

Umsetzungen von ungesättigten Organo-Stickstoffverbindungen mit Organoboranen bzw. Trichlorboran*

Umsetzungen von Metall- und Metalloidverbindungen
mit mehrfunktionellen Molekülen, 3. Mitt.**

Von

A. Meller und **W. Gerger**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen,
Bundesrepublik Deutschland, und dem
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien,
Österreich

(Eingegangen am 11. März 1974)

*Reactions of Metal and Metalloide Compounds with Polyfunctional
Molecules. III. Reactions of Unsaturated Organic Nitrogen
Compounds with Organoboranes and with Trichloroborane*

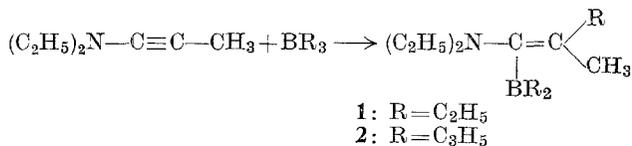
While the reactions of N-diethylaminopropyne, methacrylonitrile and N-benzylidenemethylamine with organoboranes lead to addition of the latter across the multiple bond, methacrylonitrile and N-benzylidenemethylamine react with trichloroborane to yield adducts only.

Im Zuge von Untersuchungen über die Reaktion von Borverbindungen mit mehrfunktionellen Molekülen war es von Interesse, die Reaktion von ungesättigten Organostickstoffverbindungen einerseits mit Tris(organo)boranen und andererseits mit Trichlorboran zu überprüfen. Wohl sind Reaktionen von Tris(organo)boranen mit Nitrilen unter Bildung von Iminboranderivaten bekannt¹⁻⁴, jedoch sind weder Umsetzungen von ungesättigten Nitrilen noch von ungesättigten Aminen mit Tris(organo)boranen beschrieben worden. Die Reaktionen mit Trichlorboran wieder waren von Interesse, um die Reaktivität der B—C-Bindung im Vergleich zur B—Cl-Bindung zu untersuchen.

Die Umsetzungen von N,N-Diäthylaminopropyn mit Triäthyl-

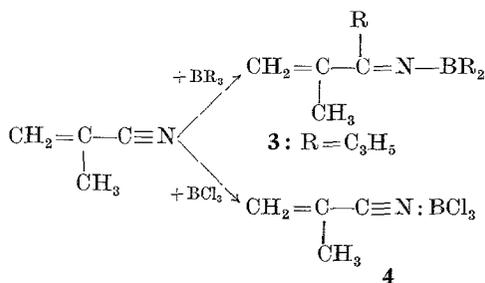
* Herrn Prof. Dr. E. Hayek anlässlich seines 70. Geburtstages gewidmet.
** 2. Mitt.: Mh. Chem. **105**, 637 (1974).

boran bzw. Triallylboran bei Zimmertemperatur in Äther führte zu den Verbindungen **1** bzw. **2**



Die Addition des Bors erfolgt, wie zu erwarten^{5, 6}, an das elektronenreichere C-Atom des ungesättigten Substrats. Diese Art der Substitution wird darüber hinaus noch durch die Möglichkeit der Komplexbildung durch das benachbarte Stickstoffatom gefördert. Die Fragmentierung bei massenspektroskopischen Untersuchungen bestätigt diese Erwartungen. In den IR-Spektren von **1** und **2** fehlt die $\nu(C\equiv C)$ -Bande, die im Diäthylaminopropyn bei 2228 cm⁻¹ liegt. Statt dessen findet sich die Bande für die C=C-Doppelbindung bei 1630 cm⁻¹, in **3** überlagert durch die Doppelbindungsbanden der Allylreste. Beide Verbindungen — farblose Flüssigkeiten — zersetzen sich bei Zutritt von Luft sofort unter Bildung von violetten bzw. roten viskosen Produkten. Mit Trichlorboran reagiert Diäthylaminopropyn unter Bildung von offenbar teilweise polymeren Zersetzungsprodukten.

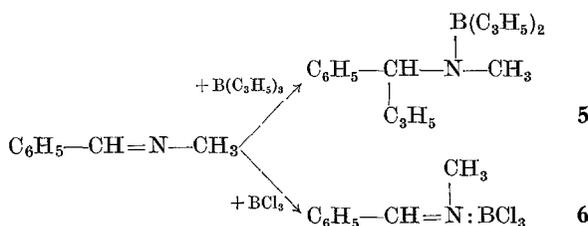
Methacrylnitril reagierte mit Triallylboran in Methylenchlorid zu 2-Methyl-1,5-hexadien-3-imino-diallylboran (**3**), während die Umsetzung mit Trichlorboran zum Nitrilboranderivat **4** führte.



Im IR-Spektrum von **3** fehlt die (C≡N)-Valenzbande (in Methacrylnitril bei 2222 cm⁻¹), wogegen die C=C-Doppelbindungsbande bei 1630 cm⁻¹ durch die C=N-Bande verbreitert ist. Im Spektrum von **4** findet sich die (C≡N)-Gruppenfrequenz bei 2305 cm⁻¹, was dem Erwartungswert⁷ entspricht. Die Frequenzzunahme gegenüber dem freien Nitril ergibt sich durch den Wegfall mesomerer Formen, die eine Erniedrigung der Bindungsordnung bewirken, sowie die strikte Einhaltung einer sp-Hybridisierung am Stickstoff im Nitril-Boranderivat⁸.

Das Vorhandensein der C=C-Doppelbindungsbande bei 1612 cm^{-1} in **4** schließt außerdem die Haloborierung von Methacrylnitril unter den gewählten Bedingungen aus, wobei die Frequenzabnahme (-12 cm^{-1}) durch den Elektronenabzug von der C=C-Doppelbindung im Lewis-Komplex bedingt ist.

Bei der Umsetzung von Benzylidenmethylamin mit Triallylboran wurde nach Rückflußkochen in Methylenchlorid N-Methyl- α -allylbenzylamino-diallylboran (**5**) erhalten. Mit Trichlorboran reagierte N-Benzylidenmethylamin bei Zimmertemperatur (in Methylenchlorid) zu N-Benzylidenmethylamin-Trichlorboran **6**.



Im IR-Spektrum von **5** tritt die (C=C)-Gruppenfrequenz als breite Bande zwischen $1645\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$ in Erscheinung. In **6** ist infolge der (C=C)-Valenzbande bei 1640 cm^{-1} die Möglichkeit einer Haloborierung von N-Benzylidenmethylamin auszuschließen.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die Reaktionsbereitschaft der B—C-Bindung gegenüber (C=C)-Mehrfachbindungen größer ist als die der B—Cl-Bindung. Hingegen ist der Lewis-Säurecharakter gegenüber den Stickstoffatomen in den Ausgangsverbindungen beim Trichlorboran sehr viel ausgeprägter als in den untersuchten Tri-(organo)boranen.

Experimenteller Teil

Die Reaktion und Handhabung der Ausgangs- und Endprodukte erfolgte unter P_2O_5 -getrocknetem N_2 . Alle Lösungsmittel waren getrocknet.

N,N-Diäthylaminopropyn (Fluka AG), Methacrylnitril und N-Benzylidenmethylamin (beide Schuchardt) sind handelsübliche Produkte.

Triäthylboran wurde nach der Vorschrift von *Brown* und *Peasall*⁹ hergestellt, Triallylboran nach *Mikhailov* und *Tutorskaja*¹⁰.

Darstellung der Verbindungen **1** und **2**

In einem 250 ml-Vierhalskolben mit Rückflußkühler, Thermometer, Tropftrichter und Inertgaseinlaß wurde 0,1 Mol (11,1 g) N,N-Diäthylaminopropyn in 100 ml Äther auf 0° gekühlt. Nach sorgfältiger Spülung mit N_2 wurde unter magnetischer Rührung 0,1 Mol (13,4 g) Triallylboran in

20 ml Äther tropfenweise zugegeben. Nach 1stdg. Rühren wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand über eine Vigreuxkolonne (20 cm) destilliert.

1: 1-Diäthylamino-1-diäthylboryl-2-methyl-1-buten

Farbl. Flüssigkeit, Sdp._{0,2} 65—67°, Ausb. 16%.

C₁₃H₂₈BN. Ber. B 5,16, N 6,70. Gef. B 5,00, N 7,40.

2: 1-Diäthylamino-1-diallylboryl-2-methyl-1,4-pentadien

Farbl. Flüssigkeit, Sdp._{0,06} 68—72°, Ausb. 22%.

C₁₆H₂₈BN. Ber. B 4,40, N 5,72. Gef. B 4,07, N 5,68.

Darstellung der Verbindungen 3 und 5

In einem 250 ml Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und Thermometer wurden für **3** 0,05 Mol (3,35 g) Methacrylnitril, für **5** 0,05 Mol (6,0 g) N-Benzylidenmethylamin, in jeweils 150 ml CH₂Cl₂ gelöst, und 0,05 Mol (6,7 g) Triallylboran in 20 ml CH₂Cl₂ unter ständigem Rühren langsam zugetropft. Nach 2stdg. Rückflußkochen wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der jeweilige Rückstand über eine Mikrodrehbandkolonne (Normag, 40 cm) destilliert.

3: 2-Methyl-1,5-hexadien-3-iminodiallylboran

Farbl. Flüssigkeit, Sdp._{0,05} 43—45°, Ausb. 23%.

C₁₃H₂₀BN. Ber. C 77,60, H 10,05, B 5,36, N 6,96.
Gef. C 74,17*, H 10,13, B 5,30, N 6,95.

5: N-Methyl-α-allylbenzylamino-diallylboran

Farbl. Flüssigkeit, Sdp._{0,01} 84—86°, Ausb. 33%.

C₁₇H₂₄BN. Ber. C 80,30, H 9,55, B 4,30.
Gef. C 76,91*, H 9,42, B 4,32.

Darstellung der Verbindungen 4 und 6

In einem 250 ml Vierhalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Gaseinleitrohr wurden jeweils 0,1 Mol, d. h. für **4** 6,7 g Methacrylnitril und für **6** 12 g N-Benzylidenmethylamin, in 150 ml CH₂Cl₂ bei Zimmertemp. gelöst. Unter Rühren wurden hierauf 0,15 Mol BCl₃ eingeleitet. Der gebildete kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, aus CH₂Cl₂ umgelöst und bei 10⁻³ Torr getrocknet.

4: Methacrylnitril-Trichlorboran

Farbl. Kristalle, Schmp. 136—137° (Zers.), Ausb. 91%.

C₄H₅BCl₃N. Ber. C 26,06, H 2,72, B 5,86, Cl 57,30, N 7,60.
Gef. C 25,30, H 2,73, B 5,89, Cl 56,50, N 7,51.

* Offensichtlich Bildung von Borcarbid.

6: *N*-Benzylidenmethyldamin-Trichlorboran

Farbl. Kristalle, Schmp. 127—128°, Ausb. 94%.

C₈H₉BCl₃N. Ber. C 40,60, H 3,81, B 4,57, Cl 45,10, N 5,94.

Gef. C 40,33, H 3,93, B 4,69, Cl 44,86, N 6,04.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung, Wien.

Literatur

- ¹ *Ya. N. Bubnov* und *B. M. Mikhailov*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1967**, 472.
- ² *Ya. N. Bubnov*, J. Obshch. Khim. **38**, 260 (1968).
- ³ *V. A. Dorokhov* und *M. F. Lappert*, Chem. Commun. **1968**, 250.
- ⁴ *V. A. Dorokhov* und *M. F. Lappert*, J. Chem. Soc. A **1969**, 433.
- ⁵ *H. C. Brown* und *G. Z. Zweifel*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4708 (1960).
- ⁶ *H. C. Brown* und *R. L. Sharp*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 5851 (1966).
- ⁷ *A. Meller*, Organometal. Chem. Rev. **2**, 1 (1967).
- ⁸ *W. Gerrard* und *M. F. Lappert*, J. Chem. Soc. [London] **1960**, 2182.
- ⁹ *H. C. Brown* und *H. Peasall*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1765 (1945).
- ¹⁰ *B. M. Mikhailov* und *F. B. Tutorskaja*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **123**, 480 (1958).

Prof. Dr. A. Meller
Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Göttingen
Postfach 725
D-3400 Göttingen
Bundesrepublik Deutschland