

**Umsetzung von Metall- und Metalloidverbindungen  
mit mehrfunktionellen Molekülen, 8. Mitt.\***

Über die Bildung von  
2,6,9-Trioxa-4,8-diaza-1,5-diborabicyclo[3.3.1]nonadien-  
derivaten

Von

**Walter Maringgele und Anton Meller**

Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Göttingen,  
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 3. Januar 1977)

*Reaction of Metal and Metalloid Compounds With Polyfunctional  
Molecules, VIII: Formation of Derivates of 2,6,9-Trioxa-4,8-  
diaza-1,5-diborabicyclo[3.3.1]nonadiene*

N-substituted halogenoacetamides react with halogeno-  
boranes to the title compounds. The corresponding N-sub-  
stituted halogenoimines result as byproducts. The importance  
of inductive and steric effects of the substituents is shown by  
the fact, that certain N-substituted halogenoacetamides react  
under formation of N-substituted halogenoimines only. <sup>1</sup>H-,  
<sup>11</sup>B-, and <sup>19</sup>F-NMR spectra, mass spectra and characteristic  
IR group frequencies are reported.

Umsetzungen von Amidinen mit Halogenboranen führen meist zu  
polymeren Produkten<sup>1</sup> oder Koordinationsoligomeren<sup>2</sup>, welche nur  
schlecht zu charakterisieren sind. Kürzlich<sup>3</sup> wurden jedoch bei der  
Umsetzung N-substituierter  $\alpha$ -Halogenacetamide mit Trihalogenboranen  
bzw. Organylhalogenboranen eine Reihe von monomeren und dimeren  
Amidoboranen  $[R'-C-N-BX_2]_n$  ( $n = 1$  oder  $2$ ) nebst Carbimino-

boranen  $R'-C \begin{array}{c} \parallel \\ O \end{array} N-R$ , Bis(amido)boranen  $[R'CNR]_2BX$  und Imid-

\* 7. Mitt.: W. Maringgele und A. Meller, Mh. Chem. **108**, 751 (1977).

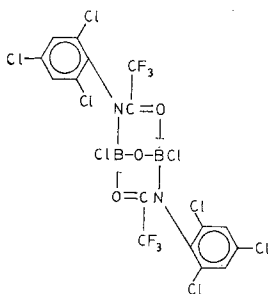
Tabelle 1. *Präparative Daten*

Verbindung	Sdp. <sup>a</sup> , Subl. Pkt. <sup>b</sup> , °C/Torr	Schmp., °C (Zers.)	Summenformel
1	150/10 <sup>-3</sup> b	210	C <sub>16</sub> H <sub>4</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	150/10 <sup>-3</sup> b	160	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	120/10 <sup>-3</sup> b	128—135	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	53—55/10 <sup>a</sup>		C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClF <sub>3</sub> N
5	80/10 <sup>a</sup>		C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> BrF <sub>3</sub> N
6	85/10 <sup>-3</sup> a		C <sub>8</sub> H <sub>1</sub> Br <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N
7	80/10 <sup>-3</sup> a		C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> BrCl <sub>3</sub> F <sub>3</sub> N
8	108—110/10 <sup>-3</sup> a		C <sub>8</sub> H <sub>1</sub> BrCl <sub>4</sub> F <sub>3</sub> N

halogeniden  $R'-C=N-R$  erhalten. Die Umsetzungen von N-substituierten Trifluoracetamiden mit Trihalogenboranen ergaben hingegen Derivate des 2,6,9-Trioxa-4,8-diaza-1,5-diborabicyclo[3.3.1]nonadiens<sup>4</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Bildung der letztgenannten Verbindungen, ausgehend von sekundären Trifluoracetamiden, untersucht, die am Stickstoff jeweils einen o-substituierten Phenylrest tragen.

Setzt man N-2,4,6-Trichlorphenyl-trifluoracetamid mit Trichlorboran um, so erhält man 1:



1

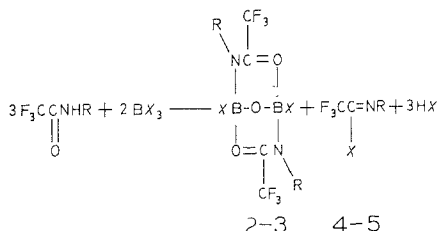
Die Reaktion verläuft unter Abspaltung von HCl, die Bildung des entsprechenden Imidchlorides wurde jedoch nicht beobachtet.

## der Verbindungen 1—8

% C		% H		Analyse % N		% B		% Cl		Ausb., %
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
27,76	30,52	0,58	0,72	4,05	3,41	3,12	3,35			≈ 90
44,39	44,91	3,32	3,44	5,18	5,11			13,13	12,24	≈ 90
38,13	38,91	2,86	3,25	4,44	4,29					≈ 90
50,95	50,78	3,82	3,87	5,94	5,85					≈ 90*
42,87	44,71	3,22	3,30	5,00	4,35					≈ 90*
20,05	20,96	0,21	0,20	2,93	3,11					≈ 40
28,38	28,12	0,54	0,53	3,81	4,02					30
24,62	25,27	0,25	0,24	3,59	3,86					30

\* Bezogen auf die Reaktionsgl. (1).

Hingegen setzt sich N-(2,6-Dimethylphenyl)-trifluoracetamid mit Trichlorboran bzw. Tribromboran fast quantitativ nach:



zu 2 bzw. 3 (dimere, B—O—B-überbrückte Amidoborane) um, wobei die entsprechenden Imidhalogenide 4 bzw. 5 in stöchiometrischen Verhältnissen als Nebenprodukte auftreten.

1 bis 3 sind farblose, kristalline Verbindungen, die im Hochvak. sublimierbar sind. Im IR-Spektrum liegt  $\nu(\text{C}=\text{O})$  durchwegs bei etwa  $1630 \text{ cm}^{-1}$ . Hier treten, wie auch früher bereits für ähnliche Fälle festgestellt wurde<sup>4</sup>, in den Massenspektren die Molekularpeaks auf, für die die Zuordnung durch die Isotopenverteilung gesichert ist. Die entsprechenden spektroskopischen bzw. analytischen Daten sind tabellarisch im exper. Teil zusammengefaßt.

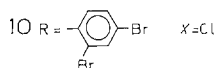
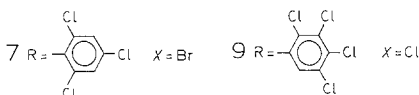
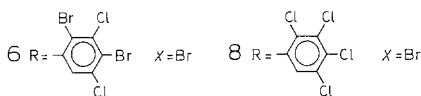
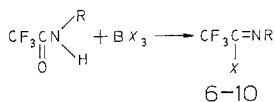
Die Imidhalogenide sind farblose, im Vak. destillierbare Flüssigkeiten. Im IR liegt  $\nu(\text{C}=\text{O})$  durchwegs bei etwa  $1700 \text{ cm}^{-1}$ .

Eine Reihe anderer N-substituierter Trifluoracetamide führte jedoch bei der Umsetzung mit Halogenboranen nur zu den entsprechen-

Tabelle 2. *Spektroskopische Daten* (NMR:  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{11}\text{B}$  und IR).  $^1\text{H}$  wurde gegen *TMS* (intern),  $^{19}\text{F}$  gegen  $\text{CFCl}_3$  (extern),  $^{11}\text{B}$  gegen  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  (extern) gemessen. Als Lösungsmittel wurde  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verwendet

Verb.	$^1\text{H}$ -NMR, $\delta$ (ppm)	$^{19}\text{F}$ -NMR, $\delta$ (ppm)	$^{11}\text{B}$ -NMR, $\delta$ (ppm)	IR (a, b) * $\nu$ (C=O) für <b>1—3</b> ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\nu$ (C=N) für <b>4—8</b> ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>1</b>	$\delta$ ( <i>Ph</i> ) = — 7,40 bis — 7,57 (br)	—	— 7,61	1635 (s)
<b>2</b>	$\delta$ ( <i>Ph</i> ) = — 7,17 bis — 7,25 (br) $\delta$ ( $\text{CH}_3$ ) = — 2,28 (s) — 2,23 (s) 1 : 1	$\delta$ ( $\text{CF}_3$ ) = + 70,4 (s)	— 6,34	1630 (s)
<b>3</b>	$\delta$ ( <i>Ph</i> ) = — 7,17 bis — 7,23 (br) $\delta$ ( $\text{CH}_3$ ) = — 2,23 — 2,28 3 : 1	$\delta$ ( $\text{CF}_3$ ) = + 70,4 (s)	— 4,86	1630 (s)
<b>4</b>	$\delta$ ( <i>Ph</i> ) = — 7,03 (s) $\delta$ ( $\text{CH}_3$ ) = — 2,03 (s) 1 : 2	$\delta$ ( $\text{CF}_3$ ) = + 71,9 (s)		1710 (s)
<b>5</b>	$\delta$ ( <i>Ph</i> ) = — 7,07 (s) $\delta$ ( $\text{CH}_3$ ) = — 2,03 (s) 1 : 2	$\delta$ ( $\text{CF}_3$ ) = + 70,66 (s)		1705 (s)
<b>6</b>	$\delta$ ( <i>Ph</i> ) = — 7,78 (s)	$\delta$ ( $\text{CF}_3$ ) = + 71,01		1700 (s)
<b>7</b>	$\delta$ ( <i>Ph</i> ) = — 7,42 (br)	$\delta$ ( $\text{CF}_3$ ) = + 71,00		1690 (m) + 1710 (s)
<b>8</b>	$\delta$ ( <i>Ph</i> ) = — 7,05 (s)	$\delta$ ( $\text{CF}_3$ ) = + 71,05		1680 (s) + 1700 (ss)

\* a = Anreibung, b = Kapillarschicht.



den Imidhalogeniden. Daneben wurden die eingesetzten Ausgangsverbindungen teilweise zurückgewonnen.

Im Falle von **9** und **10** war die Ausbeute sehr gering, so daß nur der massenspektrometrische Nachweis möglich war.

Tabelle 3. *Massenspektrometrische Fragmentierung ausgewählter Verbindungen (70 eV)*. Nach Angabe von *m/e* wird die Intensität (%) und anschließend das [Fragment]<sup>+</sup> angegeben

2	538—544/22% <i>M</i> ; 322—328/84% <i>M</i> —CF <sub>3</sub> CON—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 216/100% CF <sub>3</sub> CON—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 105/70% C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 69/50% CF <sub>3</sub> . Nicht identifiziert: 308/25%; 287/25%; 231/80% und 148/90%.
3	626—632/30% <i>M</i> ; 410—416/40% <i>M</i> —CF <sub>3</sub> CON—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 547 bis 551/5% <i>M</i> —Br; 349—353/35% <i>M</i> —CF <sub>3</sub> —CF <sub>3</sub> CON—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 216/100% CF <sub>3</sub> CON—C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . Nicht identifiziert: 289—291/46%.
4	235/85% <i>M</i> ; 200/100% <i>M</i> —Cl; 187/7% <i>M</i> —Cl—CH <sub>3</sub> ; 131/66 <i>M</i> —Cl—CF <sub>3</sub> ; 130/35% <i>M</i> —C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 105/45% C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; 69/11% CF <sub>3</sub> .
5	279—281/22% <i>M</i> ; 200/100% <i>M</i> —Br; 136/56% <i>M</i> —Br—CF <sub>3</sub> ; 105/66% C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .
6	475—485/22% <i>M</i> ; 396—404/100% <i>M</i> —Br; 301—309/25% C <sub>6</sub> HBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ; 327—335/20% <i>M</i> —CF <sub>3</sub> —Br; 69/67% CF <sub>3</sub> .
7	353/13% <i>M</i> ; 274/100% <i>M</i> —Br; 179/24% C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ; 205/17% <i>M</i> —Br—CF <sub>3</sub> ; 69/68% CF <sub>3</sub> . Nicht identifiziert: 210/27%; 205/17%; 159/16%; 110/24%.
8	387—397/22% <i>M</i> ; 308—316/100% <i>M</i> —Br; 239—247/12% <i>M</i> —Br—CF <sub>3</sub> ; 213/43,2% C <sub>6</sub> HCl <sub>3</sub> ; 69/54% CF <sub>3</sub> .
9	343—353/60% <i>M</i> ; 308—316/70% <i>M</i> —Cl; 213—221/40% C <sub>6</sub> HCl <sub>4</sub> ; 239—247/20% <i>M</i> —Cl—CF <sub>3</sub> ; 69/60% CF <sub>3</sub> . Nicht zugeordnet: 155 bis 160/100%; 256/35%.
10	363/70% <i>M</i> ; 328/70% <i>M</i> —Cl. Eine weitere Zuordnung war nicht möglich.

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

### Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden in N<sub>2</sub>-Atmosphäre in getrockn. CCl<sub>4</sub> durchgeführt. Zu einer Lösung von 0,1 Mol des N-substituierten Trifluoracetamides in CCl<sub>4</sub> wurde im Laufe von 30 Min. eine Lösung von 0,1 Mol BBr<sub>3</sub> in CCl<sub>4</sub> zugegibt bzw. (im Falle der Umsetzungen mit BCl<sub>3</sub>) eingeleitet. Für letztere Umsetzungen wurde der Intensivkühler auf — 30 °C gekühlt, um ein Entweichen des niedrig siedenden Borans zu vermeiden.

Anschließend wurde 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei HBr bzw. HCl entwich. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurden die verbleibenden flüssigen Anteile der Reaktionsprodukte am Hochvak. in eine Kühlfalle gezogen und anschließend durch Destillation unter vermindertem Druck die entsprechenden Imidhalogenide erhalten. **1** bis **3** wurden durch Umkristallisieren aus CCl<sub>4</sub> bzw. Petroläther (Sdp. 40—60°) sowie durch Sublimation bei 10<sup>-3</sup> Torr gereinigt.

### Literatur

- <sup>1</sup> *W. Gerrard* und *M. F. Lappert*, *J. Chem. Soc.* **1960**. 2141,
- <sup>2</sup> *A. Meller*, *W. Maringgele* und *W. Gerger*, unveröffentlicht.
- <sup>3</sup> *W. Maringgele* und *A. Meller*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- <sup>4</sup> *W. Maringgele* und *A. Meller*, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. A. Meller*  
*Anorganisch-Chemisches Institut*  
*Universität Göttingen*  
*Tammannstraße 4*  
*D-3400 Göttingen*  
*Bundesrepublik Deutschland*