

Heinrich Nöth und Heinrich Vahrenkamp

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Bor-Verbindungen, II¹⁾

Monomeren-Dimeren-Gleichgewichte bei Aminoboranen²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 2. Mai 1967)

Es wurde das Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht einer Reihe von Aminoboranen des Typs R_2N-BX_2 ($X = H, F, Cl, Br$), $R_2N-BX(CH_3)$ ($X = H, F, Cl, Br$) und $YHN-B(CH_3)_2$ ($Y = H, CH_3$) in der flüssigen Phase mittels ^{11}B -Kernresonanzspektroskopie bestimmt. Die Dimerisierungsenthalpien wurden ermittelt. Der Einfluß sterischer und elektronischer Faktoren auf die Lage des Gleichgewichts in diesen Verbindungen wird diskutiert.

Bereits bei der Entdeckung von $(CH_3)_2N-BCl_2$ wurde festgestellt, daß dieses flüssige Aminoboran leicht zu einem Dimeren erstarrt, welches durch Erhitzen wieder in das Monomere übergeht³⁾. Das Gleichgewicht (1) liegt bei Raumtemperatur völlig auf der Seite des Dimeren, dessen $(BN)_2$ -Vierringstruktur röntgenographisch gesichert ist⁴⁾. In der Reihe der Aminobordichloride R_2N-BCl_2 nimmt die Tendenz zur Dimerisierung ab, wenn der Raumbedarf der Alkylgruppe steigt. So dimerisiert z. B. noch das Pyrrolidinobordichlorid⁵⁾ im Gegensatz zum Diäthylaminobordichlorid^{6,7)}. Die experimentellen Befunde bei diesen und anderen Aminoboransystemen zeigen, daß sterische Faktoren von größerem Einfluß auf die Dimerisierungstendenz sind als induktive oder mesomere Effekte. So nimmt z. B. in der Reihe $(CH_3)_2N-BX_2$ mit $X = H$ ⁸⁾, F ⁹⁾, Cl ³⁾, Br ^{8,10)}, J ¹⁰⁾, CH_3 ¹¹⁾ die Geschwindigkeit der Dimerisierung ab; nur die Jod- und die Methylverbindung bleiben unter allen Bedingungen monomer. Bei den Diäthylaminoboranen $(C_2H_5)_2N-BX_2$ dimerisieren nurmehr das Hydrid^{8,12)} und Fluorid¹³⁾. Von den Vertretern der Monoalkylaminoborane $RHN-BX_2$ und der Aminoborane H_2N-BX_2 sind bisher nur wenige Verbindungen bekannt, und

1) I. Mitteil.: H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966).

2) Teil der Dissertat. H. Vahrenkamp, Univ. München 1967.

3) E. Wiberg und K. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. 213, 89 (1933).

4) H. Hess, Z. Kristallogr. 118, 361 (1963).

5) O. C. Musgrave, J. chem. Soc. [London] 1956, 4305.

6) R. C. Osthoff und C. A. Brown, J. Amer. chem. Soc. 74, 2378, (1952).

7) J. Goubeau, M. Rahtz und H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. 275, 161 (1954).

8) E. Wiberg, A. Bolz und P. Buchheit, Z. anorg. allg. Chem. 256, 285 (1948).

9) A. B. Burg und J. Banus, J. Amer. chem. Soc. 76, 3903 (1954).

10) A. J. Banister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan und J. Walker, J. chem. Soc. [London] 1964, 995.

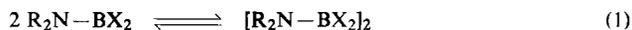
11) E. Wiberg, Naturwissenschaften 35, 182, 212 (1948).

12) B. M. Michailov und V. A. Dorochov, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 136, 51 (1961), C. A. 55, 17553 (1961).

13) W. Gerrard, M. F. Lappert und C. A. Pearce, J. chem. Soc. [London] 1957, 381.

der Einfluß von R und X auf die Polymerisation kann nur abgeschätzt werden. Immerhin vermag selbst das $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}-\text{BCl}_2$ ¹⁴⁾ noch zu dimerisieren, und in der Reihe der Polyaminoborane $[\text{H}_2\text{N}-\text{BH}_2]_n$, dessen Oligomere mit $n = 2, 3$ und 5 jüngst isoliert wurden, ist das Monomere nur bei der thermischen Zersetzung der Oligomeren massenspektroskopisch nachweisbar¹⁵⁾.

Sowohl bezüglich der Geschwindigkeit der Di- oder Oligomerisierung als auch der Lage des Gleichgewichts (1) enthält die Literatur nur wenige quantitative Daten. Die für $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$ (**1**)^{8,16)} und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BCl}_2$ (**8**)¹⁷⁾ ermittelten Gleichgewichtskonstanten beziehen sich auf das Gleichgewicht (1) in der Gasphase. Die ¹¹B-Kern-



resonanzspektroskopie gestattet es, diese Gleichgewichte auch in der flüssigen Phase, z. B. in Schmelzen von $[\text{R}_2\text{N}-\text{BX}_2]_2$ zu bestimmen. Derartige Messungen wurden von uns vorgenommen, um die qualitativen Angaben durch quantitative Daten untermauern und sinnvoller diskutieren zu können.

Bestimmung der Gleichgewichtslage

Voraussetzung für die Anwendung der ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie auf die Bestimmung von Gleichgewichten der Art (1) ist, daß sich die chemischen Verschiebungen der am Gleichgewicht beteiligten Verbindungen genügend voneinander unterscheiden, damit eine Überlappung der Signale und damit eine ungenaue Konzentrationsbestimmung vermieden wird. Tab. 1 zeigt die chemischen Verschiebungen

Tab. 1. Chemische Verschiebungen von monomeren und dimeren Aminoboranen (in ppm, bezogen auf $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als externen Standard)

Verbindung		$\delta^{11\text{B}}$ [ppm] Monomeres	$\delta^{11\text{B}}$ [ppm] Dimeres
$\text{R}_2\text{N}-\text{BH}_2^*)$	1	-37.9	-5.4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{BH}_2$	2	-37.3	-1.9
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-\text{BH}_2$	3	-37.5	-2.3
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-\text{BH}_2$	4	-37.8	-3.0
$\text{R}_2\text{N}-\text{BF}_2$	5	~ -17	-0.9
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{BF}_2$	6	-17.2	-1.0
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-\text{BF}_2$	7	-17.5	-1.1
$\text{R}_2\text{N}-\text{BCl}_2$	8	-30.8	-10.4
$\text{R}_2\text{N}-\text{BBr}_2$	9	-25.7	-6.1
$\text{R}_2\text{N}-\text{BHR}$	10	-42.1	-5.4
$\text{R}_2\text{N}-\text{BFR}$	11	-31.6	-7.0
$\text{R}_2\text{N}-\text{BClR}$	12	-38.5	-10.1
$\text{R}_2\text{N}-\text{BBrR}$	13	-37.8	-10.5
$\text{H}_2\text{N}-\text{BR}_2$	14	-47.1	+3.0
$\text{H}_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	15	-48.7	+0.4
$\text{RHN}-\text{BR}_2$	16	-45.7	+1.0

*) R = CH₃.

14) H. S. Turner und R. J. Warne, Proc. chem. Soc. [London] **1962**, 69.

15) K. W. Böddeker, S. G. Shore und R. K. Bunting, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4396 (1966).

16) A. B. Burg und C. L. Randolph jr., J. Amer. chem. Soc. **73**, 953 (1951).

17) C. A. Brown und R. C. Osthoff, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2340 (1952).

der in Betracht kommenden Monomeren und Dimeren und lehrt, daß trotz der z. T. beträchtlichen Halbwertsbreiten der Signale diese Bedingung erfüllt ist.

Durch die Flächenbestimmung der Signale ist eine recht genaue Angabe über das bei einer bestimmten Temperatur vorliegende Konzentrationsverhältnis von Monomerem : Dimerem möglich. Hieraus ergeben sich nach (2) die Molenbrüche x_{monomer} und x_{dimer} . Diese sind als Mittel aus mindestens drei voneinander unabhängigen Messungen in Tab. 2 aufgeführt, zusammen mit den nach (3) berechneten Gleichgewichtskonstanten K_x .

$$1 = x_{\text{monomer}} + x_{\text{dimer}} = \frac{c_{\text{monomer}}}{c_{\text{monomer}} + \frac{1}{2}c_{\text{dimer}}} + \frac{\frac{1}{2}c_{\text{dimer}}}{c_{\text{monomer}} + \frac{1}{2}c_{\text{dimer}}} \quad (2)$$

$$K_x = \frac{x_{\text{dimer}}}{x_{\text{monomer}}^2} \quad (3)$$

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist von den Substituenten X und R abhängig. So stellen sich die Gleichgewichte bei den Aminoboranen R_2N-BH_2 und R_2N-BF_2 von beiden Seiten her sehr rasch, zum Teil sogar „momentan“, d. h. schneller als es der Meßvorgang erfassen kann, ein. Alle übrigen Aminoborane benötigen z. T. mehrere Tage, bis das Gleichgewicht erreicht ist, wobei erwartungsgemäß die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung mit steigender Temperatur zunimmt. Kurz oberhalb des Schmelzpunktes der Dimeren beträgt die zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes erforderliche Zeit oft mehrere Tage.

Bei den Halogenverbindungen R_2N-BCl_2 und R_2N-BBr_2 ist das Dimere im Monomeren z. T. schwer löslich, so daß es auskristallisiert. Dann liegt ein heterogenes Gleichgewicht vor, und das Monomere dimerisiert langsam vollständig. Da aber auch oberhalb des Schmelzpunktes von $[(CH_3)_2N-BCl_2]_2$ noch beträchtliche Anteile an Dimerem neben Monomerem vorliegen, wird die in der Literatur vertretene Ansicht, daß jeweils ein Zustand metastabil sei — der monomere bei tiefer, der dimere bei hoher Temperatur — widerlegt¹⁸⁾. Zu dieser Schlußfolgerung gelangte man auf indirektem Wege, während nun direkt nachgewiesen werden kann, daß das Dimere auch bei hoher Temperatur stabil und nicht metastabil ist. Wenn sich das heterogene Gleichgewicht einzustellen beginnt, d. h. wenn man unter der Schmelztemperatur des Dimeren arbeitet, dann läßt sich das Gleichgewicht nicht mehr bestimmen, da diese Erscheinung die Zahl der Meßpunkte nach tieferen Temperaturen hin begrenzt.

Man kann darüber hinaus mit der ^{11}B -Kernresonanzmethode zeigen, daß sich nicht nur in der Schmelze, sondern auch in Lösung das Gleichgewicht (1) einstellt, und daß mit steigender Verdünnung der Lösungen entsprechend dem Massenwirkungsausdruck die Konzentration des Monomeren zunimmt.

Die aus den in Lösung gemessenen Gleichgewichten über die Gleichgewichtskonstanten berechneten Dimerisierungsenthalpien stimmen gut mit den aus den Schmelzen ermittelten überein, so daß kein wesentlicher Unterschied zwischen der Bestimmung der Gleichgewichte z. B. in Benzollösung oder in der Schmelze besteht. Allerdings ist die Bestimmung der Flächenintegrale bei den Versuchen in Lösung wegen des schlechteren Signal/Rausch-Verhältnisses als Folge der geringen Bor-Konzentrationen ungünstiger als in der Schmelze, so daß wir hier nur die in der Schmelze erhaltenen Ergebnisse diskutieren.

Die exakte Bestimmung der Gleichgewichte wird bei $(CH_3)_2N-BH_2$ (1) und $(CH_3)_2N-BF_2$ (5) dadurch erschwert, daß sich zwar bei erhöhter Temperatur das

¹⁸⁾ F. C. Gunderloy und C. E. Erickson, Inorg. Chem. 1, 349 (1962).

Tab. 2. Gleichgewichtsdaten zum Gleichgewicht (1)

Ver- bindung	t [°C]	x_{monomer}	x_{dimer}	K_x	$K_{x,100^\circ}$	$-\Delta H$ [kcal]	$-\Delta S$ [Cl]
1	180	~ 0.05	~ 0.95	~ 20	≥ 100	— ^{a)}	— ^{a)}
2	160	0.345	0.655	5.50	63	13.2	27.0
	169	0.393	0.607	3.94			
	178	0.434	0.566	3.01			
3	180	< 0.001	> 0.999	> 100	> 100	—	—
	120	0.507	0.493	1.92			
4	140	0.662	0.338	0.772	5.8	15.4	37.8
	160	0.807	0.193	0.296			
	180	0.886	0.114	0.145			
	150	< 0.1	> 0.9	> 50			
6	65	0.136	0.864	46.7	3.6	18.9	48.3
	80	0.216	0.784	16.8			
	100	0.431	0.569	3.06			
	120	0.615	0.385	1.02			
7	50	0.387	0.613	4.09	0.18	15.9	46.1
	70	0.586	0.414	1.34			
	90	0.787	0.213	0.344			
	110	0.926	0.074	0.086			
	130	0.970	0.030	0.003			
8	110	0.948	0.052	0.058	0.085	10.8	33.9
	130	0.973	0.027	0.029			
	160	> 0.99	< 0.01	≤ 0.01			
10	20	0.141	0.859	43.2	0.78	11.0	30.0
	50	0.293	0.707	8.24			
	80	0.517	0.483	1.81			
	110	0.625	0.375	0.959			
	140	0.691	0.309	0.648			
11	0	0.767	0.233	0.396	0.0054	8.8	34.0
	10	0.833	0.167	0.241			
	20	0.896	0.104	0.130			
	40	0.951	0.049	0.054			
	60	0.980	0.020	0.021			
12	50	0.960	0.040	0.043	0.0035	11.9	43.1
	60	0.976	0.024	0.025			
	65	0.982	0.018	0.019			
	70	0.985	0.015	0.016			
13	60	0.948	0.052	0.058	0.0035	18.3	60.2
	65	0.955	0.045	0.049			
	70	0.970	0.030	0.032			
14	20	0.838	0.162	0.231	0.006	10.7 ^{b)}	39.2 ^{b)}
	30	0.894	0.106	0.133			
	40	0.934	0.066	0.076			
	50	0.959	0.041	0.045			
	60	0.963	0.037	0.040			
15	20	0.699	0.301	0.615	0.021	9.4	33.2
	30	0.795	0.205	0.324			
	40	0.850	0.150	0.207			
	60	0.928	0.072	0.084			
16	80	0.961	0.039	0.042	0.0019	10.7	40.8
	— 10	0.696	0.304	0.628			
	12	0.870	0.103	0.172			
	24	0.938	0.061	0.069			
	40	0.972	0.028	0.030			

a) Wiberg et al.⁸⁾ bestimmten aus den Messungen in der Gasphase $\Delta H = -20.6$ kcal und $\Delta S = -61.5$ Cl.b) Die in der Gasphase bestimmten Werte sind 10.3 kcal bzw. 56,0 Cl (vgl. l. c.³¹⁾ auf S. 3361).

Gleichgewicht rasch einstellt, das Monomere sich aber über die Gasphase – wegen seines hohen Dampfdruckes – an den kälteren Stellen der Meßanordnung wieder als Dimeres niederschlägt. Für diese beiden Verbindungen geben wir daher nur für eine Temperatur eine größenordnungsmäßig abgeschätzte Gleichgewichtskonstante an, und wir hoffen, durch Veränderung in der Versuchsführung exaktere Daten über ein größeres Temperaturintervall hinweg zu erhalten. Erst bei $\sim 160^\circ$ konnte man im flüssigen $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2]_2$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BF}_2]_2$ das betreffende Monomere erkennen, während es in der Gasphase bereits oberhalb von 41.5° ^{16,17)} nachweisbar ist.

Zur Berechnung von Reaktionsenthalpien ΔH und Reaktionsentropien ΔS benötigt man bekanntlich Gleichgewichtskonstanten, die sich auf die Aktivitäten der Reaktionskomponenten beziehen. Die Bestimmung von Aktivitäten ist mittels der ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie nicht möglich. Wir haben deshalb ΔH und ΔS aus den ermittelten K_x -Werten errechnet unter der Annahme, daß sich die Aktivitäten a der am Gleichgewicht (1) beteiligten Stoffe bei Änderung der Temperatur gleichsinnig ändern und deshalb durch die Molenbrüche x ersetzt werden dürfen, daß also $a = f \cdot x$ ($f = 1$) gelten soll. Mit $\ln K_x = -(\Delta H/RT) + \Delta S/R$ und $d(\ln K_x)/d(1/T) = -\Delta H/R$ ergeben sich ΔH und ΔS . Dabei beeinflußt die Größe von f die Dimerisierungsenthalpie nicht, wohl aber die Dimerisierungsentropie. Die berechneten Werte sind in Tab. 2 mit aufgeführt.

Damit ein besserer Vergleich der Verhältnisse in den untersuchten Gleichgewichten möglich ist, haben wir in Tab. 2 die Gleichgewichtskonstanten für 100° angegeben.

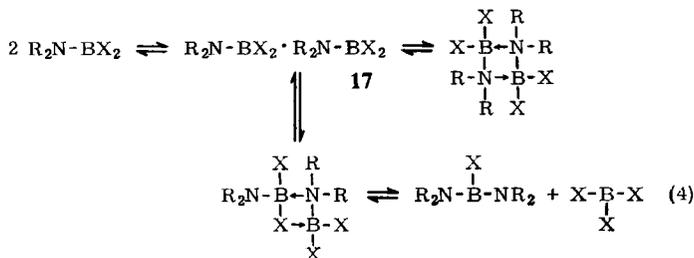
Diskussion der Ergebnisse

In den monomeren Aminoboranen liegt eine B–N-Bindung vor, deren Bindungsordnung größer als 1 ist¹⁹⁾, d. h. die B–N- σ -Bindung wird durch eine B–N- π -Bindung verstärkt, die man formal durch Überlappung der p_z -Orbitale des Bor- und Stickstoffatoms beschreiben kann. Wegen der stark polaren Anteile in der B–N-Bindung beschreibt man sie zweckmäßig durch mehrere Grenzstrukturen. Im Sinne der Resonanztheorie sind die monomeren Aminoborane danach mesomeriestabilisiert. Der Übergang dieses mesomeriestabilisierten Aminoborans in das cyclische Dimere ist mit Energieabgabe verbunden. Der Energieunterschied zwischen dem Monomeren und dem zugehörigen Dimeren ist mit 10–20 kcal/Mol nicht allzu groß, wie aus den Dimerisierungsenthalpien folgt. Der Entropiebeitrag ist der Dimerisierung allerdings nicht förderlich. Insgesamt ist der Übergang von einem System mit dreibindigen in ein solches mit vierbindigen Boratomen energetisch bevorzugt. Dies ist nach den Elektronegativitätsargumenten von *Goubeau* verständlich¹⁹⁾, da in der B–N-Kombination der Grenzfall vorliegt, gemäß dem noch Mehrfachbindungen zu erwarten sind. Allerdings sollte man dabei aber berücksichtigen, daß die Elektronegativität des Stickstoff- und des Bor-Atoms durch induktive Effekte so beeinflusst werden kann, daß die Elektronegativitätsdifferenz geringer und die Neigung zur Ausbildung von Mehrfachbindungen größer wird.

Die monomeren Aminoborane sind typische Lewis-Säuren, deren Lewis-Acidität aber wegen der intramolekularen Absättigung durch die B–N- π -Bindung nicht

¹⁹⁾ *J. Goubeau*, *Angew. Chem.* **69**, 77 (1957).

allzu ausgeprägt ist. Dennoch vermögen alle Aminoborane, die zur Dimerisierung neigen, auch Trimethylamin zu addieren oder unter dem Einfluß dieses Agens zu disproportionieren. Die Reaktionen mit Trimethylamin legen nahe, daß die Dimerisierung der Aminoborane über eine Zwischenstufe **17** verläuft, in der nur eine koordinative B—N-Bindung vorliegt, und daß über **17** der Ringschluß erfolgt. Von der gleichen Zwischenstufe aus kann auch die Disproportionierung einsetzen, wie es Schema (4) illustriert.



So beginnt z. B. oberhalb von 80° in der Gasphase die Disproportionierung von $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$ in $(\text{CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BH}$, d. h. das durch Disproportionierung nach Schema (4) entstandene BH_3 wird von monomerem $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$ als $(\text{CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$ abgefangen¹⁶⁾. Analog verschieben sich die durch (4) wiedergegebenen Gleichgewichte im Falle von $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BF}_2$ auf die Seite von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BF}$ und BF_3 , wenn man letzteres mit Trimethylamin als $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ abfängt⁹⁾.

In den von uns in der flüssigen Phase untersuchten Gleichgewichten (1) waren auch bei höherer Temperatur keine Disproportionierungsprodukte nachweisbar, d. h. die Konzentrationen an diesen Produkten lagen außerhalb der Erfassungsgrenze der Methode. Ebenso wenig fand sich ein Anhaltspunkt für das postulierte Zwischenprodukt **17**. Es ist aber zu erwarten, daß die chemischen Verschiebungen für die beiden Boratome in **17** denen der dimeren bzw. monomeren Aminoborane nahekommen werden — zumindest für das vierbindige Boratom — und sich deshalb der Beobachtung entziehen²⁰⁾. Für die Gleichgewichtskonstante ist eine stationäre Konzentration an **17** ohne Bedeutung.

Im Gegensatz zu Messungen in der Gasphase existiert in der flüssigen Phase im Falle des Dimethylaminoborans **1** praktisch nur das Dimere. Das Gleiche gilt für **3** und **5**. Die für diese Verbindungen in Tab. 2 angeführten K_x -Werte sind abgeschätzt und deshalb mit einem großen Fehler behaftet.

Innerhalb der Reihen $\text{R}_2\text{N}-\text{BH}_2$ und $\text{R}_2\text{N}-\text{BF}_2$ erkennt man anhand der $K_{x, 100^\circ}$ - sowie der ΔH -Werte den Einfluß sterischer Faktoren auf die Gleichgewichtslage. Der größte Sprung erfolgt von den Methyl- zu den Äthylverbindungen, und die Vergrößerung der Kettenlänge von 2 zu 4 C-Atomen im Alkylrest erniedrigt die Gleichgewichtskonstante nochmals um eine Zehnerpotenz. Die Dimerisierungsenthalpien hingegen sind innerhalb einer Gruppe weitgehend konstant.

²⁰⁾ Für die Existenz des Zwischenproduktes **17** ergeben sich Anhaltspunkte aus Dipolmessungen an Aminoborhalogeniden in Lösung (unveröffentlichte Untersuchungen von H. Nöth und M. Kämper).

Bei den Dialkylaminoboranen liegt das Gleichgewicht (1) am stärksten auf der Seite der Dimeren. Das dimere Piperidinoboran ist sogar noch stabiler als das dimere Dimethylaminoboran, was man mit der größeren Basizität des Piperidinorestes im Vergleich zum Dimethylaminorest sowie dem kaum größeren Raumbedarf des cyclischen Aminorestes in Zusammenhang bringen kann. Die ^{11}B -Kernresonanzmessungen zeigen eindeutig, daß beim Schmelzpunkt des Dimeren kein Monomeren-Dimeren-Gemisch vorliegt bzw. daß die Konzentration an Monomerem unter der Nachweisbarkeitsgrenze liegt. Dies spricht gegen die Beobachtungen von *Burg* und *Good*²¹⁾, wonach bei Raumtemperatur ein Monomeren-Dimeren-Gemisch vorliegen soll. Wegen der freien Drehbarkeit um die C—N- und C—C-Bindungen steigt der Platzanspruch der Diäthylaminogruppe im Vergleich zur Dimethylaminogruppe beträchtlich an, was sich in einer Erleichterung der Dissoziation des dimeren 2 äußert. Diese sterische Hilfestellung der Alkylgruppen verhindert aber selbst bei der Einführung verzweigt-kettiger Alkylgruppen die Dimerisation nicht, wie das Beispiel des Diisopentylaminoborans lehrt²²⁾.

Die Dimerisation der Aminoborane wird selbst bei der Einführung von sehr sperrigen Gruppen R nicht völlig unterdrückt. So liegt das Disilylaminoboran $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BH}_2$ bei Raumtemperatur nach Molekulargewichtsbestimmungen in einem Monomeren-Dimeren-Gleichgewicht vor²³⁾. Dies ist zusätzlich durch eine verstärkte Delokalisierung des Stickstoffelektronenpaares in dieser Verbindung durch die Si—d-Orbitale im Vergleich zu den monomeren Alkylaminoboranen erklärbar; diese hat eine Erniedrigung der Basizität des Stickstoffs zur Folge und drückt sich in der geringeren Tendenz zur Dimerisierung aus.

Die Dialkylaminoborfluoride sollten stärker zur Oligomerisation als die Dialkylaminoborane neigen, da durch den induktiven Effekt des Fluors deren Lewis-Acidität größer als die der Dialkylaminoborane sein sollte. Dies zieht aber in den monomeren $\text{R}_2\text{N}-\text{BF}_2$ eine Verstärkung der B—N-Bindung nach sich, die sich nur deshalb nicht voll ausprägt, weil das p_z -Orbital des Bors nicht nur mit dem des Stickstoffs, sondern auch des Fluoratoms in Wechselwirkung steht. Dadurch resultiert eine zusätzliche Stabilisierung der monomeren Dialkylaminoborfluoride, so daß im Gleichgewicht (1) unter gleichen Bedingungen ein größerer Anteil an Monomerem vorliegt als bei den Dialkylaminoboranen. Wie unsere Ergebnisse zeigen, stellt $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{BF}_2$ nicht den Grenzfall der dimeren Dialkylaminoborfluoride dar²⁴⁾. Das Dibutylaminobor-difluorid dissoziiert allerdings in Lösung leicht, so daß z. B. in Benzollösung schon ein erheblicher Anteil an Monomerem vorliegt. Da aber knapp oberhalb des Schmp. von $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-\text{BF}_2$ das Dimere überwiegt, darf man annehmen, daß das kristalline Produkt nur aus dem Dimeren besteht. Darauf weisen auch die Dimerisierungsenthalpie und -entropie hin, die sich für die Äthyl- und Butyl-Verbindung nur um Weniges voneinander unterscheiden.

²¹⁾ A. B. Burg und C. D. Good, J. inorg. nuclear Chem. **2**, 237 (1956).

²²⁾ B. M. Michailov, V. D. Scheludjakov und T. A. Schegoleva, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1962**, 1559, C. A. **58**, 5707 (1963).

²³⁾ A. B. Burg und E. S. Kuljian, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3103 (1950).

²⁴⁾ N. N. Greenwood und J. Walker, zit. in N. N. Greenwood, K. A. Hooton und J. Walker, J. chem. Soc. [London] (A) **1966**, 21.

Von den meisten in der Literatur beschriebenen Aminobordifluoriden ist der Assoziationsgrad mangels Mol.-Gew.-Bestimmungen unbekannt. Die meist über 150° liegenden Schmp. oder Zers.-P. und die Löslichkeitseigenschaften legen Oligomerisation nahe. So ist das bis 300° stabile $\text{H}_2\text{N}-\text{BF}_2$ ²⁵⁾ sicher kein Monomeres, und das sich oberhalb von 100° zersetzende $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}-\text{BF}_2$ ²⁶⁾, das sich in Dioxan monomer löst, ist im festen Zustand sicherlich assoziiert. Monomer ist hingegen das erst unterhalb von -120° sich verfestigende $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BF}_2$ ²⁷⁾ und das sich über -30° zersetzende $(\text{H}_3\text{Si})\text{CH}_3\text{N}-\text{BF}_2$ ²⁷⁾. Für das Ausbleiben der Dimerisation ist nicht nur der sterische, sondern auch der elektronische Einfluß der Silylgruppe verantwortlich. Um aus sterischen Gründen die Dimerisation zu verhindern, bedarf es der Einführung verzweigter Alkylgruppen. Beispielsweise ist im Diisopropylaminobordifluorid²⁸⁾, einer bei Raumtemperatur wasserklaren, an Luft rauchenden Flüssigkeit, ¹¹B-kernresonanzspektroskopisch kein Dimeres nachzuweisen, und die physikalischen Eigenschaften von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{BF}_2$ (Schmp. -37,6°, Sdp._{5,2} 21°) deuten ebenfalls auf ein monomeres Aminobordifluorid hin²⁹⁾.

Obleich die Lewis-Acidität der Borane in der Reihe $\text{BF}_3 < \text{BH}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3 < \text{BI}_3$ steigt, nimmt die Dimerisierungstendenz sowohl bezüglich der Geschwindigkeit als auch der Gleichgewichtslage in der Reihe $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BF}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BCl}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BBr}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BI}_2$ ab. Die Gleichgewichtskonstante K_x ,_{100°} sinkt von ≥ 100 für 1 auf < 0.01 für 9 ab, ändert sich also um den Faktor $> 10^4$. Dies ist auf die verstärkte innere „Neutralisierung“ der Lewis-Säure X_2BY durch Verstärkung der B-N- π -Bindung und die zunehmende Instabilität der Dimeren als Folge des steigenden Raumbedarfs des Halogens zurückzuführen. $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BI}_2$ ist selbst bei tiefer Temperatur nur monomer. Dementsprechend nehmen die Reaktionsenthalpien und die freien Energien ab. Bereits $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{BCl}_2$ ist nurmehr als Monomeres bekannt; gleiches gilt auch für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{BBr}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{BI}_2$. Daraus erkennt man den stärkeren Einfluß der borständigen Substituenten auf die Gleichgewichtslage im Vergleich zu den stickstoffständigen.

Geht man in der Reihe $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BX}_2$ über $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BX}(\text{CH}_3)$ zu $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ ^{11,30)} über, so erlischt die Dimerisierungstendenz vollständig. Für $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ ist dies verständlich, da der induktive Effekt der CH_3 -Gruppe die Lewis-Acidität des Borans im Vergleich zu den Halogeniden mindert und der Wirkungsradius der Methylgruppe ($\sim 2.0 \text{ \AA}$) fast so groß als der des Jods (2.1 \AA) ist. Führt man jedoch nur eine Methylgruppe zu $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BX}(\text{CH}_3)$ ein, so bilden sich wieder Dimere. Das sich einstellende Gleichgewicht liegt für $\text{X} = \text{H}$ am stärksten auf der Seite des Dimeren, jedoch ist der Unterschied in der Lage des Gleichgewichts bei den Halogeniden $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ nicht mehr gravierend, wenngleich in

²⁵⁾ S. Lukas, Dissertat., Univ. München 1962.

²⁶⁾ M. Becke-Goehring und H. Krill, Chem. Ber. 94, 1059 (1961).

²⁷⁾ S. Sijushi und S. Witz, J. Amer. chem. Soc. 79, 2447 (1957).

²⁸⁾ H. Nöth und M. Kämpfer, unveröffentlicht.

²⁹⁾ S. R. Russ und A. G. MacDiarmid, Angew. Chem. 76, 500 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 509 (1964).

³⁰⁾ C. E. Erickson und F. C. Gunderloy, J. org. Chemistry 24, 1161 (1959).

dieser Richtung abnehmend, wie es die zunehmende sterische Behinderung erwarten läßt. Überraschend ist aber die Zunahme der Dimerisierungsenthalpie von Fluorid zum Bromid hin unter gleichzeitiger Zunahme der Entropie. Dies deutet darauf hin, daß sich bezüglich der freien Energie geringere Unterschiede ergeben als für die Enthalpie, die wir aber wegen der durch das Aktivitätskriterium bedingten Fehler nicht diskutieren. Mit steigender Reaktionsenthalpie nimmt die Geschwindigkeit der Dimerisierung zu, d. h. $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BBr}(\text{CH}_3)$ dimerisiert am raschesten; nur für $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}(\text{CH}_3)$ stellt sich das Gleichgewicht (1) noch rascher ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt möglicherweise mit der Gesamt- π -Bindungsenergie zusammen, die für das Hydrid am kleinsten, für das Fluorid am größten sein sollte.

Daß auch in der Gruppe der Aminodialkylborane $\text{H}_2\text{N}-\text{BR}_2$ und $\text{CH}_3\text{HN}-\text{BR}_2$ prinzipiell das Dimere gegenüber dem Monomeren bevorzugt ist, zeigten bereits *Wiberg, Hertwig* und *Bolz*, die das Gleichgewicht (1) für $\text{H}_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (**14**) in der Gasphase untersuchten³¹⁾. Unsere Messungen in der flüssigen Phase führten zu Gleichgewichtskonstanten und einer Reaktionsenthalpie, die gut mit den Literaturwerten übereinstimmen, während sich bei der Dimerisierungsentropie eine Differenz von 16.8 cal/Grad ergibt. Dieser Unterschied kann sowohl durch die Vernachlässigung der Aktivitäten als auch durch die Bestimmung des Gleichgewichts in einem anderen Aggregatzustand bedingt sein. Das Dimerisierungsgleichgewicht (1) liegt für **14** weniger stark auf der Seite des Monomeren als für $\text{CH}_3\text{HN}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (**16**). Obgleich der CH_3HN -Rest sicher basischer als der H_2N -Rest ist, das Gleichgewicht sich also auf die Seite des Dimeren verschieben sollte, überspielt die Zunahme des sterischen Effekts den Basizitätseinfluß. Für den Befund, daß $K_x, 100^\circ$ für $\text{H}_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ größer als für $\text{H}_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ ist, wissen wir derzeit keine befriedigende Erklärung, denn aufgrund sterischer Betrachtungen sollten die Verhältnisse genau umgekehrt liegen. $\text{CH}_3\text{HN}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dimerisiert sich nur langsam, jedoch vollständig unter 20° . Bei 30° liegt praktisch nur das Monomere vor. Das Dimere ist also instabiler als $[\text{CH}_3\text{HN}-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$, das sich noch bei 40° ^{11}B -kernresonanzspektroskopisch bestimmen läßt. Hier findet sich also die erwartete Stabilitätsabnahme des Dimeren von der *B*-Methyl- zur *B*-Äthyl-Verbindung.

Unser Dank gilt der *Badischen Anilin & Soda-Fabrik AG*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit. Den Herren *Dr. G. Abeler* und *M. Kämper* danken wir für die Überlassung von Bor-Verbindungen.

Beschreibung der Versuche

Zur Messung der ^{11}B -Kernresonanzspektren bei 32.1 MHz diente ein HA 100-Kernresonanzspektrometer der Firma Varian, Palo Alto, mit einer temperaturvariablen Meßprobe. Die Spektren wurden bei möglichst niedriger RF-Energie aufgenommen, um Sättigungseffekte auszuschließen. Zur Auswertung kamen mehrere Spektren der gleichen Probe. Die Mittel von insgesamt drei voneinander unabhängigen Meßproben dienen zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten. Die Temperatureichung der Meßsonde wurde mit dem „heater-sensor“ der temperaturvariablen ^1H -Meßsonde vorgenommen.

³¹⁾ *E. Wiberg, K. Hertwig* und *A. Bolz*, *Z. anorg. allg. Chem.* **256**, 177 (1948).

$[(CH_3)_2N-BF_2]_2$ (**5**, dimer)¹⁰, $[(C_2H_5)_2N-BF_2]_2$ (**6**, dimer)¹³, $[(C_4H_9)_2N-BF_2]_2$ (**7**, dimer)²⁸, $(CH_3)_2N-BCl_2$ (**8**) und $(CH_3)_2N-BBr_2$ (**9**)¹⁰ erhielten wir aus $B(NR_2)_3$ und BF_3 , BCl_3 bzw. BBr_3 , die Aminoborane $[(CH_3)_2N-BH_2]_2$ (**1**, dimer), $[(C_2H_5)_2N-BH_2]_2$ (**2**, dimer), $[(C_4H_9)_2N-BH_2]_2$ (**4**, dimer) und $[C_5H_{10}N-BH_2]_2$ (**3**, dimer) durch Pyrolyse der aus $R_2NH \cdot HCl$ und $LiBH_4$ erhaltenen Amin-borane $R_2NH \cdot BH_3$ ³². $(CH_3)_2N-BHCH_3$ (**10**) resultierte bei der Pyrolyse von $B_2(CH_3)_2[N(CH_3)_2]_2$ ³³.

Dimethylamino-methyl-borhalogenide wurden aus CH_3BX_2 und $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$ ³⁴ erhalten. Bei -190° wurden zu 1.5 g CH_3BF_2 2.3 g $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$ hinzukondensiert. Nach dem Erwärmen durchmischte man bei -78° , wobei eine lebhafte Reaktion einsetzte. Überschüss. CH_3BF_2 wurde nun abkondensiert. Der Rückstand von monomerem *Dimethylamino-methyl-borfluorid* (**11**) destillierte bei Sdp.₇₂₀ $44-46^\circ$. Ausb. 3.0 g (85%). — Das *Chlorid* (**12**)³⁵ und *Bromid* (**13**)³⁵ erhielten wir in gleicher Weise. Sie besaßen die in der Literatur vermerkten Eigenschaften und erwiesen sich wie das Fluorid als ¹¹B-kernresonanzspektroskopisch rein. Das Fluorid zersetzte sich in 3 Stdn. bei 100° quantitativ zu $[(CH_3)_2N-BF_2]_2$ und $(CH_3)_2N-B(CH_3)_2$, während bei Raumtemp. dazu etwa 3 Monate erforderlich waren.

11: C_3H_9BFN (88.9) Ber. B 12.21 F 21.42 N 15.80 Gef. B 11.92 F 21.02 N 15.81

Amino-dimethyl-boran (**14**)³¹: Zu 0.5 g NH_3 (29 mMol) wurden bei -78° 4.0 g (35 mMol) $(CH_3)_2B-N(C_2H_5)_2$ gegeben. Der sich bildende farblose Niederschlag schmolz beim Erwärmen. Bei weiterem Erwärmen entwich über einen Rückflußkühler **14**, das bei -78° kondensiert wurde. Fraktionierung lieferte 0.45 g ¹¹B- und ¹H-spektroskopisch reines $(CH_3)_2B-NH_2$ (27%).

Methylamino-dimethyl-boran (**16**)³⁶: Zu einem großen Überschuß von CH_3NH_2 tropften bei -78° 26 g $(CH_3)_2BBr$. In stark exothermer Reaktion bildete sich ein Niederschlag, der sich beim Erwärmen löste. Danach wurde langsam überschüss. CH_3NH_2 abdestilliert. Reines **16** ging bei $25-35^\circ$ erst über, als der Rückstand auf $>150^\circ$ erhitzt wurde und dabei schmolz. Ausb. 13 g (84%). Es blieb ein fast borfreier, in Wasser löslicher Rückstand von $CH_3NH_2 \cdot HBr$ zurück. Diese Beobachtungen legen nahe, daß sich bei der Methylaminolyse von $(CH_3)_2BBr$ zunächst das Salz $[(CH_3)_2B(NH_2CH_3)_2]Br$ bildet, das bei der thermischen Zersetzung in $(CH_3)_2B-NHCH_3$ und $CH_3NH_2 \cdot HBr$ zerfällt.

Methylamino-diäthyl-boran: In 19.0 g $(C_2H_5)_2B-N(C_2H_5)_2$ wurde ein langsamer Strom von CH_3NH_2 -Gas eingeleitet. Die exotherme Reaktion klang langsam ab. Nach Erhitzen auf 90° destillierten in 4 Stdn. 7 g $HN(C_2H_5)_2$ (71%) über eine Vigreux-Kolonnen ab. Bei Temperatursteigerung ging nach weiterem $HN(C_2H_5)_2$ das *Aminoboran* bei Sdp.₇₂ 101° über, n_D^{20} 1.4149.

Die flüssige Verbindung erstarrte innerhalb weniger Wochen zum *Dimeren*, das sich bei 30° völlig zum Monomeren verflüssigte. In Lösungsmitteln lag die Verbindung bei 30° monomer vor (¹¹B-Spektrum). Mol.-Gew.-Bestimmungen des Festproduktes in Benzol bei $\sim 5^\circ$ zeigten die Gegenwart von Dimerem an, das sich langsam monomerisiert.

$C_5H_{14}BN$ (99.0) Ber. C 60.66 H 14.25 B 10.94 N 14.15

Gef. C 60.65 H 13.85 B 10.68 N 14.51

Mol.-Gew. (kryoskop., 305.1 mg Dimeres in 25.00 ccm

Benzol) nach sofortiger Messung: 171; nach 3 Stdn.: 108

³²) H. Nöth und H. Beyer, Chem. Ber. **93**, 928 (1960).

³³) G. Abeler, Dissertat., Univ. München 1967.

³⁴) H. Nöth und P. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 297 (1963).

³⁵) H. Nöth und P. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. **324**, 270 (1963).

³⁶) E. Wiberg und K. Hertwig, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 141 (1947).