Beryllium-Stickstoff-Verbindungen, 3[1]

Über die Reaktion von Berylliumbis(dialkylamiden) mit Kohlendioxid: (Dialkylcarbamoyloxy)beryllium-Verbindungen

Heinrich Nöth* und Dieter Schlosser

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

Eingegangen am 5. April 1988

CO_2 reagiert mit monomeren Berylliumbis(dialkylamiden) 1 zu Bis(dialkylcarbamoyloxy)beryllium-Verbindungen 2 mit tetrakoordiniertem Be-Atom. Bei $[Be(NiPr_2)_2]_2$ und $[Be(NMe_2)_2]_3$ schiebt sich CO_2 nur in die terminalen BeN-Bindungen ein. Dadurch erreichen alle Be-Atome in den Produkten Tetrakoordination. $[BeNiPr_2(O_2CNiPr_2)]_2$ (4) reagiert in siedendem Toluol mit CO_2 zu 2a, das sich bei Temperaturen >150°C in die vierkernige Verbindung $Be_4O(O_2CNiPr_2)_6$ (7) zersetzt.

Beryllium-Nitrogen Compounds, 3[1]. – The Reaction of Beryllium Bis(dialkylamides) with Carbon Dioxide: (Dialkylcarbamoyloxy)beryllium Compounds

CO_2 reacts with monomeric beryllium bis(dialkylamides) to yield bis(dialkylcarbamoyloxy)beryllium compounds 2 containing a tetracoordinate beryllium atom. CO_2 insertion into the BeN bonds of $[Be(NiPr_2)_2]_2$ and $[Be(NMe_2)_2]_3$ occurs only at the terminal BeN bonds. The products contain tetracoordinate Be atoms only. $[BeNiPr_2(O_2CNiPr_2)_2]_2$ (4) reacts with CO_2 in boiling toluene with formation of 2a, which decomposes at >150°C into tetranuclear $Be_4O(O_2CNiPr_2)_6$ (7).

Die Einschiebung von CS_2 in BeN-Bindungen von Berylliumamiden $Be(NR_2)_2$ gelingt nur, wenn zwei- oder dreifach koordiniertes Beryllium vorliegt und dieses Lewis-Säure-Funktion ausüben kann. Das Ausbleiben der Dithiocarbamat-Bildung bei der Umsetzung von CS_2 mit $Be(tmp)_2$ (tmpH = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin) geht auf sterische Hinderung zurück[1]. Es war daher wahrscheinlich, daß das im Vergleich mit CS_2 sterisch weniger anspruchsvolle und stärker Lewis-saure CO_2 bereitwilliger als CS_2 mit Berylliumamiden reagieren würde, zusätzlich begünstigt durch die Bildung der thermodynamisch besonders starken BeO-Bindungen.

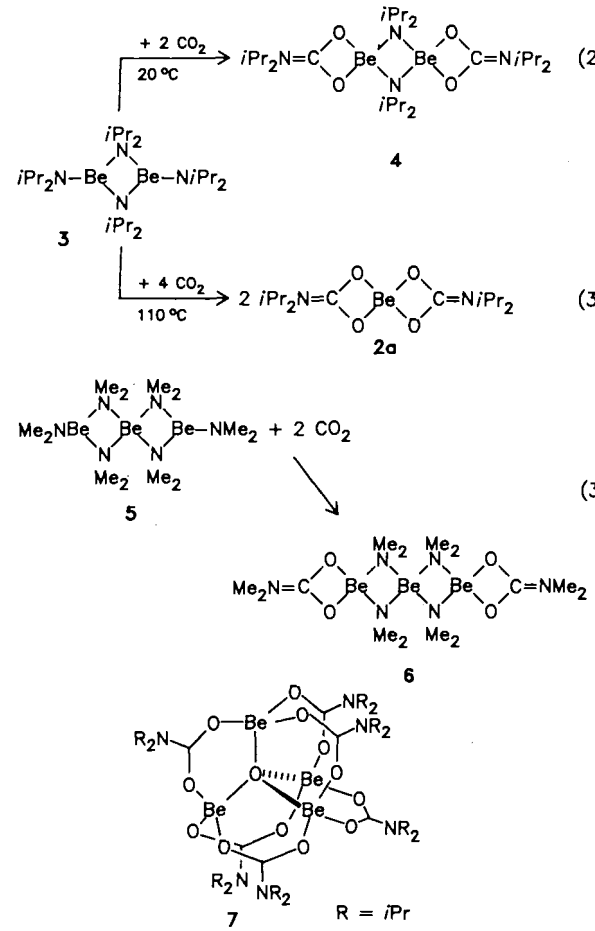
Reaktionen

Die monomeren Berylliumbis(dialkylamide)[2] 1 nehmen bei Raumtemperatur rasch 2 mol CO_2 gemäß (1) auf. Im Gegensatz zu CS_2 reagiert 1b glatt mit CO_2. Dies zeigt, daß bei den Insertionsreaktionen auch sterische Faktoren eine wichtige Rolle spielen.

$$\underset{1}{Be(NR_2)_2} + 2\ CO_2 \longrightarrow \underset{2}{Be(O_2CNR_2)_2} \qquad (1)$$

	1a, 2a	1b, 2b
R_2N	iPr_2N	

Beleg hierfür ist auch die Reaktion von CO_2 mit dimerem $Be(NiPr_2)_2$ (3) nach (2) zu 4, während sich 3 gegenüber CS_2 unter gleichen Bedingungen inert verhält. In 4 liegt nach Auskunft des ^{9}Be-NMR-Spektrums nur tetrakoordiniertes Be vor. In siedendem Toluol führt die Reaktion aber über die Stufe 4 hinaus gemäß (3) zu 2a. Demnach erfolgt bei



höherer Temperatur eine Monomerisierung von **4**, wobei über die Stufe $iPr_2NBeO_2CNiPr_2$ durch CO_2-Insertion **2a** entsteht[3].

Trimeres Beryllium(dimethylamid) (**3**) reagiert bei Raumtemperatur mit 2 mol CO_2 nach (4) zu der dreikernigen Beryllium-Verbindung **6**, die auch in siedendem Toluol im Gegensatz zu **4** nicht mehr CO_2 aufnimmt. Demzufolge sind die N-Brücken in **6** sterisch bedingt wesentlich fester als in **4**.

Die Anwendung höherer Reaktionstemperatur verbietet sich, da die (Dialkylcarbamoyloxy)beryllium-Verbindungen thermisch nicht sehr stabil sind. So zersetzt sich **2a** bei etwa 150°C unter Bildung der basischen Diisopropylcarbamoyloxy-Verbindung **7**. Analoge Zersetzungen zu vierkernigen Be-Verbindungen sind in der Chemie des Berylliums gut bekannt, etwa von $Be(O_2CCH_3)_2$[4] oder $Be(NO_3)_2$[5].

Spektren und Struktur

Die Dialkylcarbamoyloxy-Verbindungen **2**, **4**, **6** und **7** lösen sich in Cyclohexan mit der ihnen zugeschriebenen Formelmasse. Ihre Löslichkeit in polaren aprotischen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2, $CHCl_3$, THF) übertrifft die in apolaren (C_6H_6, Pentan).

Massenspektroskopisch wurde nur **7** näher untersucht. Das Molekül-Ion besitzt bei 70 eV nur eine geringe Intensität (≈2%). Der Basispeak entsteht durch Verlust eines R_2NCO_2-Fragments. Der weitere Zerfall führt unter Abspaltung von Propen bzw. Propylradikalen zu Ionen, die stets den Be_4O-Cluster enthalten.

Die NMR-Daten von **2** und **6** sind mit einer D_2-Punktsymmetrie dieser Moleküle vereinbar, während man für **4** C_{2v}-Symmetrie erwarten kann. Nach den IR-Spektren liegt eine CN-Bindung mit hohem Doppelbindungsanteil[6] vor. Alle Be-Atome sind nach Ausweis der $\delta(^9Be)$-Werte und der Halbhöhenbreite tetrakoordiniert.

Diskussion

Die hohe Oxophilie des Berylliums, der geringere sterische Anspruch und die höhere Acidität sind sicher wesentliche Voraussetzung für die im Vergleich mit der CS_2-Insertion[1] größere Reaktivität des CO_2 gegenüber den untersuchten Berylliumamiden. Obgleich die thermische Stabilität der (Dialkylcarbamoyloxy)beryllium-Verbindungen nicht sehr ausgeprägt ist, übertrifft sie dennoch die der (Dialkylcarbamoyloxy)borane[7], Hinweis auf eine größere Polarität der BeO-Bindung, aber auch darauf, daß der R_2NCO_2-Ligand bei den Beryllium-Verbindungen stets zweizähnig vorliegt. Dies ermöglicht eine symmetrische Ladungsverteilung und Resonanzstabilisierung des Liganden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF-Aktiengesellschaft* und der *Chemetal GmbH* für Unterstützung unserer Arbeiten, ferner Fräulein *U. Stara* für Mithilfe bei der Versuchsdurchführung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Versuchsbedingungen, Ausgangsverbindungen und die für die Aufnahme der Spektren dienenden Geräte sind in Lit.[1] beschrieben bzw. aufgeführt.

Bis(diisopropylcarbamoyloxy)beryllium (**2a**): Durch eine Lösung von 1.41 g (6.73 mmol) $Be[N(CHMe_2)_2]_2$ (**1a**) in 25 ml CH_2Cl_2 leitet man 1 h trockenes CO_2 unter kräftigem Rühren. Von der Lösung entfernt man danach i. Vak. das CH_2Cl_2, löst den festen Rückstand (2.02 g) in 50 ml Pentan und isoliert bei −20°C das ausgefallene, sehr fein-kristalline **2a**. Ausb. 1.56 g (78%), Schmp. 130−136°C. − NMR ($CDCl_3$): $\delta(^1H)$ = 1.12 d, 3.86 sept ($^3J_{HH}$ = 6.05 Hz); $\delta(^9Be)$ = −0.89 ($h_{1/2}$ = 1.0 Hz); $\delta(^{13}C)$ = 21.06 q, 45.54 d, 160.58 s.

$C_{14}H_{28}BeN_2O_4$ (297.5)
Ber. C 56.53 H 9.51 N 9.42
Gef. C 54.93 H 8.86 N 8.76
Molmasse Gef. 293 (kryoskop. in Cyclohexan)

Hexakis(diisopropylcarbamoyloxy)tetraberylliumoxid (**7**): 3.25 g (11 mmol) **2a** werden bei $3.4 \cdot 10^{-3}$ Torr auf 185°C erhitzt. Entstehendes Sublimat wird an einem Kühlfinger kondensiert. Ausb. 1.76 g (70%) **7** vom Schmp. 245−246°C. − NMR ($CDCl_3$): $\delta(^1H)$ = 1.28 d, 3.94 sept [$^3J_{HH}$ = 6.05 Hz (6.1:1.0]; $\delta(^9Be)$ = −0.81 ($h_{1/2}$ = 2.5 Hz); $\delta(^{13}C)$ = 21.29 q, 45.77 d, 162.53 s.

$C_{46}H_{84}Be_4N_6O_{13}$ (917.4)
Ber. C 54.99 H 9.25 N 9.16
Gef. C 53.74 H 7.93 N 8.95
Molmasse Gef. 917 (MS), 908 (kryoskop. in Cyclohexan)

Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidinocarbamoyloxy)beryllium (**2b**): In Analogie zu **2a** durch Einleiten von trockenem CO_2 in eine Lösung von 1.17 g (4.04 mmol) $Be(tmp)_2$ (**1b**) in 25 ml Dichlormethan. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 5 ml Pentan umgelöst. Bei −20°C fielen 0.97 g (64%) **2b** aus, Schmp. 189 bis 190°C. − NMR ($CDCl_3$): $\delta(^1H)$ = 1.11 s, 1.33 m; $\delta(^9Be)$ = −0.93 ($h_{1/2}$ = 7 Hz); $\delta(^{13}C)$ = 18.28 q, 31.45 t, 38.50 t, 49.79 s.

$C_{20}H_{36}BeN_2O_4$ (377.5)
Ber. C 63.62 H 9.63 N 7.42
Gef. C 61.14 H 9.05 N 6.58
Molmasse Gef. 374 (kryoskop. in Cyclohexan)

Dimeres Diisopropylamino(diisopropylcarbamoyloxy)beryllium (**4**): Durch eine Lösung von 1.53 g (3.65 mmol) $\{Be[N(CHMe_2)_2]_2\}_2$ (**3**) in 25 ml CH_2Cl_2 wird trockenes CO_2 zusammen mit N_2 geperlt (Überleiten von N_2-Gas über festes CO_2, Trocknen mit P_4O_{10}), und die Lösung danach kurz unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen alles Flüchtigen löst man den Rückstand in 5 ml Pentan. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei −20°C sind 1.24 g (67%) pulvriges **4** isolierbar, Schmp. 156−157°C. − NMR ($CDCl_3$): $\delta(^1H)$ = 1.41 d, 3.26 sept ($^3J_{HH}$ = 6.35 Hz, R_2NCO_2-Gruppe), 1.61 d, 4.32 sept ($^3J_{HH}$ = 6.59 Hz, R_2N-Gruppe); $\delta(^9Be)$ = −0.70 ($h_{1/2}$ = 1.8 Hz); $\delta(^{13}C)$ = 20.97 q, 23.34 q, 45.48 d, 45.69 d, 172.83 s.

$C_{26}H_{56}Be_2N_4O_4$ (506.9)
Ber. C 61.80 H 11.16 N 11.06
Gef. C 59.23 H 10.45 N 10.44
Molmasse Gef. 501 (kryoskop. in Cyclohexan)

Bis(dimethylcarbamoyloxy)tetrakis(μ-dimethylamino)triberyllium (**6**): 1.58 g (5.42 mmol) trimeres $Be(NMe_2)_2$ (**5**) werden in 30 ml Toluol gelöst. Durch die zum Sieden erhitzte Lösung perlt man 2 h einen CO_2/N_2-Strom. Nach Abkühlen auf 50°C wird das Lösungsmittel i. Vak. verdampft und der Rückstand (2.11 g) in 8 ml siedendem Pentan gelöst. Bei −20°C kristallisieren 1.71 g (83%) **6** vom Schmp. 295−297°C. − NMR ($CDCl_3$): $\delta(^1H)$ = 2.32 s, 2.97 s (2:1); $\delta(^9Be)$ = −0.79 ($h_{1/2}$ = 8 Hz), −0.87 ($h_{1/2}$ = 7 Hz); $\delta(^{13}C)$ = 41.45 q, 43.39 q, 162.31 s.

$C_{14}H_{36}Be_3N_6O_4$ (379.6)
Ber. C 44.30 H 9.58 N 22.14
Gef. C 42.95 H 8.77 N 21.84
Molmasse Gef. 372 (kryoskop. in Cyclohexan)

CAS-Registry-Nummern

1a: 86563-54-4 / **1b**: 86563-55-5 / **2a**: 114581-04-3 / **2b**: 114581-05-4 / **3**: 86563-58-8 / **4**: 114581-06-5 / **5**: 14784-85-1 / **6**: 114581-07-6 / **7**: 114581-08-7 / CO_2: 124-38-9 / tmpH: 768-66-1 / $HNiPr_2$: 108-18-9 / $HNMe_2$: 124-40-3

---

[1] 2. Mitteilung: H. Nöth, D. Schlosser, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1711, voranstehend.

[2] H. Nöth, D. Schlosser, *Inorg. Chem.* **23** (1983) 2700.

[3] Da **3** sehr rasch CO_2 aufnimmt, ist es weniger wahrscheinlich, daß vor der CO_2-Insertion die Monomerisierung von **3** zu **1a** stattfindet.

[4] W. H. Bragg, G.T. Morgan, *Progr. Roy. Soc.* **104** (1923) 437.

[5] G. Urbian, H. Lecombe, *C. R. Acad. Sci.* **133** (1901) 874.

[6] L. J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Steinkopf-Verlag, Darmstadt 1966.

[7] H. Cragg, M. F. Lappert, H. Nöth, P. Schweizer, B. P. Tilley, *Chem. Ber.* **100** (1967) 2377; G. Abeler, H. Nöth, H. Schick, *ibid.* **101** (1968) 3981.

[86/88]