

Addition von Dimethylamino-bis(trifluormethyl)boran an endständige Mehrfachbindungen: die $N(CH_3)_2$ -Gruppe als Hydridlieferant*

Hans Bürger, Thomas Hagen und Gottfried Pawelke

Anorganische Chemie, FB 9, Universität-Gesamthochschule, W-5600 Wuppertal 1 (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Mai 1991; akzeptiert den 14. September 1991)

Abstract

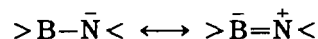
$(CF_3)_2BNMe_2$ (**I**) was allowed to react with 3,3-dimethyl-1-butyne, 3,3-dimethyl-1-butene, hexafluoroacetone and trifluoroacetonitrile to yield the methylmethyleimine-boranes $(CH_3)_3CCH=CHB(CF_3)_2 \cdot (CH_3)N=CH_2$ (**II**), $(CH_3)_3CCH_2CH_2B(CF_3)_2 \cdot (CH_3)N=CH_2$ (**III**), $(CF_3)_2C(H)OB(CF_3)_2 \cdot (CH_3)N=CH_2$ (**IV**) and $CF_3C(H)=NB(CF_3)_2 \cdot (CH_3)N=CH_2$ (**V**), respectively. The formation of **II–V** proceeds via a novel hydride shift with the $N(CH_3)_2$ group of **I** acting as hydride source. The novel boranes **II–V** have been characterized by multinuclear NMR, IR and mass spectra.

Zusammenfassung

$(CF_3)_2BNMe_2$ (**I**) reagiert mit 3,3-Dimethyl-1-butin, 3,3-Dimethyl-1-buten, Hexafluoraceton und Trifluoroacetonitril zu den durch Methylmethylenimin stabilisierten Boranen $(CH_3)_3CCH=CHB(CF_3)_2 \cdot (CH_3)N=CH_2$ (**II**), $(CH_3)_3CCH_2CH_2B(CF_3)_2 \cdot (CH_3)N=CH_2$ (**III**), $(CF_3)_2C(H)OB(CF_3)_2 \cdot (CH_3)N=CH_2$ (**IV**) und $CF_3C(H)=NB(CF_3)_2 \cdot (CH_3)N=CH_2$ (**V**). Im Zuge der Bildung von **II–V** kommt es zu einer neuartigen Hydridübertragung, bei der die $N(CH_3)_2$ -Gruppe von **I** das Hydrid liefert. Die bislang unbekannten Borane **II–V** wurden durch Multikern-NMR, IR und Massenspektren charakterisiert.

Einführung

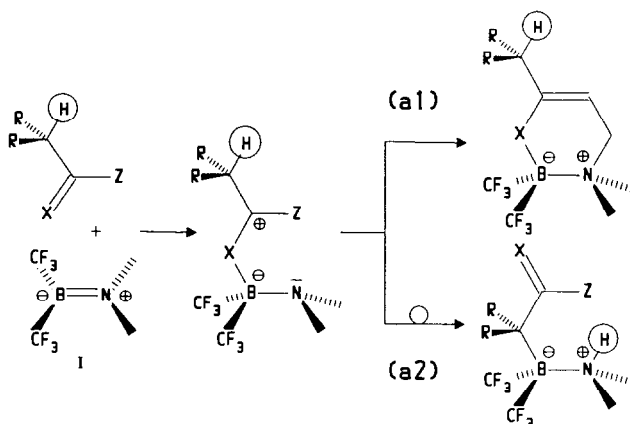
Der elektronenziehende Effekt der CF_3 -Gruppen verleiht der BN-Bindung von Dimethylamino-bis(trifluormethyl)boran (**I**) [1] Eigenschaften, die von denen anderer Aminoborane [2] abweichen. Die Elektronendichte am ohnedies elektronenarmen B-Atom wird so weit herabgesetzt, dass dieses – ausgeprägter als in analogen Alkylbor-Verbindungen – unter Verstärkung der BN-Bindung das freie Elektronenpaar des N-Atoms unter Erhalt der von den Elektro-



*Professor Joseph Grobe zum 60. Geburtstag gewidmet.

beansprucht. Die BN-Bindungsverstärkung äussert sich in einem sehr kurzen BN-Abstand, 1.452(18) Å in **I** (durch Elektronenbeugung [3]) und 1.37(1) Å im analogen $(\text{CF}_3)_2\text{BNPr}^1_2$ (durch Röntgenstrukturanalyse [4]). Der Raumbedarf der beiden CF_3 -Gruppen unterbindet die bei entsprechenden Halogen- bzw. Alkylboranen ausgeprägte Tendenz zur Dimerisierung, hebt jedoch die durch ein stark Lewis-acides B-Atom in Nachbarschaft zu einem basischen N-Atom gekennzeichnete hohe Reaktivität der BN-Bindung nicht auf.

Diese Reaktivität äussert sich speziell in der Befähigung zu [2+2]-Cycloadditionen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten [5] oder [2+4]-Cycloadditionen mit Dienen und En-onen unter Ausbildung neuer Sechsring-heterocyclen [6]. Die [2+4]-Cycloadditionen stellen dabei eine Variante der Reaktion von **I** mit Systemen $\text{XC}(\text{R}_2\text{CH})\text{Z}$, $\text{X}=\text{H}_2\text{C}=\text{O}=\text{}$; $\text{Z}=-\text{C}=\text{CHR}$, $-\text{C}=\text{CH}_2$, dar, die über eine endständige XC-Mehrfachbindung verfügen und die nach (a) unter Borierung von X im ersten Schritt zum Carbokation reagieren (Schema 1). Verfügt die Gruppe Z über eine C(3)–C(4)-Doppelbindung und trägt C(4) zumindest ein H-Atom, entsteht nach (a1) ein Heterocyclus. In Abwesenheit einer solchen zum Ringschluss geeigneten Doppelbindung protoniert alternativ die R_2CH -Gruppe im Zuge der En-Reaktion, gegebenenfalls von einer Umlagerung begleitet, das N-Atom unter Ausbildung einer $\text{C}=\text{CR}_2$ -Doppelbindung (a2).



Schema 1.

Experimentelles

2.0 g (10.3 mmol) **I** [1] werden mit 11.8 mmol 3,3-Dimethyl-1-butin, 3,3-Dimethyl-1-buten, Hexafluoracetone bzw. Trifluoracetonitril in einer Ampulle bei -196°C zusammenkondensiert und unter folgenden Bedingungen zur Reaktion gebracht: **II**, 5 ml n-Pentan, 0°C , 1 h; **III**, 50°C , 7 d; **IV** und **V**, 20°C , 24 h. Das Reaktionsgemisch wird von n-Pentan und überschüssigem Reaktanden im Vakuum befreit und der Rückstand bei Raumtemperatur im Hochvakuum gegen eine -10°C kalte Fläche sublimiert.

Bis(trifluormethyl)-(3,3-dimethyl-1-trans-butenyl)boran-Methylmethylenimin(II)

Fp. 52 °C; Ausbeute 96%; gef./ber.: %C, 43.6/43.65; %H, 5.47/5.87; %F, 40.6/41.46.

Bis(trifluormethyl)-(3,3-dimethylbutyl)boran-Methylmethylenimin (III)

Fp. 50 °C; Ausbeute 90%; gef./ber.: %C, 42.88/43.33; %H, 6.29/6.55; %F, 40.8/41.16.

Bis(trifluormethyl)-(1,1,1,3,3,3-hexafluorpropoxy)boran-Methylmethylenimin (IV)

Fp. 34 °C; Ausbeute 92%; gef./ber.: %C, 23.24/23.41; %H, 1.65/1.67; %F, 62.8/63.53.

Bis(trifluormethyl)-(1-aza-3,3,3-trifluor-1-propenyl)boran-Methylmethylenimin (V)

Fp. 42 °C; Ausbeute 75%.

Spektroskopische Daten von II–V sind in Tabelle 1 aufgeführt.

TABELLE 1

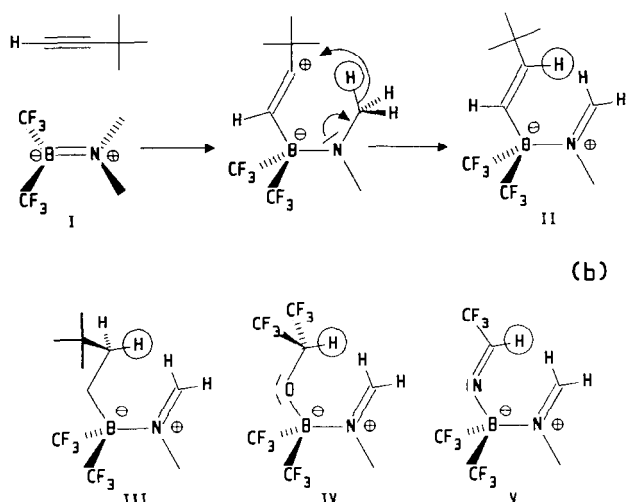
Spektroskopische Daten von II–V*

<p>II: ¹H-NMR: δ=1.01 (s, 9H; C(CH₃)₃), 3.67 (s, 3H; NCH₃), 5.33 (d, ³J(H,H)=18.5 Hz; 1H; BCH), 6.00 (d, ³J(H,H)=18.5 Hz, 1H; CCH), 7.71 (d, ²J(H,H)=11.2 Hz, 1H; NCH), 7.83 (d, q, ²J(H,H)=11.2 Hz, ⁴J(H,H)=0.9 Hz, 1H; NCH); ¹³C-NMR: δ=29.15 (s; CC₃), 34.50 (s; CC₃), 48.32 (sep, ⁴J(C,F)=1.8 Hz; NCH₃), ~119 (s; BCH), 155.04 (s; CCH), 167.91 (s; NCH₂); ¹¹B-NMR: δ=−6.5 (s); ¹⁹F-NMR: δ=−65.5 (s); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{−1}]=1665 (N=C), 1637 (C=C); MS (70 eV): <i>m/z</i> 275 (M⁺, 1%), 92 (F₂BNC₂H₅⁺, 58), 83 (C₆H₁₁⁺, 100).</p>
<p>III: ¹H-NMR: δ=0.6 (m, 2H; BCH₂), 0.87 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.05 (m, 2H; CCH₂), 3.67 (s, 3H; NCH₃), 7.67 (d, ²J(H,H)=10.7 Hz, 1H; NCH), 7.74 (d, ²J(H,H)=10.7 Hz, 1H; NCH); ¹³C-NMR: δ=9 (s; BCH₂), 28.90 (s; CC₃), 30.79 (s; CCH₂), 37.72 (s; CC₃), 48.24 (sep, ⁴J(C,F)=1.7 Hz; NCH₃), 166.71 (s; NCH₂); ¹¹B-NMR: δ=−5.7 (s); ¹⁹F-NMR: δ=−64.6 (s); IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{−1}]=1664 (N=C); MS (70 eV): <i>m/z</i> 277 (M⁺, 1%), 92 (F₂BNC₂H₅⁺, 64), 57 (C₄H₉⁺, 100).</p>
<p>IV: ¹H-NMR: δ=3.69 (s, 3H; NCH₃), 4.66 (sep, ³J(H,F)=5.7 Hz, 1H; OCH), 7.82 (d, ²J(H,H)=10.5 Hz, 1H; NCH), 7.99 (d, ²J(H,H)=10.5 Hz, 1H; NCH); ¹³C-NMR: δ=46.33 (sep, ⁴J(C,F)=1.9 Hz; NCH₃), 71.19 (sep, ²J(C,F)=33.5 Hz; OC), 121.68 (q, q, ¹J(C,F)=283.9 Hz, ³J(C,F)=2.9 Hz; CCF₃), 168.07 (s, NCH₂); ¹¹B-NMR: δ=−3.2 (s); ¹⁹F-NMR: δ=−69.6 (q, ²J(B,F) ~35 Hz, 6F; BCF₃), −75.4 (d, sep, ³J(H,F)=5.7 Hz, ⁶J(F,F)=2.5 Hz, 6F; CCF₃); IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{−1}]=1668 (N=C); MS (70 eV): <i>m/z</i> 359 (M⁺, 0.1%), 290 (M⁺−CF₃, 3), 240 (M⁺−C₂F₂, 26), 92 (F₂BNC₂H₅⁺, 100).</p>
<p>V: ¹H-NMR: δ=3.77 (s, 3H; NCH₃), 7.94 (d, ²J(H,H)=11.0 Hz, 1H; NCH), 8.14 (s, 1H; NCHCF₃), 8.43 (d, ²J(H,H)=11.0 Hz, 1H; NCH); ¹³C-NMR: δ=46.60 (sep, ⁴J(C,F)=2.0 Hz; NCH₃), 118.05 (q, ¹J(C,F)=281.6 Hz; CCF₃), 153.13 (q, ²J(C,F)=39.1 Hz; CCF₃), 170.16 (s; NCH₂); ¹¹B-NMR: δ=−4.6 (s); ¹⁹F-NMR: δ=−68.4 (q, ²J(B,F) ~35 Hz, 6F; BCF₃), −76.3 (d, ³J(H,F)=2.8 Hz, 3F; CCF₃); IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm^{−1}]=1725, 1668 (N=C); MS (70 eV): <i>m/z</i> 288 (M⁺, 0.1%), 92 (F₂BNC₂H₅⁺, 100), 57 (CF₂CN⁺, 37).</p>

*¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 25 °C, CHCl₃=7.27 ppm); ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃, 25 °C, CDCl₃=77.0 ppm); ¹¹B-NMR (25.52 MHz, CDCl₃, 25 °C, BF₃·OEt₂ ext.); ¹⁹F-NMR (84.67 MHz, CDCl₃, 25 °C, CFCl₃).

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionspartner von **I**, die weder über eine Doppelbindung im Rest Z noch ein H-Atom an der R_2C -Gruppe verfügen, erzwingen einen anderen Reaktionsablauf. Wir fanden nun, dass 3,3-Dimethyl-1-buten, 3,3-Dimethyl-1-buten, Hexafluoraceton und Trifluoracetonitril einheitlich und in hohen Ausbeuten nach (b) (Schema 2) unter Transfer eines Hydrids von der Dimethylaminogruppe auf das C(2)-Atom mit Ausbildung der Methylmethylenimin-stabilisierten Bis(trifluormethyl)borane **II–V** reagieren. Die H^- -Übertragung, vermutlich über einen sechsgliedrigen cyclischen Übergangszustand, verläuft stereoselektiv unter ausschliesslicher Ausbildung der *trans*-Vinylverbindung **II**.



Schema 2.

Die reaktionseinleitende Addition der Mehrfachbindung an das elektrophile Zentrum $B^{\delta+}$ wird bereits unterdrückt, wenn das C(1)-Atom eine CH_3 -Gruppe trägt. So reagiert **I** nicht mit 2-Butin. Mit unsubstituierten 1-Alkinen kommt es zur Konkurrenz zwischen Hydrid-Übertragung nach (b) und Protonentransfer analog zu (a2); Imin-boran und Allen entstehen nebeneinander in wechselnden, unter anderem temperaturabhängigen Verhältnissen.

Insgesamt lässt sich aus den Befunden schliessen, dass sich **I** an Mehrfachbindungen addiert, wenn diese zur Koordination an das durch zwei CF_3 -Gruppen zwar sterisch belastete, aber sehr elektronenarme B-Atom befähigt sind. Die nachfolgende neuartige Hydridübertragungsreaktion läuft dann selektiv ab, wenn das entstandene carbokationische Zentrum – ausser an X – an kein weiteres Wasserstoff tragendes C-Atom gebunden ist. Andernfalls kommt es unter Protonentransfer zur En-Reaktion, für die Umsetzungen mit 1-Alkenen, Ketonen und Nitrilen beispielhaft sind.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Literatur

- 1 H. Bürger, M. Grunwald und G. Pawelke, *J. Fluorine Chem.*, **31** (1986) 89.
- 2 *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie: Organoborverbindungen*, 13/3a/3b/3c, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1982, 1983 und 1984.
- 3 R. Hausser-Wallis, H. Oberhammer, H. Bürger und G. Pawelke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 1839.
- 4 D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, G. Pawelke und W. Weuter, *J. Organomet. Chem.*, **378** (1989) 125.
- 5 A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, T. Hagen, G. Pawelke und W. Weuter, *J. Organomet. Chem.*, **407** (1991) 283.
- 6 A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, F. Dörrenbach, T. Hagen, G. Pawelke und W. Weuter, *J. Organomet. Chem.*, **396** (1990) 253.