

Darstellung eines 1-Aza-3.4-dioxa-2.5-diborolidins

Preparation of an 1-Aza-3,4-dioxa-2,5-diborolidin

K. BARLOS, D. NÖLLE und H. NÖTH

Institut für Anorganische Chemie
der Universität München(Z. Naturforsch. **32b**, 1095–1096 [1977]; eingegangen am 27. Juni 1977)Azadioxadiborolidin, Bis(trimethylsilyl)peroxide,
PE Spectra, NMR

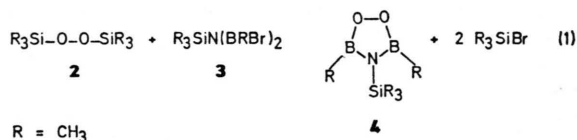
Bis(trimethylsilyl)peroxide was used as a reagent to prepare a novel ring system, 1-aza-3,4-dioxa-2,5-diborolidin by reaction with an appropriate diborylamine. No ring systems containing the peroxo group were obtained when oxidation predominates as shown for BBr_3 and CH_3BBR_2 .

Ringsysteme mit einer Peroxo-Gruppierung spielen in Form der Ozonide (Trioxolane) zur Festlegung der Doppelbindung in ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine große Rolle¹. Darüber hinaus diskutiert man sie als instabile Zwischenstufen bei Chemolumineszenzreaktionen mit Sauerstoff als Oxidans². Auch dienen sie als energiereiche Heterocyklen³ zur Erzeugung elektronisch angeregter Produktmoleküle⁴.

Im Gegensatz zu zahlreichen „organischen“ Heterocyklen des genannten Typs kennt man nur wenige „anorganische“ Vertreter⁵, im Bereich molekularer Bor-Verbindungen nur bei beiden Trioxadiborolane **1a**⁶ und **1b**⁷. Sie entstehen bei der kontrollierten Sauerstoffoxidation von B_2H_6 ⁶ bzw. $(\text{CH}_3)_4\text{B}_2\text{H}_2$ ⁷. Dabei ist **1b** deutlich stabiler als **1a**.

Über gezielte Synthesen von anorganischen 1,2-Dioxaheterocyklen wurde unseres Wissens bisher nicht berichtet. Sie sind jedoch über das gefahrlos handhabbare Bis(trimethylsilyl)peroxid **2**⁸ zumindest im Bereich der Borchemie möglich. So reagiert **2** gemäß (1) mit dem Diborylamin (**3**)⁹ in guten Ausbeuten zu dem 1-Aza-3.4-dioxa-2.5-diborolidin (**4**), einer öligen Flüssigkeit. Diese ist thermisch bei 130 °C mindestens zwei Stunden stabil und kann bei Raumtemperatur unzersetzt monatelang gelagert werden.

Im Gegensatz zur Reaktion (1) führt die Einwirkung von **2** auf BBr_3 oder CH_3BBR_2 nicht zu den



entsprechenden Tetraoxadiboranen, $\text{XB}(\text{O}-\text{O})_2\text{BX}$, bzw. Trioxadiborolanen **1** ($\text{R} = \text{Br}, \text{CH}_3$). Es wird Brom frei, d.h. die Oxidationswirkung von **2** dominiert und determiniert die Reaktionsrichtung.

Zum NMR-spektroskopischen Vergleich mit **4** bieten sich **1b**⁷ und das Diborylamin **5**⁹ an:

4	5	1b	
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm] ¹⁰	38,3	38,3	35,4
$\delta^{14}\text{N}$ [ppm] ¹⁰	-266	-264	—
$\delta^1\text{H}(\text{BR})$ [ppm] ¹⁰	0,47	0,30	0,56
$\delta^1\text{H}(\text{SiR}_3)$ [ppm] ¹⁰	0,26	0,125	—

Da das Trioxadiborolan **1a** planar ist¹¹ darf man auch für **4** eine planare Ringstruktur erwarten. Aus der identischen Abschirmung der Borkerne in **4** und **5** schließen wir, daß in **5** die Gerüstatome nicht mehr planar angeordnet sind und eine stärkere $\text{BO}-\pi$ -Bindung als in **4** vorliegt. In Übereinstimmung damit steht die bessere Abschirmung der CH_3B - und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Protonen.

Das He(I)-Photoelektronenspektrum von **4** zeigt die Abb. 1. Die mit 1–6 bezeichneten Banden entsprechen Ionisierungsenergien von 10,21, 10,65, 11,65, 12,23, 13,07, 13,54 und 16,78 eV. Von diesen können die beiden ersten Banden Ionisierungen aus dem $a_2(\pi)$ - bzw. dem $b_1(\pi)$ -Orbital des Fünfrings zugeordnet werden, wobei die Koeffizientenbeiträge des Sauerstoffs zum $a_2(\pi)$ -Orbital groß, zum $b_1(\pi)$ -Orbital kleiner sind, zu diesem aber der Stickstoff einen erheblichen Beitrag liefert. Nach Berechnungen von J. KRONER¹² ist die 1. PE-Bande einer

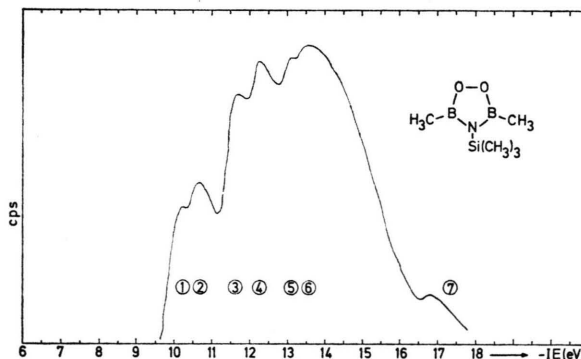


Abb. 1. He(I)-Photoelektronenspektrum des 1-Aza-3.4-dioxa-2.5-diborolidins (**4**).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. NÖTH, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Meiserstr., D-8000 München 2.

Ionisierung aus dem $b_1(\pi)$ -Orbital zuzuschreiben, d.h. die bei $B_2X_{3-n}Y_n$ -Fünfringen ($X = \text{RN}, \text{S}; Y = 3 \text{ RN}, \text{S}$) gefundene Orbitalsequenz für die beiden energiereichsten π -Orbitale kehrt sich um¹³. Verglichen mit Pentamethyltriazadiborolidin¹³ bewirkt der Austausch der CH_3NNCH_3 -Gruppierung gegen die Peroxid-Gruppe eine beträchtliche Stabilisierung des $b_1(\pi)$ -Orbitals.

Experimentelles

1-Trimethylsilyl-2,5-dimethyl-1-aza-3,4-dioxo-2,5-diborolidin (4)

5,0 ml $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ⁸ wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -78°C abgekühlt. Unter

Rühren bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß tropfte man langsam 6,6 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}[\text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}]_2$ ⁹ in 10 ml CH_2Cl_2 hinzu. Danach entfernte man das Kühlbad und ließ auftauen. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wurde 2 h unter Rückfluß gekocht. Gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum war danach die Umsetzung beendet. Nach Verjagen von CH_2Cl_2 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ i. Vak. destillierten beim Sdp. $74^\circ\text{C}/16$ Torr 3,0 g (76%) **4**, das sich i. Hochvak. leicht umkondensieren läßt.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_2\text{NO}_2\text{Si}$ (170,9)

Ber. C 35,14 H 8,85 N 8,20,

Gef. C 35,20 H 8,74 N 8,10.

¹ R. L. AUGUSTIN (Herausg.) in: Oxidation Techniques and Applications in Organic Synthesis **1**, 259 [1969]; L. LONG, Chem. Rev. **27**, 437 [1940]; J. SUTHERLAND, Chem. Ind. London **1961**, 1607

² K. D. GUNDERMANN, Topics Current Chem. **46**, 61 [1974].

³ P. LECHTKEN, Z. Naturforsch. **31b**, 1436 [1976].

⁴ P. LECHTKEN und G. HÖHNE, Angew. Chem. **85**, 822 [1973]; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12**, 772 [1973]; T. WILSON und A. P. SCHAAP, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4126 [1971].

⁵ I. HAIDUC, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, John Wiley Interscience, New York 1970.

⁶ S. H. BAUER und S. WIBERLEY, Adv. Chem. Ser. **32**,

115 [1961]; J. F. DITTER und I. SHAPIRO, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1022 [1959].

⁷ L. BARTON und J. M. GRAMP, Inorg. Chem. **12**, 2252 [1973].

⁸ P. G. COOKSON, A. G. DAVIES und N. FAZAL, J. Organomet. Chem. **99**, C 31 [1975].

⁹ K. BARLOS, H. CHRISTL und H. NÖTH, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 2272.

¹⁰ Standards: $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ extern; NaNO_3 in H_2O extern; TMS, intern. Positives Vorzeichen: Signal bei niedrigerem Feld im Vergleich zum Standard.

¹¹ W. V. F. BROOKS, C. C. CONSTAIN und R. F. PORTER, J. Chem. Phys. **47**, 4186 [1967].

¹² J. KRONER, Privatmitteilung.

¹³ J. KRONER, D. NÖLLE, H. NÖTH und W. WINTERSTEIN, Chem. Ber. **108**, 3807 [1975].