

Umsetzungen von Metall- und Metalloidverbindungen mit multifunktionellen Molekülen, XX¹⁾

Reaktionen von *N*-(Trimethylsilyl)carbonamiden mit Dihalogenorganylboranen bzw. Trihalogenboranen

Walter Maringgele und Anton Meller*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 17. Juli 1978

Läßt man 2,2,2-Trihalogen-*N*-(trimethylsilyl)acetamide mit Trichlorboran, Tribromboran oder Dihalogenorganylboranen reagieren, so erhält man das Ringsystem des 1-Oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3,5-cyclohexadiens (1–6). Bei der Umsetzung von 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)-acetamid mit Trifluorboran entsteht das Addukt 7 aus Trifluoroacetamid und Trifluorboran. Die Reaktion von 2-Chlor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid mit Butyldichlorboran ergibt den Chloracetimidensäure-borylester 8. Dazu analoge Verbindungen werden erhalten, wenn man in 3 das Chlor mit AgCN oder NaN₃ reagieren läßt (→ 9, 10) oder lithiiertes 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)-acetamid mit Dihalogenorganylboranen umsetzt (→ 14, 15). Durch Spaltung der beiden Si–N-Bindungen im 1-Oxa-3,5-diaza-2,4-disila-5-cyclohexen 11 durch Dihalogenorganylborane entstehen die entsprechenden 1-Oxa-3,5-diaza-2,4-dibora-5-cyclohexen-Verbindungen (12, 13). Die Verbindungen werden analytisch und spektroskopisch (NMR: ¹H, ¹¹B, ¹⁹F; MS; IR) charakterisiert.

Reaction of Metal and Metalloid Compounds with Polyfunctional Molecules, XX¹⁾

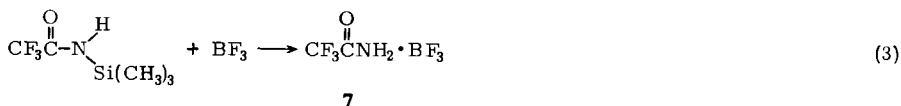
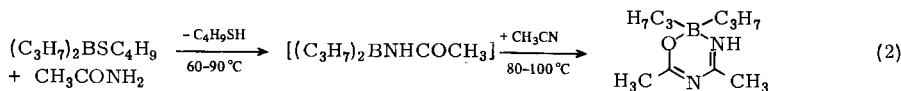
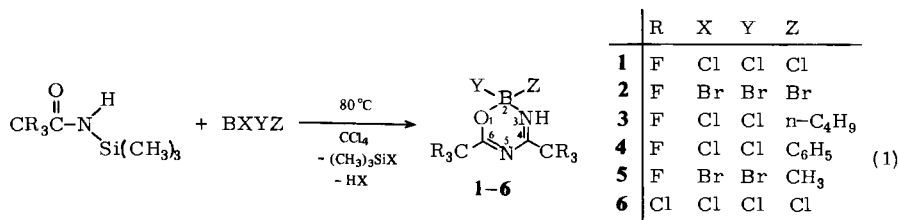
Reactions of *N*-(Trimethylsilyl)carboxamides with Dihalogenoorganylboranes and Trihalogenoboranes

2,2,2-Trihalogeno-*N*-(trimethylsilyl)acetamides react with trichloroborane, tribromoborane, or dihalogenoorganylboranes to give the ring system of 1-oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3,5-cyclohexadiene (1–6). Trifluoroborane reacts with 2,2,2-trifluoro-*N*-(trimethylsilyl)acetamide to yield the trifluoroborane adduct 7 of trifluoroacetamide. The reaction of 2-chloro-*N*-(trimethylsilyl)-acetamide with butyldichloroborane leads to the formation of the boryl chloroacetimidate 8. Analogous compounds are also obtained by substitution reactions of the chlorine atom in 3 with AgCN and NaN₃ (→ 9, 10) or by the reaction of lithiated 2,2,2-trifluoro-*N*-(trimethylsilyl)acetamide with dihalogenoorganylboranes (→ 14, 15). Cleavage of both Si–N bonds in 1-oxa-3,5-diaza-2,4-disila-5-cyclohexene 11 by dihalogenoorganylboranes leads to the corresponding 1-oxa-3,5-diaza-2,4-dibora-5-cyclohexenes (12, 13). The ¹H, ¹¹B, and ¹⁹F NMR, mass and IR spectra are reported.

Kürzlich^{2–4)} ist es uns gelungen, monomere Amidoborane in guter Ausbeute durch Si–N-Spaltung⁵⁾ von *N*-Organyl-*N*-(trimethylsilyl)carbonamiden durch Halogendiorganylborane herzustellen. Durch Umsetzung von *N,O*-Bis(trimethylsilyl)carbonamiden

mit Halogendiorganylboranen⁶⁾ wurden ebenfalls monomere *N*-(Trimethylsilyl)-*N*-(diorganylboryl)carbonamide erhalten. Carbonamide, die am Stickstoff nicht substituiert sind, führen bei der Reaktion mit Halogenboranen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zu Koordinationsoligomeren⁷⁻⁹⁾, die nicht sublimierbar und in nicht reagierenden Lösungsmitteln fast unlöslich sind, so daß eine Charakterisierung bisher nicht möglich war. Da die Si-N-Bindung meist bereits unter sehr milden Bedingungen gespalten wird⁵⁾, wird in der vorliegenden Arbeit versucht, ausgehend von 2,2,2-Trihalogen-*N*-(trimethylsilyl)acetamiden durch Reaktion mit Dihalogendiorganylboranen die Bildung von Koordinationsoligomeren zu vermeiden und zu Amidoboranen zu gelangen, die sich von am Stickstoff unsubstituierten Säureamiden ableiten.

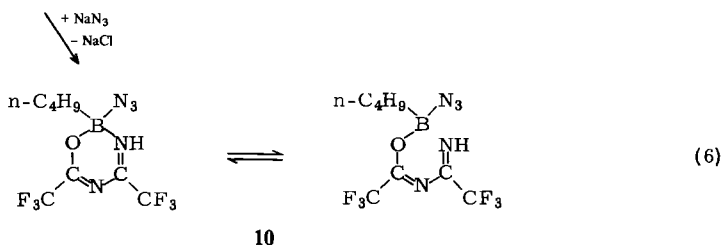
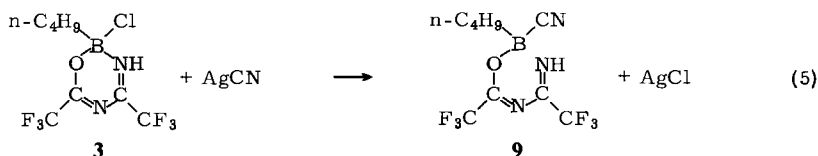
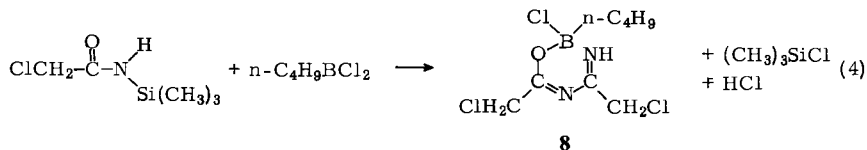
Setzt man 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid mit Trichlorboran, Tribromboran oder Dihalogendiorganylboranen oder 2,2,2-Trichlor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid mit Trichlorboran um, so verläuft die Reaktion – allerdings nicht stöchiometrisch – unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan und Halogenwasserstoff nach (1) zu den 1-Oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3,5-cyclohexadienen 1–6.



Das einzige bisher in der Literatur¹⁰⁾ beschriebene Ringsystem dieser Art ist durch Reaktion von Acetamid mit Butylmercaptodipropylboran und Acetonitril entsprechend (2) synthetisiert worden.

Setzt man dagegen 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid mit Trifluorboran nach (3) um, so ist nur das Addukt 7 von Trifluoracetamid und Trifluorboran isolierbar. Es ist dies das erste bekannte Addukt eines Carbonamids mit einem Trihalogenboran, in welchem die Amid-I-Bande¹¹⁾ zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. Im freien Trifluoracetamid findet man $\nu(\text{CO})$ bei 1750 cm^{-1} ¹²⁾, im Trifluorboran-Addukt bei 1760 cm^{-1} (Lösungsaufnahmen in CH₂Cl₂). Während bisher immer eine Koordination des jeweiligen Trihalogenborans mit dem Amid-Sauerstoff angenommen wurde^{12,13)}, kann bei 7 aus den vorliegenden Daten nicht entschieden werden, ob *O*- bzw. *N*-Koordination oder auch ein entsprechend borotropes Gleichgewicht vorliegt.

Bei der Umsetzung von 2-Chlor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid mit Butyl-dichlorboran nach (4) findet kein Ringschluß statt. Man erhält so **8**.



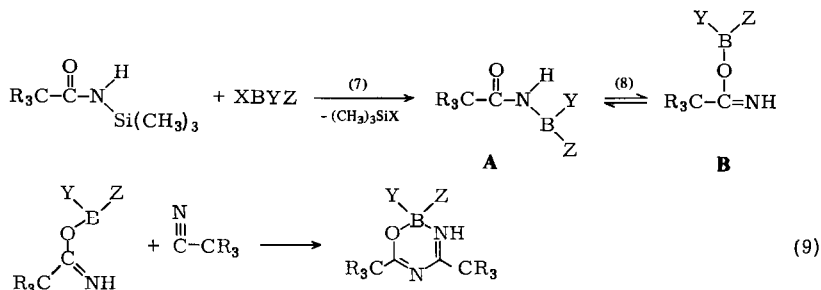
Bei der Umsetzung von **3** mit AgCN in CCl₄ tritt am B-Atom die erwartete Substitution entsprechend (5) ein, jedoch wird dabei gleichzeitig der Ring geöffnet. **9** ist auch insofern von Interesse, als die bisher dargestellten Cyanborane nur dann in monomerer Form vorliegen, wenn am Boratom zur Stabilisierung zwei Dialkylaminogruppen gebunden sind^{14,15}.

Im Falle der Reaktion von **3** mit Natriumazid im Methylenchlorid erfolgt nach (6) ebenfalls Substitution, wobei sich jedoch ein Gleichgewicht zwischen dem 1-Oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3,5-cyclohexadien-Ring und der offenkettigen Form einstellt. Dies zeigt sich auch im IR-Spektrum, in welchem für ν(C=N) zwei intensive Banden bei 1700 bzw. 1650 cm⁻¹ auftreten.

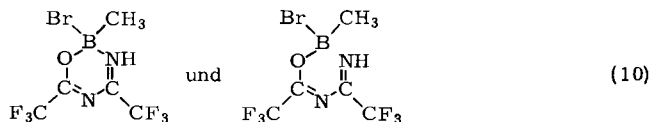
Der Versuch, durch *n*-Butyllithium eine zweite Butylgruppe am Boratom einzuführen, gelingt nicht. In diesem Falle ist nur Tributylboroxin isolierbar.

2,2,2-Trichlor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid reagiert bei der zu **6** analogen Durchführung der Reaktion nur zu [—C(CCl₃)=N—]₃ und Tributylboroxin. Erwähnt sei auch, daß bei der Reaktion von Trifluoracetamid und Triethylamin mit Tribromboran bzw. Dibrommethylboran bei 20°C in CCl₄ aus dem sehr komplexen Reaktionsgemisch [—C(CF₃)=N—]₃ isoliert wurde. Damit ist der Beweis erbracht, daß intermediär aus dem jeweiligen Trihalogen(trimethylsilyl)acetamid das entsprechende Nitril gebildet wird.

Der Mechanismus der Reaktion zum Ringsystem des 1-Oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3,5-cyclohexadien verläuft demnach primär unter Abspaltung von Halogentrimethylsilan nach (7) zu dem entsprechenden Amidoboran **A**, welches nach (8) zur Iminoethoxyboranform **B** umlagert. Diese addiert unter gleichzeitiger Wanderung des Protons nach (9) das intermediär gebildete Nitril. Die Reaktion zu **8** erfolgt analog.



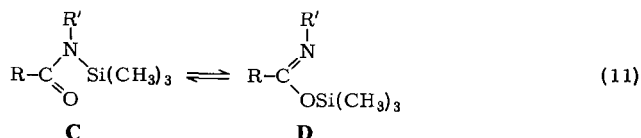
Die IR-Spektren der 1-Oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3,5-cyclohexadiene zeigen eine starke Absorptionsbande für $\nu(\text{C}=\text{N})$ bei 1650 cm^{-1} , im Falle von **6** liegt sie zufolge der geringeren Elektronegativität der CCl_3 -Gruppen gegenüber jenen der CF_3 -Gruppen in **1–5** bei 1620 cm^{-1} . Die offenkettigen Formen **8** und **9** zeigen eine hochfrequente Verschiebung von $\nu(\text{C}=\text{N})$ auf 1690 cm^{-1} , $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ für **9** liegt bei 2220 cm^{-1} . Die Werte für ^{11}B -NMR für **1–4** und **6** beweisen durchweg tetrakoordiniertes Bor, im Falle von **5** findet man zwei Linien bei $\delta = 6.3$ und 34.0 , so daß hier nach (10) beide Formen von **5** nebeneinander vorliegen. Dies erklärt auch die Verbreiterung des Signals im ^{19}F -NMR-Spektrum.



In den ^{19}F -NMR-Spektren von **1–4** findet man durchwegs zwei Signale entsprechend den beiden in unterschiedlicher chemischer Umgebung befindlichen CF_3 -Gruppen. Im Falle von **1** tritt das Signal bei -75.67 ppm zufolge der $\text{H}-\text{F}$ -Kopplung als Dublett mit einer Kopplungskonstante von $^4J_{\text{HF}} = 0.5\text{ Hz}$ auf. Für **2–4** treten sämtliche Signale für die CF_3 -Gruppen, wohl wegen der relativ kleinen Kopplungskonstanten $^4J_{\text{HF}}$, nur als Singulett auf. Jedenfalls kann man aus den Werten von **1** schließen, daß auch für **2–4** das Signal für die CF_3 -Gruppe in 4-Position des Ringes jenes bei höherem Feld, jenes für die CF_3 -Gruppe in 6-Position des Ringes bei tieferem Feld erscheint. Im Falle von **8** und **9** beweisen die ^{11}B -NMR-Werte mit $\delta = 34.0$ bzw. 35.1 die Dreifachkoordination des Boratoms. Zuzufolge der offenkettigen Struktur ist die Elektronendichte an der NH -Gruppierung erhöht. Dies führt dazu, daß die Differenz der ppm-Werte der beiden CF_3 -Singulett größer wird.

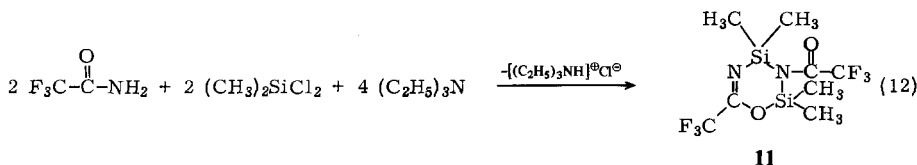
Die Massenspektren von **1–4**, **6**, **8** und **9** zeigen keinen Molekülpeak. Der bei der größten Masse auftretende Peak ist jener, der aus dem Molekül durch Abspaltung eines Halogenatoms, für **9** durch Abspaltung der *n*-Butylgruppen entsteht. Dasselbe Ergebnis zeigen die Feldionisationsspektren. Für **2** und **3** wurden die Massen 297 bzw. 275 durch peak-matching überprüft.

Wie bereits erwähnt, sind *N*-Organyl-*N*-(trimethylsilyl)carbonamide bereits bekannt¹⁶⁾. Sie liegen in Form eines Gleichgewichts mit den entsprechenden *O*-(Trimethylsilyl)-*N*-organylimiden vor (Gleichung 11).



Aus der Gruppe der *N*-Silylcarbonamide ist noch ein weiterer Verbindungstyp bekannt, nämlich das Ringsystem des 1-Oxa-3,5-diaza-2,4-disila-5-cyclohexens¹⁷⁾, welches durch Umsetzung von Carbonamiden mit Dihalogendiorganilsilanen unter Zusatz von Triethylamin als HCl-Fänger erhalten wurde. Ähnlich den *N*-Organyl-*N*-(trimethylsilyl)-carbonamiden sind auch hier Tautomerieübergänge möglich, weil Silicium unter Zuhilfenahme der freien 3d-Orbitale in den Übergangszuständen die Koordinationszahl 5 oder 6 einnehmen kann.

So schien es von Interesse, auch die Synthese der dazu analogen 1-Oxa-3,5-diaza-2,4-dibora-5-cyclohexen-Ringe zu versuchen. Hierfür bot sich die Spaltung der beiden Si – N-Bindungen des 1-Oxa-3,5-diaza-2,4-disila-5-cyclohexen-Ringes durch Dihalogenorganylborane an. Die bisher dargestellten 1-Oxa-3,5-diaza-2,4-disila-5-cyclohexen-Ringe leiten sich durchweg von unsubstituierten Säureamiden ab, die in 2-Stellung zur Carbonylgruppe kein Halogenatom enthalten¹⁷⁾. Die bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiet der Amidoborane^{3,4)} zeigen, daß diese Verbindungen am besten ausgehend von 2,2,2-Trihalogenacetamiden dargestellt werden können. Im vorliegenden Fall sollte also 2,2,4,4-Tetramethyl-3-(trifluoracetyl)-6-(trifluormethyl)-1-oxa-3,5-diaza-2,4-disila-5-cyclohexen (11) für Umsetzungen mit Dihalogenorganylboranen am besten geeignet sein. Diese Verbindung wird durch Umsetzung von 2,2,2-Trifluoracetamid mit Dichlordimethylsilan unter Zusatz von Triethylamin als HCl-Fänger hergestellt.



Analoge 1-Oxa-3,5-diaza-2,4-disilacyclohexen-Derivate sind bereits beschrieben¹⁷⁾, wobei gezeigt wurde, daß diese Ringsysteme reversible, intramolekulare Umlagerungen eingehen.

Das IR-Spektrum von 11 zeigt für $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu(\text{C}=\text{N})$ zwei starke Absorptionen bei 1740 bzw. 1680 cm^{-1} . Im ^{19}F -NMR-Spektrum findet man für die beiden verschiedenen CF_3 -Gruppen zwei Signale bei $\delta = -71.70$ (s) und -75.83 (s).

Durch Si – N-Spaltung im 1-Oxa-3,5-diaza-2,4-disila-5-cyclohexen 11 mit Dihalogenorganylboranen wurden die 3-(Trifluoracetyl)-6-(trifluormethyl)-2,4-dimethyl- bzw. -2,4-diphenyl-1-oxa-3,5-diaza-2,4-dibora-5-cyclohexene 12 und 13 erhalten. 12 ist auch durch Umsetzung von lithiiertem 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid mit CH_3BBr_2 zugänglich.

Setzt man jedoch lithiiertes 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid mit Dichlorphenylboran um, so verläuft die Reaktion entsprechend Gleichung (14) zu 14. Bei der

Eine borotrope Umlagerung in Analogie zur silicotropen Umlagerung¹⁷⁾ ist für die 1-Oxa-3,5-diaza-2,4-dibora-5-cyclohexene **12** und **13** nicht möglich, da Bor keine 3d-Orbitale besitzt und somit die zur Umlagerung erforderlichen Übergangszustände nicht ausgebildet werden können. Trotzdem kann nicht ausgeschlossen werden, daß alle vier den Si-Verbindungen¹⁷⁾ entsprechenden Verbindungen nebeneinander vorliegen, da sie aus diesen Formen durch Si–N-Spaltung entstehen können. Ein analoges Gleichgewicht kann jedoch aus dem genannten Grund ausgeschlossen werden.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemie*. Herrn Dr. G. Remberg (Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen) danken wir für die Aufnahme der Hochauflösung-Massenspektren.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in N₂-Atmosphäre und getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Molmassen: kryoskopisch in Benzol. — NMR-Messungen: stets in Methylenchlorid, Standardsubstanzen TMS (intern), F₃B·O(C₂H₅)₂ (extern) und FClCl₃ (intern); ¹H- und ¹⁹F-Spektren: Bruker 60 E-, ¹¹B: Bruker 90 NMR-Spektrometer. Das positive Vorzeichen der δ -Werte gibt durchweg eine Verschiebung zu geringerem Feld, bezogen auf den Standard, an. — Massenspektren: 70 eV, CH 5 Spektrometer (Firma Varian-MAT). Angegeben sind m/e und Intensität, bei den m/e -Werten jeweils die intensivsten Spitzen der einzelnen Isotopenmuster, soweit deren relative Intensität > 10% ist. Molekülpeaks sind auch bei geringerer Intensität angegeben.

Ausgangsverbindungen: n-C₄H₉BCl₂, CH₃BBr₂ und C₆H₅BCl₂ wurden durch Umsetzung der entsprechenden Organozinverbindungen mit BCl₃ bzw. BBr₃^{18, 19)} erhalten, Sn(CH₃)₄ durch eine Grignard-Synthese aus CH₃MgBr und SnCl₄^{20, 21)}. Silbercyanid wurde aus AgNO₃ und KCN nach Lit.²²⁾ hergestellt.

2,2-Dichlor-4,6-bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3,5-cyclohexadien (1): In die Lösung von 96,2 g (0,52 mol) 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid in 750 ml CCl₄ wurden bei 20°C 61 g (0,52 mol) BCl₃ eingeleitet. Anschließend wurde 6 h unter Rückfluß gekocht (Rückflußkühler auf –20°C gekühlt). Die Reaktion verlief unter Abspaltung von HCl. Anschließend wurden Lösungsmittel sowie entstandenes Chlortrimethylsilan im Rotationsverdampfer abgezogen, die flüchtigen Anteile des Reaktionsproduktes aus dem durch ein Ölbad auf 200°C erhitzten Kolben bei 0,002 mbar in eine durch flüssigen Stickstoff gekühlte Falle gesaugt und der Kühlfalleninhalt unter vermindertem Druck destilliert. Farblose Flüssigkeit. Ausb. 32 g (43%), Sdp. 80–82°C/15 mbar.

IR (Kap.): 3365 (sh), 3300 (s), 3260 (s), 3140 (w), 1645 (ss), 1555 (ss), 1495 (w), 1428 (ss), 1310 (ss), 1230 (sh), 1210 (ss), 1130 (m), 1040 (m), 1000 (m), 840 (ss), 765 (m), 740 (sh), 685 (m), 655 cm^{–1} (s). —

NMR: ¹¹B: δ = +5,3 (s); ¹⁹F: δ = –75,32 (s) und –75,67 (d), ⁴J_{HF} = 0,5 Hz (Int. 1:1). — MS: M₁ = **1**, M₂ = M₁ – Cl + F (nur massenspektrometrisch nachweisbar); m/e = 253 (100%) M₁ – Cl, 252 (40), 237 (40), 236 (20), 203 (25), 183 (15), 157 (20), 144 (25), 96 (60), 94 (15), 92 (20), 88 (25), 76 (30), 69 (100), 65 (30), 50 (25), 36 (80), 35 (50).

C₄HBCl₂F₆N₂O (288,8) Ber. C 16,62 H 0,35 N 9,69

Gef. C 16,99 H 0,53 N 9,81 Molmasse 295,5

2,2-Dibrom-4,6-bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3,5-cyclohexadien (2): Zu 111 g (0,6 mol) 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid in 600 ml CCl₄ wurden bei 20°C 150,5 g (0,6 mol) BBr₃ getropft. Dann wurde 6 h unter Rückfluß gekocht, wobei HBr und Bromtrimethylsilan abgespalten wurden. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu **1**. Durch Destillation wurde **2** als

Flüssigkeit erhalten, die bereits kurze Zeit später vollständig kristallisierte, gelbliche Kristalle. Ausb. 35 g (31%), Sdp. $37^{\circ}\text{C}/2 \cdot 10^{-3}$ mbar, Schmp. 32°C , Nebenprodukt $(\text{CF}_3\text{CN})_3$ (Sdp. 80°C) ≈ 26 g.

IR (CCl_4): 3340 (s), 3210 (s), 1640 (ss), 1545 (ss), 1490 (m), 1420 (ss), 1240 (ss), 1200 (ss), 1130 (m), 990 cm^{-1} (w). — NMR: ^{11}B : $\delta = -2.7$ (s); ^{19}F : $\delta = -75.45$ (s) und -75.30 (s) (Int. 1:1). — MS: $M_1 = 2$, $M_2 = M_1 - \text{Br} + \text{F}$ (nur massenspektrometrisch nachweisbar); $m/e = 297$ (25%) $M_1 - \text{Br}$, 296 (20), 237 (25), 97 (8), 96 (45), 80 (100), 79 (75), 69 (100). Peak-matching für Masse 297: Ber. 296.9269, Gef. 296.9271.

$\text{C}_4\text{HBBBr}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}$ (377.5) Ber. C 12.71 H 0.26 Br 42.33

Gef. C 13.09 H 0.44 Br 42.15 Molmasse 388.5

2-Butyl-2-chlor-4,6-bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3,5-cyclohexadien (3): Zu 98 g (0.53 mol) 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid in 750 ml Benzol wurde bei 20°C eine Lösung von 73.6 g (0.53 mol) Butyldichlorboran in 100 ml Benzol getropft. Dann wurde 6 h unter Rückfluß gekocht und analog 1 aufgearbeitet. Sdp. $42-43^{\circ}\text{C}/0.002$ mbar; gelbliche Flüssigkeit, Ausb. 52 g (67%), Nebenprodukt 19 g Tributylboroxin (Sdp. $76^{\circ}\text{C}/0.02$ mbar).

IR (CH_2Cl_2): 3320 (s), 2960 (s), 2930 (s), 2870 (s), 1650 (ss), 1545 (ss), 1500 (sh), 1464 (w), 1430 (m), 1385 (ss), 1305 (ss), 1200 (ss), 1130 (m), 1050 (m), 960 (m), 920 (m), 850 cm^{-1} (m). — NMR: ^1H : n- C_4H_9 $\delta = 0.63-1.73$ (m) (9 H), NH 6.58 (m); ^{19}F : $\delta = -76.14$ (s) und -76.23 (s); ^{11}B : $\delta = +6.8$ (s). — MS: $m/e = 275$ (15%) $M - \text{Cl}$, 274 (5), 253 (15), 252 (10), 245 (15), 244 (13), 238 (20), 232 (100), 231 (40), 223 (30), 218 (15), 217 (8), 209 (80), 195 (15), 166 (10), 96 (40), 83 (15), 69 (100), 57 (60), 56 (40), 55 (100), 50 (15), 43 (40), 42 (25), 41 (90), 29 (100). Peak-matching für die Masse 275: Ber. 275.0790, Gef. 275.0786.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BClF}_6\text{N}_2\text{O}$ (310.3) Ber. C 30.94 H 3.22 Gef. C 32.45 H 3.36 Molmasse 313

2-Chlor-2-phenyl-4,6-bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3,5-cyclohexadien (4): Zu 72.5 g (0.39 mol) 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid in 600 ml Benzol wurde bei 20°C eine Lösung von 61.6 g (0.39 mol) Dichlorphenylboran in 100 ml Benzol getropft. Dann wurde 4 h unter Rückfluß gekocht, wobei Abspaltung von Chlortrimethylsilan und HCl erfolgte. Die weitere Aufarbeitung geschah analog zu 1. Gelbliche Flüssigkeit. Ausb. 22 g (36%), Sdp. $103^{\circ}\text{C}/0.002$ mbar.

IR (Kap.): 3300 (ss), 3090 (w), 3070 (w), 3025 (w), 1650 (ss), 1605 (m); 1550 (ss), 1500 (s), 1440 (m), 1430 (m), 1400 (w), 1330 (s), 1315 (ss), 1240 (ss), 1205 (ss), 1130 (m), 1000 (w), 880 (m), 820 (s), 770 (m), 750 (m), 705 (m), 685 (m), 650 (m), 610 cm^{-1} (m). — NMR: ^1H : C_6H_5 $\delta = 7.08-7.63$ (m) (5 H); ^{19}F : $\delta = -75.66$ (s) und -75.93 (s); ^{11}B : $\delta = +1.7$ (s). — MS: $m/e = 295$ (85%), 294 (100), 96 (25), 77 (70), 69 (80).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{BClF}_6\text{N}_2\text{O}$ (330.8) Ber. C 36.27 H 1.81 Gef. C 37.91 H 1.99

2-Brom-2-methyl-4,6-bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3,5-cyclohexadien (5): Zur Lösung von 37 g (0.2 mol) 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid in 500 ml Benzol wurden bei 20°C 0.2 mol CH_3BBr_2 getropft. Anschließend wurde 2 h unter Rückfluß gekocht. Dabei wurden HBr und Bromtrimethylsilan abgespalten. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgte analog zu 1. Gelbliche Flüssigkeit, Sdp. $56^{\circ}\text{C}/0.02$ mbar, Ausb. 15.5 g (67%), Nebenprodukt ≈ 3 g $(\text{CF}_3\text{CN})_3$ (Sdp. 80°C).

IR: (Kap.): 1720 (ss), 1655 (m), 1560 (s), 1380 (ss), 1220 (ss), 1180 (ss), 1090 (m), 1000 (m), 955 (m), 900 (w), 870 (w), 810 (m), 780 (m), 710 (m), 670 cm^{-1} (m). — NMR: ^1H : CH_3 $\delta = 0.41$ (s); ^{19}F : $\delta = -75.76$ (br); ^{11}B : $\delta = +6.3$ und 34.0 (Int. 3:1).

$\text{C}_5\text{H}_4\text{BBBrF}_6\text{N}_2\text{O}$ (231.8) Ber. C 19.19 H 1.28 Gef. C 19.88 H 1.53

2,2-Dichlor-4,6-bis(trichlormethyl)-1-oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3,5-cyclohexadien (6): In die Lösung von 70 g (0.3 mol) 2,2,2-Trichlor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid in 700 ml CCl_4 wurden 60 g (0.51 mol) BCl_3 geleitet. Anschließend wurde 6 h unter Rückfluß gekocht (Rückflußkühler auf

– 30°C gekühlt). Es entwich HCl, außerdem wurde Chlortrimethylsilan abgespalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verblieb ein fester Rückstand, aus dem bei einer Badtemp. von 200°C bei 0.002 mbar das Produkt auf einen gekühlten Finger sublimiert wurde. Nach Resublimation bei 140°C/0.002 mbar Schmp. 133°C, farblose Kristalle, Ausb. 0.5 g ($\approx 1\%$).

IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1620 cm^{-1} . – NMR: ^{11}B : $\delta = 2.5$ (s). – MS: $m/e = 349$ (50%) $\text{M} - \text{Cl}$, 314 (10), 279 (20), 232 (5), 117 (40), 36 (100), 35 (70).

$\text{C}_4\text{HBCl}_8\text{N}_2\text{O}$ (387.8) Ber. C 12.38 H 0.26 Gef. C 13.60 H 0.22

2,2,2-Trifluoracetamid-Trifluorboran (7): In die kochende Lösung von 18.5 g (0.1 mol) 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid in 200 ml Benzol wurde BF_3 eingeleitet. Nach Absaugen des Lösungsmittels wurde das erhaltene Öl i. Wasserstrahlvak. destilliert. Ausb. 20 g (79%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 66°C/20 mbar.

IR (Kap.): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1760 cm^{-1} . – NMR: ^{19}F : CF_3 $\delta = -76.8$ (s) (3 F), BF_3 $\delta = -152.3$ (s) (3 F); ^{11}B : $\delta = 0$. – MS: $m/e = 113$ (5%) CF_3CONH_2 , 94 (10), 69 (50), 49 (45), 44 (100).

$\text{C}_2\text{H}_2\text{BF}_6\text{NO}$ (180.8) Ber. C 13.27 H 1.11 Gef. C 13.45 H 1.21

2-Chlor-*N*-(2-chlor-1-iminoethyl)acetimidsäure-(butylchlorborylester) (8): Zu 149 g (0.9 mol) 2-Chlor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid in 500 ml CCl_4 wurde die Lösung von 125 g (0.9 mol) Butyl-dichlorboran getropft. Bei 4stündigem Rückflußkochen wurden HCl und Chlortrimethylsilan abgespalten. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu 1. Die Destillation des Kühlfalleninhalts ergab 40 g Tributylboroxin (Sdp. 76°C/0.02 mbar) und 15 g ($\approx 14\%$) 8, Sdp. 160°C/0.002 mbar. Allmählich kristallisierte 8 in Form von langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 46–47°C.

IR (Nujol): $\nu(\text{NH})$ 3420 (s), $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1690 cm^{-1} . – NMR: ^1H : 1.42 bis 3.27 (br) (13 H); ^{11}B : $\delta = 34.0$ (br). – MS: $m/e = 235$ (75%) $\text{M} - \text{Cl}$, 206 (10), 186 (25), 178 (5), 150 (15), 142 (15), 129 (10), 101 (25), 75 (15), 73 (35), 57 (60), 56 (50), 55 (50), 54 (25), 46 (15), 44 (55), 43 (60), 42 (20), 41 (70), 36 (80), 35 (30), 29 (55), 28 (100), 27 (70), 26 (60).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BCl}_3\text{N}_2\text{O}$ (271.3) Ber. C 35.39 H 5.16 N 10.32 Gef. C 35.70 H 5.32 N 10.76

2,2,2-Trifluor-*N*-(2,2,2-trifluor-1-iminoethyl)acetimidsäure-(butylcyanborylester) (9): 8.62 g (14.4 mmol) Silbercyanid wurden unter Lichtausschluß in Benzol suspendiert, 10 g (32.2 mmol) 3 zugeetzt und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Absetzen wurde die überstehende Lösung dekantiert, im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgezogen und unter vermindertem Druck destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 54°C/0.02 mbar.

IR (Kap.): 3450 (w), 3350 (m), 2970 (m), 2940 (m), 2880 (m), 2220 (m), 1690 (s), 1500 (s), 1380 (s), 1220 (ss), 1175 (sh), 1025 (m), 905 (w), 735 (w), 685 cm^{-1} (w). – NMR: ^{11}B : $\delta = 35.1$ (br); ^1H : $\delta = 0.66 - 1.66$ (m) (9 H); ^{19}F : $\delta = -75.18$ (s) und -84.38 (s). – MS: $m/e = 244$ (5%) $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$, 243 (5), 237 (10), 232 (80), 215 (5), 176 (80), 139 (25), 96 (40), 69 (100), 57 (20), 56 (15), 55 (20), 54 (12).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BF}_6\text{N}_3\text{O}$ (300.8) Ber. C 35.90 H 3.32 N 13.96 Gef. C 36.06 H 3.49 N 13.62

2-Azido-2-butyl-4,6-bis(trifluormethyl)-1-oxa-3-azonia-5-aza-2-borata-3,5-cyclohexadien (10): 3.0 g (46 mmol) Natriumazid wurden in 50 ml CH_2Cl_2 suspendiert, 2.0 g (6.4 mmol) 3 in 20 ml Methylenchlorid zugetropft und 24 h bei 20°C gerührt. Nach Absetzen des gebildeten Niederschlags wurde eine Probe für eine IR-Aufnahme entnommen. Im Hinblick auf die besonderen Eigenschaften von Bor-aziden wurde die Substanz nicht weiter untersucht.

IR (CH_2Cl_2): 3430 (m), 3330 (s), 2960 (s), 2930 (s), 2880 (s), 2140 (ss), 1700 (ss), 1650 (ss), 1550 (ss), 1490 (ss), 1430 (s), 1280 (s), 1350 (s), 1305 (ss), 1300 (ss), 1000 (m), 960 (w), 905 cm^{-1} (w).

Reaktion von 3 mit Butyllithium: Zu 28.38 g (91.1 mmol) 3 in 100 ml Benzol wurden 91.1 mol Butyllithium in 60 ml *n*-Hexan getropft. Anschließend wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde das Produkt bei 0.002 mbar in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle gezogen. Die Destillation lieferte 9 g Tributylboroxin.

2,2,4,4-Tetramethyl-3-(trifluoracetyl)-6-(trifluormethyl)-1-oxa-3,5-diaza-2,4-disila-5-cyclohexen (11): Zu 226 g (2 mol) 2,2,2-Trifluoracetamid und 505 g (5 mol) Triethylamin in 2.5 l Benzol wurden

bei Raumtemp. im Laufe von 2 h 258.2 g (2 mol) Dichlordimethylsilan getropft. Anschließend wurde 4 h bei 20°C gerührt. Nach Abfiltrieren von ausgefallenem Triethylaminhydrochlorid wurden das Lösungsmittel und überschüssiges Triethylamin im Rotationsverdampfer abgezogen, dann wurde i. Wasserstrahlvak. destilliert. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 60°C/20 mbar, Ausb. 285 g (84.4%).

IR (Kap.): 2970 (w), 2920 (sh), 1740 (s), 1680 (s), 1485 (w), 1400 (m), 1350 (s), 1275 (s), 1220 (ss), 1155 (ss), 1090 (sh), 995 (s), 910 (m), 870 (s), 830 (ss), 815 (sh), 735 (w), 720 (vw), 665 (w), 590 (vw), 525 (vw), 470 cm^{-1} (vw). — NMR: ^{19}F : $\delta = -71.70$ und -75.83 (s) (Int. 1:1).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2$ (338.2) Ber. C 28.38 H 3.55 N 8.28 Gef. C 29.57 H 4.23 N 8.67

2,4-Dimethyl-3-(trifluoracetyl)-6-(trifluormethyl)-1-oxa-3,5-diaza-2,4-dibora-5-cyclohexen (12)

a) Zu 67.6 g (0.2 mol) **11**, gelöst in 300 ml CCl_4 , wurden langsam 74 g (0.4 mol) Dibrommethylboran in 100 ml CCl_4 getropft (exotherme Reaktion). Anschließend wurde 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Dibromdimethylsilans im Rotationsverdampfer destillierte **12** als farblose Flüssigkeit, Sdp. 65°C/20 mbar, Ausb. 44 g (80%).

b) Zu 37 g (0.2 mol) 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid, gelöst in 250 ml Petrolether, wurden 0.2 mol Butyllithium in 130 ml *n*-Hexan getropft. Man kochte 3 h unter Rückfluß, ließ nach Abkühlen 40.8 g (0.22 mol) CH_3BBr_2 in 100 ml Petrolether tropfen und kochte erneut 4 h unter Rückfluß. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt i. Ölpumpenvak. in eine mit flüssigem N_2 gekühlte Falle gesaugt und dann der Kühlfalleninhalt i. Wasserstrahlvak. destilliert. Sdp. 60°C/16 mbar, Ausb. 18.5 g (67%).

IR (Kap.): 2970 (w), 2920 (sh), 1725 (s), 1680 (s), 1400 (ss), 1360 (ss), 1295 (s), 1265 (s), 1230 (s), 1205 (s), 1170 (s), 1075 (ss), 1035 (w), 900 (m), 835 (s), 805 (s), 755 (w), 745 (w), 725 (s), 710 (vw), 675 (w), 565 cm^{-1} (w). — NMR: ^1H : CH_3 $\delta = 0.65$ (s); ^{19}F : $\delta = -75.67$ (s) und -89.83 (s) (Int. 1:1); ^{11}B : $\delta = 35.5$ (br). — MS: $m/e = 274$ (2%) M, 259 (5), 247 (30), 246 (30), 179 (50), 168 (25), 126 (25), 121 (35), 111 (20), 110 (20), 69 (80). Feldionisation: 248 (100) M — BCH_3 , 247 (80).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (273.6) Ber. C 26.31 H 2.19 N 10.23 Gef. C 26.45 H 2.25 N 10.45

2,4-Diphenyl-3-(trifluoracetyl)-6-(trifluormethyl)-1-oxa-3,5-diaza-2,4-dibora-5-cyclohexen (**13**): Zu 33.8 g (0.1 mol) **11** in 250 ml CCl_4 wurden bei 20°C langsam 31.76 g (0.2 mol) Dichlorphenylboran, gelöst in 100 ml CCl_4 , getropft. Nach 4 h Rückflußkochen wurden Lösungsmittel und gebildetes Dichlormethylsilan im Rotationsverdampfer abgezogen. Aus dem farblosen festen Rückstand wurde bei 100°C/0.002 mbar als Nebenprodukt entstandenes Triphenylboroxin absublimiert und **13** durch anschließende Destillation bei 160°C/0.002 mbar erhalten. Gelbliches viskoses Öl.

IR (Nujol): $\nu(\text{C}=\text{N})$ und $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1620 und 1690 cm^{-1} . — NMR: ^1H : $\delta = 7.05 - 8.15$ (m); ^{19}F : $\delta = -74.98$ (s) und -84.05 (s) (Int. 1:1); ^{11}B : $\delta = 27.3$ (br). — MS: $m/e = 398$ (45%), 397 (50), 312 (100), 303 (10), 302 (10), 294 (10), 235 (10), 199 (15), 165 (25), 130 (15), 104 (60), 77 (35), 69 (50).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{B}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2$ (397.6) Ber. C 48.29 H 2.51 N 7.04 Gef. C 47.31 H 2.75 N 7.04

2,2,2-Trifluor-*N*-(2,2,2-trifluor-1-iminoethyl)acetimidsäure-(butylphenylborylester) (**14**): Zu 18.5 g (0.1 mol) 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid in 250 ml Petrolether wurde 0.1 mol *n*-Butyllithium in 100 ml *n*-Hexan getropft. Nach 3 h Rückflußkochen und Abkühlen wurden 15.9 g (0.1 mol) Dichlorphenylboran in 50 ml Petrolether zugetropft, dann wurde nochmals 4 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend saugte man Lösungsmittel und gebildetes Chlortrimethylsilan im Rotationsverdampfer ab, saugte das Rohprodukt im Ölpumpenvak. in eine durch flüssigen N_2 gekühlte Falle und destillierte. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 60°C/Hochvakuum, Ausb. 8.8 g (50%), Nebenprodukt 5 g Tributylboroxin, (Sdp. 76°/0.02 mbar).

IR (Kap.): 3460 (w), 3070 (vw), 3030 (vw), 2980 (m), 2950 (m), 2880 (w), 1725 (s), 1610 (m), 1530 (sh), 1520 (s), 1490 (s), 1475 (sh), 1450 (m), 1400 (m), 1335 (s), 1305 (s), 1270 (s), 1235 (ss), 1185 (ss), 1150 (s), 1080 (m), 1070 (m), 1040 (m), 985 (vw), 900 (vw), 755 (w), 730 (vw), 705 (s), 650 (w), 635 cm^{-1} (w). —

NMR: ^1H : $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\delta = 0.65\text{--}1.65$ (m) (9H), C_6H_5 , 7.17–7.93 (m) (5H); ^{19}F : $\delta = -76.29$ (s) und -85.75 (s); ^{11}B : $\delta = 31.5$. — MS: $m/e = 352$ (3%) M^+ , 323 (8), 302 (30), 294 (100), 283 (50), 248 (12), 165 (12), 124 (30), 107 (30), 105 (60), 104 (65), 103 (15), 96 (20), 94 (25), 84 (10), 78 (60), 77 (65), 69 (55), 57 (25), 55 (15), 54 (17), 51 (45), 50 (30), 44 (40), 43 (30), 42 (25), 41 (40), 39 (30), 29 (40).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{BF}_6\text{N}_2\text{O}$ (351.8) Ber. C 47.75 H 4.26 N 7.96 Gef. C 48.26 H 4.40 N 8.17

Reaktion von 2,2,2-Trifluor-*N*-(trimethylsilyl)acetamid mit Butyllithium und Butyldichlorboran: 37 g (0.2 mol) des Amids wurden analog zu 14 lithiiert und mit einer Lösung von Butyldichlorboran umgesetzt. Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgten analog 14. Bei der abschließenden Destillation wurden 3 Fraktionen erhalten:

Fraktion 1: Sdp. $42^\circ\text{C}/0.002$ mbar, Ausb. 5.0 g (15%) 15,

Fraktion 2: $55\text{--}58^\circ\text{C}/0.002$ mbar, Ausb. 10 g Tributylboroxin,

Fraktion 3: Sdp. $72\text{--}75^\circ\text{C}/0.002$ mbar, Ausb. 5.0 g (15%) 16.

2,2,2-Trifluor-*N*-(2,2,2-trifluor-1-iminoethyl)acetimidsäure-(dibutylborylester) (15): IR (Kap.): 3460 (w), 3400 (vw), 2980 (s), 2950 (s), 2880 (m), 1725 (s), 1520 (sh), 1490 (w), 1465 (sh), 1450 (w), 1400 (ss), 1345 (s), 1300 (s), 1270 (s), 1235 (ss), 1210 (ss), 1180 (ss), 1145 (s), 1050 (m), 985 (vw), 905 (vw), 905 (vw), 755 (w), 730 (w), 710 (w), 590 cm^{-1} (w).

NMR: ^1H : $2 \times \text{C}_4\text{H}_9$, $\delta = 0.58\text{--}1.75$ (m) (18H); ^{19}F : $\delta = -75.8$ (s) und -85.8 (s) (Int. 1:1); ^{11}B : $\delta = 32.8$ (br). — MS: $m/e = 275$ (100%) $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$, 263 (75), 218 (65), 206 (20), 96 (15), 55 (20), 44 (40), 43 (35), 42 (20), 41 (50).

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BF}_6\text{N}_2\text{O}$ (331.8) Ber. C 43.39 H 5.52 Gef. C 45.30 H 5.88

2,4-Dibutyl-3-(trifluoracetyl)-6-(trifluormethyl)-1-oxa-3,5-diaza-2,4-dibora-5-cyclohexen (16): IR (Kap.): $\nu(\text{C}=\text{N})$ bzw. $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1680 bzw. 1740 cm^{-1} . — NMR: ^{19}F : $\delta = -75.80$ (s) und -89.72 (s) (Int. 1:1); ^1H : 0.57–1.55 (m). — 16 konnte trotz mehrmaliger Destillation nicht in reiner Form erhalten werden. Auf eine Analyse wurde deshalb verzichtet.

Literatur

- ¹⁾ XIX. Mitteil.: A. Meller, W. Maringgele und K. D. Kablau, Z. Anorg. Allg. Chem. **445**, 122 (1978).
- ²⁾ W. Maringgele und A. Meller, Chem. Ber. **111**, 538 (1978).
- ³⁾ W. Maringgele und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem. **433**, 94 (1977).
- ⁴⁾ A. Meller, W. Maringgele, G. Beer und H. Fetzer, Monatsh. Chem. **108**, 1279 (1977).
- ⁵⁾ H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **16**, 618 (1961).
- ⁶⁾ W. Maringgele und A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem. **443**, 148 (1978).
- ⁷⁾ B. M. Mikhailov und V. A. Dorokhov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1970**, 1446 [Chem. Abstr. **74**, 53881x (1971)].
- ⁸⁾ B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov, V. S. Bogdanov, I. P. Yakovlev und A. D. Naumov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **194**, 595 (1970) [Chem. Abstr. **74**, 36759w (1971)].
- ⁹⁾ W. Gerrard und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. **1960**, 2141.
- ¹⁰⁾ B. M. Mikhailov und V. A. Dorokhov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1971**, 201 [Chem. Abstr. **75**, 5433b (1971)].
- ¹¹⁾ W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pysozora und J. W. Wallis, J. Chem. Soc. **1960**, 2144.
- ¹²⁾ Th. L. Brown, J. F. Regan, R. D. Schnetz und J. C. Sternberg, J. Phys. Chem. **63**, 1324 (1959).
- ¹³⁾ E. A. C. Lucken, A. Meller und W. Gerger, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 286 (1975).
- ¹⁴⁾ E. Bessler und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **352**, 67 (1967).
- ¹⁵⁾ A. Meller, W. Maringgele und U. Sicker, J. Organomet. Chem. **141**, 249 (1977).
- ¹⁶⁾ M. Fukui, K. Itoh und Y. Ishii, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1972**, 1043.
- ¹⁷⁾ J. F. Klebe, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5246 (1968).
- ¹⁸⁾ W. Gerrard, E. F. Mooney und R. G. Rees, J. Chem. Soc. **1964**, 740.
- ¹⁹⁾ A. Finch, P. J. Gardner, E. J. Pearn und G. B. Watts, Trans. Faraday Soc. **63**, 1880 (1967).
- ²⁰⁾ H. Korsching, Z. Naturforsch. **1**, 219 (1946).
- ²¹⁾ G. J. van der Kerk und I. G. A. Luitjen, Org. Synth. **4**, 881 (1963).
- ²²⁾ G. B. Brauer, Handbuch der präparativen Chemie, 2. Aufl., Bd. 1. S. 196, Enke, Stuttgart 1960.