

Bor-Stickstoff Verbindungen, 35<sup>1)</sup>.

EINE NEUE SYNTHESE VON KETIMINOBORANEN.

K. Niedenzu, C. D. Miller und F. C. Nahn

Department of Chemistry, University of Kentucky,

Lexington, Kentucky 40506, U.S.A.

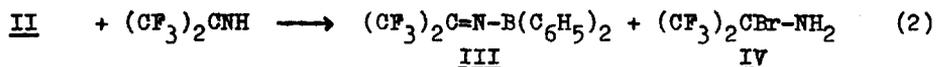
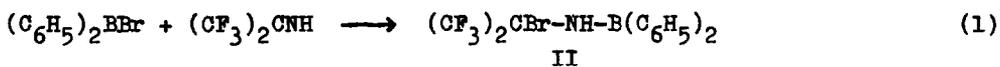
(Received in Germany 30 April 1970; received in UK for publication 18 May 1970)

Bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen Hexafluoroisopropylidenimin,  $(CF_3)_2CNH$ , mit Bortrihalogeniden  $(BX_3; X=Cl, Br)$  wurden in glatter Reaktion Aminoborane des Typs  $(CF_3)_2CX-NH-BX_2$ , I, erhalten<sup>2)</sup>. In Gegenwart überschüssigen Imins verläuft die Reaktion dagegen unübersichtlich; aufgrund massenspektroskopischer Daten bilden sich hierbei unter anderem Ketiminoborane,  $(CF_3)_2C=N-BX_2$ , sowie das Tris(ketimino)boran  $B(NC(CF_3)_2)_3$ .

Monomere Ketiminoborane,  $R_2C=N-BR_2$ , wurden kürzlich erstmals beschrieben<sup>3)</sup>, und über Verbindungen mit einem C=N-B Gerüst ist noch sehr wenig bekannt<sup>4)</sup>. Solche Verbindungen sind zumeist dimer und ihre Darstellung geht stets von solchen Substanzen aus, in denen eine CN Mehrfachbindung bereits vorliegt.

Die Bildung von Ketiminoboranen bei der Reaktion von Hexafluoroisopropylidenimin mit Bortrihalogeniden deutet aber darauf hin, dass Aminoborane des Typs I leicht zu Ketiminoboranen dehydrohalogeniert werden können. In

der Tat lässt sich die Umsetzung von überschüssigem Hexafluoroisopropylidenimin mit Diphenylborbromid,  $(C_6H_5)_2BBr$ , leicht verfolgen. Hierbei sind Nebenreaktionen weitgehend ausgeschlossen und bei  $0^\circ$  tritt glatte Reaktion nach Gl. (1) und (2) ein.



(Hexafluoroisopropylidenimino)diphenylboran, II, ist eine klare Flüssigkeit, die sich im Vakuum unzersetzt destillieren lässt,  $Kp_{22} 110^\circ$ ; die Verbindung ist aber ausserst feuchtigkeitsempfindlich und die Hydrolyse kann unter Umständen explosionsartig verlaufen. Molekulargewichtsuntersuchungen (kryoskopisch in Benzol) ergeben eindeutig, dass III monomer ist.

Im Massenspektrum der Verbindung III findet sich das Ion mit dem höchsten Massenwert wie erwartet mit  $M/Q$  329 und einer relativen Intensität von 100. Dieses Ion ist ferner von einem Satellit,  $M/Q$  328, im Intensitätsverhältnis 8:2, entsprechend der natürlichen Isotopenverteilung des Bors, begleitet. Die folgenden charakteristischen Bruchstücke konnten im Massenspektrum der Verbindung III bei hoher Auflösung einwandfrei identifiziert werden:

Ion	M/Q	relative Intensität
$C_6H_5BNC_3F_6^+$	242	13
$C_6H_5BNC_2F_3^+$	183	57
$(C_6H_5)_2B^+$	165	43
$(CF_3)_2CN^+$	164	59
$CF_3CN^+$	96	84
$C_6H_5^+$	77	19
$CF_3^+$	69	53

Überraschend ist die hohe Intensität des Ions  $(C_6H_5)_2B^+$ . Beim massenspek-

troskopischen Zerfall von Aminoboranen,  $R_2N-BR_2'$ , hat sich bisher die BN Bindung als besonders stabil gegenüber Elektronimpakt erwiesen<sup>5)</sup>, und bei Untersuchungen der Massenspektren von Bisaminoboranen und ähnlichen Verbindungen, in denen zwei Stickstoffatome an Bor gebunden sind, hat sich gezeigt, dass zumindest eine der vorhandenen BN Bindungen erhalten bleibt. Das Massenspektrum von III gibt deshalb schon einen klaren Hinweis auf die vorgeschlagene Struktur. Letztere wird durch das Schwingungsspektrum der Verbindung eindeutig bestätigt. Durch Vergleich mit den Spektren von  $(CF_3)_2CNH$  und Phenylbor-Verbindungen lässt sich eine C=N Valenzschwingung bei  $1839\text{ cm}^{-1}$  (Flüssigkeit) im IR-Spektrum von III eindeutig identifizieren. Die auffällig hohe Lage der CN Valenzfrequenz kann durch eine allenartige Struktur der Verbindung mit einem erheblichen BN Doppelbindungsanteil gedeutet werden<sup>3)</sup>.

IR-Spektrum (Gasphase, s=schwach, m=mittel, st=stark, Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$ ):  
 3638 m-s, 3473 s, 3398 s, 3312 s, 1807 s-m, 1736 s, 1628 s, 1392 m-st,  
 1320 s, 1263 st, 1216 st, 1200 st, 1152 m-st, 1054 m, 979/974 m-st,  
 936/930 m-st, 852 m-s, 799 m-st, 780 s, 753 m-s, 726 s, 709 m(PQR),  
 687 s, 635 s, 541 s, 504/484 s, 374 s.

Aufgrund der vorstehenden Daten scheint die Dehydrohalogenierung von Aminoboranen mit der Gruppierung  $R_2CX-NH-BR_2'$  eine neue Synthese von Ketiminoboranen zu bieten, welche letztere Verbindungsklasse leicht zugänglich macht.

Das perhalogenierte prim. Amin IV, das Nebenprodukt der in Gl. (2) beschriebenen Reaktion ist eine farblose, kristalline Substanz, Fp  $130-135^\circ$  (Zers.), welche durch Sublimation im Vakuum bei ca.  $100^\circ$  gereinigt werden kann. Bei höherer Temperatur zersetzt sich IV zu Hexafluoroisopropylidenimin und Halogenwasserstoff; mit Feuchtigkeit hydrolysiert IV in heftiger Reaktion. Im Massenspektrographen erfolgt Abbau von IV zu Bromwasserstoff und Hexafluoroisopropylidenimin und das charakteristische Spektrum letzterer

Verbindung wird erhalten.

#### LITERATUR

- 1) 34. Mitteilung: T. Wang, P. J. Busse und K. Niedenzu, INORG. CHEM., im Druck
- 2) K. Niedenzu, K. E. Blick und C. D. Miller, INORG. CHEM. 9, 977 (1970)
- 3) J. R. Jennings, I. Pattison, C. Summerford, K. Wade und B. K. Wyatt, CHEM. COMM. 1968, 250
- 4) (a) M. F. Hawthorne, TETRAHEDRON 17, 117 (1962)  
(b) J. E. Lloyd und K. Wade, J. CHEM. SOC. 1964, 1649; I. Pattison und K. Wade, IBID. 1967, 1098  
(c) B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov und I. P. Yakorlev, IZVEST. AKAD. NAUK SSSR, SER. KHIM. 1966, 332; Y. N. Bubnov und B. M. Mikhailov, IBID. 1967, 472  
(d) A. Meller und H. Maringgele, MH. CHEM. 99, 1909, 2504 (1968);  
A. Meller und H. Maracek, IBID. 99, 1666 (1968)  
(e) J. Chatt, R. L. Richards und D. J. Newman, J. CHEM. SOC. (A) 1968, 126
- 5) K. Niedenzu und Mitarbeiter, unveröffentlichte Versuche