

Journal of Organometallic Chemistry, 145 (1978) 17–20
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS

XCII*. DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG EINES C-BORYLIERTEN DIETHYLAMINOETHINS

HANS-OTTO BERGER, HEINRICH NÖTH* und BERND WRACKMEYER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstrasse 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. September 1977)

Summary

The reaction of 2-chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidine with $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ yields the corresponding C-borylated inamine. The compound is fully characterized by NMR.

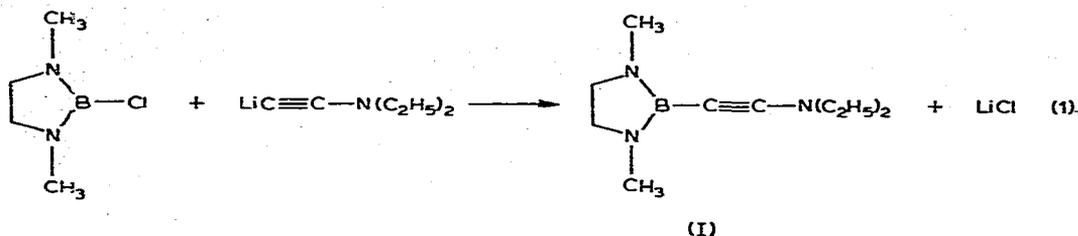
Zusammenfassung

Die Reaktion von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin mit $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ liefert das entsprechende C-borylierte Inamin. Die Verbindung wird durch ihre NMR-Daten charakterisiert.

Alkynylborane erwiesen sich als wertvolle Zwischenprodukte bei Carboransynthesen [2] oder heteroatomsubstituierten Boracyclohexadienen [3]. Nicht minder vielseitig sind Alkynylborate [4]. Darüber hinaus weisen Alkynylborane interessante spektroskopische Eigenschaften auf [5].

Die thermische Stabilität der Alkynylborane wird von den borständigen Substituenten gesteuert. Die starke elektronische Absättigung des Bors in Dialkylaminoderivaten $(\text{R}_2\text{N})_{3-n}\text{B}(\text{C}\equiv\text{CR}')_n$ ($n = 1, 2$) führt zu den stabilsten Vertretern [6]. Unter Ausnützung dieses Befundes gelang es, den ersten Vertreter eines C-borylierten Inamins nach (Gl. 1) darzustellen. I zählt zur Klasse von 'push-pull' substituierten Acetylenen, da das Bor durch B-C- π -Bindung Elektronendichte aus dem Alkynylsystem entziehen kann. Ein Cl_2B -Substituent wäre in dieser Funktion sicherlich sehr viel effektiver als die Diazaborolidinyl-Gruppe, doch liess sich die entsprechende Verbindung bislang nicht darstellen. Die Dimerisierung von I zu einem push-pull stabilisierten Cyclobutadien [7] gelang nicht.

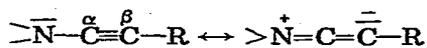
* XCI. Mitteilung siehe Ref. 1.



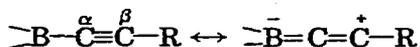
I ist eine feuchtigkeits- und sehr luftempfindliche gelbliche Flüssigkeit, die thermisch mindestens bis 140°C stabil ist. Ihr monomerer Charakter und die durch die Formel I aufgezeigte Struktur gehen eindeutig aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum und dem IR-Spektrum ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2165 cm^{-1}) hervor. Weitere Informationen liefern die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, deren Daten der Tabelle 1 zu entnehmen sind.

Die ^{11}B -chemische Verschiebung für I ist nahezu mit jener von 2-Propinyl-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin ($\delta(^{11}\text{B})$ 24.9 ppm [5]) identisch. Auch die ^1H -NMR-Daten entsprechen hinsichtlich Signallage und Intensität der erwarteten Molekülstruktur.

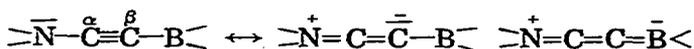
Unter den ^{13}C -NMR-Daten seien jene der Ethinylgruppe diskutiert. Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte für $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ [8] (II), ($\text{N}-\text{C}\equiv$ 79.3, $\text{C}-\text{C}\equiv$ 61.8 ppm) sprechen in Analogie zu jenen von Ethoxyacetylen [9] für eine Erhöhung der Elektronendichte am β -Kohlenstoff des Inamins gemäss:



Umgekehrt belegen ^{13}C -NMR-Untersuchungen an Alkinylboranen [5,10] eine Polarisierung der π -Elektronendichte im Sinne von:



und dies sollte dazu führen, dass gemäss den Grenzstrukturen:



der Elektronenfluss in Richtung C_β -Atom verstärkt wird. Diesen Effekt spiegeln die ^{13}C -NMR-Spektren dann besonders deutlich, wenn man die δ -Werte [11] auf C_α und C_β von 2-Heptin (III) bezieht (Tab. 2).

Während die Substitution des Butylrestes in III durch eine Aminogruppe die

TABELLE 1

NMR-DATEN VON 2-DIETHYLAMINOETHINYL-1,3-DIMETHYL-1,3,2-DIAZABOROLIDIN

	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3$	CH_2-NH_3	$\text{N}-\text{CH}_2$	$\text{N}-\text{CH}_3$	$\text{B}-\text{C}\equiv$	$\text{N}-\text{C}\equiv$
$\delta(^1\text{H})$ (ppm) ^a	1.22(7.1)	2.96(7.1)	3.11	2.63	—	—
$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm) ^b	13.65	49.00	52.50	35.05	63.00 ^c	108.9
$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)					24.7 ^d	

^a In CH_2Cl_2 , int. TMS, Werte in Klammern: $J(\text{HCCH})$ in Hz. ^b Gemessen in 10% C_6D_6 mit einem JEOL-FX-NMR-Spektrometer bei Raumtemperatur und 110°C. $\delta(^{13}\text{C})$ war temperaturabhängig. $\delta(^{13}\text{C})$ ist umgerechnet auf TMS (Δ 128.5 ppm für C_6D_6). ^c Bei 110°C wurde $^1J(^{11}\text{B}^{13}\text{C})$ zu 120 ± 5 Hz bestimmt.

^d Standard: $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ extern; feldab vom Standard.

TABELLE 2

BEZIEHUNG DER δ -WERTE VON I UND II AUF DIE δ -WERTE VON III

	β α CH ₃ -C≡C-C ₄ H ₉ (III)	β α CH ₃ -C≡C-N(C ₆ H ₅)CH ₃ (II)	β α R ₂ B-C≡C-N(C ₂ H ₅) ₂ (I)
$\delta(^{13}\text{C})$	78.3 81.7	61.8 79.3	63.0 108.9
$\Delta(^{13}\text{C})$		C $_{\alpha}$ -2.4 C $_{\beta}$ -16.5	C $_{\alpha}$ 29.6 C $_{\beta}$ 1.2

Abschirmung am α -C-Atom nur geringfügig beeinflusst, ändert sich die Abschirmung dieses Atoms in III beträchtlich und gegensinnig. Es folgt ein Abschirmungsverlust von 29.6 ppm. Dieser ist hier deutlich grösser als bei den bisher untersuchten Alkynylboranen [5,10]. Wir werten dies als einen deutlichen Hinweis auf eine beträchtliche Erhöhung der Polarität in der C≡C-Bindung und damit auf den angesprochenen push-pull-Effekt. Da das Boratom in I durch B-N- π -Bindungen bereits relativ stark elektronisch abgesättigt ist [12], müsste sich dieser Effekt etwa in den Alkylderivaten R₂B-C≡C-NR'₂ noch beträchtlich erhöhen.

Die in der Tabelle 1 für I getroffene Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale für die Ethinylgruppe ist eindeutig. Die Quadrupolkerne ¹⁴N (*I* = 1), ¹⁰B (*I* = 3) und ¹¹B (*I* = 3/2) mitteln bei geringer Symmetrie der Umgebung der Kerne Kopplungen mit ¹³C infolge der Quadrupolrelaxation teilweise aus. Für I sind zu erwarten: ¹J(¹¹N¹³C $_{\alpha}$) ~ 25 Hz [8] und ¹J(¹¹B¹³C $_{\beta}$) ~ 130 Hz [5]. Bei Raumtemperatur beobachtet man ein sehr breites ¹³C-NMR-Signal bei 63 ppm und ein merklich verbreitertes Signal bei 108.9 ppm. Bei erhöhter Temperatur nimmt die Quadrupolrelaxation ab [13] und bei 100°C beobachtet man nun für C $_{\beta}$ vier etwa gleich intensive Signale (Mittelwert $\delta(^{13}\text{C})$ 63 ppm), die auf die Kopplung mit dem ¹¹B-Kern (¹J(¹¹B¹³C $_{\beta}$) 120 ± 5 Hz) zurückgehen*. Das Signal bei 106.8 ppm (C $_{\alpha}$) ist ebenfalls breiter als bei Raumtemperatur, zeigt jedoch keine Feinstruktur. Dieser Effekt könnte auf eine Kopplung ²J(¹¹B¹³C $_{\alpha}$) oder ¹J(¹⁴N¹³C $_{\alpha}$) zurückgehen. Wir nehmen ersteres an, da das ¹³C-NMR-Signal von ≡C-N-CH₂- (¹J(¹⁴N¹³C) ≈ 8 Hz [8]) nicht beeinflusst wird. Man würde aber eine entsprechende Beeinflussung erwarten, wenn die Quadrupolrelaxation von ¹⁴N in I bei 100°C ausreichend verlangsamt ist.

Experimentelles

Eine Lösung von 12.3 g (60.7 mmol) *N,N*-Diethyl-1,2,2-trichlorethylenamin [14] in 20 ml THF wurde bei -20°C in 30 min zu 85 ml einer 1.57 *m* n-C₃H₇Li-Lösung (133.5 mmol) in Hexan getropft. Nach 90 min Rühren bei ~20°C wurde die so erhaltene Suspension von Et₂NCCLi [15] auf -30°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung von 9.75 g 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin

* ¹J(¹⁰B¹³C) sollte ~40 Hz betragen, Diese Kopplung wurde wegen der geringeren Häufigkeit von ¹⁰B nicht gefunden.

[16] in 30 ml Hexan versetzt. Nach dem Auftauen und 30 min Kochen unter Rückfluss wurde filtriert, das Filtrat von Lösungsmitteln i. Vak. befreit und der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausbeute: 10.8 g (92%) I vom Sdp. 53–54°C/10⁻³ Torr. I ist eine leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit, die sich in Benzol, Hexan und THF leicht löst. Gef.: C, 62.65; H, 10.39; N, 21.51. C₁₀H₂₀BN₃ ber.: C, 62.20; H, 10.44; N, 21.76%.

Dank

Wir danken Herrn Dr. P.J. Beynon von der Firma Kontron für die Hilfe bei der Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren.

Literatur

- 1 R. Goetze und H. Nöth, *J. Organometal. Chem.*, 142 (1977) 281.
- 2 R. Köster, H.J. Horstschäfer und P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 1339.
- 3 B. Wrackmeyer und H. Nöth, *Z. Naturforsch. B*, 29 (1974) 564; H.O. Berger und H. Nöth, *ibid.*, 30(1975) 6.
- 4 E. Negishi, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) 281.
- 5 B. Wrackmeyer und H. Nöth, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1086.
- 6 J. Soulié und P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, 3846.
- 7 R. Gompper und G. Seybold, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 804; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7 (1968) 824.
- 8 T. Bottin-Strzalko, M.J. Pouet und M.P. Simmonin, *Org. Magn. Res.*, 8 (1976) 120.
- 9 D. Rosenberg und W. Drenth, *Tetrahedron*, 27 (1971) 3893.
- 10 Y. Yamamoto und I. Moritani, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 3434.
- 11 D.D. Traficante und G.E. Manuel, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 1348.
- 12 H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1145.
- 13 B.R. Gragg, W.J. Layton und K. Niedenzu, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 29.
- 14 J. Fisini und C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 2787.
- 15 A.J. Speziale und R.C. Freeman, *Org. Synth. Coll. Vol. V*, 1973, p. 387.
- 16 T.T. Wang, P.J. Busse und K. Niedenzu, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2150.