

Beiträge zur Chemie des Bors, 192¹⁾

Reaktionen von Quecksilberdihalogeniden und Quecksilberdicyanid mit einem Aminoiminoboran

Andreas Brandl und Heinrich Nöth*

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

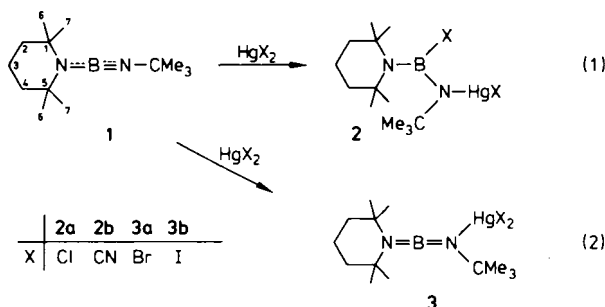
Eingegangen am 25. Februar 1988

Contributions to the Chemistry of Boron, 192¹⁾. – Reactions of Mercury Dihalides and Mercury Dicyanide with an Aminoiminoborane

The aminoiminoborane **1** reacts with HgCl_2 and $\text{Hg}(\text{CN})_2$ with insertion into the HgCl and HgC bond, respectively. Mercury amides of type **2** are obtained. In contrast, HgBr_2 and HgI_2 yield 1:1 adducts of the allene type **3**. The new compounds were characterized by IR and NMR spectroscopy.

Quecksilberverbindungen reagieren mit Aminen entweder unter Addition oder Substitution des Aminwasserstoffs²⁾. Dementsprechend ist die HgN -Bindung thermodynamisch begünstigt. Da auch *N*-borylierte Quecksilberamide thermisch relativ stabil sind³⁾, erwarteten wir ähnliche Verbindungen bei der Einwirkung von Quecksilberhalogeniden auf Aminoiminoborane, da sich letztere mit kovalenten Nichtmetall- und Metallhalogeniden unter Insertion in die Element-Halogen-Bindung umsetzen⁴⁾.

Diese Einschlebung nach (1) erfolgt bei der Umsetzung von HgCl_2 bzw. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mit (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1**)⁵⁾ zu den in Ether löslichen Quecksilberamiden **2**. Im Gegensatz dazu führen HgBr_2 und HgI_2 zu Addukten des Typs **3**.



Für die Allen-analoge Struktur der Verbindungen **3** sind zwei IR-Banden bei 1815 und 1860 cm^{-1} (Intensitätsverhältnis 4:1) charakteristisch, die $\nu_{\text{as}}\text{N}_2\text{B}$ zugeschrieben werden⁶⁾.

Ferner entsprechen ihre ¹¹B-NMR-chemischen Verschiebungen und Linienbreiten (29.5 ppm, 650 Hz für **3a**, 27.2 ppm, 660 Hz für **3b**) den mit **3** isoelektronischen Diaminoborinium-Ionen [$\text{B}(\text{NR}_2)_2$]⁺⁶⁾. Im Gegensatz dazu sind die ¹¹B-NMR-Signale der Insertionsprodukte **2** wesentlich schmaler und entsprechen mit ihren δ -Werten Bis(amino)borchloriden bzw. -cyaniden⁷⁾. In Übereinstimmung mit den Strukturvorschlägen stehen auch die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Für die Verbindungen **2** findet man jeweils zwei Signale für die Methylgruppen des Tetramethylpiperidino-Restes, die somit gehinderte Rotation um die betreffende BN-Bindung anzeigen. Für die Verbindungen **3** erwartet man gleichfalls

zwei magnetisch nicht äquivalente CH_3 -Gruppen, jedoch findet man nur ein einziges Signal im Gegensatz zu den analogen Addukten $1 \cdot \text{EX}_3$ (E = Al, Ga; X = Cl, Br)⁸⁾ bzw. $1 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ ⁹⁾. Dies legt entweder freie Rotation der Tetramethylpiperidino-Gruppe in CDCl_3 -Lösung nahe oder – wahrscheinlicher – ein Dissoziationsgleichgewicht. Eine Spaltung in die Komponenten **1** und HgX_2 beobachtet man in den Massenspektren von **3a** und **3b**, während unter analogen Bedingungen **2a, b** die Molekül-Ionen liefern.

Das chemische Verhalten der untersuchten Quecksilber-Verbindungen gegenüber **1** lehnt sich somit an die Trihalogenide des Arsens und Antimons an¹⁾. **1** baut die Halogenbrücken von HgBr_2 und HgI_2 ²⁾ ab und lagert diese Moleküle an den Iminostickstoff an. Die Wanderung eines Halogen-Atoms vom Quecksilber- zum Bor-Atom unterbleibt – im Gegensatz zu HgCl_2 – aus sterischen Gründen.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfordern strengen Feuchtigkeitsausschluß. Das Aminoiminoboran **1** erhielten wir nach Lit.⁵⁾; die Quecksilberverbindungen waren analysenreine Handelspräparate. – IR: Perkin-Elmer 325. – NMR: Bruker WP 200, Jeol FX 90 (Standards: iTMS für ¹H, ¹³C; $\text{eBF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ für ¹¹B). – MS: Atlas CH 7 (70 eV). – Analysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts.

Vorschrift zur Darstellung von tert-Butyl(chlormercurio)[chlor-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amin (2a), tert-Butyl(cyanmercurio)[cyano(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]amin (2b), Quecksilber(II)-bromid-(tert-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (3a), Quecksilber(II)-iodid-(tert-butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (3b): Die Quecksilberverbindung wurde in 15 ml Diethylether vorgelegt und unter Rühren mit einer Lösung von **1** in Hexan/Ether (1:3) tropfenweise versetzt. Im Falle von **2a, b** blieben dabei die Reaktionslösungen klar, im Falle von **3a** fiel das Produkt rasch aus, im Falle von HgI_2 ging die rote Suspension in eine hellgelbe über und die überstehende Lösung war danach frei von **1**. Die Lösungen von **2a, b** wurden i. Vak. von den Lösungsmitteln befreit und die festen Rückstände aus Hexan umgelöst. **3a, b** isolierte man durch Filtrieren. Ansatzgrößen etc. finden sich in Tab. 1.

NMR-spektroskopische Daten (die ¹³C-NMR-Daten sind wie folgt aufgeführt: C1,5, C2,4, C6,7, C3, CMe_3 , CMe_3):

2a (C_6D_6): ¹H: 1.27, 1.16 (s, CMe_3), 1.40 (m, CH_2), 1.11 (s, CMe_3). – ¹¹B: 30.6, $h_{1/2}$ 190 Hz. – ¹³C: 52.7, 40.4, 35.8, 27.5, 18.3, 53.1, 33.3.

2b (CDCl_3): ¹H: 1.36, 1.22 (s, CMe_2), 1.60 (m, CH_2), 1.39 (s, CMe_3). – ¹¹B: 24.4, $h_{1/2}$ 250 Hz. – ¹³C: 53.0, 39.7, 36.1, 28.7, 17.8, 53.4, 34.3, ferner 139.6 (HgCN) und 125 (BCN, sehr breit).

3a (CDCl_3): ¹H: 1.51 (CMe_2), 1.60 (m, CH_2), 1.46 (CMe_3). – ¹¹B: 29.5, $h_{1/2}$ 650. – ¹³C: 54.7, 37.3, 32.0, 32.0, 17.0, 56.3, 34.4.

Tab. 1. Präparative und analytische Daten

Einwaage [mmol] tmpB \equiv N-tBu	HgX ₂	Ausb.	Schmp. (°C)	Summenformel		N ^{a)}	Molmasse ^{b)}
2a 0.52 g (2.3)	0.63 g (2.3)	0.87 g (76%)	115–116	C ₁₃ H ₂₇ BCl ₂ HgN ₂	Ber.	5.67	493.7
					Gef.	5.45	494
2b 1.23 g (5.6)	1.40 g (5.6)	1.71 g (65%)	163–165	C ₁₅ H ₂₇ BHgN ₄	Ber.	11.86	474.8
					Gef.	11.82	476
3a 0.38 g (1.7)	0.61 g (1.7)	0.87 g (88%)	140	C ₁₃ H ₂₇ BBR ₂ HgN ₂	Ber.	4.81	582.6
					Gef.	4.79	222/360 ^{c)}
3b 0.63 g	1.29 g	1.54 g	135–136	C ₁₃ H ₂₇ BHgI ₂ N ₂	Ber.	4.14	676.6
					Gef.	4.00	222/456 ^{c)}

^{a)} Im Gegensatz zur N-Analyse konnte wegen des Hg-Gehaltes der Verbindung keine CH-Elementaranalyse durchgeführt werden. –
^{b)} Massenspektrometr. Bestimmung. Gefundene Werte beziehen sich auf die Isotope ¹¹B, ³⁵Cl, ⁸¹Br und ²⁰⁰Hg. Die beobachteten Isotopenmuster stimmten mit den berechneten gut überein. – ^{c)} tmpB \equiv N-tBu und HgX₂.

3b (CDCl₃): ¹H: 1.48 (CMe₃), 1.60 (m, CH₂), 1.45 (CMe₃). – ¹¹B: 27.2, *h*_{1/2} 660 Hz). – ¹³C: 54.1, 37.7, 32.2, 32.2, 55.1, 34.7.

CAS-Registry-Nummern

1: 89201-97-8 / **2a**: 113893-88-2 / **2b**: 113893-89-3 / **3a**: 113893-90-6 / **3b**: 113924-33-7 / HgCl₂: 7487-94-7 / Hg(CN)₂: 592-04-1 / HgBr₂: 7789-47-1 / HgI₂: 7774-29-0

³⁾ H. Fußstetter, H. Nöth, *Chem. Ber.* **113** (1980) 728.

⁴⁾ H. Nöth, *Acta Nova Leopoldina* **59** (1985) 277. P. Pactzold, *Boron Chemistry*, World Scientific, Singapore, New Jersey, Hong Kong **1987**, 446.

⁵⁾ H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B* **38** (1983) 1460.

⁶⁾ P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **85** (1985) 399.

⁷⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds, NMR-Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Eds.) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York **1978**.

⁸⁾ H. Nöth, S. Weber, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2554.

⁹⁾ H. Nöth, W. Rattay, U. Wietelmann, *Chem. Ber.* **120** (1987) 859.

¹⁾ 191. Mitteilung A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1321.

²⁾ *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford **1973**.

[39/88]

Dieses Heft wurde am 7. Juli 1988 ausgegeben.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1988 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Robert Temme, Weinheim.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grünwald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. Der Inhalt dieses Heftes wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung. – This journal was carefully produced in all its parts. Nevertheless, authors, editors and publisher do not warrant the information contained therein to be free of errors. Readers are advised to keep in mind that statements, data, illustrations, procedural details or other items may inadvertently be inaccurate.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.
 Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.