

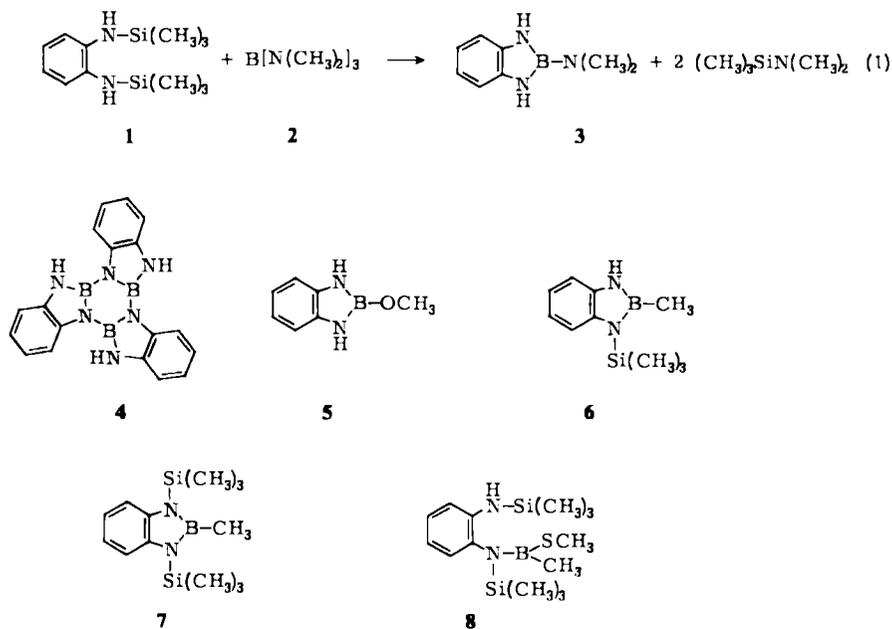
Notiz zur Synthese von Benzodiazaborolen¹⁾

Richard Goetze und Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 27. Januar 1976

Bei Untersuchungen der Ligandeneigenschaften von Benzodiazaborolen interessierte uns auch das elektronenreiche Dimethylaminoderivat **3**. Es gelang uns allerdings nicht, diese Verbindung nach l. c.²⁾ aus *o*-Phenylendiamin und Tris(dimethylamino)boran (**2**) darzustellen. Es erfolgte nämlich, wie bekannt²⁾, stets weitere Kondensation unter Aminabspaltung zum benzoanellierten Borazin **4**^{2, 3)}. Hingegen liefert die Umsetzung von **1** mit **2** die Verbindung **3** nach (1) in 53proz. Ausbeute. Allerdings ließ sich auch in diesem Fall die Bildung von **4** nicht vermeiden.



Im Sinne von (1) liefert $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ das *B*-Methoxybenzodiazaborol **5**. Die im Vergleich mit Reaktion (1) um $\approx 20\%$ geringere Ausbeute an **5** beruht nicht auf einer „Rückreaktion“; es fanden sich nämlich keine Anzeichen für ein silyliertes *o*-Phenylendiamin beim Rückflußkochen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ mit **5** in CH_2Cl_2 . Daher ist neben einer Kondensation von **5** zu **4**³⁾ auch anzuneh-

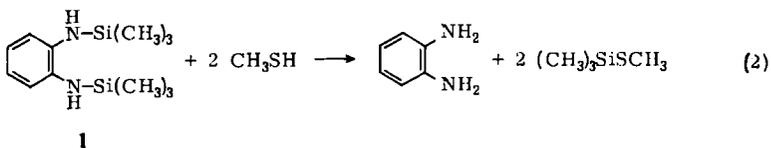
¹⁾ LXXVII. Mitteil. der Beiträge zur Chemie des Bors; LXXVI. Mitteil., G. Muckle, H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. 109, 2572 (1976).

²⁾ H. Berger, K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Org. Chem. 27, 4701 (1962).

³⁾ R. J. Brotherton und H. Steinberg, J. Org. Chem. 26, 4632 (1961).

men, daß **1** mit **5** unter $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ -Bildung zu oligomeren Verbindungen reagiert, die als THF-lösliche, nichtflüchtige Produkte anfallen. Diese Art der Kondensation wird begünstigt durch die gegenüber der Si-N-Bindung thermodynamisch stabilere Si-O-Bindung und die im Vergleich zu **3** höhere Acidität von **5**.

Die Einwirkung von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ auf **1** (1 : 1) liefert im Gegensatz zu den beiden anderen Boranderivaten beim Rückflußkochen in CH_2Cl_2 kein einheitliches Produkt. Vielmehr ließ sich gemäß Massenspektrum nur ein 1 : 1 : 3-Gemisch der Verbindungen **6**–**8** abtrennen, neben $(\text{CH}_3)_3\text{SiSCH}_3$ und CH_3SH . **8** ist dabei sicher die Vorstufe zu **6** und **7**. Aus ihm wird bei der Ringkondensation offenbar gleichberechtigt CH_3SH und $(\text{CH}_3)_3\text{SiSCH}_3$ abgespalten, sicher eine Folge der relativ schwachen Si–S-Bindung, so daß die sterische Entlastung des Moleküls durch Abgabe der Trimethylsilylgruppe nicht mehr gegenüber der Protonenabgabe dominiert. Das freigewordene CH_3SH kann seinerseits wie bekannt⁹⁾ mit **1** reagieren. Dabei entstehen unter anderem wieder $(\text{CH}_3)_3\text{SiSCH}_3$ und *o*-Phenylendiamin (siehe Gl. (2)), die bei der Aufarbeitung ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert werden konnten.



Erhitzen eines 1 : 1-Gemisches von **1** mit $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ auf 160°C (20 min) liefert praktisch nur **6**, d. h. der Ringschluß von **8** zu **6** verläuft unter $(\text{CH}_3)_3\text{SiSCH}_3$ -Abspaltung.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ⁴⁾ und $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ⁵⁾ folgte Literaturvorschriften. $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ ⁶⁾ erhielten wir aus CH_3BBr_2 und $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$ bei 80 – 90°C ⁹⁾, **1**⁷⁾ aus *o*-Phenylendiamin, Trimethylchlorosilan und Triäthylamin (1 : 2 : 5) in Toluol (Ausb. 90%, Sdp. 50 – $52^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr). Verbrennungsanalytische C-Werte liegen wegen langsamer Verbrennung meist zu niedrig.

2-Dimethylamino-2,3-dihydro-1H-1,3,2-benzodiazaborol (**3**): 5.13 g $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (**2**), 9.02 g **1** und 20 ml CH_2Cl_2 wurden 20 h in N_2 -Atmosphäre unter Rückfluß gehalten. Die hellgelbe Lösung färbte sich dabei grün, dann rot und schließlich rotbraun unter Abscheiden eines Niederschlags, der abgetrennt wurde. Vom Filtrat kondensierte man alles Flüchtige i. Hochvak. ab, danach wurden Rückstand und Unlösliches getrennt i. Hochvak. bei 40 – 60°C sublimiert. Beide Sublimat wurden als **3** identifiziert; Ausb. 3.05 g (53%). Die flüchtigen Anteile lieferten bei der fraktionierten Destillation 3.75 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ (45%) vom Sdp. 72 – $74^\circ\text{C}/720$ Torr; $\delta^1\text{H}$ in CH_2Cl_2 : SiCH_3 : -0.0 (3); NCH_3 : -2.38 [ppm] (2).

⁴⁾ D. W. Aubrey, M. F. Lappert und M. K. Majumdar, J. Chem. Soc. 1962, 4088.

⁵⁾ G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960.

⁶⁾ A. B. Burg und F. M. Graber, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1523 (1956); H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 28, 167 (1971).

⁷⁾ L. Birkofer, H. P. Kühntau und A. Ritter, Chem. Ber. 93, 2810 (1960); H. F. Stewart, D. G. Koepsell und R. West, J. Amer. Chem. Soc. 92, 846 (1970).

⁸⁾ Man vergleiche die Thiolyse von Trimethylsilylimidazol mit Schwefelwasserstoff zur Gewinnung von Hexamethyldisilthian; Inorg. Synth. Vol. 15, 208 (1974).

⁹⁾ R. H. Cragg, J. P. N. Husband und A. F. Westou, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 3685 (1973).

3 schmilzt beim Erhitzen nicht, geht dabei aber unter Abspaltung von Dimethylamin in **4** und andere Kondensationsprodukte über. Die NMR-Daten finden sich in der Tabelle.

$C_8H_{12}BN_3$ (161.0) Ber. C 59.67 H 7.51 N 26.10

Gef. C 58.00 H 7.26 N 25.72 Mol.-Masse 161 (MS)

2-Methoxy-2,3-dihydro-1H-1,3,2-benzodiazaborol (5): 4.58 g **1** und 1.87 g $B(OCH_3)_3$ (je 18.1 mmol) wurden in 20 ml CH_2Cl_2 80 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkondensieren alles Flüchtigen i. Hochvak. wurde der feste Rückstand zweimal bei 40°C i. Hochvak. sublimiert und aus dem so erhaltenen Gemisch von **1** mit **5** durch Digerieren mit Pentan **1** (3 × 5 ml) herausgelöst. Nach erneuter Sublimation wurden 0.95 g **5** (35%) vom Schmp. 88°C erhalten. Die zäh-festen Sublimationsrückstände lösen sich in THF; die mit Pentan fällbare Fraktion ist aber kein einheitliches Produkt.

Durch Anwendung eines $B(OCH_3)_3$ -Überschusses ließ sich die **5**-Ausbeute nicht steigern.

$C_7H_9BN_2O$ (148.0) Ber. C 56.81 H 6.13 N 19.08

Gef. C 55.15 H 5.86 N 18.95 Mol.-Masse 148 (MS)

Reaktion von 1 mit $CH_3B(SCH_3)_2$: Zu einer Lösung von 4.50 g **1** (17.8 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 tropften unter Rühren 2.15 g $CH_3B(SCH_3)_2$ (17.8 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 . Nach 72 h Kochen unter Rückfluß wurde bei Raumtemp. i. Vak. alles Flüchtige abkondensiert. Die fraktionierte Destillation des Rückstands brachte 2.45 g Produkt beim Sdp. 52–55°C/10⁻⁴ Torr und 0.47 g beim Sdp. 61–65°C/10⁻⁴ Torr. Die massenspektroskopische Analyse ergab ein 1 : 1 : 3-Gemisch der Verbindungen **6**–**8** (*m/e*: **6**, 204; **7**, 276; **8**, 324), vergleichbare Flüchtigkeit und Ionisierungsguerschnitte vorausgesetzt.

Aus dem Kondensat wurden 1.31 g $(CH_3)_3SiSCH_3$ (11 mmol), Sdp. 92°C/720 Torr isoliert. δ^1H in CH_2Cl_2 , $SiCH_3$: -0.27 (3); CH_3S : -1.95 [ppm] (1).

2-Methyl-1-trimethylsilyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-benzodiazaborol (6): 1.8 g **1** und 0.855 g $CH_3B(SCH_3)_2$ (je 7.13 mmol) werden in etwa 20 ml CH_2Cl_2 68 h unter Rückfluß gekocht. Danach destilliert man das Lösungsmittel und entstandenes Methylmercaptan ab. Der Rückstand wird 15 min bei 160°C erhitzt. Man läßt abkühlen und kondensiert entstandenes Tetramethylsilthian und *o*-Phenylendiamin i. Hochvak. ab und destilliert anschließend 1.31 g **6** (90%) vom Sdp. 48–53°C/5 × 10⁻³ Torr ab. **6** wurde nur MS- und NMR-spektroskopisch identifiziert. Mol.-Masse 204 (MS).

NMR-Daten von **1**, **3**, **5** und **6**

Verb.	δ^1H [ppm]	$\delta^{11}B$ [ppm]	Lösungsmittel
1	C_6H_4 : -6.85; NH: -3.19; $SiCH_3$: -0.18	—	C_6D_6
3	C_6H_4 : -6.74; NCH_3 : -2.65	-25.2	CH_2Cl_2
5	C_6H_4 : -6.8; OCH_3 : -3.72	-25.0	CH_2Cl_2
6	C_6H_4 : -6.82; BCH_3 : -0.60; $SiCH_3$: -0.38	-33.3	CH_2Cl_2

[25/76]