

# Addition von Dimethylamino-bis(trifluormethyl)boran an endständige Mehrfachbindungen: die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -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

$(\text{CF}_3)_2\text{BNMe}_2$  (**I**) was allowed to react with 3,3-dimethyl-1-butyne, 3,3-dimethyl-1-butene, hexafluoroacetone and trifluoroacetonitrile to yield the methylmethyleniminoboranes  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHB}(\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}_2$  (**II**),  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}_2$  (**III**),  $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{H})\text{OB}(\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}_2$  (**IV**) and  $\text{CF}_3\text{C}(\text{H})=\text{NB}(\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}_2$  (**V**), respectively. The formation of **II**–**V** proceeds via a novel hydride shift with the  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  group of **I** acting as hydride source. The novel boranes **II**–**V** have been characterized by multinuclear NMR, IR and mass spectra.

## Zusammenfassung

$(\text{CF}_3)_2\text{BNMe}_2$  (**I**) reagiert mit 3,3-Dimethyl-1-butin, 3,3-Dimethyl-1-buten, Hexafluoraceton und Trifluoracetonitril zu den durch Methylmethylenimin stabilisierten Boranen  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHB}(\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}_2$  (**II**),  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}_2$  (**III**),  $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{H})\text{OB}(\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}_2$  (**IV**) und  $\text{CF}_3\text{C}(\text{H})\text{NB}(\text{CF}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)\text{N}=\text{CH}_2$  (**V**). Im Zuge der Bildung von **II**–**V** kommt es zu einer neuartigen Hydridübertragung, bei der die  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe von **I** das Hydrid liefert. Die bislang unbekannten Borane **II**–**V** wurden durch Multikern-NMR, IR und Massenspektren charakterisiert.

## Einführung

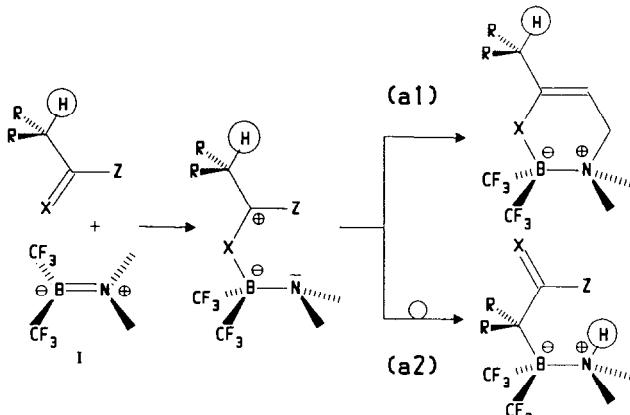
Der elektronenziehende Effekt der  $\text{CF}_3$ -Gruppen verleiht der BN-Bindung von Dimethylamino-bis(trifluormethyl)boran (**I**) [1] Eigenschaften, die von denen anderer Aminoborane [2] abweichen. Die Elektronendichte am ohnedies elektronenarmen B-Atom wird so weit herabgesetzt, dass dieses – ausgeprägter als in analogen Alkylbor-Verbindungen – unter Verstärkung der BN-Bindung das freie Elektronenpaar des N-Atoms unter Erhalt der von den Elektronegativitäten vorgegebenen Polarität  $\text{B}^{\delta+}\text{N}^{\delta-}$  im Sinne der Mesomerie



\*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  $(CF_3)_2BNPr^I_2$  (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  $XC(R_2CH)Z$ ,  $X = H_2C =$ ,  $O =$ ;  $Z = -C=CHR$ ,  $-C=CH_2$ , 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  $C=CR_2$ -Doppelbindung (a2).



Schema 1.

## Experimentelles

2.0 g (10.3 mmol) **I** [1] werden mit 11.8 mmol 3,3-Dimethyl-1-buten, 3,3-Dimethyl-1-buten, Hexafluoraceton bzw. Trifluoracetonitril in einer Ampulle bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  zusammenkondensiert und unter folgenden Bedingungen zur Reaktion gebracht: **II**, 5 ml n-Pentan,  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 h; **III**,  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , 7 d; **IV** und **V**,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , 24 h. Das Reaktionsgemisch wird von n-Pentan und überschüssigem Reaktanden im Vakuum befreit und der Rückstand bei Raumtemperatur im Hochvakuum gegen eine  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  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-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-trifluor-1-propenyl)boran-Methylmethylenimin (V)*

Fp. 42 °C; Ausbeute 75%.

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

TABELLE 1

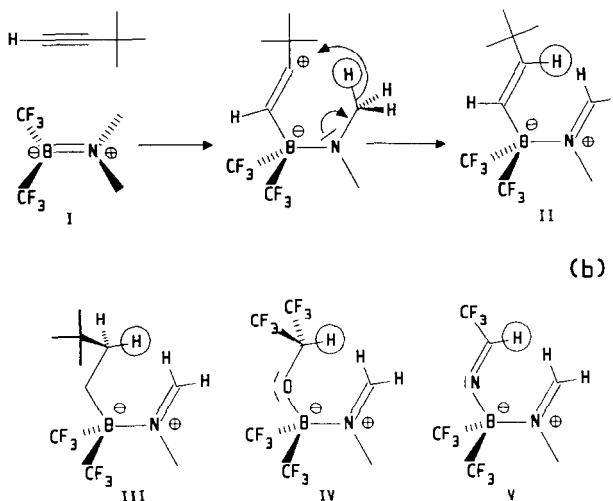
Spektroskopische Daten von II–V\*

- II:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.01$  (s, 9H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 3.67 (s, 3H;  $\text{NCH}_3$ ), 5.33 (d,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 18.5$  Hz, 1H;  $\text{BCH}$ ), 6.00 (d,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 18.5$  Hz, 1H;  $\text{CCH}$ ), 7.71 (d,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 11.2$  Hz, 1H;  $\text{NCH}$ ), 7.83 (d, q,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 11.2$  Hz,  $^4\text{J}(\text{H},\text{H}) = 0.9$  Hz, 1H;  $\text{NCH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 29.15$  (s;  $\text{CC}_3$ ), 34.50 (s;  $\text{CC}_3$ ), 48.32 (sep,  $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 1.8$  Hz;  $\text{NCH}_3$ ), ~119 (s;  $\text{BCH}$ ), 155.04 (s;  $\text{CCH}$ ), 167.91 (s;  $\text{NCH}_2$ );  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = -6.5$  (s);  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -65.5$  (s); IR (KBr):  $\nu$  [cm $^{-1}$ ] = 1665 (N=C), 1637 (C=C); MS (70 eV):  $m/z$  275 (M $^+$ , 1%), 92 ( $\text{F}_2\text{BNC}_2\text{H}_5^+$ , 58), 83 ( $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ , 100).
- III:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.6$  (m, 2H;  $\text{BCH}_2$ ), 0.87 (s, 9H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.05 (m, 2H;  $\text{CCH}_2$ ), 3.67 (s, 3H;  $\text{NCH}_3$ ), 7.67 (d,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 10.7$  Hz, 1H;  $\text{NCH}$ ), 7.74 (d,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 10.7$  Hz, 1H;  $\text{NCH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 9$  (s;  $\text{BCH}_2$ ), 28.90 (s;  $\text{CC}_3$ ), 30.79 (s;  $\text{CCH}_2$ ), 37.72 (s;  $\text{CC}_3$ ), 48.24 (sep,  $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 1.7$  Hz;  $\text{NCH}_3$ ), 166.71 (s;  $\text{NCH}_2$ );  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = -5.7$  (s);  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -64.6$  (s); IR (KBr):  $\nu$  [cm $^{-1}$ ] = 1664 (N=C); MS (70 eV):  $m/z$  277 (M $^+$ , 1%), 92 ( $\text{F}_2\text{BNC}_2\text{H}_5^+$ , 64), 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 100).
- IV:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.69$  (s, 3H;  $\text{NCH}_3$ ), 4.66 (sep,  $^3\text{J}(\text{H},\text{F}) = 5.7$  Hz, 1H;  $\text{OCH}$ ), 7.82 (d,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 10.5$  Hz, 1H;  $\text{NCH}$ ), 7.99 (d,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 10.5$  Hz, 1H;  $\text{NCH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 46.33$  (sep,  $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 1.9$  Hz;  $\text{NCH}_3$ ), 71.19 (sep,  $^2\text{J}(\text{C},\text{F}) = 33.5$  Hz;  $\text{OC}$ ), 121.68 (q, q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 283.9$  Hz,  $^3\text{J}(\text{C},\text{F}) = 2.9$  Hz;  $\text{CCF}_3$ ), 168.07 (s;  $\text{NCH}_2$ );  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = -3.2$  (s);  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -69.6$  (q,  $^2\text{J}(\text{B},\text{F}) \sim 35$  Hz, 6F;  $\text{BCF}_3$ ), -75.4 (d, sep,  $^3\text{J}(\text{H},\text{F}) = 5.7$  Hz,  $^6\text{J}(\text{F},\text{F}) = 2.5$  Hz, 6F;  $\text{CCF}_3$ ); IR (KBr):  $\nu$  [cm $^{-1}$ ] = 1668 (N=C); MS (70 eV):  $m/z$  359 (M $^+$ , 0.1%); 290 (M $^+$  - CF<sub>3</sub>, 3), 240 (M $^+$  - C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, 26), 92 ( $\text{F}_2\text{BNC}_2\text{H}_5^+$ , 100).
- V:**  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.77$  (s, 3H;  $\text{NCH}_3$ ), 7.94 (d,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 11.0$  Hz, 1H;  $\text{NCH}$ ), 8.14 (s, 1H;  $\text{NCHCF}_3$ ), 8.43 (d,  $^2\text{J}(\text{H},\text{H}) = 11.0$  Hz, 1H;  $\text{NCH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 46.60$  (sep,  $^4\text{J}(\text{C},\text{F}) = 2.0$  Hz;  $\text{NCH}_3$ ), 118.05 (q,  $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 281.6$  Hz;  $\text{CCF}_3$ ), 153.13 (q,  $^2\text{J}(\text{C},\text{F}) = 39.1$  Hz;  $\text{CCF}_3$ ), 170.16 (s;  $\text{NCH}_2$ );  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = -4.6$  (s);  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -68.4$  (q,  $^2\text{J}(\text{B},\text{F}) \sim 35$  Hz, 6F;  $\text{BCF}_3$ ), -76.3 (d,  $^3\text{J}(\text{H},\text{F}) = 2.8$  Hz, 3F;  $\text{CCF}_3$ ); IR (KBr):  $\nu$  [cm $^{-1}$ ] = 1725, 1668 (N=C); MS (70 eV):  $m/z$  288 (M $^+$ , 0.1%), 92 ( $\text{F}_2\text{BNC}_2\text{H}_5^+$ , 100), 57 (CF<sub>2</sub>CN $^+$ , 37).

\*  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{CHCl}_3 = 7.27$  ppm);  $^{13}\text{C-NMR}$  (62.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{CDCl}_3 = 77.0$  ppm);  $^{11}\text{B-NMR}$  (25.52 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ext.);  $^{19}\text{F-NMR}$  (84.67 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{CFCl}_3$ ).

## 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-butene, Hexafluoracetone 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.