

# KURT NIEDENZU, JOHN W. DAWSON, PETER FRITZ und HARRY JENNE

## Bor-Stickstoff-Verbindungen, XIX<sup>1)</sup>

### Einige neue Aminoborane

Aus dem Department of Chemistry, Duke University, Durham,  
North Carolina, USA

(Eingegangen am 25. März 1965)

Im Zuge der Darstellung einiger neuer Aminoborane wird bei der Grignard-Reaktion von Dihalogenaminoboran,  $R_2N-BX_2$ , ein Halogenorganoaminoboran,  $R_2N-BXR'$ , erhalten. Die Spaltung einer B—C-Bindung durch Triäthylsilylamin während einer Transaminierungsreaktion wird beschrieben.

In Fortführung unserer Untersuchungen über die Bor-Stickstoff-Bindung in Aminoboranen<sup>2)</sup>,  $R_2N-BR'_2$ , haben wir eine Anzahl bisher unbekannter Derivate mit der Grundstruktur  $>N-B<$  des Aminoboran-Systems hergestellt. Diese neuen Verbindungen dienen als Modellsubstanzen für physikalisch-chemische Untersuchungen und als Ausgangsmaterialien für weitere präparative Arbeiten, über die an anderer Stelle ausführlich berichtet wird.

Zur Darstellung der Substanzen benutzten wir früher entwickelte Methoden. So hatten wir seinerzeit berichtet<sup>3,4)</sup>, daß organisch substituierte Aminoborane leicht durch eine Grignard-Reaktion zugänglich sind.



Selbst bei Anwendung von unterschüssigem Grignard-Reagenz war es nicht gelungen, das Halogen in  $R_2N-BX_2$  partiell zu ersetzen, obwohl Halogenorganoaminoborane,  $R_2N-BXR'$ , auf anderen Wegen leicht zugänglich sind<sup>4-7)</sup>. Wir haben aber jetzt gefunden, daß die in Gl. (1) beschriebene Grignard-Reaktion unter bestimmten Voraussetzungen tatsächlich auf der Stufe von Verbindungen des Typs  $R_2N-BXR'$  stehenbleiben kann.

So erhielten wir bei der Reaktion von Dichlor(diisopropylamino)boran mit dem aus *o*-Brom-toluol hergestellten Grignard-Reagenz (selbst bei Anwendung eines 50-proz. Überschusses von *o*-Tolylmagnesiumbromid) das Chlor(diisopropylamino)-*o*-tolylboran,  $(i-C_3H_7)_2N-B(Cl)(C_6H_4CH_3)$ , in guter Ausbeute. Im Gegensatz zu anderen Aminohalogenboranen raucht die Verbindung nicht an feuchter Luft, und die

<sup>1)</sup> XVIII. Mittel.: K. Niedenzu und P. Fritz, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. G. M. Wyman, K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. chem. Soc. [London] 1962, 4068; K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson und H. Jenne, Chem. Ber. 96, 2653 (1963).

<sup>3)</sup> K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. chem. Soc. 81, 5553 (1959).

<sup>4)</sup> K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. chem. Soc. 82, 4223 (1960).

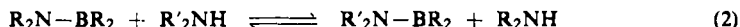
<sup>5)</sup> H. Nöth, W. A. Dorochov, P. Fritz und F. Pfab, Z. anorg. allg. Chem. 318, 293 (1962).

<sup>6)</sup> R. J. Brotherton, H. M. Manasevit und A. L. McCloskey, Inorg. Chem. 1, 749 (1962).

<sup>7)</sup> H. Nöth und P. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. 324, 146 (1963).

übliche explosionsartige Reaktion der B—Cl-Bindung mit Alkohol tritt nicht ein. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß die B—Cl-Bindung in Chlor-(diisopropylamino)-*o*-tolylboran eine sterische Abschirmung erfährt, die vielleicht durch die — schon früher von Goubeau und Mitarbb. bewiesene<sup>8,9)</sup> — planare Anordnung der B—N-Gruppe in Aminoboranen begünstigt wird. Somit ist wohl auch aus sterischen Gründen zu erklären, daß überschüssiges Grignard-Reagenz an dem Molekül nicht weiter angreifen kann.

Die Transaminierung von Aminoboranen ist mit großem Erfolg zur Darstellung neuer Aminoborane angewandt worden<sup>10)</sup>. Die Reaktion verläuft normalerweise glatt nach Gl. (2).



Bei Entfernung von R<sub>2</sub>NH aus dem Gleichgewicht können nahezu quantitative Ausbeuten erzielt werden. Silylamine verhalten sich dabei wie Alkylamine oder Arylamine<sup>11)</sup>. Es ist deshalb bemerkenswert, daß bei der Reaktion von (Diäthylamino)-diäthylboran, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N—B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, mit Triäthylsilylamin, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub>, nicht nur (Triäthylsilylamino)diäthylboran, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiHN—B(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, sondern auch — in praktisch gleicher Ausbeute — Bis(triäthylsilylamino)äthylboran, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiHN]<sub>2</sub>BC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, erhalten wurde. Ein solcher Austausch einer borständigen Alkylgruppe gegen Silylamin ist bisher noch nicht beobachtet worden und eröffnet interessante präparative Möglichkeiten.

Die vorliegende Arbeit wurde durch finanzielle Mittel des US ARMY RESEARCH OFFICE, Durham, ermöglicht.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Eingehende experimentelle Einzelheiten sind den Lit.-Zitaten zu entnehmen. Die Mol.-Gewichte der dargestellten Verbindungen wurden an frisch destillierten Substanzen kryoskop. in Benzol unter Argon, die Schmp. (unkorr.) im Mel-Temp-Block in geschlossenen Kapillaren bestimmt. Die Analysen wurden im Schwarzkopf Microanalytical Laboratory, Woodside 77, N. Y., ausgeführt.

(Diisopropylamino)bis(*p*-fluor-phenyl)boran: 40.8 g Dichlor(diisopropylamino)boran (225 mMol) in Benzol wurden mit einer aus 100 g *p*-Fluor-jodbenzol (450 mMol) bereiteten ätherischen Grignard-Lösung umgesetzt. Ausb. 44 g (Diisopropylamino)bis(*p*-fluor-phenyl)boran (65%), Sdp.<sub>2</sub> 136—139°, Schmp. 55—57°.

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>BF<sub>2</sub>N (301.2) Ber. C 71.8 H 7.35 B 3.6 F 12.6 N 4.65

Gef. C 71.2 H 7.5 B 3.7 F 12.4 N 4.7 Mol.-Gew. 298

(Diisopropylamino)-di-*p*-tolylboran wurde analog bei der Umsetzung von Dichlor(diisopropylamino)boran mit einer Grignard-Lösung aus *p*-Brom-toluol in 51-proz. Ausb. erhalten, Sdp.<sub>4</sub> 166—168°.

C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>BN (293.3) Ber. C 81.75 H 9.6 B 3.7 N 4.8

Gef. C 79.6 H 9.6 B 3.9 N 4.8 Mol.-Gew. 283

<sup>8)</sup> J. Goubeau und H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. **268**, 133 (1952).

<sup>9)</sup> J. Goubeau, M. Rahtz und H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 161 (1954).

<sup>10)</sup> Siehe z. B. K. Niedenzu, H. Beyer und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **1**, 738 (1962), und die dort zitierte Literatur.

<sup>11)</sup> H. Jenne und K. Niedenzu, Inorg. Chem. **3**, 68 (1964).

(*Dimethylamino*)methyläthylboran: 10.5 g *Chlor(dimethylamino)methylboran* (100 mMol) wurden zu einer ätherischen Lösung von *Äthylmagnesiumbromid* (130 mMol) gegeben. Beim Aufarbeiten des Produkts wurden 4.9 g (*Dimethylamino*)methyläthylboran, Sdp. 90–92°, erhalten.

$C_5H_{14}BN$  (99.0) Ber. C 60.6 H 14.25 B 10.95 N 14.2

Gef. C 61.0 H 14.3 B 11.1 N 14.2 Mol.-Gew. 97

*Chlor(diisopropylamino)-o-tolylboran*: 26.4 g *Dichlor(diisopropylamino)boran* (292 mMol) in Benzol wurden mit einer aus 60 g *o-Brom-toluol* (351 mMol) hergestellten ätherischen Grignard-Lösung umgesetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts ergab 39 g *Chlor(diisopropylamino)-o-tolylboran* (56%) vom Sdp.<sub>4</sub> 115–119°.

$C_{13}H_{21}BClN$  (237.6) Ber. C 65.4 H 8.9 B 4.6 Cl 14.95 N 5.9

Gef. C 65.3 H 9.1 B 4.8 Cl 14.8 N 5.7 Mol.-Gew. 248

*Bis(äthylenimino)phenylboran*: Eine Mischung aus 3.6 g *Bis(dimethylamino)phenylboran* (20 mMol) und 36 ccm wasserfreiem *Äthylenimin* (700 mMol) wurde 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Unter Entwicklung von Dimethylamin bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und durch Sublimation i. Vak. gereinigt wurde. Ausb. 3.1 g *Bis(äthylenimino)-phenylboran*, Schmp. 122°. Die Substanz ist äußerst hygroskopisch.

$C_{10}H_{13}BN_2$  (172.0) Ber. C 69.8 H 7.6 B 6.5 N 16.3

Gef. C 67.2 H 8.1 B 6.3 N 15.8

*Reaktion von (Diäthylamino)diäthylboran mit Triäthylsilylamin*: Eine Mischung aus 52 g *Triäthylsilylamin* (400 mMol) und 49.5 g (*Diäthylamino*)diäthylboran (350 mMol) wurde 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die anschließende Destillation i. Vak. ergab zwei Fraktionen:

a) 35 g (*Triäthylsilylamino*)diäthylboran, Sdp.<sub>2</sub> 48–51°.

$C_{10}H_{26}BNSi$  (199.2) Ber. C 60.3 H 13.2 B 5.4 N 7.0 Si 14.0

Gef. C 60.6 H 13.4 B 5.2 N 7.2 Si 13.8 Mol.-Gew. 201

b) 27 g *Bis(triäthylsilylamino)äthylboran*, Sdp.<sub>2</sub> 106–108°.

$C_{14}H_{37}BN_2Si_2$  (300.4) Ber. C 55.9 H 12.4 B 3.6 N 9.3 Si 18.7

Gef. C 57.3 H 12.9 B 3.7 N 9.2 Si 17.4 Mol.-Gew. 285

[146/65]