

## Anwendung der Mikhailovschen Allyloborierungssequenz auf Iminoborane

Application of Mikhailov's Allyloboration Route to Iminoboranes

Peter Paetzold\*, Jutta Kiesgen,  
Christoph von Plotho und Heinrich Schwan

Institut für Anorganische Chemie der  
Technischen Hochschule Aachen,  
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Z. Naturforsch. **43b**, 1209–1210 (1988);  
eingegangen am 24. Mai 1988

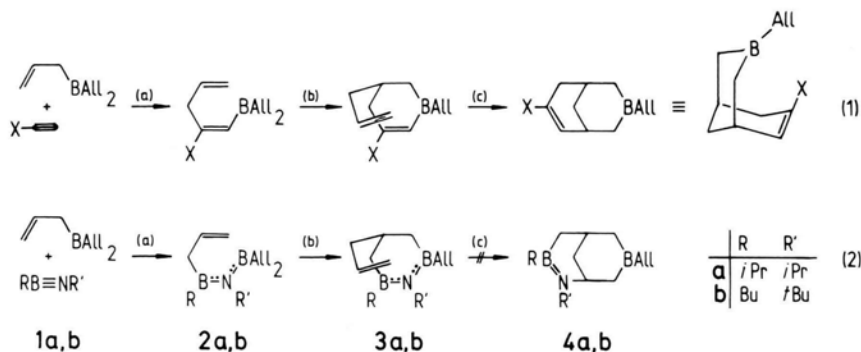
Iminoboranes, Allyloboration,  
Azadiboracyclohexanes

Iminoboranes  $RB\equiv NR'$  (**1a, b**;  $R/R' = iPr/iPr$ ,  $Bu/tBu$ ) have been allyloborated by triallylborane  $BAll_3$  ( $All = allyl$ ). The resulting diborylamines  $All(R)B-N(R')-BAll_2$  undergo a thermal intramolecular allyloboration to give azadiboracyclohexanes (**3a, b**).

Die Mikhailovsche Allyloborierungssequenz (1) besteht aus der Allyloborierung eines in der Regel polaren Alkyls  $XC\equiv CH$  mit Triallylboran  $BAll_3$  zu einem Diallyl-1,4-pentadienylboran [Schritt (a)], einer nachfolgenden intramolekularen Allyloborierung der 4-ständigen olefinischen Doppelbindung zu einem 1,5-Diallyl-1-bora-2-cyclohexen [Schritt (b)] und schließlich einer intramolekularen Vinylloborierung der Doppelbindung in der 5-Allylgruppe zum 3-Allyl-3-borabicyclo[3.3.1]non-6-en [Schritt (c)],

das im Falle geeigneter Reste X in weiteren Reaktionsschritten in das entsprechende 1-Boraadamantan übergeführt werden kann [1]. Wir haben versucht, anstelle von Alkylen die schwach polaren Iminoborane **1a, b** [2] zu allyloborieren (G. (2)).

Der Allyloborierungsschritt (a) verläuft mit Iminoboranen ebenso glatt und vollständig wie mit Alkylen, wobei die Allylgruppe in einer wohl mehr oder weniger synchron ablaufenden (4+2)-Addition dieselbe 1,3-Verschiebung erfährt, die für Reaktion (1a) nachgewiesen ist. – Der Allyloborierungsschritt (b) beansprucht in der Sequenz (1) eine Reaktionstemperatur zwischen 40 und 100 °C. Wir konnten diesen Schritt für die Sequenz (2) nur durch sehr viel drastischere Bedingungen, nämlich durch 2-tägiges Erhitzen auf 180 °C, erreichen. Die Ursache liegt im Unterschied der Lewis-Acidität zwischen Diallylvinylboranen [Sequenz (1)] und den Diallylaminoboranen **2a, b** begründet; Vinylgruppen sind erfahrungsgemäß viel schwächere, das Boratom weniger absättigende  $\pi$ -Elektronen-Donatoren als Aminogruppen. – Mit derselben Begründung läßt sich auch verstehen, daß der Schritt (c), der schon in der Sequenz (1) eine Temperatur von 130–180 °C erfordert, in der Sequenz (2) selbst bei 230 °C nicht erzwungen werden kann; bei höherer Temperatur als 230 °C erleiden die Azadiboracyclohexane **3a, b** eine Zersetzung in harzige Produkte. Im Gegensatz zu Vinylborierungen vom Typ (1c) sind Aminoborierungen unpolarer, olefinischer Doppelbindungen bisher noch nicht beobachtet worden; es überrascht also nicht, daß die Reaktion (2c), eine intramolekulare Aminoborierung, nicht abläuft.



\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Paetzold.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen  
0932-0776/88/0900-1209/\$ 01.00/0



**Experimenteller Teil**

NMR-Spektren (**2**, **3a** in  $C_6D_6$ , **2**, **3b** in  $CDCl_3$ ): Bruker WP 80 SY ( $^1H$ ), Jeol JNM-PS-100 ( $^{11}B$ ), Bruker WH 270 ( $^{13}C$ ).

*(Allylisopropylboryl)(diallylboryl)-isopropylamin (2a)*

37,4 mmol Azidodiisopropylboran werden gasphasenthermolytisch in Isopropyl(isopropylimino)boran (**1a**) übergeführt [3]. Das Produkt wird bei  $-78^\circ C$  in 15 ml Hexan gelöst und die kalte Lösung zu 74,5 mmol Triallylboran von Raumtemperatur getropft. Die Destillation erbringt bei  $Sdp_{0,001}$   $54-58^\circ C$  33% **2a**. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0,84-1,41$  (13H; Me, BCH), 2,03 (mc; 6H; 1- $CH_2$  von All), 3,78 (sept; 1H; NCH), 4,84–5,13 (6H; 3- $CH_2$  von All), 5,59–6,19 (3H; CH von All). –  $^{11}B$ -NMR:  $\delta = 56,1$  und  $60,8$ . –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 18,7$  (q; Me von *iPrI*), 24,4 (d; BCH), 25,1 (q; Me von *iPrII*), 30,9 und 31,9 (breit;  $BCH_2$ ), 48,2 (d; NCH), 114,8 und 115,2 (2t; C-3 von All), 136,0 und 136,3 (2d; C-2 von All).

 $C_{15}H_{29}B_2N$  (245,0)

Ber. C 73,53 H 11,93 N 5,72,  
Gef. C 73,46 H 12,29 N 5,96.

*(Allylbutylboryl)-tert-butyl(diallylboryl)amin (2b)*

21,0 mmol Butyl[*tert*-butyl(trimethylsilyl)amino]-chlorboran werden gasphasenthermolytisch in Butyl(*tert*-butylimino)boran **1b** übergeführt [4], in 10 ml Hexan von  $-50^\circ C$  gelöst, und diese Lösung wird zu 24,0 g Triallylboran, das auf  $50^\circ C$  erwärmt ist, getropft. Bei  $Sdp_{0,002}$   $82^\circ C$  erhält man 78% **2b**. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0,78-1,51$  (9H; Bu), 1,33 (s; 9H; *tBu*), 1,88 (d; 6H; 1- $CH_2$  von All), 4,87 (mc; 6H; 3- $CH_2$  von All), 5,90 (mc; 3H; CH von All). –  $^{11}B$ -NMR:  $\delta = 56,4$ . –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 13,9$  (q; C-4 von Bu), 25,8 und 27,4 (2t; C-2 bzw. C-3 von Bu), 32,4 (q; C-2 von *tBu*), 53,1 (s; C-1 von *tBu*), 113,8 und

114,0 (2t; C-3 von All), 136,8 und 137,1 (2d; C-2 von All).

 $C_{17}H_{33}B_2N$  (273,1)

Ber. C 74,77 H 12,18 N 5,13,  
Gef. C 74,19 H 12,05 N 5,27.

*2,4-Diallyl-1,6-diisopropyl-1-aza-2,6-diboracyclohexan (3a)*

10,2 mmol **2a** werden 2d auf  $180^\circ C$  erhitzt. Bei  $Sdp_{0,002}$   $50-53^\circ C$  gehen 80% **3a** über. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0,47-2,20$  (22H; Me, BCH, 1- $CH_2$  von All, Ring-H), 3,85 (sept; 1H; NCH), 4,85–5,17 (4H; 3- $CH_2$  von All), 5,59–6,10 (2H; CH von All). –  $^{11}B$ -NMR ( $50^\circ C$ ):  $\delta = 58,6$ . –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 19,0$  (q; Me von *iPrI*), 24,38 (d; BCH), 24,44 (q; Me von *iPrII*), 30,9 (d; Ring-C-4), 45,3 (t; C-1 von C-All), 48,0 (d; NCH), 114,3 und 115,3 (2t; C-2, C-3 von All), 128,4 und 136,7 (2d; C-2 von All).

 $C_{15}H_{29}B_2N$  (245,0)

Ber. C 73,53 H 11,93 N 5,72,  
Gef. C 73,88 H 11,99 N 5,70.

*2,4-Diallyl-6-butyl-1-tert-butyl-1-aza-2,6-diboracyclohexan (3b)*

11,0 mmol **2b** werden 2d auf  $180^\circ C$  erhitzt. Bei  $Sdp_{0,002}$   $79^\circ C$  erhält man 77% **3b**. –  $^1H$ -NMR:  $\delta = 0,62-2,23$  (Bu, 1- $CH_2$  von All, Ring-H) mit 1,39 (s; *tBu*), 4,95 (mc; 4H; 3- $CH_2$  von All), 5,90 (mc; 2H; CH von All). –  $^{11}B$ -NMR:  $\delta = 63,6$ . –  $^{13}C$ -NMR:  $\delta = 14,0$  (q; C-4 von Bu), 26,2 und 28,9 (2t; C-2 bzw. C-3 von Bu), 32,4 (d; Ring-C-4), 33,1 (q; C-2 von *tBu*), 33,6 (t; C-1 von C-All), 54,4 (s; C-1 von *tBu*), 113,9 und 114,0 (2t; C-3 von All), 136,7 und 139,8 (2d; C-2 von All).

 $C_{17}H_{33}B_2N$  (273,1)

Ber. C 74,77 H 12,18 N 5,13,  
Gef. C 74,45 H 11,95 N 4,98.

[1] B. M. Mikhailov, Izv. Akad. SSSR **1984**, 225; B. M. Mikhailov, Organomet. Chem. Rev., Sect. A **8**, 1 (1972).

[2] P. Paetzold, Adv. Inorg. Chem. **31**, 123 (1987).

[3] H.-U. Meier, P. Paetzold und E. Schröder, Chem. Ber. **117**, 1954 (1984).

[4] P. Paetzold und C. von Plötho, Chem. Ber. **115**, 2819 (1982).