molmasse 432 (MS, bez. auf ^{202}Hg , ^{11}B)

Methylquecksilber-(dimethylboryl)methylamid (3): Wie vorstehend setzte man 3.85 g (50 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Li}$ (**1**) mit 12.5 g (50 mmol) CH_3HgCl um. Es wurde aus Pentan in der Kälte umkristallisiert. Ausb. 4.7 g (33%) **3** vom Schmp. -1 bis $+1$ °C. **3** ist i. Hochvak. flüchtig.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BHgN}$ (285.6) Ber. C 16.82 H 4.24 B 3.79 Hg 70.25 N 4.91
Gef. C 17.61 H 4.36 B 4.2 Hg 68.27 N 4.86
Molmasse 287 (MS, bez. auf ^{202}Hg , ^{11}B)

Literatur

- 1) CV. Mitteil.: H. Fußstetter, G. Kapietz und H. Nöth, Chem. Ber. **113**, 728 (1980).
- 2) M. F. Lappert und G. Srivastava, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **1**, 53 (1965).
- 3) A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, S. 897 ff., Oxford Press 1961.
- 4) H. Bürger, W. Sawodny und U. Wannagat, J. Organomet. Chem. **3**, 113 (1965).
- 5) W. Storch, W. Jaksties, H. Nöth und G. Winter, Angew. Chem. **89**, 494 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 478 (1977).
- 6) H. Fußstetter und H. Nöth, Chem. Ber. **111**, 3596 (1978).
- 7) H. Fußstetter und H. Nöth, Chem. Ber. **112**, 3672 (1979).

[172/79]