

UMSETZUNG VON METALL- UND METALLOIDVERBINDUNGEN MIT MEHRFUNKTIONELLEN MOLEKÜLEN

XIV *. DARSTELLUNG MONOMERER CYANOBORANE

ANTON MELLER *, WALTER MARINGGELE und ULRICH SICKER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4 (B.R.D.)

(Eingegangen den 1. Juli 1977)

Summary

Monomeric cyanoboranes are obtained by reaction of bis(amino)haloboranes and amino(halo)organylboranes with AgCN. ^1H , ^{11}B NMR, IR and mass spectra are reported together with analytical data.

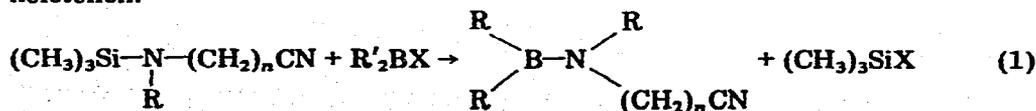
Zusammenfassung

Monomere Cyanoborane werden bei der Reaktion von Bis(amino)halogenboranen und Amino(halogen)organylboranen mit AgCN erhalten. ^1H - ^{11}B -NMR, IR und Massenspektren werden zusammen mit analytischen Daten berichtet.

Einleitung

Cyanoborane liegen meist nicht in monomerer Form vor [1–5]. Die Polymerisation kann intramolekular oder intermolekular erfolgen. Im ersten Fall führt dies zur Bildung von Ringen oder Ketten, im letzteren Fall erhält man Koordinationspolymere. Sonst ist über monomere Cyanoborane bisher wenig bekannt [1,6,7]. Etwa wurde festgestellt, dass für die Bildung monomerer Cyanoborane eine Verringerung der Lewis-Acidität des Bor-Atoms durch geeignete Substituenten, zum Beispiel Dimethylaminogruppen, nötig ist [1].

Kürzlich [8] konnten wir monomere (Cyanoalkyl)borane nach der Reaktion herstellen.



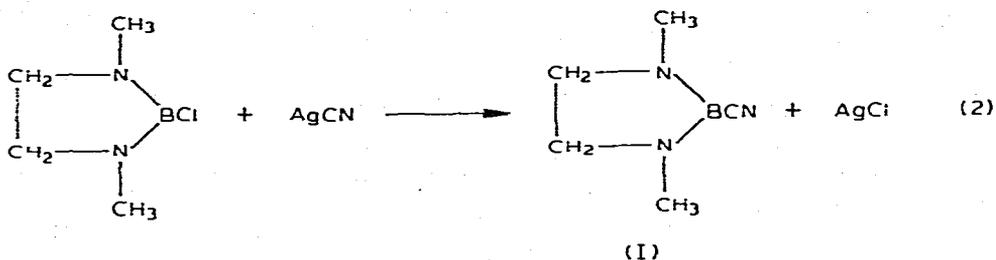
($n = 0, 1, 2$; R = Alkyl, R' = Organylrest, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)

* Für XIII. Mitteilung siehe Lit. 20.

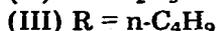
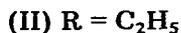
In der vorliegenden Arbeit werden Umsetzungen von Bis(dialkylamino)chlorboranen und Organyl(dialkylamino)boranen mit Silbercyanid untersucht mit dem Ziel festzustellen, wo die Grenze der Stabilisierung dieser Verbindungen durch elektronische Effekte liegt.

Ergebnisse und Diskussion

Setzt man 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin mit AgCN um, so erhält man 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl-cyanid nach Gl. 2.

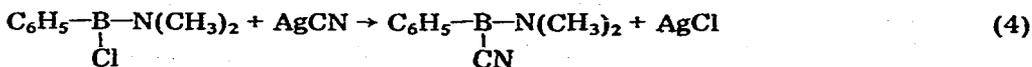


Auch bei der Umsetzung von Bis(diäthylamino)- bzw. Bis(di-n-butylamino)-chlorboran mit Silbercyanid erhält man die erwarteten Borcyanide II und III nach Gl. 3.



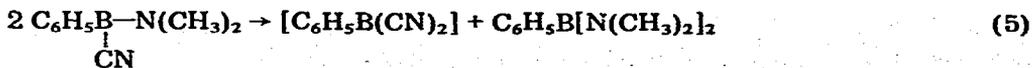
I–III sind gut destillierbare Flüssigkeiten. Sie liegen, wie die Werte für ^{11}B -NMR zeigen, in reiner monomerer Form vor. Es bestätigt sich also, dass, wie schon das von [1] erhaltene $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCN}$ zeigt, zwei Dialkylaminogruppen am Bor die Lewis-Acidität soweit herabsetzen, dass keine Bildung dimerer oder polymerer Cyanoborane erfolgt. Auch die Signale in den ^1H -NMR-Spektren liegen bei den erwarteten Werten. Die hergestellten Verbindungen liegen als Cyanoborane >B-CN und nicht als Isocyanoborane >B-NC vor. Im Falle der Struktur >B-NC müssen die Alkylaminogruppen im ^1H -NMR-Spektrum stärker zu niedrigem Feld verschoben sein.

Auch die Umsetzung von Chlor-dimethylaminophenylboran mit Silbercyanid führt zum entsprechenden monomeren Cyanoboran nach Gl. 4.



(IV)

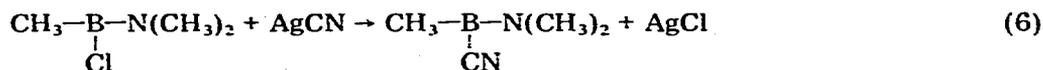
Bei der Destillation von IV tritt teilweise Disproportionierung nach Gl. 5 ein,



(polymerisiert)

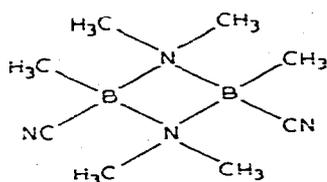
so dass IV trotz mehrmaliger Destillation durch wenig $C_6H_5B[N(CH_3)_2]_2$ verunreinigt ist.

Setzt man jedoch Chlor-dimethylaminomethylboran mit Silbercyanid nach Gl. 6 um, so erhält man V, welches bei der Destillation unmittelbar nach Ab-

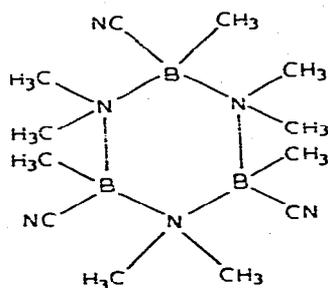


(v)

saugen des Lösungsmittels als Flüssigkeit erhalten wird, nach kurzem Stehen aber kristallin erstarrt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum dieser weitgehend kristallinen Substanz zeigt, dass nur noch ein geringer Teil der Substanz monomer, der Grossteil aber mit 4fach koordiniertem Bor vorliegt. Im Massenspektrum von V findet man neben dem Molekularpeak für die monomere Substanz auch Bruchstücke, die sowohl von einer dimeren als auch von einer trimeren Struktur hergeleitet werden können. Die dimeren bzw. trimeren Cyanoborane von V entsprechen den Strukturen:



(Dimeres)



(Trimeres)

(7)

Wenn man weiter berücksichtigt, dass sowohl das Dimere als auch das Trimere in mehreren geometrisch isomeren Formen auftreten kann, wird das breite $(B)CH_3$ Signal und die Aufspaltung des $N(CH_3)_2$ Signals im 1H -NMR Spektrum verständlich. Beim Versuch einer erneuten Destillation von V geht nur noch ein kleinerer Teil wieder in der monomeren Form über. Man sieht also, dass eine Dimethylaminogruppe noch nicht ausreichend ist, um ein monomeres Cyanoboran zu stabilisieren.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Ausgangsverbindungen

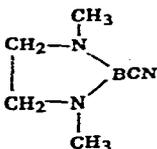
2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin wurde aus BCl_3 und N,N' -Dimethyl-äthylendiamin unter Zusatz von $N(C_2H_5)_3$ als HCl-Fänger dargestellt [9]. Bis-(dimethylamino)phenyl- und Bis(dimethylamino)methylboran wurden entsprechend aus $PhBCl_2$ bzw. $MeBBr_2$, $N(C_2H_5)_3$ und Dimethylamin hergestellt [10]. Chlordimethylaminophenyl- bzw. -methylboran wurden bei erhöhter Temperatur aus Bis(dimethylamino)phenyl- bzw. -methylboran durch Disproportionierung mit Trichlorboran erhalten [11–13].

Bis(diäthylamino) bzw. Bis(di-n-butylamino)chlorboran wurden aus BCl_3 ,

TABELLE 1

AUSBEUTE UND SIEDE- BZW^a SCHMELZPUNKTE DER VERBINDUNGEN I-V

| Verbindung | Ausbeute (%) | Sdp. (°C/mmHg) Schmp. (°C) (a) |
|------------|--------------|---|
| I | 64 | 92-93/28-30 |
| II | 69 | 119-122/14 |
| III | 64 | 120-130/1 × 10 ⁻³ - 2 × 10 ⁻³ |
| IV | 35 | 90-92/0.5 |
| V | 35 | 60/30 155-160 (a) |



Diäthylamin bzw. Di-n-butylamin and Triäthylamin hergestellt [14].

MeBBr₂ und PhBCl₂ wurden durch Umsetzung von Halogenboran mit den entsprechenden Tetraorganylstannanen dargestellt [15,16].

Sn(CH₃)₄ wurde aus CH₃MgBr und SnCl₄ hergestellt [17,18].

Sn(C₆H₅)₄ ist ein käufliches Produkt.

Silbercyanid wurde aus AgNO₃ und KCN nach [19] hergestellt.

Analysen

Die C, H und N-Bestimmungen wurden als Verbrennungsanalysen (Mikro-Pregl bzw. Mikro-Dumas) durchgeführt (Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen). Der Borgehalt wurde nach der Mannit-Methode (vorgehender Soda-aufschluss) bestimmt.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgt bei 70 eV.

(Fortsetzung s. S. 255)

TABELLE 2

ANALYTISCHE DATEN UND MOLEKULARGEWICHTE DER VERBINDUNGEN I-V

| Verbindung | Bruttoformel | Mol. Gew. gef. ^a (ber.) | Analytische Daten gef. (ber.) (%) | | | |
|------------|---|---------------------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|----------------|
| | | | C | H | N | B |
| I | C ₅ H ₁₀ BN ₃ | 133.2 (122.8) | 51.15 (48.85) | 8.75 (8.20) | 33.40 (34.20) | 8.90 (8.75) |
| II | C ₉ H ₂₀ BN ₃ | 188.3 (180.8) | 59.48 (59.73) | 11.52 (11.06) | 23.14 (23.23) | 6.22 (5.97) |
| III | C ₁₇ H ₃₆ BN ₃ | 298.1 (292.8) | 69.99 (69.97) | 12.41 (12.30) | 14.31 (14.34) | 3.80 (3.69) |
| IV | C ₉ H ₁₁ BN ₂ | 190.0 (157.8) | 68.20 (68.44) | 7.62 (6.97) | 17.52 (17.74) | 6.79 (6.84) |
| V | C ₄ H ₉ BN ₂ | ^b | 49.89 (50.10) | 9.29 (9.39) | 28.55 (29.23) | |

^a Kryoskopisch in C₆H₆. ^b Das Molgewicht V entzog sich einer Bestimmung wegen der zu schlechten Löslichkeit in C₆H₆.

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^1\text{H})$ UND $\delta(^{11}\text{B})$ DER DARGESTELLTEN VERBINDUNGEN^a

| Verbindung | $\delta(^1\text{H})$ (ppm) | $\delta(^{11}\text{B})$ (ppm) | |
|------------|---|-------------------------------|---|
| I | —CH ₂ —CH ₂ — | —3.27 (s) I | —21.1 |
| | N—(CH ₃) | —2.71 (s) II | |
| | Int. I : II = 2 : 3 | | |
| II | N—CH ₂ | —3.12 (q) I | —21.1 |
| | C—CH ₃ | —1.11 (t) II | |
| | Int. I : II = 2 : 3 | | |
| III | N—CH ₂ | —3.07 (t) I | —23.7 |
| | C—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ | —0.70 bis —1.77 (br) II | |
| | Int. I : II = 2 : 7 | | |
| IV | —N(CH ₃) ₂ | —2.72 bis —3.08 (br) I | —30.9 |
| | C ₆ H ₅ | —7.12 bis —7.69 (br) II | |
| | Int. I : II = 6 : 5 | | |
| V | B—CH ₃ | —0.02 bis —0.37 (br) I | —32.3 I —1.9 II Int. I : II = 1 : 4 |
| | N(CH ₃) ₂ | —2.24 (s) II | |
| | | —2.51 (s) mit Satelliten- | |
| | | bande bei —2.59 III | |
| | | —2.80 (s) IV | |
| | Int. II : III : IV = 65.6 : 192 : 44.5 | | |
| | Int. I : [II + III + IV] = 1 : 2 | | |

^a Alle NMR-Messungen wurden in etwa 30%iger Lösung in Methylenchlorid durchgeführt. Als Standardsubstanzen wurden TMS (intern) und BF₃ · O(C₂H₅)₂ (extern) verwendet.

TABELLE 4

MASSEN- UND INFRAROTSPEKTREN DER VERBINDUNGEN I—V

| Massenspektrum | | | Infrarotspektrum (cm ⁻¹) |
|---------------------------|------|---|---|
| m/e | Int. | Zuordnung ^a | a Kapillarschichtaufnahme b Aufnahme in CCl ₄ -Lösung |
| Verbindung I | | | |
| 123 | 50 | M ⁺ | a 2975m, 2900s, 2865ss, 2800s, |
| 122 | 100 | M ⁺ — H | 2225w, 1525s, 1505ss, 1480s, |
| 107 | 50 | M ⁺ — H — CH ₃ | 1455ss, 1420ss, 1350w, 1320m, |
| 93 | 7 | M ⁺ — 2 CH ₃ | 1305ss, 1250ss, 1210s, 1180w, |
| 81 | 20 | M ⁺ — H — CH ₃ — CN | 1140w, 1120m, 1075w, 1060w, |
| | | | 1040w, 1030w, 1000w, 965w, |
| 65 | 12 | M ⁺ — H — C ₂ H ₄ NCH ₃ | 945w, 915w, 890vw, 880vw, |
| sowie weitere Bruchstücke | | | 855w, 610m, 590m. |
| Verbindung II | | | |
| 181 | 26 | M ⁺ | a 2970ss, 2930ss, 2870ss, 2210w, |
| 166 | 100 | M ⁺ — CH ₃ | 1600vw, 1530ss, 1515ss, 1505ss, |
| 153 | 43 | M ⁺ — C ₂ H ₅ | 1465ss, 1445ss, 1400s, 1380ss, |
| 139 | 52 | M ⁺ — CH ₃ — H — CN | 1360ss, 1350s, 1290ss, 1280ss, |
| | | | 1250ss, 1200ss, 1175s, 1145s, |
| 125 | 17 | M ⁺ — H — C ₂ H ₅ — CN | 1105s, 1075s, 1065s, 1005s, |
| | | | 955vw, 920vw, 880m, 835w, |
| 111 | 38 | M ⁺ — CH ₃ — C ₂ H ₅ — CN | 785s, 725vw, 710vw, 655m, 635s. |
| 95 | 12 | M ⁺ — H — C ₂ H ₅ — 2 CH ₃ — CN | |
| sowie weitere Bruchstücke | | | |

(Fortgesetzt)

TABELLE 4 (Fortsetzung)

| Massenspektrum | | | Infrarotspektrum (cm ⁻¹) | |
|---------------------------|------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| <i>m/e</i> | Int. | Zuordnung | a | b |
| | | | Kapillarschichtaufnahme | Aufnahme in CCl ₄ -Lösung |
| Verbindung III | | | | |
| 293 | 5 | M ⁺ | a | 2960ss, 2930ss, 2870ss, 2210w, |
| 278 | 4 | M ⁺ - CH ₃ | | 1525ss, 1515ss, 1505ss, 1465ss, |
| 267 | 2 | M ⁺ - CN | | 1440ss, 1405s, 1380ss, 1375ss, |
| 250 | 100 | M ⁺ - C ₃ H ₇ | | 1355s, 1310ss, 1295ss, 1260s, |
| 208 | 15 | M ⁺ - C ₃ H ₇ - C ₃ H ₆ | | 1240ss, 1225ss, 1210ss, 1180s, |
| 166 | 15 | M ⁺ - C ₃ H ₇ - 2 C ₃ H ₆ | | 1170s, 1150s, 1115s, 1095s, |
| 124 | 12 | M ⁺ - C ₃ H ₇ - 3 C ₃ H ₆ | | 1055w, 1015w, 950m, 915m, |
| 86 | 72 | N(C ₄ H ₉) ₂ - C ₃ H ₆ | | 900m, 845vw, 805vw, 785vw, |
| sowie weitere Bruchstücke | | | | 745m, 735m, 635m. |
| Verbindung IV | | | | |
| 176 | 60 | PhB[N(CH ₃) ₂] ₂ | a | 3070m, 3050m, 3010s, 2910ss, |
| 158 | 100 | PhBN(CH ₃) ₂ M ⁺ | | 2870ss, 2800s, 2210w, 1955w, |
| | | CN | | 1890w, 1820w, 1775vw, 1600s, |
| 157 | 90 | M ⁺ - H | | 1530ss, 1515ss, 1495s, 1455ss, |
| 143 | 21 | M ⁺ - CH ₃ | | 1435ss, 1415ss, 1390ss, 1370ss, |
| 132 | 71 | M ⁺ - CN | | 1340ss, 1285s, 1240ss, 1195ss, |
| 116 | 63 | M ⁺ - H - CH ₃ - CN | | 1150s, 1135ss, 1110w, 1080m, |
| 77 | 22 | C ₆ H ₅ | | 1065s, 1030m, 1020m, 1005w, |
| sowie weitere Bruchstücke | | | | 955w, 920m, 900m, 845w, 755ss, |
| | | | | 705ss, 650m, 635m, 620m. |
| Verbindung V | | | | |
| 212 | 35 | M ⁺ - 2 H - N(CH ₃) ₂ - 2 CH ₃ | b | 2960s, 2940s, 1880s, 2880s, |
| 183 | 45 | M ⁺ - H - N(CH ₃) ₂ - 4 CH ₃ | | 2790m, 2260vw, 2240w, 1500m, |
| | | 2 M ⁺ | | |
| 166 | 5 | - CH ₃ | | 1480s, 1465s, 1455s, 1435m, |
| | | 3 | | 1405s, 1385s, 1350s, 1335ss, |
| | | 2 M ⁺ | | |
| 166 | 5 | - CN | | 1325ss, 1285m, 1200m, 1145s, |
| | | 3 | | 1120w, 1065m, 1030m, 985m, |
| 154 | 70 | M ⁺ - NMe ₂ - 6 CH ₃ | | 970m, 940vw, 920w. |
| 141 | 35 | 2 M ⁺ | | |
| | | - CNBCH ₂ | | |
| | | 3 | | |
| 125 | 10 | 2 M ⁺ | | |
| | | - 2 CN - CH ₃ | | |
| | | 3 | | |
| 111 | 80 | 2 M ⁺ | | |
| | | - 2 CN - CH ₃ - CH ₂ | | |
| | | 3 | | |
| 99 | 90 | B[N(CH ₃) ₂] ₂ | | |
| 96 | 56 | M ⁺ | | |
| | | 3 | | |
| 95 | 100 | M ⁺ - H | | |
| | | 3 | | |
| 81 | 32 | M ⁺ - CH ₃ | | |
| | | 3 | | |
| 70 | 42 | M ⁺ - CN | | |
| | | 3 | | |
| 54 | 47 | M ⁺ - H - CH ₃ - CN | | |
| | | 3 | | |
| 44 | 26 | (CH ₃) ₂ N | | |
| sowie weitere Bruchstücke | | | | |

^a Anmerkung: M⁺ = Trimeres, $\frac{2 M^+}{3}$ = Dimeres, $\frac{M^+}{3}$ = Monomeres.

Darstellung der Verbindungen I—V

Zu einer Suspension von 0.22 Mol AgCN in 50—60 ml CH₃CN wurden 0.15 Mol des Aminochlorborans langsam zutropft. Die Reaktion ist schwach exotherm. Anschliessend wurde 48 Std. bei Raumtemperatur gerührt, von entstandenem AgCl und überschüssigem AgCN abfiltriert, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und anschliessend im Vakuum destilliert.

Sämtliche Reaktionen wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die Apparaten werden mehrere Stunden bei 130°C im Trockenschrank belassen und anschliessend im N₂-Strom abgekühlt.

Literatur

- 1 E. Bessler und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem., 352 (1967), 67.
- 2 E.C. Evers, W.O. Freitag, W.A. Kriner und A.G. McDiarmid, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 5106.
- 3 B.M. Mikhailov und Yu.N. Bubnov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 127 (1959) 571.
- 4 B.F. Spielvogel, R.F. Bratton und C.G. Moreland, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 8597.
- 5 M.F. Lappert und H. Pyszora, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 9 (1966) 142.
- 6 V. Gutmann, E. Schaschel und A. Meller, Monatsh. Chem., 95 (1964) 1188.
- 7 M. Chaigneau, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 239 (1954) 1220.
- 8 A. Meller, W. Maringele und F.J. Hirninger, J. Organometal. Chem., 136 (1977) 289.
- 9 M.P. Brown, E.E. Dann, D.W. Hunt und H.B. Silver, J. Chem. Soc., (1962) 4648.
- 10 K. Niedenzu, H. Beyer und J.W. Dawson, Inorg. Chem., 1 (1962) 738.
- 11 R.L. Brotherton, A.L. McCloskey, L.L. Petterson und H. Steinberg, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 6242.
- 12 H. Nöth und W. Lukas, Chem. Ber., 95 (1962) 1505.
- 13 J. Goubeau, M. Rahtz und H.J. Becher, Z. Anorg. Allg. Chem., 275 (1964) 161.
- 14 W. Gerrard, M.F. Lappert, C.A. Pearce, J. Chem. Soc., (1957) 381.
- 15 A. Finch, P.J. Gardner, E.J. Pearn und G.W. Watts, Trans. Faraday Soc., 63 (1967) 1880.
- 16 J.E. Burch, W. Gerrard, M. Howarth und E.F. Mooney, J. Chem. Soc., (1960) 4916.
- 17 H. Korsching, Z. Naturforsch., 1 (1946) 219.
- 18 G.J.M. van der Kerk und I.G.A. Luijten, Org. Synth., 4 (1963) 881.
- 19 G.B. Brauer, Handbuch der präparativen Chemie, Enke Stuttgart, 2. Auflage, 1960, Bd. 1, S. 196.
- 20 W. Maringele und A. Meller, J. Organometal. Chem., 141 (1977) 241.