

Beryllium-Stickstoff-Verbindungen, 2¹⁾

Darstellung und Struktur von Beryllium-bis(dialkyldithiocarbamaten)

Heinrich Nöth* und Dieter Schlosser

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

Eingegangen am 28. März 1988

Die Insertion von CS₂ in die BeN-Bindungen von Bis(diisopropylamino)beryllium (1) liefert Bis(diisopropylthiocarbamato)beryllium (2), dessen Be-Atom gemäß Röntgenstrukturanalyse bisphenodial von vier Schwefelatomen koordiniert wird. In langsamer Reaktion entsteht 2 bei höherer Temperatur auch aus dimerem Bis(diisopropylamino)beryllium (3). Im Gegensatz dazu bleiben bei der Umsetzung von CS₂ mit trimerem Be(NMe₂)₂ (5) die Me₂N-Brücken intakt, und es reagieren nur die beiden terminalen Me₂N-Gruppen. Im resultierenden (Me₂NCS₂)Be(NMe₂)₂Be(NMe₂)₂Be(S₂CNMe₂) (6) sind alle Berylliumatome tetrakoordiniert.

Beryllium-Nitrogen Compounds, 2¹⁾. — Synthesis and Structure of Beryllium Bis(dialkyldithiocarbamates)

The insertion of CS₂ into the BeN bonds of bis(diisopropylamino)beryllium (1) yields bis(diisopropylthiocarbamato)beryllium (2). Its Be atom shows a bisphenoidal coordination by four sulfur atoms as determined by an X-ray structure analysis. The same compound is formed slowly and at elevated temperature from dimeric bis(diisopropylamino)beryllium (3) and CS₂. In contrast, all Me₂N bridge bonds remain intact in the reaction of trimeric Be(NMe₂)₂ (5) with CS₂; only the two terminal Me₂N groups add CS₂. The resulting (Me₂NCS₂)Be(NMe₂)₂Be(NMe₂)₂Be(CS₂NMe₂) (6) contains only tetracoordinated beryllium atoms.

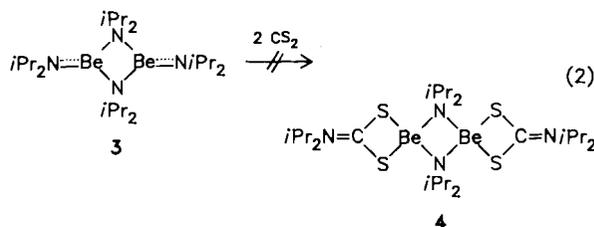
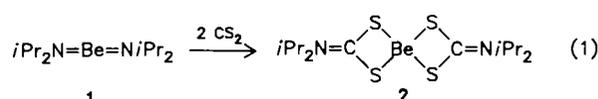
Der Oligomerisationsgrad von Berylliumamiden wird durch den Raumspruch der Stickstoff-Substituenten gesteuert: Be(NH₂)₂ ist polymer²⁾, Be(NMe₂)₂³⁾ und Be(NC₃H₁₀)₂^{1,4)} sind trimer, Be(NEt₂)₂ und Be(NiPr₂)₂¹⁾ liegen dimer vor. Letzteres kann ebenso wie Be[N(SiMe₃)₂]₂⁵⁾ oder Be(tmp)₂¹⁾ (tmpH = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin) monomer als Allen-isosteres Molekül auftreten¹⁾. Die Reaktivität dieser Amide, die noch wenig untersucht ist, müßte mit fallendem Assoziationsgrad zunehmen.

Brückenständiger, tetrakoordinierter Stickstoff sollte keine Basenfunktion zeigen, tetrakoordiniertes Beryllium keine Lewis-Säure-Eigenschaften. Letztere müßten bei drei- und insbesondere bei zweifach koordiniertem Beryllium zum Tragen kommen, während für R₂N-Gruppen auch wegen der relativ polaren BeN-Bindung Donoreigenschaften nachweisbar sein sollten. Umsetzungen von Berylliumamiden mit CS₂ dienen zur Überprüfung dieses Konzeptes.

Ergebnisse

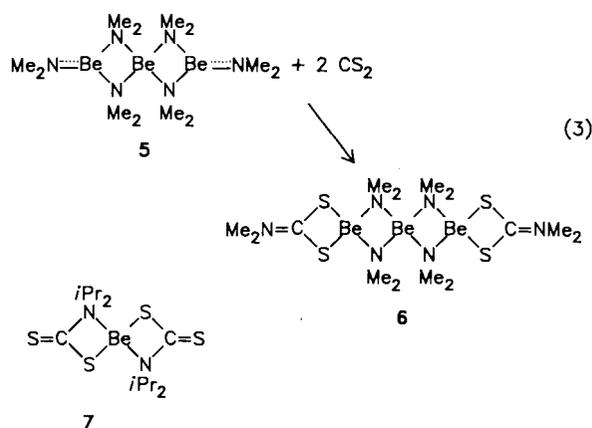
Monomeres Bis(diisopropylamino)beryllium¹⁾ (1) reagiert mit CS₂ sowohl in Hexan als auch in Dichlormethan glatt nach (1) unter Bildung des sublimierbaren, kristallinen, mäßig feuchtigkeitsempfindlichen Bis(diisopropylthiocarbamato)berylliums (2).

Unter gleichen Bedingungen setzt sich das dimere 1 (= 3) nicht nach (2) zu dimerem (Diisopropylamino)(diisopropylthiocarbaminato)beryllium (4) um. Wohl aber wird in einer siedenden Mischung von 3 und CS₂ in Benzol langsam CS₂ verbraucht; in Lösung läßt sich aber kein 4, sondern nur 2 neben 3 und 1 nachweisen. Dies belegt, daß die Dithiocarbamat-Bildung von 1 ausgeht und damit die Monomerisierung von 2¹⁾ der Insertionsreaktion vorgeschaltet ist.



Im Gegensatz zu 1 findet bei Raumtemperatur keine CS₂-Insertion in die BeN-Bindung von Be[N(SiMe₃)₂]₂ oder Be(tmp)₂ statt, Hinweis darauf, daß ein nucleophiler Angriff dieser Aminostickstoffe auf das elektrophile Zentrum von CS₂ aus sterischen Gründen unterbleibt.

Im Gegensatz zu 3 setzt sich das trimere Be(NMe₂)₂ (5) bereits bei Raumtemperatur mit CS₂ um. Gemäß (3) ent-



steht die dreikernige Verbindung **6**, in der alle Berylliumatome tetrakoordiniert sind, wie sein ^9Be -NMR-Spektrum belegt. Weder durch CS_2 -Überschuß noch in siedendem CH_2Cl_2 wird **6** zu $\text{Be}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ abgebaut. Ebenso wenig bricht CS_2 die Stickstoffbrücken in $(i\text{Pr}_2\text{NBeCl}_2)_2$ auf. In beiden Fällen sind die Brücken-N-Atome so fest gebunden, daß sie sich auch bei höherer Temperatur (bis 60°C) nicht lösen und damit, wie erwartet, nicht zur CS_2 -Insertion zur Verfürgung stehen.

Konstitution und Molekülstruktur

2 löst sich in Cyclohexan monomer. Sein ^1H -NMR-Spektrum weist ein Dublett bei $\delta = 1.35$ und ein Septett bei $\delta = 4.59$ [$J(\text{HH}) = 6.6$ Hz] auf. Die Entschirmung im Vergleich mit den ^1H -Kernen in **1**¹⁾ beträgt 0.25 bzw. 1.66 ppm, Hinweis auf die Dithiocarbamat-Struktur mit hohem CN-Doppelbindungsgrad. Damit wird die Alternativ-Struktur **7** ausgeschlossen, für die zwei magnetisch verschiedene Isopropylgruppen zu erwarten wären. **2** weist drei Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum auf ($\delta = 19.25, 53.18$ und 200 für die CH_3 -, CH - und S_2CN -Gruppe) sowie ein ^9Be -NMR-Signal bei $\delta = 1.55$, $h_{1/2} = 7$ Hz, typisch für tetrakoordiniertes Beryllium. Gegen den Strukturvorschlag **7** spricht ferner eine fehlende $\nu_{(\text{C}=\text{S})}$ -Bande sowie eine starke Bande bei 1500 cm^{-1} im IR-Spektrum, die $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ zuzuordnen ist⁶⁾. $\nu_{\text{as}}(\text{BeS}_2)$ beobachtet man bei 673 cm^{-1} ⁷⁾.

Die für **6** vorgeschlagene, symmetrische Struktur belegt das aus zwei Signalen bei $\delta = 1.59$ und 2.40 bestehende ^9Be -NMR-Spektrum. Das Intensitätsverhältnis von 1:2 erlaubt die Zuordnung des bei tieferem Feld liegenden Signals zur S_2BeN_2 -Gruppierung. Die CS_2 -Addition beeinflusst somit das zentrale Be-Atom von **5** kaum¹⁾, im Gegensatz zu dem Abschirmungsgewinn von 5.7 ppm, den die ehemals dreifach koordinierten Be-Atome bei der Tetraoordination erfahren. ^1H -NMR-Spektrum ($\delta = 2.53, 3.39$ im Verhältnis 2:1) und ^{13}C -NMR-Signale ($\delta = 41.90, 44.41, 204.8$) fügen sich zwanglos in den Strukturvorschlag für **6** mit drei kantenverknüpften Tetraedern ein.

Die Bestätigung der Struktur von **6** durch Röntgenstrukturanalyse scheiterte an der ungenügenden Qualität der Einkristalle. Die aus NMR- und IR-Daten abgeleitete Mole-

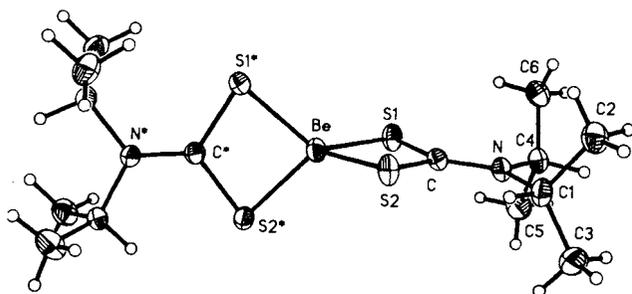


Abb. 1. ORTEP-Plot eines Moleküls **2**. Thermische Ellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen (in Å): $\text{BeS}(1) 2.089(2)$, $\text{BeS}(2) 2.107(2)$, $\text{CS}(1) 1.733(3)$, $\text{CS}(2) 1.732(3)$, $\text{CN} 1.325(3)$, $\text{NC}(1) 1.497(3)$, $\text{NC}(4) 1.498(2)$; ausgewählte Bindungswinkel (in $^\circ$): $\text{S}(1)\text{BeS}(2) 86.3(1)$, $\text{S}(1)\text{BeS}(1^*) 125.4(2)$, $\text{S}(2)\text{BeS}(1^*) 121.8(1)$, $\text{S}(2)\text{BeS}(2^*) 119.6(2)$, $\text{BeS}(1)\text{C} 81.1(1)$, $\text{BeS}(2)\text{C} 80.6(1)$, $\text{S}(1)\text{CS}(2) 111.8(1)$, $\text{S}(1)\text{CN} 124.6(1)$, $\text{S}(2)\text{CN} 123.6(2)$

külstruktur von **2** ließ sich hingegen durch diese Methode bestätigen. Abb. 1 zeigt ein **2**-Molekül in ORTEP-Darstellung. Das Molekül besitzt, kristallographisch bedingt, eine zweizählige Achse, auf der das Be-Atom liegt. Die beiden Paare von BeS-Abständen unterscheiden sich nur geringfügig, alle übrigen, nicht symmetrieäquivalenten Bindungen sind jedoch gleich.

Der SBeS -Winkel zu einem $i\text{Pr}_2\text{NCS}_2$ -Liganden beträgt 86.3° . Demnach wird das Be-Atom wegen der beiden unterschiedlich langen BeS-Bindungen bisphenodial von vier Schwefelatomen koordiniert. Die BeS-Bindungen sind in **2** ebenso lang wie die des im Zinkblende-Typ kristallisierenden Berylliumsulfids⁸⁾. Im Vergleich mit der Struktur von $\text{Al}(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_3$ ⁹⁾ sind die CS-Bindungen in **2** allerdings etwas länger, Hinweis auf eine etwas stärker polare MS-Bindung. Alle übrigen Daten des $i\text{Pr}_2\text{NCS}_2$ -Liganden fügen sich bekannten Daten von Dithiocarbaminaten ein⁶⁾.

Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft* für die Förderung dieser Arbeit, desgleichen Herrn Dr. *W. Rattay* für die Mitarbeit bei der Röntgenstrukturbestimmung und Fräulein *U. Stara* für die sorgfältige Ausführung einiger Versuche.

Experimenteller Teil

Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen wurden alle Operationen unter trockenem N_2 und unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. Ferner wurden alle Vorsichtsmaßnahmen für das Arbeiten mit Beryllium-Verbindungen beachtet. Die Berylliumamide stellten wir nach bekannten Verfahren her¹⁾. CS_2 kam P_4O_{10} -getrocknet zum Einsatz. — Geräte: JEOL FX 90 (^1H , ^9Be , ^{13}C), Bruker WP 200 (^{13}C), Standards: TMS (intern) für ^1H , ^{13}C ; 1 M BeCl_2 in $1\text{ M HCl/D}_2\text{O}$ für ^9Be ; Perkin-Elmer IR-Spektrometer 325; Atlas Massenspektrometer CH 7; Syntex Vierkreisdiffraktometer R 3, SHELXTL-Programme, Version 4.1, Data General NOVA-Rechner.

Bis(diisopropylidithiocarbamato)beryllium (**2**)

a) 3.77 g (18 mmol) frisch hergestelltes $\text{Be}[\text{N}(\text{CHMe}_2)_2]_2$ (**1**) löst man in 25 ml Dichlormethan und tropft unter Rühren eine Lösung von 2.20 ml (36 mmol) CS_2 in 10 ml CH_2Cl_2 zu. Dabei färbt sich die Lösung tief orange. Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluß und Entfernen alles Flüchtigen aus der Lösung i. Vak. erhält man einen orangefarbenen Rückstand. Dieser wird bei $140^\circ\text{C}/6 \cdot 10^{-3}$ Torr sublimiert, wobei 3.26 g (50%) **2** vom Schmp. $138-139^\circ\text{C}$ isoliert wurden.

$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{BeN}_2\text{S}_4$ (361.7)

Ber. C 46.49 H 7.82 N 7.75 S 35.41

Gef. C 45.98 H 7.43 N 7.11 S 35.21

Molmasse Gef. 358 (Kryoskop. in Cyclohexan)

b) Zu 2.51 g (12 mmol) **1**, in 25 ml Hexan gelöst, tropft man unter Rühren bei 0°C im Laufe 1 h eine Lösung von 2.8 ml (50 mmol) CS_2 in 10 ml Hexan. Die sich orange färbende Lösung läßt man langsam auf 20°C kommen und hält sie danach 1 h unter Rückfluß. Anschließend engt man i. Vak. auf 10 ml ein, kühlt auf -20°C und isoliert nach 3 d 3.7 g (85%) **2** vom Schmp. $137-139^\circ\text{C}$.

c) Eine Lösung von 1.02 g (2.44 mmol) $\{\text{Be}[\text{N}(\text{CHMe}_2)_2]_2\}_2$ (**3**) in 10 ml Benzol wird mit einer Lösung von 0.3 ml (4.9 mmol) CS_2 in 5 ml Benzol versetzt. Nach 2 h Rühren ist NMR-spektroskopisch keine Umsetzung festzustellen. Nach 18 h Erhitzen unter Rückfluß beträgt der Umsatz gemäß ^1H -NMR-Analyse etwa 50% . Nicht um-

gesetztes $\text{Be}[\text{N}(\text{CHMe}_2)_2]_2$ lag danach im Molverhältnis Monomer: Dimer = 2:1 vor [$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{monomer}) = 1.06 \text{ d}, 2.92 \text{ sept}, ^3\text{J}(\text{HH}) 6.35 \text{ Hz}$; $\delta(\text{dimer}) = 1.41 \text{ d}, 3.38 \text{ sept}, ^3\text{J}(\text{HH}) 6.59 \text{ Hz}, 1.57 \text{ d}, 4.00 \text{ sept}, ^3\text{J}(\text{HH}) 7.09 \text{ Hz}$]. Das nach Entfernen des Benzols feste, gelblich gefärbte Produkt (1.36 g) wurde nicht aufgearbeitet.

Reaktion von trimerem $\text{Be}(\text{NMe}_2)_2$ (5) mit CS_2 zur Trispiro-Verbindung 6: 1.24 g (4.25 mmol) 5, in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst, werden unter Rühren in 30 min mit einer Lösung von 2.3 ml (38 mmol) CS_2 in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die Mischung hält man 2 h unter Rückfluß und destilliert danach alles Leichtflüchtige ab. Der zurückbleibende leicht gelblich gefärbte, pulverige Rückstand liefert bei der Sublimation ($100^\circ\text{C}/4.8 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}$) 1.68 g (89%) $\text{Be}_3(\text{NMe}_2)_4(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2$ (6) vom Schmp. $125-128^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{Be}_3\text{N}_6\text{S}_4$ (443.8)

Ber. C 37.88 H 9.18 N 18.94 S 28.89

Gef. C 36.94 H 8.99 N 18.21 S 28.05

Molmasse Gef. 442 (kryoskop. in Cyclohexan)

Röntgenstrukturanalyse von 2: $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{BeN}_2\text{S}_4$ kristallisiert in stumpfen Säulen aus Hexan. Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, 18°C Meßtemperatur. Einkristall, $0.30 \times 0.31 \times 0.40 \text{ mm}$,

Tab. 1. Ortskoordinaten ($\times 10^4$) der Nichtwasserstoffatome von 2 und isotrope thermische Parameter U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U_{eq}
Be	5000	686(4)	2500	38(2)
S(1)	3714(1)	-492(1)	1347(1)	43(1)
S(2)	4103(1)	1989(1)	2697(1)	44(1)
C	3207(1)	868(2)	1672(1)	34(1)
N	2253(1)	1059(2)	1191(1)	36(1)
C(1)	1892(1)	2307(2)	1517(1)	43(1)
C(2)	1374(2)	1479(3)	1846(2)	56(2)
C(3)	1266(2)	3614(3)	746(2)	63(2)
C(4)	1474(1)	92(2)	305(1)	40(1)
C(5)	1439(2)	456(4)	-557(2)	56(1)
C(6)	1516(2)	-1734(3)	517(2)	50(1)

in Glaskapillare montiert. — Kristalldaten: $a = 17.598(6)$, $b = 8.137(3)$, $c = 17.806(8) \text{ \AA}$, $\beta = 129.35(2)^\circ$, $V = 1917(1) \text{ \AA}^3$, $d_r = 1.218 \text{ g/cm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 4.58 \text{ cm}^{-1}$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$. — Datensammlung: ω -Abtastung, 2Θ -Bereich: $2-50^\circ$ in $hk\pm l$, Reflexbreite 1.2° , Untergrundmessung 0.6° , Meßgeschwindigkeit $2-29.3^\circ/\text{min}$; nach je 48 Intensitätsmessungen Messung zweier Standardreflexe, 2427 gemessene Intensitäten; Lp- und empirische Absorptionskorrektur, 1582 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$. — Strukturlösung und Verfeinerung: Direkte Methoden, anisotrope Beschreibung der Nichtwasserstoffatome, isotrope der H-Atome, $R = 0.0336$, $R_w = 0.0351$, $\Delta/\sigma = 0.001$, größte Restelektronendichte: 0.22 e/\AA^3 . Tab. 1 enthält die Ortskoordinaten der Nichtwasserstoffatome¹⁰.

CAS-Registry-Nummern

1: 86563-54-4 / 2: 114719-58-3 / 3: 86563-58-8 / 5: 14784-85-1 / 6: 114719-60-7 / CS_2 : 75-15-0 / $\text{HN}(\text{CHMe}_2)_2$: 108-18-9 / HNMe_2 : 124-40-3

1. Mitteilung: H. Nöth, D. Schlosser, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2700.
2. H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427** (1976) 1.
3. J. L. Atwood, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 4426; **92** (1970) 1107.
4. T. N. Godnev, N. A. Naryshkin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58B** (1925) 2703.
5. H. Bürger, Ch. Forker, J. Goubeau, *Monatsh. Chem.* **69** (1965) 597.
6. J. Chatt, L. A. Duncanson, L. Venanzi, *Suomen Kemistilehti B* **29** (1956) 75; *Nature* **177** (1956) 1042; D. Coucouvanis, *Prog. Inorg. Chem.* **26** (1979) 301.
7. Für $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{Be} \cdot \text{SMe}_2$ beobachtete man $\nu(\text{BeS})$ bei 590 cm^{-1} [J. Mounier, *J. Organomet. Chem.* **56** (1973) 79], und in $(\text{Et}_2\text{Be})_2\text{SCN}^-$ liegt $\nu(\text{Be}_2\text{S})$ bei 865 cm^{-1} [N. Atam, H. Müller, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **37** (1972) 15].
8. O. Stelling, *Z. Phys.* **50** (1928) 502.
9. H. Nöth, P. Konrad, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3552.
10. Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können unter Angabe der Autoren, des Zeitschriftenzitats und der Hinterlegungsnummer CSD-53037 angefordert werden.

[81/88]