

Preliminary communication

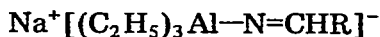
ALKALIMETALL-IMINOBORATE, EIN NEUARTIGER TYP VON BOR-AT-KOMPLEXEN

HEINZ HOBERG* und VOLKER GÖTZ

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim-Ruhr, Postfach 011325 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 22. Juli 1976)

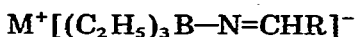
Bekanntermassen zeigen bor- und aluminiumorganische Verbindungen vielfach recht unterschiedliche Eigenschaften. So sind Trialkylborane schwächere Lewissäuren als Trialkylalane. Sie treten im Gegensatz zu den Aluminiumverbindungen ausschliesslich als Monomere auf. Weiterhin können die den assoziierten Dialkylaluminiumimininen [1], $[\text{R}_2\text{Al}-\text{N}=\text{CHR}']_2$ (R = Alkyl), analogen Dialkylborimininen, $[\text{R}_2\text{B}-\text{N}=\text{CHR}']_n$, nicht nur dimer und trimer [2], sondern auch monomer auftreten [3].

Vor kurzem ist es gelungen, aus Natriumtriäthylhydridoaluminat, $\text{Na}^+[\text{HAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^-$, und verschiedenen Nitrilen die entsprechenden Natriumtriäthyl-iminoaluminat I darzustellen [4].



(I) (a: R = C_6H_5)

Es lag nahe, zu prüfen, ob die I entsprechenden Alkalimetallbor-at-Komplexe (II) auf gleichem Wege zugänglich sind und ob sich auch hier deutliche Unter-



(II) M = Li, Na

schiede in den Eigenschaften zwischen I und II nachweisen lassen.

Wir stellten fest, dass Verbindungen vom Typ II in Analogie zur Gewinnung von I aus Alkalimetall-triäthylhydroborat, $\text{M}^+[\text{HB}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^-$ (III, M = Li, Na) und Nitrilen (V) zugänglich sind. Die so dargestellten Komplexe II sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Es sei bemerkt, dass auch die Iminoborate II wie die entsprechenden Iminoaluminat I [4] bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol das doppelte Formelgewicht ergeben. Über die Art der Assoziation können auch hier noch keine Angaben gemacht werden. Darüber hinaus sei erwähnt, dass II beim Erhitzen auf ca. 120°C (10^{-3} Torr) leicht Triäthylboran abspaltet (ca. 40%), während bei den entsprechenden Aluminiumverbindungen I eine gleichartige Thermolyse nicht eintritt [5].

TABELLE 1

AUSBEUTEN, EIGENSCHAFTEN UND ANALYTISCHE DATEN DER IMINOBORATE II

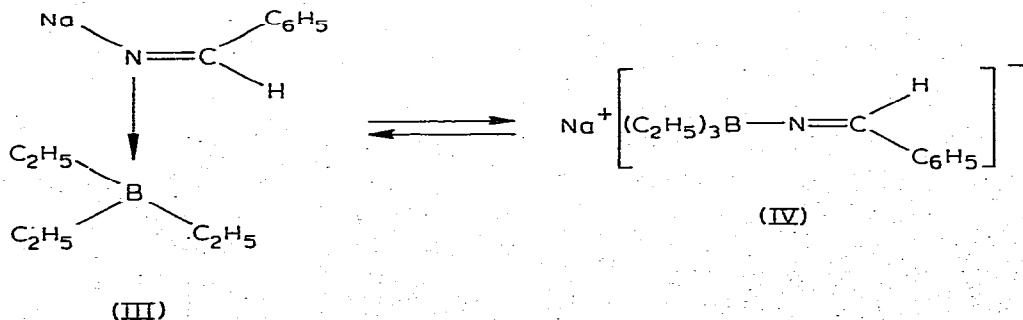
M	R	Ausb. (%)	Fp. (°C)	B (%) (Gef. (ber.))	Na (%) (Gef. (ber.))	Li (%) (Gef. (ber.))	$\nu(\text{C}=\text{N})^d$ (cm^{-1})	Chemische Verschiebung $\tau(\text{ppm})$ (C_6D_6 , 60 MHz) ^e		
								H ¹	H ²	H ³
Ia	Na ^a C ₆ H ₅	66	120	5.11 (4.80)	10.22 (10.22)	—	1610	1.07(s)	8.84(t)	9.57(q)
Ib	Na ^a t-C ₄ H ₉	75	82	5.31 (5.26)	11.35 (11.21)	—	1635 1660	2.00(s)	8.89(t)	9.68(q)
Ic	Na ^a cyclo-C ₆ H ₁₁	95	140	4.75 (4.68)	9.40 (9.95)	—	1642 1665	2.58(d)	9.44(t)	10.08(q)
IId	Li ^b C ₆ H ₅	96	— ^c	5.38 (5.16)	—	3.25 (3.34)	1632 1645	—	—	—
IIf	Li ^b t-C ₄ H ₉	95	— ^c	5.82 (5.71)	—	3.52 (3.70)	1665	—	—	—
IIf	Li ^b cyclo-C ₆ H ₁₁	95	— ^c	4.80 (5.02)	—	3.12 (3.22)	1636	—	—	—

^aHergestellt in Toluol. ^bHergestellt in Diäthyläther. ^cViskos. ^da, b, c, KBr-Presslinge; d, e, f, in Hexan gelöst (30%ig). ^e $\text{M}^+[(\overset{2}{\text{C}}\text{H}_3-\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2)_3\text{B}-\text{N}=\overset{\text{H}^1}{\text{C}}\text{R}]^-$

Dieses andersartige Verhalten von I und II lässt sich unter anderem durch die verschiedene Lewisazidität von Triäthylboran und Triäthylalan erklären. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Polaritäten sollten sich auch in entsprechend abgestuften spezifischen Leitfähigkeiten widerspiegeln. Die erhaltenen Werte für die spezifische Leitfähigkeit (0.1 N Lösung, THF, 20°C, in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) stehen hiermit in Einklang (Ia: $K = 1.94 \times 10^{-4}$, IIa: $K = 0.77 \times 10^{-4}$).

Eine Bestätigung für unsere Vorstellung sehen wir darin, dass auch Natrium-tetraäthylaluminat, $\text{Na}^+[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^-$, ($K = 4.25 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) eine grössere Leitfähigkeit besitzt als das entsprechende Natrium-tetraäthylborat, $\text{Na}^+[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^-$ ($K = 2.02 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), unter vergleichbaren Bedingungen.

Aus diesen Gründen neigen wir zu der Annahme, dass Verbindungen vom Typ II richtiger als Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe gemäss III formuliert werden.



Einen weiteren Hinweis auf die Richtigkeit dieser Vorstellung liefert die Beobachtung, dass bei der Umsetzung von I bzw. II mit Chlorotrimethylsilan nur II die Trimethylsiliziumaldimine, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}=\text{CHR}$ [7] liefert, während I unter Erhalt der Al-N-Bindung Äthyltrimethylsilan ergibt [8].

Experimenteller Teil

Darstellung von Natrium-triäthylcyclohexylcarbiminoborat (IIc). Zu einer Lösung von 18.2 g (150 mmol) Natriumtriäthylhydroborat [6] (IIIa, M = Na) in 150 ml Toluol wird unter Rühren bei -20°C innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 16.3 g (150 mmol) Cyclohexylcarbonitril (Vc) getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur fällt innerhalb von ca. 40 Stunden IIc als farblose kristalline Verbindung aus. Ausbeute: 32.7 g (95% d. Th.).

Die Gewinnung von IIa und IIb erfolgt analog, jedoch tritt Kristallisation erst nach Abdestillieren von ca. 100 ml Toluol und Zugabe von ca. 200 ml Hexan ein. Die Substanzen IId–IIf kristallisieren nicht. Nach Abziehen des Lösungsmittels fallen sie als viskose Rückstände an.

Literatur

- 1 J.E. Lloyd und K. Wade, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2662.
- 2 M.F. Hawthorne, *Tetrahedron*, **17** (1962) 117.
- 3 K. Niedenzu, *Chem. Z.*, **98** (1974) 487; M.R. Collier, M.F. Lappert, R. Snaith und K. Wade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 370.
- 4 H. Hoberg und J. Korff, *J. Organometal. Chem.*, **118** (1976) C1.
- 5 J. Korff, Privatmitteilung, unveröffentlicht.
- 6 P. Binger, G. Benedikt, G.W. Rotermund und R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.*, **717** (1968) 21.
- 7 H. Hoberg, V. Götz und A. Milchereit, *J. Organometal. Chem.*, **118** (1976) C6.
- 8 U. Griebisch, Privatmitteilung, unveröffentlicht.