

**Derivate von 2.6.9-Trioxa-4.8-diaza-1.5-diborabicyclo[3.3.1]nonadien**

Derivatives of 2,6,9-Trioxa-4,8-diaza-1,5-diborabicyclo[3,3,1]nonadiene

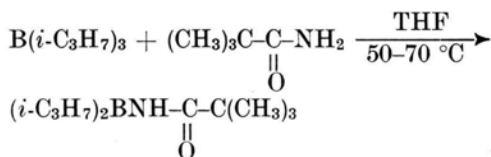
WALTER MARINGGELE und ANTON MELLER  
Anorganisch-Chemisches Institut  
der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **31b**, 1546–1547 [1976]; eingegangen am 6. August 1976)

Dimeric Amidoboranes,  $^{11}\text{B}$  NMR,  $^{19}\text{F}$  NMR

The title compounds, bicyclic B–O–B bridged dimeric amidoboranes, obtained together with substituted halogenoimines by reaction of N-substituted trifluoroacetamides with  $\text{BCl}_3$  or  $\text{BBr}_3$ , are characterised by  $^{11}\text{B}$ - and  $^{19}\text{F}$ NMR, IR and mass spectra. Possible alternative and/or mesomeric structures are discussed.

Umsetzungen von Amidn mit Halogenboranen führen meist zu polymeren Produkten<sup>1</sup>, die ebenso wie Koordinationsoligomere, die aus  $\alpha$ -Halogenacetamiden und Halogenboranen entstehen<sup>2</sup>, schlecht zu charakterisieren sind. Bisher ist erst ein monomeres Amidoboran erhalten worden<sup>3–5</sup>:



Einige Bis(amido)borane wurden durch Einschleibungsreaktionen von Isocyanaten in B–C-Bindungen von Triaryl- bzw. Diarylhalogenboranen er-

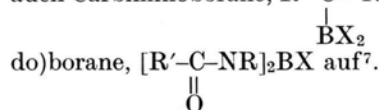
Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. MELLER, Anorganisch-Chemisches Institut der Univ., Tam-mannstr. 4, D-3400 Göttingen.

halten<sup>6</sup>, die Produkte sind aber kaum charakterisiert.

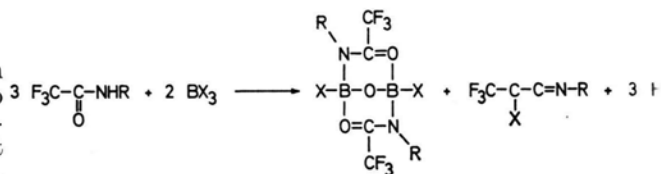
Umfangreiche Untersuchungen zeigen nun, daß N-substituierte  $\alpha$ -Halogenacetamide mit Trihalogenboranen bzw. (Organyl)halogenboranen in Abhängigkeit vom induktiven Effekt der Substituenten an C und N zu N-substituierten Imidhalogeniden  $\text{R}'\text{-C}=\text{N}-\text{R}$  und (oder) monomeren und (oder) dime-

ren Amidoboranen  $[\text{R}'\text{-C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}(\text{R})\text{BX}_2]_n$  ( $n = 1$  oder  $2$ )

reagieren. Als Nebenprodukte treten dabei teilweise auch Carbiminoborane,  $\text{R}'\text{-C}=\text{N}-\text{R}$ , und Bis(amido)borane,  $[\text{R}'\text{-C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}\text{R}]_2\text{BX}$  auf<sup>7</sup>.



Ausgehend von N-substituierten Trifluoroacetamiden verlaufen solche Umsetzungen jedoch teilweise fast quantitativ nach:



	X	R
1	Br	2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
2	Cl	Mesityl
3	Br	Mesityl
4	Cl	2-F <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

zu Derivaten der Titelverbindung, die man als dimere, B–O–B überbrückte Amidoborane auffassen kann, neben den entsprechenden Imidhalogeniden.

1 bis 4 sind kristalline, farblose Verbindungen, die bei 130 bis 140°/10<sup>-3</sup> Torr sublimieren (dabei 4 unter teilweiser Zersetzung und Austausch von Cl gegen F). Im IR-Spektrum liegt  $\nu(\text{C}=\text{O})$  durchwegs bei 1625–1630 cm<sup>-1</sup>. Ihre charakteristischen Daten

Tab. I. Daten der Verbindungen 1 bis 8.

Verb.	X	R	Zers. Pkt. °C	NMR [ppm]		MS (70 eV) m/e [rel. Int.]
				$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{19}\text{F}$	
1	Br	2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	180	—3,8	+68,3 (s, 3) (CF <sub>3</sub> ), +124,6 (s, 1)	M <sup>+</sup> : 610 [18%]
2	Cl	Mesityl	137	—5,7	+70,4 (s)	M <sup>+</sup> : 568 [40%]
3	Br	Mesityl	158	—4,2	+70,3 (s)	
4	Cl	2-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	130	—5,7	+70,3 (s, 1), +71,6 (s, 1)	M <sup>+</sup> : 620 [5%]

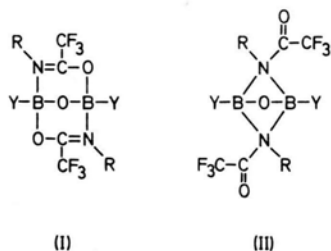
	X	R	Sdp. [°C/Torr]	$\delta^{19}\text{F}$	MS (70 eV) m/e [rel. Int.]
5	Br	2-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	63/10	+71,0 (s, 3) (CF <sub>3</sub> ), +123,7 (m, 1)	M <sup>+</sup> : 270 [14%]
6	Cl	Mesityl	27/0,001		M <sup>+</sup> : 249 [77%]
7	Br	Mesityl	75/10	+70,65 (s)	
8	Cl	2-CF <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72/10	+71,05 (s, 3)	M <sup>+</sup> : 342 [14%]

NMR-Spektren in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $\delta^{11}\text{B}$  gegen  $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  extern,  $\delta^{19}\text{F}$  gegen  $\text{CFCl}_3$  intern.

Tab. II. Analysen der Verbindungen 1 bis 8.

Verb.	Summenformel		C [%]	H [%]	N [%]	Halog. [%]	B [%]
1	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gef.	31,75	1,40	4,57	25,04	
		Ber.	31,50	1,31	4,59	26,22	
2	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gef.	48,42	4,32	5,06	11,99	3,75
		Ber.	46,43	3,86	4,92	12,48	3,79
3	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gef.	39,05	3,34	4,37	24,96	3,24
		Ber.	40,16	3,34	4,25	24,31	3,28
4	C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Gef.	34,22	1,22	4,47		3,92
		Ber.	34,80	1,28	4,51		3,48
5	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> BrF <sub>4</sub> N	Gef.	36,51	1,35	5,14	28,58	
		Ber.	35,57	1,48	5,19	29,60	
6	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ClF <sub>3</sub> N	Gef.	52,67	4,62	5,86	12,33	
		Ber.	52,90	4,41	5,61	14,22	
7	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> BrF <sub>3</sub> N	Gef.	45,01	3,65	4,44		
		Ber.	44,91	3,74	4,76		
8	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> ClF <sub>6</sub> N	Gef.	39,04	1,58	4,81		
		Ber.	39,20	1,45	5,08		

sind in Tab. I, die Analysenwerte in Tab. II enthalten. Bemerkenswert für Verbindungen mit tetrakoordiniertem Bor ist das intensive Auftreten des Molekülpeaks in den Massenspektren. Sehr intensive Spitzen treten stets auch für  $[M-(R-N-CO-CF_3)]^+$  auf (für 2 = Basispeak). Die Zuordnung der Massenspektren ist durch die Isotopenverteilung und für die Molekülpeaks auch durch peak-matching gesichert<sup>8</sup>. Für die Struktur der Ringverbindung kann man neben der oben angegebenen Formel auch noch (I) und (II) diskutieren:



Davon entfällt (II) sowohl wegen der Lage der  $\nu(C=O)$ -Bande im IR als auch wegen des stark gespannten Molekülmodells, während (I) entweder als alternative Formel oder – bei Bindungsausgleich – als mesomere Grenzstruktur mit der in der Reak-

tionsgleichung angeführten Formel nicht ausgeschlossen werden kann. Infolge des geringen N-Gehalts führten hier <sup>14</sup>N-NMR-Untersuchungen zu keinem Ergebnis.

Die Imidhalogenide 5 bis 8 sind farblose im Vakuum destillierbare Flüssigkeiten. Im IR liegt  $\nu(C=N)$  zwischen 1695 und 1710  $cm^{-1}$ . Die Basispeaks [100%] im MS entsprechen  $[M-Halog.]^+$ .

### Experimentelles

Zu 0,05 mol des Säureamids in 250 ml CCl<sub>4</sub> tropft man (Feuchtigkeitsausschluß, N<sub>2</sub>) unter Rühren 0,033 mol BBr<sub>3</sub> (BCl<sub>3</sub> in CCl<sub>4</sub>) zu (1/2 Stunde), hierauf wird 24 Stunden unter Rückfluß gekocht (Kühler bei -20 °C), wobei HBr(HCl) entweicht. Nach Abziehen von CCl<sub>4</sub> im Rotationsverdampfer wird der flüssige Anteil des Produkts bei 0,001 Torr in eine mit flüss. N<sub>2</sub> gekühlte Falle destilliert. Redestillation gibt das Imidhalogenid. Der kristalline Anteil wird durch Umlösen aus CCl<sub>4</sub> oder (bei 1-3) auch durch Hochvakuumsublimation gereinigt.

Vorsichtige Hydrolyse von in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöstem 1-4 gibt die eingesetzten Säureamide.

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

<sup>1</sup> W. GERRARD u. M. F. LAPPERT, J. Chem. Soc. **1960**, 2141.

<sup>2</sup> A. MELLER, W. MARINGGELE u. W. GERGER, unveröffentlicht.

<sup>3</sup> V. A. DOROKHOV, L. I. LAVRINOVICH, I. P. YAKOVLEV u. B. M. MIKHAILOV, Zh. Obsh. Khim. **41**, 2501 [1971].

<sup>4</sup> B. M. MIKHAILOV u. V. A. DOROKHOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. **1970**, 1446.

<sup>5</sup> B. M. MIKHAILOV, V. A. DOROKHOV, V. S. BOGDANOV, I. P. YAKOVLEV u. A. P. NAUMOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR **194**, 595 [1970].

<sup>6</sup> M. F. LAPPERT u. B. PROKAI, J. Chem. Soc. **1963**, 4223.

<sup>7</sup> W. MARINGGELE u. A. MELLER, eine zusammenfassende Veröffentlichung über diese Verbindungen ist in Vorbereitung.

<sup>8</sup> Für die Hochauflösungs-MS-Spektren danken wir Herrn Prof. G. SPITTELER und seinen Mitarbeitern.