

Umsetzungen von Metall- und Metalloidverbindungen mit mehrfunktionellen Molekülen, 16. Mitt.¹

Umsetzungen von *N*-Aryl- und *N*-Silyl-aryl-carbonsäure-
amiden sowie verwandten Verbindungen mit
Halogenboranen

Walter Maringgele und Anton Meller*

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

Eingegangen 14. März 1978. Angenommen 18. April 1978)

*Reactions of N-Aryl- and N-Silyl-Arylcarbonamides and Related Compounds
With Halogenoboranes*

The reaction of trimethylsilylcarbonamides with halogeno-diorganylboranes resp. trihalogenoboranes or organodihalogenoboranes gives monomeric resp. dimeric amidoboranes (borylcarbonamides) and derivatives of 4,8-diaza-1,5-dibora-2,6,9-trioxabicyclo[3.3.1]nonadienes. By reaction of the free acylamides with halogenoboranes in most cases the imide halides could be isolated as the only products. By reaction of the hydrochloride of bis(dimethylamino)-hydroxyborane with *n*-butyl-lithium followed by addition of the imide halides, the corresponding imidoylamines were formed. ¹H, ¹¹B, and ¹⁹F-nmr spectra, mass spectra and characteristic ir group frequencies are reported.

(Keywords: Amidoboranes; Borylcarbonamides; Imide halides; NMR, ¹¹B; NMR, ¹⁹F)

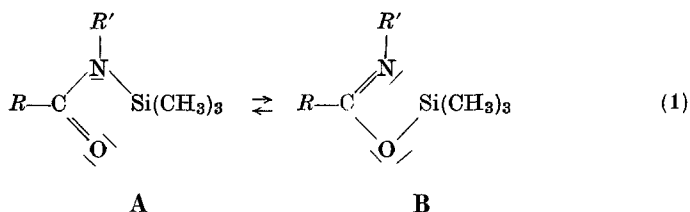
Zur Umsetzung von *N*-Silyl-*N*-arylcarbonsäureamiden mit Halogenboranen

Umsetzungen von unsubstituierten Carbonsäureamiden mit Halogenboranen führen meist zu polymeren² oder oligomeren Produkten³, welche sehr schlecht löslich, nicht sublimierbar und teilweise bei Zimmertemperatur nicht lagerstabil sind.

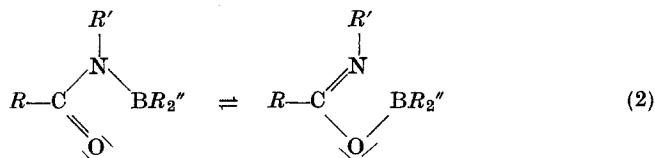
Die Reaktion *N*-substituierter Carbonsäureamide mit Trihalogenboranen führt in Abhängigkeit von den Substituenten am Stickstoff und den Reaktionsbedingungen zu dimeren Amidoboranen (Borylcar-

bonamiden) und Derivaten des 4,8-Diaza-1,5-dibora-2,6,9-trioxabicyclo[3.3.1]nonadiens⁴⁻⁶. Monomere Amidoborane erhielten wir in guter Ausbeute aus *N*-Aryl-*N*-trimethylsilylcarbonsäureamiden durch Spaltung der Si—N-Bindung mittels Diorganylhalogenboranen⁷⁻⁹, die Si—N-Bindung wird durch Halogenborane bereits unter sehr milden Bedingungen gespalten¹⁰.

N-organylsubstituierte Trimethylsilylcarbonsäureamide liegen in Form eines Gleichgewichts mit den entsprechenden *O*-Trimethylsilyl-*N*-organyl-imiden vor:

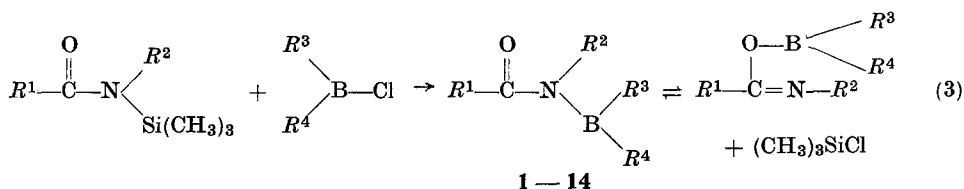


wobei bevorzugt meist die Form **A** auftritt. **B** wird durch 1,3-Wanderung der Trimethylsilylgruppen gebildet¹¹. Setzt man Trimethylsilyl-*N*-organyl-carbonsäureamide mit Halogendiorganylboranen um, so erhält man die entsprechenden „Amidoborane“ nicht einheitlich, sondern in Form eines Gleichgewichts zwischen zwei borotropen Isomeren^{7,8}:



Zusätzlich treten *cis-trans*-Isomere auf. Dies bedingt eine Aufspaltung der Signale in den ¹H-NMR-Spektren.

Die Reaktion von *N*-Aryl-*N*-trimethylsilylamiden verläuft nach Gleichung (3):

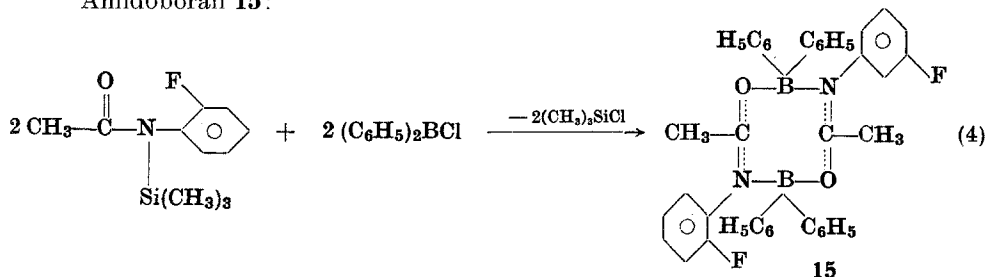


Die auf diese Weise dargestellten monomeren Amidoborane sind zusammen mit den zugehörigen $\nu(C=O)$ - bzw. $\nu(C=N)$ -Werten in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Monomere Acet- bzw. Trifluoracetamidoborane 1—14

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\nu(\text{C}=\text{O})$ bzw. $\nu(\text{C}=\text{N})$ [cm ⁻¹] (a) Kap. Schicht (b) Anreibung in Nujol
1	CF ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	1740 + 1710 (b)
2	CF ₃	2,4(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	1705 (a)
3	CF ₃	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	1710 (a)
4	CF ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1700 (a)
5	CF ₃	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1705 (b)
6	CF ₃	2,4(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1700 (b)
7	CF ₃	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	1700 (b)
8	CF ₃	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	1700 (b)
9	CF ₃	2,4(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	1700 (b)
10	CH ₃	2-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	1670 (a)
11	CH ₃	3-F-C ₆ H ₄	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	1670 (a)
12	CH ₃	2-F-C ₆ H ₄	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	1670 (a)
13	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	1670 (a)
14	CF ₃	3-CF ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	1740 + 1705 (a)

Setzt man dagegen *N*-2-Fluorphenyl-*N*-trimethylsilyl-acetamid mit Chlordiphenylboran um, so erhält man nach Gl. (4) das dimere Amidoboran 15:



In einigen Fällen wurden auch Gleichgewichte zwischen monomeren und dimeren Amidoboranen beobachtet:

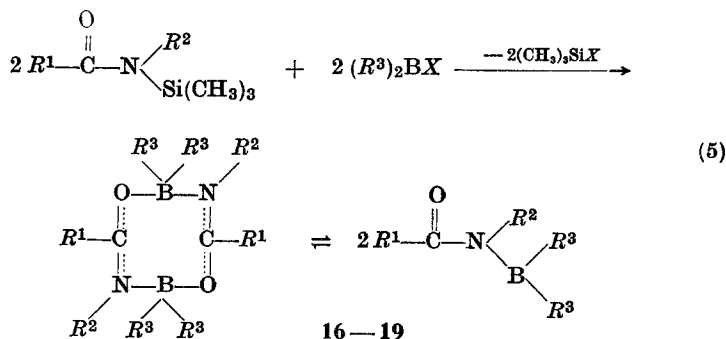
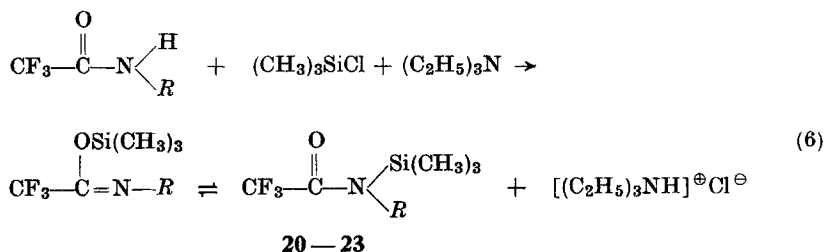


Tabelle 2. Gleichgewichte zwischen monomeren und dimeren Amidoboranen 16—19

Verb.	R ¹	R ²	R ³	X	$\nu(\text{C}=\text{O})$ bzw. $\nu(\text{C}=\text{N})$ [cm ⁻¹] (a) Kap. Schicht (b) Anreibung in Nujol
16	CH ₃	4-F-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Cl	1665 (b)
17	CF ₃	2,4(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	Br	1740 + 1710 (b)
18	CF ₃	2-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	Br	1735 + 1720 (a)
19	CF ₃	2,4,5(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	CH ₃	Br	1710 (b)

Die *N*-Aryl-*N*-trimethylsilylamide wurden durch Zutropfen von Chlortrimethylsilan zu einer Lösung von *N*-Aryltrifluoracetamid und Triäthylamin in CH₂Cl₂, C₆H₆ oder CCl₄ erhalten:



20: R = 3-CF₃-C₆H₄;

22: R = 2,4(CH₃)₂C₆H₃;

21: R = 2-CH₃-C₆H₄;

23: R = 2,4,5(CH₃)₃C₆H₂.

Die IR-Spektren der Verbindungen **20—23** zeigen durchwegs eine $\nu(\text{C}=\text{O})$ - bzw. $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande bei 1690—1700 cm⁻¹ (Kapillarschicht).

In den ¹H-NMR-Spektren von **21—23** findet man zwei Signale für die Trimethylsilylgruppierung entsprechend dem obigen Gleichgewicht. Die (CH₃)₃Si—O-Gruppierung gibt das Signal bei höherem Feld¹¹, die (CH₃)₃Si—N-Gruppierung jenes bei tieferem.

Die Reaktion von *N*-Trimethylsilyl-*N*-organylcarbonsäureamiden mit Dihalogenorganylboranen oder Trihalogenboranen führt nach

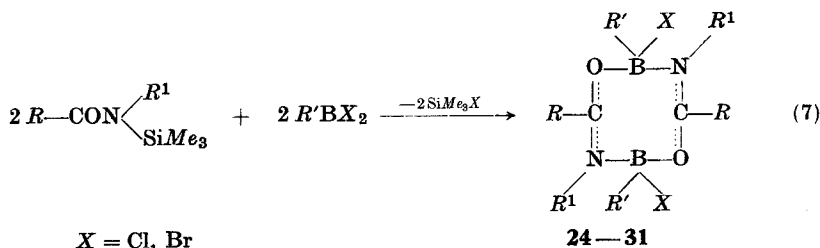


Tabelle 3. *Dimere Amidoborane 24—31*

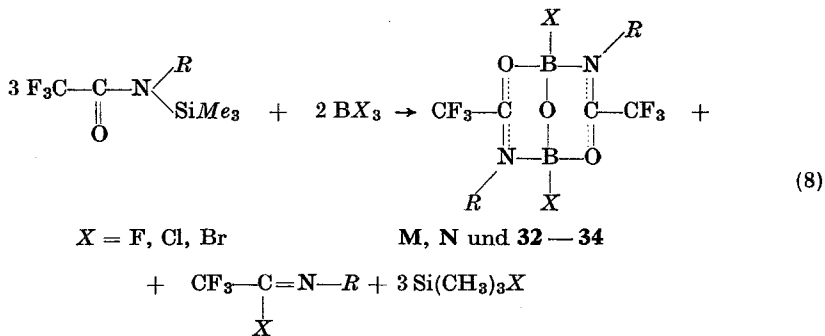
Verb.	R	R ¹	R'	X	$\nu(\text{C}=\text{O})$ bzw. $\nu(\text{C}=\text{N})$ [cm ⁻¹] Anreicherung in Nujol
24	CHCl ₂	C ₆ H ₅	Cl	Cl	1615
25	CH ₃	C ₆ H ₅	F	F	1580
26	CH ₂ Cl	C ₆ H ₅	F	F	1580
27	CF ₃	2,6(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	Br	1625
28	CHCl ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Br	1620
29	CHCl ₂	C ₆ H ₅	F	F	1630
30	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	Cl	1615
31	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	Cl	1635

Tabelle 4. *Derivate von 4,8-Diaza-1,5-dibora-2,6,9-trioxa-bicyclo[3.3.1]nonadien M, N und 32—34*

Verb.	R	X	$\nu(\text{C}=\text{O})$ bzw. $\nu(\text{C}=\text{N})$ [cm ⁻¹] Anreicherung in Nujol
M	Lit. ⁵	2,6(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	Cl 1625
N	Lit. ⁶	2,4,6(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	Cl 1630
32		C ₆ H ₅	Cl 1635
33*		C ₆ H ₅	F 1665
34		C ₆ H ₅	Br 1635

* In diesem Falle wurde kein Imidhalogenid nachgewiesen.

zu den dimeren Amidoboranen oder, bei geeigneter Wahl der Substituenten am Stickstoff, nach

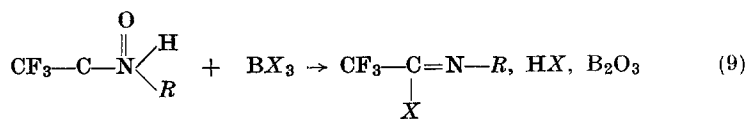


zu Derivaten von 4,8-Diaza-1,5-dibora-2,6,9-trioxa-bicyclo[3.3.1]nonadien.

Die Methode der Si—N-Spaltung erwies sich auch hier von besonderem Vorteil, da nichtsilylierte Säureamide mit Fluorboranen nicht zu Amidoboranen oder Derivaten von 4,8-Diaza-1,5-dibora-2,6,9-trioxabicyclo[3.3.1]nonadienen mit B—F-Bindungen führen. Interessant ist, daß die Umsetzung von Trifluortrimethylsilylacetanilid mit Difluorphenylboran ebenfalls zu **33** führt. Auf diesem Wege war jedoch diese Verbindung nicht rein darstellbar, weil bei der Sublimation bei 100 °C/0,002 mbar gebildetes Triphenylboroxin nicht vollständig abgetrennt werden konnte. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Silylcarbonsäureamiden liegt darin, daß die Reaktion mit Halogenboranen quantitativ zu den gewünschten Amidoboranen verläuft.

Imidhalogenide aus der Umsetzung von *N*-Arylcarbonamiden mit Halogenboranen sowie Derivate

Verwendet man dagegen nichtsilylierte Carbonsäureamide, so können in vielen Fällen nur die entsprechenden Imidhalogenide in reiner Form isoliert werden:



35 — 43

35: $R = 2,4(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $X = \text{Br}$;

36: $R = 2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $X = \text{Br}$;

37: $R = 2,4,5(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, $X = \text{Br}$;

38: $R = 2,5(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5$, $X = \text{Br}$;

39: $R = 2,5(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $X = \text{Cl}$;

40: $R = 2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $X = \text{Cl}$;

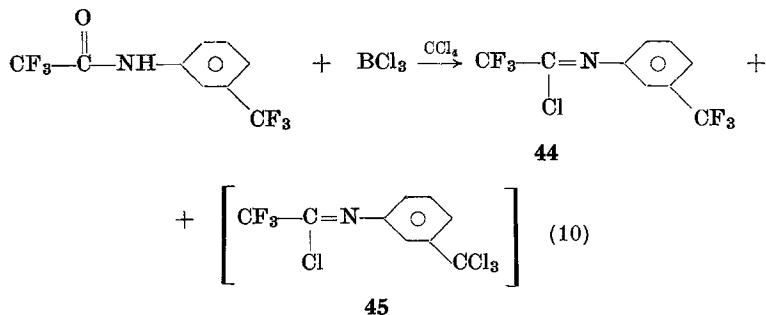
41: $R = 2,4(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $X = \text{Cl}$;

42: $R = 2,4,5(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, $X = \text{Cl}$;

43: $R = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $X = \text{Br}$.

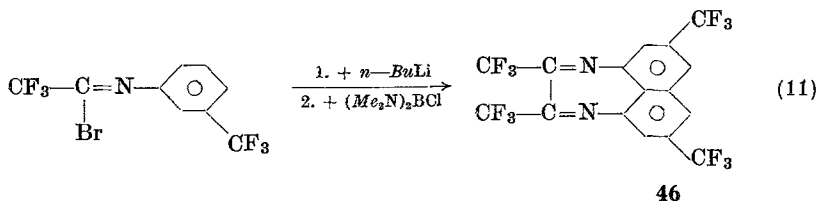
Wohl entstehen meist auch dimere Amidoborane, diese lassen sich jedoch vom beigemengten *N*-substituierten Säureamid nicht trennen bzw. zersetzen sich beim Versuch der Sublimation.

Es zeigt sich, daß bei der Reaktion (10) als Nebenprodukt, offenbar unter Mitwirkung des Lösungsmittels, auch **45** gebildet wird.

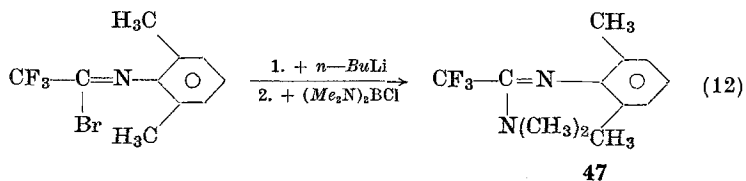


Die (CN)-Valenzbanden der Imidhalogenide **35**—**45** liegen zwischen 1695 und 1710 cm^{-1} .

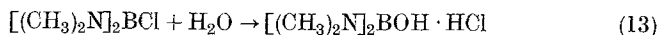
Diese als Nebenprodukte anfallenden Imidhalogenide scheinen interessant als Ausgangsprodukte zu Carbiminoboranen. Führt man aber die Metallierung nach *Gilman*^{12,13} und *Wittig*¹⁴ durch und setzt anschließend mit einem Halogendiorganylboran um, so erhält man, als einzig isolierbares Produkt, beispielsweise nach Reaktion (11) Verb. **46**.



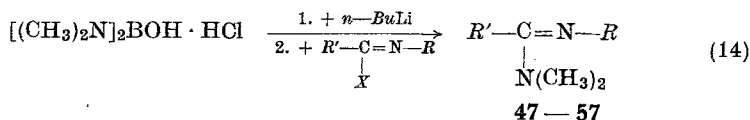
Im Falle von $\text{C}_6\text{H}_3-2,6(\text{CH}_3)_2$ führte die Reaktion (12) zu dem entsprechenden, durch eine Dimethylaminogruppe substituierten Imin **47**.



Der letztgenannte Verbindungstyp wurde auch bei der Hydrolyse von Chlor-bis(dimethylamino)boran nach



und anschließender Umsetzung mit *n*-BuLi und dem entsprechenden Imidhalogenid nach



47: $\text{R} = 2,6(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R}' = \text{CF}_3$;

48: $\text{R} = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}' = \text{CF}_3$;

49: $\text{R} = 2,5(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R}' = \text{CF}_3$;

50: $\text{R} = 3\text{-CCl}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}' = \text{CF}_3$;

51: $\text{R} = 2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}' = \text{CF}_3$;

52: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CF}_3$;

53: $\text{R} = 2\text{-F-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}' = \text{CF}_3$;

54: $\text{R} = 2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}' = \text{CF}_3$;

55: $\text{R} = 2,4,6(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{R}' = \text{CF}_3$;

56: $\text{R} = 2,4(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R}' = \text{CF}_3$;

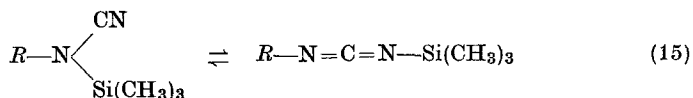
57: $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$, $\text{R}' = \text{CHCl}_2$.

erhalten. Die Ausbeuten liegen typisch bei 90 %.

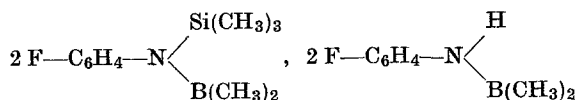
Die Amide **47** bis **57** werden in Ausbeuten um 90% erhalten und zeigen $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden zwischen 1650 und 1660 cm^{-1} .

Zur Reaktion von Silylcarbodiimiden mit Halogenboranen

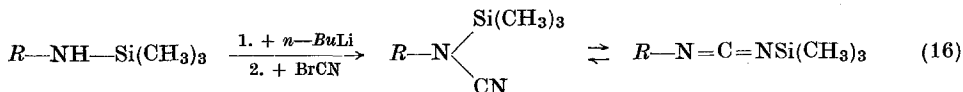
Ähnlich wie die Silylamide in Form eines Gleichgewichts zwischen N- und O-gebundenen Trimethylsilylgruppen vorliegen, wurde auch zwischen Organyltrimethylsilylcarbodiimiden und Organyltrimethylsilylcyanamiden¹⁵ ein Gleichgewicht festgestellt:



Versuche, durch Umsetzung solcher Verbindungen mit Halogendiorganylboranen zu boranalogen Verbindungen zu gelangen, schlugen jedoch fehl. Die erhaltenen Produkte waren hochviskos und nicht flüchtig. Im Falle von $R = 2\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4$ gelang es, einen geringen Anteil des Rohproduktes zu destillieren. Massenspektrometrisch wurden dabei die Verbindungen



und *o*-Fluoranilin nachgewiesen. Dies deutet auf die Abspaltung der CN-Gruppe hin. Die für die Umsetzungen nötigen Organyltrimethylsilylcarbodiimide wurden durch Lithiierung silylierten Amine und anschließende Umsetzung mit Bromcyan nach Reaktion (16) dargestellt.



58 — 61

58: $R = 3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4$;

60: $R = 2,4,6(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$;

59: $R = 2,6(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$;

61: $R = 2\text{-F-C}_6\text{H}_4$.

In den Verbindungen **58—61** zeigen die IR-Spektren die $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung jeweils bei 2180 cm^{-1} .

Dank

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

Experimenteller Teil

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

Bei den Reaktionen zur Darstellung von monomeren oder dimeren Amidoboranen wurde das Molverhältnis zwischen Silylcarbonsäureamid bzw. nichtsilyliertem N-substituierten Carbonsäureamid und Halogenboran bzw. Halogenorganylboran zu 1:1 gewählt, ebenso für die Umsetzungen, die als Hauptprodukte N-substituierte Imidhalogenide oder Derivate von 4,8-Diaza-1,5-dibora-2,6,9-trioxabicyclo[3,3,1]nonadien ergaben.

Darstellung von 1—19

0,05 mol des silylierten Carbonsäureamids wurden in 100 ml *n*-Hexan vorgelegt und im Laufe einer halben Stunde 0,05 mol des Halogendiorganylborans, gelöst in 50 ml *n*-Hexan, zugetropft und dann 6 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Die dabei als Flüssigkeiten anfallenden Rohprodukte wurden destilliert, die Feststoffe zur weiteren Reinigung sublimiert. Die Ausbeuten liegen durchwegs zwischen 80 und 90 %.

Darstellung von 20—23

0,5 mol des N-substituierten Carbonsäureamids wurden zusammen mit 1 mol Triäthylamin in 2 Liter CH_2Cl_2 , CCl_4 oder C_6H_6 vorgelegt und 0,5 mol Chlortrimethylsilan zugetropft und 5 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde von ausgefallenem Triäthylammoniumchlorid abfiltriert, das Lösungsmittel und überschüssiges Triäthylamin am Rotationsverdampfer abgezogen und die erhaltenen flüssigen Produkte im Wasserstrahlpumpenvakuum destilliert, wobei Ausbeuten um 90 % erhalten werden.

Darstellung von 24—34, M und N

0,1 mol des N-substituierten Silylcarbonsäureamids wurden in 300 ml CCl_4 vorgelegt und bei Raumtemp. mit den angegebenen Trihalogenboranen bzw. Dihalogenorganylboranen im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, 12 h am Rückfluß erhitzt und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Anschließend wurden die meist als Nebenprodukte anfallenden Imidhalogenide am Hochvakuum in eine Kühlfalle gezogen und destilliert. Der verbleibende Absaugrückstand wurde durch Umkristallisieren aus CCl_4 , im Falle von **M**, **N** und **32—34** auch durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt. Die Ausbeuten liegen zwischen 85 und 90 %.

Darstellung von 35—45

0,1 mol des N-substituierten Carbonsäureamids wurden in 300 ml CCl_4 vorgelegt und mit 0,1 mol des Trihalogenborans umgesetzt, 12 h am Rückfluß gekocht und am Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft. Die entstandenen Imidhalogenide wurden am Hochvakuum in eine Kühlfalle gezogen und anschließend destilliert. **45** wurde als Nebenprodukt bei der

Tabelle 5. Präparative Daten der Verbindungen 1—31, M, N und 32—34 und NMR-spektroskopische Daten (¹H, ¹¹B, ¹⁹F) der Amidoborane 1—8, 10—19, der Silylcarbonsäureamide 20—23, der dimeren Amidoborane 24—31 und der Derivate von 4,8-Diaza-1,5-dibora-2,6,9-trioxabicyclo-[3,3,1]nonadien M, N und 32—34

Verb. Summenformel, Mol.-Gew.	Sdp. oder Subl. P., °C/mmbar	Schmp., °C	¹ H-NMR, δ (ppm)	¹⁹ F-NMR, δ (ppm)	¹¹ B-NMR, δ (ppm)	
1 C ₁₃ H ₁₆ BF ₆ N ₃ O 354,8	120—123/0,002		I C ₆ H ₄ II B[N(CH ₃) ₂] ₂ Int. a: b = 20:1 Int. I: II = 1:3	—	27,7	
2 C ₁₄ H ₂₁ BF ₆ N ₃ O 314,8	135/0,002		I C ₆ H ₃ II <i>o</i> -CH ₃ III <i>p</i> -CH ₃ IV B[N(CH ₃) ₂] ₂ Int. a: b: c = 1:25:1 Int. I: II: III: IV = 1:1:1:4	6,60 bis 7,10 (br) 2,09 (s) 2,28 (s) 2,35 (s) a 2,58 (s) b 2,70 (s) c	— 73,5 (s) —	28,1
3 C ₁₃ H ₁₉ BF ₆ N ₃ O 300,8	121/0,002		I C ₆ H ₄ II <i>o</i> -CH ₃ Int. a: b: c = 1:8:1	6,70 bis 7,28 (br) 2,08 (s) a 2,13 (s) b 2,22 (s) c	— 73,5 (s)	27,7
4 C ₂₁ H ₁₄ BF ₆ NO 420,8	118/0,002		III B[N(CH ₃) ₂] ₂ Int. a: b: c = 6:40:1 Int. I: II: III = 4:3:12	2,33 (s) a 2,56 (s) b 2,68 (s) c	CF ₃ CO <i>m</i> -CF ₃	43,3 — 63,6 (s)
5 C ₂₁ H ₁₇ BF ₆ NO 366,8	130/0,002 Subl. P.	62	—	7,13 bis 7,98 (br)	— 72,9 (s)	52,2

6	$C_{22}H_{19}BF_3NO$ 380,8	130/0,002 Subl. P.	77	I C_6H_5 und B(C_6H_5) ₂ II <i>o</i> - CH_3 III <i>p</i> - CH_3 Int. I:II:III = 13:3:3	6,69 bis 8,04 (br) 2,19 (s) 2,31 (s)	—	46,5
7	$C_{17}H_{15}BF_6N_2O$ 387,8	85/0,002		I C_6H_4 und B— C_6H_5 II B—N(CH_3) ₂ Int. a.:b = 1:2 Int. I:II = 3:2	6,68 bis 7,50 (br) 2,55 (s) a 2,85 (s) b	CF_3CO <i>m</i> - CF_3	31,3 —74,0 (s) —63,2 (s)
8	$C_{17}H_{18}BF_3N_2O$ 333,8	100—105/0,002		I C_6H_4 und B— C_6H_5 II <i>o</i> - CH_3 III B—N(CH_3) ₂ Int. a.:b = 2:3 Int. I:II:III = 3:1:2	6,72 bis 7,29 (br) 1,38 (s) 2,48 (s) a 2,81 (s) b	—74,1 (s)	30,4
9	$C_{18}H_{30}BF_3N_2O$ 347,8	60/0,002 Subl. P.	57	—	—	—	—
10	$C_{16}H_{18}BFN_2O$ 283,8	100/0,002		I C_6H_4 und B— C_6H_5 II N(CH_3) ₂ Int. a.:b = 5:1 Int. (a + b):c = 4:3 III CH_3 —C	6,83 bis 7,35 (br) 2,95 (s) a 2,92 (s) b 2,66 (s) c 2,08 (s) a 2,03 (s) b 1,78 (s) c 1,74 (s) d	—	33,0
				Int. a.:b = 5:1 Int. c:d = 3:2 Int. (a + b):(c + d) = 4:3 Int. I:II:III = 3:2:1			

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Verb. Summenformel, Mol.-Gew.	Sdp. oder Subl. P., °C/mbar	Schmp., °C	¹ H-NMR, δ (ppm)	¹⁹ F-NMR, δ (ppm)	¹¹ B-NMR, δ (ppm)
11 C ₁₂ H ₁₉ BFN ₃ O 250,8	105/0,002		I C ₆ H ₄	—	27,9 a 21,1 b Int. a.: b = 1:1
			II B[N(CH ₃) ₂] ₂		
			Int. b.: c = 1:2		
			Int. a.: (b + c) = 1:3		
12 C ₁₂ H ₁₉ BFN ₃ O 250,8	90/0,002 Subl. P.	48—53	III CH ₃ —C	—	27,3
			Int. a.: b = 4:1		
			Int. (a + b): c = 1:3		
			Int. I:II:III = 4:12:3		
12 C ₁₂ H ₁₉ BFN ₃ O 250,8	90/0,002 Subl. P.	48—53	I C ₆ H ₄	—	27,3
			II B[N(CH ₃) ₂] ₂		
			Int. a.: b: c: d = 1:1:2:2		
			III CH ₃ —C		
12 C ₁₂ H ₁₉ BFN ₃ O 250,8	90/0,002 Subl. P.	48—53	Int. a.: b: c = 1:4:1	—	27,3
			Int. I:II:III = 4:12:3		
			Int. a.: b: c = 1:4:1		
			Int. I:II:III = 4:12:3		

13 C ₁₂ H ₁₉ BFN ₃ O 250,8	120/0,002	I C ₆ H ₄ II B[N(CH ₃) ₂] ₂	6,41 bis 7,41 (br) 2,96 (s) a 2,65 (s) b 2,58 (s) c 2,54 (s) d	—	27,5 a 21,4 b Int. a: b = 1:1
14 C ₁₁ H ₁₀ BNOF ₆ 296,8	100/15	III CH ₃ -C Int. a.: b = 4:1 Int. (a + b): c = 1:1 Int. I:II:III = 4:12:3	2,05 (s) a 1,97 (s) b 1,79 (s) c	CF ₃ CO <i>m</i> -CF ₃ Int. a.: b = 1:1	57,3 — 74,5 (s) a — 63,7 (s) b
15 C ₂₀ H ₁₇ BFNO 316,8	120/0,002 Subl. P.	I C ₆ H ₄ B(C ₆ H ₅) ₂ II CH ₃ -C Int. a.: b = 100:1 Int. I:II = 2:3	7,21 bis 7,73 (br) 0,35 (s) a — 0,17 (s) b	—	8,0
16 C ₂₀ H ₁₇ BFNO 316,8	120/0,002 Subl. P.	I C ₆ H ₄ und B(C ₆ H ₅) ₂ II CH ₃ -C Int. a.: b: c: d = 1:4:1:1 Int. I:II = 14:3	6,94 bis 7,63 (br) 2,03 (s) a 2,10 (s) b 2,17 (s) c 2,23 (s) d	—	9,5 a 44,0 b Int. a.: b = 2:1
	85—90	I C ₆ H ₄ und B(C ₆ H ₅) ₂ II CH ₃ -C Int. a.: b: c = 2:20:1 Int. I:II = 14:3	6,97 bis 8,05 (br) 2,16 (s) a 2,10 (s) b 2,07 (s) c	—	

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Verb. Summenformel, Mol.-Gew.	Sdp. oder Subl. P., °C/mbar	Schmp., °C	¹ H-NMR, δ(ppm)	¹⁹ F-NMR, δ(ppm)	¹³ C-NMR, δ(ppm)	
17 C ₁₁ H ₁₃ BF ₃ NO 242,8	77—79/15		I C ₆ H ₃ II <i>o</i> - und <i>p</i> -CH ₃ Int. a.: b = 1:1 Int. c.: d = 1:1 III B(CH ₃) ₂ Int. a.: b = 1:1 Int. I.: II.: III = 1:2:2	6,80 bis 7,13 (br) 2,09 (s) a 2,18 (s) b 2,26 (s) c 2,31 (s) d 0,28 (s) a 0,61 (s) b	— 74,3 (s)	58,8 a 11,6 b Int. a.: b = 20:1
18 C ₁₁ H ₁₃ BF ₃ NO 242,8	77—79/0,002		I C ₆ H ₄ II <i>o</i> -CH ₃ Int. a.: b = 1:1 Int. I.: II.: III = 4:3:6	6,98 bis 7,33 (br) 2,13 (s) a 2,20 (s) b	— 74,4 (s)	58,8 a 9,5 b Int. a.: b = 20:1
19 C ₁₃ H ₁₇ BF ₃ NO 270,8	100/0,002 Subl. P.	64—70	I C ₆ H ₂ II <i>o</i> -, <i>m</i> - und <i>p</i> -CH ₃ Int. a.: b = 2:1 III B(CH ₃) ₂	7,05 bis 7,32 (br) 2,18 (s) a 2,24 (s) b 0,28 (s) a — 0,25 (s) b	—	54,0 a 7,0 b Int. a.: b = 1:1


20 C ₁₂ H ₁₃ F ₆ NOSi 329,1	102/14	I C ₆ H ₄ II Si(CH ₃) ₃ Int. I:II = 4:9	7,22 bis 7,97 (br) 0,11 (s)	 CF ₃ -C <i>m</i> -CF ₃	— —73,9 (s) —63,3 (s) a —63,4 (s) b
21 C ₁₃ H ₁₆ NOF ₃ Si 275,1	88—89/14	I C ₆ H ₄ II <i>o</i> -CH ₃ Int. a:b = 1:8	6,83 bis 7,25 (br) 2,22 (s) a 2,13 (s) b	—74,1 (s) a —70,1 (s) b Int. a:b = 8:1	—
22 C ₁₃ H ₁₈ F ₃ NOSi 289,1	112—115/14	III Si(CH ₃) ₃ Int. a:b = 1:8 Int. I:II:III = 4:3:9	0,20 (s) a 0,10 (s) b	—74,0 (s) a —70,1 (s) b Int. a:b = 3:1	—
23 C ₁₄ H ₂₀ F ₃ NOSi 303,1	108—112/14	I C ₆ H ₂ II <i>o</i> -CH ₃ III <i>m</i> - und <i>p</i> -CH ₃ IV Si(CH ₃) ₃ Int. a:b = 1:3 Int. I:II:III:IV = 1:1:1:3	6,69 bis 7,17 (br) 2,08 (s) 2,18 (s) 0,20 (s) a 0,03 (s) b	—74,1 (s) a —70,0 (s) b Int. a:b = 6:1	—

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Verb. Summenformel, Mol.-Gew.	Sdp. oder Subl. P., °C/mbar	Schmp., °C	¹ H-NMR, δ (ppm)	¹⁹ F-NMR, δ (ppm)	¹¹ B-NMR, δ (ppm)
24 C ₁₆ H ₁₂ B ₂ Cl ₆ N ₂ O ₂ 569,6	130 (Zers.)	230	—	—	5,9
25 C ₁₆ H ₁₆ B ₂ F ₄ N ₂ O ₂ 365,6	120 (Zers.)	109—114 (Zers.)	—	BF ₂	1,1
26 C ₁₆ H ₁₄ B ₂ Cl ₂ F ₄ N ₂ O ₂ 434,6	90 (Zers.)	82—87	—	—	0,4
27 C ₃₂ H ₂₈ B ₂ Br ₂ F ₆ N ₂ O ₂ 767,4	110 (Zers.)	82—85	I C ₆ H ₂ II o-CH ₃	—	5,9 a 31,9 b Int. a:b = 1:4
			6,95 bis 7,63 (br) 2,20 (s) a 2,29 (s) b 2,31 (s) c		
			Int. a:b:c = 10:1:1 Int. I:II = 1:2		
28 C ₂₈ H ₂₂ B ₂ Cl ₄ Br ₂ N ₂ O ₂ 741,8	100 (Zers.)	74—78	—	—	5,5
29 C ₁₆ H ₁₂ B ₂ Cl ₄ F ₄ N ₂ O ₂ 503,6	100 (Zers.)	62—63	—	—	1,1

30 $C_{26}H_{20}B_2Cl_4N_2O_2$ 555,6	160 (Zers.)	105—110 (Zers.)	C_6H_5	7,08 bis 7,72 (br)	—	2,8
31 $C_{16}H_{16}B_2Cl_4N_2O_2$ 431,6	140 (Zers.)	130—143 (Zers.)	—	—	—	6,5
M $C_{20}H_{18}B_2Cl_2F_6N_2O_3$ 540,6	160	170	—	—	—70,4 (s)	5,5
N $C_{22}H_{22}B_2Cl_2F_6N_2O_3$ 568,2	160	180	—	—	—70,3 (s)	6,3
32 $C_{16}H_{10}B_2Cl_2F_6N_2O_3$ 484,6	130	156—159	C_6H_5	7,28 bis 7,70 (br)	—66,3 (s)	6,1
33 $C_{16}H_{10}B_2F_8N_2O_3$ 451,6	110	78	C_6H_5	7,25 bis 7,70 (br)	B—F	2,3
34 $C_{16}H_{10}B_2Br_2F_6N_2O_3$ 573,4	130 (Zers.)	130 (Zers.)	C_6H_5	7,22 bis 7,80 (br)	—	3,8

Tabelle 6. Präparative Daten der Verbindungen 35—61 und NMR-spektroskopische Daten (^1H , ^{19}F) der Iminhalogenide 35—45 und der Verbindungen 46—56 und 59—61

Verb. Summenformel, Mol.-Gew.	Sdp., °C/mmbar	^1H -NMR, δ (ppm)	^{19}F -NMR, δ (ppm)	
35 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrF}_3\text{N}$ 279,9	99/14	I C_6H_3 II <i>o</i> - CH_3 III <i>p</i> - CH_3 Int. I:II:III = 1:1:1	6,68 bis 7,12 (br) 2,12 (s) 2,31 (s)	—70,8 (s)
36 $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrF}_3\text{N}$ 265,9	85/14	I C_6H_4 II <i>o</i> - CH_3 Int. I:II = 4:3	6,73 bis 7,33 (br) 2,13 (s)	—70,9 (s)
37 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrF}_3\text{N}$ 293,9	117/14	I C_6H_2 II <i>o</i> - CH_3 III <i>m</i> - und <i>p</i> - CH_3 Int. I:II:III = 2:3:6	6,67 bis 6,94 (br) 2,06 (s) 2,18 (s)	—70,7 (s)
38 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrF}_3\text{N}$ 279,9	97/16	I C_6H_3 II <i>o</i> - CH_3 III <i>m</i> - CH_3 Int. I:II:III = 1:1:1	6,54 bis 7,17 (br) 2,20 (s) 2,29 (s)	—70,8 (s)
39 $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ClF}_3\text{N}$ 235,5	100/14	I C_6H_3 II <i>o</i> - CH_3 III <i>m</i> - CH_3 Int. I:II:III = 1:1:1	6,63 bis 7,20 (br) 2,11 (s) 2,30 (s)	—72,0 (s)
40 $\text{C}_9\text{H}_7\text{ClF}_3\text{N}$ 221,5	70/14	I C_6H_4 II <i>o</i> - CH_3 Int. I:II = 4:3	6,68 bis 7,22 (br) 2,12 (s)	—72,0 (s)

41 C ₁₀ H ₉ ClF ₃ N 235,5	70/14	I C ₆ H ₃ II <i>o</i> -CH ₃ III <i>p</i> -CH ₃ Int. I:II:III = 1:1:1	6,61 bis 7,08 (br) 2,14 (s) 2,29 (s)	—71,9 (s)	
42 C ₁₁ H ₁₁ ClF ₃ N 249,5	102/14	I C ₆ H ₃ II <i>o</i> -CH ₃ III <i>p</i> - und <i>m</i> -CH ₃ Int. I:II:III = 2:3:6	6,77 bis 7,01 (br) 2,12 (s) 2,23 (s)	—71,8 (s)	
43 C ₉ H ₄ BrF ₆ N 319,9	89/14	C ₆ H ₄	7,05 bis 7,67 (br)	CF ₃ CO <i>m</i> -CF ₃	—71,3 (s) —63,4 (s)
44 C ₉ H ₄ ClF ₆ N 275,5	73—74/14	C ₆ H ₄	7,12 bis 7,68 (br)	CF ₃ CO <i>m</i> -CF ₃	—72,3 (s) —63,6 (s)
45 C ₉ H ₄ Cl ₄ F ₃ N 325	120—125/14	C ₆ H ₄	7,03 bis 8,01 (br)	—	
46 C ₁₈ H ₈ N ₂ F ₁₂ 480	125/0,002	C ₆ H ₄	6,52 bis 7,67 (br)	CF ₃ CN <i>m</i> -CF ₃ Int. a:b = 1:1	—68,5 (s) a —63,9 (s) b
47 C ₁₂ H ₁₅ F ₃ N ₂ 244	49/0,002	I C ₆ H ₃ II <i>o</i> -CH ₃ III N(CH ₃) ₂ Int. I:II:III = 1:2:2	6,56 bis 7,08 (br) 2,03 (s) 2,90 (q)	—65,1 (s)	
48 C ₁₁ H ₁₀ F ₆ N ₂ C ₁₁ H ₁₀ F ₆ N ₂ 284	65/0,002	C ₆ H ₄	6,88 bis 7,60 (br)	—	

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Verb. Summenformel, Mol.-Gew.	Sdp., °C/mbar	¹ H-NMR, δ (ppm)	¹⁹ F-NMR, δ (ppm)
49 C ₁₂ H ₁₅ F ₃ N ₂ 244	59/0,002	I C ₆ H ₃ II <i>o</i> -CH ₃ III <i>m</i> -CH ₃ IV N(CH ₃) ₂ Int. I:II:III:IV = 1:1:1:2	— 62,9 (s)
50 C ₁₁ H ₁₀ Cl ₃ F ₃ N ₂ 333,5	105/0,002	I C ₆ H ₄ II N(CH ₃) ₂ Int. I:II = 4:6	— 61,0 (s)
51 C ₁₁ H ₁₀ F ₆ N ₂ 284	56/0,002	I C ₆ H ₄ III N(CH ₃) ₂ Int. I:II = 4:6	— 61,0 (s) a — 62,4 (s) b Int. a:b = 1:1
52 C ₁₀ H ₁₁ F ₃ N ₂ 216	58/0,002	I C ₆ H ₅ III N(CH ₃) ₂ Int. I:II = 5:6	— 61,5 (s)
53 C ₁₀ H ₁₀ F ₄ N ₂ 234	68—70/0,002	I C ₆ H ₄ II N(CH ₃) ₂ Int. I:II = 2:3	—
54 C ₁₁ H ₁₃ F ₃ N ₂ 230	45/0,002	I C ₆ H ₄ II <i>o</i> -CH ₃ III N(CH ₃) ₂ Int. I:II:III = 4:3:6	—
55 C ₁₃ H ₁₇ F ₃ N ₂ 258	54—58/0,002	I C ₆ H ₂ II <i>o</i> -CH ₃ III <i>p</i> -CH ₃ IV N(CH ₃) ₂ Int. I:II:III:IV = 2:6:3:6	— 62,6 (s)

56 C ₁₂ H ₁₅ F ₃ N ₂ 244	53—57/0,002	I C ₆ H ₃ II <i>o</i> -CH ₃ III <i>p</i> -CH ₃ IV N(CH ₃) ₂ Int. I:II:III:IV = 1:1:1:2	6,32 bis 6,98 (br) 2,04 (s) 2,25 (s) 2,86 (q)	— 62,6 (s)
57 C ₁₀ H ₇ Cl ₂ F ₅ N ₂ 321	50/0,002 (Schmp., 54 °C)	—	—	—
58 C ₁₁ H ₁₃ F ₃ N ₂ Si 258,1	75—77/0,002 gelbes Öl	—	—	—
59 C ₁₁ H ₁₃ F ₃ N ₂ Si 258,1	75—77/0,002 gelbes Öl	I Si(CH ₃) ₃ Int. a.:b = 1:2 II <i>o</i> -CH ₃ Int. a.:b = 1:2 III C ₆ H ₃ Int. I:II:III = 3:2:1	0,15 (s) a 0,30 (s) b 2,15 (s) a 2,55 (s) b 6,75 bis 7,15 (br)	—
60 C ₁₃ H ₂₀ N ₂ Si 232,1	85—88/0,002 orange-farbiges Öl	I Si(CH ₃) ₃ Int. a.:b = 1:10 II <i>o</i> -CH ₃ III <i>p</i> -CH ₃ IV C ₆ H ₂ Int. I:II:III:IV = 9:6:3:2	0,11 (s) a 0,23 (s) b 2,25 (s) 2,18 (s) 6,48 bis 6,80 (br)	—
61 C ₁₀ H ₁₃ FN ₂ Si 208,1	72—74/0,002 orange-farbiges Öl	I Si(CH ₃) ₃ Int. a.:b = 1:10 II C ₆ H ₄ Int. I:II = 9:4	0,08 (s) a 0,23 (s) b 6,65 bis 7,15 (br)	—

Darstellung von **44** erhalten. Die Absaugrückstände setzten sich vorwiegend aus Säureamid und wenig dimerem Amidoboran zusammen. Eine Reindarstellung dieser dimeren Amidoborane war trotz wiederholter Umkristallisation aus CCl_4 nicht möglich. Als Ausbeuten werden 10 bis 20 % bezogen auf das eingesetzte Carbonsäureamid erhalten.

Darstellung von **46**

20 g (0,0625 mol) des Imidhalogenids wurden in 200 ml Ether bei -30°C vorgelegt und 0,0625 mol *n*-BuLi, gelöst in *n*-Hexan, zutropft. Nach 0,5 h Rühren wurden noch 0,0625 mol Chlor-bis(dimethylamino)boran zugesetzt. Nach Auftauen auf Raumtemp. wurde noch 6 h nachgerührt und der Ether abgesaugt. Es verblieb ein viskoses Öl, aus dem **46** durch Destillation erhalten wurde.

Darstellung von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BOH} \cdot \text{HCl}$

1 mol $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ wurde in 2000 mol CH_2Cl_2 vorgelegt und 1 mol H_2O langsam unter guter Kühlung zutropft und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels wurde das Hydrochlorid des Bis(dimethylamino)hydroxyborans erhalten.

Darstellung von **47—57**

0,05 mol $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BOH} \cdot \text{HCl}$, suspendiert in 150 ml *n*-Hexan, wurden bei Raumtemp. mit 0,05 mol *n*-BuLi, gelöst in *n*-Hexan, versetzt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde 2 h weitergerührt und dann mit 0,05 mol des Imidhalogenids versetzt. Anschließend wurde 3 h am Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und die erhaltenen flüssigen Produkte destilliert. Ausb. um 90 %.

47 wurde auch erhalten, wenn man 0,05 mol des Imidhalogenids, gelöst in 200 ml *n*-Hexan, bei -60°C mit 0,05 mol *n*-BuLi, gelöst in 50 ml *n*-Hexan, umsetzt und anschließend noch $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ zutropft. Nach dem Auftauen auf Raumtemp. wurde schließlich noch 3 h am Rückfluß gekocht, die Lösung abgekühlt, am Rotationsverdampfer eingeengt und schließlich durch Destillation **47** erhalten.

Darstellung von **58—61**

1 mol des Silylamins wurde, gelöst in 500 ml Petrolether, vorgelegt und 1 mol *n*-BuLi, gelöst in 650 ml *n*-Hexan, zutropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde 3 h am Rückfluß gekocht, dann abgekühlt und schließlich unter Eiskühlung 1 mol Bromcyan, gelöst in 500 ml absolutem Diethylether, zutropft. Anschließend wurde noch 4 h am Rotationsverdampfer abgesaugt und das Produkt am Hochvakuum in eine Kühlfalle gezogen. Der Kühlfalleninhalt wurde anschließend destilliert. Die Ausbeuten liegen zwischen 50 und 75 %.

Die Umsetzung der Carbodiimide mit Boranderivaten

0,05 mol eines Carbodiimids (**58—61**) wurden in 200 ml Petrolether gelöst und die Lösung von 0,05 mol $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ bzw. 0,05 mol $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ zutropft. Die Reaktion war exotherm. Die erhaltenen Substanzen waren sehr viskose Öle, die sich beim Destillationsversuch zersetzten. So wurde beispielsweise bei der Umsetzung von **61** mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ aus dem Rohprodukt der Umsetzung bei etwa $60-70^\circ\text{C}$ im Hochvakuum eine geringe Menge ($\sim 10\%$)

Tabelle 7. *Massenspektrometrische Fragmentierung ausgewählter Verbindungen (70 eV)*. Nach Angabe von *m/e*-Werten wird die Intensität (%) und anschließend das [Fragment][⊕] angegeben. Die für die Fragmente ausgewählte Schreibweise verdeutlicht die Abspaltung einzelner Gruppen, nicht aber die Struktur des Ions

1. *Amidoborane*

- 2 315/40 *M*; 271/35 *M*-N(CH₃)₂; 246/35 *M*-CF₃; 217/35
CF₃CONH[C₆H₃(CH₃)₂]; 148/35 CONH[C₆H₃(CH₃)₂]; 133/15
CONH[C₆H₃CH₃]; 105/25 [C₆H₃(CH₃)₂]; 99/100 B[N(CH₃)₂]₂; 77/30
C₆H₅; 69/30 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 3 301/5 *M*; 257/15 *M*-N(CH₃)₂; 203/100 CF₃CONH[C₆H₄CH₃]; 134/100
CONH[C₆H₄CH₃]; 91/70 [C₆H₄CH₃]; 77/60 C₆H₅; 69/50 CF₃ und weitere
Bruchstücke.
- 4 344/5 *M*-C₆H₅; 257/100 CF₃CONH[C₆H₄CF₃]; 188/80 CONH[C₆H₄CF₃];
145/75 [C₆H₄CF₃]; 77/30 C₆H₅; 69/40 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 5 367/15 *M*; 290/20 *M*-C₆H₅; 203/95 CF₃CONH[C₆H₄CH₃]; 184/45
CF₂CONH[C₆H₄CH₃]; 165/20 B(C₆H₅)₂; 134/100 CONH[C₆H₄CH₃];
91/65 [C₆H₄CH₃]; 77/70 C₆H₅; 69/70 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 6 381/10 *M*; 380/10 *M*-H; 346/15 *M*-F-CF₃; 312/5 *M*-CF₃; 303/20 *M*-C₆H₅-H;
217/80 CF₃CONH[C₆H₃(CH₃)₂]; 202/10 CF₃CONH[C₆H₃CH₃]; 198/10
CF₂CONH[C₆H₃(CH₃)₂]; 165/60 B(C₆H₅)₂; 148/100 CONH[C₆H₃(CH₃)₂];
105/30 [C₆H₃(CH₃)₂]; 77/50 C₆H₅; 69/20 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 17 257/15 *M*; 242/5 *M*-CH₃; 217/100 CF₃CONH[C₆H₃(CH₃)₂]; 202/15
CF₃CONH[C₆H₃CH₃]; 198/15 CF₂CONH[C₆H₃(CH₃)₂]; 148/100
CONH[C₆H₃(CH₃)₂]; 133/25 CONH[C₆H₃CH₃]; 120/70 CONHC₆H₃;
105/45 [C₆H₃(CH₃)₂]; 77/55 C₆H₅; 69/40 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 19 271/10 *M*; 256/15 *M*-CH₃; 231/100 CF₃CONH[C₆H₂(CH₃)₃]; 216/40
CF₃CONH[C₆H₂(CH₃)₂]; 212/15 CF₂CONH[C₆H₂(CH₃)₃]; 162/95
CONH[C₆H₂(CH₃)₃]; 147/45 CONH[C₆H₂(CH₃)₂]; 119/50 [C₆H₂(CH₃)₃];
77/40 C₆H₅; 69/45 CF₃ und weitere Bruchstücke.

2. *Derivate von 4,8-Diaza-1,5-dibora-2,6,9-trioxabicyclo[3,3,1]nonadien*

- 32 482/20 *M*; 294/80 *M*-CF₃CONC₆H₅; 189/100 CF₃CONHC₆H₅; 120/75
C₆H₅NHCO; 77/70 C₆H₅; 69/35 CF₃.
- 33 452/30 *M*; 264/100 *M*-CF₃CONC₆H₅; 189/75 CF₃CONHC₆H₅.

3. *Silylamide*

- 20 329/25 *M*; 314/15 *M*-CH₃; 310/5 *M*-F; 295/2 *M*-(CH₃-F); 260 *M*-CF₃;
256/70 *M*-Si(CH₃)₃; 187/60 *M*-CF₃-Si(CH₃)₃; 76/100 C₆H₄; 69/30 CF₃ und
weitere Bruchstücke.
- 21 275/70 *M*; 260/15 *M*-CH₃; 206/35 *M*-CF₃; 202/50 *M*-Si(CH₃)₃;
187/10 *M*-CH₃-Si(CH₃)₃; 133/75 *M*-CF₃-Si(CH₃)₃; 91/50 [C₆H₄CH₃];
77/100 C₆H₅; 69/20 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 22 289/100 *M*; 274/20 *M*-CH₃; 220/40 *M*-CF₃; 216/80 *M*-Si(CH₃)₃;
147/100 *M*-CF₃-Si(CH₃)₃; 132/20 *M*-CF₃-Si(CH₃)₃-CH₃; 77/60 C₆H₅; 69/20
CF₃ und weitere Bruchstücke.

Tabelle 7 (Fortsetzung)

- 23** 303/40 *M*; 288/10 *M*-CH₃; 234/95 *M*-CF₃; 161/100 *M*-CF₃-Si(CH₃)₃; 146/75 *M*-CF₃-Si(CH₃)₃, -CH₃; 77/40 C₆H₅; 69/20 CF₃ und weitere Bruchstücke.

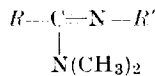
4. Imidhalogenide

- 35** 279/35 *M*; 249/5 *M*-CH₃; 200/100 *M*-Br; 181/35 *M*-Br-F; 131/55 *M*-Br-CF₃; 105/55 [C₆H₃(CH₃)₂]; 69/10 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 36** 265/20 *M*; 186/100 *M*-Br; 167/40 *M*-Br-F; 117/55 *M*-CF₃-Br; 91/85 [C₆H₄CH₃]; 69/20 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 37** 293/20 *M*; 214/100 *M*-Br; 145/60 *M*-Br-CF₃; 119/25 [C₆H₂(CH₃)₃]; 69/20 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 38** 279/20 *M*; 200/100 *M*-Br; 181/20 *M*-Br-F; 131/40 *M*-Br-CF₃; 105/70 [C₆H₃(CH₃)₂]; 69/15 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 39** 235/60 *M*; 220/10 *M*-CH₃; 200/100 *M*-Cl; 181/25 *M*-Cl-F; 131/65 *M*-Cl-CF₃; 116/25 *M*-Cl-CF₃-CH₃; 105/60 [C₆H₃(CH₃)₂] und weitere Bruchstücke.
- 40** 221/80 *M*; 202/5 *M*-F; 186/100 *M*-Cl; 167/55 *M*-Cl-F; 152/25 *M*-CF₃; 117/75 *M*-CF₃-Cl; 91/75 [C₆H₄CH₃]; 69/20 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 41** 235/100 *M*; 220/5 *M*-CH₃; 200/100 *M*-Cl; 181/45 *M*-Cl-F; 131/75 *M*-Cl-CF₃; 116/15 *M*-Cl-CF₃-CH₃; 105/60 [C₆H₃(CH₃)₂]; 69/30 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 42** 249/25 *M*; 234/15 *M*-CH₃; 214/35 *M*-Cl; 194/20 *M*-Cl-CH₃; 145/20 *M*-Cl-CF₃; 118/100 [C₆H₂(CH₃)₃]; 69/15 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 43** 319/15 *M*; 300/10 *M*-F; 250/5 *M*-CF₃; 240/100 *M*-Br; 171/10 *M*-Br-CF₃; 145/80 [C₆H₄CF₃]; 69/15 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 44** 275/60 *M*; 256/25 *M*-F; 240/80 *M*-Cl; 206/60 *M*-CF₃; 145/100 [C₆H₄CF₃]; 69/20 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 45** 223/15 *M*; 288/100 *M*-Cl; 206/15 *M*-CCl₃; 69/40 CF₃ und weitere Bruchstücke.

5. 46

- 46** 480/30 *M*; 461/15 *M*-F; 411/25 *M*-CF₃; 240/100 *M*/2; 171/10 *M*2-CF₃; 145/90 [C₆H₄CF₃]; 77/20 C₆H₅; 69/20 CF₃ und weitere Bruchstücke.

6. Amidine



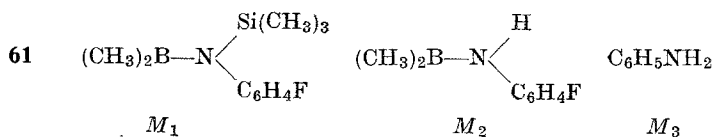
- 47** 244/100 *M*; 229/95 *M*-CH₃; 200/20 *M*-N(CH₃)₂; 175/40 *M*-CF₃; 160/20 *M*-CF₃-CH₃; 131/30 *M*-CF₃-N(CH₃)₂; 105/40 [C₆H₃(CH₃)₂]; 69/20 CF₃; 44/50 N(CH₃)₂ und weitere Bruchstücke.

Tabelle 7 (Fortsetzung)

- 48 284/100 *M*; 269/85 *M*-CH₃; 265/35 *M*-F; 240/40 *M*-N(CH₃)₂; 215/90 *M*-CF₃; 200/75 *M*-CF₃-CH₃; 145/80 [C₆H₄CF₃]; 69/30 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 49 244/100 *M*; 229/80 *M*-CH₃; 131/40 *M*-NMe₂-CF₃; 105/60 *M*-CF₃CN(NMe₂); 69/25 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 50 332/35 *M*; 317/5 *M*-CH₃; 297/100 *M*-Cl; 288/15 *M*-N(CH₃)₂; 213/35 *M*-Cl-N(CH₃)₂; 228/20 *M*-CF₃-Cl; 184/15 *M*-Cl-N(CH₃)₂-CF₃; 69/30 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 51 284/70 *M*; 269/25 *M*-CH₃; 265/15 *M*-F; 240/20 *M*-N(CH₃)₂; 215/100 *M*-CF₃; 200/35 *M*-CF₃-CH₃; 145/65 [C₆H₄CF₃]; 69/20 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 52 216/100 *M*; 215/40 *M*-H; 201/80 *M*-CH₃; 172/25 *M*-N(CH₃)₂; 147/55 *M*-CF₃; 132/60 *M*-CH₃-CF₃; 77/70 C₆H₅; 69/25 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 53 234/100 *M*; 219/70 *M*-CH₃; 215/25 *M*-F; 190/35 *M*-N(CH₃)₃; 165/60 *M*-CF₃; 150/65 *M*-CH₃-CF₃; 95/50 [C₆H₄F]; 76/40 C₆H₄; 69/45 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 54 230/100 *M*; 215/75 *M*-CH₃; 91/60 [C₆H₄CH₃]; 77/10 C₆H₅; 69/15 CF₃; 44/60 N(CH₃)₂ und weitere Bruchstücke.
- 55 258/100 *M*; 243/90 *M*-CH₃; 214/35 *M*-N(CH₃)₂; 145/50 *M*-N(CH₃)₂-CF₃; 130/45 *M*-N(CH₃)₂-CF₃-CH₃; 77/40 C₆H₅; 69/30 CF₃ und weitere Bruchstücke.
- 56 244/100 *M*; 229/80 *M*-CH₃; 200/15 *M*-N(CH₃)₂; 185/5 *M*-N(CH₃)₂-CH₃; 175/25 *M*-CF₃; 160/20 *M*-CF₃-CH₃; 131/25 *M*-CF₃-N(CH₃)₂; 105/30 [C₆H₃(CH₃)₂]; 77/35 C₆H₅; 69/15 CF₃; 44/40 N(CH₃)₂ und weitere Bruchstücke.

7. Sonstiges

- a) 59 218/60 *M*; 203/100 *M*-CH₃; 177/30 *M*-CH₃-CN; 145/15 *M*-Si(CH₃)₃; 105/55 [C₆H₃(CH₃)₃]; 77/40 C₆H₅; 73/50 Si(CH₃)₃ und weitere Bruchstücke.
- b) Das Reaktionsprodukt von **61** mit Bromdimethylboran. Sdp. 60–70 °C/10⁻³ mm.



223/20 *M*₁; 208/40 *M*₁-CH₃; 151/80 *M*₂; 136/75 *M*₂-CH₃; 111/100 *M*₃; 77/35 C₆H₅; 73/35 Si(CH₃)₃; 41/65 B(CH₃)₂ und weitere Bruchstücke.

*M*₁, *M*₂ und *M*₃ wurden auch mittels Feldionisation nachgewiesen.

einer Substanz herausdestilliert. Wie bereits erwähnt, wurden dabei massenspektrometrisch drei Produkte nachgewiesen. Ausb.: **58**: 50%, **59**: 60%, **60**: 65% und **61**: 75%.

Darstellung von Ausgangsverbindungen

Bromdimethylboran^{16,17}, Tetramethylzinn^{18,19}, Bis(dimethylamino)phenylboran²⁰, Chlordimethylaminophenylboran²¹⁻²³, Bis(dimethylamino)boran²¹⁻²³, Tris(dimethylamino)boran²²⁻²⁴, Difluorphenylboran²⁵ und Chlordiphenylboran²⁵ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Analysen

Die C, H und N-Bestimmungen wurden als Verbrennungsanalysen (Mikro-Pregl bzw. Mikro-Dumas) durchgeführt (Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen). Die erhaltenen Werte bestätigen die angegebenen Formeln.

Alle NMR-Messungen wurden in CH₂Cl₂ durchgeführt. Als Standardsubstanzen wurden TMS (intern), F₃B·O(C₂H₅)₂ (extern) und FCCl₃ (intern) verwendet. In den Tabellen der NMR-spektroskopischen Daten gibt ein positives Vorzeichen eine Verschiebung zu geringerem Feld bezogen auf den Standard an.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte bei 70 eV.

Literatur

- 1 15. Mitt.: W. Maringgele und A. Meller, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- 2 W. Gerrard und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. **1960**, 2141.
- 3 A. Meller, W. Maringgele und W. Genger, unveröffentlicht.
- 4 W. Maringgele und A. Meller, Z. anorg. allg. Chem. **433**, 94 (1977).
- 5 W. Maringgele und A. Meller, Z. Naturforsch. **31 b**, 1546 (1976).
- 6 W. Maringgele und A. Meller, Mh. Chem. **108**, 1027 (1977).
- 7 W. Maringgele und A. Meller, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- 8 W. Maringgele und A. Meller, Chem. Ber., im Druck.
- 9 A. Meller, W. Maringgele, G. Beer und H. Fetzer, Mh. Chem. **108**, 1279 (1977).
- 10 Übersicht bei O. J. Scherer, Organometal. Chem. Rev. **3**, 281 (1963).
- 11 M. Fukui, K. Itoh und Y. Ishii, J. Chem. Soc. Perkin Trans II **1972**, 1043.
- 12 R. G. Jones und H. Gilman, Organic Reactions **6**, 339 (1951).
- 13 H. Gilman, W. Laugham und A. L. Jacoby, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 106 (1939).
- 14 G. Wittig, U. Pockels und H. Dröge, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 1903 (1938).
- 15 I. Ruppert, Angew. Chem. **89**, 336 (1977).
- 16 P. A. McCusker, G. F. Hennion und E. C. Ashby, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5192 (1957).
- 17 W. Gerrard, E. F. Mooney und R. G. Ries, J. Chem. Soc. **1964**, 740.
- 18 H. Korsching, Z. Naturforsch. **1**, 219 (1946).
- 19 G. J. M. van der Kerk und I. G. A. Luijten, Org. Synth. **4**, 881 (1963).
- 20 K. Niedenzu, H. Beyer und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **1**, 738 (1962).
- 21 R. L. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson und H. Steinberg, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6242 (1960).
- 22 H. Nöth und W. Lukas, Chem. Ber. **95**, 1505 (1962).
- 23 J. Goubeau, M. Rahtz und H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 161 (1964).
- 24 W. Gerrard, M. F. Lappert und C. A. Pearce, J. Chem. Soc. (London) **1957**, 381.
- 25 H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem. **11**, 399 (1968).