

Umsetzung von Metall- und Metalloidverbindungen mit mehrfunktionellen Molekülen, XI¹⁾

Monomere Amido(amino)borane

Walter Maringgele* und Anton Meller

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 5. April 1977

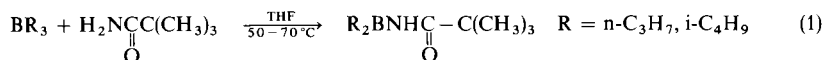
Substituierte *N*-(Trimethylsilyl)amide, in welchen die Trimethylsilylgruppe ausschließlich *N*-ständig ist, reagieren mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin, Chlor(dimethylamino)phenylboran und Tris(diethylamino)boran in praktisch quantitativer Ausbeute zu monomeren Amido(amino)boranen (1–5) mit *trans*-Konfiguration.

Reaction of Metal- and Metalloid Compounds with Polyfunctional Molecules, XI¹⁾

Monomeric Amido(amino)boranes

Substituted *N*-(trimethylsilyl)amides, in which the trimethylsilyl group is solely *N*-bonded, react with 2-chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidine, chloro(dimethylamino)phenylborane, and tris(diethylamino)borane to give monomeric amido(amino)boranes (1–5) in nearly quantitative yields.

In der Literatur findet man nur zwei monomere Amidoborane, welche nach (1) erhalten wurden^{2–4)}. Sie wurden nur durch IR-, nicht aber durch Massen- und ¹H-NMR-Spektren charakterisiert. Ferner liegen bei diesen Verbindungen Gleichgewichte zwischen der monomeren und dimeren Form vor.



Kürzlich ist es uns gelungen, monomere Amidoborane in geringer Ausbeute durch Umsetzung von Diarylbromboranen mit *N*-Halogen-*N*-organylsubstituierten Trihalogenacetamiden herzustellen⁵⁾. In hohen Ausbeuten haben wir diese Verbindungen später durch Si–*N*-Spaltung entsprechender *N*-(Trimethylsilyl)amide mit Bromdiorganylboranen erhalten⁶⁾. Die Si–*N*-Spaltung gelingt auch mit Aminohalogenboranen und Di-

¹⁾ X. Mitteil.: W. Maringgele und A. Meller, J. Organomet. Chem., im Druck.

²⁾ V. A. Dorokhov, L. I. Lavrinovich, I. P. Yakovlev und B. M. Mikhailov, Zh. Obshch. Khim. 41, 2501 (1971) [Chem. Abstr. 76, 140935c (1972)].

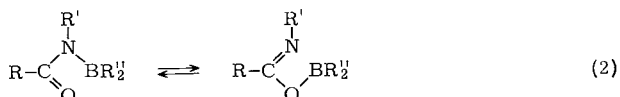
³⁾ B. M. Mikhailov und V. A. Dorokhov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1970, 1446 [Chem. Abstr. 74, 53881x (1971)].

⁴⁾ B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov, V. S. Bogdanov, I. P. Yakovlev und A. P. Naumov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 194, 595 (1970) [Chem. Abstr. 74, 36759w (1971)].

⁵⁾ W. Maringgele und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem. 433, 94 (1977).

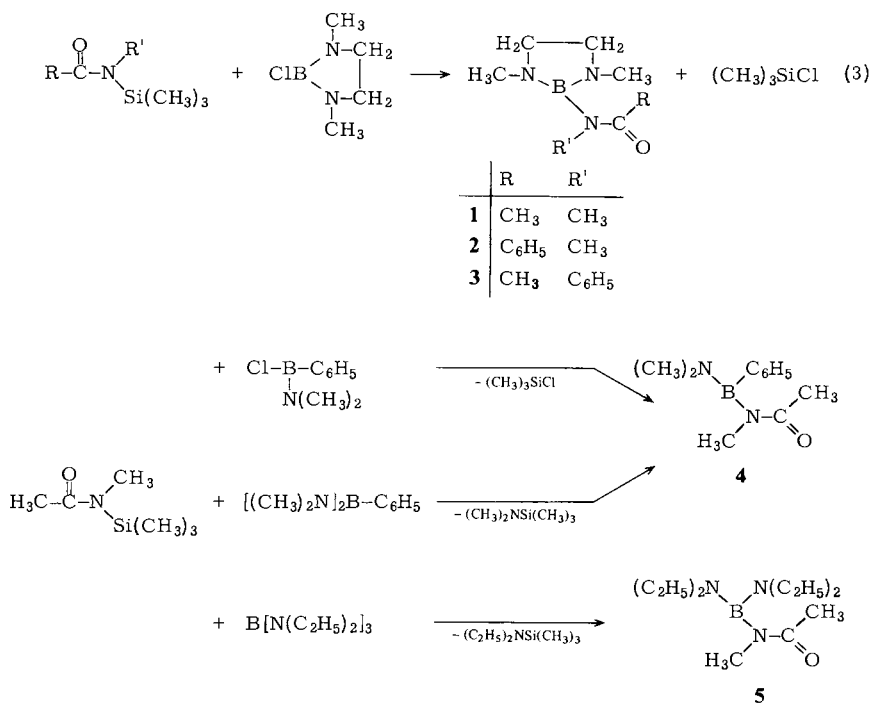
⁶⁾ W. Maringgele und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

alkoxyhalogenboranen, wobei Amido-amino- und Amido-alkoxy-borane erhalten werden⁷⁾. Der Vorteil der Si-N-Spaltung gegenüber der zuerst angewandten Methode⁵⁾ liegt darin, daß die Si-N-Bindung durch Borane bereits unter sehr milden Reaktionsbedingungen gespalten wird⁸⁾. Bei diesen Umsetzungen entstehen die genannten Verbindungen jedoch nicht einheitlich, sondern treten sowohl als borotrope Isomere (2) als auch als *cis-trans*-Isomere auf, was sich beispielsweise in den Protonenresonanzspektren zeigt.



Um zu einheitlichen Produkten zu gelangen, haben wir für die hier beschriebenen Umsetzungen Silylamide gewählt, bei denen die Silylgruppe ausschließlich *N*-ständig gebunden ist und die außerdem in der *trans*-Form vorliegen⁹⁻¹¹⁾.

Die Reaktion von *N*-(Trimethylsilyl)amiden mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin verläuft nahezu quantitativ gemäß (3) unter Trimethylchlorsilan-Abspaltung:



⁷⁾ W. Maringgele und A. Meller, Monatsh. Chem., im Druck.

⁸⁾ H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **16**, 618 (1961).

⁹⁾ L. A. LaPlanche und M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc. **86**, 337 (1964).

¹⁰⁾ L. A. LaPlanche und M. T. Rogers, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3728 (1963).

¹¹⁾ H. Kessler und A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. **708**, 57 (1967).

Ebenso reagiert *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)acetamid mit Chlor(dimethylamino)phenylboran zum entsprechenden Amido(amino)boran **4**, das auch durch Umsetzung desselben Acetamids mit Bis(dimethylamino)phenylboran erhalten wurde.

N-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)acetamid kann entsprechend auch mit Tris(diethylamino)boran zu **5** umgesetzt werden.

Wie die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen, liegen **1**–**5** ausschließlich in monomerer Form vor. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die an das Boratom gebundene Dialkylamino-gruppierung stabilisierend auf die monomere Form des Amidoborans wirkt. In den ^1H -NMR-Spektren tritt weder eine Aufspaltung einzelner Signale zufolge einer Borotropie von N zum O, wie dies in monomeren Amidodiorganylboranen beobachtet wird⁵⁾, noch durch *cis-trans*-Isomerie auf. Daß tatsächlich die Amidogruppen *N*-ständig gebunden sind, kann deshalb angenommen werden, da wir bisher bei einer großen Zahl von uns untersuchter Amidoborane noch keine Verbindungen gefunden haben, in denen das Bor ausschließlich *O*-ständig war^{5–7)}. Dies zeigten auch ^{19}F -NMR-Spektren geeignet substituierter Verbindungen⁶⁾. Eine *trans-cis*-Umlagerung haben wir bei der Herstellung dimerer Amidoborane^{5–7)} und bei der Synthese von Derivaten des 2,6,9-Trioxa-4,8-diaza-1,5-diborabicyclo[3.3.1]nonadiens¹²⁾ beobachtet. Eine solche Umlagerung findet offenbar nur in jenen Fällen statt, in denen das verwendete Säureamid bereits einen Anteil des *cis*-Isomeren enthält. Für die postulierte Form des Amidoborans sprechen neben den bereits erwähnten Gründen auch die Werte für ^{11}B -NMR. Bei **1**–**3** und **5** sollte im Falle der Carbidoyloxyform der ^{11}B -NMR-Wert bei etwa $\delta = -25$ liegen⁷⁾, jener für **4** bei ca. -30 . Die tatsächlich gefundenen Werte um -27 bis -28 ppm für **5** und -33 ppm für **4** sprechen für Verbindungen, die am Bor drei bzw. in **4** zwei N-Atome tragen, vergleiche Lit.^{13,14)}.

Bei Normalbedingungen liegen die dargestellten Verbindungen zu 100% *N*-ständig vor. Für **1** wurde das ^1H -NMR-Spektrum auch bei 70°C in C_6H_6 vermessen. Es wurde kein Anzeichen einer borotropen Umlagerung festgestellt.

Bei den Umsetzungen tritt keine Konfigurationsumkehr der Säureamidgruppierung ein. Die beschriebenen Verbindungen liegen daher in *trans*-Konfiguration vor, in der die sterische Hinderung wesentlich kleiner ist als bei der *cis*-Struktur.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

C,H,N-Bestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. Bor wurde nach dem Sodaaufschluß titrimetrisch nach der Mannitmethode bestimmt. – NMR-Spektren: in Methylenechlorid, Standardsubstanzen TMS (intern) und $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (extern). – ^1H -Spektren: Bruker 60 E-, ^{11}B Bruker 90 NMR-Spektrometer. – Massenspektren: 70 eV, CH 5 Spektrometer (Fa. Varian-MAT).

¹²⁾ W. Maringgele und A. Meller, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1546 (1976).

¹³⁾ W. G. Henderson und E. F. Mooney in Annal Review NMR-Spectroscopy **2**, 219–291 (1969).

¹⁴⁾ H. Nöth in Gmelins Handbuch der Anorg. Chem., Erg.-Werk Bd. **23**, Borverbindungen 5, S. 197–272, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1975.

Ausgangsverbindungen: 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin wurde aus BCl_3 und N,N' -Dimethylethylendiamin unter Zusatz von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ als HCl-Fänger dargestellt¹⁵⁾. Tris(diethylamino)boran wurde ähnlich aus BCl_3 und Diethylamin unter Zusatz von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ hergestellt¹⁶⁾.

Tab. 1. Siedepunkte, Analysen und ^{11}B -NMR-Daten der Verbindungen 1–5

Verbindung	Sdp. (°C/Torr)	Summenformel (Molmasse)	Analyse				$\delta^{11}\text{B}$
			C	H	N	B	
1	127/10 ⁻²	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{BN}_3\text{O}$ (168.8)	Ber. 49.76 Gef. 50.80	9.48 9.69	24.88 24.05	6.40 6.44	-27.3
2	98/10 ⁻³	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{BN}_3\text{O}$ (230.8)	Ber. 62.39 Gef. 62.62	7.80 8.00	18.20 17.72	4.68 4.55	-27.7
3	135/10 ⁻³	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BN}_3\text{O}$ (230.8)	Ber. 62.39 Gef. 62.63	7.80 8.20	18.20 17.96	4.68 4.17	-27.9
4	47–49/10 ⁻³	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{BN}_2\text{O}$ (203.8)	Ber. 64.62 Gef. 64.77	9.68 8.34	14.12 13.73	– –	-33.4
5	105–107/10 ⁻³	$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{BN}_3\text{O}$ (226.8)	Ber. 58.20 Gef. 58.70	11.46 11.54	18.52 18.57	– –	-28.3

Tab. 2. IR- und ^1H -NMR-Daten von 1–5, massenspektrometrische Fragmentierung ausgewählter Verbindungen (m/e , Intensität in %, [Fragment]⁺)

Verbindung	IR $\nu\text{C}=\text{O}$ (cm^{-1}) (Kap.)	NMR $\delta^1\text{H}$	Massenspektrum
1	1662 (ss)	I CCH_3 1.85 (s) II BNCH_3 2.55 (s) III CONCH_3 2.75 (s) IV CH_2CH_2 3.23 (s) Int. I:II:III:IV = 3:6:3:4	169/20 M^+ ; 154/10 $\text{M} - \text{CH}_3$; 140/25 $\text{M} - \text{HN}=\text{CH}_2$; 126/20 $\text{M} - \text{CH}_3\text{CO}$; 113/100 $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6\text{N}$; 112/50 $\text{M} - \text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2$; 97/35 $\text{M} - \text{CH}_3\text{CONCH}_3$; 73/50 $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$; 72/40 $\text{CH}_3\text{CONCH}_3$
2	1640 (ss)	–	
3	1670 (ss)	I C_6H_5 7.17 bis 7.38 (br) II CH_2CH_2 3.17 (s) III NCH_3 2.50 (s) IV CCH_3 2.03 (s) Int. I:II:III:IV = 5:4:6:3	
4	1655 (ss)	I C_6H_5 7.17 bis 7.42 (br) II $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 2.67 (s) III CONCH_3 2.71 (s) Int. I:II:III = 5:6:3	
5	1655 (ss)	I 4CH_3 (von C_2H_5), t, zentriert um 1.06 II COCH_3 1.93 (s) III NCH_3 2.66 (s) IV 4CH_2 (von C_2H_5), q, zentriert um 2.95	227/40 M^+ ; 212/10 $\text{M} - \text{CH}_3$; 198/15 $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5$; 155/100 $\text{M} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$; 139/30 $\text{M} - [\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{CH}_3]$; 125/25 $\text{M} - [\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5]$

¹⁵⁾ M. P. Brown, A. E. Dann, D. W. Hunt und H. B. Silver, J. Chem. Soc. **1962**, 4648.

¹⁶⁾ W. Gerrard, M. F. Lappert und C. A. Pearce, J. Chem. Soc. **1957**, 381.

Entsprechend wurde auch Bis(dimethylamino)phenylboran erhalten¹⁷⁾. Chlor(dimethylamino)phenylboran wurde durch Disproportionierung bei erhöhter Temperatur aus Bis(dimethylamino)phenylboran und Trichlorboran dargestellt¹⁸⁻²⁰⁾.

Alle Reaktionen wurden in N₂-Atmosphäre und in sorgfältig getrockneten Apparaturen ausgeführt.

N-(1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)-*N*-methylacetamid (**1**), *N*-(1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)-*N*-methylbenzamid (**2**) und *N*-(1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)-*N*-phenylacetamid (**3**): Die Reaktionen wurden ohne Lösungsmittel durchgeführt. Zu 0.2 mol des Silylamids wurden 0.2 mol 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin getropft. Die Reaktion war schwach exotherm. Anschließend wurde noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, das abgespaltene Trimethylchloresilan i. Vak. abgezogen und das Produkt destilliert (Tab. 1, 2).

N-[(Dimethylamino)phenylboryl]-*N*-methylacetamid (**4**) und *N*-[Bis(diethylamino)boryl]-*N*-methylacetamid (**5**) wurden analog zu **1**–**3** ohne Lösungsmittel dargestellt. Im Falle von **4** wurde jedoch 3 h auf 150°C, im Falle von **5** 3 h auf 120°C erhitzt. Die Aufarbeitung war gleich wie bei **1**–**3** (s. Tab. 1, 2).

4 wurde auch über Chlor(dimethylamino)phenylboran völlig analog zu **1**–**3** ohne nachträgliches Erhitzen erhalten.

¹⁷⁾ K. Niedenzu, H. Beyer und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **1**, 738 (1962).

¹⁸⁾ R. L. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6242 (1960).

¹⁹⁾ H. Nöth und W. Lukas, Chem. Ber. **95**, 1505 (1962).

²⁰⁾ J. Goubeau, M. Rahtz und H. J. Becher, Z. Anorg. Allg. Chem. **275**, 161 (1964).