

Heinrich Nöth und Wilhelm Regnet

Beiträge zur Chemie des Bors, XLV¹⁾

Synthese und Struktur von monomeren und dimeren Hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborin-Derivaten

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 12. Juli 1968)

Derivate des Hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborins (**1a**) entstehen bei der Einwirkung von Organylhydrazinen auf Diaminoborane oder Phenylbordichlorid. Physikalische Untersuchungen legen eine aplanare Ringstruktur mit Bevorzugung der Wannenform nahe.

Die Hydrazinolyse von $\text{HB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit $\text{CH}_3\text{HN}-\text{NHCH}_3$ und $\text{CH}_3\text{HN}-\text{NH}_2$ ergibt Dimere dieses Ringsystems. Es sind Methyl-derivate der pentacyclischen Käfigverbindung **20**. Das aus Hydrazin und Bis(dimethylamino)-boran zugängliche polymere $(\text{HB}-\text{NH}-\text{NH})_n$ zersetzt sich oberhalb von 110° unter N_2 -Abspaltung zu $(\text{H}_2\text{B}-\text{NH}-\text{NH}-\text{BH}_2)_n$.

Nichtcyclische Hydrazinoborane²⁾ und Aminoborane³⁾ unterscheiden sich in ihrer Chemie, soweit sie bisher bekannt ist, nur im Detail. Häufig bedingt jedoch eine Ringbildung aus strukturellen Gründen eine gravierende Änderung der chemischen Eigenschaften, weshalb wir cyclische Hydrazinoborane näher untersuchten. Hierbei interessierte uns vor allem ein Zusammenhang zwischen Stabilität, Bildungstendenz und Reaktivität solcher Ringsysteme in Abhängigkeit von den Substituenten. In der Literatur sind zwar einige Derivate des Hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborins (**1a**) beschrieben^{2,4–7)}, deren Struktur und Chemie aber nicht näher untersucht ist. Die vorliegende Arbeit berichtet über Synthesen von Methyl- und Phenyl-derivaten dieses Ringsystems, über Versuche zur Darstellung des Grundkörpers **1a** sowie über Strukturfragen in dieser Verbindungsklasse.

Von den in Tab. I genannten Derivaten wurde **1e** aus Phenylbordichlorid und Dilithium-1.2-diphenyl-hydrazid²⁾ bzw. Hydrazobenzol und Triäthylamin⁷⁾, **1c** analog mit Phenylhydrazin⁷⁾ erhalten. **1b** resultierte bei der Reduktion von Azobenzol mit Diboran²⁾. Die Hydrazinolyse von Phenyl-bis(butylmercapto)-boran⁶⁾ lieferte **1d**,

¹⁾ XLIV. Mittel.: H. Nöth und P. Schweizer, Chem. Ber. 102, 161 (1969), vorstehend.

²⁾ H. Nöth und W. Regnet, Advances Chem. Ser. 42, 166 (1964); vgl. die dort zitierte Literatur.

³⁾ R. J. Brotherton, Organoboron Chemistry, Herausgeber H. Steinberg und R. J. Brotherton, Vol. II, Interscience Publishers, New York 1967.

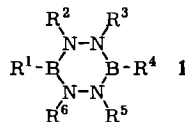
⁴⁾ H. Nöth und W. Regnet, Z. Naturforsch. 13b, 1138 (1963).

⁵⁾ K. Niedenzu, H. Beyer und J. W. Dawson, Inorg. Chem. 1, 738 (1962).

⁶⁾ W. M. Michailow und T. K. Kosminskaja, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim. Nauk 1965, 439; C. A. 63, 623 (1965).

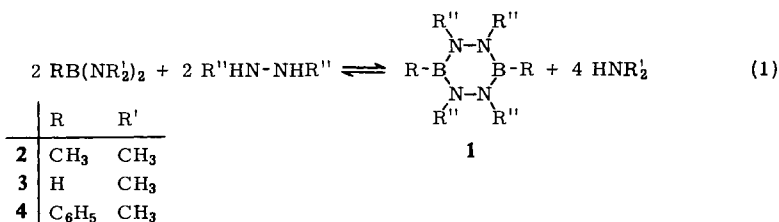
⁷⁾ M. F. Lappert, M. K. Majumdar und B. P. Tilley, J. chem. Soc. [London] A 1966, 1590.

Tab. 1. Physikalische Daten von
Hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborin-Derivaten



| | R ¹ | R ² | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | Schmp. | Sdp./Torr | Lit. |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|----------------------|-------|
| 1a | H | H | H | H | H | H | — | — | — |
| b | H | Ph | Ph | H | Ph | Ph | 110–112° | — | 2) |
| c | Ph | Ph | H | Ph | Ph | H | 135° | — | 7) |
| d | Ph | H | H | Ph | H | H | 150/253° | — | 2, 5) |
| e | Ph | Ph | Ph | Ph | Ph | Ph | 156° | — | 2, 7) |
| f | Ph | CH ₃ | CH ₃ | Ph | CH ₃ | CH ₃ | 110° | — | 4) |
| g | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | — | 52°/9 | 4) |
| h | Ph | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | — | 79°/10 ⁻³ | — |
| i | CH ₃ | Ph | H | CH ₃ | Ph | H | 91–93° | — | — |
| k | CH ₃ | CH ₃ | H | CH ₃ | CH ₃ | H | — | 73°/9 | — |
| l | Ph | CH ₃ | H | Ph | CH ₃ | H | 87–90.5° | — | — |
| m | H | H | Ph | H | H | Ph | 146° (Zers.) | — | — |

das besonders leicht aus Hydrazin und Phenyl-bis(dimethylamino)-boran zugänglich ist^{2, 5)}. Von diesen Methoden hat sich insbesondere die Hydrazinolyse von Amino-boranen als sehr vielseitig zur Gewinnung von Hydrazinoboranen bewährt^{2, 4, 5, 8)} und mit ihr sind zahlreiche **1**-Derivate in sehr guten Ausbeuten (84–100%) darstellbar⁹⁾. Wie die Umaminierung^{10–13)} so ist auch Reaktion (1) eine typische Gleichgewichtsreaktion, da durch Einwirkung von Amin auf die gebildeten Hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborine wieder die Ausgangsverbindungen erhalten werden¹⁴⁾.



Zweckmäßig verwendet man Dimethylaminoborane, da die hohe Flüchtigkeit von Dimethylamin die Verschiebung dieses Gleichgewichts nach rechts begünstigt. Relativ niedrige Ausbeuten resultieren bei Verwendung von CH₃B[N(CH₃)₂]₂ (**2**) einerseits und von CH₃HN–NHCH₃ andererseits, da sie wegen ihres hohen Dampfdruckes von dem gasförmig entweichenden HN(CH₃)₂ „mitgerissen“ werden.

8) H. Nöth, Z. Naturforsch. **16b**, 471 (1961).

9) Meist bilden sich die **1**-Derivate ohne Nebenprodukte. Bei der Umsetz. von **2** mit Phenyl- und Methylhydrazin erhält man aber auch größere Mengen viskoser Öle, die mutmaßlich Hydrazinoborane vom Typ (CH₃)₂N–[BCH₃–NH–NR]_n–BCH₃–NH–NHR sind.

10) W. D. English, A. L. McClosky und H. Steinberg, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2122 (1961).

11) K. Niedenzu, D. H. Harrelson und J. W. Dawson, Chem. Ber. **94**, 671 (1961).

12) D. W. Aubrey und M. F. Lappert, Proc. chem. Soc. [London] **1960**, 148.

13) H. Nöth, Z. Naturforsch. **16b**, 470 (1961).

14) Über die partielle Aminolyse von **1**-Derivaten siehe l. c. 4).

Ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit von Umsetzungen nach (1) mit Dimethylaminoboranen bietet die Geschwindigkeit der Dimethylaminentwicklung, die aus experimentellen Gründen nur zu qualitativ auswertbaren Daten führte. Einige Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Sie zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihe $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 > \text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2 > \text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$ beträchtlich abnimmt und daß $\text{HB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (3) rascher als $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (4) reagiert.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen und Dimethylaminausbeuten bei der Hydrazinolyse von $\text{XB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (X = H, C_6H_5)

| Hydrazin | Amino- boran | Lösungs- mittel | Beginn d. Amin- entwicklung | Reakt.- Temp. | Ausb. an $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ % | t [Std.] |
|--------------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------------------------|------------------|--|------------|
| $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ | 4 | Benzol | RT ^{a)} | RT | 81 | 1 |
| $\text{CH}_3\text{HN}-\text{NH}_2$ | 4 | PÄ ^{b)} | RT | 80° | 75 | 4 |
| $\text{CH}_3\text{HN}-\text{NHCH}_3$ | 4 | PÄ | 40° | 80° | 76 | 12 |
| $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ | 3 | Benzol | RT | RT | 85 | 1 |
| $\text{CH}_3\text{HN}-\text{NH}_2$ | 3 | PÄ | RT | 80° | 87 | 3 |
| $\text{CH}_3\text{HN}-\text{NHCH}_3$ | 3 | PÄ | 40° | 80° | 60 | 5 |

a) RT = Raumtemperatur.

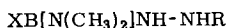
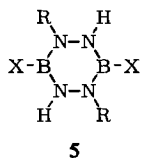
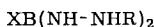
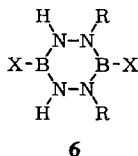
b) PÄ = Petroläther, Sdp. 80–100°.

Diese Befunde entsprechen den bei der Umaminierung von Aminoboranen beobachteten Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten^{10,12)}, die sich im Sinne eines nucleophilen Amin-Angriffs auf das trigonal-planare Aminoboran-System, gefolgt von einer Protonenwanderung und raschen Eliminierung der Aminogruppe als Amin interpretieren lassen¹³⁾. Im Fall der Hydrazinolyse von Aminoboranen nach (1) begünstigt sowohl der Entropiegewinn als auch die für das 1-System im Vergleich zu $\text{XB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ zu erwartende sterische Entlastung des Borans die Reaktion. Der Einfluß sterischer Effekte spiegelt sich in den Unterschieden des reaktiven Verhaltens von N_2H_4 und $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$ wider. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt scheint stets die Addition des Hydrazins an das Aminoboran zu sein. Die Addukte sind präparativ nicht faßbar; des weiteren gelingt es nur in Ausnahmefällen, Zwischenprodukte wie $\text{XB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{NH}-\text{NHR}$ oder $\text{XB}(\text{NR}'-\text{NHR}')_2$ ¹⁵⁾ abzufangen, da die Bildungsgeschwindigkeit der 1-Derivate größer ist als die dieser Zwischenprodukte. Im Gegensatz dazu sind Hydrazinoborane $\text{XB}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ²⁾ stabil, da sie nicht zum 1-System kondensieren können, andererseits beim Erhitzen aber auch keine *N*-Dimethylamino-borazole liefern.

Bei Umsetzungen nach (1) mit Methyl- und Phenylhydrazin können die 1.4- bzw. 1.5-substituierten Verbindungen 5 und 6 anfallen. 5 sollte bevorzugt über die Zwischenstufe 7, 6 durch Kondensation von 8 mit $\text{XB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ entstehen.

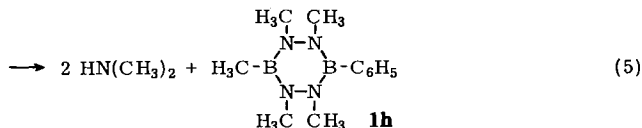
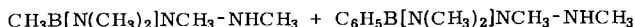
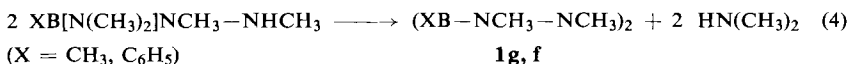
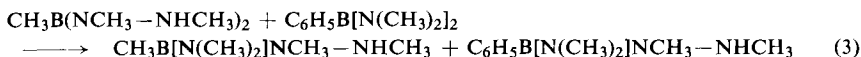
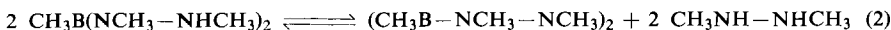
¹⁵⁾ Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Verbb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ ^{2,7)}. Die Kondensation zu 1c erfolgt erst bei $>160^\circ$ ^{7,16)}. Die Ursache dürfte in der geringen Basizität des $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ -Stickstoffs, der geringen Lewis-Acidität dieser Hydrazinoborane sowie einem ungünstigen Übergangszustand bei der Kondensation zu 1c zu suchen sein. Andererseits sind diese Faktoren naturgemäß für die Stabilität dieser Verbindungen verantwortlich.

¹⁶⁾ H. Nöth, Habilitationsschrift, Univ. München 1961.

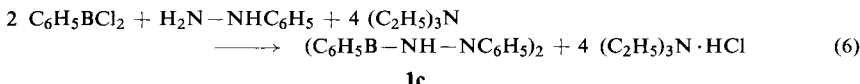
**7****8**

Überlegungen zum Übergangszustand begünstigen **5**. Da **5** sowohl aus **7** als auch aus **8** durch Kondensation entstehen kann, scheint die Bildung von **5** auch statistisch gegenüber **6** im Vorteil zu sein. Für die Gegenwart von **7** und **8** in den Reaktionsgemischen spricht, daß bei der Einwirkung von 1,2-Dimethylhydrazin auf ein äquimolares Gemisch von **2** und **4** die Verbindungen **1f**, **1g** und **1h** im Molverhältnis 1:1:2 anfallen und man das gleiche Resultat beobachtet, wenn man zunächst 1 Mol **2** mit 2 Mol 1,2-Dimethylhydrazin umsetzt und das Reaktionsprodukt danach mit 1 Mol **4** behandelt.

Diese Verteilung der Reaktionsprodukte kann am einfachsten durch die Annahme eines Gleichgewichts (2), der Austauschreaktion (3) sowie der Ringschlußreaktionen (4) und (5) gedeutet werden, wobei die Reaktionsgeschwindigkeiten von (4) und (5) vergleichbar groß sein müssen.

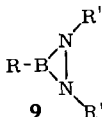


Voraussetzung ist weiterhin, daß **1h** bei beiden Versuchen über dieselbe Zwischenstufe entsteht.



1c, das aus Phenylhydrazin und $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**4**) nicht einfach zugänglich ist, erhält man leicht nach (6). Der glatte Syntheseverlauf dürfte eine Folge der größeren Lewis-Acidität des Zwischenprodukts $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{Cl})\text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ im Vergleich zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ sein. Allerdings zeigt die nur 35proz. Ausbeute die Bildung beträchtlicher Mengen von Nebenprodukten an.

Die Synthese der Hexahydro-tetrazadiborin-Derivate diskutierten wir unter dem Aspekt einer stark bevorzugten Bildung des **1**-Systems. Die nur qualitativ untersuchten Nebenprodukte dieser Synthese — zähe Öle oder Harze — legen nahe, daß in ihnen die Struktureinheit $RB-NR'-NR''$ linear, zwei- oder gar dreidimensional miteinander verknüpft ist. Prinzipiell könnten bei Reaktionen nach (1) auch Derivate des Dreiringsystems **9** auftreten. Keines der isolierten Produkte entsprach jedoch



dieser Molekülgröße. Vielmehr sind die beobachteten Molekulargewichte nur mit **1** vereinbar. Ausnahmen bilden die Verbindungen $HBNHNCH_3$ und $HBNCH_3NCH_3$, die tetramer und damit als $(HBNHNCH_3)_4$ bzw. $(HBNCH_3NCH_3)_4$ zu formulieren sind. Polymer ist wohl $HBNHNNH$, das sich in keinem der üblichen Lösungsmittel löst und auch im Hochvakuum bei erhöhter Temperatur nicht flüchtig ist. Hydrazinoborane der Zusammensetzung $RBNR'NR''$ hat man daher einzuteilen in dimere, tetramere und polymere.

Zur Struktur der Hexahydro-tetrazadiborine

Alle dimeren Hydrazinoborane $RBNR'NR''$ sind **1**-Derivate. Neben den Molekulargewichten sprechen hierfür ihre physikalischen Eigenschaften sowie spektroskopischen Befunde. Nach Ausweis des ^{11}B -Kernresonanzspektrums enthalten die untersuchten Verbindungen nur magnetisch äquivalente Boratome (vgl. Tab. 3). Mit Vorbehalt kann man daraus schließen, daß in den Verbindungen $(RB-NH-NR')_2$ das 1.4-Isomere **5** und nicht das 1.5-Isomere **6** vorliegt. Dieser Vorbehalt ist deshalb angebracht, weil der Unterschied in der chemischen Verschiebung für die beiden nicht äquivalenten B-Atome in **6** mit 2–4 ppm gering sein dürfte und eine Auflösung der

Tab. 3. Kernresonanzdaten von monomeren und dimeren Hexahydro-tetrazadiborinen

| | $\delta^{11}B$ [ppm] ^{a)} | $\delta_{H_3C-N}^{b)}$ [Hz] | δ_{HN} [Hz] | δ_{H_3C-B} [Hz] | Kopplungs- konstanten [Hz] |
|--|---------------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| $(CH_3B-NCH_3-NCH_3)_2$ (1g) | -31.0 | -150 (1) ^{c)} -166 (2.8) -179 (4.7) | - | -17 (4.2) ^{c)} | |
| $(CH_3B-NH-NCH_3)_2$ (1k) | -32.9 | -137 (3, Dubl.) ^{d)} -165 (3) | -201 (1, Quartett) -352 (1) | -7.5 (6) ^{d)} | J_{HN-NCH_3} 6.5 |
| $(C_6H_5B-NH-NCH_3)_2$ (1l) | -27.9 | -148 (1, Dubl.) -189 (1) ^{e)} | -228 (Quartett) -342 ^{c)} | - | J_{HN-NCH_3} 6.5 |
| $(C_6H_5B-NH-NC_6H_5)_2$ (1o) | -30.2 | - | - | - | |
| $(C_6H_5B-NCH_3-NCH_3)_2$ (1f) | -32.5 | -168 ^{d)} | - | - | |
| $(HB-NH-NCH_3)_4$ | -2.9 ^{e)} | -152 ^{f)} | - | - | J_{BH} 97 |
| $(HB-NCH_3-NCH_3)_4$ | -6.5 | -158 (1) -162 (1) | - | - | J_{BH} 120 |

a) Standard $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ extern.

b) Alle Kernresonanzmessungen erfolgten, wenn nicht anders erwähnt, in CCl_4 . Die in Klammern angegebenen Zahlen entsprechen den Flächenverhältnissen der Signale.

c) Gegen $Si(CH_3)_4$ als inneren Standard.

d) Gegen $Si(CH_3)_4$ als externen Standard.

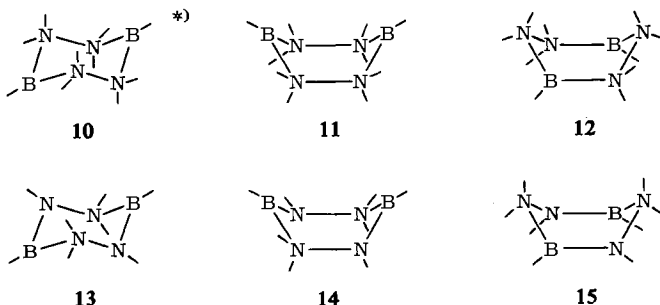
e) In Dioxan.

f) In Dioxan gegen $Si(CH_3)_4$ als inneren Standard.

ohnehin sehr breiten Signale in zwei Einzelsignale wahrscheinlich nicht zu erreichen ist¹⁷⁾. Die für die 1-Derivate beobachteten $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von -28 bis -33 ppm entsprechen weitgehend denen der Organyl-bis(alkylamino)-borane $\text{RB}(\text{NR}'_2)_2$ und $\text{RB}(\text{NHR}')_2$ ¹⁸⁾. Daraus kann man auf ähnliche Bindungsverhältnisse in diesen Verbindungsklassen schließen, d. h. die Hexahydro-tetrazadiborine können als zum Ring kondensierte Diaminoborane aufgefaßt werden.

Allerdings erlauben die ^{11}B -Kernresonanzspektren keine Entscheidung darüber, ob das 1-System planar oder aplanar gebaut ist. Falls alle B- und N-Atome in 1 sp^2 -hybridisiert wären, würde eine maximale Überlappung der p_z -Orbitale gewährleistet sein, die zu einem hohen π -Bindungsanteil der B—N-Bindungen führen sollte. Jedoch kann man bei dieser ebenen Konfiguration von 1 eine Abstoßung zwischen besetzten nichtbindenden Orbitalen erwarten, so daß die planare Struktur trotz eines Maximums an π -Bindungsenergie nicht den stabilsten Zustand repräsentieren muß.

Neben diesem Grenzfall sind noch weitere Strukturen für 1-Derivate zu diskutieren. Falls alle N-Atome in 1 sp^3 -hybridisiert vorliegen, können eine Sesselform 10 sowie zwei Wannenformen 11 und 12 auftreten. Gleiches gilt auch, wenn nur zwei der vier N-Atome im 1-Ring vom sp^2 - in den sp^3 -Zustand übergehen. Die Sessel- und Wannenformen 13–15 flachen sich durch die geänderten Bindungswinkel im Vergleich zu 10–12 ab. Von diesen Gerüsten leiten sich je nach Stellung der Substituenten zahlreiche Konstellationsisomere ab.



Dipolmomentbestimmungen in Benzol nach Guggenheim¹⁹⁾ lieferten bei 25° folgende Werte: $(\text{C}_6\text{H}_5\text{B}-\text{NH}-\text{NCH}_3)_2$ (11) 2.14 D; $(\text{C}_6\text{H}_5\text{B}-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3)_2$ (1f) 0.98 D; $(\text{CH}_3\text{B}-\text{NH}-\text{NCH}_3)_2$ (1k) 1.82 D; $(\text{CH}_3\text{B}-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3)_2$ (1g) 0.9 D. Der Ersatz von Wasserstoffatomen gegen Methylgruppen führt stets zu einem kleineren Dipolmoment. Bei den Paaren 11, 1f sowie 1k, 1g ist diese Polaritätsabnahme sicher eine Folge höherer Symmetrie und damit besserer Kompensation der Partialmomente. Die Größe der Dipolmomente schließt eine planare Ringstruktur, die wir früher aus IR-Daten abzuleiten können glaubten⁴⁾, mit Sicherheit aus. Außer Betracht kommen damit auch die sich von 10 bzw. 13 ableitenden Verbindungen mit C_i -Symmetrie. Nimmt man an, daß die Stellung der N-Substituenten in 10 bzw. 13 für 11 und 1k

*) Die Bindestriche bei den N-Atomen deuten entweder ein freies Elektronenpaar oder die Bindung zu einem Liganden an.

¹⁷⁾ B—N-Entkopplungen, die hier weiterhelfen sollten, konnten nicht vorgenommen werden.

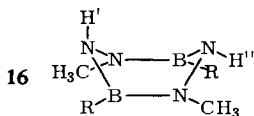
¹⁸⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1046 (1966).

¹⁹⁾ E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. 45, 714 (1950).

identisch ist, so dürfte der Ersatz von Phenyl gegen Methyl an den Boratomen keine Dipolmomentänderung nach sich ziehen, während dies bei allen Wannformen der Fall sein müßte. Berücksichtigt man noch die Ergebnisse der ^{11}B -Kernresonanzspektroskopie, die eine den Aminoboranen sehr ähnliche Abschirmung anzeigen, so erscheinen die sich nur von sp^3 -hybridisierten N-Atomen ableitenden Strukturen **10**–**12** weniger wahrscheinlich als **14** und **15**, da in ersteren die Bor- p_z -Orbitale bindungsmäßig unbeanspruchbar bleiben. In **13** und **14** können sich zwar BN- π -Bindungen bilden, die aber wegen der Verdrillung der p_z -Orbitale von B und N um etwa 45° um 30% schwächer sein sollten als in **15**. Dort stehen die p_z -Orbitale der sp^2 -hybridisierten Atome parallel zueinander und ermöglichen eine maximale Überlappung. Der Analogiefall dazu wäre das Cyclohexadien-(1,4).

Die Dipolmomente legen zwar nahe, daß die **1**-Derivate in der Wannform vorliegen. Dennoch wird darüber erst eine Strukturbestimmung entscheiden. Neben den Dipolmomenten schließen aber auch die Protonenresonanzspektren mit Sicherheit eine planare Struktur aus. So findet man selbst für reinstes **1h** drei CH_3N -Singulets neben einem breiten CH_3B -Signal. Der Schluß, daß **1h** als Gemisch konstellationsisomerer Verbindungen aufzufassen ist, liegt nahe. Hingegen könnte die Äquivalenz der Methylgruppen in **1f** in einem raschen Wechsel der Hybridisierung der N-Atome zu suchen sein, der durch eine BC- π -Bindung zwischen Bor- und Phenylgruppe erleichtert wird. In diesem Falle wäre sogar eine Gerüststruktur **11** mit C_{2v} -Symmetrie oder **14** denkbar.

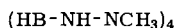
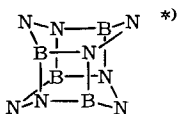
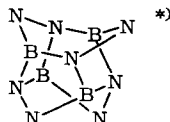
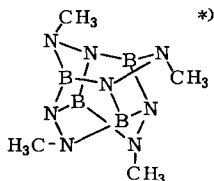
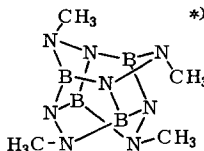
Eindeutigere Aussagen erlauben die Protonenresonanzspektren von **1k** und **1l**. Hier differenzieren sich die beiden CH_3N -Gruppen in zwei gleichgewichtige. Eine davon führt zu einem scharfen Signal, die andere ist durch Kopplung mit einem NH-Proton zu einem Dublett aufgespalten, wie Messungen bei 60 und 100 MHz eindeutig beweisen. In Übereinstimmung damit stehen die Intensitätsverhältnisse von 1 : 1 : 3 : 3 für NH-Singulett, NH-Quartett, CH_3N -Singulett und CH_3N -Dublett. Kopplungen mit den CH_3B -Protonen wurden nicht beobachtet. Berücksichtigt man die ^{11}B - und ^1H -Kernresonanzdaten und das Dipolmoment, so folgt Struktur **16** für diese Verbindungen. Es wird angenommen, daß die Kopplung von H' ausgeht.



Den Übergang von den dimeren Hydrazinoboranen **1** zu den tetrameren bildet $(\text{C}_6\text{H}_5\text{B}-\text{NH}-\text{NH})_2$. Es zeigt in CHBr_3 -Lösung das Formelgewicht von **1d**, löst sich aber in wenig polaren Medien nur schlecht im Gegensatz zu fast allen übrigen **1**-Derivaten. Das scheinbare Mol.-Gew. in Nitrobenzollösung nimmt mit steigender Konzentration zu. **1d** unterliegt also leicht einer Assoziation. Hinzu kommt ein anomales Schmelzverhalten: Bei 150° verflüssigt sich ein Teil der Verbindung, der ab 165° wieder erstarrt; schließlich schmilzt **1d** bei 250 – 253° unter Zersetzung. Eine Erklärung dafür bietet die Annahme eines Dimeren-Tetrameren-Gleichgewichts, wobei das Schmelzverhalten bei 150 – 165° nach dieser Auffassung die Umwandlung des Tetrameren in das Dimere, **1d**, anzeigt.

Tetramere Hydrazinoborane

Die Verbindungen $(RB-NR'-NR'')_4$ sind das Bindeglied zwischen den dimeren und polymeren Hydrazinoboranen. Zu ihnen zählen $(HB-NH-NCH_3)_4$ (**17**) und $(HB-NCH_3-NCH_3)_4$ (**18**). Von den möglichen Strukturen scheidet eine einfache Zwölfringstruktur mit Bor der Koordinationszahl 3 aus, da im ^{11}B -Kernresonanzspektrum von **17** ein Dublett bei -2.9 ppm (J_{BH} 95 Hz) und von **18** ein Dublett bei -6.5 ppm (J_{BH} 120 Hz) beobachtet wird. Diese chemischen Verschiebungen sind nur mit tetrakoordiniertem Bor vereinbar¹⁸⁾. Die Kopplungskonstanten sind für tetrakoordiniertes Bor sehr groß. Das Protonenresonanzspektrum von **17** zeigt ein Signal, das von **18** zwei im Verhältnis 1 : 1. Diese Daten machen die Strukturgerüste **19** und **20** wahrscheinlich.

**17****19****18****20****21****22**

Das Massenspektrum von **18** (siehe Tab. 4) zeigt, daß neben dem Molekül-Ion als intensivstes Signal das sich vom Sechsring **1** ableitende Ion mit $m/e = 140$ auftritt, jedoch kein Ion, das einem $(CH_3B-NCH_3-NCH_3)_3$ zuzuordnen wäre. Dieses kann sich sowohl aus **19** wie **20** durch Elektronenstoß bilden. Aus Ringspannungsgründen sollte **20** gegenüber **19** bevorzugt sein, wengleich beide durch die Vereinigung von 2 Molekülen **1** der Wannenform **15** entstehen können. Beide Strukturen stehen mit den kernresonanzspektroskopischen Befunden im Einklang; danach ist für **18** die Struktur **22** auszuschließen, und **17** dürfte eine zu **21** analoge Konformation haben. Das Dipolmoment von 1.6 D für **18** spricht unter Berücksichtigung des Raumbedarfs der Methylgruppen gegen das Gerüst **19**. Aus gleichen Gründen kommen von den möglichen, sich von **20** ableitenden Konstitutionsisomeren nur **21** und **22** in Frage. Für **21** kann man ein Dipolmoment von 1.8–2.5 D, für **22** von 0–0.6 D abschätzen,

*) Der Übersicht wegen sind nur die Gerüst-atome, bei **21** und **22** noch vier Methylgruppen an N-Atomen angeführt. Jedes B-Atom trägt noch ein H-Atom, jedes N-Atom einen Substituenten.

Tab. 4. Massenspektrum von tetramerem $\text{HB}-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3$ (**18**)
(Massen unter 5% Häufigkeit sind nicht angegeben)

| <i>m/e</i> | rel. Intensität | Zuordnung ^{a)} |
|------------|-----------------|---|
| 280 | 8} | $(\text{HB}-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3)_4$ |
| 279 | 7} | |
| 141 | 6} | |
| 140 | 100} | $(\text{HB}-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3)_2$ |
| 139 | 54} | |
| 138 | 10} | |
| 125 | 38} | $\text{HB} \begin{array}{c} \diagup \text{N}(\text{CH}_3)-\text{N} \\ \diagdown \text{N}-(\text{CH}_3)\text{N} \end{array} \text{BH}$ |
| 124 | 18} | |
| 110 | 38} | $(\text{HB} \begin{array}{c} \diagup \text{N}(\text{CH}_3)-\text{N} \\ \diagdown \text{N}-(\text{CH}_3)\text{N} \end{array} \text{BH})$ |
| 109 | 17} | |
| 105 | 11 | ? |
| 97 | 8} | $\text{HB}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{BH}-\text{N} + \text{HB}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{BH}-\text{NH}$ |
| 96 | 11} | |
| 95 | 8} | |
| 91 | 7 | ? |
| 83 | 8} | $\text{HB} \begin{array}{c} \diagup \text{N}(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \text{N}(\text{CH}_3)-\text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{BH}_2 + \text{HB}-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3-\text{BH}$ |
| 82 | 9} | |
| 81 | 17} | |
| 80 | 6} | $\text{HB}-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3 + \text{H}_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3$ oder $\text{HB}-\text{NCH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}$ |
| 71 | 8} | |
| 70 | 7} | |
| 69 | 12} | $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}-\text{CH}_3$ |
| 67 | 8} | |
| 60 | 44} | |
| 59 | 8} | $\text{CH}_3\text{N}-\text{NCH}_3$ |
| 58 | 26} | |
| 57 | 14} | |
| 56 | 8} | $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2$ |
| 55 | 12} | |
| 54 | 6} | |
| 45 | 33} | $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ |
| 44 | 18} | |
| 43 | 69} | |
| 42 | 15} | $\text{CH}_3\text{N}=\text{CH}_2 + \text{HBNHNH} + \text{CH}_3\text{BH}-\text{NH}_2$ |
| 41 | 11} | |
| 39 | 7} | |
| 32 | 14} | $\text{HBNNH} + \text{CH}_3\text{BH}-\text{NH}_2$ |
| 31 | 19} | |
| 30 | 37} | |
| 29 | 20} | HBNNH |
| 28 | 69} | |
| 27 | 14} | |
| | | CH_3NB |
| | | CH_3N |
| | | N_2 |

^{a)} Die Zuordnung der Massensignale wird durch die Isotopenverteilung erleichtert. Sind in einem Molekül 1, 2, 3 bzw. 4 B-Atome vorhanden, so errechnen sich folgende Signalhöhen, bedingt durch die Gegenwart von 20% B^{10} und 80% B^{11} : 1: 4; 1: 8: 16; 1: 12: 48: 64; 1: 16: 96: 256: 256 bzw. unter Vernachlässigung der schwachen Signale: 1: 4; 1: 2: 1: 1.33; 1: 4.7; 4.7. Bei allen Massensignalen unter *m/e* = 90 ist eine zweifelsfreie Zuordnung nicht mehr möglich. Den für diese Massen angegebenen Fragmenten kommt nur ein bestimmter Wahrheitsgehalt zu.

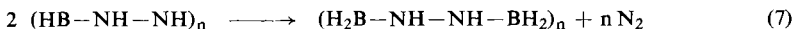
so daß **18** sehr wahrscheinlich Struktur **21** zukommt. Eine indirekte Bestätigung erfährt dieser Strukturvorschlag durch die Untersuchungen an $(\text{t-C}_4\text{H}_9\text{B}-\text{NH}-\text{NH})_4$, dem ebenfalls die Gerüststruktur **20** zugeschrieben wird²⁰⁾.

Die tetrameren Hydrazinoborane sind also Derivate der pentacyclischen Käfigverbindung **20** (wahrscheinlich in der Konfiguration **21**). Diese im Vergleich zu den dimeren Hydrazinoboranen **1** wesentliche Strukturänderung äußert sich in einer drastischen Änderung der chemischen Eigenschaften, über die an anderer Stelle berichtet wird.

²⁰⁾ J. J. Miller und F. A. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **90**, 218 (1968). Strukturbestimmung: P. C. Thomas und I. C. Paul, Chem. Commun. [London] **1968**, 1130.

Polymere Hydrazinborane

Während $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{B-NH-NH}$ tetramer ist, weisen die Nichtflüchtigkeit und die Unlöslichkeit in Benzol, Äther, Petroläther u.a. von $\text{CH}_3\text{B-NH-NH}$ und HB-NH-NH auf deren polymeren Charakter hin. $(\text{HB-NH-NH})_n$ fällt bei der Umsetzung von $\text{HB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit N_2H_4 allerdings nicht ganz frei von Dimethylaminogruppen an. Beim Versuch der Sublimation von $(\text{HB-NH-NH})_n$ zersetzt sich diese Verbindung oberhalb von 110° nach Gleichung (7) unter Stickstoffabspaltung.



Dabei entsteht das polymere, bereits von *Goubeau* und *Ricker* beschriebene 1.2-Diboryl-hydrazin²¹⁾. Dieser Zersetzungsverlauf eines Hydrazinborans ist in der Bor-Stickstoff-Chemie sehr ungewöhnlich und erinnert an die hydrierende Wirkung des Diimins.

Der Gang im Polymerisationsgrad der Hydrazinborane RB-NR'-NR'' wird also bestimmt durch den Raumbedarf von R, R' und R'' sowie der Lewis-Acidität dieser Verbindungen. Dieses Verhalten findet seine Parallele in der Aminoboranchemie: $\text{H}_2\text{B-NH}_2$ kann polymer, aber auch in Form von $(\text{H}_2\text{B-NH}_2)_3$, $(\text{H}_2\text{BNH}_2)_4$ und bevorzugt $(\text{H}_2\text{B-NH}_2)_5$ auftreten, $\text{R}_2\text{B-NH}_2$ dimerisiert meist ($\text{R} = \text{CH}_3$); die Dimerisierungstendenz sinkt in der Reihe $\text{R}_2\text{B-NH}_2$, $\text{R}_2\text{B-NHR}$, $\text{R}_2\text{B-NR}_2$ stark ab und nimmt in den Reihen $\text{R}_2\text{B-NR}_2$, RHB-NR_2 , $\text{H}_2\text{B-NR}_2$ zu.

Diese Arbeit förderten die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, der *Fonds der Chemischen Industrie* und die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG*. Ihnen gilt aufrichtiger Dank. Herrn Dr. *H. Vahrenkamp* sind wir für die Aufnahmen der Kernresonanzspektren, Fräulein *R. Amann* für die der Infrarotspektren dankbar. Fräulein *Chr. Eberle* danken wir für die Bestimmung der Dipolmomente.

Beschreibung der Versuche *)

Alle Untersuchungen erfolgten unter Feuchtigkeits- und Sauerstoff- sowie CO_2 -Ausschluß unter Reinststickstoff oder in einer Hochvakuumapparatur. Lösungsmittel wurden in konventioneller Weise von Wasser befreit. Die Hydrazine trocknete man über ausgeheiztem BaO . Wasserfreies Hydrazin erhielten wir nach der Vorschrift von *Bock* und *Rudolph*²²⁾, die Aminoborane nach den üblichen Verfahren²³⁾.

Molekulargewichte bestimmten wir kryoskopisch, falls nicht anders angegeben in Benzol. Kernresonanzspektren fertigten Kernresonanzspektrometer A-60A bzw. HA 100 der Varian Associates. Zur Messung der Dipolmomente stand ein Dipolmeter DM 01 der WTW, Weilheim, zur Verfügung.

3.6-Diphenyl-hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborin (1d): Man emulgiert 3.5 g N_2H_4 in 30 ccm Benzol und versetzt in einer Stde. mit 18.7 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ in 40 ccm Benzol. Nach kurzer Zeit scheiden sich farblose Kristalle ab. Entweichendes $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ kondensiert man bei -80° . Nach einstdg. Erhitzen unter Rückfluß finden sich 10.6 ccm $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ (80.9%).

*) Die Versuche wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

21) *J. Goubeau* und *E. Ricker*, *Z. anorg. allg. Chem.* **110**, 123 (1961).

22) *H. Bock* und *G. Rudolph*, *Z. anorg. Chem.* **311**, 117 (1961).

23) *K. Niedenzu* und *J. W. Dawson*, *Boron Nitrogen Chemistry*, Springer-Verlag, Heidelberg-New York 1964.

Man filtriert, wäscht mit Pentan und kristallisiert aus Benzol oder CHCl_3 um. Die Verbindung schmilzt partiell bei $150\text{--}160^\circ$, erstarrt bei 165° wieder und schmilzt erneut bei $250\text{--}253^\circ$ (Zers.). Sie löst sich in heißem Benzol und CHCl_3 , gut in CHBr_3 , mäßig in kaltem CHCl_3 und ist in Petroläther und Äther unlöslich.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{N}_4$ (235.9) Ber. C 61.10 H 5.98 B 9.17 N 23.75
Gef. C 60.84 H 5.91 B 9.15 N 23.54

Mol.-Gew. in CHBr_3 234–239, in Nitrobenzol
305–405 (mit steigender Konzentration ansteigend)

1.4-Dimethyl-3.6-diphenyl-hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborin (II): 4,35 g $\text{CH}_3\text{NH-NH}_2$, 16,6 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und 30 ccm Petroläther werden zunächst 3 Stdn. auf 80° , danach 6 Stdn. auf $90\text{--}100^\circ$ erhitzt. Beim Abkühlen bilden sich zwei Schichten, von denen die untere bei Raumtemp. kristallisiert. Aus Benzol-Pentan erhält man 11 g **II** (88%) vom Schmp. 87 bis $90,5^\circ$. Die Ausb. an $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ beträgt 81,2%. **II** ist gut in Benzol, sehr gut in CCl_4 und Äther löslich, aber sehr schwer löslich in Petroläther.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_4$ (263.9) Ber. C 63.71 H 6.87 B 8.19 N 21.23
Gef. C 63.46 H 7.07 B 8.17 N 21.31 Mol.-Gew. 252

Bis(phenylhydrazino)-phenyl-boran und Dimethylamino-phenylhydrazino-phenyl-boran: 18,7 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ kocht man mit 11,4 g Phenylhydrazin in 25 ccm Benzol 6 Stdn. unter Rückfluß. Die meist leicht gelbe Lösung färbt sich bei Luftzutritt dunkelblau. Nach Versetzen mit 30 ccm Pentan fallen 6,7 g (42%) $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NH-NHC}_6\text{H}_5)_2$, aus Benzol-Petroläther Schmp. $128\text{--}131^\circ$, keine Schmp.-Depression mit einem authent. Präparat. Zu den sehr stark eingeeengten Filtraten fügt man 20 ccm Petroläther. Beim Abkühlen auf -70° erhält man durch Anreiben 5,6 g (22%) $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{NH-NHC}_6\text{H}_5$, die man aus Pentan umkristallisiert. Die Verbindung färbt sich an Luft rasch blau, Schmp. $58\text{--}60^\circ$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{BN}_3$ (239.1) Ber. C 70.32 H 7.59 B 4.52 N 17.57
Gef. C 69.95 H 7.40 B 4.49 N 17.75 Mol.-Gew. 237

1.3.4.6-Tetraphenyl-hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborin (Ic): Zu einer Lösung von 15,88 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ in 100 ccm Benzol fügt man unter heftigem Rühren langsam ein Gemisch aus 10,8 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-NH}_2$ und 20,2 g $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ hinzu. In exothermer Reaktion entsteht ein gelbbraunes Gemisch, das 3 Stdn. unter Rückfluß gehalten wird. Nach Abfiltrieren von 27,0 g (91,1%) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{Cl}$ wird das Filtrat stark eingeeengt. Petroläther scheidet daraus ein rasch kristallisierendes Öl ab. Nach dreimaligem Umlösen aus Benzol-Petroläther erhält man 6,5 g (33%) **Ic** vom Schmp. $135\text{--}137^\circ$. **Ic** löst sich gut in Benzol, CHCl_3 und heißem CCl_4 . In Petroläther ist es unlöslich.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_4$ (388.1) Ber. C 74.28 H 5.71 B 5.57 N 14.44
Gef. C 74.59 H 5.81 B 5.39 N 14.37 Mol.-Gew. 390

1.2.4.5-Tetramethyl-3.6-diphenyl-hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborin (If): Man erhitzt 18,65 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, 6,37 g $\text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$ und 25 ccm Petroläther ($60\text{--}80^\circ$) 15 Stdn. unter Rückfluß. Dabei entweichen in 5,5 Stdn. 148 mMol, in weiteren 6,5 bzw. 3 Stdn. 5,3 und 0,5 mMol Dimethylamin. Nach dem Abkühlen frittet man von 13 g (84%) **If** ab und kristallisiert das gut in CCl_4 , Benzol, Äther, CHCl_3 und in heißem Petroläther lösliche **If** aus Petroläther um. Gelbgrünliche Prismen, Schmp. $108\text{--}110^\circ$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_4$ (292.0) Ber. C 65.81 H 7.59 B 7.41 N 19.19
Gef. C 66.04 H 7.55 B 7.36 N 19.29 Mol.-Gew. 290

1.2.3.4.5-Pentamethyl-6-phenyl-hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborin (1h): Ein Gemisch von 9.33 g $C_6H_5B[N(CH_3)_2]_2$, 6.04 g $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$ und 6.37 g $CH_3NH-NHCH_3$ wird 3 Stdn. auf 90° erhitzt, danach steigert man in weiteren 6 Stdn. auf 150°. Beim Erkalten scheiden sich Kristalle ab. Man versetzt mit 10 ccm Pentan, kühlt auf -60° ab, filtriert und wäscht die Kristalle von $(C_6H_5B-NCH_3-NCH_3)_2$ (**1f**) zweimal mit 5 ccm Pentan bei -60°. Ausb. 2.5 g (32%) vom Schmp. 108–111°. Die Destillation des gelben Filtrats liefert bei 52/9 Torr 1.47 g (34%) $(CH_3B-NCH_3-NCH_3)_2$ (**1g**) (ber. B 12.88, gef. B 12.70). Der Rückstand ergibt bei der Hochvakuum-Destillation 4.07 g (33%) eines gelblichen, zähen, bei 79° siedenden Öls von **1h**, das extrem langsam (nach Monaten) kristallisiert. Die Ausb. an *Dimethylamin* beträgt insgesamt 77.2%.

1h: $C_{11}H_{20}B_2N_4$ (229.9) Ber. C 57.46 H 8.77 B 9.40 N 24.37

Gef. C 57.72 H 8.66 B 9.02 N 24.09 Mol.-Gew. 231

Polymeres Hydrazino-methyl-boran $(CH_3B-NH-NH)_n$: 8.0 g $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$ werden in 10 ccm Petroläther gelöst. Beim Einrühren von 2.25 g N_2H_4 setzt unter Niederschlagsbildung lebhaft *HN(CH_3)_2*-Entwicklung ein. Nach 10stdg. Erhitzen auf 50–60° frittet man 2.9 g (74%) $(CH_3B-NH-NH)_n$ ab. Das Filtrat liefert beim Einengen ein nichtkristallisierendes, zähes Öl. Die Hauptmenge des freigesetzten Amins geht in den ersten 20 Min. über. Ausb. 81.2%.

$[CH_5BN_2]_n$ (n · 55.9) Ber. C 21.50 H 9.09 B 19.35 N 50.14

Gef. C 18.90 H 8.24 B 18.43 N 48.61

1.3.4.6-Tetramethyl-hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborin (1k): Wie oben bringt man 16 g $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$ und 6.47 g CH_3NH-NH_2 bei 40–80° zur Reaktion. In 2.3 Stdn. werden dabei 88.7% $(CH_3)_2NH$ frei. Höheres Erhitzen ist zur Vermeidung von Polymerisation unbedingt zu vermeiden. Die Vakuumdestillation liefert 4.5 g (46%) **1k**, Sdp.₉ 72.5–73°.

$C_4H_{14}B_2N_4$ (139.8) Ber. C 34.36 H 10.09 B 15.47 N 40.07

Gef. C 34.59 H 10.16 B 15.39 N 39.94 Mol.-Gew. 139

3.6-Dimethyl-1.4-diphenyl-hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborin (1i): 6.04 g *Methyl-bis(dimethylamino)-boran* und 5.73 g *Phenylhydrazin* erhitzt man 2.3 Stdn. auf 70–110°. Dabei werden 93.3% *HN(CH_3)_2* frei. Nach dem Erkalten versetzt man die viskose Masse mit 20 ccm heißem Benzol und frittet heiß vom Unlöslichen ab. Nach Versetzen mit 60 ccm Petroläther kristallisiert **1i** in einer Woche aus. Umlösen aus Benzol-Petroläther liefert 1.7 g (24%) **1i**, Schmp. 91–93°. Aus dem Filtrat fällt nach Einengen bei Pentanzusatz nur ein hochviskoses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. **1i** ist in Benzol und $CHCl_3$ löslich, jedoch schwerlöslich in Petroläther.

$C_{12}H_{18}B_2N_4$ (263.9) Ber. C 63.71 H 6.87 B 8.19 N 21.23

Gef. C 63.60 H 6.92 B 8.07 N 21.19 Mol.-Gew. 269

Hexamethyl-hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborin (1g): Beim Erhitzen von $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$ (18.13 g) mit 9.5 g $CH_3NH-NHCH_3$ setzt die *Dimethylamin*-Entwicklung bei 40° ein. Man steigert in 30 Min. auf 150° und hält diese Temp. 15 Stdn. Fraktionierte Destillation über eine 30-ccm-Vigreux-Kolonnen liefert 9.6 g (72%) **1g** vom Sdp.₉ 51.5°.

$C_6H_{18}B_2N_4$ (167.8) Ber. C 42.93 H 10.81 B 12.88 N 33.38

Gef. C 42.55 H 10.77 B 12.88 N 33.44 Mol.-Gew. 170

Tetramethylsubstituierte pentacyclische Käfigverbindung 17: Beim Eintropfen von 7.42 g CH_3NH-NH_2 in eine gerührte Lösung von 16.1 g $HB[N(CH_3)_2]_2$ in 15 ccm Petroläther setzt eine stürmische $(CH_3)_2NH$ -Entwicklung ein. Nach Abklingen der exothermen Reaktion erhitzt man 13/4 Stdn. auf 90–100°, frittet die Kristalle ab und kristallisiert aus Benzol/

Petroläther um. Ausb. 8.35 g (98.8%) **17** und 87.6% $HN(CH_3)_2$. **17** ist gut löslich in CO_2 -freiem Wasser und Dioxan sowie heißem Benzol.

$C_4H_{20}B_4N_8$ (223.5) Ber. C 21.50 H 9.02 B 19.35 N 50.14

Gef. C 21.60 H 9.04 B 19.24 N 50.27

Mol.-Gew. 215 (kryoskop. in Dioxan)

Octamethylsubstituierte pentacyclische Käfigverbindung 18: 15.9 g $HB[N(CH_3)_2]_2$, 9.56 g $CH_3NH-NHCH_3$ und 25 ccm Petroläther werden 11 Stdn. auf $80-90^\circ$ erhitzt. Dabei entweichen 67.4% $HN(CH_3)_2$. Aus der Lösung kristallisieren lange Nadeln. Die Mutterlauge liefert beim Abkühlen auf -70° eine zweite Fraktion. Man löst in möglichst wenig Hexan und erhält nach Abkühlen auf -70° 9.6 g (86%) **18** vom Schmp. 98° . Die Verbindung löst sich in organ. Lösungsmitteln gut; Lösungen in Wasser entwickeln erst bei Säurezusatz H_2 .

$C_8H_{28}B_4N_8$ (279.6) Ber. C 34.36 H 10.09 B 15.47 N 40.07

Gef. C 34.78 H 9.83 B 15.49 N 39.98 Mol.-Gew. 285

Polymeres Hydrazinoboran $(HBNHNNH)_n$: Bei der Umsetzung einer Emulsion von 1.7 g N_2H_4 in 5 ccm Benzol mit 5.3 g $HB[N(CH_3)_2]_2$ in 15 ccm Benzol entwickelt sich $HN(CH_3)_2$ (85.6%). Nach 1 Stde. filtriert man vom Niederschlag ab, der nach Waschen mit Benzol und Petroläther 2.05 g (92.4%) wiegt. Er zersetzt sich oberhalb von 110° unter N_2 -Abspaltung und ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich.

$(H_3BN_2)_n$ (n · 41.9) Ber. C 0.00 H 7.23 H_{akt}^a 2.41 B 25.83 N 66.94

Gef. C 3.9 H 7.53 H_{akt} 2.02 B 22.97 N 59.18

a) Durch saure Hydrolyse freigesetztes H_2 .

Aus der Zusammensetzung ergibt sich ein Gehalt von 94% $(HBNHNNH)_n$.

1.4-Diphenyl-hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborin (1m): Aus einem Gemisch von 9.58 g $HB[N(CH_3)_2]_2$ und 10.37 g $C_6H_5NH-NH_2$ entweichen bei 2stdg. Erhitzen auf 110° 73.2% $HN(CH_3)_2$. Das hochviskose Reaktionsprodukt wird mit 20 ccm heißem Benzol behandelt. Man versetzt die geklärte Lösung gerade mit soviel Petroläther, daß die auftretende Trübung noch verschwindet. Aus dieser Lösung kristallisiert bei wochenlangem Stehenlassen ein grauweißes Kristallpulver. Ausb. 4.5 g (40%). Die Verbindung färbt sich bei 135° gelbrot und schmilzt bei 146° unter Zersetzung. Sie ist in $CHBr_3$, Dioxan und heißem Benzol löslich, in Äther, Petroläther und $CHCl_3$ sehr schwer löslich.

$C_{12}H_{14}B_2N_4$ (235.9) Ber. C 61.10 H 5.98 B 9.17 N 23.75

Gef. C 61.01 H 6.07 B 7.36 N 23.66

Mol.-Gew. 287 (kryoskop. in Dioxan)