

**Umsetzung von Metall- und Metalloidverbindungen mit  
mehrfunktionellen Molekülen, 12. Mitteilung\***

Amido-amino-borane und Amido-alkoxy-borane

Von

**Anton Meller, Walter Maringgele, Günther Beer und Hartmut Fetzter**

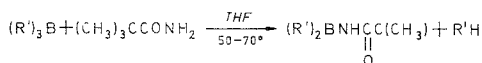
Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Göttingen,  
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 6. April 1977)

*Amido-amino-boranes and Amido-alkoxy-boranes*

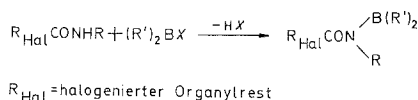
N-Trimethylsilylamides react with aminohalogenoboranes in nearly quantitative yield to monomeric amido(bis)amino-boranes. From the reaction of N-substituted acylamides with bis(amino)halogenoboranes and dialkoxyhalogenoboranes respectively and triethylamine corresponding amido-bis(amino)- and amido-bis(alkoxy)boranes were obtained in high yields. In certain cases equilibria between monomeric and dimeric forms are observed.  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ , and  $^{19}\text{F}$ -n.m.r. spectra, mass spectra and characteristic i.r. group frequencies are reported.

(Dipropyl)pivaloylamidoboran und (Di-isobutyl)pivaloylamidoboran sind durch Umsetzung der entsprechenden Trialkylborane mit Pivalamid nach



erhalten worden<sup>1</sup>; sonst ist über Reaktionen mit N-unsubstituierten Amidinen zu monomeren Verbindungen nichts bekannt<sup>2, 3</sup>.

Neben der Reaktion N-substituierter Säureamide mit Diorganylhalogenboranen, die in geringer Ausbeute zu den monomeren Amidoborane nach



\* 11. Mitt.: W. Maringgele und A. Meller, Chem. Ber., eingereicht.

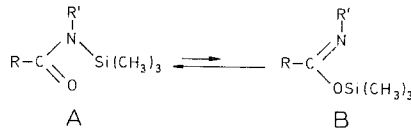
führt<sup>4</sup>, konnten wir feststellen, daß monomere Amidoborane in praktisch quantitativer Ausbeute durch Si—N-Spaltung<sup>6-9</sup> von Silylamiden<sup>5</sup> nach



entstehen.

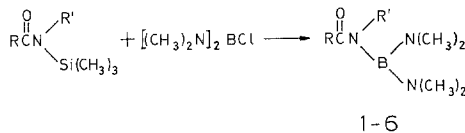
In der vorliegenden Arbeit werden Umsetzungen von N-Alkyl-trimethylsilylamiden und N-substituierten Säureamiden mit Boranen untersucht mit dem Ziele, monomere Amido-bis(amino)- und Amido-bis(alkoxy)borane herzustellen.

N-Organyltrimethylsilylamide (**A**) liegen nicht einheitlich als solche, sondern in Form eines Gleichgewichts mit den entsprechenden O-Trimethylsilyl-N-organyl-imiden (**B**) vor:



Das Gleichgewicht liegt im allgemeinen stark auf der Seite der Form **A**. Die Form **B** wird durch 1,3-Wanderung der Trimethylsilylgruppen gebildet<sup>10</sup>.

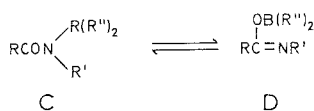
Setzt man nun ein solches N-Trimethylsilylalkylacetamid mit Bis-(dimethylamino)-chlorboran um, so werden monomere Amidoborane in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten:



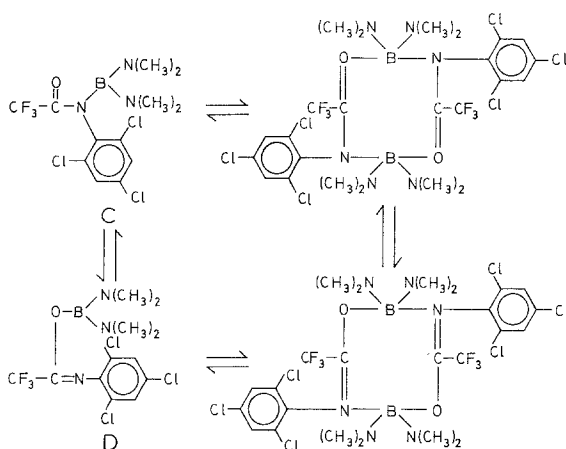
Verb.	R	R'
1	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
4	CF <sub>3</sub>	2-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
5	CF <sub>3</sub>	2,4,6-(Cl) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub>

Analog zu den Silylamiden<sup>10</sup> ist hier eine 1,3-Wanderung der Borylgruppe

möglich, so daß ein Gleichgewicht nach

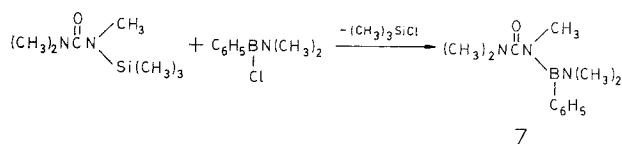


angenommen werden kann<sup>4, 5</sup>. Im Falle von **5** können, wie die chemische Verschiebung von  $-24,94$  und  $-1,69$  ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt, zusätzlich die dimeren Formen an diesem Gleichgewicht beteiligt sein:



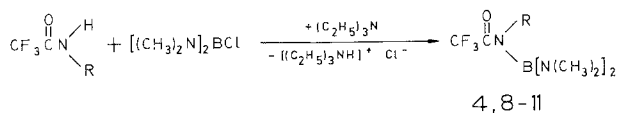
Alle übrigen Verbindungen liegen in reiner monomerer Form vor.

In analoger Weise reagiert auch das Chlor dimethylaminophenylboran nach:

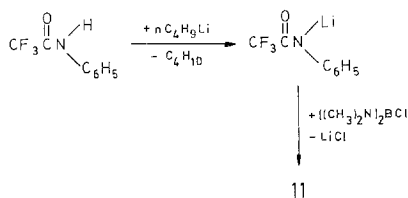


Während N-substituierte Säureamide mit Dialkyl- (bzw. -aryl)-halogenboranen<sup>4</sup> meist nur in sehr geringer Ausbeute die gewünschten monomeren Amidoborane geben, erhält man diese praktisch quantitativ, wenn man mit Bis(amino)halogenboranen unter Zusatz von Triäthylamin als HCl-Fänger umsetzt

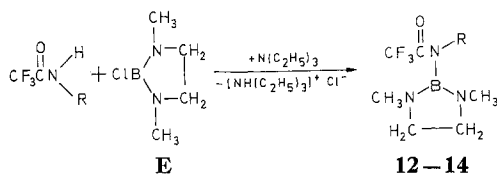
**11** erhält man auch durch Umsetzung von Trifluor-N-phenylacetamid mit *n*-BuLi und anschließende Reaktion mit Bis(dimethylamino)chlorboran.



Verb.	R
<b>4</b>	2-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>8</b>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>9</b>	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>
<b>10</b>	CH <sub>3</sub>
<b>11</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

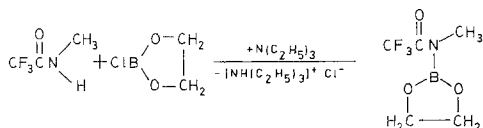


Die Reaktion mit N,N'-Dimethyl-2-chlor-1,3-diaza-borolidin (**E**) verläuft analog:



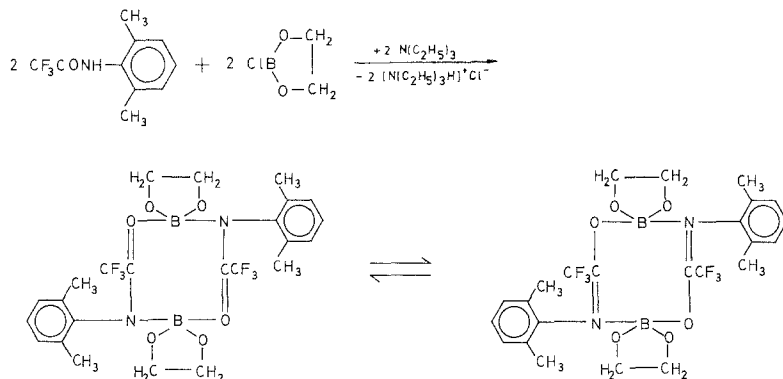
Verb.	R
<b>12</b>	2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
<b>13</b>	2-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>14</b>	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>

Nach diesem Verfahren konnten erstmals auch Amido-bis(alkoxy)-borane hergestellt werden. So reagiert N-Methyl-trifluoracetamid mit 2-Chlor-1,3-dioxaborolan unter Zusatz von Triäthylamin nach:

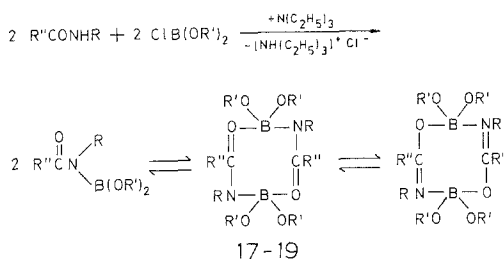


zu der, wie der niedrige Siedepunkt von  $40\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}\text{ mm}$  und das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigen, ausschließlich in monomerer Form vorliegenden Verbindung **15**.

Setzt man dagegen N-2,6-Dimethylphenyltrifluoracetamid mit 2-Chlor-1,3-dioxaborolan um, so erhält man, wie der Wert von  $+2,11\text{ ppm}$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt, nur die dimere Verbindung:

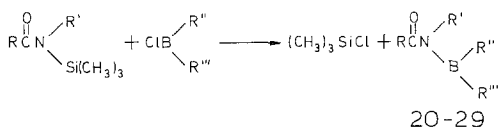


In einigen Fällen zeigen sich auch Gleichgewichte zwischen monomeren und dimeren Formen:



Verb.	R	R'	R''	IR $\nu\text{ C=O}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Kap.)	$^{11}\text{B}$ -NMR $\delta$ (ppm)
<b>17</b>	$2\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-}$	$\text{CH}_2$	$\text{CF}_3$	$1750\text{ (s)} + 1620\text{ (w)}$	I = 1,69 II = 23,69 Int. I:II = 1:5
<b>18</b>	$2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-}$	$\text{CH}_2$	$\text{CF}_3$	$1705\text{ (m)} + 1610\text{ (s)}$	I = 2,96 II = 23,68 Int. I:II = 1:5
<b>19</b>	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{NMe}_2$	$1640\text{ (sh)}$	I = 2,96 II = 19,03 Int. I:II = 1:5

Nicht alle Amido(amino)borane lassen sich unzersetzt destillieren. Die in Tab. 1 zusammengefaßten Verbindungen **20**—**29** sind Beispiele dafür. Es zeigt sich, daß besonders dann, wenn die  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe mit Chloratomen substituiert ist, oder aber, wie bei **22** oder **25**, wenn das Boratom zu große Reste trägt, eine Destillation nicht mehr möglich ist. Die Verbindungen wurden deshalb nur IR-spektroskopisch charakterisiert. Sie wurden durch Reaktion des entsprechenden Silylamids mit dem entsprechenden Chlor-bis(dialkylamino)boran bzw. mit Chlordimethylaminophenylboran hergestellt:

Tabelle 1. Amido(amino)borane **20**—**29**

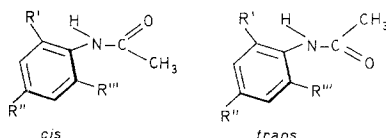
Verb.	R	R'	R''	R'''	$\nu$ C=O [cm <sup>-1</sup> ] (Kap.)
<b>20</b>	CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1665
<b>21</b>	CHCl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1690
<b>22</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>3</sub>	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	1640
<b>23</b>	CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	1665
<b>24</b>	CHCl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	1690
<b>25</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	1665
<b>26</b>	CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1665
<b>27</b>	CHCl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1685
<b>28</b>	CH <sub>2</sub> Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—N—CH <sub>2</sub> —	—N—CH <sub>2</sub> —	1665
<b>29</b>	CHCl <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1690

### Diskussion der NMR-Spektren

Es ist bekannt, daß für Säureamide mit einer  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{R} \end{array} \end{array}$  - oder einer

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—N(R}')_2 \end{array}$ -Gruppierung eine Rotationsbarriere um die C—N-Bindung besteht, da diese zufolge der benachbarten Carbonylgruppe Doppelbindungsanteile besitzt. Die hier mögliche *cis*—*trans*-Isomerie und das bevorzugte Auftreten des *trans*-Isomeren ist bereits eingehend NMR-spektroskopisch untersucht worden<sup>11-17</sup>. Während N-Alkylacetamide<sup>17</sup>

ebenso wie Acetanilid<sup>15</sup> zu 100% in der *trans*-Form vorliegen, treten o-substituierte N-Phenylacetamide<sup>13-16</sup> sowohl in der *cis*- als auch in der *trans*-Form auf,



wobei der Anteil der *cis*-Isomeren mit der Größe des Substituenten<sup>15</sup> zunimmt. Für die CH<sub>3</sub>-Gruppe des Acetylrestes beträgt die Aufspaltung je nach Art der Substituenten R' und R''' 12—34 Hz<sup>14</sup>. Der Effekt für Methylgruppen als Substituenten in der o-Stellung des Phenylrings liegt in der gleichen Größenordnung<sup>14</sup>. Die Zunahme des Anteils an *cis*-Isomeren bei Acetaniliden durch Substitution in o-Stellung wird durch die Drehung der Benzolringe aus der Amidbindungsebene infolge der o-ständigen Substituenten erklärt<sup>14, 15</sup>, die Acetylgruppe und o-ständige Ringprotonen behindern einander. Deshalb wird die *cis*-Bindung energetisch benachteiligt.

Hinzu kommt, daß Amidoborane Gleichgewichte mit den entsprechenden Iminoxyboranen bilden.

Die chemische Verschiebung für 1—4 und 7—15 gegen BF<sub>3</sub>-Ätherat im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum liegt zwischen — 25 und — 30 ppm. Diese Verbindungen liegen also ausschließlich in dreifach koordinierter Form vor. Für 5 und 17—19 werden zwei Signale gefunden, die einem Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Form entsprechen. 16 liegt nur dimer vor. Erwartungsgemäß lassen sich daher 16—19 nicht unzersetzt destillieren.

Zufolge der oben beschriebenen Effekte der *cis*—*trans*-Isomerie einerseits und der Borotropie vom Stickstoff zum Sauerstoff der Amidgruppierung andererseits tritt im <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum eine Aufspaltung der Signale für die CF<sub>3</sub>CO- bzw. o-CF<sub>3</sub>-Gruppe im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum und ebenso für o-ständige Methylgruppen und Dimethylaminogruppen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein.

Es kann angenommen werden, daß jenes Signal im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum, welches bei dem höheren ppm-Wert liegt, der Amidoboranform, jenes mit dem kleineren ppm-Wert der Iminoxyform zukommt. Für die Amidoboranform liegt das Signal für die CF<sub>3</sub>CO-Gruppe um + 74,00 ppm, für die Iminoxyform bei etwa + 72,00 ppm. Man sieht aus Tab. 2, daß 10 und 13 in der reinen Amidoboranform, 8, 9 und 15 in der reinen Iminoxyform vorliegen, während in 4 und 12 beide Formen auftreten. Die weitere Aufspaltung für die genannten Beispiele, in denen


Tabelle 2. Spektroskopische Daten (IR, NMR:  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) von **1**—**16**

Verb.	IR $\nu(\text{C}=\text{O})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Kap.)	$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)	$^{11}\text{B}$ -NMR $\delta$ (ppm)	$^{19}\text{F}$ -NMR $\delta$ (ppm)
<b>1</b>	1665 (ss)	[NMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> — 2,92 (s) I — 2,65 (s) II — 2,57 (s) III — 2,53 (s) IV Int. I:II:III:IV = 3,5:9:35:3 CCH <sub>3</sub> — 2,07 (s) V — 2,00 (s) VI — 1,75 (s) VII Int. V:VI:VII = 6,5:4:1,2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — 7,02 bis — 7,40 (br) VIII Int. [I + II + III + IV]:[V + VI + VII]: ; VIII = 12:3:5	— 27,69	—
<b>2</b>	1655 (ss)	[NMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> — 2,69 (s) I — 2,65 (s) II Int. I:II = 10,5:13 NMe — 2,52 (s) III CCH <sub>3</sub> — 1,90 (s) IV — 1,87 (s) V Int. IV:V = 1,4:3,8 Int. [I + II]:[IV + V] = 4:1:1	— 27,69	—



3	1640 (ss)	<p><i>NMe</i> — 2,88 (s) I            — 2,63 (s) II            — 2,53 (s) III            — 2,37 (s) IV            Int. I:II:III:IV = 16:2:7:50  <math>C_6H_5</math> — 7,25 bis — 7,65 (br) V            Int. [I + II + III + IV]:V = 3:1</p>	— 27,91
4	1700 (ss)	<p><math>NMe_2</math> — 2,70 (s) I            — 2,44 (s) II            Int. I:II = 1:6  <math>C_6H_4</math> — 6,55 bis — 7,45 (br) III            Int. [I + II]:III = 3:2</p>	<p>— 23,88</p> <p>+</p> <p><math>CF_3CO</math> + 72,97 (br) I            + 74,08 (s) II            Int. I:II = 7:2  <math>O-CF_3</math> + 59,63 (s) III            + 61,13 (s) IV            Int. III:IV = 1:6            Int. [I + II]:[III + IV] = 1:1</p>
5	1710 (ss)	<p><math>NMe_2</math> — 2,57 (s) I            — 2,53 (s) II            Int. I:II = 1:1  <math>C_6H_2</math> — 7,20 bis — 7,50 (br) III            Int. [I + II]:III = 6:1</p>	<p>— 24,94 I            — 1,69 II            Int. I:II = 10:1</p>
6	1640 (ss)	<p>B — <math>NMe_2</math> — 2,53 (s) I            — 2,59 (s) II            Int. I:II = 3,6:1 I            O                <math>CNCH_3</math> — 2,69 (s) III            O                <math>CN(CH_3)_2</math> — 2,79 (s) IV            — 2,88 (s) V            Int. III:IV = 4:1            Int. [I + II]:III:[IV:V] = 4:1:2</p>	— 27,48

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Verb.	$\nu(C=O)$ [cm <sup>-1</sup> ] (K <sub>ap</sub> )	IR	<sup>1</sup> H-NMR $\delta$ (ppm)	<sup>13</sup> C-NMR $\delta$ (ppm)	<sup>19</sup> F-NMR $\delta$ (ppm)
7	1640 (ss)		NMe — 2,80 (s) I — 2,75 (s) II Int. I:II = 1:2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — 7,25 bis — 7,63 (br) BNMe <sub>2</sub> — 2,07 (s) I — 2,10 (s) II Int. I:II = 5:27 o-CH <sub>3</sub> — 2,50 (s) III — 2,55 (s) IV Int. III:IV = 6:15 C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> — 6,87 bis — 7,18 (br) V B[NMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> — 2,50 (s) I — 2,55 (s) II Int. II:III = 2:3 p-CH <sub>3</sub> — 2,23 (s) mit sh bei — 2,27 III o-CH <sub>3</sub> — 2,10 (s) IV — 2,07 (s) V Int. IV:V = 1:1 C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> — 6,72 bis — 6,95 (br) VI Int. [I + II]:III:[IV + V]:VI = 12:3:6:2	— 34,67	—
8	1705 (ss)			— 24,52	I + 72,23 (s) II + 71,66 (s) Int. I:II = 1:3
9	1705 (ss)			— 25,16	I + 72,21 (s) II + 71,58 (s) Int. I:II = 1:2
10	1700 (ss)		B[NMe <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> — 2,62 (s) I O CH <sub>3</sub>  — 2,83 (s) II Int. I:II = 4:1	— 27,06	+ 73,71 (s)

<b>11</b>	1705 (ss)	$B[NMe_2]_2$ — 2,52 (s) I — 2,62 (s) II Int. I:II = 1:7 $C_6H_5$ — 7,12 bis — 7,42 (br) III Int. [I + II]:III = 12:5	— 27,91	I + 73,93 (br) II + 74,06 (br) Int. I:II = 1:4
<b>12</b>	1710 (ss)	$NMe$ } — 2,10 (s) I und } — 2,20 (s) II $o-CH_3$ } — 2,37 (s) III $CH_2-CH_2$ — 3,20 (s) IV $C_6H_5$ — 6,92 bis — 7,17 (br) V Int. [I + II]:III:IV:V = 6:6:4:3	— 25,58	I + 71,75 (br) II + 73,03 (br) Int. I:II = 5:1
<b>13</b>	1710 (ss)	—	— 24,74	$o-CF_3$ + 60,16 (s) I + 62,00 (s) II Int. I:II = 1:3 $CF_3CO$ + 73,83 (br) Int. [I + II]:III = 1:1
<b>14</b>				
<b>15</b>	1720 (ss)	$CH_2-CH_2$ — 3,06 (s) I — $NMe$ — 3,03 (s) II Int. I:II = 4:3	— 26,00	+ 71,53 (s)
<b>16</b>	1725 (ss) + + 1640 (w)	—	+ 2,11	—

die eine oder andere Form ausschließlich auftritt, kann durch *cis*—*trans*-Isomerie erklärt werden. Entsprechend zeigen auch die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren Aufspaltungen für die  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppierung und für o-ständige  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang die Verbindungen **8** und **9**. Beide Verbindungen (mit o-ständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen)

Tabelle 3. *Präparative Daten der Verbindungen 1—7, 10, 11 und 15*

Verb.	Sdp., °C/mm	Schmp., °C	Summenformel	Analyse			Ausb., %
				% C Ber. Gef.	% H Ber. Gef.	% N Ber. Gef.	
<b>1</b>	142/10 <sup>-3</sup>		$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BN}_3\text{O}$	61,85 62,04	8,59 9,04	18,04 17,60	90
<b>2</b>	93—97/10		$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{BN}_3\text{O}$	49,18 49,48	10,54 10,63	24,59 25,00	90
<b>3</b>	165/10		$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{BN}_3\text{O}$	61,85 62,39	8,59 8,96	18,04 17,60	90
<b>4</b>	95/10 <sup>-3</sup>		$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BF}_6\text{N}_3\text{O}$	43,97 43,12	4,51 5,02	11,84 11,82	90
<b>5</b>	125/10 <sup>-3</sup>		$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BCl}_3\text{F}_3\text{N}_3\text{O}$	35,79 36,81	3,48 3,03	10,44 10,04	90
<b>6</b>	98/10		$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{BN}_4\text{O}$	48,04 48,52	10,51 10,70	28,03 28,15	90
<b>7</b>	110/10 <sup>-3</sup>		$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BN}_3\text{O}$	61,17 61,78	6,95 7,42	19,46 18,10	90
<b>10</b>	95/12		$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{BF}_3\text{N}_3\text{O}$	37,35 37,80	6,67 7,26	18,67 18,84	85
<b>11</b>	130/10 <sup>-3</sup>	67	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BF}_3\text{N}_3\text{O}$	50,17 50,39	5,92 5,91	14,64 13,39	85
<b>15</b>	40/10 <sup>-3</sup>		$\text{C}_5\text{H}_7\text{BF}_3\text{NO}_3$	31,43 30,48	3,56 3,80	7,11 7,71	90

liegen ausschließlich als Carbiminoxyderivate vor. Wie erwähnt, nimmt der Anteil an *cis*-Isomerem bei Acetaniliden zu, wenn diese o-ständige Substituenten tragen. Somit scheint die Borotropie besonders bei *cis*-Amidoboranen aufzutreten.

Im IR-Spektrum findet man neben einer C=(O, N)-Doppelbindung, welche der monomeren Form entspricht, für **16**—**19** eine zusätzliche Bande bei 1610—1640  $\text{cm}^{-1}$ , welche der dimeren Form zugeordnet werden kann.

Es ist bekannt<sup>18</sup>, daß auch die Si—O-Bindung durch Halogenboran gespalten werden kann. Im Falle von **1**—**7** könnte man annehmen, daß Carbiminoxyborane auf diese Weise entstehen. Wenn ausschließlich dieser Umstand für das Auftreten des Carbiminoxyborans verantwortlich

Tabelle 4. *Massenspektrometrische Fragmentierung ausgewählter Verbindungen.* Nach den *m/e*-Werten wird die Intensität (%) und anschließend das [Fragment]<sup>+</sup> angegeben

- 1** 189/10  $M^+ - NMe_2$ ; 141/95  $M - C_6H_5CH_3$ ; 140/95  $M - C_6H_5 - CH_3 - H$ ; 135/45  $CH_3CONHC_6H_5$ ; 119/100  $C_6H_5NCO$ ; 99/50  $B[NMe_2]_2$ ; 77/40  $C_6H_5$ ; 55/10  $B[NMe_2]_2$ .
- 4** 355/20  $M^+$ ; 336/5  $M^+ - F$ ; 310/20  $M^+ - Me_2NH$ ; 286/20  $M^+ - CF_3$ ; 257/50  $CF_3CONHC_6H_4 - 2 CF_3$ ; 99/90  $[B(NMe_2)]_2$ ; 83/40  $[B(NMe_2)]_2 - CH_3 - H$ ; 69/40  $CF_3$ ; 56/50  $BHNMe_2$ ; 56/40  $(CH_3)_2NBH$ ; 83/25  $(CH_3)_2N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} B$ ; 145/45  $CF_3 - C_6H_4$ ; 168/100  $M - B[(CH_3)_2]_2 - CF_3 - F$ .
- 8** 315/46  $M^+$ ; 270/76  $M^+ - NMe_2 - H$ ; 246/8  $M^+ - CF_3$ ; 217/87  $CF_3C \begin{matrix} \parallel \\ O \end{matrix} NH - (CH_3)_2C_6H_3$ ; 194/58  $CF_3CO - NB \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} NMe_2 \\ NCH_2 \end{matrix}$ ; 174/20  $M^+ - CF_3CO - NMe_2$ .
- 9** 329/90  $M^+$ ; 284/100  $M^+ - NHMe_2$ ; 260/20  $M^+ - CF_3$ ; 231/80  $CF_3CONHC_6H_2(CH_3)_3$ ; 56/40  $(CH_3)_2NBH$ ; 194/40  $M^+ - (CH_3)_3C_6H_2 - H - CH_3$ ; 162/80  $(CH_3)_3C_6H_2NHCOCF_3 - CF_3$ ; 99/95  $[B(NMe_2)]_2$ .
- 10** 225/16  $M^+$ ; 194/20  $M - (CH_3)_2NH$ ; 181/30  $M^+ - NMe_2$ ; 156/100  $M^+ - CF_3$ ; 110/84  $CF_3CNCH_3$ ; 97/69  $C_2HF_3N$ ; 83/98  $(CH_3)_2NBNCH_2 -$ ; 69/59  $CF_3$ ; 58/63  $CONHCH_3$ ; 44/63  $NMe_2$ .
- 11** 287/30  $M^+$ ; 242/50  $M^+ - (CH_3)_2NH$ ; 218/40  $M^+ - CF_3$ ; 189/70  $CF_3CONHC_6H_5$ ; 147/15  $M^+ - C_6H_5 - NMe_2 - F$ ; 120/40  $CONHC_6H_5$ ; 99/90  $B[NMe_2]_2$ ; 97/10  $CONBNMe_2$ ; 77/10  $C_6H_5$ ; 69/25  $CF_3$ ; 56/45  $HBNMe_2$ ; 44/20  $NMe_2$ .
- 13** 350/70  $M^+$ ; 257/30  $CF_3CONH - C_6H_4CF_3$ ; 168/60  $CF_3CON - 2 - CF_3C_6H_4 - F$ ; 145/55  $2 CF_3 - C_6H_4$ .
- 15** 197/4  $M^+$ ; 128/100  $M^+ - CF_3$ ; 127/60  $CF_3CONHCH_3$ ; 110/30  $CF_3C = NCH_3$ ; 89/30  $C_3H_4FNO$ ; 69/70  $CF_3$ ; 58/100  $CONHCH_3$ .

Für **11** und **15** wurden auch Feldionisationsmessungen durchgeführt.

wäre, dann sollte im Amidoboran der Amidanteil gleich groß sein wie im Silylamid<sup>5</sup>. Dies ist nicht der Fall und führt zu dem Schluß, daß Amidoborane eigenständige Gleichgewichtssysteme darstellen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in  $N_2$ -Atmosphäre und getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

#### *Darstellung der Ausgangsverbindungen*

Die Verbindung **E** wurde aus  $N,N'$ -Dimethyläthylendiamin,  $BCl_3$  und  $(C_2H_5)_3N$  hergestellt<sup>10</sup>.

Tris-dimethylaminoboran wurde aus Dimethylamin und Trichlorboran unter Zusatz von Triäthylamin bereitet<sup>20</sup>.

Analog wurde Bis(dimethylamino)phenylboran erhalten<sup>21</sup>.

Bis(dimethylamino)chlorboran und Chlordimethylaminophenylboran wurden durch Disproportionierung aus Tris-(dimethylamino)- bzw. Bisdimethylaminophenylboran mit  $\text{BCl}_3$  erhalten<sup>22</sup>.

Phenyldichlorboran wurde aus Tetraphenylzinn und Trichlorboran hergestellt<sup>23</sup>.

Tetraphenylzinn ist ein handelsübliches Produkt.

#### *Darstellung von 1—7 und 20—29*

Zu 0,20 Mol des entsprechenden N-Trimethylsilylamids wurden 0,20 Mol des Aminoborans zugetropft (ohne Lösungsmittel). Die Reaktionsmischung erwärmte sich dabei auf etwa 70 °C. Nach Beendigung des Zutropfens wurde 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, das Trimethylchlorsilan am Rotationsverdampfer abgesaugt und der Rückstand unter vermind. Druck destilliert. **4** wurde auch analog zu der nun folgenden Methode für **8—14** erhalten.

#### *Darstellung von 8—14*

0,1 Mol des entsprechenden Säureamids wurden in 300 ml n-Hexan zusammen mit 0,1 Mol  $\text{Et}_3\text{N}$  vorgelegt und anschließend 0,1 Mol des Aminoborans, gelöst in 50 ml n-Hexan zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann unter  $\text{N}_2$  das  $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$  abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. **4** sowie **8—11** wurden durch Destillation im Vak. gereinigt; **12—14** sind nicht ohne Zersetzung destillierbar.

#### *Darstellung von 15—19*

Die Darstellung erfolgte analog **8—14**. An Stelle des Bis(amino)borans wurde hier das entsprechende Bis(alkoxy)boran eingesetzt. Die Reaktion erfolgte in benzol. Lösung. **15** wurde durch Vakuumdestillation gereinigt, die übrigen Verbindungen zersetzen sich beim Versuch einer Destillation im Hochvak.

#### *Darstellung von 11 (2. Methode)*

Zu 0,05 Mol Trifluoracetanilid in 250 ml n-Hexan wurde eine Lösung von 0,05 Mol n-buLi in n-Hexan und anschließend eine Lösung von Bis(dimethylamino)chlorboran zugetropft. Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde LiCl abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt und **11** durch Vakuumdestillation erhalten.

#### *Analysen*

Die C, H und N-Bestimmungen wurden als Verbrennungsanalysen (Mikro-Pregl bzw. Mikro-Dumas) durchgeführt (Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen). Die Verbindungen **1—7**, **10**, **11** und **15** wurden analytisch charakterisiert.

Alle NMR-Messungen wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt. Als Standardsubstanzen wurden TMS (intern),  $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (extern) und  $\text{FCCl}_3$  (intern) verwendet.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte bei 70 eV. Für zwei Verbindungen (**11**, **15**) wurden auch Feldionisationsspektren aufgenommen.

## Literatur

- <sup>1</sup> V. A. Dorokhov, L. I. Lavrinovich, I. P. Yakovlev und B. M. Mikhailov, Zh. Obsh. Khim. **41**, 2501 (1971).
- <sup>2</sup> B. M. Mikhailov und V. A. Dorokhov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. **1970**, 1446.
- <sup>3</sup> B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov, V. S. Bogdanov, I. P. Yakovlev und A. P. Naumov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **194**, 595 (1970).
- <sup>4</sup> W. Maringgele und A. Meller, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
- <sup>5</sup> W. Maringgele und A. Meller, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
- <sup>6</sup> H. Nöth, Z. Naturforsch. **16 b**, 618 (1961).
- <sup>7</sup> A. B. Burg und R. I. Kuljian, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3103 (1950).
- <sup>8</sup> S. Sijushi und S. Witz, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2447 (1957).
- <sup>9</sup> E. A. V. Ebsworth und H. J. Emeleus, J. Chem. Soc. **1958**, 2150.
- <sup>10</sup> M. Fukui, K. Itoh und Y. Ishii, J. Chem. Soc. Perkin Trans II **1972**, 1043.
- <sup>11</sup> M. T. Rogers und I. C. Woodbrey, J. Phys. Chem. **66**, 540 (1962).
- <sup>12</sup> H. Kessler, Angew. Chem. **82**, 237 (1970).
- <sup>13</sup> H. Kessler, Ann. Chem. **708**, 57 (1967).
- <sup>14</sup> H. Kessler, Angew. Chem. **80**, 201 (1968).
- <sup>15</sup> A. J. R. Bourn, D. G. Gillies und E. W. Randall, Tetrahedron **22**, 1825 (1966).
- <sup>16</sup> L. A. LaPlanche und M. T. Rogers, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 337 (1964).
- <sup>17</sup> L. A. LaPlanche und M. T. Rogers, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3728 (1963).
- <sup>18</sup> E. Wiberg und U. Kruerke, Z. Naturforsch. **8 b**, 608 (1953).
- <sup>19</sup> R. Köster, Angew. Chem. **72**, 626 (1960).
- <sup>20</sup> A. B. Burg und C. L. Randolph, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 953 (1951).
- <sup>21</sup> A. Dornon und H. H. Gehrt, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 81 (1958).
- <sup>22</sup> E. Wiberg und K. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 77 (1933).
- <sup>23</sup> H. Nöth, W. A. Dorokhov und F. Pfab, Z. anorg. allg. Chem. **318**, 293 (1962).
- <sup>24</sup> W. Gerrard, M. F. Lappert und C. A. Pearce, J. Chem. Soc. **1957**, 381.
- <sup>25</sup> H. Nöth und W. Lukas, Chem. Ber. **95**, 1505 (1962).
- <sup>26</sup> J. Goubeau, M. Rahtz und H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 161 (1954).
- <sup>27</sup> R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson und H. Steinberg, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6242 (1960).
- <sup>28</sup> K. Niedenzu, H. Beyer und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **1**, 738 (1962).
- <sup>29</sup> A. Finch, P. J. Gardner, E. J. Pearn und G. B. Watts, Trans. Faraday Soc. **63**, 1880 (1967).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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