

Beiträge zur Chemie des Bors, LXXIX¹⁾

Tris(diorganylboryl)amine

Wolfgang Storch und Heinrich Nöth*

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

Eingegangen am 29. Juli 1976

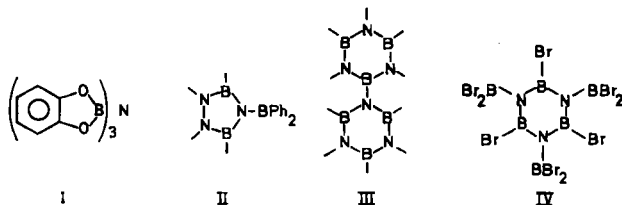
Die schrittweise Sn–N-Spaltung an Tris(triorganylstannyl)aminen durch Diorganylbrombore führt über [(Triorganylstannyl)amino]borane zu Tris(diorganylboryl)aminen (4–6). Die Kernresonanzdaten der neuen Verbindungsklasse weisen auf R₂B-Gruppierungen mit geringer π -Elektronendichte an den Boratomen hin.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXXIX¹⁾

Tris(diorganylboryl)amines

Stepwise Sn–N cleavage of tris(triorganylstannyl)amines by bromodiorganylboranes finally leads to tris(diorganylboryl)amines (4–6) via [(triorganylstannyl)amino]boranes. According to n. m. r. data this new class of compounds possesses R₂B groups of low π -charge densities at the boron atoms.

In Triborylaminen umgeben drei planare Borylgruppen ein zentrales, trigonal-planares N-Atom. Diese Atomgruppierung war bisher nur in I²⁾, II³⁾, III⁴⁾ und IV⁵⁾ realisiert. Für diese Beispiele ist charakteristisch, daß die Borylgruppen Substituenten tragen, die, wie das zentrale N-Atom selbst, zur π -Rückbindung fähig sind. Sie erhöhen dadurch die π -Elektronendichte an den B-Atomen der Borylgruppen und mindern deren Lewis-Acidität. Damit kann die Stabilität dieser Triborylamine auf elektronische Faktoren zurückgeführt werden, jedoch dürften, wie bei den Diborylaminen auch, sterische Effekte eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen^{1, 6)}. So liegt bei etwa vergleichbaren elektro-



¹⁾ LXXVIII. Mittel.: K. Barlos, H. Christl und H. Nöth, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 2272.

²⁾ M. F. Lappert und G. F. Srivastava, Proc. Chem. Soc., London **1964**, 120.

³⁾ H. Nöth und W. Regnet, Z. Anorg. Allg. Chem. **352**, 1 (1967).

⁴⁾ A. W. Laubengayer, K. Watterson, D. R. Bidinosti und R. F. Porter, Inorg. Chem. **2**, 519 (1963); R. I. Wagner und J. L. Bradford, ebenda **1**, 99 (1962).

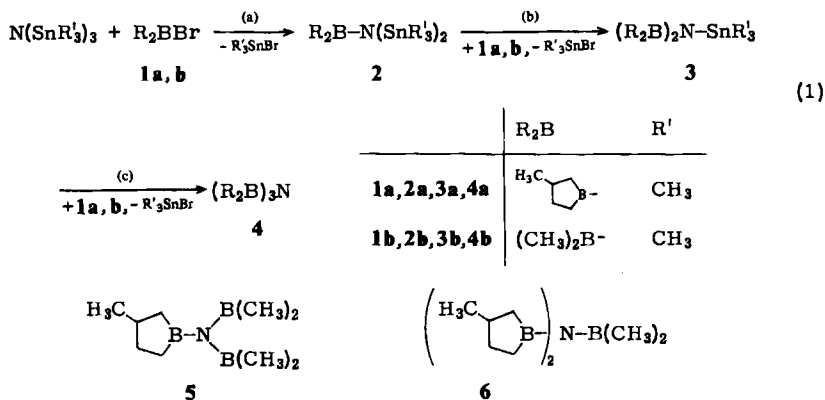
⁵⁾ K. Dehnicke und K. Fernandez, Chem. Ber. **109**, 488 (1976).

⁶⁾ H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. **109**, 884 (1976).

nischen Verhältnissen die Zersetzungsschwelle von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}[\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ ⁷⁾ um mindestens 150°C höher als für $\text{CH}_3\text{N}[\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ ⁸⁾. Da die R_2B -Gruppe selbst ebenfalls relativ viel Raum beansprucht, konnte man auch für Triborylamine des Typs $(\text{R}_2\text{B})_3\text{N}$ eine hinreichende thermische Stabilität erwarten. Wir nahmen daher Versuche zur Darstellung dieser Verbindungsklasse erneut in Angriff^{9, 10)}, da wir ihre Bindungsverhältnisse und ihre Chemie studieren und sie, als letztes Glied in der Reihe der Borylamine $(\text{R}_2\text{B})_3-\text{nNR}_n$, mit den bereits bekannten vergleichen wollten.

Darstellung

Die Si-N-Spaltung von Tris(trimethylsilyl)amin durch Dimethylborbromid führt über die Stufe $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NB}(\text{CH}_3)_2$ ^{11, 12)} zu $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}[\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ ⁶⁾, dessen weitere Umsetzung mit überschüss. $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ hauptsächlich Borazine wie $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNBCH}_3]_3$ neben Trimethylboran liefert. ¹¹B-NMR-spektroskopisch glaubten wir auch Hinweise auf ein Triborylamin gefunden zu haben⁹⁾. Während zwei der drei Si-N-Bindungen von $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ leicht reagieren, gelingt offenbar die Spaltung der dritten als Folge der stark reduzierten Basizität des Stickstoffs in $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ durch $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ nur schwer.



Wir konnten nun über die reaktiveren Tris(triorganylstannyl)amine die gesuchten Tris(diorganylboryl)amine 4–6 darstellen¹³⁾. Die $\text{R}'_3\text{Sn}$ -Gruppen von $\text{N}(\text{SnR}'_3)_3$ werden mit 1-Brom-3-methylborolan (**1a**) oder Dimethylborbromid (**1b**) wie beim Silylderivat schrittweise abgespalten, wie die Isolierung der [(Trimethylstannyl)amino]borane **2** und **3** belegt (s. Gl. (1a–1c))¹⁴⁾. Erwartungsgemäß erfordert die Spaltung der dritten Sn-N-

⁷⁾ W. Storch, Dissertation, Univ. München 1974.

⁸⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **16**, 357 (1969).

⁹⁾ H. Vahrenkamp, Dissertation, Univ. München 1967.

¹⁰⁾ Kurzmitteil.: W. Storch und H. Nöth, Angew. Chem. **88**, 231 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 235 (1976).

¹¹⁾ H. Nöth, W. Tinhofer und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 518 (1974).

¹²⁾ W. Haubold und U. Kraatz, Z. Anorg. Allg. Chem. **421**, 105 (1976).

¹³⁾ Nachfolgend werden vor allem Umsetzungen mit $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]_3$ beschrieben, aber auch $\text{N}[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ und $\text{N}[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3$ eignen sich zur Darstellung der Triborylamine.

¹⁴⁾ Die ¹H-NMR-Verfolgung der Umsetzung von **1a** mit $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2]_3$ (2:1) bei Raumtemperatur zeigt vor der Destillation neben **3a** als Hauptprodukt noch etwas **2a** und **4a** an.

Bindung eine höhere Reaktionstemperatur und/oder längere Reaktionszeiten, als die Spaltung der ersten Sn–N-Bindung von $N(\text{SnR}_3)_3$. Eine Methylierung der Diorganylborbromide **1** durch die zinnorganische Verbindung¹⁵⁾ beobachteten wir nicht. Analog erhält man ausgehend von **2a** und **3a** mit Dimethylborbromid die Triborylamine **5** und **6**.

Alle Tris(diorganylboryl)amine rauchen an der Luft und zeigen bereits damit ihre hohe Oxidationsanfälligkeit. Sie hydrolysieren in Gegenwart von Säuren sehr rasch¹⁶⁾. Thermisch sind die Triborylamine **4–6** relativ stabil. Bei Raumtemperatur erfolgt nur eine sehr langsame Zersetzung, und **4b** kann sogar rasch bei Normaldruck destilliert werden. Nach ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren (z. B. $\delta^{11}\text{B} = -57$ und -35 ppm) entstehen neben R_3B offenbar borylsubstituierte Borazine, deren Isolierung noch aussteht.

NMR-Spektren

Die Tab. enthält alle NMR-Daten der Verbindungen **2–6**. Wie aus der Abb. ersichtlich, korrelieren $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$ von Aminoboranen unter Einschluß der Triborylamine nicht

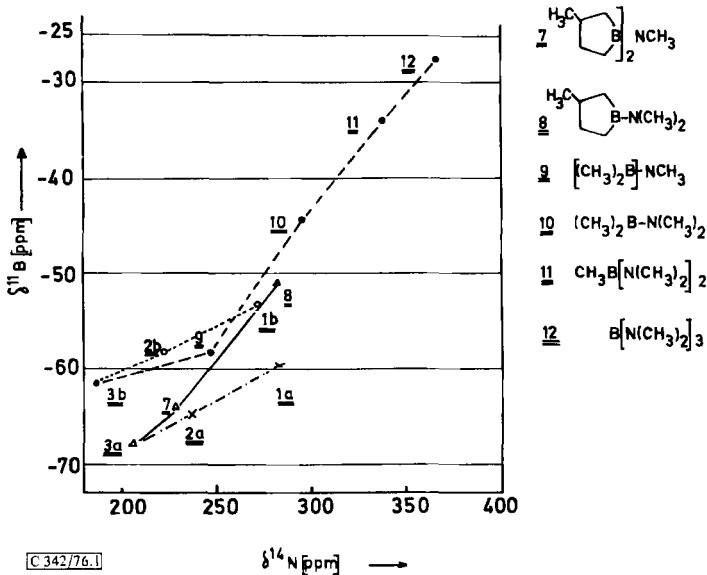
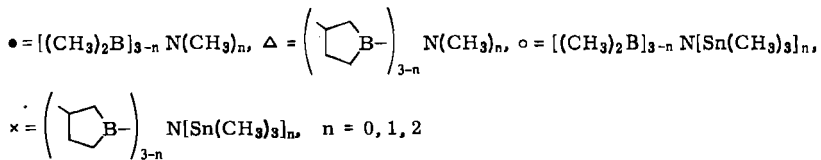







Abb.: Korrelation von $\delta^{11}\text{B}$ mit $\delta^{14}\text{N}$ von (3-Methylborolan-1-yl)aminen und von (Dimethylboryl)aminen:



¹⁵⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 11, 399 (1968).

¹⁶⁾ Mit wenig Wasser entstehen $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NH}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{O}$, wie im NMR-Versuch festgestellt wurde.

Tab.: ^1H -, ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Daten von (Stannylamino)borolanen, Diboryl- und Triborylaminen (in 50proz. CH_2Cl_2 -Lösung)

Verbindung	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	$\delta^1\text{H}$ [ppm] C-CH ₃	H_{Ring}	B-CH ₃	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]
 2a	-0.23 (s)	-1.75 (m)	-0.95 (m)	-	-59.2	+286
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_2$ 2b	-0.26 (s)	-	-	-0.30	-53.4	+272
 3a	-0.33 (s)	-1.77 (m)	-0.99 (m)	-	-64.0	+228
$(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{N}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ 3b ^{b)}	-0.33 (s)	-	-	-0.46	-58.4	+222
 4a	-	-1.67 (m)	-0.97 (m)	-	-67.9	+206.0
 6	-	-1.84 (m)	-1.02 (m)	-0.71 (s)	-64.6	+199.7
 5	-	-1.96 (m)	-1.00 (m)	-0.61 (s)	-64.0 ^{a)}	+193.4
$\text{N}(\text{B}(\text{CH}_3)_2)_3$ 4b	-	-	-	-0.59 (s)	-61.5	+185.0
$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{N}(\text{B}(\text{CH}_3)_2)_2$	-	-1.31 (s)	-	-0.54 (s)	-57.0	+213
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{N}(\text{B}(\text{CH}_3)_2)_2$	-0.18 (s)	-	-	-0.58 (s)	-60.5	-
$\text{N}(\text{Sn}(\text{CH}_3)_3)_3$	-0.16 (s)	-	-	-	-	+336

^{a)} Das B-Atom a gibt sich in dem zu tieferem ^{11}B -NMR-Signal zu erkennen. Eine Angabe von $\delta^{11}\text{B}$ ist nicht möglich.

^{b)} Nur verunreinigt mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ isolierbar.

mehr linear¹⁷⁾. Die schlechtere Abschirmung des Bors in Borolanen im Vergleich zu Diorganylboranen ist bekannt⁶⁾. Da jedoch im Vergleich mit **4b** in **4a** das Stickstoffatom ungleich besser abgeschirmt ist, liegt es nahe, in **4a** stärker gegen die B₃N-Ebene verdrillte R₂B-Reste als in **4b** anzunehmen, wodurch weniger π -Ladungsdichte vom Stickstoff zu den B-Atomen fließt. Dementsprechend ordnen wir das bei höherem Feld als Schulter auftretende ¹¹B-NMR-Signal von **5** den Dimethylborylgruppen zu. Bei **6** waren keine getrennten ¹¹B-NMR-Signale beobachtbar, wohl aber ein asymmetrisches Signal. Die ¹⁴N-NMR-Signale der Triborylamine sind wegen der symmetrischen Ladungsverteilung sehr scharf, so daß sie auf ± 0.2 ppm genau angegeben werden können.

In Übereinstimmung mit der getroffenen Zuordnung verschiebt sich das ¹H-NMR-Signal der CH₃B-Protonen von **6** über **5** nach **4b** zu höherem Feld. Die ¹⁴N-NMR-Signale dieser Reihe liegen alle bei sehr tiefem Feld; wahrscheinlich sind daher die (CH₃)₂B-Gruppen weitgehend koplanar mit dem NB₃-Skelett. EHT-Rechnungen belegen, daß dem N-Atom in **4b** eine geringere negative Ladung, den B-Atomen dementsprechend eine geringere positive Ladung als in dem Diborylamin [(CH₃)₂B]₂NH unter der Annahme einer planaren Gerüststruktur zukommen sollte (**4b**: $q_N^- -0.5059$; $q_B^+ 0.4249$; [(CH₃)₂B]₂NH: $q_N^- -0.7576$; $q_B^+ 0.5197$)¹⁸⁾.

Der schrittweise Ersatz der (CH₃)₃Sn-Gruppe von N[Sn(CH₃)₃]₃ durch den 3-Methylborolan-1-yl-Rest führt als Folge des Aufbaues von BN- π -Bindungen zu einer beachtlichen Entschirmung der N-Kerne.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft* für Förderung unserer Arbeiten, desgleichen Fräulein G. Meisner für die Mitarbeit bei den Versuchen. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Fräulein G. Bienlein, Herrn R. Goetze und Dr. B. Wrackmeyer. Herrn H. Fußstetter gilt unser Dank für MO-Rechnungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer N₂-Schutzgasatmosphäre oder i. Vak. unter Benutzung wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. 1-Brom-3-methylborolan (**1a**)¹⁹⁾, (CH₃)₂BBr (**1b**)²⁰⁾ und [(CH₃)₃Sn]₃N²¹⁾ erhielten wir nach Literaturvorschriften. Alle Mol.-Massen wurden massenspektroskopisch bestimmt. Die Angaben beziehen sich auf die Isotopen ¹¹B und ¹¹⁶Sn.

(3-Methylborolan-1-yl)bis(trimethylstannyl)amin (**2a**): Zu 18.2 g Tris(trimethylstannyl)amin (35.9 mmol) in 15 ml CH₂Cl₂ wurden unter Rühren 4.8 ml 1-Brom-3-methylborolan (**1a**) (5.8 g, 36 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 3 h Kochen unter Rückfluß wurde alles Flüchtige i. Vak. abkondensiert. Die fraktionierte Destillation des Rückstands über einen 10-cm-Silbermantel-Vigreux-Aufsatz lieferte 8.5 g (97%) (CH₃)₃SnBr (Sdp. 27–29°C/0.01 Torr) und 11.1 g (75%) **2a** vom Sdp. 78–81°C/0.01 Torr. Das viskose, wasserklare **2a** ist hydrolyseempfindlich und raucht an der Luft.

C₁₁H₂₈BNSn₂ (422.5) Ber. C 31.27 H 6.68 B 2.56 N 3.31

Gef. C 31.04 H 5.64 B 2.39 N 3.27 Mol.-Masse 423

¹⁷⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 3089 (1974).

¹⁸⁾ Über PE-spektroskopische Untersuchungen und CNDO/S-Rechnungen an Di- und Triborylaminen berichten wir in Kürze.

¹⁹⁾ R. Köster und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **719**, 169 (1968).

²⁰⁾ P. I. Paetzold und H. J. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 79 (1966).

²¹⁾ K. Sisido und S. Kozima, J. Org. Chem. **29**, 907 (1964).

Wird nach Abtrennen von $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ das zurückbleibende **2a** etwa 3 h i. Vak. bei 50–60°C gehalten, dann disproportioniert es laut $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ in $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ und **3a** zu etwa 30%. Daher ist rasche Aufarbeitung geboten.

Bis(3-methylborolan-1-yl)(trimethylstannyl)amin (3a): Wie oben brachte man 12.85 g $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_3\text{N}$ (25.4 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 mit 6.8 ml 1-Brom-3-methylborolan (8.2 g, 51 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 zur Reaktion. Nach 6 h Kochen unter Rückfluß wurde CH_2Cl_2 abdestilliert und der Rückstand 3 h auf 100°C erhitzt. Die fraktionierte Destillation erbrachte neben 9.0 g (73%) $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ 6.3 g (73%) **3a** vom Sdp. 110–112°C/1 Torr. Die farblose Flüssigkeit raucht an der Luft und löst sich in Halogenkohlenwasserstoffen, Pentan, Benzol und Ether.

$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{NSn}$ (339.7) Ber. C 45.97 H 8.60 B 6.37 N 4.12
Gef. C 44.84 H 8.36 B 6.11 N 4.18

Tris(3-methylborolan-1-yl)amin (4a)

a) Die Umsetzung von 5.1 ml 1-Brom-3-methylborolan (6.2 g, 38.4 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 mit 6.5 g $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3\text{Sn}$ (13 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 erfolgte wie bei **2a**. Zweitägiges Kochen unter Rückfluß und Aufarbeitung wie bei **2a** ergaben 7.9 g (84%) $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ vom Sdp. 35°C/1 Torr sowie 2.5 g (75%) **4a** vom Sdp. 100–102°C/1 Torr. **4a** ist sehr hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Es raucht an Luft ohne sich zu entzünden.

b) Etwas höhere Ausbeuten an **4a** erreicht man bei der Umsetzung von 5 ml **1a** in 15 ml Toluol bei –20°C mit 6.25 g $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3\text{Sn}$ in 20 ml Toluol. 7stdg. Kochen unter Rückfluß führte zu 8.4 g (93%) $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ (Sdp. 28–30°C/0.01 Torr) und 2.6 g (81%) **4a** (Sdp. 73–74°C/0.01 Torr). Die Zersetzung von **4a** läuft selbst bei 180°C noch sehr langsam ab.

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{B}_3\text{N}$ (256.9) Ber. C 70.15 H 11.77 B 12.63 N 5.45
Gef. C 69.95 H 11.37 B 12.41 N 5.52 Mol.-Masse 257

Bis(dimethylboryl)(3-methylborolan-1-yl)amin (5): Die Umsetzung und Aufarbeitung von 3.65 g **2a** (8.8 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 bei –40°C mit 1.70 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (17.6 mmol, 2.10 g) in 10 ml CH_2Cl_2 analog zur Darstellung von **2a** erbrachte 1.1 g (71%) **5** vom Sdp. 40°C/0.01 Torr.

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{B}_3\text{N}$ (176.7) Ber. C 61.17 H 12.55 B 18.35 N 7.92
Gef. C 61.74 H 12.45 B 18.09 N 8.17 Mol.-Masse 177

(Dimethylboryl)bis(3-methylborolan-1-yl)amin (6): 3.00 ml **3a** (3.5 g, 10.4 mmol) und 1.0 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1.3 g, 10.4 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 wurden wie bei **5** bei –40°C umgesetzt. Nach dem Auftauen wurde 12 h gerührt, dann CH_2Cl_2 i. Vak. verjagt und neben 3.0 g (93%) $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ beim Sdp. 87–90°C/0.01 Torr 1.3 g (58%) **6** als viskose, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeit isoliert.

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{B}_3\text{N}$ (216.8) Ber. C 66.49 H 12.09 N 6.46
Gef. C 67.02 H 11.94 N 6.78 Mol.-Masse 217

Tris(dimethylboryl)amin (4b)

a) Bei –30°C tropften zu einer Lösung von 10.5 g $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3\text{Sn}$ (20.9 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 unter Rühren 6.1 g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (7.6 g, 62.7 mmol) und 20 ml CH_2Cl_2 . Nach langsamem Auftauen wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann das CH_2Cl_2 i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert. Die Fraktion vom Sdp. 55–132°C/726 Torr (1.2 g) bestand laut $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ aus $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ und **4b** im Molverhältnis 1:1.2. Die zweite Fraktion vom Sdp. 132–133°C/726 Torr bestand aus **4b**, das zu 30% mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ verunreinigt war. Durch Lösen in 6 ml Pentan und Abkühlen auf –78°C konnte $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ weitgehend zur Kristallisation gebracht werden. Abtrennen der Lösung und Destillation brachte 1.6 g (56%) **4b** vom Sdp. 132°C/726 Torr, das ≈ 2 Mol-% $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ enthielt.

b) Analog zu a) wurden 7.20 ml $[(C_2H_5)_3Sn]_3N$ (10.4 g, 16.4 mmol) mit 4.80 ml $(CH_3)_2BBr$ (6.0 g, 49.2 mmol) in insgesamt 30 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Ausb. 1.8 g (80%) **4b** vom Sdp. 132 bis 133°C/730 Torr. **4b** ist eine außerordentlich oxidationsempfindliche farblose Flüssigkeit von süßlichem Geruch. Sie raucht an der Luft.

$C_6H_{18}B_3N$ (136.7)²²⁾ Ber. C 52.72 H 13.27 B 23.73 N 10.25

Gef. C 47.20 H 11.76 B 22.87 N 10.58 Mol.-Masse 137

Dimethylborylbis(trimethylstannyl)amin (2b): 9.40 g Tris(trimethylstannyl)amin (18.6 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei $-50^\circ C$ tropfenweise mit 1.8 ml $(CH_3)_2BBr$ (2.30 g, 18.6 mmol) versetzt und langsam aufgetaut. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels bei Raumtemp. ergab die fraktionierte Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne 4.2 g (93%) $(CH_3)_3SnBr$ (Sdp. 18–30°C/0.01 Torr) sowie 6.2 g (87%) **2b** vom Sdp. 42°C/0.01 Torr als klare, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeit.

$C_8H_{24}BNSn_2$ (382.5) Ber. C 25.12 H 6.33 B 2.82 N 3.66

Gef. C 25.57 H 6.20 B 2.94 N 3.43 Mol.-Masse 283

²²⁾ Obwohl das nach a) oder b) dargestellte **4b** nach 1H -NMR- und MS-Analysen maximal mit 2 Mol-% R_3SnBr verunreinigt war, wurden wegen der sehr hohen Sauerstoffempfindlichkeit bisher keine befriedigenden C,H-Werte erhalten.