

## Umsetzungen von Metall- und Metalloidverbindungen mit mehrfunktionellen Molekülen

### 5. Mitteilung\* über Reaktionen von Nitrosoverbindungen mit Halogenboranen und Organohalogenboranen

Von

**Anton Meller, Walter Maringgele und H.-G. Köhn**

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

(Eingegangen am 30. Juni 1975)

#### *Reactions of Nitroso Compounds with Trihalogeno- and Halo- genoorganylboranes*

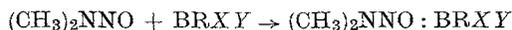
Depending upon the electronic behaviour of the substituent R in nitroso compounds R—N=O, either adducts with halogenoborane derivatives are formed, or addition of a boron—halogen bond across the N=O double bond can take place. Accordingly N-nitrosoamines form adducts with trichloroborane and organoboranes, while from the reactions of 1,1-dichloronitrosoethane and BCl<sub>3</sub> or BBr<sub>3</sub> dimeric alkylideneiminoxyboranes are obtained under elimination of Cl<sub>2</sub> and Br<sub>2</sub> resp.

Stabile Donor—Acceptor-Addukte von Nitrosoverbindungen mit Halogenboranen und Organoboranen sind bisher ebenso unbekannt wie Verbindungen, die durch Addition von Bor-Halogenbindungen an die (N=O)-Doppelbindung erwartet werden können. Wie früher von uns am Beispiel von Nitrilen gezeigt wurde<sup>1</sup>, wird das reaktive Verhalten von Mehrfachbindungen gegenüber Additionsreaktionen offensichtlich in charakteristischer Weise von den Substituenten an der ungesättigten Gruppe beeinflusst. Um eindeutige Reaktionsabläufe zu erzielen, sollte es also günstig sein, ungesättigte Substrate zu wählen, in denen die Substituenten entweder einen starken Elektronendruck oder Elektronenzug auf das Mehrfachbindungssystem ausüben.

So konnten wir aus N,N-Dimethylnitrosamin, in dem die Lewis-Basenstärke durch Erhöhung der Elektronendichte an der Nitroso-

\* 4. Mitt.: W. Maringgele und A. Meller, Mh. Chem. **106**, 1369 (1975).

gruppe z. B. gegenüber Nitrosobenzol erhöht sein muß, erstmals die stabilen Komplexe **1**–**4** erhalten:



N,N-Dimethylnitrosamin-Trichlorboran; **1**: R = X = Y = Cl

N,N-Dimethylnitrosamin-Phenyldichlorboran; **2**: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

X = Y = Cl

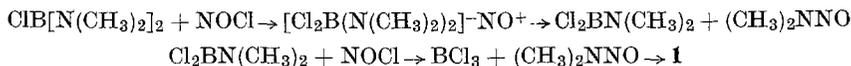
N,N-Dimethylnitrosamin-Phenyldifluorboran; **3**: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

X = Y = F

N,N-Dimethylnitrosamin-Triphenylboran; **4**: R = X = Y = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Hingegen bildeten sich aus N,N-Dimethylnitrosamin und n-Tributylboran unter vergleichbaren Bedingungen keine Addukte.

N,N-Dimethylnitrosamin-Trichlorboran **1** bildet sich auch bei der Umsetzung von Bis(dimethylamino)chlorboran mit Nitrosylchlorid, wobei offenbar folgender Reaktionsverlauf anzunehmen ist:



Tatsächlich können bei rascher Durchführung der Umsetzung bei –40 °C und rascher Aufarbeitung in der Kälte im flüssigen Reaktionsprodukt sowohl N,N-Dimethylnitrosamin als auch Dimethylamino-dichlorboran massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

Die Eigenschaften der Verbindungen **1**–**4** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. *Eigenschaften der Verbindungen 1–4*

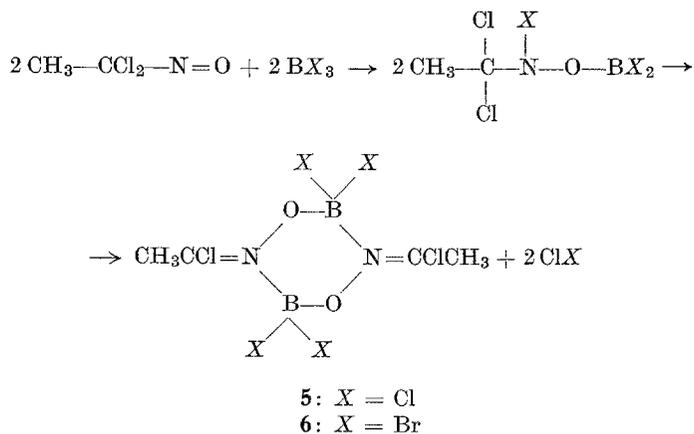
Verb.	Schmp., °C (Subl. Temp. <sup>a</sup> , 1 · 10 <sup>-3</sup> Torr)	IR <sup>b</sup> , ν (NO) cm <sup>-1</sup>			Analysen
		Nitrosamin	Addukt	Δ ν	
<b>1</b>	125 (60)	1465	1550	— 85	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> BCl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O: Ber. C 12,77, H 3,10, N 14,74. Gef. C 12,63, H 3,16, N 14,71.
<b>2</b>	250 (60)	1465	1540	— 75	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> BCl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O: Ber. C 41,38, H 4,74, N 12,07. Gef. C 41,47, H 4,60, N 12,00.
<b>3</b>	85 (80)	1465	1565	— 100	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O: Ber. C 48,00, H 5,50, N 14,00. Gef. C 48,68, H 5,89, N 14,36.
<b>4</b>	130 (90)	1465	1520	— 55	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> BN <sub>2</sub> O: Ber. C 75,95, H 6,65, N 8,86. Gef. C 75,77, H 6,79, N 8,63.

<sup>a</sup> Badtemp. bei Kurzwegsublimation.

<sup>b</sup> Anreibung in Nujol.

Die Erhöhung der IR-Frequenz der (N=O)-Gruppe bei der Adduktbildung, die den entsprechenden Frequenzänderungen bei der Bildung von Nitrilkomplexen entspricht<sup>2, 3</sup>, beweist ebenso wie sterische Überlegungen und Modelle die Koordination am Sauerstoff der Nitrosogruppe. Die Massenspektren der Verbindungen 1—4 zeigen als höchste Peaks jeweils die Molekülpeaks von Dimethylnitrosamin und der komplexierten Borverbindung. Analog zu vielen anderen *Lewis*-Komplexen von Borverbindungen tritt auch hier die Molekülpeakgruppe für das Addukt nicht auf<sup>4</sup>.

Wählt man als Nitrosoverbindung das 1,1-Dichlor-1-nitrosoäthan, in welchem durch die Halogenatome Elektronen von der Nitrosogruppe abgezogen werden, kommt es bei der Umsetzung mit Trihalogenboranen, wie erwartet, im ersten Reaktionsschritt zur Addition einer Bor—Halogenbindung über die (N=O)-Doppelbindung. In der Folge wird jedoch Halogen eliminiert und es bilden sich dimere 1,1-Dichloräthylideneiminoxydihalogenborane:



Als Nebenprodukt wird Bis(1,1-dichloräthyl)chlorboran (7) erhalten, während das bei der Darstellung von 6 anfallende Bis(1,1-dichloräthyl)bromboran (8) nicht in reiner Form isoliert werden konnte. 8 konnte jedoch durch die zu 7 analoge Bruchstückbildung im Massenspektrum nachgewiesen werden. Tab. 2 enthält die Daten der Verbindungen 5—7.

Die <sup>11</sup>B-NMR-Daten beweisen für 5 und 6 eindeutig die vierfache Koordination, für 7 die Dreifachigkeit des Bors<sup>5</sup>. Daß bei derartig hochhalogenierten Borverbindungen die Molekülpeaks im Massenspektrum meist nicht gefunden werden, ist bekannt<sup>6, 7</sup>.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 7 zeigt nur ein Singulett bei

Tabelle 2. *Eigenschaften der Verbindungen 5—7*

Verb.	Schmp., °C (Zers.) (Sdp., °C/Torr) <sup>a</sup>	NMR <sup>b</sup> 11B	IR <sup>c</sup> , ν(C=N) cm <sup>-1</sup>	MS m/e	(Auswahl) <sup>d</sup>	Analysen	
5	150 (120/1 · 10 <sup>-3</sup> )	— 6,4 br.	1610 s	277	[CH <sub>3</sub> CCl = NBClO] <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	
					200	CH <sub>3</sub> CCl = NB <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 13,87, H 1,73, N 8,09.
					173	CH <sub>3</sub> CCl = NOBCl <sub>2</sub>	Gef. C 14,30, H 2,09, N 7,22.
					138	CH <sub>3</sub> CCl = NOBCl	(100%)
6	113	— 7,1 br.	1610 s	246	CH <sub>3</sub> CCl = NB <sub>2</sub> BrClO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	
				187	OBBBr <sub>2</sub>	Ber. C 9,13, H 1,14, N 5,32.	
				184	CH <sub>3</sub> CCl = NOBBBr	Gef. C 9,09, H 1,48, N 5,28.	
				171	BBr	(3%)	
				120	NOBBr	(23%)	
				76	CH <sub>3</sub> CCl = N	(100%)	
7	(72/760)	— 30,2		117	CCl <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> BCl <sub>5</sub> :	
				97	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub>	Ber. C 20,00, H 2,50, N 0,00.	
				61	CH <sub>3</sub> CBI	Gef. C 19,37, H 2,36, N 0,1.	
				36	HCl	(28%)	

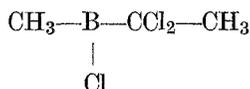
<sup>a</sup> Badtemperatur bei Kurzwegsublimation bzw. Destillation.

<sup>b</sup> δ-Werte ppm. Alle NMR-Spektren wurden an 20proz. Lösungen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen. Standard: F<sub>3</sub>B · OEt<sub>2</sub> extern.

<sup>c</sup> Als Anreicherung in Nujol.

<sup>d</sup> 70 eV-Temperaturen: **5**: 100°, **6**: 100°, **7**: 60°; Zuordnungen durch Isotopenverteilung der Peak-Gruppen gesichert.

$\delta = -2,7$  ppm. Die auf Grund des Massenspektrums noch mögliche Struktur



scheidet also nicht nur wegen der analytischen Daten aus.

Die IR-Spektren von **5** und **6** entsprechen einander im Bereich über  $900\text{ cm}^{-1}$  völlig. Erst darunter treten charakteristische Abweichungen durch die B—Cl- bzw. B—Br-Schwingungen auf, die jedoch stark verkoppelt sein dürften. Das gleiche gilt für die Banden mit überwiegendem B—Cl- und C—Cl-Valenzschwingungscharakter im IR-Spektrum von **7**.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und Operationen wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt.

Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt, und zwar: Phenyldichlorboran<sup>8</sup>, Phenyldifluorboran<sup>9</sup>, Triphenylboran<sup>10</sup>, Bis(dimethylamino)chlorboran<sup>11</sup> und 1,1-Dichlor-1-nitrosoäthan<sup>12</sup>.

Andere Ausgangssubstanzen sind handelsübliche Produkte (Borhalogenide: Elektroschmelzwerk Kempten, Organische Reagentien: Ega-Chemie/Aldrich).

#### *Umsetzung von N,N-Dimethylnitrosamin mit Halogen- bzw. Organoboranen (Darstellung der Verbindungen 1—4)*

In einer Rührapparatur wird zu der mit einem Magnetrührer gerührten Lösung von 0,05 Mol der Borverbindung in 50 ml  $\text{CCl}_4$  die äquimolare Menge N,N-Dimethylnitrosamin, in 50 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst, zugetropft. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleibende farblose Rückstand wird bei  $10^{-3}$  Torr sublimiert. Die Ausbeuten erreichen 95%.

#### *Umsetzung von Bis(dimethylamino)chlorboran mit NOCl, Bildung von 1*

Unter Rühren wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 0,05 Mol  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$  in 50 ml  $\text{CCl}_4$ , 0,05 Mol NOCl in 50 ml  $\text{CCl}_4$  rasch zuge-  
tropft. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der farblose Niederschlag in der Kälte abfiltriert und durch Sublimation im Hochvak. gereinigt. Die Ausbeute an **1** lag um 80%.

#### *Umsetzung von 1,1-Dichlor-1-nitrosoäthan mit Trichlorboran und Tribromboran (Darstellung der Verbindungen 5—8)*

Unter Rühren werden bei Raumtemp. zu 0,5 Mol des Trihalogenborans (das im Falle des  $\text{BCl}_3$  vorher in die Apparatur einkondensiert wurde)

0,05 Mol  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{---N=O}$  langsam zugetropft, wobei sich ein fester Niederschlag bildet. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt. Hierbei verdampft das überschüss.  $\text{BCl}_3$  und es entsteht elementares Halogen. Das flüssige Produkt wird im Vak. in eine mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlte Falle umkondensiert und durch Destillation gereinigt. Hierbei kann jedoch nur **7**, Sdp.  $72^\circ/760$  Torr, rein erhalten werden, während **8** zusammen mit  $\text{BBr}_3$  übergeht und nicht analysenrein erhalten wurde. Die Ausb. betragen für **5** und **6** je 45%, für **7** 42%, bez. auf 1,1-Dichlor-1-nitrosoäthan. Alle Verbindungen sind sehr hydrolyseempfindlich. **5** und **6** lösen sich in  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , jedoch kaum in  $\text{CCl}_4$ .

### Literatur

- <sup>1</sup> A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **101**, 753 (1970).
- <sup>2</sup> W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora und J. W. Wallis, J. Chem. Soc. **1960**, 2182.
- <sup>3</sup> A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **99**, 2504 (1968).
- <sup>4</sup> A. Meller und W. Maringgele, unveröffentlicht.
- <sup>5</sup> H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).
- <sup>6</sup> A. Meller und H. Marecek, Mh. Chem. **99**, 1355 (1968).
- <sup>7</sup> A. Meller, W. Maringgele und G. Maresch, Mh. Chem. **105**, 637 (1974).
- <sup>8</sup> K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4223 (1960).
- <sup>9</sup> P. A. McCusker und H. S. Makowski, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5185 (1957).
- <sup>10</sup> G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert und P. Ruff, Ann. Chem. **563**, 110 (1949).
- <sup>11</sup> P. Fritz, K. Niedenzu und J. W. Dawson, Boron—Nitrogen Compounds, S. 70. Berlin-Heidelberg-New York: Springer.
- <sup>12</sup> W. Steinkopf, W. Mieg und B. Herold, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1148 (1920).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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