

UMSETZUNG VON METALL- UND METALLOIDVERBINDUNGEN MIT MEHRFUNKTIONELLEN MOLEKÜLEN

X *. *N*-ALKYL-*N*- ω -CYANOALKYL-AMINO(DIORGANYL)BORANE

ANTON MELLER *, WALTER MARINGGELE und FRANZ J. HIRNINGER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 6. April 1977)

Summary

N-Alkyl-*N*- ω -cyanoalkylamino(trimethyl)silanes react with halogendi-(organyl)-boranes and chloro-bis(dimethylamino)borane resp., with formation of halogen-trimethylsilane and the monomeric title compounds. The compounds were characterized analytically and spectroscopically (NMR: ^1H , ^{11}B ; MS; IR)

Zusammenfassung

N-Alkyl- ω -cyanoalkyl-amino(trimethyl)silane reagieren mit Halogendiorganylboranen bzw. Chlor-bis(dimethylamino)boran unter Bildung von Halogen-trimethylsilan und den monomeren Titelverbindungen. Die Verbindungen wurden analytisch und spektroskopisch (NMR: ^1H , ^{11}B ; MS; IR) charakterisiert.

Einleitung

Über Cyanoborane ist in der Literatur bereits berichtet worden. Meist liegen diese Verbindungen jedoch nicht in monomerer Form vor [1—5]. Bei der Polymerisation sind zwei Arten zu unterscheiden, einmal die Bildung von Koordinationspolymeren, wie sie bei Molekülen des Typs X_2BCN beobachtet wird, wobei die CN Dreifachbindung erhalten bleibt. Die Valenzfrequenz brückenartig gebundener CN Gruppen liegt dann um 2300 cm^{-1} . Eine weitere Möglichkeit zur Polymerisation ergibt sich durch Verminderung der Bindungsordnung der (CN)-Bindung unter Bildung von Ringen oder Ketten. Bei sterischer Hinderung, etwa durch grosse Organylreste [6], bleibt der Polymerisationsgrad gering.

Über monomere Cyanoborane ist bisher wenig bekannt [1,7,8]. Es wurde z.B. festgestellt, dass für die Bildung monomerer Cyanoborane eine Verringerung der

* IX. Mitl. siehe Ref. 30.

Lewis-Acidität des Bor-Atoms durch geeignete Substituenten, zum Beispiel Dialkylaminogruppen, notwendig ist [1].

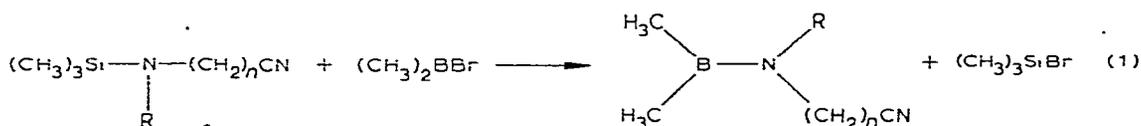
Über Borane, bei denen die Cyanogruppe nicht direkt an das Boratom, sondern an einen organischen Rest gebunden ist, wie dies z.B. bei *N*-Alkyl-*N*- ω -cyanoalkylamino(dimethyl)boranen der Fall ist, ist bisher nichts bekannt. Da auch hier ähnlich der *B*-Cyanoverbindungen starke Neigung zur Polymerisation angenommen werden musste, wurden zur Darstellung derartiger Verbindungen Moleküle eingesetzt, die neben der Nitrilgruppe eine sekundäre Aminogruppe enthalten.

Es ist bekannt, dass die Si-N Bindung durch Halogenborane unter milden Bedingungen gespalten wird [9-12].

In der vorliegenden Arbeit werden Umsetzungen von *N*-Alkyl-*N*-cyanoalkylaminotrimethylsilanen mit Boranen untersucht mit dem Ziel, nach dieser Methode monomere *N*-Alkyl-*N*-cyanoalkylaminoborane herzustellen.

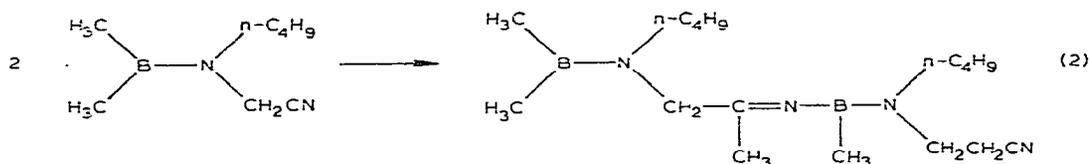
Ergebnisse und Diskussion

Setzt man *N*-Alkyl-*N*-cyanoalkyltrimethylsilane mit Bromodimethylboran um, so verläuft die Reaktion unter Abspaltung von Bromtrimethylsilan nach Gl. 1.



Die so hergestellten *N*-Alkyl-*N*-cyanoalkylaminodimethylborane sind in Tab. 1 zusammengefasst.

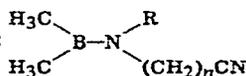
Das IR-Spektrum von IV zeigt neben der C≡N Bindung für die monomere Form auch eine schwache C=N-Doppelbindungsbande bei 1655 cm⁻¹. Man kann daraus schliessen, dass IV bei Normalbedingungen in geringem Masse assoziiert vorliegt. Die Assoziation erfolgt über eine Einschlebung der Nitrilgruppe in eine B-C Bindung nach Gl. 2.



Auch mit anderen Halogendiorganylboranen erhält man die erwarteten *N*-alkyl-*N*-cyanoalkylamino(diorganyl)borane. So reagiert das *N*-Trimethylsilyl-*N*-me-

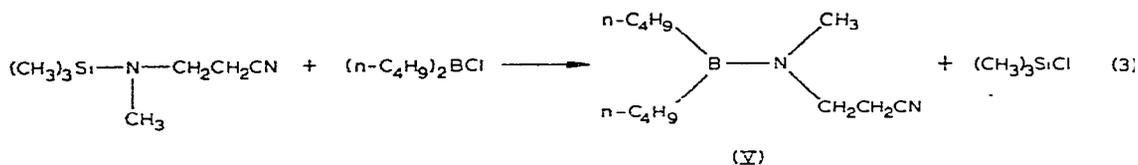
TABELLE 1

N-ALKYL-*N*-CYANOALKYLAMINOBORANE DES TYP

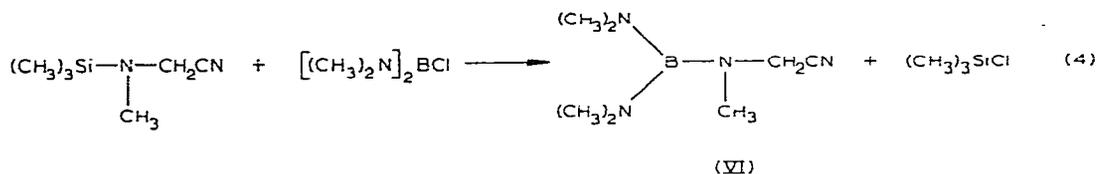


Verbindung	R	n
I	CH ₂ CN	1
II	CH ₃	1
III	CH ₃	2
IV	n-C ₄ H ₉	1

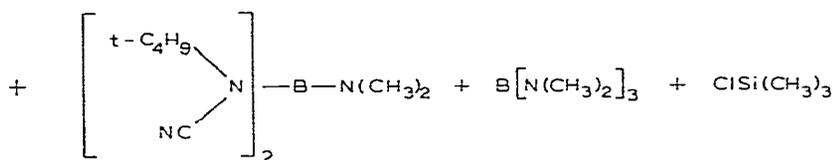
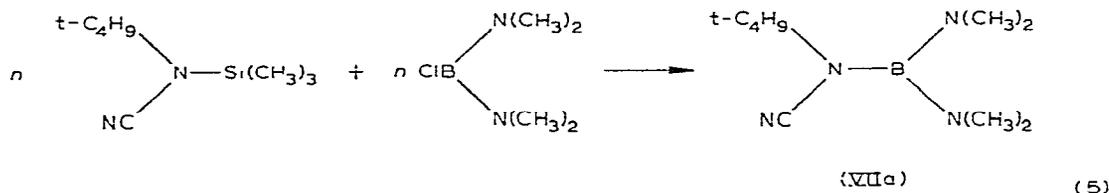
thyl-amino(3)-propionitril mit Chlor-di-n-butylboran zu V nach Gl. 3.



Auch das Chlor(bis)dimethylaminoboran kann man so mit *N*-Alkyl-*N*-cyanoalkylaminotrimethylsilan umsetzen, etwa das *N*-Methyl-*N*-trimethylsilylaminoacetoneitril mit $\text{ClB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ nach Gl. 4 zur Verbindung VI. Bei der Reaktion

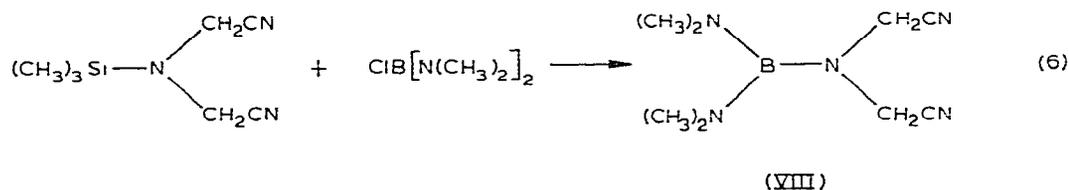


von *N*-*t*-Butyl-*N*-trimethylsilylcyanamid mit Bis(dimethylamino)chlorboran erhält man jedoch ein Gemisch von zwei Verbindungen VIIa und VIIb, welche NMR- und massenspektrometrisch nachgewiesen, aber destillativ wegen der Ähnlichkeit der Siedepunkte nicht getrennt werden können (Gl. 5).



(VIIb)

N-Trimethylsilyliminodiacetonitril reagiert mit Chlor(bis)dimethylaminoboran zu VIII nach Gl. 6.

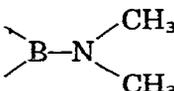


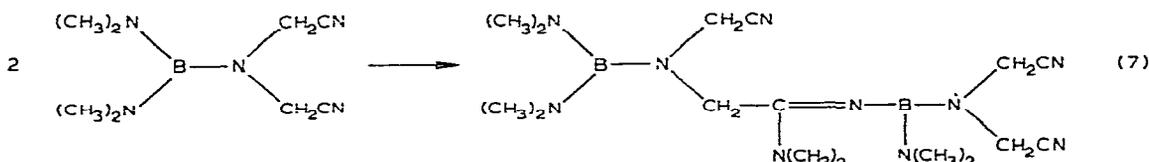
Diese Verbindung scheint jedoch bei Normalbedingungen teilweise assoziiert vorzuliegen. Das IR-Spektrum zeigt neben der $\text{C}\equiv\text{N}$ Dreifachbindung eine $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung bei 1650 cm^{-1} . Die Assoziation erfolgt demnach über die Ein-

TABELLE 2

AUSBEUTE UND SIEDEPUNKTE DER VERBINDUNGEN I—VIII

Verbindung	Ausbeute (%)	Sdp. (° C/mmHg)	
I	(CH ₃) ₂ BN(CH ₂ CN) ₂	78	84/0.05
II	(CH ₃) ₂ BNCH ₃ CH ₂ CN	87	67/25
III	(CH ₃) ₂ BNCH ₃ (CH ₂) ₂ CN	80	65/4
IV	(CH ₃) ₂ BN-n-C ₄ H ₉ CH ₂ CN	60	104/22
V	(n-C ₄ H ₉) ₂ BNCH ₃ (CH ₂) ₂ CN	80	80/10 ⁻³
VI	[(CH ₃) ₂ N] ₂ BNCH ₃ CH ₂ CN	30	67/10 ⁻³
VII	[(CH ₃) ₂ N] ₂ BN-t-C ₄ H ₉ CN	50	83/10 ⁻³
VIII	[(CH ₃) ₂ N] ₂ BN(CH ₂ CN) ₂	55	50/10 ⁻³ 79 (Schmp.)

schiebung einer Nitrilgruppe in eine der  Bindungen, etwa nach Gl. 7.



Das Massenspektrum für VIII zeigt den Molekülpeak für die monomere Form. Dies lässt darauf schließen, dass VIII in der Dampfphase nur monomer vorliegt. Solche reversible Einschübe von Nitrilgruppen haben wir schon früher beobachtet [13].

Ausbeute und Siedepunkte der Verbindungen I—VIII sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die als Ausgangsprodukte verwendeten Cyanoalkylaminoalkyltrimethylsilane sind ebenfalls bisher nicht in der Literatur beschrieben worden. Sie wurden hergestellt durch Umsetzung der entsprechenden Aminonitrile mit Trimethylchlorosilan unter Zusatz von Triäthylamin als HCl-Fänger (Gl. 8).

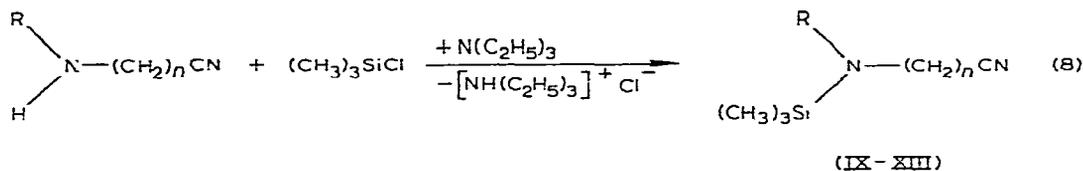


TABELLE 3

N-ALKYL-N-CYANOALKYLAMINOTRIMETHYLSILANE DES TYPES $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{R})-(\text{CH}_2)_n\text{CN}$

Verbindung	R	n	Sdp. (° C/mmHg)	Ausbeute (%)
IX	CH ₂ CN	1	105/0.1	90
X	CH ₃	1	79/10	80
XI	CH ₃	2	86—87/0.3	90
XII	n-C ₄ H ₉	1	79—82/10	70
XIII	t-C ₄ H ₉	0	35—37/10	70

Einen Überblick über diese Verbindungen, die aus Kostengründen IR-, NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch, nicht aber analytisch untersucht wurden, gibt Tabelle 3.

Spektroskopische Untersuchungen (Tabelle 4)

Die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen, dass alle dargestellten Cyanoalkylborane in monomerer Form vorliegen. Die δ Werte für II–V, in denen nur eine B–N Bindung vorliegt, liegen zwischen -45 und -47 ppm. Nur für I liegt der Wert bei -30.87 ppm*. Die Lage des Signals bei höherem Feld im Vergleich zu II–V könnte durch die zweite Cyanogruppe im Molekül begründet sein. Entsprechend zeigen die Verbindungen VI–VIII, in denen drei Aminoborangruppierungen vorliegen, Werte zwischen -21 und -29 ppm, vergleiche hierzu [14]. Durch den

TABELLE 4

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)	Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)
I	I $\text{B}(\text{CH}_3)_2$ – 0.48(s)	–30.87 (br)	VII	$(\text{Me}_3\text{C})_n$ I – 1.27 (s)	–21.99
	II $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CN} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{array}$ – 4.16(s)			$(n = 1, 2)$ II – 1.31(s)	
	Int. I : II = 3 : 2			$[\text{Me}_2\text{N}]_n\text{B}$ III – 2.64(s)	
II	I $\text{B}(\text{CH}_3)_2$ – 0.38	–47.36	VIII	I $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ – 2.58(s)	–28.54
	II $\text{N}-\text{CH}_3$ – 2.88			II $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CN} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CN} \end{array}$ – 3.86(s)	
	III $-\text{N}-\text{CH}_2\text{CN}$ – 3.89			Int. I : II = 3 : 1	
	Int. I : II : III = 6 : 3 : 2				
III	I $\text{B}(\text{CH}_3)_2$ – 0.28(s)	–46.51	IX	I $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ – 0.21(s)	–
	II $\text{N}-\text{CH}_2$ – 2.40(t)			II $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CN})_2$ – 3.80(s)	
	III $\text{N}-\text{CH}_3$ – 2.70(s)			Int. I : II = 9 : 4	
	IV $-\text{CH}_2\text{CN}$ – 3.29(t)				
	Int. I : II : III : IV = 6 : 2 : 3 : 2				
IV	I $\text{B}(\text{CH}_3)_2$ – 0.39(s)	–45.78	X	I $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ – 0.012(s)	–
	II $n-\text{C}_4\text{H}_9$ – 0.78 bis – 1.58(br)			II $\text{N}-\text{CH}_3$ – 2.54(s)	
	III $-\text{CH}_2\text{CN}$ – 3.95(s)			III $-\text{CH}_2\text{CN}$ – 3.63(s)	
	Int. I : II : III = 6 : 9 : 2			Int. I : II : III = 9 : 3 : 2	
V	I $\text{B}(n-\text{C}_4\text{H}_9)_2$ – 0.64 bis – 1.53(br)	–47.78	XI	I $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ – 0.08(s)	–
	II $\text{N}-\text{CH}_2$ – 2.49(t)			II $\text{N}-\text{CH}_3$ – 2.46(s)	
	III $\text{N}-\text{CH}_3$ – 2.79(s)			III $\text{N}-\text{CH}_2$ – 2.41(t)	
	IV $-\text{CH}_2\text{CN}$ – 3.38(t)			IV CH_2CN – 3.03(t)	
	Int. I : II : III : IV = 18 : 2 : 3 : 2			Int. I : II : III : IV = 9 : 3 : 2 : 2	
VI	I $\text{B}\left(\text{N}\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)$ – 2.542(s)	–28.12	XII	I $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ – 0.02(s)	–
	Satellitenbande bei –2.51(s)			II $n-\text{C}_4\text{H}_9$ – 0.67 bis – 1.57(br)	
	II $\text{N}-\text{CH}_3$ – 2.62(s)			III CH_2CN – 3.55(s)	
	Satellitenbande bei –2.64(s)			Int. I : II : III = 9 : 9 : 2	
	III CH_2CN – 3.71(s)		XIII	I $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ – 0.18(s)	–
	Int. I : II : III = 12 : 3 : 2			II $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ – 1.25(s)	
				Int. I : II = 1 : 1	

^a Alle NMR-Messungen wurden in etwa 30%iger Lösung in Methylenchlorid durchgeführt. Als Standardsubstanzen wurden TMS (intern) und $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (extern) verwendet.

* Austauschprozess?

partiellen Doppelbindungscharakter der B—N Bindung [15] ergibt sich eine Rotationsbarriere von 10–15 kcal Mol⁻¹. So treten im Fall asymmetrisch substituierter Verbindungen *cis*–*trans* Isomere auf [16–20]. Es zeigen sich bei Verbindung VI Satellitenbanden im Protonenresonanzspektrum des B[N(CH₃)₂]₂ Signals bei δ –2.51 ppm und beim Signal für die CH₂CN-Gruppe bei δ –2.64 ppm. Für die übrigen Verbindungen wurde jedoch eine solche Aufspaltung nicht beobachtet. Im Falle der Verbindungen III und V werden die beiden Methylengruppen durch H—H Kopplung mit der N—CH₃ Gruppe in Triplets aufgespalten. Dies wird auch bei der beiden Verbindungen gemeinsamen Ausgangssubstanz XI beobachtet.

Wie bereits erwähnt, besteht VII aus zwei Verbindungen, VIIa und VIIb. Entsprechend beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum je zwei Signale für die t-Butylgruppen und B—N(CH₃)₂-Gruppen. Entsprechend der Intensitätsverteilung liegen beide Formen im Verhältnis in etwa gleicher Menge vor.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Me₂BBr und (n-C₄H₉)₂BCl wurden durch Umsetzung von Halogenboran mit den entsprechenden Tetraorganylstannanen dargestellt [21,22].

Bis(dimethylamino)chlorboran wurde aus Tris(dimethylamino)boran und BCl₃ erhalten [27–29].

Tris-dimethylaminoboran wurde durch Reaktion von Dimethylamin mit Trichlorboran in Gegenwart von Triäthylamin als HCl-Fänger bereitet [23–26].

Alle Reaktionen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter N₂-Atmosphäre durchgeführt. Die Apparaturen wurden durch mehrstündiges Anheizen in Trockenschrank bei 130°C und anschliessendes Erkaltenlassen im N₂-Strom getrocknet.

Darstellung von I–V

0.1 Mol des *N*-Alkyl-*N*- ω -cyanoalkylaminotrimethylsilans wurden in 50 ml *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur 0.1 Mol des Halogendi(organyl)borans, gelöst in 20 ml *n*-Hexan langsam zutropft. Die Reaktion war schwach exotherm. Nach Beendigung des Zutropfens wurde 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend das Lösungsmittel und Brom- bzw. Chlortrimethylsilan am Rotationsverdampfer abgezogen. Es wurden Flüssigkeiten erhalten, die unter vermindertem Druck destilliert wurden.

Darstellung von VI

Zu 0.1 Mol *N*-Trimethylsilyl-*N*-methylaminoacetonitril wurden 0.1 Mol Chlor(bis)dimethylaminoboran getropft. Die Reaktion war schwach exotherm. Es bildete sich ein flüssiges und ein festes Produkt. Nach 2 Std. Rühren bei 20°C wurde Me₃SiCl am Rotationsverdampfer abgezogen. Die Flüssigkeit wurde abdekantiert, destilliert und dabei VI erhalten. Der feste Anteil polymerisierte beim Versuch der Sublimation im Hochvakuum bei etwa 160°C explosionsartig.

Darstellung von VII und VIII

Zu 0.1 Mol des *N*-Alkyl-*N*- ω -cyanoalkylaminotrimethylsilans wurden 0.1

TABELLE 5

ANALYTISCHE DATEN UND MOLEKULARGEWICHTE DER VERBINDUNGEN I—VIII

Verbindung	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Analytische Daten Gef. (Ber.) (%)		
			C	H	N
I	C ₆ H ₁₀ BN ₃	134.8	53.03 (53.41)	7.70 (7.42)	31.58 (31.15)
II	C ₅ H ₁₁ BN ₂	109.8	53.78 (54.64)	10.04 (10.02)	27.02 (25.50)
III	C ₆ H ₁₃ BN ₂	123.8	57.47 (58.15)	10.22 (10.50)	22.91 (22.62)
IV	C ₈ H ₁₇ BN ₂	151.8	60.16 (63.24)	11.07 (11.20)	17.86 (18.44)
V	C ₁₂ H ₂₅ BN ₂	207.8	69.88 (69.30)	11.99 (12.03)	14.95 (13.47)
VI	C ₇ H ₁₇ BN ₅	181.8	48.96 (50.06)	10.23 (10.13)	31.35 (31.37)
VII	C ₉ H ₂₁ BN ₅	209.8	52.70 (55.16)	9.79 (10.72)	27.55 (28.60)
VIII	C ₈ H ₁₆ BN ₅	192.8	45.45 (49.78)	8.18 (8.30)	35.38 (36.31)

Mol Chlor(bis)dimethylaminboran getropft. Die Reaktion war schwach exotherm. Nach Beendigung des Zutropfens wurden 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend am Rotationsverdampfer des entstandene Chlortrimethylsilan abgezogen. Im Falle von VII verblieb eine Flüssigkeit, welche unter vermindertem Druck destilliert wurde. VIII fiel als brauner Feststoff an und wurde durch Sublimation bei 50°C/10⁻¹ mmHg sowie durch Umkristallisieren aus CCl₄ gereinigt und schliesslich als kristalline, farblose Substanz vom Schmp. 79°C erhalten.

Darstellung der N-Alkyl-N-cyanoalkylaminotrimethylsilane IX—XIII

0.5 Mol des entsprechenden N-Alkylaminoaceto- bzw. -propionitrils wurden zusammen mit 0.75 Mol N(C₂H₅)₃ in 500 ml CCl₄ vorgelegt und 0.75 Mol Chlortrimethylsilan zugetropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde 12 Std. am Rückfluss gekocht, anschliessend in einer Druckfilternutsche unter N₂ von ausgefallenem Triäthylammoniumchlorid abgedrückt und am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgedampft. Es verblieben Flüssigkeiten, die durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt wurden.

Analysen

Die C, H und N-Bestimmungen wurden als Verbrennungsanalysen (Mikro-Pregl bzw. Mikro-Dumas) durchgeführt (Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen). Die analytische Daten der Verbindungen I—XIII sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefasst.

TABELLE 6

ANALYTISCHE DATEN UND MOLEKULARGEWICHTE DER VERBINDUNGEN IX—XIII

Verbindung	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Analytische Daten Gef. (Ber.) (%)	
			C	H
IX	C ₇ H ₁₃ N ₃ Si	167.1	49.92 (50.26)	8.04 (7.78)
X	C ₆ H ₁₄ N ₂ Si	142.1	50.85 (50.66)	10.39 (9.85)
XI	C ₇ H ₁₆ N ₂ Si	156.1	54.44 (53.81)	11.02 (10.24)
XII	C ₉ H ₂₀ N ₂ Si	184.1	58.35 (58.66)	11.28 (10.86)
XIII	C ₇ H ₁₈ N ₂ Si	158.1	56.89 (53.13)	11.19 (11.38)

(Fortsetzung s. S. 298)

TABELLE 7

MASSEN- UND INFRAROTSPEKTREN DER VERBINDUNGEN I—XIII

Massenspektrum			Infrarotspektrum (cm^{-1})
<i>m/e</i>	Int.	Zuordnung	
<i>Verbindung I</i>			
135	34	M^+	2970 _{ss} , 2250 _m , 1455 _{ss} , 1430 _{ss} , 1350 _s ,
120	81	$(M - \text{CH}_3)^+$	1315 _{ss} , 1235 _{ss} , 1195 _{ss} , 1180 _{ss} , 1130 _{vw} ,
95	41	$(M - \text{CH}_2\text{CN})^+$	1050 _m , 950 _s , 930 _s , 900 _s , 840 _w , 700 _w
94	68	$[M - \text{B}(\text{CH}_3)_2]^+$	
81	11	$[M - 2 \text{HCN}]^+$	
69	37	$[M - \text{CH}_2\text{CN} - \text{CN}]$	
67	45	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$	
52	33	C_2N_2	
42	100	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$	
41	57	$\text{B}(\text{CH}_3)_2$	
sowie weitere Bruchstücke			
<i>Verbindung II</i>			
110	25	M^+	2925 _s , 2240 _m , 1485 _{ss} , 1450 _s , 1405 _{ss} ,
95	100	$(M - \text{CH}_3)^+$	1340 _m , 1310 _{ss} , 1245 _s , 1200 _{ss} , 1125 _{ss} ,
68	11	$(M - \text{HCN})^+$	1005 _m , 945 _m , 930 _s , 895 _w , 675 _w
54	17	$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$	
42	25	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$	
41	19	$\text{B}(\text{CH}_3)_2$	
sowie weitere Bruchstücke			
<i>Verbindung III</i>			
124	8	M^+	2925 _s , 2800 _m , 2240 _m , 1485 _s , 1445 _s ,
109	90	$(M - \text{CH}_3)^+$	1400 _{ss} , 1360 _m , 1305 _{ss} , 1240 _m , 1185 _s ,
84	100	$(M - \text{CH}_2\text{CN})^+$	1120 _s , 1095 _w , 1035 _m , 985 _m , 925 _m , 875 _w ,
83	45	$[M - \text{B}(\text{CH}_3)_2]^+$	830 _m , 750 _w
66	59	$\text{C}_3\text{H}_5\text{BN}$	
56	32	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}$	
42	50	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$	
41	68	$\text{B}(\text{CH}_3)_2$	
40	36	CH_2CN	
sowie weitere Bruchstücke			
<i>Verbindung IV</i>			
152	4	M^+	2970 _s , 2935 _s , 2880 _m , 2250 _w , 1655 _m ,
137	26	$(M - \text{CH}_3)^+$	1450 _{ss} , 1430 _{ss} , 1380 _m , 1310 _{ss} , 1250 _s ,
125	14	$(M - \text{HCN})^+$	1255 _{ss} , 1180 _{ss} , 1130 _m , 1050 _w , 990 _w ,
109	79	$(M - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)^+$	945 _m , 930 _m , 900 _m , 840 _w , 735 _w
95	13	$(M - \text{C}_4\text{H}_9)^+$	
69	100	$\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CN}$	
57	74	C_4H_9	
56	37	C_4H_8	
43	52	C_3H_7	
42	87	C_3H_6	
41	64	$\text{B}(\text{CH}_3)_2$	
sowie weitere Bruchstücke			
<i>Verbindung V</i>			
208	10	M^+	2985 _{ss} , 2935 _{ss} , 2880 _{ss} , 2860 _{ss} ,
168	24	$[M - \text{CH}_2\text{CN}]^+$	2250 _m , 1610 _{vw} , 1485 _s , 1465 _s ,
166	14	$[M - \text{CH}_3 - \text{HCN}]^+$	1455 _s , 1405 _{ss} , 1375 _m , 1360 _m ,
151	95	$[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$	1350 _w , 1305 _m , 1270 _w , 1245 _s ,
124	17	$[M - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{HCN}]^+$	1175 _m , 1120 _s , 1080 _w , 1045 _m ,
112	34	$[M - \text{CH}_2\text{CN} - \text{C}_4\text{H}_8]^+$	1030 _w , 990 _w , 945 _{vw} , 885 _{vw} ,
109	17	$[M - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{HCN} - \text{CH}_3]^+$	850 _w
95	100	$[M - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_4\text{H}_8]^+$	

TABELLE 7 (Fortsetzung)

Massenspektrum			Infrarotspektrum (cm^{-1})
<i>m/e</i>	Int.	Zuordnung	
57	22	C_4H_9	
56	22	C_4H_8	
sowie weitere Bruchstücke			
<i>Verbindung VI</i>			
168	20	M^+	2995s, 2880ss, 2790ss, 2238w,
153	3	$[M - \text{CH}_3]^+$	1510ss, 1480s, 1450ss, 1388ss,
143	60	$\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	1345m, 1320m, 1235ss, 1215ss,
124	20	$[M - \text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$	1200s, 1180s, 1120ss, 1095ss,
83	30	$\text{C}_2\text{H}_4\text{NB}(\text{CH}_3)_2$	1065s, 1035w, 965w, 910m,
sowie weitere bruchstücke			
<i>Verbindung VII</i>			
<i>VIIa</i>			
196	75	M^+	2970ss, 2930ss, 2870ss, 2800s,
181	100	$(M_1 - \text{CH}_3)^+$	2200ss, 1530ss, 1455ss, 1400ss,
152	35	$[M_1 - \text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$	1365ss, 1345s, 1220ss, 1190ss,
139	40	$[M_1 - \text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$	1135ss, 1080ss, 1065ss, 1030m,
125	75	$[M_1 - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{CH}_3]^+$	970m, 940w, 895w, 845w, 800w, 725w, 610s
<i>VIIb</i>			
249	45	M_2^+	
234	60	$[M_2 - \text{CH}_3]^+$	
212	20	$[M_2 - \text{HCN}]^+$	
178	70	$[M_2 - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{CH}_3]^+$	
<i>weitere für VIIa und VIIb</i>			
109	15	$\text{C}_5\text{H}_9\text{BN}_2$	
99	60	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BN}_2$	
96	80	$\text{C}_3\text{H}_7\text{BN}_3$	
94	15	$\text{C}_4\text{H}_6\text{BN}_2$	
83	18	$\text{C}_4\text{H}_9\text{BN}$	
57	30	C_4H_9	
26	20	C_4H_8	
44	40	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$	
sowie weitere Bruchstücke			
<i>Verbindung VIII</i>			
193	45	M^+	2995s, 2880ss, 2820s, 2790ss,
167	6	$[M - \text{CN}]^+$	2240w, 1660m, 1595m, 1495s,
153	32	$[M - \text{CH}_2\text{CN}]^+$	1470s, 1455ss, 1440s, 1430s,
149	19	$[M - \text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$	1410s, 1395ss, 1360w, 1330m,
124	20	$[M - \text{CH}_2\text{CN} - \text{NCH}_3]^+$	1255m, 1220ss, 1200s, 1175ss,
99	100	$\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2$	1145m, 1130s, 1100m, 1050s,
94	21	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{CN})_2$	980m, 955m, 915m, 885s, 850m,
44	70	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	760w, 720w, 690w, 665m
42	85	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$	
sowie weitere Bruchstücke			
<i>Verbindung IX</i>			
167	77	M^+	2960m, 2900m, 2238m, 1430s, 1355m,
152	100	$[M - \text{CH}_3]^+$	1330m, 1255ss, 1140ss, 1100ss, 920ss,
141	9	$[M - \text{CN}]^+$	845ss, 755s, 690m, 640m
137	20	$[M - 2 \text{CH}_3]^+$	
84	55	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$	
73	59	$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}$	
43	37	CH_3Si	
42	80	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}$	
sowie weitere Bruchstücke			

TABELLE 7 (Fortsetzung)

Massenspektrum			Infrarotspektrum
<i>m/e</i>	Int.	Zuordnung	(cm^{-1})
<i>Verbindung X</i>			
	—		2960ss, 2895s, 2810s, 2238m, 1470m, 1445m, 1425m, 1340m, 1315m, 1250ss, 1200s, 1145ss, 1020ss, 940ss, 845ss, 750s, 685m, 615w
<i>Verbindung XI</i>			
	—		2960ss, 2900m, 2880m, 2800m, 2245m, 1470w, 1450m, 1420m, 1365m, 1345m, 1290m, 1250ss, 1200s, 1140s, 1045s, 990ss, 935vw, 885ss, 840ss, 760s, 745s, 680m, 600vw
<i>Verbindung XII</i>			
184	3	M^+	2985s, 2900m, 2870w, 2240ss, 1460w, 1390w, 1365m, 1255s, 1230m, 1185m, 870s, 840ss, 755m
141	18	$[M - C_3H_7]^+$	
127	9	$[M - C_4H_9]^+$	
126	9	$[M - C_4H_{10}]^+$	
84	77	$C_4H_8N_2$	
73	36	$C_3H_5N_2$	
57	25	C_4H_9	
56	27	C_4H_8	
43	59	C_3H_7	
42	78	C_3H_6	
sowie weitere Bruchstücke			
<i>Verbindung XIII</i>			
170	7	M^+	2960ss, 2930ss, 2885s, 2860s, 2230w, 1465m, 1425m, 1375m, 1335w, 1280w, 1520ss, 1165m, 1140s, 1100w, 925m, 840ss, 750m, 685m, 615w
155	100	$[M - CH_3]^+$	
99	76	$M - CH_3 - C_4H_9$	
73	63	C_3H_9Si	

Von I, III und V wurden auch Feldionisationsspektren aufgenommen.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte bei 70 eV. In einzelnen Fällen wurde der Molekularpeak zusätzlich durch Feldionisationsmessungen festgestellt. Die Massen- und Infrarotspektren der Verbindungen I—XIII sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Dank

Für die Förderung der Untersuchungen danken wir den Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

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. MacDiarmid, 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 M.F. Lappert, Developments in Inorganic Polymers Chemistry, London, 1962, p.31.
- 7 V. Gutmann, E. Schaschel und A. Meller, Monatsh. Chem., 95 (1964) 1188.
- 8 M. Chaigneau, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 239 (1954) 1220.