

KURT NIEDENZU, DWIGHT H. HARRELSON und JOHN W. DAWSON

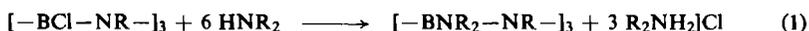
Bor-Stickstoff-Verbindungen, IV¹⁾Reaktionen der *B*-Amino-borazole

Aus dem Department of Chemistry und dem Office of Ordnance Research, Duke University, Durham, North Carolina, U.S.A.

(Eingegangen am 27. September 1960)

Bortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Alkohole und *N,N*-Dimethyl-hydrazin reagieren mit *B*-Amino-borazolen unter Sprengung der *B*-Amino-Bindung, während der Borazolring erhalten bleibt. *B*-Hydrazino-borazole und ein *B*-Amino-borazol mit freier NH₂-Gruppe konnten erstmalig dargestellt werden. Versuche zur Isolierung eines *N*-Trihydroxy-borazols werden mitgeteilt.

In einer früheren Mitteilung²⁾ hatten wir zwei grundlegende Reaktionen zur Darstellung von *B*-Amino-borazolen nach den folgenden Gleichungen beschrieben.

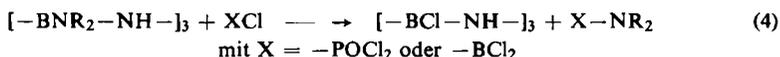


Über eine weitere Synthese durch thermische Zersetzung von Borsäuretriamiden wurde kürzlich von D. W. AUBREY und M. F. LAPPERT³⁾ berichtet.



B-Amino-borazole sind aber nicht eingehender untersucht. Nur wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse sind bekannt, und von chemischen Reaktionen wurde nur über eine Transaminierung berichtet⁴⁾. Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die Kenntnis der chemischen Reaktionen der *B*-Amino-borazole zu erweitern.

Bortrichlorid und Phosphoroxychlorid wirken auf *B*-Amino-borazole in glatter Reaktion nach der folgenden Gleichung ein.



Es erfolgt quantitative Spaltung der *B*-Amino-Bindung und die Nichtmetallamide werden in mehr als 90-proz. Ausbeute erhalten. Aus den Reaktionsrückständen kann Trichlorborazol isoliert werden.

B-Trialkoxy-borazole wurden bereits früher durch Reaktion von *B*-Trichlorborazolen mit Natriumalkoholat erhalten⁵⁾. Wir fanden, daß die gleichen Verbindungen

¹⁾ III. Mittel.: K. NIEDENZU und J. W. DAWSON, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4223 [1960].

²⁾ K. NIEDENZU und J. W. DAWSON, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3561 [1959].

³⁾ J. chem. Soc. [London] **1959**, 2927.

⁴⁾ W. D. ENGLISH, A. L. McCLOSKEY und H. STEINBERG, Abstr. of Papers, 137th American Chemical Society Meeting, Cleveland, Ohio, 1960, p. 7M.

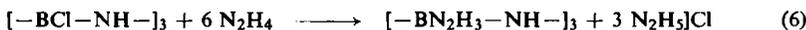
⁵⁾ M. J. BRADLEY, G. E. RYSCHKEWITSCH und H. H. SISLER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2635 [1959].

durch Alkoholyse von *B*-Amino-borazolen hergestellt werden können. In siedenden organischen Lösungsmitteln verläuft die Alkoholyse bei Anwendung stöchiometrischer Verhältnisse nach:



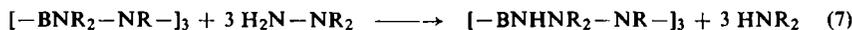
IR-Absorptionen der *B*-Alkoxy-borazole bei etwa 1290/cm scheinen die B—O-Bindung zu kennzeichnen. Die charakteristische Schwingung des sechsgliedrigen B—N-Rings wurde im Bereich von 1450/cm gefunden. Eine weitere starke Absorption bei Frequenzen zwischen 1212 und 1190/cm wurde bereits von SISLER und Mitarbb.⁵⁾ ebenfalls dem Borazolring zugeordnet.

Bereits früher hatten wir eine Reaktion nach folgender Gleichung untersucht.



Es gelang aber nicht, das gewünschte *B*-Hydrazino-borazol zu isolieren. Bei der Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf *B*-Trichlor-borazol entwichen Ammoniak, Stickstoff und eine geringe Menge einer borhaltigen Verbindung. Daneben wurde Borazol erhalten, sowie Ammoniumchlorid und weiße, explosive Kristalle. Diese enthielten ebenfalls Bor, hydrolysierten unter Entwicklung von Wasserstoff, konnten aber nicht näher identifiziert werden.

Zur Darstellung von *B*-Hydrazino-borazolen untersuchten wir deshalb die durch Gl. (7) beschriebene Reaktion.



Es erwies sich vorteilhaft, wenn hierbei ein niedrig siedendes Amin freigesetzt wurde. Beim Erhitzen unter Rückfluß entwich dann das Amin aus dem System und *B*-Trihydrazino-borazole wurden in glatter Reaktion und guter Ausbeute erhalten. *N,N*-Dimethyl-hydrazin (DMH) gab die besten Ergebnisse, aber auch hier traten neben Gl. (7) Nebenreaktionen auf, über die an anderer Stelle berichtet wird.

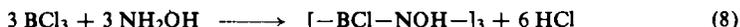
Ein Vergleich der IR-Spektren der dargestellten *B*-Hydrazino-borazole mit dem des DMH zeigt, daß die Hydrazinbindung in den Borazolderivaten erhalten ist. Auch in diesen werden nämlich die Absorptionen des DMH gefunden, mit Ausnahme von drei Banden in den Frequenzbereichen 3020, 1640 und 1220/cm. Das DMH zeigt zwei starke Absorptionen bei 3038 und 3020/cm. In den *B*-Tris-dimethylhydrazino-borazolen findet man erstere bei 3045/cm. Die verbliebene NH-Bindung ist somit kaum assoziiert. Die Absorption im Bereich von 3020/cm kann wohl deshalb in dem Borazolderivat nicht mehr gefunden werden, weil die „primäre“ Aminogruppe des DMH durch die Substitution mit dem Borazolrest in eine „sekundäre“ übergegangen ist. Ebenso kann man die Absorption bei 1640/cm nicht mehr erwarten, da diese durch eine innere Deformationsschwingung der NH₂-Gruppe des DMH bewirkt wird. Die 1220/cm-Absorption ist schließlich als eine Gerüstschwingung des freien DMH gekennzeichnet worden⁶⁾. Wir fanden vier charakteristische Absorptionen der *B*-Hydrazino-borazole. Sie treten im DMH nicht auf und sind in den Frequenzbereichen 1530, 1435—1385, 1258 und 1110—1100/cm zu finden. Eine genauere Zuordnung dieser Frequenzen ist noch nicht möglich.

⁶⁾ E. R. SHULL, J. L. WOOD, J. G. ASTON und D. H. RANK, J. chem. Physics 22, 1191 [1954].

Wir hatten früher berichtet²⁾, daß *B*-Amino-borazole, deren Aminogruppe nicht mit organischen Resten substituiert ist, sehr leicht Selbstzersetzung erleiden und deshalb nur schwierig zu isolieren seien. Es ist uns nun gelungen, wenigstens eine solche Verbindung, nämlich das *B*-Triamino-*N*-triäthyl-borazol, $[-\text{BNH}_2-\text{NC}_2\text{H}_5-]_3$, in reiner Form zu erhalten, wenn auch in nur mäßiger Ausbeute. Die Substanz konnte aus dem Reaktionsprodukt von *B*-Trichlor-*N*-triäthyl-borazol mit einem geringen Überschuß von wasserfreiem Ammoniak in benzolischer Lösung isoliert werden, wenn alle Reagenzien von hoher Reinheit waren. Sie ist thermisch einigermaßen beständig, ist jedoch äußerst hydrolyseempfindlich und zersetzt sich bei Anwesenheit von Verunreinigungen sehr schnell.

Das IR-Spektrum der Verbindung ist insofern bemerkenswert, als die *B*-ständige NH_2 -Gruppe zwei sehr intensive Absorptionen bei 3670 und 3580/cm und eine schwache bei 3300/cm zeigt. Dagegen absorbiert die *C*-ständige NH_2 -Gruppe im Bereich von 3500–3300/cm⁷⁾. Wir halten dies für einen weiteren Hinweis, daß die Unterschiede zwischen Borazol und Benzol und ihren Derivaten größer sind, als gemeinhin angenommen wird. Die übrigen Charakteristika des Spektrums stimmen mit unseren früheren Beobachtungen an *B*-Amino-borazolen im allgemeinen überein.

Die zur Darstellung von *B*-Amino-borazolen nach Gl. (1) benötigten *B*-Trichlorborazole sind durch Reaktion von Bortrichlorid mit primären Aminen leicht zugänglich⁸⁾. Im Verlauf der vorliegenden Untersuchung erschien es interessant, ob Hydroxylamin der gleichen Reaktion mit Bortrichlorid wie primäre Amine zugänglich ist. Gemäß der Gleichung:



hofften wir, ein *B*-Trichlor-*N*-trihydroxy-borazol zu erhalten. Es gelang jedoch nicht, diese Verbindung in reiner Form zu isolieren, deren Existenz die experimentellen Befunde aber wahrscheinlich machen.

Die vorliegende Arbeit wurde durch finanzielle Mittel des OFFICE OF ORDNANCE RESEARCH, U. S. ARMY, ermöglicht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von B-Amino-borazolen: Die hier beschriebenen *B*-Amino-borazole wurden nach Gl. (1) hergestellt. Experimentelle Einzelheiten wurden bereits früher²⁾ ausführlich mitgeteilt. Die analytischen Ergebnisse zeigt die Tabelle.

Wir sind Herrn Dr. H. S. TURNER (Chemical Research Laboratory, D. S. I. R., Teddington, Middlesex, England) zu Dank verpflichtet, daß er unsere Aufmerksamkeit auf eine Unstimmigkeit lenkte. Wir hatten früher²⁾ die Darstellung von *B*-Tris-diäthylamino-*N*-triäthylborazol auf Grund von Gl. (2) beschrieben. TURNER erhielt eine Substanz gleicher Summenformel aber mit verschiedenen physikalischen Konstanten nach Gl. (1). Die Borazolstruktur kommt wahrscheinlich TURNERS Verbindung zu, da seine Darstellung von dem vorgebildeten

⁷⁾ L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd Edition, 1958, S. 249.

⁸⁾ Die Synthese von *B*-Trichlorborazolen auf Grund dieser Reaktion wurde in einer Reihe von Publikationen abgehandelt. Für nähere Literaturangaben und experimentelle Einzelheiten vgl. L. F. HOHNSTEDT und D. T. HAWORTH, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 89 [1960].

Borazolring ausgeht. Über die Struktur der von uns fälschlicherweise als *B*-Amino-borazol angenommenen Verbindung wird später in anderem Zusammenhang berichtet.

B-Triamino-N-triäthyl-borazol: Eine Lösung von 49 g zweifach dest. *B-Trichlor-N-triäthyl-borazol* in 300 ccm Benzol ließ man unter Rühren und Kühlung mit Trockeneis zu 500 ccm bei Raumtemperatur mit trockenem *Ammoniakgas* gesättigtem Benzol zutropfen. Dabei wurde ständig ein mäßiger Strom trockenen Ammoniaks eingeleitet, so daß im Reaktionsgemisch immer ein geringer Ammoniaküberschuß vorhanden war. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt, anschließend filtriert und das Benzol i. Vak. abgezogen. Der farblose, ölig-kristalline Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 15 g *B-Triamino-N-triäthyl-borazol* (38% d. Th.).

B-Amino-borazole, $[-\text{BNR}_2-\text{NR}'-]_3$

R	R'	Konstanten	% Ausbeute	Mol.-Gew. ber. gef.	% Bor ber. gef.	% Stickstoff ber. gef.	% Kohlenstoff ber. gef.	% Wasserstoff ber. gef.
H	C ₂ H ₅	Schmp. 54° Sdp. ₅ 138—140°	38	210 204	15.5 15.3	40.1 40.4	34.3 34.4	10.1 10.1
CH ₃	CH ₃	Schmp. 66° Sdp. ₃ 122—124°	49	252 261	12.9 13.1	33.4 33.1	42.8 41.6	10.8 10.7
CH ₃	C ₂ H ₅	Schmp. 61° Sdp. ₃ 102—104°	72	294 288	11.1 11.3	28.6 28.8	49.0 48.2	11.3 11.0
C ₂ H ₅	CH ₃	Sdp. ₅ 138°	57	336 326	9.7 9.7	25.0 24.3	53.6 50.7	11.7 11.7
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Sdp. ₅ 133—135°	76	378 377	8.6 9.1	22.2 23.1	57.2 53.7	12.0 11.3

Reaktion von Bortrichlorid mit B-Amino-borazolen: In einer typischen Reaktion wurden 29.4 g *B-Tris-diäthylamino-borazol* in 100 ccm trockenem, frisch destilliertem Petroläther (Sdp. 30—60°) gelöst und unter Kühlung mit Trockeneis und kräftigem Rühren einer Lösung von 46.9 g *Bortrichlorid* in 350 ccm Petroläther tropfenweise zugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Stehenlassen über Nacht wurde filtriert, überschüssiges *Bortrichlorid* und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Falls notwendig, wurde nochmals filtriert und das Filtrat über eine 150-mm-Widmer-Kolonnen destilliert. Ausb. 43 g (93% d. Th.) *Diäthylaminobordichlorid* (*B*-Dichlor-*N*-diäthyl-borazen), (C₂H₅)₂N—BCl₂, Sdp. 148°.

Reaktion von B-Amino-borazolen mit Phosphoroxychlorid (typisches Experiment): Eine Lösung von 37.8 g *B-Tris-diäthylamino-N-triäthyl-borazol* in 200 ccm Benzol wurde unter Rühren und Eiskühlung im Verlauf einer Stunde in eine Mischung aus 46 g *Phosphoroxychlorid* und 300 ccm Benzol eingetragen. Anschließend wurde 1/2 Stde. unter Rückfluß erwärmt. Nach Entfernen des Benzols wurde der Rückstand filtriert und das Filtrat i. Vak. destilliert. Ausb. 54.5 g *Dichlorophosphorsäure-diäthylamid* (96% d. Th.)⁹⁾, charakterisiert durch Überführung in Diamidophosphorsäure-diäthylamid¹⁰⁾.

Reaktion von B-Amino-borazolen mit Alkoholen: Die Lösung von 29.4 g *B-Tris-diäthylamino-N-triäthyl-borazol* in 250 ccm trockenem Benzol wurde am Rückflußkühler unter Rühren zum Sieden erhitzt, innerhalb von 2 Stdn. tropfenweise mit einer Mischung von 9.6 g absolutem *Methanol* in 100 ccm Benzol versetzt und noch einige Stunden unter Durchleiten eines langsamen Stickstoffstromes unter Rückfluß gekocht, bis kein Geruch nach Diäthylamin mehr festzustellen war. Das Benzol wurde entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 12 g (47% d. Th.).

⁹⁾ A. MICHAELIS, Liebigs Ann. Chem. 326, 129 [1903].

¹⁰⁾ M. GOEHRING und K. NIEDENZU, Chem. Ber. 89, 1768 [1956].

B-Trimethoxy-N-triäthyl-borazol, Sdp.₃ 93—96°.

[—BOCH₃—NC₂H₅—]₃ (284.8) Ber. C 42.4 H 9.5 B 12.75 N 16.5
Gef. C 42.6 H 9.7 B 12.5 N 16.6

In analoger Reaktion konnte *B-Triäthoxy-N-triäthyl-borazol*, Sdp.₃ 133—136°, in 68-proz. Ausbeute erhalten werden.

[—BOC₂H₅—NC₂H₅—]₃ (326.8) Ber. C 48.5 H 10.2 B 10.9 N 14.2
Gef. C 45.3 H 9.9 B 10.7 N 14.8

Reaktion von N,N-Dimethyl-hydrazin (DMH) mit B-Amino-borazolen: Einem unter Rückfluß siedenden Gemisch von 24 g gut getrocknetem und destilliertem DMH mit 400 ccm Benzol ließ man eine Lösung von 29.4 g *B-Tris-dimethylamino-N-triäthyl-borazol* in 200 ccm Benzol im Verlauf von 2—3 Stdn. zutropfen und kochte weitere 4 Stdn. Dann wurden Lösungsmittel und überschüss. DMH abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 26.2 g (77% d. Th.) *B-Tris-dimethylhydrazino-N-triäthyl-borazol*, Sdp.₃ 140°.

[—BNHN(CH₃)₂—NC₂H₅—]₃ (338.9) Ber. C 42.4 H 10.7 B 9.6 N 37.2
Gef. C 42.6 H 10.7 B 9.6 N 37.2

In analoger Reaktion wurde *B-Tris-dimethylhydrazino-N-trimethyl-borazol*, Sdp.₃ 134°, Schmp. 55—59°, in 74-proz. Ausbeute erhalten.

[—BNHN(CH₃)₂—NCH₃—]₃ (296.9) Ber. C 36.4 H 10.2 B 10.9 N 42.5
Gef. C 35.3 H 10.4 B 10.4 N 42.0

Reaktion von Bortrichlorid mit Hydroxylamin: In einem typischen Versuch wurden 25 g Hydroxylamin-hydrochlorid in einen Dreihalskolben gegeben, der mit Hirshberg-Rührer und Rückflußkühler versehen war. Auf den Rückflußkühler wurde ein Trockeneiskühler gesetzt und das Hydroxylaminsalz mit 500 ccm Chlorbenzol bedeckt. Unter kräftigem Rühren wurden 58.6 g Bortrichlorid zugegeben und die Mischung langsam zum Sieden erhitzt. Das Hydroxylaminsalz ging langsam in Lösung, und es entwickelte sich Chlorwasserstoff. Nach ca. 22 Stdn. ließ die HCl-Entwicklung merklich nach und der Trockeneiskühler wurde entfernt, um überschüss. Bortrichlorid aus dem System zu entfernen. Nach weiterem 4 stdg. Kochen wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Sie trennte sich in zwei Schichten: Eine klare obere Schicht von nahezu reinem Chlorbenzol und eine gelblich ölige untere Schicht. Das Chlorbenzol wurde dekantiert und der Rückstand mehrere Stunden i. Vak. auf 50° erwärmt, um anhaftendes Lösungsmittel zu entfernen. Es hinterblieben blaßgelbe Kristalle, die i. Vak. über P₄O₁₀ und Paraffinwachs getrocknet wurden. Sie schmolzen zwischen 75—86° und die Analyse ergab 7.2% B, 8.8% N und 23.7% (hydrolysierbares) Cl. Das IR-Spektrum zeigte, daß das Material noch chlorbenzolphaltig war und deutete auf die Anwesenheit des Borazolrings hin. Für eine Summenformel [—BCl—NOH—]₃·2C₆H₅Cl wurde berechnet 7.2% B, 9.2% N und 23.4% (hydrolysierbares) Cl.

Eine kleine Probe der Substanz wurde i. Hochvak. vorsichtig erwärmt. Das Verhältnis B:N:Cl blieb etwa 1:1:1 und Chlorbenzol wurde langsam abgegeben. Der Schmp. der Substanz betrug nun 88—92°, aber sie wurde immer schwieriger zu handhaben. Sie hydrolysierte in Wasser mit heftiger Reaktion und explodierte bei Schlag mit einem Hammer unter Feuererscheinung und Entwicklung eines weißen, dichten Rauchs. Gelegentlich genügte auch bloße Berührung mit einem Spatel, um das Material zur Explosion zu bringen. Bei weiteren Versuchen, noch anhaftendes Chlorbenzol zu entfernen, erfolgten äußerst heftige Explosionen, wobei mehrfach die gesamte Laborausrüstung verloren ging. Es ist nicht beabsichtigt, diese Reaktion weiter zu untersuchen.

Den Herren Prof. L. F. HOHNSTEDT^{*)} und Dr. D. T. HAWORTH^{**)}, St. Louis University, St. Louis, Missouri, sind wir für private Mitteilungen bezüglich dieser Reaktion zum Dank verpflichtet.

Die Analysen der vorstehenden Arbeit wurden vom SCHWARZKOPF MICROANALYTICAL LABORATORY, Woodside 77, N. Y. ausgeführt. Molekulargewichte wurden von den frisch destillierten Substanzen nach der kryoskopischen Methode in benzolischer Lösung in Stickstoffatmosphäre, Schmelzpunkte im Mel-Temp. Block in geschlossenen Kapillaren bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, aufgenommen.

^{*)} Neue Anschrift: Department of Chemistry, Brooklyn Polytechnic Institute, Brooklyn, N. Y.

^{**)} Neue Anschrift: Research Laboratories, Allis-Chalmers Manufacturing Co., Milwaukee, Wisc.

GEORG WITTIG, HANS-DIETRICH WEIGMANN
und MANFRED SCHLOSSER

**Abwandlung der Phosphylen-Methodik; zugleich III. Mittel. ¹⁾
über Phosphin-alkylene als olefinbildende Reagenzien**

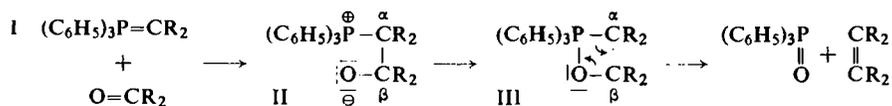
Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 28. September 1960)

*Herrn Professor Dr. Wilhelm Treibs, Leipzig, zum 70. Geburtstag
in kollegialer Verbundenheit*

Um in den Chemismus der Carbonyl-Olefinierung mit Triphenyl-phosphylenen einzudringen und gegebenenfalls die Methodik zu verbessern, wurden die stationären Liganden am Phosphor variiert. Die Befunde führten zu dem Resultat, daß bei Ersatz der Phenyle durch *p*-Tolyl-, *p*-Methoxyphenyl-, Piperidino- und Morpholino-Reste die Betainbildung mit Carbonylderivaten zwar begünstigt, aber die Zerfallsreaktion über den Vierring hinweg deutlich erschwert wird. Die hierbei maßgeblichen Substituenteneffekte werden im Hinblick auf die nur scheinbare Diskrepanz bei Phosphin-fluorenyliden-Verbindungen diskutiert.

Wie an einem umfassenden Versuchsmaterial gezeigt wurde²⁾, vermögen *Triphenyl-phosphin-alkylene* (I) mit Carbonylderivaten gemäß dem Schema:



¹⁾ II. Mittel.: G. WITTIG und W. HAAG, Chem. Ber. **88**, 1654 [1955].

²⁾ Vgl. den zusammenfassenden Artikel von U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. **71**, 260 [1959]; J. LEVISALLES, Bull. Soc. chim. France **1958**, 1021.