

## Umsetzung von Metall- und Metalloidverbindungen mit multifunktionellen Molekülen, 22. Mitt.<sup>1</sup>:

Die Reaktion von Trimethylsilylcarbonsäureamiden mit  
Halogen(diorganyl)boranen

Walter Maringele und Anton Meller\*

Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Göttingen, D-3400 Göttingen,  
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 1. August 1978. Angenommen 10. August 1978)

*The Reaction of Trimethylsilylcarboxamides With Halogeno(diorganyl)boranes  
(Reactions of Metal- and Metalloid-Compounds With Polyfunctional Molecules  
XXII.)*

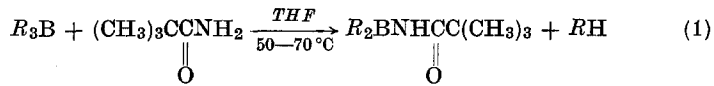
Trimethylsilylacetamide and trimethylsilyltrifluoroacetamide react with halogenodiorganylboranes to monomeric or dimeric amidoboranes depending on the organyl substituents. The compounds were characterized analytically and spectroscopically (NMR: <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>11</sup>B; MS; IR).

(*Keywords: Amidoboranes; <sup>11</sup>B-nmr; <sup>19</sup>F-nmr; Halogeno (diorganyl)-boranes; Trimethylsilylcarboxamides*)

Monomere Amidoborane können, ausgehend von N-substituierten Carbonsäureamiden und Halogendiorganylboranen<sup>2</sup>, in meist geringer Ausbeute erhalten werden. Setzt man N-Organyl-N-trimethylsilylcarbonsäureamide mit Halogendiorganylboranen um, so verläuft die Reaktion praktisch vollständig unter Abspaltung von Halogen-trimethylsilan zu den monomeren Amidoboranen<sup>3-5</sup>. Die Reaktion N-substituierter Carbonsäureamide oder N-Trimethylsilyl-N-organylcarbonsäureamide führt in Abhängigkeit der Substituenten am Stickstoff und den Reaktionsbedingungen zu dimeren Amidoboranen und Derivaten des 2,6,9-Trioxa-4,8-diaza-1,5-diborabicyclo[3,3,1]nonadiens<sup>2,6,7</sup>.

(Dipropyl)pivalylamidoboran und (Di-isobutyl)pivalylamidoboran, die durch Umsetzung der entsprechenden Trialkylborane mit

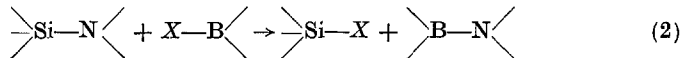
Pivalylamid nach



erhalten wurden<sup>8</sup>, sind die bisher einzigen Vertreter für monomere Amidborane, die sich von einem N-unsubstituierten Carbonsäureamid ableiten. Sonst werden jedoch bei der Umsetzung von Boranen mit Carbonsäureamiden, die NH<sub>2</sub>-Gruppen enthalten, Amidborane gebildet, welche als Koordinationsoligomere vorliegen und sich beim Versuch der Reinigung durch Destillation oder Sublimation zersetzen<sup>9-11</sup>. Solche Koordinationsoligomere entstehen bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Addukten von  $\alpha$ -Halogenacetamiden mit Halogenboranen<sup>12, 13</sup>.

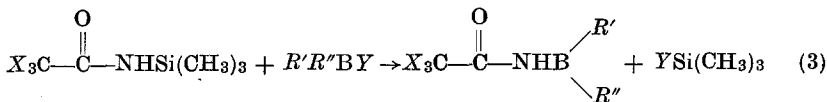
Kürzlich<sup>14</sup> erhielten wir, ausgehend von Trimethylsilyltrifluoracetamid und Dihalogenorganylboranen bzw. Trihalogenboranen, zwei Ringsysteme, die sich von unsubstituiertem Trifluoracetamid ableiten, nämlich das 1-Aza-3-azonia-4-borato-5-oxa-cyclohexadien-2,6 und das 1,3-Diaza-2,4-dibora-5-oxa-cyclohexen-6.

Nützt man den Umstand, daß die Si—N-Bindung in Aminosilanen durch Halogenborane nach



durch Halogenborane bereits unter sehr milden Bedingungen gespalten wird<sup>15-18</sup>, sollten ausgehend von Trimethylsilylcarbonsäureamiden und Halogendiorganylboranen auch monomere Amidborane zugänglich sein, welche sich von unsubstituierten Carbonsäureamiden ableiten.

Setzt man Trimethylsilylacetamid bzw. Trimethylsilyltrifluoracetamid mit Halogendiorganylboranen nach

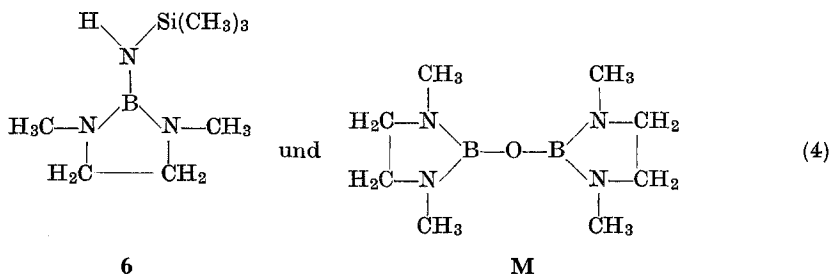


1-5

um, so erhält man in guter Ausbeute die monomeren Amidborane 1-5.

Verb.	X	R'	R''	Y
1	F	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Cl
2	F	—N(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —(CH <sub>3</sub> )N—		Cl
3	F	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br
4	F	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Cl
5	H	—N(CH <sub>3</sub> )—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —(CH <sub>3</sub> )N—		Cl

Bei der Reaktion zu **5** treten jedoch Nebenreaktionen auf, bei welchen



entstehen. Dadurch verringert sich in diesem Falle die Ausbeute.

In zwei Fällen wurden Gleichgewichte zwischen monomeren und dimeren Amidoboranen erhalten, nämlich bei der Reaktion von *N*-Trimethylsilyltrifluoracetamid mit Chlor(dimethylamino)phenylboran bzw. von *N*-Trimethylsilylacetamid mit Chlorbis(dimethylamino)boran nach:

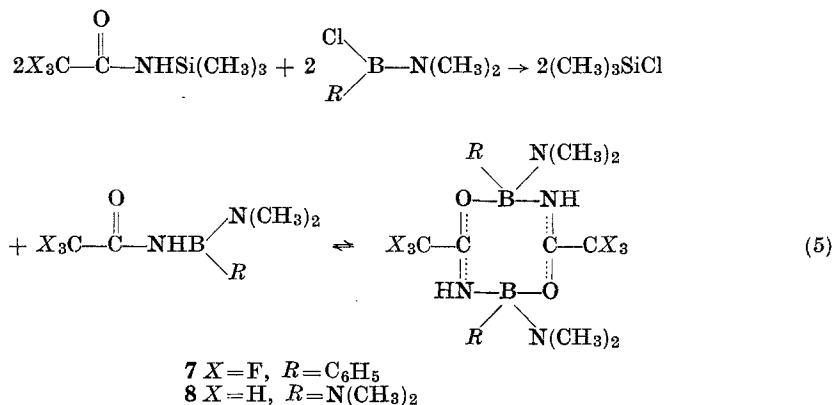


Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindung 1—10 und M

Verb.	IR (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR δ (ppm)	<sup>19</sup> F-NMR δ (ppm)	<sup>11</sup> B-NMR δ (ppm)
<b>1</b>	3390 (w) ν(NH) <sup>a</sup>	B[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	CF <sub>3</sub> —66,25 (s) I	21,8 (br)
	1720 (s) ν(C=O)	Int. I:II = 1:20	—66,75 (s) II	
<b>2</b>	3430 (w) ν(NH) <sup>b</sup>	B—N—CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> —76,54 (s) I	25,6 (br)
	1750 (s) ν(C=O)	CH <sub>3</sub> Int. I:II = 1:2	—76,92 (s) II	
<b>3</b>	3360 (m) ν(NH) <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub>	—73,50 (s) III	32,8 (br)
	1745 (s) ν(C=O)	Int. (I:II):III = 3:2	Int. I:II:III = 20:1:2	
<b>4</b>	3360 (m) ν(NH) <sup>a</sup>	B(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	28,5 (br)
	1700 (s) ν(C=O)	Int. I:II = 1:2	CF <sub>3</sub> —75,83 (s)	
<b>5</b>	1650 (s) ν(C=O) <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> [12 H] CH <sub>2</sub> [8 H] <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7 Hz	—	25,2 (br)
		CH <sub>3</sub> CO [3 H] N—CH <sub>3</sub> [6 H] CH <sub>2</sub> [4 H]	—	
<b>M</b>	—	N—CH <sub>3</sub> [6 H] CH <sub>2</sub> [4 H]	—	—
<b>6</b>	3260 (m) ν(NH) <sup>a</sup>	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> [9 H] N—CH <sub>2</sub> [6 H] CH <sub>2</sub> [4 H]	—	24,1 (br)
			—	

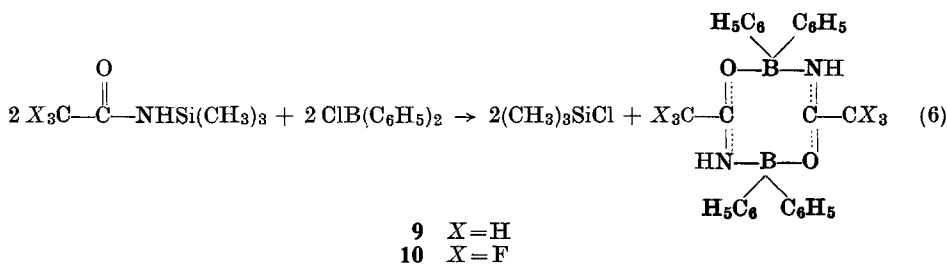
<b>7</b>	3280 (m) $\nu$ (NH) <sup>c</sup> 1650 (m) $\nu$ (C=O) 1690 (s) $\nu$ (C=O)	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [6 H] C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [5 H]	2,43 (s) 7,27 bis 7,55 (br)	CF <sub>3</sub> — 76,95 (s) I — 76,62 (s) II — 76,20 (s) III Int. I:II:III = 2:2:1	1,1 (br) I 31,3 (br) II Int. I:II = 6:1
<b>8</b>	3350 (m) $\nu$ (HN) <sup>c</sup> 1630 (s) $\nu$ (C=O)	—	—	—	1,1 (br) I 21,3 (br) II Int. I:II = 6:1
<b>9</b>	3390 (w) $\nu$ (NH) <sup>c</sup> 1620 (s) $\nu$ (C=O)	CH <sub>3</sub> CO Int. I:II = 1:2 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [10 H] Int. (I + II):III = 3:10 B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1,94 (s) I 2,24 (s) II 7,11 bis 7,64 (br) III	—	—4,2 (br)
<b>10</b>	3280 (m) $\nu$ (NH) <sup>a</sup> 1650 (ss) $\nu$ (C=O) 1690 (m) $\nu$ (C=O)	—	7,23 bis 7,63 (br)	CF <sub>3</sub> — 76,13 (s) I — 76,09 (s) II — 75,96 (s) III — 75,92 (s) IV Int. I:II:III:IV = 5:1:8:1	5,9 (br)

<sup>a</sup> Kap.; <sup>b</sup> Lösung in CCl<sub>4</sub>; <sup>c</sup> Anreicherung in Nujol.

Tabelle 2. *Massenspektrometrische Fragmentierung ausgewählter Verbindungen.*  
 Nach den  $m/e$ -Werten wird die Intensität (%) und anschließend das  
 [Fragment]<sup>+</sup> angegeben

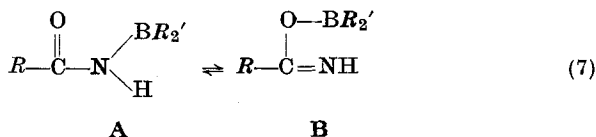
- 1 211/95 *M*; 210/70 *M*—H; 167/10 *M*—N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 69/45 CF<sub>3</sub>; 44/100(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N;  
 sowie weitere Bruchstücke.  
 2 209/100 *M*; 208/66 *M*—H; 166/5 *M*—NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; 114/50 *M*—CF<sub>3</sub>CN; 113/20  
*M*—CF<sub>3</sub>CNH; 112/15 *M*—CF<sub>3</sub>CO; 97/20 *N,N'*-Dimethyl-1,3-diazaborolidinyl;  
 86/20 CH<sub>3</sub>—N—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N—CH<sub>3</sub>; 69/40 CF<sub>3</sub>; sowie weitere Bruchstücke.  
 5 155/20 *M*; 154/15 *M*—H; 97/40 *N,N'*-Dimethyl-1,3-diazaborolidinyl;  
 43/100 CH<sub>3</sub>CO; sowie weitere Bruchstücke.  
 6 185/10 *M*; 184 *M*—H; 112/70 *M*—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 97/65 *M*—Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>—NH;  
 73/100 Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; sowie weitere Bruchstücke.

Schließlich wurden bei der Reaktion von *N*-Trimethylsilylacetamid  
 bzw. *N*-Trimethylsilyltrifluoacetamid mit Chlordiphenylboran nach



die dimeren Amidoborane erhalten.

Die <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von 1—4 zeigen eine  
 Aufspaltung der einzelnen Signale, was — wie wir früher bereits  
 feststellten<sup>3</sup> — auf eine borotrope Umlagerung zufolge der 1,3-  
 Wanderung der Diorganylborylgruppe vom N zum O nach



zu erklären ist. 5 liegt in der reinen Amidoboranform A vor. Die <sup>11</sup>B-  
 NMR-Signale von 1—5 findet man im Erwartungsbereich von 25 bis  
 33 ppm. Für die Amidoboranform A und die Carbiminoxyboranform B  
 treten keine getrennten Signale auf. Die Ursache dafür dürfte die  
 Ähnlichkeit in der chemischen Verschiebung von A bzw. B sein. Zudem  
 sind bei <sup>11</sup>B-NMR-Spektren relativ hohe Lösungskonzentrationen nötig.

Tabelle 3. Präparative Daten der Verbindungen 1—10

Verb.	Sdp. (a) °C/0,002 mbar Subl. Pkt. (b) C/0,002 mbar	Schmp. °C (c) = langs. Zers.	Summenformel	Mol- gewicht	Analyse		Ausb. %
					%C Ber. Gef.	%H Ber. Gef.	
1	50—53 (a)	—	$C_6H_{13}BF_3N_3O$	210,8	34,15 35,68	6,17 6,52	85
2	70 (a)	—	$C_6H_{11}BF_3N_3O$	208,8	34,48 35,68	5,26 6,12	75
3	60 (b)	95	$C_4H_7BF_3NO$	152,8	31,41 32,75	4,58 4,81	65
4	65 (a)	—	$C_{10}H_{21}BF_3N_3O$	266,8	44,98 45,25	7,87 8,63	50
5	105 (a)	—	$C_6H_{14}BN_3O$	154,8	46,51 46,77	9,32 9,04	30
6	49 (a)	—	$C_7H_{20}BN_3Si$	184,9	45,43 45,27	10,82 11,32	20
7	180 (b)	166	$C_{10}H_{12}BF_3N_2O$	243,8	49,22 50,81	4,92 5,54	75
8	Zers. bei Subl. Vers.	125. -175 (c)	$C_6H_{16}BN_3O$	156,8	45,92 45,47	10,20 10,63	90
9	Zers. bei Subl. Vers.	140 (c)	$C_{14}H_{14}BNO$	222,8	75,40 75,40	6,28 6,46	90
10	115 (b)	—	$C_{28}H_{222}B_3F_6N_2O$	551,6	60,91 61,28	3,99 3,81	60

Bei **7** und **8** findet man im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zwei Werte bei 1,1 und 31,3 bzw. 1,1 und 21,3 ppm. Dies bestätigt die Anwesenheit von 3fach und 4fach koordinierten Bor-Atomen und damit die Annahme eines Gleichgewichts zwischen der monomeren und dimeren Form entsprechend Gleichung (5). Im Falle von **9** und **10** schließlich tritt im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur das Signal für das tetrakoordinierte Bor bei  $-4,2$  bzw.  $+5,9$  ppm auf. In den IR-Spektren findet man  $\nu(\text{C}=\text{O})$  für die sich vom Trifluoracetamid ableitenden monomeren Verbindungen bei 1690 bis  $1750\text{ cm}^{-1}$ ; für die entsprechenden dimeren Verbindungen liegt  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bei etwa  $1650\text{ cm}^{-1}$ .  $\nu(\text{C}=\text{O})$  für Verbindungen, die von Acetamid abgeleitet werden können, sind etwa um  $30\text{--}50\text{ cm}^{-1}$  niederfrequent verschoben.

Für die Förderung der Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie.

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen sind in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre und getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

*Analysen:* Die C- und H-Bestimmungen wurden als Verbrennungsanalysen (Mikro-Pregl) durchgeführt (Mikroanalytisches Laboratorium *Beller*, Göttingen).

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.

#### *Darstellung der Ausgangsverbindungen*

2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3-diazaborolidin wurde aus *N,N'*-Dimethyl-1,2-diaminoethan,  $\text{BCl}_3$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$  dargestellt<sup>19</sup>. Tris(dimethylamino)boran wurde aus Dimethylamin und Trichlorboran unter Zusatz von Triethylamin bereitet<sup>20</sup>. Analog dazu wurde Bis(dimethylamino)phenylboran erhalten<sup>21</sup>. Chlorbis(dimethylamino)boran und Chlor(dimethylamino)phenylboran wurden durch Disproportionierung aus Tris(dimethylamino)- bzw. Bis(dimethylamino)phenylboran mit  $\text{BCl}_3$  hergestellt<sup>22</sup>.

Dichlorphenylboran bzw. Bromdimethylboran wurden aus den entsprechenden Zinnorganen hergestellt<sup>23</sup>. Tetraphenylzinn ist ein handelsübliches Produkt, Tetramethylzinn wurde durch *Grignard*-Synthese aus  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  und  $\text{SnCl}_4$  hergestellt<sup>24, 25</sup>.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$  wurde durch Disproportionierung aus  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  erhalten<sup>26, 27</sup>.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$  wurde durch eine *Grignard*-Synthese aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  und  $\text{BF}_3$ -Etherat bereitet<sup>28</sup>. Tris(diethylamino)boran wurde aus  $\text{BCl}_3$  und Diethylamin unter Zusatz von  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  hergestellt. Chlorbis(diethylamino)-boran wurde durch Disproportionierung aus Tris(diethylamino)boran und  $\text{BCl}_3$  erhalten<sup>22</sup>.

#### *Darstellung von 1—10*

0,1 mol Trimethylsilyltrifluoracetamid bzw. Trimethylsilylacetamid wurden in 250 ml Petroether vorgelegt und 0,1 mol des Halogendiorganylborans zugetropft, 4 h am Rückfluß gekocht und anschließend das Lösungsmittel am



Rotationsverdampfer abgezogen. **1**, **2** und **4** bis **6** und **10** fielen dabei als Flüssigkeiten an und wurden durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Die Feststoffe **3** und **7** wurden bei  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar sublimiert. Die Substanzen **8** und **9** zersetzten sich beim Sublimationsversuch.

### Literatur

- 1 21. Mitt.: *A. Meller, W. Maringgele, K. Hennemuth und U. Sicker, J. Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- 2 *W. Maringgele und A. Meller, Z. anorg. Chem.* **433**, 94 (1977).
- 3 *W. Maringgele und A. Meller, Z. anorg. allg. Chem.* **436**, 173 (1977).
- 4 *A. Meller, W. Maringgele, G. Beer und H. Fetzer, Mh. Chem.* **108**, 1279 (1977).
- 5 *W. Maringgele und A. Meller, Chem. Ber.* **111**, 538 (1978).
- 6 *W. Maringgele und A. Meller, Z. Naturforsch.* **31 b**, 1546 (1976).
- 7 *W. Maringgele und A. Meller, Mh. Chem.* **108**, 1027 (1977).
- 8 *V. A. Dorokhov, L. I. Lavrinovich, I. P. Yakovlev und B. M. Mikhailov, Zh. Obshch. Khim.* **41**, 2501 (1971).
- 9 *B. M. Mikhailov und V. A. Dorokhov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim.* **1970**, 1446.
- 10 *B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov, V. S. Bogdanov, I. P. Yakovlev und A. P. Naumov, Dokl. Akad. Nauk SSSR* **194**, 595 (1970).
- 11 *W. Gerrard und M. F. Lappert, J. Chem. Soc.* **1960**, 2141.
- 12 *E. A. C. Lucken, A. Meller und W. Gerger, Z. Naturforsch.* **30 b**, 286 (1975).
- 13 *A. Meller, W. Maringgele und W. Gerger, noch unveröffentlicht.*
- 14 *W. Maringgele und A. Meller, Chem. Ber.*, im Druck.
- 15 *H. Nöth, Z. Naturforsch.* **16 b**, 618 (1961).
- 16 *A. B. Burg und R. I. Kuljian, J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3103 (1950).
- 17 *S. Sijushi und S. Witz, J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 2447 (1957).
- 18 *E. A. V. Ebsworth und H. J. Emeleus, J. Chem. Soc.* **1958**, 2150.
- 19 *R. Köster, Angew. Chem.* **72**, 626 (1960).
- 20 *A. B. Burg und C. L. Randolph, J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 953 (1951).
- 21 *A. Dornon und H. H. Gehrt, Z. anorg. allg. Chem.* **294**, 81 (1958).
- 22 *E. Wiberg und K. Schuster, Z. anorg. allg. Chem.* **213**, 77 (1933).
- 23 *H. Nöth, V. A. Dorokhov und F. Pfab, Z. anorg. allg. Chem.* **318**, 293 (1962).
- 24 *H. Korsching, Z. Naturforsch.* **1**, 219 (1946).
- 25 *G. J. M. van der Kerk und I. G. A. Luitjen, Org. Synth.* **4**, 881 (1963).
- 26 *W. Gerrard, E. F. Mooney und R. G. Ries, J. Chem. Soc.* **1964**, 740.
- 27 *A. Finch, P. J. Gardner, E. J. Pearn und G. B. Watts, Trans. Faraday Soc.* **63**, 1880 (1967).
- 28 *H. E. Bent und M. Dorfman, J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 1259 (1935).
- 29 *W. Gerrard, M. F. Lappert und C. A. Pearce, J. Chem. Soc.* **1957**, 381.