

Beiträge zur Chemie des Bors, 142¹⁾

Über einige Substitutionsreaktionen an 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidinen und die anomale Dimerisierung des 2-Fluor-Derivats

Klaus Anton, Hermann Fußstetter und Heinrich Nöth *

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

Eingegangen am 8. September 1983

Contributions to the Chemistry of Boron, 142¹⁾

Some Substitution Reactions of 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidines and the Anomalous Dimerisation of its 2-Fluoro Derivative

The transamination of $B[N(CH_3)_2]_3$ with α, ω -dimethylalkylenediamines proceeds via the bridged species **2** and **3**. These react with boron halides to yield 2-halo-diazaborolidines. The 2-fluoro derivative **6** has been obtained from fluorination of the 2-methylthio compound with SbF_3 . **6** dimerizes in an anomalous fashion yielding a fluxional tricyclic species.

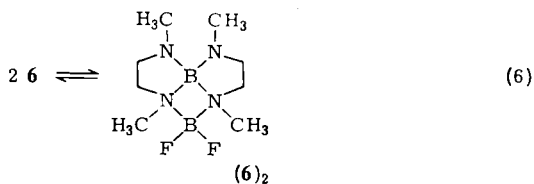
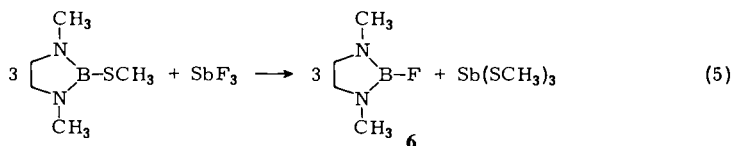
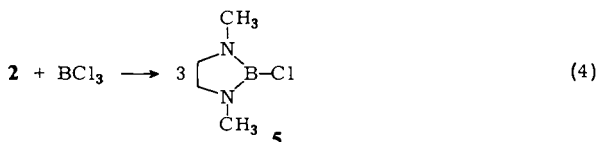
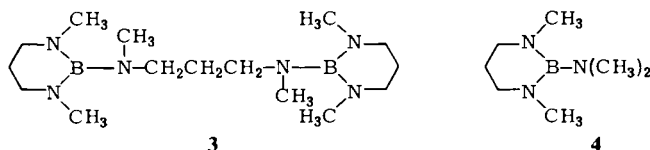
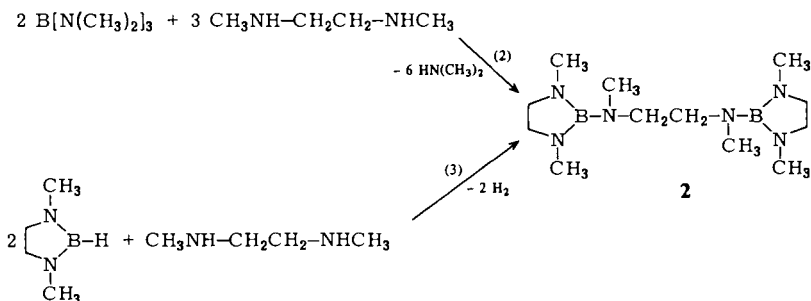
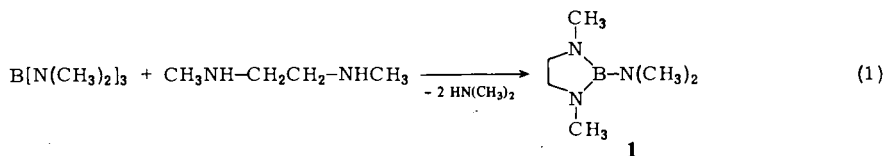
2-(Dimethylamino)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaboracycloalkane eignen sich hervorragend zur Darstellung von 2-Halogen-Derivaten²⁾. Die Dimethylamino-Verbindungen fallen in 30–65proz. Ausbeute bei der Aminolyse von Bis(dimethylamino)borchlorid mit α, ω -Diaminen³⁾ oder bei der Transaminierung nach (1) in siedendem Pentan an; in 5 h werden Ausbeuten von 50–70% erreicht⁴⁾. Ohne Lösungsmittel erhält man bei 120°C bis zu 78% an **1**⁵⁾. Wählt man gemäß (2) ein Molverhältnis von 2:3, dann isoliert man unter gleichen Bedingungen das „verbrückte“ Diazaborolidin **2** mit 93% Ausbeute. Dieses Verfahren ist der Aminolyse (3)⁶⁾ überlegen (25% Ausbeute).

Bei Versuchen zur Darstellung von **1** gemäß (1) in siedendem Hexan konnten wir selbst nach 82 h beträchtliche Mengen **2** (39%) isolieren. Gleiches gilt auch für das entsprechende 1,3,2-Diazaborinan **3**; dagegen ließ sich kein Dimethylamino-Derivat **4** abtrennen. Diese Ergebnisse legen nahe, daß die Transaminierung von Tris(dimethylamino)boran mit N, N' -Dimethylalkylenediaminen zwar zunächst zu **1** bzw. **4** führt, diese sich dann aber schneller mit dem Diamin zu **2** bzw. **3** umsetzen als $B[N(CH_3)_2]_3$ zu **1** bzw. **4**. Als Grund dafür sehen wir den im Vergleich mit $B[N(CH_3)_2]_3$ acideren Charakter des Bors in **1** und **4** an, d. h. daß **1** gemäß (1) (und analog dazu **4**) durch Metathese zwischen **2** (bzw. **4**) und Tris(dimethylamino)boran entsteht. Diese erfordert eine hinreichend hohe Temperatur.

2 eignet sich ebenso wie **1** zur Synthese von 2-Halogen-diazaborolidinen, besitzt aber den Vorteil, daß gemäß (4) kein weiteres abzutrennendes Produkt anfällt. Die Umsetzung beginnt bereits bei $-78^\circ C$. Unbedingt vermieden werden muß dabei ein Borhalogenid-Überschuß, da sonst die BX_3 -Addukte der 1,3-Dimethyl-2-halogen-1,3,2-diazaborolidine⁷⁾ entstehen.

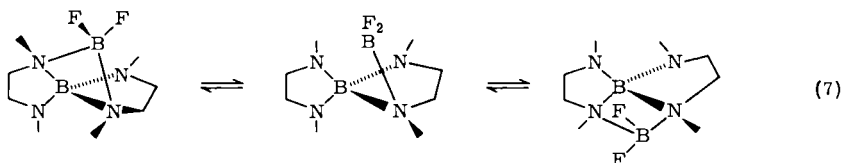
$GaCl_3$ reagiert mit **2** zu einem hydrolyseempfindlichen 2:1-Addukt, dessen Konstitution aus den IR- und NMR-Spektren jedoch nicht eindeutig gesichert werden konnte. **2** setzt sich exotherm

auch mit BF_3 um. Der Abbau des erhaltenen festen Produkts in siedendem Benzol zu **6** gelang nicht.



Zur Darstellung von **6** wird die Transhalogenierung von **5** mit TiF_4 empfohlen⁴⁾. In 62proz. Ausbeute erhielten wir dieses Fluorid gemäß (5). Die Verbindung war bisher noch wenig charakterisiert worden. Seine Dimerisierungstendenz können wir bestätigen: bei -25°C scheiden sich

aus dem flüssigen **6** Kristalle aus, die sich, isoliert, bei Raumtemperatur wieder weitgehend verflüssigen. Frisch destilliertes oder abkondensiertes **6** besteht gemäß ^{11}B - und ^{19}F -Kernresonanzspektren aus reinem **6**, gealterte Proben enthalten auch das Dimere, $(\mathbf{6})_2$, dessen Konstitution als Tricyclus aus den NMR-Spektren ableitbar ist⁸⁾. Es liegt danach als anomales Dimeres⁹⁾ vor, das aus dem Monomeren **6** unter Wanderung eines Fluor-Atoms und einer N-haltigen Gruppe entsteht. Den Mechanismus dieser Dimerisierung haben wir bereits bei einem 3,5-Difluor-1,2,4,3,5-triazadiborolidin diskutiert⁹⁾. Beleg für die Bildung des anomalen Dimeren $(\mathbf{6})_2$ ist das 1 : 2 : 1-Triplett bei $\delta^{11}\text{B} = 0.4$ mit $^1J(\text{BF}) = 43$ Hz und das gleichintensive Singulett bei $\delta^{11}\text{B} = 7.3$. Monomeres **6** ist hingegen durch ein relativ breites Singulett bei $\delta^{11}\text{B} = 23.6$ charakterisiert, d. h. es ist keine BF-Kopplung erkennbar. $(\mathbf{6})_2$ zeigt in Lösung fluktuierendes Verhalten, das durch Gleichung (7) beschrieben wird: selbst bei -60°C beobachtet man nur je ein allerdings recht breites ^1H -NMR-Signal für die CH_3 - und CH_2 -Gruppen. Ihre Lagen unterscheiden sich deutlich vom gleichzeitig vorliegenden **6**; mit sinkender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht (6) auf die Seite des Dimeren.



Für die Förderung dieser Arbeiten danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*.

Experimenteller Teil

Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß ist erforderlich. – NMR: Bruker WP 200, Varian A 60.

N,N'-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)-*N,N'*-dimethylethylendiamin (**2**)

a) 8.38 g $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (58.8 mmol) wurden in 60 ml Hexan gelöst und unter Rühren mit 5.17 g *N,N'*-Dimethylethylendiamin (58.8 mmol) in 60 ml Hexan versetzt. Danach erhitzte man 82 h unter Rückfluß. Nach Abkondensieren alles Flüchtigens lag ein dickflüssiges Öl vor. Von diesem ließen sich nur wenige Tropfen $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, jedoch kein **1** (Sdp. $33^\circ\text{C}/4$ Torr) abdestillieren. Mehrmaliges Umlösen des Rückstands aus Toluol lieferte 3.2 g (39%) schwach bräunlich gefärbte Kristalle von **2**, Schmp. 94°C (Lit. $32 - 36^\circ\text{C}$ ⁶⁾).

b) 8.38 g $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (58.8 mmol) wurden auf 120°C erhitzt und dann unter Rühren tropfenweise mit 7.77 g *N,N'*-Dimethylethylendiamin (88.2 mmol) versetzt. Nach Abklingen der heftigen Dimethylamin-Entwicklung wurde 3 h bei 130°C gehalten und das nach Abkühlen erstarrte Produkt aus Toluol umgelöst, Ausb. 7.69 g **2** (93.4%), Schmp. 94°C . – Molmasse (massenspektrometr.): Gef. MZ 279 (9.1%, Isotopenmuster für 2 B-Atome); Basispeak bei MZ 141. – NMR-Spektren (in CDCl_3)¹⁰⁾: $\delta^1\text{H} = 2.49$ (6) NCH_3 (r), 2.90 (4) NCH_2 (r); 2.56 (3) NCH_3 (br), 2.92 (2) NCH_2 (br) (r = Ring, br = Brücke). – $\delta^{13}\text{C} = 35.8$ NCH_3 (r), 52.5 NCH_2 (r), 37.0 BCH_3 (br), 50.0 NCH_2 (br). – $\delta^{11}\text{B} = 27.0$ ($h_{1/2} = 177$ Hz). – $\delta^{14}\text{N} = -362$ (breit).

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_6$ (280.0) Ber. C 51.47 H 10.80 N 30.01 Gef. C 49.15 H 10.70 N 29.09

N,N'-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborinan-2-yl)-*N,N'*-dimethylpropylendiamin (**3**): Wie vorstehend unter a) beschrieben, hielt man die Lösung von 29.3 g $B[N(CH_3)_2]_3$ (205.8 mmol) und 20.9 g *N,N'*-Dimethylpropylendiamin (209.3 mmol) in insgesamt 120 ml Hexan 78 h unter Rückfluß. Aus dem von Hexan befreiten Produkt ließ sich kein **4** abdestillieren. Aus dem Öl kristallisierte **3** bei $-10^\circ C$ in farblosen Blättchen. Sie wurden abgetrennt und mit kaltem Hexan gewaschen. Ausb. 14.2 g (42.8%), Schmp. $35^\circ C$. – Molmasse (massenspektrometr.): Gef. MZ 321 (11.8%, Isotopenmuster für 2 B-Atome); Basispeak bei MZ 153. – NMR-Spektren: (r = Ring, br = Brücke): δ^1H = 2.73 NCH₃ (D, r, br), 1.74 M, breit, CH₂ (r, br); 2.93 M, NCH₂ (r, br), Intensitätsverhältnis in C₆D₆ 3:1:2; Trennung in Einzelsignale nicht möglich. – $\delta^{13}C$ = 39.0 NCH₃ (r), 26.6 CH₂ (r), 50.3 NCH₂ (r), 36.7 NCH₃ (br), 27.3 CH₂ (br), 49.5 NCH₂ (br). – $\delta^{11}B$ = 25.5 (190 Hz). – $\delta^{14}N$ = –336 (breit). Die Ring-C-Signale sind etwa doppelt so intensitätsstark wie die der „Brückenatome“.

$C_{15}H_{36}B_2N_6$ (322.1) Ber. C 55.93 H 11.27 N 26.09 Gef. C 54.34 H 10.89 N 25.40

2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (**5**): In eine Suspension von 13.0 g **2** (46.4 mmol) in 60 ml Hexan wurden bei $-78^\circ C$ unter Rühren 5.3 g BCl_3 (45 mmol) kondensiert. Die Umsetzung verlief stark exotherm; ein Trockeneiskühler verhinderte das Entweichen von BCl_3 . Nach 24 h Rühren der leicht trüben Lösung bei $-30^\circ C$ kochte man über Nacht unter Rückfluß (nicht unbedingt erforderlich!). Bei der Destillation gingen bei $68^\circ C/17$ Torr 15.0 g **5** (81.2%) über. – NMR in C₆D₆: $\delta^{11}B$ = 26.7; δ^1H = 2.47, 2.87 (3:2). Der feste Rückstand, in C₆D₆ gelöst, zeigte zwei ^{11}B -NMR-Signale bei 30 und 9.3 ppm (1:1), dem 5 · BCl_3 -Addukt entsprechend⁷⁾.

GaCl₃-Addukt von 2: 86.8 mg **2** (3.1 mmol), in 30 ml Pentan gelöst, bildeten mit 1.32 g $GaCl_3$ (7.5 mmol) in 30 ml Pentan bei $-78^\circ C$ einen Niederschlag. Er wurde nach dem Auftauen isoliert und mit Pentan gewaschen. Ausb. 815 mg (41.6%), Schmp. $172^\circ C$; unlöslich in Pentan, wenig löslich in Toluol, mäßig in CH_2Cl_2 und $CHCl_3$. – $\delta^{11}B$ = 24.0. – δ^1H = 3.04 (2), 2.68 (3) in $CDCl_2$.

$C_{12}H_{30}B_2Cl_6Ga_2N_6$ (632.2) Ber. C 22.80 H 4.78 N 13.29 Gef. C 22.64 H 5.43 N 12.59

2-Fluor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (**6**): Eine Suspension von frisch sublimiertem SbF_3 (6.0 g, 33.6 mmol) in 100 ml Xylol wurde bei $-70^\circ C$ mit 14.55 g 2-Methylthio-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (100.7 mmol) versetzt. Unter kräftigem Rühren ließ man auf Raumtemp. kommen und rührte die Mischung, die sich rotviolett färbte, 2 Tage. Danach wurde bei $60^\circ C$ in 1 h alles i. Vak. Flüchtige abkondensiert und das Kondensat mit einer Drehbandkolonne fraktionierend destilliert. Bei $100 - 105^\circ C/704$ Torr gingen 7.2 g **6** (62%) als klare, an Luft stark rauchende Flüssigkeit über. Eine weitere Fraktion ($105 - 132^\circ C$) enthielt neben **6** noch $Sb(SCH_3)_3$ und Xylol. – δ^1H (reine Flüssigkeit, frisch destilliert) = 3.04, D, $^4J(FBNCH)$ = 2 Hz, 2.50 (6), keine HF-Kopplung erkennbar. – $\delta^{11}B$ = 23.6. – $\delta^{14}N$ = –344, $h_{1/2}$ 400 Hz. – $\delta^{19}F$ = –167.9, breit. – He(I)-PE-Spektrum: Banden bei 7.90, 9.64, 12.1, 12.9 eV.

$C_4H_{10}BFN_2$ (116.0) Ber. C 41.44 H 8.69 N 24.16

Gef. C 41.12 H 8.29 N 23.63 Molmasse 116 (^{11}B , MS)

Bei $-25^\circ C$ bildeten sich im flüssigen **6** Kristalle. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Flüssigkeit zeigte 3 NMR-Signale bei 23.6, 7.3 und 0.4. Isolierte Kristalle verflüssigten sich bei $0^\circ C$ partiell. Erhitzt geht, gemäß ^{11}B -NMR-Spektrum, nur monomeres **6** über, desgleichen beim Umkondensieren.

NMR-Daten des Dimeren, (**6**)₂: δ^1H = 2.90 (4, breit), 2.35 (6, breit). – $\delta^{11}B$ = 7.3 (1), 0.4 (1), T, $^1J(BF)$ = 43 Hz. – $\delta^{19}F$ = –166.5, Qua, $^1J(BF)$ = 43 Hz. Temperaturabhängige 1H - und ^{11}B -NMR-Spektren siehe Lit.¹¹⁾

- 1) 141. *Mitteil.: H. Nöth und S. Weber, Chem. Ber.* **117**, 2504 (1984).
- 2) *T. Wang, P. J. Busse und K. Niedenzu, Inorg. Chem.* **9**, 2150 (1970).
- 3) *P. J. Busse und K. Niedenzu, Synth. Inorg. Metalorg. Chem.* **3**, 23 (1967).
- 4) *K. Niedenzu, P. J. Busse und C. D. Miller, Inorg. Chem.* **9**, 977 (1970).
- 5) *B. Wrackmeyer, Dissertation., Univ. München* 1973.
- 6) *F. Alam und K. Niedenzu, J. Organomet. Chem.* **240**, 107 (1982).
- 7) *K. Anton, H. Nöth und H. Pommerening, Chem. Ber.* **117**, 2479 (1983).
- 8) Die im Vergleich mit den anderen 1,3-Dimethyl-2-halogen-1,3,2-diazaborolidinen komplexen $^1\text{H-NMR}$ -Daten wurden in Lit.²⁾ nicht diskutiert.
- 9) *H. Fußstetter, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber.* **110**, 1931 (1977).
- 10) Die von uns beobachteten $\delta^1\text{H}$ -Werte unterscheiden sich naturgemäß stark von den in Lit.⁶⁾ aufgeführten (3 Signale im Intensitätsverhältnis 12:6:12), da unsere Spektren in C_6D_6 - und nicht in CHCl_3 -Lösung aufgenommen wurden, während die ^{13}C -Werte befriedigend übereinstimmen, ebenso wie $\delta^{11}\text{B}$. Keine Übereinstimmung mit Lit.⁶⁾ finden wir bei den Schmelzpunkten.
- 11) *H. Fußstetter, Dissertation, Univ. München* 1977.

[303/83]

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim 1984 – Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Anzeigenleitung: R. J. Roth, Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen oder sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the U.S.A.: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Herstellung: Krebs-Gehlen Druckerei, Hemsbach/Bergstraße.