

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

119. JAHRGANG · HEFT 7 · SEITE 2075–2396

Dieses Heft wurde am 4. Juli 1986 ausgegeben.

Beiträge zur Chemie des Bors, 173¹⁾

Über Salze des Bis(diisopropylamino)bor(1+)-Kations

*Heinrich Nöth** und *Bernhard Rasthofer*

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

Eingegangen am 11. Dezember 1985

Bis(diisopropylamino)borbromid (**1**) reagiert mit Aluminium- oder Galliumtribromid zu den stabilen Salzen $[(iPr_2N)_2B]EBr_4$ (**2**, **3**), während **1** mit Silber-triflat Bis(diisopropylamino)-[(trifluormethyl)sulfonyloxy]boran (**4**) liefert. Silber-tetratriflatoborat setzt sich mit **1** zu einem Gemisch von **4** mit dem Salz $[(iPr_2N)_2B]B(OSO_2CF_3)_4$ (**6**) um. Ferner entsteht (Diisopropylamino)bis[(trifluormethyl)sulfonyloxy]boran (**7**).

Contributions to the Chemistry of Boron, 173¹⁾

Salts of the Bis(diisopropylamino)boron(1+) Cation

Bromobis(diisopropylamino)borane (**1**) reacts with aluminium and gallium tribromide to produce stable salts of type $[(iPr_2N)_2B]EBr_4$ (**2**, **3**). Silver triflate converts **1** into bis(diisopropylamino)[(trifluoromethyl)sulfonyloxy]borane (**4**), while silver tetratriflatoborate produces a mixture of **4** with the salt $[(iPr_2N)_2B]B(OSO_2CF_3)_4$ (**6**). Furthermore (diisopropylamino)bis[(trifluoromethyl)sulfonyloxy]borane (**7**) is formed.

Bis(amino)bor-Kationen entstehen bei der Halogenid-Abstraktion von Bis-(amino)borhalogeniden mit starken Halogenid-Akzeptoren^{2,3,4)}. *Higashi, Eastman* und *Parry*²⁾ zeigten dabei, daß aus Bis(diisopropylamino)borchlorid und Aluminiumtrichlorid in Dichlormethan das Salz $[(iPr_2N)_2B]AlCl_4$ erzeugt werden kann, das sich bei Raumtemperatur allerdings zersetzt. Dies legt nahe, daß das Anion $AlCl_4^-$ noch ein hinreichend starkes Nucleophil darstellt, so daß in kondensierter

Chem. Ber. 119, 2075–2079 (1986)

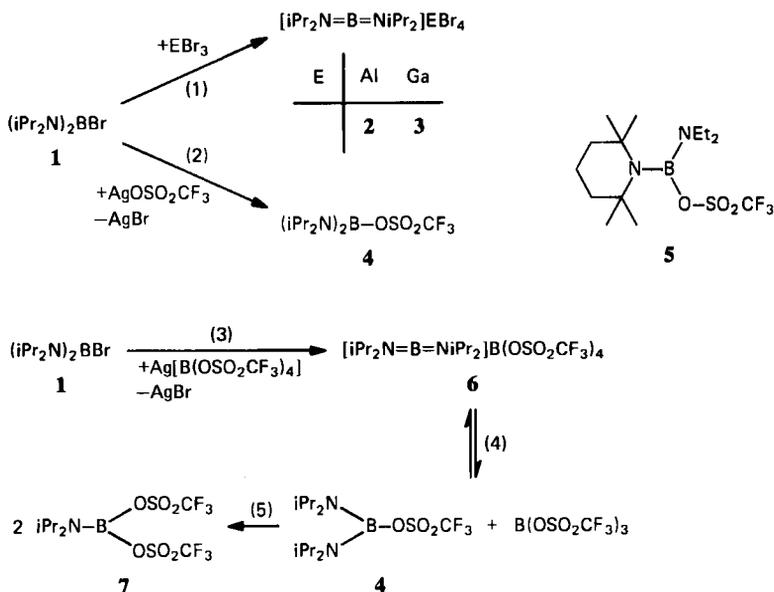
© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986
0009–2940/86/0707–2075 \$ 02.50/0

Phase eine Reaktion mit dem Kation erfolgt. Es war daher zu erwarten, daß mit einem schwächeren Nucleophil stabile Salze des Bis(diisopropylamino)bor-Kations erzeugt werden können. Aus diesem Grunde haben wir Reaktionen des Bis(diisopropylamino)borbromids (**1**) mit Bromid-Akzeptoren bzw. schwach nucleophilen Anionen untersucht.

Reaktionen

Die Umsetzung von Bis(diisopropylamino)borbromid (**1**) mit Aluminium- oder Galliumtribromid in Dibrommethan⁵⁾ liefert gemäß Gl. (1) die Bis(diisopropylamino)bor(1+)-Salze **2** und **3**. Diese sind im Gegensatz zu $[(iPr_2N)_2B]AlCl_4^{2)}$ nicht nur bei Raumtemperatur mehrere Monate stabil (keine Änderung der NMR-Spektren), sondern auch bei höherer Temperatur, z. B. 4 h in siedendem Dibrommethan.

Die Substitution des Bromids in **1** gegen Triflat führt nicht zum Bis(diisopropylamino)bor(1+)-triflat, sondern nach Gl. (2) zum [(Trifluormethyl)sulfonyloxy]boran **4**. Offenbar genügt die sterische Abschirmung und die elektronische Absättigung des Bors im $(iPr_2N)_2B$ -Kation nicht, den Angriff des schwach nucleophilen Triflat-Anions auf das Boratom abzuwehren, wie dies beim Bis(tetramethylpiperidino)bor-Kation der Fall ist⁴⁾. Wie **1** verhält sich Chlor(diethylamino)(tetramethylpiperidino)boran. Es reagiert mit Silber-triflat glatt zum entsprechenden [(Trifluormethyl)sulfonyloxy]boran **5**. Somit genügt also auch eine Tetramethylpiperidino-Gruppe noch nicht zur sterischen Abschirmung des Bors und zur Stabilisierung des Kations $Et_2N(tmp)B^{\oplus}$ in Gegenwart eines Triflat-Genions.



Im Vergleich mit dem Triflat-Ion ist das Tetratriflato-borat ein noch schwächeres Nucleophil⁶⁾. Wir erwarteten deshalb bei der Umsetzung seines Silbersalzes mit **1** die Bildung von $[(iPr_2N)_2B](OSO_2CF_3)_4$ (**6**). Dieses Salz entsteht in der Tat bei der Umsetzung nach (**3**), wie das ¹¹B-NMR-Spektrum der CH₂Cl₂-Lösung zeigt ($\delta^{11}B = -3.2$ und 33). Daneben findet man aber noch ein Signal bei 9 ppm⁶⁾, das $B(OSO_2CF_3)_3$ anzeigt. Ferner liegt in dieser Lösung **4** vor, erkenntlich an einem ¹¹B-NMR-Signal bei 24 ppm sowie (Diisopropylamino)bis[(trifluormethyl)sulfonyloxy]boran (**7**), $\delta^{11}B = 17$, das auf unabhängigem Wege synthetisiert wurde. Die Intensität seines ¹¹B-NMR-Signals nimmt mit der Zeit zu. Dies legt nahe, daß der Substituentenaustausch zwischen **4** und $B(OSO_2CF_3)_3$ zu **7** langsam stattfindet. Die relativ breiten Signale von $B(OSO_2CF_3)_3$ einerseits und für das im Vergleich mit dem freien Kation etwas zu höherem Feld verschobene ¹¹B-NMR-Signal des Bor(1+)-Kations $(iPr_2N)_2B^{\oplus}$ sowie das breitere des [(Trifluormethyl)sulfonyloxy]borans **4** andererseits legen ein Austausch-Gleichgewicht (**4**) nahe.

Spektroskopische Untersuchungen

Bis(amino)bor(1+)-tetrahalogenometallate zeichnen sich im IR-Spektrum durch die charakteristischen Banden der Allen-artigen C₄N₂B-Gruppe, die zu zwei bzw. drei IR-aktiven Banden zwischen 1800–1900 cm⁻¹ Anlaß gibt^{2,3)}, sowie durch die Valenzschwingungsbande der EX₄-Einheiten aus. Für **2** und **3** findet man starke IR-Banden bei 1800, 1822 und 1902 cm⁻¹. Ferner fehlt die in **1** starke Bande der BBr-Valenzschwingung bei 730 cm⁻¹. Auf das Vorliegen des AlBr₄-Anions weist eine starke Bande bei 400 cm⁻¹ in **2**, auf das GaBr₄-Anion in **3** eine Bande bei 266 cm⁻¹ hin⁷⁾.

Die Abschirmung des Bor-Kerns in den Kationen von **2** und **3** verändert sich bezogen auf **1** um -9 ppm; zugleich nimmt die Linienbreite um das Doppelte zu. $\delta^{11}B$ -Werte und Linienbreiten sind typisch für Bis(amino)bor-Kationen. Das Vorliegen der Tetrabromometallat-Ionen belegen die typischen Signale im ²⁷Al- bzw. ⁷¹Ga-NMR-Spektrum^{8,9)}. Eine Tieffeldverschiebung von 38 ppm im ¹⁴N-Kernresonanzspektrum von **2** relativ zu **1** zeigt den Verlust an Elektronendichte an den Stickstoffatomen von **2** als Folge der hohen BN-Bindungsordnung und der Ladung des Kations³⁾ an. Erwähnenswert ist schließlich, daß im ¹H-NMR-Spektrum die Protonen der Methylgruppen relativ zu **1** stärker entschirmt werden als die der CH-Gruppe, während im ¹³C-NMR-Spektrum genau das Umgekehrte beobachtet wird.

Für die Förderung dieser Untersuchung danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*. Dank gilt auch Frau E. Kiesewetter für geschickte Mitarbeit bei den Experimenten.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 325; NMR-Spektren: Bruker WP 200, Jeol FX 90; Standards: *i*TMS, C₆D₆, BF₃-OEt₂, NaNO₃.

Bis(diisopropylamino)bor(1+)-tetrabromoaluminat (2): Zu einer Lösung von 2.40 g AlBr_3 (8.8 mmol) in 4 ml Dibrommethan werden bei -50°C unter Rühren 2.6 g ($i\text{Pr}_2\text{N}$)₂BBr (**1**)¹⁰ in 3 ml Hexan zugetropft. Die klare Lösung wird danach langsam auf Raumtemp. erwärmt; NMR-spektroskopisch ist vollständige Umsetzung zu **2** festzustellen. Der nach Abkondensieren alles Flüchtigen zurückbleibende feste Rückstand wird in wenig Dibrommethan gelöst. Nach 3 Wochen wird das bei -25°C auskristallisierte **2** abgetrennt und bei -50°C mit einem 1:1-Gemisch von Dibrommethan/Hexan gewaschen. Ausb. 2.9 g **2** (60%), Schmp. $58-64^\circ\text{C}$. — NMR-Daten (in CH_2Br_2): $\delta^1\text{H}$: 3.63 (sept), 1.44 (d), (1:6); $\delta^{11}\text{B}$: 37.3; $\delta^{13}\text{C}$: 51.4 (CH), 23.5 (CH_3); $\delta^{14}\text{N}$: -242 ; $\delta^{27}\text{Al}$: 80.2, $h(1/2) = 25$ Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{AlBr}_4\text{N}_2$ (557.8) Ber. C 25.84 H 5.06 Br 57.30 N 5.02
Gef. C 26.15 H 5.42 Br 57.10 N 4.99

Bis(diisopropylamino)bor(1+)-tetrabromogallat (3): Wie vorstehend aus 1.36 g GaBr_3 (4.4 mmol) in 8 ml CH_2Br_2 und 1.23 g **1** in 5 ml CH_2Br_2 bei -40°C . Ausb. 2.5 g **3** (95%), Schmp. $123-125^\circ\text{C}$. — NMR-Daten (in CH_2Br_2): $\delta^1\text{H}$: 3.59 (sept), 1.42 (d), (1:6); $\delta^{11}\text{B}$: 38.7; $\delta^{13}\text{C}$: 51.7 (CH), 23.9 (CH_3); $\delta^{71}\text{Ga}$: 76, $h(1/2) = 990$ Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BBr}_4\text{GaN}_2$ (800.5) Ber. C 24.00 H 4.70 Br 53.22 N 4.66
Gef. C 23.66 H 4.97 Br 53.69 N 4.52

Bis(diisopropylamino)[(trifluormethyl)sulfonyloxy]boran (4): Zu einer Suspension von 2.7 g Silber-triflat (10.5 mmol) in 5 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren und Lichtausschluß eine Lösung von 3.1 g **1** in 5 ml CH_2Cl_2 . In schwach exothermer Reaktion bildet sich hellgelbes AgBr , das abfiltriert wird. Aus dem Filtrat erhält man beim Einengen 2.7 g **4** (72%) vom Schmp. $62-64^\circ\text{C}$. — NMR-Daten (in CH_2Cl_2): $\delta^1\text{H}$: 3.48 (sept), 1.17 (d); $\delta^{11}\text{B}$: 24.8, $h(1/2) = 202$ Hz; $\delta^{14}\text{N}$: -302 ; $\delta^{19}\text{F}$: -77.7 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (360.3) Ber. C 43.44 H 7.83 N 7.78 Gef. C 42.37 H 8.07 N 7.66

(Diethylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)[(trifluormethyl)sulfonyloxy]boran (5): Eine Lösung von 1.32 g Chlor(diethylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran⁴⁾ in 10 ml Dichlormethan wird auf -60°C gekühlt. Unter Rühren fügt man in 5 Portionen 1.31 g Silber-triflat hinzu. Man läßt unter Lichtausschluß und unter Rühren langsam auftauen, entfernt danach das Unlösliche und kondensiert alles Flüchtige i. Vak. ab. Ausb. 1.85 g **5** (97%). Das zurückbleibende Öl war chloridfrei. **5** wurde nur NMR-spektroskopisch charakterisiert. — NMR-Daten (in CH_2Cl_2): $\delta^1\text{H}$: 1.65, 1.82, 1.50 (tmp-Gruppe; Intensitäten: 4:2:6), 3.33, 1.27 (Et-Gruppe; 2:3); $\delta^{11}\text{B}$: 24.0, $h(1/2) = 177$ Hz; $\delta^{13}\text{C}$ (in CDCl_3): 51.8, 38.6, 18.2, 30.5 (tmp-Gruppe; C, CH_2 , CH_2 , CH_3), 38.6, 13.8 (Et-Gruppe; CH_2 , CH_3); $\delta^{19}\text{F}$: -77.6 , $J(^{19}\text{F}^{13}\text{C}) = 317.7$ Hz.

Umsetzung von Bis(diisopropylamino)bromid (1) mit Silber-tetratriflatoborat: 73 mg **1** werden im NMR-Rohr in 0.5 ml CH_2Br_2 gelöst und in der Kälte mit 187 mg $\text{AgB}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_4$ (0.26 mmol) versetzt. Nach kräftigem Durchmischen wird die hellgelbe Suspension ¹¹B-NMR-spektroskopisch untersucht.

(Diisopropylamino)bis[(trifluormethyl)sulfonyloxy]boran (7): 4.4 g Silber-triflat werden in 5 ml einer 2:1-Mischung von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Br}_2$ gelöst und bei -40°C unter Rühren und Lichtausschluß mit einer Lösung von 1.6 ml $i\text{Pr}_2\text{NBBR}_2$ (8.6 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Vom entstandenen hellgelben Niederschlag trennt man nach dem Auftauen ab. Nach Abkondensieren der Lösungsmittel bleibt ein fester Rückstand, der aus Dichlormethan umgelöst wird. Ausb. 2.7 g **8** (78%), Schmp. $57-59^\circ\text{C}$. — NMR-Daten (in CDCl_3): $\delta^1\text{H}$: 3.68 (sept), 1.26 (d), $\delta^{11}\text{B}$: 16.5, $h(1/2) = 158$ Hz; $\delta^{13}\text{C}$: 47.0 (CH), 22.0 (CH_3), 118.3 (CF_3), $J(^{19}\text{F}^{13}\text{C}) = 318.4$ Hz; $\delta^{19}\text{F}$: -77.0 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BF}_6\text{NO}_6\text{S}_2$ (409.1) Ber. C 23.49 H 3.45 N 3.42 Gef. C 23.23 H 3.09 N 3.46

CAS-Registry-Nummern

1: 79988-34-4 / 2: 100467-12-7 / 3: 100467-13-8 / 4: 100467-16-1 / 5: 100467-17-2 / 6: 100467-14-9 / 7: 100467-18-3

-
- ¹⁾ 172. Mittel.: *H. Nöth* und *W. Rattay*, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
²⁾ *J. Higashi*, *A. D. Eastman* und *R. W. Parry*, *Inorg. Chem.* **21**, 716 (1982).
³⁾ *H. Nöth*, *R. Staudigl* und *H.-U. Wagner*, *Inorg. Chem.* **21**, 706 (1982).
⁴⁾ *H. Nöth*, *B. Rasthofer* und *S. Weber*, *Z. Naturforsch., Teil B* **39**, 1058 (1984).
⁵⁾ Umsetzungen in CH_2Cl_2 führen zu einem Cl/Br-Austausch.
⁶⁾ Unveröffentlichte Untersuchungen von *F. Kumpfmüller*, *H. Nöth* und *R. Staudigl*.
⁷⁾ *K. Nakamoto*, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd. Ed., *J. Wiley-Verlag*, New York, 1978.
⁸⁾ *R. G. Kidd* und *D. R. Truax*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 6867 (1968).
⁹⁾ *J. W. Akitt*, *N. N. Greenwood* und *A. Storr*, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4410.
¹⁰⁾ Hergestellt durch Aminolyse von BBr_3 mit 4 mol Diisopropylamin.

[292/85]