

Umsetzungen von Metall- und Metalloidverbindungen mit multifunktionellen Molekülen, 4. Mitt.*

Monomere und dimere Alkylideniminoxyborane

Von

Walter Maringele und Anton Meller

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 30. Juni 1975)

*Reactions of Metal and Metalloid Compounds with Polyfunctional
Molecules, IV.: Monomeric and
Dimeric Alkylideneiminoxy-boranes*

Alkylideniminoxy-dimethylboranes are obtained from the corresponding organic oximes and bromo-dimethylborane. Equilibria between the monomeric and dimeric form of the title compounds can be easily followed by ^1H - and ^{11}B -NMR-spectroscopy. Additional characterisation is given by mass spectrometry, i.r. and analytical data.

Alkylideniminoxy-borane sind nur wenig untersucht¹⁻³. Von einfachen Derivaten, die außer der Iminoxygruppe keine weiteren Atome mit freien Elektronenpaaren enthalten (wie O oder N), die mit dem Bor koordinieren können, wurde bisher nur Isopropylideniminoxy-dimethylboran³, Äthylideniminoxy-diäthylboran⁴ und Butylideniminoxy-diäthylboran⁴ beschrieben. Während *Jennings* und *Wade*³ auf Grund einer sehr sorgfältigen Untersuchung Isopropylideniminoxy-dimethylboran im festen Zustand als dimer formulieren, wobei sie annehmen, daß diese Verbindung in benzolischer Lösung etwa zu 60% monomer vorliegt, geben alle anderen Autoren nur monomere Formen für Alkylideniminoxy-borane an. Zumindest im Fall des Äthylideniminoxy-diäthylborans steht diese Formulierung im Widerspruch zu den von *Shitov*⁴ et al. angegebenen NMR-Daten ($^{11}\text{B } \delta = -7,34 \text{ ppm}$).

Seit *Gerrard* und Mitarb.⁵ festgestellt haben, daß die Umsetzung von Benzophenonoxim mit Trichlorboran an Stelle des erhofften Diphenylmethylenimino-dichlorborans ein Produkt ergab, bei dem *Beckmannum-*

* 3. Mitt.: *A. Meller* und *W. Gerger*, Mh. Chem. **105**, 684 (1974).

Tabelle 1. *Eigenschaften*

Verb.	Schmp., °C Sdp. °C/Torr ^a	¹¹ B	NMR ^b ¹ H	IR: ν (C=N) cm ⁻¹
1	Sdp. 135—140/ /5 · 10 ⁻⁴	— 55,1 br.	— 0,52 (s, 6 H) ^c , — 7,5 (m, 10 H)	1655 m ^e
2	Schmp. 87 Sublp. 50/1 · 10 ⁻³	— 7,3 br.	— 7,59 (q, 1 H), — 2,19 (d, 3 H), $J_{\text{CHCH}} = 5,7 \text{ Hz}$; + 0,13 (s, 6 H) ^d	1660 st
3	Schmp. 80—82 Sdp. 95/1 · 10 ⁻³	— 8,36 br.	— 0,15 (s) ^d zus. 6 H — 0,57 (s) ^e — 7,32 (m) — 7,87 (s) zus. 6 H — 8,28 (m)	1663 w 1640 m
4	Schmp. 126 Subl. 60/1 · 10 ⁻³	— 8,36 br.	— 2,76 (m, br. 4 H), — 1,95 (m, br. 4 H), + 0,13 (s) ^d zus. 6 H — 0,43 (s) ^e	1665 m 1690 s
5	Sdp. 90—100/ /1 · 10 ⁻³	— 9,8 br. — 32,2 br.	— 2,53 (br.) zus. 4 H — 2,25 (br.) — 1,66 (s, br. 6 H) + 0,03 (s) ^d zus. 6 H — 0,30 (s) ^e	1660 st, br. 1640 Sch ^e

^a Badtemp. bei Molekulardestillation.

^b δ -Werte, ppm. — Alle NMR-Spektren wurden an 30proz. Lösungen in CH₂Cl₂ aufgenommen; Standard: für ¹¹B-NMR F₃B · OEt₂ extern, für ¹H-NMR TMS intern.

^c BCH₃-Protonen der monomeren Form.

lagerung eingetreten war, wird offenbar die Umsetzung von Halogenboranderivaten mit Oximen vermieden. Im allgemeinen¹ werden Borsäureester, Organoborsäure (unter Alkohol- bzw. Wasser-eliminierung) oder Trialkylborane (unter Alkan-eliminierung) zu Alkylideniminoxyboranen umgesetzt. Lediglich Butylideniminoxy-diäthylboran wurde kürzlich aus dem Natriumsalz von Butyraldoxim und Diäthylehlorboran hergestellt⁴.

Wir konnten nun durch Umsetzung von Aldoximen und Ketoximen mit Organohalogenboranen, aber auch mit Trihalogenboranen eine große Zahl von Alkylideniminoxyboranen herstellen⁶, wobei wir in einigen Fällen ebenfalls *Beckmannumlagerung* beobachten.

Die hier beschriebene Umsetzung einiger Monoxime mit Bromdimethylboran führt zu Alkylideniminoxydimethylboranen, die bei

der Verbindungen 1—5

<i>m/e</i>	<i>MS</i> (Auswahl) ^f	Analysen
237	(<i>M</i> , 52%)	C ₁₅ H ₁₆ BNO (237)
180	[(C ₆ H ₅) ₂ C=N, 100%],	Ber. C 76,01, H 6,76, N 5,91
160	(<i>M</i> —C ₆ H ₅ , 20%)	Gef. C 76,12, H 6,84, N 5,82 <i>M</i> : kryoskop. in C ₆ H ₆ ; 212
126	[(<i>M</i> /2) + BO, 38%],	C ₈ H ₂₀ B ₂ N ₂ O ₂ (198)
99	(<i>M</i> /2, 88%),	Ber. C 48,48, H 10,10, N 14,14
42	(CH ₃ CH=N, 100%)	Gef. C 48,36, H 9,52, N 14,18 <i>M</i> : kryoskop. in C ₆ H ₆ ; 182
161	(<i>M</i> /2, 54%),	C ₁₈ H ₂₄ B ₂ N ₂ O ₂ (322)
146	(<i>M</i> /2—CH ₃ , 4%)	Ber. C 67,16, H 7,46, N 8,70
121	(C ₆ H ₅)	Gef. C 66,05, H 6,95, N 8,29
104	(C ₆ H ₅ CH=N, 100%)	<i>M</i> : kryoskop. in C ₆ H ₆ ; 235
71	(C ₅ H ₄ CH=N, 22%)	
166	[(<i>M</i> /2 + BO), 13%]	C ₁₄ H ₂₈ B ₂ N ₂ O ₂ (278)
139	(<i>M</i> /2, 20%)	Ber. C 59,65, H 11,37, B 7,67, N 9,94
82	(C ₅ H ₈ =N, 100%)	Gef. C 58,64, H 9,75, B 7,32, N 9,64 <i>M</i> : kryoskop. in C ₆ H ₆ ; 177
180	[(<i>M</i> /2) + BO, 100%]	C ₁₆ H ₃₂ B ₂ N ₂ O ₂ (306)
153	(<i>M</i> /2, 11%)	Ber. N 9,16
138	[(<i>M</i> /2—CH ₃), 7%]	Gef. N 8,85
113	(C ₆ H ₁₀ = NOH, 48%)	
96	(C ₆ H ₁₀ = N, 82%)	

^d BCH₃-Protonen der dimeren Form.

^e An kapillaren Flüssigkeitsschichten, bei (2) bis (4) an CCl₄-Lösungen aufgenommen.

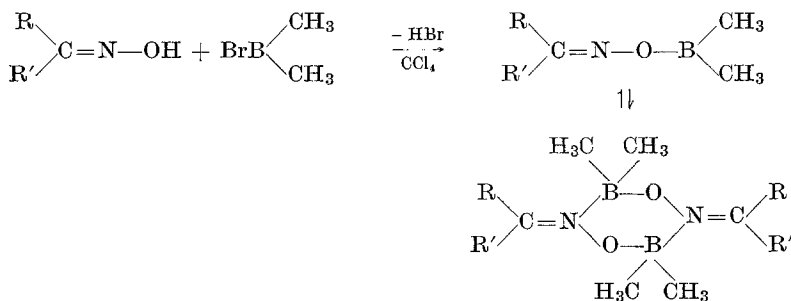
^f 70 eV; Temperaturen: 1 70, 2 20, 3 30 und 4 80 °C.

20 °C teilweise monomer, teilweise dimer vorliegen, wobei sich die dimeren Formen z. T. im Vakuum, bei Temperaturerhöhung oder in Lösung ganz oder teilweise monomerisieren. Auch bei Iminoboranen ist bekannt, daß solche Gleichgewichte vor allem bei den am Bor mit zwei Methylgruppen substituierten Verbindungen vorliegen⁷.

Da sich die aus Monoximen und Dimethylbromboran erhaltenen Verbindungen 1—5 im Gegensatz zu vielen anderen Alkylideniminoxyboranen unzersetzt destillieren oder sublimieren lassen, konnten diese Verbindungen gut gereinigt und charakterisiert werden (Tab. 1).

Bei Raumtemperatur liegt nur das Diphenylmethylenimino-dimethylboran 1 ausschließlich monomer vor: Das breite ¹¹B-NMR-Signal bei δ = —55,1 ppm bestätigt die Dreifachkoordination des Bors⁸. Hingegen

ist Äthylideniminoxy-dimethylboran **2** (langsame Kurzwegdestillation schon bei Raumtemperatur) bei 20° im festen Zustand, sowie in Halogenalkan- und Benzol-Lösung dimer. Die Gruppe von Massenzahlen bei $m/e = 126 = (M/2) + BO$ (gesichert durch Isotopenaufspaltung) ist



monomer:

1: R=R' = C₆H₅

dimer:

2: R=H, R' = CH₃

3: R=H, R' = C₆H₅

4: R—R' = —(CH₂)₄—

5: R—R' = —(CH₂)₅—

charakteristisch für die meisten flüchtigen, dimeren Alkyldeniminoxyborane. Das Molekülion der dimeren Form trat in keinem Fall auf. Effekte, die auf die *cis/trans*-Isomerie des Dimeren **2** zurückzuführen sein könnten, wurden nicht beobachtet und sind wohl gering. Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ergab $M = 182$ [$M_{\text{ber.}}$ (dimer) = 198]. Lediglich die Sublimation bei Raumtemperatur könnte auf Monomerisierung in der Gasphase deuten.

Auch Benzylideniminoxy-dimethylboran **3** scheint in festem Zustand und, gelöst in Dichlormethan, dimer zu sein (¹¹B-NMR: $\delta = -8,36$ ppm). Das wesentlich empfindlichere ¹H-NMR-Spektrum zeigt jedoch neben dem Singulett für die CH₃-Gruppen am tetrakoordinierten Bor (bei $\delta = -0,15$ ppm) noch ein wesentlich schwächeres Singulett (ca. 10%) bei $\delta = -0,57$ ppm, das den CH₃-Gruppen der monomeren Form entspricht. Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Benzol ergibt $M = 235$ [$M_{\text{ber.}}$ (dimer) = 322]. D. h. in Benzol ist der Anteil am Monomeren größer als in Dichlormethan, dem für die Aufnahme der NMR-Spektren verwendeten Lösungsmittel. Ähnliches gilt auch für Cyclopentylideniminoxy-dimethylboran **4**: Hier liegt im ¹H-NMR-Spektrum das Singulett für die B—CH₃-Gruppen der dimeren Form bei $\delta = +0,13$ ppm, jenes (wieder ca. 10%) für die B—CH₃ im Monomeren bei $\delta = -0,43$ ppm. In Benzol findet man das Molekular-

gewicht bei $M = 177$, während sich für das Dimere $M = 278$ errechnet. Schließlich zeigt Cyclohexylideniminoxy-dimethylboran **5** schon in Dichlormethan ein etwa 1:1-Gleichgewicht zwischen der monomeren und dimeren Form (^{11}B - und ^1H -NMR-Spektrum).

Im allgemeinen scheinen im Reinzustand monomere Formen der Alkylideniminoxy-dimethylborane bei Raumtemperatur in flüssigem Zustand, im festen jedoch dimere Formen vorzuliegen. Entsprechende Alkylideniminoxy-dihalogenborane fallen fest an und sind, soweit wir sie untersucht haben, dimer⁶. Bei vorsichtiger Hydrolyse in CH_2Cl_2 ergaben **1**—**5** die unveränderten Oxime. Direkte Hydrolyse führte zu Dunkelfärbung und Zersetzung.

Auch das schon früher untersuchte Isopropylideniminoxy-dimethylboran haben wir hergestellt. Während wir in den meisten Punkten die Angaben der Literatur³ bestätigen konnten, ist zu ergänzen, daß auch bei dieser Verbindung getrennte ^1H -NMR-Signale für die $\text{B}-\text{CH}_3$ -Gruppen von monomerer und dimerer Form beobachtet werden können ($\delta = +0,03$ und $-0,30$ ppm, Bedingungen siehe Tab. 1). Beim ^{11}B -NMR-Spektrum in CH_2Cl_2 beobachten wir infolge der geringen Empfindlichkeit und des nur kleinen Anteils der monomeren Form nur ein Signal bei $\delta = -12,5$ ppm, während in Benzol (40proz. Lösung) zwei sehr breite Signale, bei $\delta = -10,9$ ppm und $\delta = -31,2$ ppm, in einem Flächenverhältnis von etwa 5 : 2 auftreten. Während ganz frisch (bei $110^\circ/760$ Torr) destilliertes Isopropylideniminoxy-boran das Moleküllion der monomeren Form bei m/e 113 als höchsten Peak zeigt, findet man bei Produkten, die im Hochvakuum bei Raumtemperatur kurzwegsublimiert wurden, die höchste Peakgruppe bei $m/e = 140$ (monomeres Molekulargewicht + BO).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit in absol. Lösungsmitteln durchgeführt, Schmelzpunkte in zugeschmolzenen Röhren bestimmt. Bromdimethylboran wurde nach *Gerrard* und Mitarb.⁹ hergestellt, die Oxime sind handelsübliche Produkte (EGA-Chemie oder Aldrich).

Jeweils 0,1 Mol Dimethylbromboran in 100 ml CCl_4 wurde unter Rühren zu 0,1 Mol des Oxims in 200 ml CCl_4 zugetropft und nach 24 Stdn. Rückflußkochen das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde bei **1**, **3** und **5** durch Molekulardestillation, bei **2** und **4** durch Kurzwegsublimation gereinigt. Mit Ausnahme von **5** (25%) liegen die Ausbeuten an Reinprodukten über 60%. **3** geht bei der Destillation flüssig über, erstarrt aber beim Stehen über Nacht. Alle erhaltenen Produkte sind hydrolyseempfindlich.

Literatur

- ¹ Siehe Übersicht bei: *A. Singh, V. D. Gupta, G. Srivastava* und *R. C. Mehrotra*, *J. Organomet. Chem.* **64**, 145 (1974).
- ² *A. Singh* und *R. C. Mehrotra*, *Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem.* **4**, 557 (1974).
- ³ *J. R. Jennings* und *K. Wade*, *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 1333.
- ⁴ *O. P. Shatov, L. M. Leont'eva, S. L. Ioffe, B. N. Khasapov, V. M. Novikov, A. U. Stepanyants* und *U. A. Tartakovskii*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1974**, 2782.
- ⁵ *W. Gerrard, M. F. Lappert* und *J. W. Wallis*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2141.
- ⁶ *A. Meller* und *W. Maringele*, noch unveröffentlicht.
- ⁷ *A. Meller* und *W. Maringele*, *Mh. Chem.* **99**, 2504 (1968).
- ⁸ *H. Nöth* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **99**, 1049 (1966).
- ⁹ *W. Gerrard, E. F. Mooney* und *R. G. Rees*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 740.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. A. Meller
Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Göttingen
Tammannstraße 4
D-3400 Göttingen
Bundesrepublik Deutschland