

Darstellung einiger Cyan-Borverbindungen

Von E. BESSLER¹⁾ und J. GOUBEAC

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung verschiedener Borchloride mit AgCN , LiCN , $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ gelang die Darstellung folgender Cyan-Borverbindungen: $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{BCN}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CN})_2]_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}(\text{CN})_2$ und folgender Anlagerungsprodukte: $\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CN})_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CN})_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CN})_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$. Eigenschaften und Reaktionen werden beschrieben.

Summary

The cyanoboron compounds $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{BCN}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CN})_2]_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}(\text{CN})_2$ and their addition compounds $\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CN})_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CN})_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CN})_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ have been prepared through the reactions of various BCl derivatives with AgCN , LiCN and $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$. Properties and reactions of these compounds are described.

Einleitung

Bisher liegen zahlreiche, zum Teil unveröffentlichte Versuche zur Darstellung von Cyan-Borverbindungen vor. In verschiedenen Fällen resultieren polymere Produkte, teils undefinierter Zusammensetzung²⁻⁹⁾. Von den bisher dargestellten monomeren Cyanverbindungen sind die meisten vom vierbindigen Bor¹⁰⁻¹⁴⁾. Nur wenige konnten isoliert werden, in denen monomere

¹⁾ EBERHARD BESSLER, Dissertation TH Stuttgart (1965).

²⁾ E. POHLAND, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 282 (1931).

³⁾ H. BILLE, Dissertation Tübingen (1952).

⁴⁾ W. SCHABACHER, Dissertation TH Stuttgart (1955).

⁵⁾ E. F. APPLE u. T. WARTIK, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6158 (1958).

⁶⁾ B. M. MIKHAILOW u. N. BUBNOW, Doklady Akad. Nauk. SSSR (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **127**, 57 (1959).

⁷⁾ E. C. EVERS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4493, 5106 (1959).

⁸⁾ E. C. EVERS, J. inorg. nuclear Chem. **13**, 239 (1960).

⁹⁾ M. F. LAPPERT, Developments in Inorganic Polymere Chemistry, S. 31 ff., London 1962.

¹⁰⁾ G. WITTIG, Angew. Chem. **62**, 233 (1950).

¹¹⁾ G. WITTIG u. G. RAFF, Z. Naturforsch. **6b**, 225 (1951).

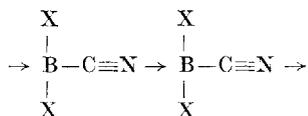
¹²⁾ U. KERSCHER, Dissertation Universität München (1960).

¹³⁾ E. L. MUETTERTIES, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2471 (1961).

¹⁴⁾ S. C. MALHORTA, Inorg. Chem. [Washington] **3**, 862 (1964).

Cyanguuppen am dreibindigen Bor sich befinden: im Tricyanoborazol¹⁵⁾, Tri-cyano-trimethylborazol¹⁶⁾ und im Brenzcatechino-borcyanid $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BCN}^9)$, also an Borheterocyclen. Zweifach cyansubstituierte Borane sind nicht bekannt. Über das Bortricyanid liegen widersprechende Angaben vor. BILLE³⁾ beschreibt ein Produkt der Zusammensetzung $\text{B}(\text{CN})_3$ aus Bortriphenyl und Bromcyan als hochpolymeren, festen Körper. CHAIGNEAU¹⁷⁾¹⁸⁾ will dagegen durch 40jährige Reaktion von Bortrichlorid mit Silbercyanid ein sublimierbares Bortricyanid erhalten haben. Dieser Befund ist zweifelhaft, da im IR-Spektrum keine Absorption im Bereich der $\text{—C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung beobachtet wurde.

Bei der Polymerisation sind zwei Typen zu unterscheiden, einmal die Autokomplexbildung, wie sie bei Substitutionsprodukten des Typus X_2BCN beobachtet wird unter Beibehaltung der CN-Dreifachbindung, deren Valenz-



frequenz dann im Bereich von brückenartig gebundenen CN-Gruppen bei etwa 2300 cm^{-1} liegt. Derartige Anordnungen sind sehr stabil. Sie lassen sich bisher nicht thermisch in ihre Monomeren aufspalten. Eine weitere Möglichkeit zur Polymerisation bildet die CN-Gruppe selbst, die unter Sprengung der Dreifachbindung zu Ringen (Triazin) oder Ketten, meistens zu Hochpolymeren undefinierter Zusammensetzung führt. Sind große organische Reste substituiert, so ist die Polymerisation sterisch behindert, und es resultieren niedere Polymerisationsgrade. So wurde bei Butylgruppen z. B. etwa 20⁸⁾ beobachtet.

Im folgenden wird über Versuche zur Darstellung von stabilen monomeren Cyanoboranen berichtet. Dazu beschränken wir zwei Wege. Einmal sollte eine Stabilisierung durch geeignete Wahl der Substituenten X erreicht werden. Zum anderen versuchten wir die Polymerisation durch geeignete Reaktionsführung zu vermeiden, z. B. hohe Reaktionstemperaturen und Abschrecken der gasförmigen Reaktionsprodukte.

Ergebnisse

A. Umsetzungen mit Boranen verschiedener Substituenten X

Ausgehend von der Annahme, daß ein Grund für die Polymerisation von Borcyanverbindungen ihre starke Wirkung als LEWIS-Säure ist, versuchten

¹⁵⁾ G. L. BRENNAN, G. H. DAHL u. R. SCHAEFFER, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6248 (1960).

¹⁶⁾ V. GUTMANN, E. SASCHEL u. A. MELLER, Mh. Chem. **95**, 1188 (1964).

¹⁷⁾ M. CHAIGNEAU, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **239**, 1220 (1954).

¹⁸⁾ M. CHAIGNEAU, Bull. Soc. chim. France [5] **23**, 257 (1956).

wir die Umsetzung mit Borhalogenverbindungen, in denen diese Wirkung möglichst stark reduziert ist. Im Hinblick auf die bereits bekannten monomeren Borcyanide⁹⁾¹⁶⁾¹⁷⁾ erschienen uns mit Dialkylaminogruppen substituierte Borane besonders geeignet. Es wurden deshalb Dialkylamino-halogenborane, die durch Reaktion von Bortrihalogeniden mit Tris-(dialkylamino)-boran leicht zugänglich sind, mit verschiedenen Cyaniden umgesetzt.

1. $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{BCl}$

Während Bis-Dimethylaminoborchlorid mit KCN bis 200° nicht reagiert, wurde mit AgCN im Überschuß in quantitativer Ausbeute das Bis-(dimethylamino)-borcyanid als eine farblose, destillierbare Flüssigkeit erhalten.

Der Fp. wurde zu -21° ermittelt; der aus der Dampfdruckkurve extrapolierte Kp. liegt bei 143° . Die molare Verdampfungsenthalpie ergab sich zu 10,96 kcal/Mol, die Troutonsche Konstante zu 26,5 cal/Grad Mol. Dies spricht für eine gewisse Assoziation. Dementsprechend wurde das Molekulargewicht in Benzol auch etwas zu hoch beobachtet: 133,5 gegenüber 124,8.

Die Substanz bildet kein stabiles Addukt mit Trimethylamin. Über 100° setzt thermische Zersetzung ein. Untersucht wurden die Reaktionen mit HgO und LiAlH_4 . Die erste Reaktion liefert neben $\text{Hg}(\text{CN})_2$ Tris-Dimethylaminoboran und Tris-Dimethylaminoboroxol. Mit LiAlH_4 konnte als einziges flüchtiges Produkt $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BH}$ isoliert werden. Beide Reaktionen können nicht als Beweis für die Nitril- bzw. Isonitrilform herangezogen werden, da BN- und BC-Bindungen mit einer Spaltung der Bindung am Bor reagieren.

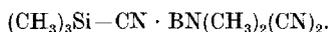
2. $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$

Die positiven Ergebnisse mit dem Bis-Dimethylaminoborchlorid werfen die Frage auf, ob bereits eine Dimethylamingruppe zur Stabilisierung von Borcyaniden genügt.

Wir versuchten deshalb die Umsetzung von Dimethylaminobordichlorid und zwar in monomerer und dimerer Form mit AgCN unter verschiedenen Bedingungen. Durch Hochvakuumsublimation wurden Produkte isoliert, in denen bis zu etwa 70% des Chlors durch Cyanid ersetzt war. Eine Darstellung des reinen Cyanids durch Umkristallisation war nicht zu erwarten. Auch die Umsetzung mit dem reaktionsfähigen LiCN führte nicht zum Ziel. Durch Extraktion mit Acetonitril konnte in geringer Ausbeute die kristalline Verbindung $\text{LiCN} \cdot \text{B}(\text{CN})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ isoliert werden, die sich als verhältnismäßig stabil erwies. Bis 150° läßt sich daraus kein Dimethylaminobordicyanid abspalten. Bei höherer Temperatur tritt Polymerisation ein.

Erst die Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid führte zum Erfolg. Monomeres Dimethylaminobordichlorid reagiert bei 25° in Petroläther mit drei

Mol Trimethylsilylcyanid unter Abscheidung der farblosen, kristallinen Verbindung:



Durch Erhitzen im Hochvakuum auf 100° läßt sich das Trimethylsilylcyanid quantitativ entfernen. Der feste Rückstand ist $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CN})_2$, allerdings in dimerer Form. Die Substanz ist farblos und kristallin (Debyeogramm). Im Gegensatz zu anderen Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_2\text{NBX}_2$ ist das Dicyanid nur dimer existent. Versucht man durch Erhitzen eine Dissoziation zu erreichen, so beobachtet man ab 150° beginnende Sublimation. Dabei tritt gleichzeitig Polymerisation ein, die bei 200° die vorherrschende Reaktion wird.

Aus dem Trimethylsilylcyanid-Anlagerungsprodukt läßt sich durch Behandeln mit überschüssigem Trimethylamin das Silylcyanid vollständig verdrängen unter Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BN}(\text{CH}_3)_2(\text{CN})_2$.

3. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$

Da im Gegensatz zum Dimethylaminobordichlorid, das monomer und dimer bekannt ist, die entsprechende Diäthylaminoverbindung nur monomer bekannt ist¹⁹⁾, so versuchten wir auch in dieser Verbindung den Ersatz der Chloratome durch Cyanidgruppen. Bei der Umsetzung mit überschüssigem AgCN entsteht als Hauptprodukt monomeres $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}(\text{CN})_2$.

Während beim $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{BCl}$ die Ausbeute nahezu quantitativ war, konnte hier das Rohprodukt nur mit 70proz. Ausbeute erhalten werden, da polymere Nebenprodukte entstanden. Die Verbindung kann nur im Hochvakuum einigermaßen unzersetzt destilliert werden. Die im frisch destillierten Zustand (Fp. $18-20^\circ$) völlig farblose Substanz beginnt sich nach einiger Zeit bei Zimmertemperatur intensiv dunkel zu färben, infolge von Polymerisation. Daneben scheiden sich auch bei längerem Stehen die Kristalle der dimeren Form ab, die stabil ist.

4. $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BCl}$

Schließlich untersuchten wir noch, wie weit auch OR-Gruppen in der Lage sind, Borecycanide zu stabilisieren. Es wurde Dimethoxyborchlorid mit AgCN zur Reaktion gebracht. Es trat eine unübersichtliche Reaktion ein, bei der als Hauptprodukt Borsäuremethylester, als Nebenprodukt Methylchlorid und Dimethyläther entstanden, neben einem braunen, unlöslichen Harz, das nicht weiter untersucht wurde. Dies spricht für eine Polymerisation und Disproportionierung des wohl primär gebildeten Cyanids.

B. Reaktionen von BCl_3 mit AgCN

Wie vorweg bemerkt werden soll, führten diese Reaktionen zu keinem flüchtigen Borecyanid. Es zeigte sich, daß bei $60-80^\circ$ im Einschlußrohr neben unverändertem Silber-

¹⁹⁾ P. BUCHHEIT, Dissertation Universität München 1942.

cyanid ein Anlagerungsprodukt mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung $\text{AgCN} \cdot \text{BCl}_3$ sich bildet, da im IR neben der AgCN -Bande bei 2160 cm^{-1} eine nach 2220 cm^{-1} verschobene auftritt. Bei $120-150^\circ$ hat der Rückstand die Zusammensetzung $\text{AgCN} \cdot \text{BCl}_3$. Es hat jedoch schon weitgehende Substitution stattgefunden, da im Debyeogramm nur die Linien von AgCl auftreten. Das IR-Spektrum weist nur noch eine Bande bei 2290 cm^{-1} auf, entsprechend einem Brückencyanid, so daß dem Reaktionsprodukt wahrscheinlich die Zusammensetzung $n\text{AgCl} \cdot [\text{BCl}_2\text{CN}]_n$ zuzuschreiben ist.

Bei den weiteren Versuchen wurde BCl_3 über Silbercyanid (gelegentlich auch CuCN) geleitet. Wegen der Ergebnisse der Bombenrohrversuche und der Zersetzlichkeit von $\text{Ag}(\text{CN})$ (350°), wurde die Versuchstemperatur zwischen 150 und 300° variiert. Bei allen Versuchen konnten außer $(\text{CN})_2$ und BCl_3 keine flüchtigen Produkte isoliert werden. Die Bildung von Dicyan wirkte sich störend aus, da es mit BCl_3 zu einem polymeren Produkt weiterreagiert, das nach IR-Spektrum und Analyse mit einer von APPLE und WARTIK⁵⁾ beschriebenen Substanz der Zusammensetzung $(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{BCl}_3$ übereinstimmt.

Bei der analytischen Aufarbeitung des Rückstandes, der hauptsächlich aus AgCl (bis 70%), $\text{Ag}(\text{CN})$ (etwa 20%) und Ag (etwa 10%) bestand, verblieb nach der Behandlung mit Säuren, wäßrigem NH_3 und KCN ein unlöslicher, kristalliner Rückstand. Die Reflexe des linienreichen Debyeogramms konnten weder AgCN noch AgCl zugeordnet werden. Trotz Variation der Versuchsbedingungen wurden diese Rückstände immer nur in mg-Mengen gewonnen. Alle diese Proben ergaben jedoch ein sehr einfaches, scharfes und immer gleiches IR-Spektrum (Abb. 1), das neben sehr schwachen Banden bei 455 , 510 , 840 eine sehr starke Bande bei 960 mit Schulter bei 1000 und eine weitere starke Bande bei 2195 cm^{-1} aufwies. Ein breites, flaches Absorptionsgebiet von $1000-1600 \text{ cm}^{-1}$ kann auf eine Verunreinigung durch das ebenfalls sehr resistente Paracyan zurückgeführt werden. Auf wechselnde Mengen dieser Verunreinigung sind die stark schwankenden Analysenwerte zurückzuführen. Qualitativ konnte Silber, Bor und Cyanid nachgewiesen werden. Das einfache IR-Spektrum stimmt mit den Erwartungen für eine $\text{B}(\text{CN})_4$ Gruppe überein: $\nu \text{CN} = 2195$ (nicht identisch mit AgCN), $960 \nu_{\text{as}} {}^{11}\text{B}(\text{CN})_4^-$, $1000 \nu_{\text{as}} {}^{10}\text{B}(\text{CN})_4^-$, 510 , $455 \delta \text{BCN}$.

Es soll versucht werden, diese Substanz in größeren Mengen zu isolieren, um sie eindeutig charakterisieren zu können.

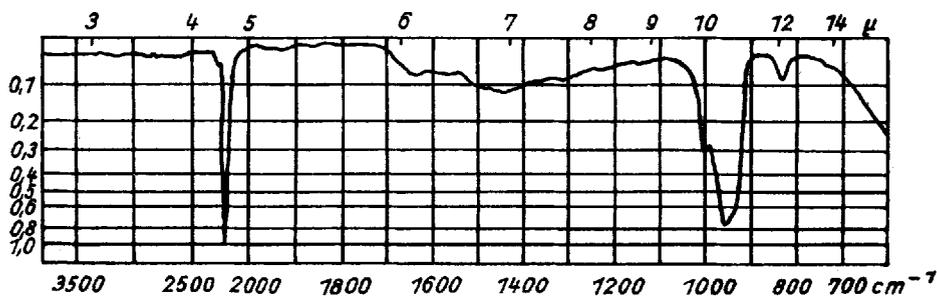


Abb. 1. IR-Spektrum von $\text{AgB}(\text{CN})_4$

Diskussion der Ergebnisse

Die gelungene Darstellung von Boran-cyaniden mit NR_2 -Gruppen beweist, daß die Verringerung des Elektronenzuges des Bors, oder mit anderen Worten: die verringerte Lewis-Acidität wesentlich ist für die Stabilität der

Cyanide. In den Bis-diaminoboranen ist kaum mehr von LEWIS-Säure-Charakter zu sprechen. Chlorid und Cyanid bilden bei Zimmertemperatur kein stabiles Addukt mit Trimethylamin. Bei den Monoaminoboranen ist dagegen ein sehr deutlicher Unterschied zwischen Chlorid und Cyanid vorhanden. Das Chlorid bildet mit Trimethylamin eine Additionsverbindung, die aber bei 25° schon teilweise dissoziiert. Dagegen hat die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{B}(\text{CN})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ bei Zimmertemperatur noch keinen meßbaren Dampfdruck. Dies spricht für einen sehr viel stärkeren Elektronenzug des Cyanids gegenüber dem Chlorid. Dementsprechend ist auch die Dimerisierungstendenz des Cyanids stärker ausgeprägt. $\text{B}(\text{CN})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ existiert nur dimer. Derselbe Unterschied gilt auch für die Diäthylaminverbindungen; während das Chlorid überhaupt nicht dimerisiert, bildet das Cyanid bei Raumtemperatur nach einiger Zeit die dimere Form aus.

Aus demselben Grunde ist auch die erhöhte Stabilität der Cyanverbindungen des vierbindigen Bors verständlich, da in diesen der Elektronenzug des Bors verschwunden ist. Dies war schon aus der Stabilität von Verbindungen des Typus $\text{BX}_3\text{CN}^{-9})^{11)}$ und aus einer Verbindung mit zwei Cyanidgruppen am Bor $(\text{CN})_2\text{B} \cdot \text{B}(\text{CN})_2 \cdot 2 \text{NH}(\text{CH}_3)_2^{14)}$ zu entnehmen. Auch im Rahmen dieser Arbeit konnten mehrere Verbindungen mit zwei Cyangruppen am vierbindigen Bor synthetisiert werden: $[\text{B}(\text{CN})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, $\text{B}(\text{CN})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{B}(\text{CN})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$. Es gelang sogar, eine Verbindung mit drei Cyangruppen darzustellen, $\text{Li}[\text{B}(\text{CN})_3\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ und schließlich ergaben sich Anhaltspunkte für ein Bortetracyanidion.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann abgeleitet werden, daß ein monomeres $\text{B}(\text{CN})_3$ kaum stabil ist und sehr stark zu Polymerisation neigt. Mit dieser Unbeständigkeit des Bortricyanids reiht sich das Bor in die Cyanide der übrigen Elemente der ersten Achterperiode ein. Von diesen ist ein stabiles Cyanid nur vom Lithium bekannt. $\text{Be}(\text{CN})_2$ ist noch als Ätheranlagerungsprodukt bekannt, $\text{B}(\text{CN})_3$, $\text{C}(\text{CN})_4$, $\text{N}(\text{CN})_3$, $\text{O}(\text{CN})_2$ sind nicht bekannt und monomeres FCN neigt stark zur Trimerisierung. Zu diesen unbekanntem Cyaniden zählt auch das $\text{Si}(\text{CN})_4$. Der Grund dafür dürfte in allen Fällen darin zu suchen sein, daß diese Elemente einen zu starken Elektronenzug auf die Cyanidgruppe ausüben, bzw. dem starken Elektronenzug der Cyanidgruppe nicht entsprechen können. Dies kann ermöglicht werden einmal durch die Bildung von Cyanidionen, zum anderen durch freie Atomorbitale. Damit ergibt sich folgendes Bild:

$\text{El}^+ |\text{C} \equiv \text{N}|^-$: Alkalimetalle, Erdalkalimetalle: stabil

$\text{El} = \overset{(+)}{\text{C}} = \overset{(-)}{\text{N}}$: $\text{P}(\text{CN})_3$, $\text{S}(\text{CN})_2$, ClCN , $\text{C}(\text{CN})_3^-$ stabil

$\text{El} - \text{C} \equiv \text{N}|$: $\text{F} - \text{CN}$ weniger stabil.

Experimentelles

Darstellung der Ausgangssubstanzen

Silbereyanid wurde aus Silbernitratlösung mit Kaliumcyanid gefällt, zweimal aus konz. NH_3 -Lösung umkristallisiert, staubfein gemahlen und im Hochvakuum getrocknet. AgCN : Ag 79,8 (80,6).

Bortrichlorid stand in genügender Reinheit zur Verfügung, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{BCl}$ wird am einfachsten durch Zusammenkondensieren der stöchiometrischen Mengen $\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ und BCl_3 dargestellt. Das hierzu benötigte $\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ ist aus BCl_3 und überschüssigem Dimethylamin leicht zu erhalten²⁰.

$(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ wurde gleichfalls aus $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ und BCl_3 ohne Lösungsmittel im Bombenrohr erhalten. Aus dem Dimeren wurde bei Bedarf unmittelbar vor dem Einsatz die monomere Verbindung durch Erhitzen auf 150° gewonnen.

Lithiumcyanid wurde aus Lithiumbutyl und wasserfreier Blausäure dargestellt²¹.

Trimethylsilylcyanid wurde nach EVERS⁶) aus Trimethylsilylchlorid und AgCN erhalten.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$ wurde aus BCl_3 mit der stöchiometrischen Menge Diäthylamin im Bombenrohr umgesetzt. Das in quantitativer Ausbeute erhaltene Produkt war nach einmaligem Umkondensieren im Vakuum rein.

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BCl}$ wurde aus BCl_3 und $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ im Verhältnis 1:2 im geschlossenen Rohr erhalten²².

Darstellung und Eigenschaften von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ (0,15 Mol) wurde mit 0,3 Mol AgCN vermischt. Schon beim Zusammengeben der Komponenten trat unter Erwärmung Reaktion ein. Da eine Trennung von Chlorid und Cyanid schwer zu erzielen ist, wurde durch 6stündiges Erhitzen möglichst quantitativer Umsatz angestrebt. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum abgezogen (Rohausbeute 95%) und in einer Ringspaltkolonne gereinigt (Ausbeute 75%).

$((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{BCN}$: CN 20,1 (20,8); B 8,8 (8,7); N 22,7 (22,5)

Mol-Gew. 133, 134 (125).

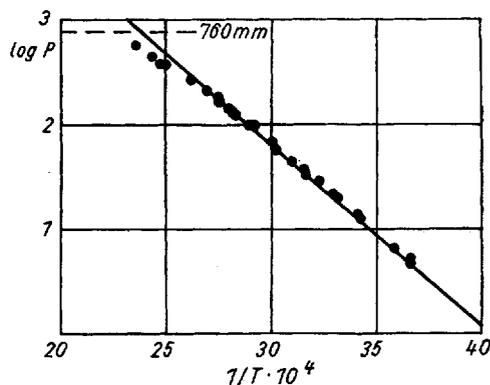


Abb. 2.
Dampfdruckkurve von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$

²⁰) E. WIBERG u. K. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 85 (1933).

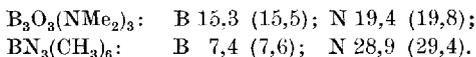
²¹) J. B. JOHNS u. H. R. DI PIETRA, J. org. Chemistry **29**, 1970 (1964).

²²) E. WIBERG u. H. SMEDSRUD, Z. anorg. allg. Chem. **225**, 204 (1935).

Der Sättigungsdampfdruck wurde mit einem Isoteniskop üblicher Bauweise im Bereich von 20–150° gemessen. Bis 100° sind die Meßwerte aufwärts und abwärts reproduzierbar. Oberhalb 100° treten irreversible Abweichungen auf. Die Dampfdruckkurve (Abb. 2) verläuft zwischen 20 und 100° nach der graphisch ermittelten Gleichung:

$$\log p_{\text{torr}} = -1743/T + 7,05$$

5 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ wurden mit 20 g getrocknetem HgO 8 Stunden im Einschlußrohr auf 100° erwärmt. Die entstandenen Produkte wurden durch fraktionierte Kondensation aufgearbeitet. An einem Kühlfinger kondensierte bei 10° kristallines Dimethylaminoboroxol, während $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ in einer Falle bei –80° aufgefangen werden konnte.

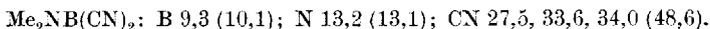


Außerdem wurden beide Substanzen durch ihr IR-Spektrum identifiziert.

Eine Lösung von 7,3 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCN}$ in 50 ml Äther wurde zu 50 ml einer ätherischen LiAlH_4 -Lösung (2,5 g) zugetropft und das Gemisch einige Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wurden 19 g Dimethylammoniumchlorid hinzugegeben und einige weitere Stunden gerührt. Durch fraktionierte Kondensation konnte aus der ätherischen Lösung Dimethylamin und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ angereichert und IR-spektroskopisch identifiziert werden.

Reaktion $\text{Me}_2\text{NBCl}_2^+$ mit Silbercyanid

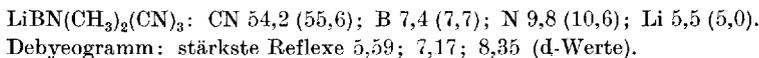
Es kamen 3–8 g Me_2NBCl_2 mit etwas Überschuß an AgCN zum Umsatz, teils ohne Lösungsmittel, teils in Acetonitril, teils in Pentan. Aus dem Reaktionsgemisch konnten durch Extraktion oder Sublimation Produkte isoliert werden, welche neben Cyanid immer noch Chlorid enthielten.



Dies entspricht einem Umsatz bis zu 70%.

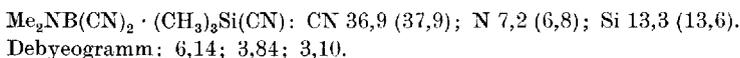
Reaktion Me_2NBCl_2 mit Lithiumcyanid in Pentan

Monomeres Dimethylaminobordichlorid wurde in Pentan mit überschüssigem Lithiumcyanid unter Rühren und Rückfluß in Pentan erhitzt. Nach 10 Stunden war in der Lösung kein Chlorid mehr nachweisbar. Aus dem abfiltrierten Rückstand war im Hochvakuum bis 150° keine flüchtige Komponente zu erhalten. Mit Acetonitril konnte ein bräunliches, kristallines Produkt wechselnder Zusammensetzung extrahiert werden. Nach weiterem Umkristallisieren aus Acetonitril und Abtrennung des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde in schlechter Ausbeute eine kristalline Substanz erhalten.



Reaktion Me_2NBCl_2 mit Trimethylsilylcyanid

Zu einer Lösung von 7 g Me_2NBCl_2 in Hexan wurden unter Rühren 20 g Me_3SiCN (3,6fache Überschuß) langsam zugetropft. Der gebildete farblose Niederschlag wurde abfiltriert und bei 20° im Vakuum getrocknet (Ausbeute 95%).



Die Additionsverbindung mit Trimethylcyanosilan wurde im Vakuum auf 100° bis zur berechneten Gewichtsabnahme erhitzt. Das Produkt war infolge geringer thermischer Zersetzung leicht bräunlich gefärbt (Ausbeute 95%). Es wurde aus Acetonitril umkristallisiert.

$\text{Me}_2\text{NB}(\text{CN})_2$: CN 47,5 (48,7); B 9,8 (10,1); N 12,9 (13,1).
Debyeogramm: 6,36; 5,62; 3,18.

Dimeres Dimethylaminobordicyanid ist leicht löslich in Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, schwer löslich in Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Äther und CS_2 .

Beim Erhitzen beginnt die Substanz bei 150° zu sublimieren, unter gleichzeitiger Zersetzung. Bei 200° tritt weitgehende Zersetzung ein unter Bildung dunkel gefärbter, wahrscheinlich polymerer Produkte.

Darstellung von $\text{B}(\text{CN})_2\text{NMe}_2 \cdot \text{NMe}_3$

In einem geschlossenen Rohr wurde 1 g $\text{Me}_2\text{NB}(\text{CN})_2 \cdot \text{NCSi}(\text{CH}_3)_3$ mit dem zehnfachen Überschuß an Trimethylamin 24 Stunden bei 25° geschüttelt. Nach Abtrennung aller flüchtigen Bestandteile wurden 0,75 g des farblosen Trimethylaminanlagerungsproduktes isoliert (93%).

$\text{B}(\text{CN})_2\text{NMe}_2 \cdot \text{NMe}_3$: CN 31,5 (31,4); B 6,8 (6,5); N 17,3 (16,9).

Reaktion von Diäthylaminobordichlorid mit AgCN

12 g $\text{Et}_2\text{NB}(\text{CN})_2$ wurden mit 35 g AgCN in 50 ml Hexan 12 Stunden bei 25° gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden durch Kondensation im Vakuum 7,7 g $\text{Et}_2\text{NB}(\text{CN})_2$ gewonnen (73% Ausbeute). Das Produkt färbte sich bei Zimmertemperatur rasch gelb. Ein völlig farbloses Produkt wurde durch mehrmaliges Umkondensieren in einer schifflosen Glasapparatur erhalten.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}(\text{CN})_2$: CN 38,1 (38,6); B 8,2 (8,0); N 10,7 (10,4).

Reaktion von Dimethoxyborchlorid

In 17 g $(\text{MeO})_2\text{B}(\text{CN})_2$ wurde unter Rühren die äquimolare Menge von AgCN (21 g) eingetragen. Es trat sofort eine lebhaftere Reaktion ein, die Temperatur stieg auf 40–50°, die flüssige Phase färbte sich dunkelbraun. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abgezogen und einer fraktionierten Kondensation unterworfen. In keiner Fraktion konnte Cyanid nachgewiesen werden. Nachgewiesen wurde CH_3Cl , $\text{O}(\text{CH}_3)_2$, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (Hauptbestandteil) und nicht umgesetztes $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{B}(\text{CN})_2$. Der dunkel gefärbte, polymere Rückstand wurde nicht weiter untersucht.

Bortrichlorid und Silberecyanid im Einschlußrohr

Jeweils 5 g AgCN wurden mit BCl_3 5–6 Stunden im Molverhältnis 1:2 umgesetzt und das überschüssige BCl_3 abdestilliert und der Rückstand analysiert. Bei 100° bleibt ein gelbliches Pulver zurück, das mit Wasser heftig reagiert.

Rückstand: 15,4% Cl, 1,7% B; B:Cl = 1:2,76.

Zusammensetzung: etwa 25% $\text{AgCN} \cdot \text{BCl}_3$ + 75% AgCN.

IR-Banden: 2170, 2220, 2290 cm^{-1} .

Bei 150° zeigt der ockerfarbene Rückstand jetzt in seinem Debyeogramm nur noch die Linien von AgCl und im IR-Spektrum nur die Linie bei 2290 cm^{-1} .

$\text{BCl}_2\text{CN} \cdot \text{AgCl}$: gef.: Cl 42,5 (ber.: 42,2%); B 4,5 (4,3%); Ag 46,3 (43,0%).

Bortrichlorid und Silbercyanid im Strömungsrohr

Das Bortrichlorid wurde mittels Stickstoff aus einem Gefäß über Silbercyanid geleitet, das sich in einem heizbaren Reaktionsrohr befand. Flüchtige Reaktionsprodukte konnten in einer Falle aufgefangen werden. Die Durchsatzgeschwindigkeit des Bortrichlorids konnte durch die Temperatur des Vorratsgefäßes zwischen $\frac{1}{2}$ Stunde und 10 Stunden variiert werden. Die Temperatur des Silbercyanids wurde zwischen 150 und 300° variiert. Trotzdem konnten keine systematischen Änderungen der Ergebnisse beobachtet werden. In der Kühlfalle war lediglich eine wechselnde Menge von Dicyan neben überschüssigem Bortrichlorid nachzuweisen. Der Reaktionsrückstand im Rohr wies folgende Zusammensetzung auf: bis 70% AgCl, bis 10% elementares Silber, $1-2\%$ Bor, der Rest Silbercyanid.

Nach 2stündiger Behandlung des Reaktionsrückstandes mit 20proz. Schwefelsäure, mit heißer, verdünnter Salzsäure und mit konz. Ammoniak blieben $2-3\%$ einer hellbraunen, unlöslichen Substanz, die Silber, Bor und Cyanid enthält und bei 400° sich zersetzt, unter Bildung von Silber und Dicyan.

$\text{AgB}(\text{CN})_4$: Ag 38 (48,5)%. IR-Spektrum: Abb. 1.

Analysen

Die zu analysierenden Stoffe wurden in Kapillaren eingeschmolzen, die in einem geschlossenen Gefäß entweder unter verdünnter Natronlauge oder unter verdünnter Schwefelsäure aufgebrochen wurden. Zur Cyanidbestimmung erfolgte alkalischer Aufschluß und anschließende Titration mit $n/10$ AgNO_3 nach LIEBIG. Für die Borbestimmung wurde mit verdünnter Schwefelsäure umgesetzt, die Blausäure vertrieben, anschließend die Amine durch Kochen mit Natronlauge vertrieben und schließlich das Bor nach Zusatz von Mannit titriert. Alle Borbestimmungen wurden in Polyäthylengefäßen ausgeführt. Der Aminstickstoff, mit N bezeichnet, wurde durch Aufschluß mit verdünnter Schwefelsäure nach KJELDAHL bestimmt.

Zur Analyse der silberhaltigen Rückstände wurde das AgCN durch 2stündiges Erhitzen mit 20proz. Schwefelsäure gelöst; dann wurde das elementare Silber, das durch thermische Zersetzung entsteht, mit heißer, verdünnter Schwefelsäure gelöst und das AgCl wird schließlich mit konz. Ammoniak extrahiert. Das Silber wurde mit Zink reduziert und nach Auflösung in HNO_3 mit $n/10$ NH_4NCS titriert.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Stuttgart, Technische Hochschule, Laboratorium für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Oktober 1966.