

## Über die $^{35}\text{Cl}$ NQR Spektren von Amid Trichlorboranen

$^{35}\text{Cl}$  NQR Spectra of Amid-trichloroboranes

E. A. C. LUCKEN

Département de Chimie Physique, Université de  
Genève

A. MELLER

Anorganisch Chemisches Institut der Universität  
Göttingen  
und

W. GERGER

Institut für Anorganische Chemie  
der Technischen Hochschule Wien

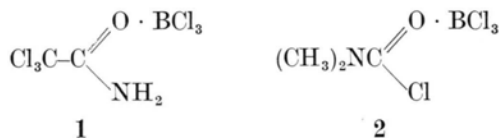
(Z. Naturforsch. **30b**, 286–287 [1975]; eingegangen am 9. Dezember 1974)

Amid-trichloroboranes,  $^{35}\text{Cl}$  NQR spectra

The  $^{35}\text{Cl}$  NQR spectrum of dimethylcarbamoylchloride-trichloroborane shows an extraordinarily high shift of the C–Cl resonance compared to the uncomplexed dimethylcarbamoylchloride. The reasons are discussed.

Im Zusammenhang mit der Herstellung von Amidohalogenboranen<sup>1</sup> haben wir auch einige

Amid-Trihalogenborane hergestellt, von denen wir das Trichloracetamid-Trichlorboran (1) und das Dimethylcarbamoylchlorid-Trichlorboran (2)



näher untersucht haben. Die Infrarotspektren zeigen, daß in beiden Fällen die Koordination des Trichlorborans eindeutig am Sauerstoff der Carbonylgruppe erfolgt. Dies entspricht den Beobachtungen von GERRARD und Mitarbeitern<sup>2</sup> an ähnlichen Verbindungen. In den Verbindungen 1 bzw. 2 ergeben sich dabei folgende Frequenzabnahmen für die Amid(I)- und Amid(II)-Banden gegenüber den freien Amidinen (Lösungsaufnahmen in Dichlormethan)

Verbindung  $\rightarrow$   $\text{Cl}_3\text{CC}(\text{O})\text{NH}_2$  1  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{Cl}$  2  
Bande  $\downarrow$

Amid I	1732	1675	1735	1645
Amid II	1583	1545		

Bei der Registrierung der  $^{35}\text{Cl}$ -Kernquadrupolresonanzspektren wurden folgende Resonanzfrequenzen gefunden (MHz)

Gruppe	1	$\text{Cl}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2^3$	2	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{Cl}^4$	Gruppe
$\text{BCl}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 21,05 \\ 21,27 \\ 21,57 \end{array} \right.$		$\left. \begin{array}{l} 21,265 \\ 21,340 \\ 21,600 \end{array} \right\}$		$\text{BCl}_3$
$\text{CCl}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 40,40 \\ 40,86 \\ 41,51 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 38,857 \\ 39,480 \\ 39,599 \\ 39,662 \\ 39,809 \\ 39,998 \end{array} \right.$	38,023	31,8	$\text{CCl}$

Außerdem findet man im NQR-Spektrum von 2 eine starke Resonanz des  $^{37}\text{Cl}$ -Atoms bei 29,981 MHz.

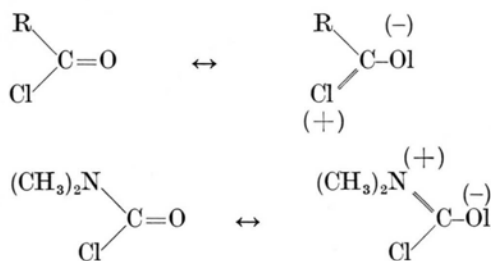
Da sich die  $^{35}\text{Cl}$ -Resonanz des C-gebundenen Cl-Atoms in Dimethylcarbamoylchlorid bei 31,8 MHz findet, wird die Resonanzfrequenz im Vergleich zum freien Dimethylcarbamoylchlorid durch die Komplexbildung um 6,2 MHz erhöht. Unseres Wissens ist dies die stärkste Frequenzzunahme die bei Komplexbildung für die C–Cl-Gruppierung bisher beobachtet wurde. Vergleichsweise erhöht sich die  $^{35}\text{Cl}$ -Resonanzfrequenz bei der Komplexbildung von

Benzoylchlorid mit Antimonpentachlorid nur um 4,2 MHz (von 29,918 MHz auf 34,164 MHz)<sup>5</sup>.

Die starke Frequenzzunahme bei der Komplexbildung des Dimethylcarbamoylchlorids dürfte auf folgendem Effekt beruhen: Die  $^{35}\text{Cl}$ -Resonanzfrequenz in Säurechloriden liegt weit niedriger als man dies aufgrund der Elektronegativität des Sauerstoffs erwarten sollte und ist durch einen partiellen Doppelbindungsanteil der Kohlenstoff-Chlor-Bindung bedingt, der etwa im hohen Asymmetrieparameter ( $\eta=0,25$ ) in  $\text{COCl}_2$  zum Ausdruck kommt<sup>6</sup>. Die Bildung eines Donor-Acceptor-Komplexes an der Carbonylgruppe bringt einerseits eine Polari-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. MELLER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, D-3400 Göttingen, Tammannstraße 4.

sierung der Sigma-Bindung zum Chloratom, erhöht andererseits aber den Doppelbindungscharakter, so daß der Effekt auf die Kopplungskonstante weniger zum Ausdruck kommt. So nimmt im Extremfall der Komplexbildung von Chlorcyan mit Antimonpentachlorid die Resonanzfrequenz nur um 0,2 MHz zu<sup>7</sup>, da beide Sätze von  $3p\pi$ -Elektronen des Chloratoms sich an der  $\pi$ -Bindung beteiligen. Im Carbamoylchlorid hingegen vermindert die Teilnahme des Stickstoffatoms an der Mehrfachbindung zum Kohlenstoffatom den Beitrag des Chloratoms, wie es durch folgendes formales Schema verdeutlicht wird:



Hierdurch wird 1. die  $^{35}\text{Cl}$ -Resonanzfrequenz des Carbamoylchlorids höher liegen als etwa jene im Benzoylchlorid und 2. auch die Frequenzzunahme bei der Komplexbildung größer werden.

<sup>1</sup> A. MELLER, W. MARINGELE und W. GERGER, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>2</sup> W. GERRARD, M. F. LAPPERT, H. PYSZORA und J. W. WALLIS, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2144.

<sup>3</sup> H. C. ALLEN, *J. Phys. Chem.* **57**, 501 [1953].

<sup>4</sup> D. McCALL und H. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.* **21**, 1300 [1953].

### Experimentelles

In einem 250 ml Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Gaseinleitrohr wurden in die Lösung von 0,1 Mol des entsprechenden Amides in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Zimmertemperatur 0,12 Mol  $\text{BCl}_3$  eingeleitet.

**1** kristallisierte nach Einengen der Lösung im Rotationsverdampfer aus, wurde aus  $\text{CCl}_4$  umgelöst und im Hochvakuum getrocknet.

Farbl. Krist., Schmp. 108–110 °C (Zers.), Ausbeute: 73%.



Ber. C 8,59 H 0,72 B 3,87 Cl 76,20 N 5,01,  
Gef. C 9,20 H 0,88 B 4,06 Cl 76,05 N 5,04.

**2**: Der ausgefallene kristalline Niederschlag wurde dreimal aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umgelöst und im Hochvakuum getrocknet.

Farbl. Krist., Schmp. 115–116 °C, Ausbeute über 90%.



Ber. C 16,04 H 2,69 Cl 63,10 N 6,23,  
Gef. C 16,40 H 2,85 Cl 62,34 N 6,57.

<sup>5</sup> S. ARDJOMANDE und E. A. C. LUCKEN, *J. Chem. Soc. Perkin II*, in press.

<sup>6</sup> G. W. ROBINSON, *J. Chem. Phys.* **21**, 1741 [1953].

<sup>7</sup> M. BURGARD und E. A. C. LUCKEN, *J. Mol. Structure* **14**, 397 [1972].