

Heinrich Nöth und Gerd Abeler

Beiträge zur Chemie des Bors, XL<sup>1)</sup>

## Derivate des 1.3.2.4.5-Diazatriborols<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 16. September 1967)

Das Ringsystem des 1.3.2.4.5-Diazatriborols (**3**) ist über Bis(*N*-lithium-monoalkylamino)-borane  $\text{RB}(\text{NR}'\text{Li})_2$  und symm. Dichlor-bis(dimethylamino)-diboran-4 aufzubauen, während andere Wege versagten. Substituentenaustausch mit  $\text{BCl}_3$  oder  $\text{SiCl}_4$  überführt die stabilen 4.5-Bis(dimethylamino)-1.2.3-trialkyl-3-Derivate in die instabilen 5-Monochlor- bzw. 4.5-Dichlor-Verbindungen. Peralkylierte 3-Derivate ließen sich nicht gewinnen. – Modellbetrachtungen mittels der HMO-Methode weisen das heterocyclische System als typische Dibor-Verbindung aus in Übereinstimmung mit seinem chemischen Verhalten.

Der „aromatische“ Charakter kohlenstoffanaloger Bor-Stickstoff-Verbindungen fand schon immer großes Interesse und gab zu verschiedensten Interpretationen Anlaß. Die oft verblüffende Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften von Borazol und seinen Derivaten mit Benzol und dessen Abkömmlingen wurde mit der zu Mißdeutungen Anlaß gebenden Bezeichnung „anorganisches Benzol“ zum Ausdruck gebracht<sup>3)</sup>. Heute besteht wohl kein Zweifel daran, daß man Borazol und seine Derivate im Grundzustand als aromatisch im Sinne einer cyclischen Elektronendelokalisierung anzusprechen hat<sup>4)</sup>. In chemischer Hinsicht ist das Borazol mit dem Benzol nicht vergleichbar, da es den ausgewogenen Elektronenhaushalt des aus gleichartigen Kernatomen bestehenden Ringsystems nicht zu erreichen vermag. Das Reaktionsgeschehen an Borazolen  $[\text{XB}-\text{NY}]_3$  wird vielmehr von der Polarität der  $\text{B}-\text{N}$ -Bindungen und den sich daraus ergebenden Konsequenzen für die  $\text{X}-\text{B}$ - und  $\text{Y}-\text{N}$ -Bindungen diktiert<sup>5)</sup>. Indessen zeigt die jüngst erfolgreich verlaufene Synthese von Hexamethylborazol-chrom-tricarbonyl<sup>6)</sup>, daß das Borazolsystem sehr wahrscheinlich als  $\pi$ -Bindungsligand fungieren kann, da diese Verbindung bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften dem isoelektronischen Hexamethylbenzol-chrom-tricarbonyl sehr ähnlich ist.

<sup>1)</sup> XXXIX. Mittel: H. Cragg, M. F. Lappert, H. Nöth, P. Schweizer und B. P. Tilley, Chem. Ber. 100, 2377 (1967).

<sup>2)</sup> Teil der Dissertat. G. Abeler, Univ. München, 1967.

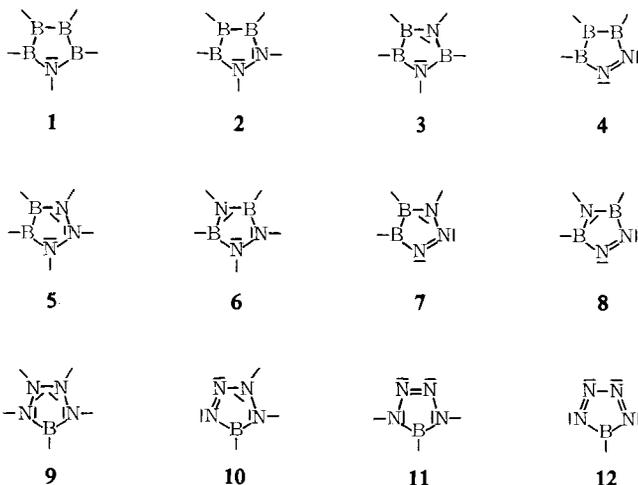
<sup>3)</sup> E. Wiberg, Naturwissenschaften 35, 182, 212 (1948).

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu H. Steinberg und R. J. Brotherton, Organoboron Chemistry, Vol. 2, S. 175 ff., Interscience Publish., New York 1966; K. Niedenzu und J. W. Dawson, Boron-Nitrogen Compounds, S. 85 ff., Springer-Verlag, Heidelberg 1965; P. G. Perkins und D. H. Wall, J. chem. Soc. [London] A 1966, 235.

<sup>5)</sup> Dies bedingt z. B. die Bevorzugung von Additions- im Vergleich zu Substitutionsreaktionen.

<sup>6)</sup> R. Prinz und H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).

Fünfgliedrige B–N-Ringe können – zumindest formal – als Analoga entsprechender fünfgliedriger organischer Heterocyclen aufgefaßt werden. Von den 12 möglichen Systemen **1**–**12** dieser Art sind bis heute nur Derivate von **6**<sup>7)</sup> und **11**<sup>8)</sup> bekannt. Über die Synthese von 3-Derivaten berichteten wir bereits kurz<sup>9)</sup>.



Die Untersuchungen am System **3** sollten zeigen, welche Stabilitätschancen den Heterocyclen **1**, **2** und **4** einzuräumen sind, da kettenförmige Polyborverbindungen<sup>10)</sup>  $B_n(NR_2)_{n+2}$  umso stärker zur Disproportionierung neigen, je größer  $n$  wird, und da durch die Ringbildung ein u. U. entscheidender Stabilisierungsbeitrag geleistet werden könnte. Ist dies nicht der Fall, dann muß sich das System **3** wie eine typische Diborverbindung verhalten. Nach *Bochvar* und *Bagaturyants*<sup>11)</sup> soll **3** im Vergleich zu **6**, Systeme die mit dem Borol bzw. Cyclopentadienyl-Anion isoelektronisch sind, stabiler sein, während die Berechnungen von *Balaban* und *Simon*<sup>12)</sup> mittels der HMO-Methode **6** als das relativ stabilere System ausweisen. Mit der chemischen Erfahrung stimmt das Ergebnis von *Balaban* und *Simon* besser überein, da man in einem aus 3  $sp^2$ -hybridisierten N- und 2  $sp^2$ -hybridisierten B-Atomen bestehenden Ringsystem eine bessere elektronische Absättigung der Boratome erwarten kann als in einem Ring, in dem nur zwei Stickstoffatome dem Elektronenmangel an drei Boratomen abhelfen können. Die Synthese von 3-Derivaten sollte zur Klärung auch dieser Frage beitragen.

<sup>7)</sup> H. Nöth und W. Regnet, Z. Naturforsch. **18b**, 1138 (1963); K. Niedenzu, H. Jenne und P. Fritz, Angew. Chem. **76**, 535 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 514 (1964).

<sup>8)</sup> N. N. Greenwood und J. H. Morris, J. chem. Soc. [London] **1965**, 6205; J. H. Morris und P. G. Perkins, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 576.

<sup>9)</sup> H. Nöth und G. Abeler, Angew. Chem. **77**, 506 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 522 (1965).

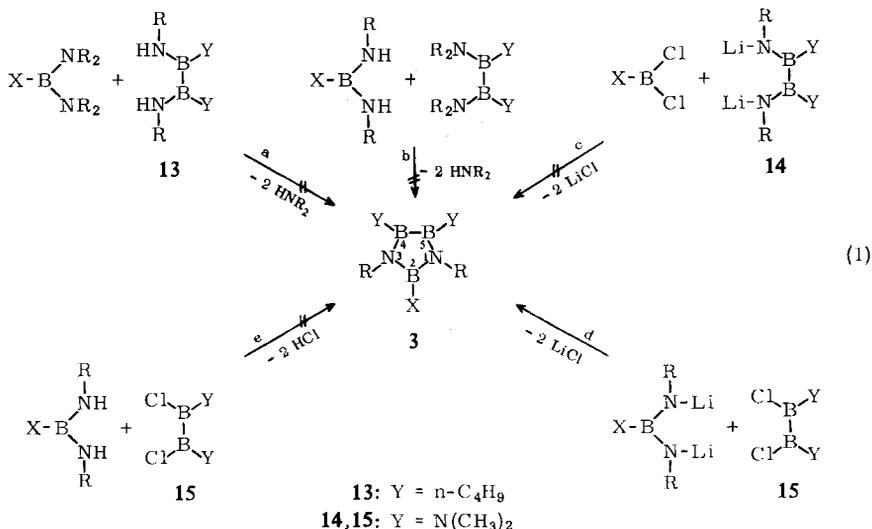
<sup>10)</sup> H. Nöth und K. H. Hermannsdörfer, unveröffentl. Versuche, vgl. Dissertat. K. H. Hermannsdörfer, Univ. München, 1966.

<sup>11)</sup> D. A. Bochvar und A. A. Bagaturyants, Isvest. Akad. Nauk USSR, Otdel Khim. Nauk **1963**, 785; C. A. **59**, 8397 e (1963).

<sup>12)</sup> A. Balaban und Z. Simon, Rev. roum. chim. **9**, 99 (1964); C. A. **61**, 8167 f (1964).

## Synthese

Schema (1) beschreibt die zum Aufbau des Ringsystems **3** untersuchten Reaktionen. Sie unterlagen bezüglich einer Variation des Substituenten Y einer starken Einschränkung, da nur wenige Dibor-Verbindungen  $(\text{RHN})_2\text{B}_2\text{Y}_2$  ( $\text{Y} = \text{R}, \text{NR}_2$ ) und  $\text{Cl}_2\text{B}_2\text{Y}_2$  ( $\text{Y} = \text{Cl}, \text{NR}_2$ ) stabil genug sind, um für die aufgezeigten Synthesen eingesetzt werden zu können.



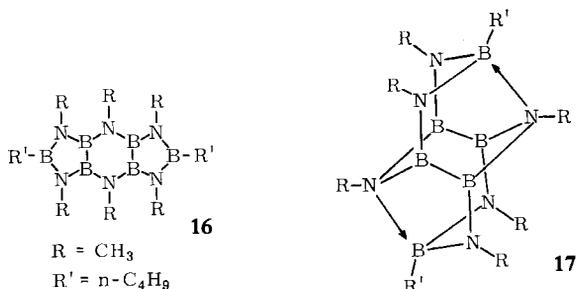
Die Kondensation von Methyl- oder Butyl-bis(dimethylamino)-boran nach (1a) mit 1.2-Bis(methylamino)-1.2-dibutyl-diboran-4 \*) (Typ **13**) zum 3-Derivat mißlang wegen der bei  $\sim 80^\circ$  beginnenden, raschen Zersetzung der Diboran-4-Verbindung. Ebenso führte die Umsetzung von Bis(methylamino)-alkyl-boran mit 1.2-Bis(dimethylamino)-1.2-dialkyl-diboran-4 gemäß (1b) nicht zum peralkylierten **3**. Die bei  $100^\circ$  einsetzende Aminabspaltung rührte von der Borazolbildung aus  $\text{RB}(\text{NHCH}_3)_2$  her, da die Diboran-4-Verbindung praktisch unverändert blieb. Auch die *N*-Metallierung von symm. Bis(methylamino)-bis(dimethylamino)-diboran-4 mit Butyllithium zum Typ **14** und dessen Reaktion mit Dichlor-dimethylamino-boran ergab nach (1c) nicht das gesuchte 3-Derivat. Dies ist sehr wahrscheinlich eine Folge der schlechten Metallierbarkeit zu **14**; die Reaktion führte zu zahlreichen, noch nicht näher untersuchten Folgeprodukten.

Infolge der größeren Reaktivität der  $\text{B}-\text{Cl}$ - im Vergleich zur  $\text{B}-\text{N}$ -Bindung erwarteten wir einen glatt verlaufenden Aufbau eines 3-Systems nach (1e). Um die  $\text{HCl}$ -Abspaltung aus 1.2-Dichlor-1.2-bis(dimethylamino)-diboran-4 (Typ **15**) und Butyl-bis(methylamino)-boran gegenüber einem  $\text{Cl}/\text{NHR}$ -Austausch zu begünstigen, diente Triäthylamin als  $\text{HCl}$ -Fänger. In Ätherlösung bildete sich Triäthylammoniumchlorid, allerdings nur in 75proz. Ausbeute. Dies spricht für gleichzeitig ablaufende Nebenreaktionen. In der Tat ließ sich aus der Ätherlösung neben mehreren, nicht einheitlichen Produkten nur eine einzige  $\text{Cl}$ -freie Verbindung der Zusammensetzung

\*) Die den Boran-Verbindungsbezeichnungen nachgestellten Ziffern kennzeichnen die Anzahl substituierbarer Wasserstoffatome in den zugrunde liegenden Stamm-Borwasserstoff-Verbindungen.

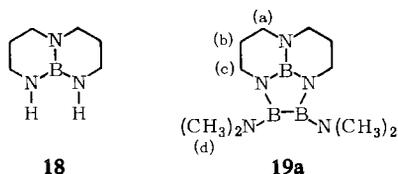
und Molekülgröße  $C_{14}H_{36}B_6N_6$  in  $\sim 20\%$  Ausbeute isolieren. Die Hydrolyse des Produkts gab nur Methylamin, und das IR-Spektrum der stark reduzierend wirkenden Substanz zeigte keine B—H-Banden, wohl aber mehrere B—N-Schwingungen im Bereich von 1350—1500/cm.

Im  $^{11}B$ -Kernresonanzspektrum fand sich nur ein einziges, breites Signal bei  $-32.8$  ppm (gegen  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  als externen Standard), im Protonenresonanzspektrum beobachtete man jedoch 2 N—CH<sub>3</sub>-Signale bei  $-3.03$  und  $-2.88$  ppm (gegen TMS als inneren Standard) sowie ein Multiplett für die B—C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Gruppe, das um  $-1.0$  ppm zentriert war. Das Flächenverhältnis der Signale betrug 1 : 2 : 3.2. Diese Ergebnisse sind mit Struktur **16**, nicht aber z. B. mit **17**, die wir zunächst auch in Betracht zogen, vereinbar. Die Bildung dieses neuen, kondensierten, heterocyclischen Ringsystems kann nur über entsprechende Substituentenaustauschreaktionen erfolgt sein. In **16** sind zwei 3-Ringe durch zwei CH<sub>3</sub>N-Gruppen miteinander verbunden, so daß man



annehmen kann, daß sich u. U. primär das erwartete 3-Derivat gebildet hat. Daß man für **16** nur ein einziges, breites  $^{11}B$ -Kernresonanzsignal findet, erklärt sich aus der Tatsache, daß Tetraamino-diborane-4 bei  $-36$  bis  $-33$  ppm und Diamino-alkylborane bei  $-34$  bis  $-31$  ppm absorbieren<sup>13</sup>. Damit liegen die zu erwartenden Signale für die beiden verschiedenen Boratome in **16** im gleichen Erwartungsbereich.

Über die Reaktion nach (1d) wurden 4.5-Bis(dimethylamino)-Derivate von **3** zugänglich. Das praktisch planare und sehr stabile „Triazaboradecalin“ **18**<sup>14</sup> ließ sich glatt mit LiR metallieren<sup>9</sup>) und mit **15** zum Perhydro-triaza-tribora-acenaphthen **19a** in 30% Ausbeute umsetzen.



Methylolithium überführte auch  $CH_3B(NHCH_3)_2$  und  $C_4H_9B(NHCH_3)_2$  in die N-Lithiumderivate, die mit **15** zu **3a** und **3b** reagierten. Die Ausbeute lag allerdings nur bei 20—30%, da neben **3a** bzw. **3b** in etwa gleicher Ausbeute die Verbindungen

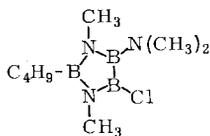
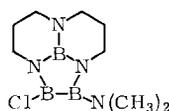
<sup>13</sup> H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

<sup>14</sup> K. Niedenzu, P. Fritz und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **3**, 1077 (1964).



der beiden  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen, sondern nur zu einem in Äther unlöslichen Addukt **19a**·4 HCl, das sich bei  $90^\circ$  unter Bildung von  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$  zersetzte, ohne zum gesuchten 4,5-Dichlor-Derivat zu führen.

Die Chlorierung von **3b** mit  $\text{BCl}_3$  (Molverhältnis 1:1) in Petroläther bei  $-20^\circ$  lieferte zunächst einen Niederschlag (Addukt?), der bei Raumtemperatur in Lösung ging, wobei neben  $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$  das flüssige, instabile Monochlorderivat **3e** gebildet wurde. Als noch weniger beständig erwies sich das aus **3b** und 2 Mol  $\text{BCl}_3$  erhaltliche Dichlorderivat **3c** ( $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ ), das nur als Rohprodukt handhabbar war. Im Gegensatz zu **3b** erhielten wir aus **19a** und **3a** mit 2 Mol  $\text{BCl}_3$  nur die „Additionsverbindungen“ **19a**·2  $\text{BCl}_3$  und **3a**·2  $\text{BCl}_3$ , die sich oberhalb von  $90^\circ$  unkontrolliert zersetzten. Dieses Verhalten ist nicht ohne weiteres erklärbar, wenn man annimmt, daß in allen Fällen der Angriff von  $\text{BCl}_3$  an der exocyclischen  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe erfolgt. Andererseits muß dies zumindest für **19a** und **3b** gelten, da mit **3b** der erwartete Substituentenaustausch stattfand und bei **19a** eine Addition von  $\text{BCl}_3$  an die anderen N-Atome zu starken Ringspannungen führen würde.

**3c****19b**

Verwendet man anstelle von  $\text{BCl}_3$  Siliciumtetrachlorid, so läßt sich **19a** in das destillierbare Monochlorderivat **19b** überführen. Eine Substitution beider  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen von **19a** erreichte auch ein  $\text{SiCl}_4$ -Überschuß nicht. Auch bei der Umsetzung von **3a** mit  $\text{SiCl}_4$  ließ sich nur eine partielle Chlorierung erzwingen; eine Abtrennung des Produkts von den übrigen vereitelte die beim Erhitzen rasch eintretende Zersetzung.

Versuche, über **3c** ( $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ ) durch Alkylierung mit  $\text{LiCH}_3$  oder  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  in Äther zu **3d** zu gelangen, scheiterten. Ebenso wenig ließ sich aus **3a** und **3b** mittels  $\text{AlR}_3$ <sup>19)</sup> pentaalkyliertes **3d** gewinnen.

Aus diesen Untersuchungen folgt, daß mit der Substitution von  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen in 4,5-Stellung des Systems **3**, sei es durch Cl-Atome oder Alkylgruppen, eine Stabilitätsabnahme verbunden ist. Dies entspricht Beobachtungen bei den Verbindungen  $\text{R}_2\text{B}_2(\text{NR}_2)_2$ <sup>20)</sup> und  $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NR}_2)_2$ <sup>21)</sup>; die hier beschriebenen Verbindungen ordnen sich zwischen diese ein. 3-Derivate verhalten sich also bevorzugt wie Diboran-4-Verbindungen, und der Einbau der B-B-Gruppierung in das Ringsystem **3** führt zu keiner merklichen Stabilitätszunahme im Vergleich zu nichtcyclischen Diboran-4-Derivaten. Da andererseits sowohl peralkylierte wie tetraalkylierte Derivate von **6**,<sup>22)</sup> bekannt sind, werden die MO-Berechnungen von *Balaban* und *Simon*<sup>12)</sup> experimentell gestützt.

19) Über die direkte Alkylierung von Aminoboranen mit verschiedenen Alkylierungsagenzien berichten wir an anderer Stelle.

20) H. Nöth und P. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. **324**, 129 (1963); R. J. Brotherton, H. M. Manasevit, L. L. Petterson und H. Steinberg, Inorg. Chem. **1**, 749 (1962).

21) H. Nöth, H. Schick und W. Meister, J. Organometal. Chem. **1**, 401 (1964).

22) H. Nöth und W. Regnet, unveröffentl. Untersuchungen.

## Struktur

Unter den Verbindungen **19a**, **3a** und **3b** zeichnet sich **19a** durch größere thermische Stabilität und geringere Oxydationsempfindlichkeit aus. In Benzol lösen sich die Verbindungen monomer. Die angenommenen Strukturen werden durch die Protonen- und  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektren bestätigt. In der Tabelle sind die Meßwerte zusammengestellt.

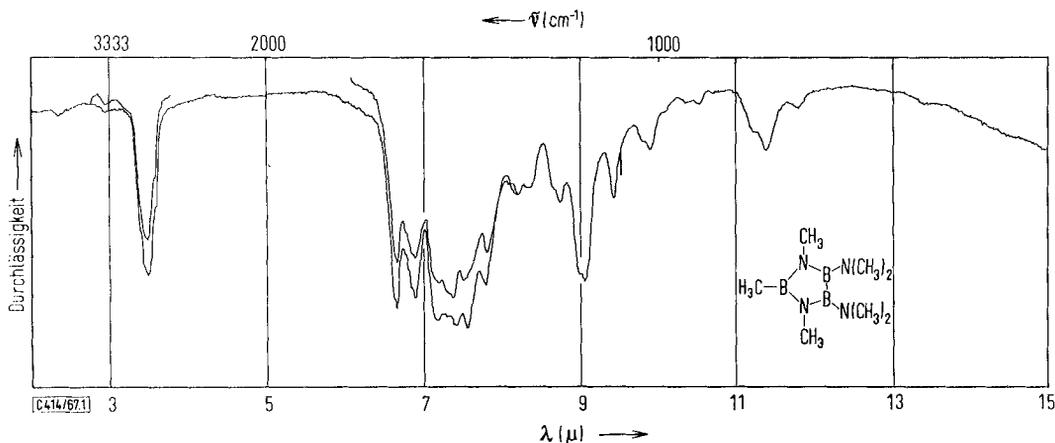
$^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzdaten der Verbindungen **19a**, **3a** und **3b** (Standard: TMS intern,  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  extern)

|            | $\delta^1\text{H}$<br>[ppm]                              | Flächenverhältnis |       | $\delta^{11}\text{B}$<br>[ppm]  |
|------------|--|-------------------|-------|---------------------------------|
|            |  | gef.              | ber.  |                                 |
| <b>19a</b> | 3.85 *) (t) $\text{CH}_2$                                | 1                 | 1     | -35 (B-B-Gruppe)                |
|            | 4.35 *) (t + s) $\text{NCH}_2 + \text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 4.1               | 4     | -28.4 (BN <sub>3</sub> -Gruppe) |
|            | 5.57 *) (qu) $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$                | 1                 | 1     |                                 |
| <b>3a</b>  | -0.70 (BCH <sub>3</sub> )                                | 1                 | 1     | -36.6 ± 3                       |
|            | -2.99 (N-CH <sub>3</sub> )                               | } 6.1             | } 6.0 |                                 |
|            | -3.02 (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )                |                   |       |                                 |
| <b>3b</b>  | -1.16 (m, B-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )              | 1                 | 1     | -37 ± 3                         |
|            | -3.01 (N-CH <sub>3</sub> )                               | } 1.95            | } 2   |                                 |
|            | -3.05 (N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )                |                   |       |                                 |

\*) Benzol als innerer Standard.

t = Triplett, s = Singulett, qu = Quintett, m = Multipllett.

In Verbindung **19a** ist das Quintett der b-Protonen und das Triplett der a-Protonen gut zu erkennen, während das Triplett der c-Protonen von dem starken Singulett der d-Protonen überlagert wird. Bei den Verbindungen **3a** und **3b** ist das Signal der N-CH<sub>3</sub>-Gruppe als Schulter zu dem der N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe erkennbar. Während die  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektren von **3a** und **3b** ohne Struktur sind und nur aus einem sehr breiten Signal bestehen mit einer Halbhöhenbreite von 800 Hz, zeigt das Spektrum von **19a** zwei Maxima bei den angegebenen Werten. Im Vergleich zu **18** ist das Signal der



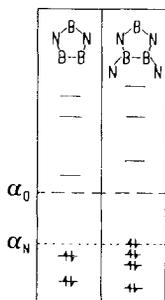
Abbild. 1. IR-Spektrum (Kapillarfilm) von 4.5-Bis(dimethylamino)-1.2.3-trimethyl-1.3.2.4.5-diazatriborol (**3a**)

BN<sub>3</sub>-Gruppe um 6 ppm zu niederem Feld verschoben. In diesem Falle liegen die Signale für die beiden verschiedenen Boratomsorten weit genug auseinander, um getrennt beobachtet werden zu können. Dies ist für **3a** und **3b** nicht mehr zu erwarten, da Boratome in einer RBN<sub>2</sub>- oder B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Gruppierung um -33 und -37 ppm absorbieren. Die sehr breiten Signale sind eine Folge der B-N- und B-B-Kopplungen. Die IR-Spektren von **19a**, **3a** und **3b** bieten relativ wenig Information. B-N-Schwingungen finden sich, zusammen mit  $\delta$ CH<sub>3</sub>-Schwingungen im Bereich von 1350–1500/cm. Wie Abbild. 1 lehrt, ist eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Banden von **3a** in diesem Bereich nicht möglich. Hingegen ist  $\nu$ B-CH<sub>3</sub> bei 891 und 878/cm (Isotopenaufspaltung) gut zu lokalisieren.

### Modellbetrachtung

Die Stabilitätsabnahme von 1.2.3-Trialkyl-1.3.2.4.5-diazatriborol mit der Substituentenreihe NR<sub>2</sub>>Cl>R in 4.5-Stellung legt nahe, daß diese eine Folge abnehmender Resonanzstabilisierung ist. Wie erwähnt, entspricht dies der Stabilitätsfolge analoger Diboran-4-Verbindungen. So unterliegen die Verbindungen R<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> mit Y = NR<sub>2</sub>, OR, Cl, R in zunehmendem Maße einer Zersetzung durch Disproportionierung. Während R<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> bis ~150° stabil ist, zerfällt R<sub>2</sub>B<sub>2</sub>(OR)<sub>2</sub> bei Raumtemperatur, und Tetraalkyldibor-Verbindungen ließen sich bisher auch bei tiefer Temperatur nicht fassen.

Das System **3** gehorcht nicht der *Hückel*-Regel im Gegensatz zu **6** und ist deshalb sicherlich keine „aromatische“ Verbindung. Um zu sehen, welchen Einfluß 4.5-ständige R<sub>2</sub>N-Gruppen auf **3** haben, führten wir erneut Berechnungen für **3** sowie für das 4.5-Bis(dimethylamino)-Derivat aus. Wir bedienten uns dabei eines Parametersatzes<sup>23)</sup>, der uns bei MO-Rechnungen an einfachen Aminoboranen gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Anregungsenergien brachte. Dieser ist:  $\beta_{\text{BN}} = 0.89 \beta_{\text{CC}}$ ,  $\beta_{\text{BB}} = 0.98 \beta_{\text{CC}}$ ,  $S_{\text{BB}} = 0.225$ ;  $\alpha_{\text{N}} = \alpha_{\text{C}} + 1.18 \beta_{\text{CC}}$ ,  $\alpha_{\text{B}} = \alpha_{\text{C}} - 1.13 \beta_{\text{CC}}$ . Abbild. 2 zeigt das Ergebnis. Bezüglich der Lage der MO's in **3** entspricht



[C 416/67.2]

Abbild. 2. MO-Schema von  
1.3.2.4.5-Diazatriborol und dessen  
4.5-Bis(dimethylamino)-Derivat

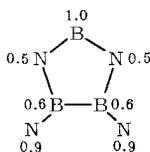
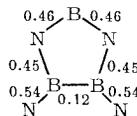
das Ergebnis jenem von *Balaban* und *Simon*<sup>12)</sup>; die relativ geringen Verschiebungen in der Termfolge beruhen in der Wahl eines etwas anderen Parametersatzes. Das MO-Schema zeigt aber eindeutig, daß Bis(dimethylamino)-Derivate **3a,b**, für die C<sub>2v</sub>-Symmetrie angenommen wurde, stabiler sein sollten als **3** selbst, da die Einführung der

<sup>23)</sup> R. Hoffmann, *Advances in Chemistry* **42**, 78 (1964); H. Schick, Dissertat., Univ. München, 1966.

Aminogruppen nicht nur zu einer Energiesenkung der beiden bindenden MO's von 3 führt, sondern neben einem besetzten nichtbindenden ein weiteres bindendes, besetztes MO liefert.

Nach diesem Schema sind  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge mit 4.88, 5.40 und 7.43 eV zu erwarten. In einer orientierenden Untersuchung an **3a** wurden Banden bei 4.68 und 5.41 eV, an **3b** bei 4.49 und 5.36 eV ( $E_{\max} \sim 3000$ ) gefunden.

In **23** sind die Werte des „free valence index“ (Fr<sup>24,25</sup>) angegeben, die als Maß für den elektrophilen Charakter der B-Atome und den nucleophilen der N-Atome gelten können. In **24** ist die „total mobile bond order“ ( $p_{rs}$ <sup>26</sup>) angeführt, die ein angenähertes Maß für die  $\pi$ -Bindung, d. h. für die Rückkoordinierung der N- $p_z$ -Elektronenpaare in die B- $p_z$ -Elektronenlücken geben. Aus den Zahlenwerten erkennt man, daß die exocyclischen N-Atome dem Angriff einer Lewis-Säure bevorzugt zur Verfügung stehen, während die beiden Boratome der B-B-Bindung elektrophiler als das dritte Ringboratom sein sollten. Des weiteren ergibt sich, daß der  $\pi$ -Bindungsanteil sich etwa gleichartig auf alle Bindungen im Ringsystem erstreckt mit Ausnahme der B-B-Bindung. Der  $p_{rs}$ -Wert ist in **24** von der gleichen Größenordnung wie in  $B_2[N(CH_3)_2]_4$ , für den Schick<sup>23</sup>) 0.085 berechnete. Damit sind **19a**, **3a** und **3b** und alle übrigen 3-Derivate typische Dibor-Verbindungen.

**23****24**

Im Vergleich zu Borazol und seinen Derivaten<sup>23)</sup> ist **3** instabil. Dies macht sich auch in dem bei  $>120^\circ$  beginnenden thermischen Zerfall der 4.5-Bis(dimethylamino)-3-Derivate bemerkbar, der zu Borazolderivaten führt; mutmaßlich bilden sich dabei Polymere vom Typ  $[-NR-B(NR_2)-B(NR_2)-]_n$ .

Aus den Untersuchungen folgt, daß die B-reichen Fünfringsysteme **1**, **2** und **4** durch geeignete Substituenten, z. B. Aminogruppen stabilisiert und vor Disproportionierung bewahrt werden können. Hingegen sollten die N-reichen Glieder sowohl in Form ihrer peralkylierten Derivate wie auch als Stammverbindungen beständig sein.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>24</sup>) C. A. Coulson, J. chem. Physics **45**, 243 (1948).

<sup>25</sup>) A. Streitwieser jr., Molecular Orbital Theory, J. S. Wiley, New York 1961.

<sup>26</sup>) C. A. Coulson, Proc. Royal Soc. [London] **169**, 413 (1939).

## Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Schmp. sind unkorrigiert. IR-Spektren fertigte ein IR-Spektrophotometer der Fa. Perkin-Elmer, Modell 21 mit NaCl-Optik, NMR-Spektren ein Kernresonanzspektrometer der Fa. Varian, Typ A 60 A (Protonenresonanz) bzw. HR-100 ( $^{11}\text{B}$ -Kernresonanz bei 30.1 MHz). Mol.-Gew. bestimmten wir kryoskop. in Benzol.

*Bis(methylamino)-methyl-boran*: 94.5 g  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  in 100 ccm n-Pentan tropften unter Rühren bei  $-60^\circ$  in eine Lösung von 200 ccm  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und 300 ccm Äther. Die Reaktion verlief heftig. Bei Raumtemperatur bildete das Gemisch zwei flüssige Phasen. Aus der schweren schied sich beim Rückflußkochen  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$  ab. Nach Filtration erhielt man aus dem Filtrat  $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$ , Sdp.<sub>100</sub>  $38^\circ$ . Redestillation bei Sdp.<sub>20</sub>  $52^\circ$ . Ausb. 18.5 g (42%). Der Destillationsrückstand bestand vorwiegend aus Hexamethylborazol (kernresonanzspektroskop. identifiziert).

$\text{C}_3\text{H}_{11}\text{BN}_2$  (86.0) Ber. C 41.92 H 12.90 B 12.59 N 32.60  
Gef. C 43.56 H 12.71 B 12.2 N 32.5 Mol.-Gew. 82.9

*Bis(methylamino)-butyl-boran*: Wie oben wurde aus 100 g  $\text{C}_4\text{H}_9\text{BCl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  neben *N,N,N*-Trimethyl-*B.B.B*-tributyl-borazol, Sdp.<sub>0.5</sub>  $110^\circ$ , 46.1 g (50%),  $\text{C}_4\text{H}_9\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$ , Sdp.<sub>10</sub>  $48^\circ$  erhalten.

$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{BN}_2$  (128.0) Ber. C 56.29 H 13.38 B 8.45 N 21.88  
Gef. C 56.97 H 13.47 B 8.3 N 21.4 Mol.-Gew. 121

*1.2-Bis(methylamino)-1.2-bis(dimethylamino)-diboran-4*: 10.0 g  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{Cl}_2$  wurden unter Rühren bei  $-40^\circ$  in 35 ccm  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und 100 ccm Äther eingetrofft. Bei Raumtemp. filtrierte man von  $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  ab und isolierte aus dem Filtrat 8.5 g (90%) des Produkts, Sdp.<sub>0.5</sub>  $25-28^\circ$ .

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{B}_2\text{N}_4$  (169.9) Ber. C 42.42 H 11.87 B 12.74 N 32.98  
Gef. C 42.39 H 12.18 B 12.3 N 32.59 Mol.-Gew. 177

*1.2-Bis(methylamino)-1.2-dibutyl-diboran-4* (Typ 13): KOH-trockenes  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  perlte langsam 6 Stdn. lang durch  $\text{C}_4\text{H}_9[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}_4\text{H}_9$ . Alles Flüchtige wurde bei 10 Torr entfernt. Die Analyse (s. u.) und die  $^{11}\text{B}$ - sowie  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren zeigten, daß nicht ganz reines 13 vorlag. Destillation des Produkts führte zur Zersetzung (B-H-haltige Verbindungen und Polymere).

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_2$  (196.0) Ber. C 61.29 H 13.37 B 11.04 N 14.30  
Gef. C 59.16 H 12.42 B 10.4 N 14.55 Mol.-Gew. 186.5

*Bis(N-lithium-methylamino)-alkyl-borane*: Die Metallierung von Methyl- bzw. Butyl-bis(methylamino)-boran mit  $\text{LiCH}_3$  in Äther erfolgte in einer Hochvak.-Apparatur. Hierzu wurde  $\text{RB}(\text{NHCH}_3)_2$  einkondensiert, gefolgt von einer Ätherschicht. Danach wurde die äquivalente Menge  $\text{LiCH}_3$ -Lösung zugefügt, das System evakuiert, die Reaktion unter Rühren bei  $20^\circ$  zu Ende geführt und das gebildete *Methan* gesammelt und gemessen. 73.0 mg (0.85 mMol)  $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$  und 1.7 mMol  $\text{LiCH}_3$  lieferten 1.59 mMol (93.5%)  $\text{CH}_4$ , 99.0 mg (0.77 mMol)  $\text{C}_4\text{H}_9\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$  und 1.6 mMol  $\text{LiCH}_3$  ergaben 1.45 mMol (94%)  $\text{CH}_4$ . Bei den präparativen Ansätzen (s. u.) wurde im Dreihälsskolben bei  $-60^\circ$  mit  $\text{LiC}_4\text{H}_9$  metalliert. Der gebildete Niederschlag ging bei  $> -30^\circ$  in Lösung. Die Lösung wurde direkt weiter verarbeitet.

*4.5-Bis(dimethylamino)-1.3.2.4.5-diazatriborole* (Typ 3): Die auf  $-25^\circ$  gekühlte Lösung des metallierten *Bis(monoalkylamino)-alkyl-borans* und eine äquivalente Menge  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{Cl}_2$  tropften gleichzeitig in 1 l Äther ein. Nach 3stdg. Rühren wurde auf 250 ccm eingeeengt, das  $\text{LiCl}$  abfiltriert und das Filtrat destillativ aufgearbeitet.

a) 5.7 g  $C_4H_9B(NHCH_3)_2$  (66.8 mMol) wurden mit 133.6 mMol  $LiC_4H_9$  und 12.1 g  $[(CH_3)_2N]_2B_2Cl_2$  (66.8 mMol) umgesetzt. Neben  $B_2[N(CH_3)_2]_4$ , Sdp. 40–42°/Hochvak., wurden 3.9 g (30%) 4.5-Bis(dimethylamino)-1.2.3-trimethyl-1.3.2.4.5-triazatriborol (**3a**), Sdp. 54–55°/Hochvak., u. 3.3 g (20%) 6.7-Bis(dimethylamino)-1.2.3.4.5-pentamethyl-1.3.5.2.4.6.7-triazatetraporepin (**20a**), Sdp. 80–83°/Hochvak., und Hexamethylborazol, Sdp. 87–92°/Hochvak., erhalten. Die beiden letztgenannten Fraktionen ließen sich schlecht trennen.

**3a:**  $C_7H_{21}B_3N_4$  (193.7) Ber. C 43.40 H 10.93 B 16.76 N 28.90  
Gef. C 44.72 H 10.91 B 16.4 N 28.6 Mol.-Gew. 187

**20a:**  $C_9H_{27}B_4N_5$  (248.6) Ber. C 43.48 H 10.95 B 17.41 N 28.17  
Gef. C 45.41 H 11.27 B 16.6 N 28.1 Mol.-Gew. 236

b) 17.8 g  $C_4H_9B(NHCH_3)_2$ , 280 mMol  $LiC_4H_9$  und 25.3 g  $[(CH_3)_2N]_2B_2Cl_2$  lieferten  $B_2[N(CH_3)_2]_4$ , Sdp. 42–47°, Hexamethylborazol, Sdp. 85–90°/Hochvak., 6.6 g (20%) 4.5-Bis(dimethylamino)-1.3-dimethyl-2-butyl-1.3.2.4.5-diazatriborol (**3b**), Sdp. 92–93°/Hochvak., und 9.2 g (20%) 6.7-Bis(dimethylamino)-1.3.5-trimethyl-2.4-dibutyl-1.3.5.2.4.6.7-triazatetraporepin (**20b**), Sdp. 125°/HV, neben nicht identifizierbaren, höher siedenden Anteilen.

**3b:**  $C_{10}H_{27}B_3N_4$  (235.8) Ber. C 50.93 H 11.54 B 13.77 N 23.76  
Gef. C 50.58 H 11.65 B 13.7 N 23.3 Mol.-Gew. 220

**20b:**  $C_{15}H_{39}B_4N_5$  (332.8) Ber. C 54.14 H 11.81 B 13.02 N 21.05  
Gef. C 54.91 H 11.88 B 13.2 N 20.8 Mol.-Gew. 320

c) 2.97 g Perhydro-1.4a.8-triaza-8a-bora-naphthalin (**18**), 44.8 mMol  $LiCH_3$  und 4.04 g  $[(CH_3)_2N]_2B_2Cl_2$  lieferten neben sehr wenig Vorlauf 1.65 g (30%) 1.2-Bis(dimethylamino)-perhydro-2a.5a.8a-triaza-1.2.2b-tribora-acenaphthen (**19a**), Sdp. 105°/Hochvak. Es verblieb ein harzartiger Rückstand.

$C_{10}H_{24}B_3N_5$  (246.8) Ber. C 48.67 H 9.80 B 13.15 N 28.38  
Gef. C 47.37 H 9.97 B 13.25 N 28.33 Mol.-Gew. 251

Umsetzung von  $C_4H_9B(NHCH_3)_2$  mit  $[(CH_3)_2N]_2B_2Cl_2$ : Beim Eintropfen von 5.39 g  $[(CH_3)_2N]_2B_2Cl_2$  in eine Lösung von 50 ccm  $N(C_2H_5)_3$  und 150 ccm Äther bildete sich eine Suspension. Dieser wurde unter Rühren 3.87 g  $C_4H_9B(NHCH_3)_2$  und 50 ccm Äther in 1 Stde. zugefügt und danach  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht. Von 6.01 g (75%)  $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$ , Schmp. 250–251°, wurde abfiltriert und aus dem Filtrat nach Verjagen der Lösungsmittel 1.06 g **16**, Sdp. 190–200°/Hochvak. isoliert. Die in Äther, Petroläther und Benzol lösliche Verbindung schmolz aus Äther umkristallisiert bei 118–122°.

$C_{14}H_{36}B_6N_6$  (353.4) Ber. C 47.58 H 10.27 B 18.37 N 23.78  
Gef. C 47.95 H 10.33 B 18.7 N 22.1 Mol.-Gew. 350

#### Reaktionen mit HCl

Zu 0.550 g (2.23 mMol) **19a** tropfen unter Rühren 2.8 ccm 3.18*n* HCl in Äther (8.9 mMol HCl). Der gebildete, farblose, mikrokristalline Niederschlag des Chlorwasserstoffaddukts von **19a** zersetzte sich bei 90°. Ausb. 0.74 g (85%). Er reduzierte  $AgNO_3$ -Lösung. Die Verbindung löste sich in  $CHCl_3$  unter langsamer Zersetzung und war in Benzol, Pentan und Äther unlöslich. Bei 20° zersetzte sie sich langsam zu einer pastenartigen Masse.

$C_{10}H_{24}B_3N_5 \cdot 4HCl$  (392.7) Ber. B 8.27 Cl 36.11 N 17.85 Gef. B 7.5 Cl 36.3 N 17.2

#### Reaktionen mit $BCl_3$

a) Zu 1.03 g (4.35 mMol) **3b** in 10 ccm Petroläther gab man 13.4 ccm 0.65*m*  $BCl_3$  in Petroläther. Nach einigen Tagen wurde von ausgefallenem  $[(CH_3)_2NBCl_2]_2$  abfiltriert und

i. Hochvak. alles Flüchtige bei 20° abdestilliert. Dabei blieb *4.5-Dichlor-1.3-dimethyl-2-butyl-1.3.2.4.5-diazatriborol* als farbloses Rohprodukt (s. Analyse) zurück. Bei 80–90° zersetzte es sich unter starker Verfärbung.

$C_6H_{15}B_3Cl_2N_2$  (218.6) Ber. C 32.79 H 6.92 B 12.82 Cl 32.4 N 14.85  
Gef. C 33.73 H 7.49 B 12.4 Cl 31.7 N 15.23 Mol.-Gew. 237

b) Wie unter a) kamen 1.10 g **3b** (4.67 mMol) in 10 ccm Petroläther mit 20 ccm 0.234 *m*  $BCl_3$  (4.7 mMol  $BCl_3$ ) bei –20° zur Reaktion. Der sich bildende Niederschlag ging beim Erwärmen auf 20° in Lösung. Langsam fiel dann  $[(CH_3)_2NBCl_2]_2$  aus. Von diesem, Schmp. 110–115°, ber. Cl 56.5, N 11.1, gef. Cl 56.9, N 11.3, wurde abfiltriert, das Lösungsmittel und monomeres  $(CH_3)_2NBCl_2$  verjagt und der Rückstand einer Kurzwegdestillation unterworfen. Eine bei 70–80° i. Hochvak. übergehende geringe Menge enthielt die für *5-Chlor-4-dimethylamino-1.3-dimethyl-2-butyl-1.3.2.4.5-diazatriborol* (**3e**) berechnete Menge Cl und N.

$C_8H_{21}B_3ClN_3$  (227.0) Ber. Cl 15.63 N 18.50 Gef. Cl 15.2 N 18.4

c) 1.427 g  $CH_3B(NCH_3)_2$  (7.37 mMol) wurden mit 16.4 ccm 0.90 *m*  $BCl_3$  in Pentan (14.75 mMol  $BCl_3$ ) umgesetzt. Von 3 g Addukt, Zers. bei 90–95°, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol, wurde abfiltriert. Die Verbindung reduzierte  $AgNO_3$  und zeigte im IR-Spektrum keine BH-Banden.

$C_7H_{21}B_5Cl_6N_4$  (428.1) Ber. C 19.64 H 4.94 B 12.64 Cl 49.69 N 13.09  
Gef. C 17.87 H 4.87 B 12.1 Cl 49.1 N 12.9

d) 0.53 g **19a** (2.16 mMol) kamen in Pentan mit 4.3 mMol  $BCl_3$  zur Reaktion. Es bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag des Addukts **19a**·2 $BCl_3$ , der nach 1 Stde. abfiltriert wurde. Das in Äther, Benzol und Petroläther unlösliche Produkt löste sich in  $CHCl_3$ . Die Lösung färbte sich langsam gelb. Es sinterte ab 95°, verfestigte sich wieder und schmolz dann bei 140° durch. Das Filtrat enthielt eine geringe Menge eines Öls.

$C_{10}H_{24}B_5Cl_6N_5$  (481.2) Ber. C 24.96 H 5.03 B 11.24 Cl 44.21 N 14.55  
Gef. C 25.19 H 5.17 B 10.7 Cl 43.7 N 13.84

#### Reaktionen mit $SiCl_4$

a) **19a** und  $SiCl_4$  (1:1): 2.18 g (8.83 mMol) **19a** in 50 ccm Petroläther wurden mit 1.5 g  $SiCl_4$  (8.8 mMol) versetzt. Nach 30 Stdn. klärte man durch Filtrieren, verjagte den Petroläther und zog i. Hochvak. das gebildete  $(CH_3)_2NSiCl_3$  in eine Falle (–80°) ab. Kurzwegdestillation i. Hochvak. lieferte *2-Chlor-1-dimethylamino-perhydro-2a.5a.8a-triaza-1.2.2b-tribora-acenaphthen* (**19b**) als farbloses, hydrolyseempfindliches Öl.

$C_8H_{18}B_3ClN_4$  (238.2) Ber. C 40.34 H 7.52 B 13.63 Cl 14.89 N 23.53  
Gef. C 39.4 H 7.42 B 13.2 Cl 14.8 N 23.0 Mol.-Gew. 253

b) **19a** und  $SiCl_4$  (1:2): Die Umsetzung von 0.767 g **19a** (3.42 mMol) mit 6.48 mMol  $SiCl_4$  in Pentan lieferte nach 48 Stdn. einen nichtflüchtigen, öligen Filtratrückstand, der 20.3% Cl enthielt (ber. für das Dichlorid: 31%). Behandeln des Produkts mit 2 ccm  $SiCl_4$  in Pentan erhöhte den Cl-Gehalt auf 24.8%. Gleichzeitig bildete sich ein gelber Niederschlag, der 24.3% Cl enthielt.

c) **3a** und  $SiCl_4$ : Die Einwirkung von 0.979 g **3a** (5.05 mMol) auf 40.5 mMol  $SiCl_4$  in n-Pentan gab keinen Niederschlag. Nach 70 Stdn. wurde alles Flüchtige i. Hochvak. abdestilliert. Der ölige Rückstand enthielt 34% Cl (ber. für das 4.5-Dichlor-Derivat: 40.2%). Die Destillation führte zur Zersetzung unter Bildung eines dunkelgelben Produkts.