

Die Amino- und Azidoborierung von Iminoboranen

The Amino- and Azidoboration of Iminoboranes

Peter Paetzold*, Hans-Ulrich Meier, Heinrich Schwan und Christoph von Plotho

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

Z. Naturforsch. **43b**, 1676–1678 (1988); eingegangen am 11. August 1988

Iminoboranes, Aminoboration, Azidoboration

Iminoboranes $RB\equiv NR''$ (**3a–c**; $R/R'' = iPr/iPr, Bu/iBu, iBu/iBu$) are aminoborated by aminoboranes $AO(A)N=BR'_2$ (**1a–c**; $R' = Et, Bu, 1/2-CH_2-CHMe-CH_2-CH_2-$) or azidoborated by azidoboranes $N_3=BR'_2$ (**2a–c**; $R' = Pr, Bu, Ph$) to give products $AO(A)N\cdots BR\cdots NR''\cdots BR'_2$ (**4a–d**) or $N_3\cdots BR\cdots NR''\cdots BR'_2$ (**5a–d**), respectively. Hypothetical alkyloboration of **3** by **1**, **2** can be excluded by applying $AO(A)N=^{10}BBu_2$ and $N_3=^{10}BBu_2$ as boration agents ($A = Me_3Si$).

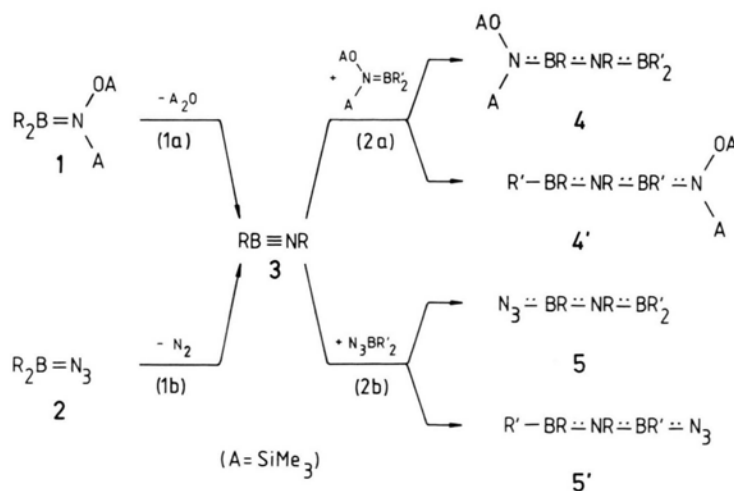
Einleitung

Bei der thermischen Abspaltung von Disiloxan A_2O ($A = Me_3Si$) aus Aminoboranen des Typs $R_2B=N(OA)A$ (**1**) oder N_2 aus Azidoboranen $R_2B=N_3$ (**2**) erhält man isolierbare oder gezielt ab-

fangbare Iminoborane $RB\equiv NR$ (**3**), wenn man die Thermolyse in der Gasphase vornimmt, Gl. (1a) [1] bzw. Gl. (1b) [2]. Versucht man dieselben Thermolysen in flüssiger Phase, dann spaltet sich nur die halbe Menge an A_2O bzw. N_2 ab und man isoliert die BNBK-Ketten **4**, **4'** bzw. **5**, **5'**. Es ist naheliegend, daß **4** durch Aminoborierung oder **4'** durch Alkyloborierung von **3** mit **1** nach Gl. (2a) und daß **5** durch Azidoborierung oder **5'** durch Alkyloborierung von **3** mit **2** nach Gl. (2b) entstehen, wobei hier, im Falle von $R = R'$, **4** von **4'** und **5** von **5'** nicht unterscheidbar sind.

Um darzutun, daß isolierte Iminoborane mit **1** und **2** tatsächlich nach Gl. (2a) bzw. (2b) abreagieren können, hatten wir nach Gl. (1a) gewonnenes $EtB\equiv NET$ mit $Pr_2B=N(OA)A$ [1] und nach Gl. (1b) gewonnenes $iPrB\equiv NiPr$ mit iBu_2BN_3 sowie $iBuB\equiv NiBu$ mit iPr_2BN_3 umgesetzt [2] und dabei die erwarteten Produkte erhalten. Obgleich jetzt, im Falle von $R \neq R'$, **4** von **4'** und **5** von **5'** verschieden sind, gelang uns die Unterscheidung mit Hilfe NMR-spektroskopischer Methoden nicht, weil die 1H - und ^{13}C -NMR-Signale Bor-gebundener Alkylgruppen besonders schwer aufzulösen sind und weil darüber hinaus die BN- π -Bindungsanteile ungelöste Konfigurationsprobleme bei den Produkten bedingen.

Für beide der offenen Produktalternativen **4/4'** und **5/5'** gibt es Argumente. Für eine Alkyloborierung spricht, daß wir die Alkyloborierung von Imino-



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Paetzold.



boranen $\text{RB}\equiv\text{NR}''$ mit Trialkylboranen BR'_3 als eine ganz allgemein und meist quantitativ zu Diborylaminen $\text{RR}'\text{B}\cdots\text{NR}''\cdots\text{BR}'_2$ führende Reaktion kennen [3]. Für eine Azidoborierung spricht, daß uns die Azidosilierung von $\text{RB}\equiv\text{NR}''$ mit $\text{N}_3\text{-SiMe}_3$ wohl bekannt ist, wenn sie auch im Regelfall mit einer (2+3)-Cycloaddition zu entsprechenden Tetrazaborolinen konkurriert [3]. Eine Aminoborierung von Iminoborane $\text{RB}\equiv\text{NR}''$ mit gewöhnlichen Aminoborane $\text{X}_2\text{B}=\text{NR}'_2$ zu Produkten $\text{R}'_2\text{N}\cdots\text{RB}\cdots\text{NR}''\cdots\text{BX}_2$ ist uns allerdings trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen, vielmehr verläuft die Cyclooligomerisierung des Iminoborane schneller als die Reaktion mit Aminoborane; wir führen dies darauf zurück, daß die Lewis-Acidität des Bor-Atoms in Aminoborane im Gegensatz zu den Trialkylborane durch eine starke $\text{BN}\text{-}\pi$ -Bindung deaktiviert ist, und dasselbe trifft für die Lewis-Basizität des Stickstoff-Atoms der Aminoborane zu. Die sich vom Hydroxylamin ableitende Aminogruppe N(OA)A der speziellen Aminoborane **1** verheißt allerdings eine deutlich schwächere $\text{BN}\text{-}\pi$ -Bindung, so daß die Aminoborierungs-Alternative von Reaktion (2a) sehr wohl bedacht werden muß.

Im folgenden stellen wir zunächst die Reaktionen (2a) und (2b) mit isolierten Iminoborane, darunter auch mit dem nicht nach Gl. (1a) oder (1b) darstellbaren $\text{BuB}\equiv\text{NtBu}$ [4], auf eine breitere Basis und beweisen dann mit Hilfe von ^{10}B -markiertem **1** und **2**, daß es sich bei Gl. (2a) um eine Amino-, bei Gl. (2b) um eine Azidoborierung handelt.




Ergebnisse

Wir haben die Iminoborane **3a, b** nach Gl. (2) mit den Silyl(silyloxy)aminoborane **1a–c** aminoboriert, die Iminoborane **3a–c** mit den Azidoborane **2a–c**

azidoboriert und die flüssigen Produkte **4a–d** und **5a–d** in Ausbeuten zwischen 40 und 91% isoliert. Zur Charakterisierung dienen ^1H - und ^{11}B -NMR- sowie mikroanalytische Daten (Tab. I). Nur eines der ^1H -NMR-Signale, das in der Gruppierung NR'' entweder die Protonen in α -Stellung ($\text{R}'' = i\text{Pr}, i\text{Bu}$) oder in β -Stellung ($\text{R}'' = t\text{Bu}$) repräsentiert, war charakteristisch, die übrigen Protonensignale ergaben mehr oder weniger komplexe Bandenmuster im Bereich 0,6–2,0 ppm, im Falle von **5b** dazu noch bei 7,0–7,8 ($\text{R}' = \text{Ph}$); zwei Singulets für je 9 Protonen im Bereich 0,13–0,32 ppm entsprechen bei **4a–d** der Me_3Si - und der Me_3SiO -Gruppe. Für **5a–d** wurde die charakteristische $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Bande im IR-Spektrum bei 2130–2135 cm^{-1} gefunden. Von den beiden ^{11}B -NMR-Signalen gehört das bei kleinerer Feldstärke (B-2, Tab. I) zur Gruppierung BR'_2 mit nur einem zur π -Bindung fähigen Nachbar-N-Atom, das ^{11}B -Signal bei der größeren Feldstärke (B-1) gehört zum B-Atom, an das zwei π -bindungsfähige N-Atome gebunden sind. Im Falle von **5a, b** sind die beiden ^{11}B -Resonanzen nicht aufgelöst, man findet nur ein breites Signal.

Von $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$ ausgehend (91% ^{10}B), haben wir $\text{Bu}_2^{10}\text{B}(\text{OA})\text{A}$ und $\text{Bu}_2^{10}\text{BN}_3$ hergestellt und jenes mit **3a**, dieses mit **3c** umgesetzt. In den Produkten **4a*** und **5c*** blieb das ^{11}B -NMR-Signal B-1 im Vergleich zu **4a** und **5c** unverändert, das Signal B-2 war stark geschrumpft, entsprechend einer Reduktion des ^{11}B -Anteils von 80 auf 9%. Das an zwei Alkylgruppen gebundene Bor-Atom B-2 gehört in **4** und **5** zur BR'_2 -Gruppe, im Falle von **4a*** und **5c*** zur $^{10}\text{BBu}_2$ -Gruppe, während in **4'** und **5'** das B-Atom des Iminoborane das in Tab. I mit B-2 bezeichnete Signal geben sollte. Also waren nicht **4a'*** und **5c'*** entstanden. Die Verallgemeinerung lautet, daß



	YN	BR' ₂	R	R''		YN	R	R''	BR' ₂	
1a	AO(A)N	BEt ₂	3a	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	4a	AO(A)N	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	BBu ₂
b	"	BBu ₂	b	Bu	<i>t</i> Bu	b	"	"	"	
c	"		c	<i>i</i> Bu	<i>i</i> Bu	c	"	Bu	<i>t</i> Bu	BEt ₂
2a	N ₃	BPr ₂				d	"	"	"	
b	"	BBu ₂				5a	N ₃	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	BBu ₂
c	"	BPh ₂				b	"	"	"	BPh ₂
						c	"	<i>i</i> Bu	<i>i</i> Bu	BBu ₂
						d	"	Bu	<i>t</i> Bu	BPr ₂

Tab. I. Daten zur Charakterisierung der Dialkyl[trimethylsilyl(trimethylsilyloxy)amino]borane (**1b, c**), der Alkyl{alkyl[trimethylsilyl(trimethylsilyloxy)amino]boryl}(dialkylboryl)amine (**4a–d**) und der Alkyl(alkylazidoboryl)(dialkylboryl)amine **5a–d**.

	Sdp. [°C/mTorr]	Ausb. 4, 5 [%]	NMR [ppm]		Mikroanalytische Daten			
			$\delta(^1\text{H})$ NCH ₃ , <i>t</i> Bu	$\delta(^{11}\text{B})$ B-1 B-2	C Ber./Gef.	H Ber./Gef.	N Ber./Gef.	
1b	/	91	/	50,9		55,79/55,79	12,04/11,88	4,65/ 4,97
c	/	95	/	55,1		51,34/50,66	10,97/11,17	5,44/ 5,64
4a	90–95/5	49	3,72	37,1	48,6	58,25/58,24	12,22/12,69	6,79/ 6,79
b	95–97/5	40	3,63	32,5	42,5	55,44/55,41	11,49/11,51	7,61/ 7,61
c	85–90/2	81	1,44	39,0	49,4	56,24/56,39	12,06/11,43	7,29/ 7,17
d	90–95/3	91	1,38	39,0	56,0	57,57/57,59	11,70/11,82	7,07/ 7,35
5a	56/3	79	3,80		51	60,47/60,25	11,60/11,42	20,15/20,02
b	120/3	86	3,91		48	67,98/67,25	7,61/ 7,31	17,62/17,34
c	78/3	85	3,05	44,1	64,2	62,78/62,46	11,85/11,78	18,30/18,31
d	71/5	78	1,37	46,9	56,4	60,47/60,69	11,60/11,73	20,15/20,37

Iminoborane von **1** aminoboriert und von **2** azidoboriert, aber nicht alkyloboriert werden.

Experimentelles

NMR-Spektren: Jeol JNM-C60HL (¹H) und -PS100 (¹¹B), in CCl₄ (**4a, c** in C₆D₆) bei R.T. (¹¹B-NMR von **4a, b** bei 50 °C).

Dialkyl[trimethylsilyl(trimethylsilyloxy)amino]borane (**1b, c**)

Dibutyl[trimethylsilyl(trimethylsilyloxy)amino]boran (**1b**) und 3-Methyl-1-[trimethylsilyl(trimethylsilyloxy)amino]borolan (**1c**) wurden in Analogie zum bekannten **1a** [1] durch Borylierung von Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin [5] mit Dibutylchlorboran [6] bzw. mit 1-Chlor-3-methylborolan [7] hergestellt. Die thermolabilen öligen Flüssigkeiten **1b, c** lassen sich nicht destillieren, sind aber nach Abziehen aller flüchtigen Anteile i. Vak. und nach Abfiltrieren fester Anteile genügend rein. – ¹H-NMR: $\delta(\mathbf{1b}) = 0,15$ und $0,24$ (2s, 1:1, SiMe₃), $0,85$ – $1,53$ (BBu₂); $\delta(\mathbf{1c}) = 0,15$ und $0,18$ (2s, 1:1, SiMe₃), $0,9$ – $2,0$ (BC₅H₁₀). – Weitere Daten enthält Tab. I. – Das zur Herstellung des ¹⁰B-markierten Produkts **1b*** nötige Bu₂¹⁰BCl wurde aus käuflicher [¹⁰B]Borsäure (91% ¹⁰B) auf Wegen gewonnen, die in der Handbuch-Literatur niedergelegt sind.

Alkyl{alkyl[trimethylsilyl(trimethylsilyloxy)amino]boryl}(dialkylboryl)amine (**4a–d**)

Je 20 mmol der Aminoborane **1a–c** wurden bei Eiskühlung vorgelegt. Das Iminoboran **3a** wurde aus 20 mmol *i*Pr₂BN₃ gasphasenthermolytisch erzeugt [2], an einen Kühlfinger bei –196 °C kondensiert und von dort direkt zu **1b** bzw. **1c** getropft; das Iminoboran **3b** [3] wurde aus einem auf –78 °C gekühlten Tropftrichter zu **1a** bzw. **1c** gegeben. Nach je 2 h Rühren bei 0 °C und R.T. wurde destillativ aufgearbeitet. Weitere Angaben enthält Tab. I.

Alkyl(alkylazidoboryl)(dialkylboryl)amine (**5a–d**)

Je 20 mmol der Azidoborane **2a–c** [2, 8] wurden bei R.T. (**5a, c**) bzw. bei 35 °C (**5b**) bzw. 60 °C (**5d**) ohne Lösungsmittel bzw. in 10 ml Toluol (**5d**) vorgelegt. Die Iminoborane **3a, c** wurden aus je 20 mmol der Azidoborane *i*Pr₂BN₃ bzw. *i*Bu₂BN₃ [2] und **3b** aus 20 mmol des Iminoborans Cl–(Bu)B=N(*t*Bu)–SiMe₃ [4] gasphasenthermolytisch erzeugt, in 5 ml Hexan bzw. in 10 ml Toluol (**5d**) gelöst und aus einem auf –78 °C gekühlten Tropftrichter zu **2a–c** gegeben. Unter Rühren ließ man die Mischung langsam auf R.T. kommen und arbeitete dann destillativ auf. Weitere Angaben entnehme man Tab. I! – Die ¹⁰B-markierte Verbindung **2b*** wurde aus Bu₂¹⁰BCl gewonnen (s. o.).

- [1] P. Paetzold und T. von Bennigsen-Mackiewicz, Chem. Ber. **114**, 298 (1981).
 [2] H.-U. Meier, P. Paetzold und E. Schröder, Chem. Ber. **117**, 1954 (1984).
 [3] P. Paetzold, Adv. Inorg. Chem. **31**, 123 (1987).
 [4] P. Paetzold und C. von Plotho, Chem. Ber. **115**, 2819 (1982).

- [5] K. Wittke, P. Reich und H. Kriegsmann, J. Organomet. Chem. **15**, 37 (1968).
 [6] R. Köster und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **719**, 169 (1968).
 [7] L. I. Zakharkin und A. I. Kovredov, Akad. Nauk. SSSR, Seriya Khimicheskaya **1**, 106 (1969).
 [8] P. Paetzold und R. Truppat, Chem. Ber. **116**, 1531 (1983).