

Heinrich Nöth und Wilhelm Regnet

Beiträge zur Chemie des Bors, XLVI¹⁾

Zur Chemie cyclischer und käfigförmiger Hydrazinborane

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 20. Dezember 1968)

Der Strukturunterschied zwischen den dimeren und tetrameren Hydrazinboranen $(\text{RBNR}'\text{NR}'')_n$ (Sechsring- bzw. Käfigsystem) manifestiert sich im unterschiedlichen chemischen Verhalten: Je nach Art der Substituenten R' und R'' führt die Reaktion zwischen $(\text{RBNR}'\text{NR}'')_2$ (**1**) und HCl zur Addition von 2 Moläquiv. HCl (**2**) bzw. zur Spaltung der BN -Bindungen. $(\text{HBNCH}_3\text{NCH}_3)_4$ (**3**, $\text{>N}=\text{>N}-\text{CH}_3$) addiert HCl zu stabilem $(\text{HBNCH}_3\text{NCH}_3)_4 \cdot 2 \text{HCl}$ (**5**), dem Salzstruktur zugeordnet wird.

Hingegen ist die Addition von BCl_3 und BF_3 an $(\text{HBNCH}_3\text{NCH}_3)_4$ (**3**, $\text{>N}=\text{>N}-\text{CH}_3$) so stark erschwert, daß kein Addukt faßbar ist, während $(\text{HBNHCH}_3)_4$ (**3**, $\text{>N}=\text{>N}-\text{H}$) 1 Moläquiv. BCl_3 bindet. Im Gegensatz dazu werden an die dimeren Hydrazinborane **1** zwei Moläquiv. Lewis-Säure (BF_3 , BCl_3 , FeCl_3) angelagert. Substituenteneinflüsse werden diskutiert.

Der Polymerisationsgrad n von Hydrazinboranen $(\text{RBNR}'\text{NR}'')_n$ wird vorwiegend von Art und Größe der Substituenten R , R' und R'' bestimmt. Für $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl überschreitet n den Wert 2 nicht, wenn R' und R'' Methyl oder Phenyl sind. Im Gegensatz dazu scheint $(\text{CH}_3\text{BNHNH})_n$ und $(\text{HBNHNH})_n$ polymer zu sein¹⁾, während $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{BNHNH})_n$ tetramer ($n = 4$) ist²⁾. Die pentacyclische Käfigstruktur dieser Verbindung ist durch Röntgenstrukturanalyse gesichert³⁾. Eine analoge Struktur dürfte $(\text{HBNCH}_3\text{NCH}_3)_4$ und $(\text{HBNHCH}_3)_4$ ¹⁾ zukommen. Da in diesen tetrameren Hydrazinboranen jedes B -Atom tetrakoordiniert ist, stehen von insgesamt 8 N -Atomen nur 4 N -Atome (je B -Atom der Verbindung eines) mit freien Elektronenpaaren für Säure-Base-Wechselwirkungen zur Verfügung. Aus sterischen Gründen sollten davon allerdings nur zwei einer Addition zugänglich sein. Andererseits stehen unter der Annahme einer Cyclohexadien-(1.4)-Analogie für die Hexahydrotetrazadiborane $(\text{RBNR}'\text{NR}'')_2$ von den vier N -Atomen unmittelbar zwei N -Atome für eine Adduktbildung bereit, weitere zwei, wenn auch die an der BN - π -Bindung teiligen N -Atome eine Reaktion mit einer Lewis-Säure eingehen (je B -Atom der Verbindung insgesamt also 2 N -Atome). Hieraus folgt, daß sich die tetrameren von den dimeren Hydrazinboranen im chemischen Verhalten unterscheiden sollten. Der Prüfung dieser Folgerung gilt die vorliegende Arbeit.

¹⁾ XLV. Mittel.: H. Nöth und W. Regnet, Chem. Ber. 102, 167 (1969).

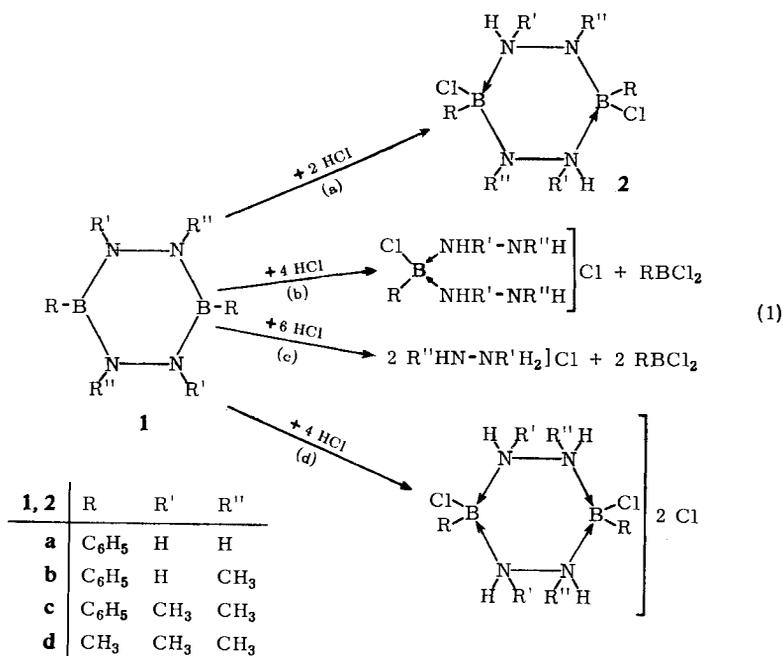
²⁾ J. J. Miller und F. A. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 90, 218 (1968).

³⁾ P. C. Thomas und I. C. Paul, Chem. Commun. 1968, 1130.

Hydrazinborane des Typs $X_2B-NR-NR_2$ sind stärkere Basen als Aminborane^{4,5}. Ursache dafür ist, daß die Reaktion mit Protonsäuren und Lewis-Säuren an der R_2N -Gruppe einsetzt, dessen freies Elektronenpaar im Gegensatz zu der RN -Gruppe nicht an der BN - π -Bindung anteilig ist. So reagiert $B[NH-N(CH_3)_2]_3$ mit 5 Moläquivalenten HCl ; bei HCl -Unterschub wird $B[NH-N(CH_3)_2]_3 \cdot 2 HCl$ bzw. $B[NH-N(CH_3)_2]_3 \cdot 3 HCl$ gebildet. Die Einheitlichkeit des Addukts mit 5 HCl ist nicht gesichert; zur Diskussion gestellt wurde ein komplexes Kation mit vierbindigem Bor und die Bildung von HCl_2^- -Ionen bzw. die Spaltung von BN -Bindungen durch HCl ⁴.

Bei den Dialkylaminoboranen führt HCl entweder zur Sprengung der BN -Bindung, zur Bildung von Boroniumsalzen oder — im einfachsten Fall — zu 1:1-Adduktbildung⁶. Im Falle des Borazols und seiner Derivate werden 3 Moläquivalente HCl zu Cyclohexan-Analogen addiert⁷.

Ein ähnliches Verhalten gegenüber HCl ist auch von den Hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborinen **1** zu erwarten. Diese Verbindungen reagieren selbst in der Kälte rasch mit HCl . Reaktionsrichtung und Stabilität der Produkte werden stark von den Substituenten an den N -Atomen beeinflusst. Von den vier möglichen Reaktionen des Schemas (1) beobachtet man nur zwei, nämlich (1 a) und (1 c).



Die Spaltung der BN -Bindung erfolgt in Äther um so leichter, je schwächer basisch das Hydrazinderivat ist. Daher findet man in der Reihe **1a–d** eine abnehmende

4) H. Nöth und W. Regnet, *Advances. Chem. Ser.* **42**, 166 (1964).

5) H. Suchy, *Dissertat.*, Univ. München 1966.

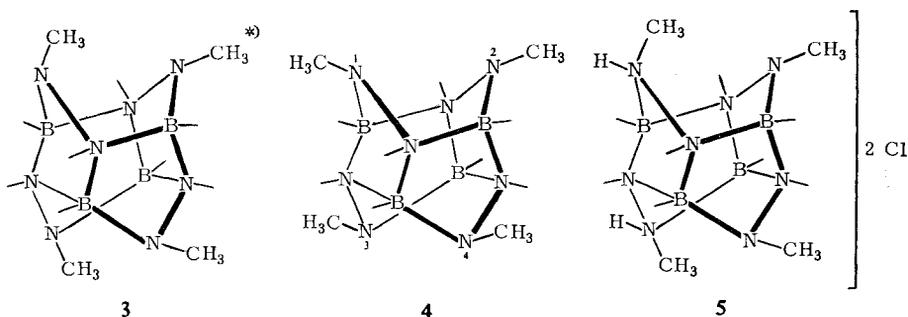
6) H. Nöth, 'Recent Developments in Boron-Nitrogen Chemistry' in *Progress in Boron Chemistry*, Vol. 2, Herausgeber H. Steinberg und R. J. Brotherton, Pergamon Press, New York, im Druck.

7) G. H. Dahl und R. Schaeffer, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 3032 (1961).

Tendenz zur Reaktion (1c), die beim Derivat **1a** quantitativ bewerkstelligt werden kann. Nur bei -60° läßt sich mit **1a** das nach (1a) in Äther gebildete 1:2-„Addukt“ **2a** abfangen, das man auch aus **1a** und HCl-Gas bereiten kann.

Die Gegenwart eines Lösungsmittels wie Äther lenkt also im Falle von **1a** die Reaktion über (1a) hinaus in Richtung (1c). Im Gegensatz dazu reagieren **1b**, **1c** und **1d** unter den gleichen Bedingungen zu den thermisch relativ stabilen „Dihydrochloriden“ **2b**, **2c** und **2d** bei stöchiometrischem HCl-Angebot. Während ein HCl-Überschuß in Gegenwart von Äther selbst bei -60° noch teilweise die BN-Bindungen von **1c** löst, ist dies bei **1d** nicht mehr der Fall. Es bildet ein Addukt **1d**·3 HCl. Ein guter Hinweis darauf, daß in den Verbindungen **2b–2d** die Ringstruktur erhalten ist, folgt aus deren Reaktion mit Triäthylamin, das aus den „Dihydrochloriden“ HCl unter Rückbildung der Verbindungen **1b–1d** abspaltet.

Nach den IR-Spektren von **2b–2d** sowie **1d**·3 HCl liegen keine Hydraziniumchloride, die sich nach (1c) gebildet haben könnten, vor. Die Verbindungen **2b–2d** zeigen alle starke NH-Valenzschwingungen im Bereich von 3230–3200/cm sowie recht intensive N–H···Cl-Brückenschwingungen bei 2570 und 2430/cm. Der Vergleich von **2d** mit **1d**·3 HCl zeigt, daß die bei 2430/cm liegende Bande an Intensität im Vergleich zur Bande 2570/cm gewonnen hat. Dies legt nahe, daß es zu beträchtlichen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen **2a–2d** über H-Brückenbindungen kommt. So erklären sich die Nichtflüchtigkeit dieser Verbindungen sowie ihre Unlöslichkeit in zahlreichen polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Die mittelstarke, relativ breite B–Cl-Valenzschwingung in den Verbindungen **2a–2d** liegt bei 780/cm. In diesem Bereich unterscheiden sich die IR-Spektren der Reihe **1a–1d** von denen der Reihe **2a–2d**, des weiteren durch das Fehlen der starken NC-„Valenzschwingung“ bei 877/cm in **1d**, die nach 962/cm in **2d** verschoben ist, weil offensichtlich die Kopplung der BN- mit der NC-Schwingung im HCl-Addukt geringer als in **1d** ist. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei den Addukten von HCl mit Aminoboranen gemacht⁸⁾.



*) Die mit * bezeichneten Valenzen sind mit H-Atomen oder CH_3 -Gruppen besetzt.

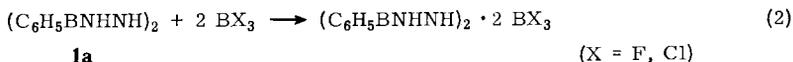
Läßt man HCl im Überschuß auf $(\text{HBNCH}_3\text{NCH}_3)_4$ einwirken, so bildet sich nur das Addukt $(\text{HBNCH}_3\text{NCH}_3)_4 \cdot 2 \text{HCl}$. Die Anlagerung von mehr als 2 Moläquiv.

⁸⁾ A. Meller, Organometallic Chem. Rev. 2, 1 (1967).

HCl gelingt auch bei -60° und längeren Reaktionszeiten nicht. Dies spricht sehr stark zugunsten der von uns vorgeschlagenen Konfiguration **3** für $(\text{HBNCH}_3\text{NCH}_3)_4$, da nur bei dieser die Anlagerung von insgesamt 2 Molekülen HCl erwartet werden kann, während im Falle der symmetrischen Konfiguration **4** 4 HCl addiert werden könnten, wenngleich sich die Protonen an den N-Atomen 1,2 und 3,4 wohl gegenseitig abstoßen würden, so daß ein derartiges Addukt instabil sein sollte. Die Verbindung $(\text{HBNCH}_3\text{NCH}_3)_4 \cdot 2 \text{HCl}$ zersetzt sich in Wasser langsam. Leitfähigkeitsmessungen und die sofortige Fällbarkeit von Chlorid als AgCl sprechen für eine salzartige Struktur **5** des Adduktes.

Die dimeren und tetrameren Hydrazinborane unterscheiden sich aber nicht nur in ihrem Verhalten gegenüber HCl, sondern auch gegenüber Lewis-Säuren wie BCl_3 und BF_3 . Bei Raumtemperatur reagieren weder BCl_3 noch BF_3 mit $(\text{HBNCH}_3\text{NCH}_3)_4$. Dies ist insofern überraschend, als man unter diesen Bedingungen nicht nur eine Addition von 2 Moläquiv. Lewis-Säure erwarten würde — die allerdings aus sterischen Gründen gegenüber der HCl-Addition erschwert ist —, sondern auch eine Substitution von BH gegen BCl. Daß tatsächlich die sterischen Faktoren entscheidend für die Adduktbildung sind, zeigt das Verhalten von $(\text{HBNHNCH}_3)_4$, das ohne große Schwierigkeiten ein Moläquiv. BCl_3 anlagert. Beim Behandeln des BCl_3 -Addukts mit Triäthylamin gewinnt man die Käfigverbindung unverändert zurück. Im Vergleich zu $(\text{HBNCH}_3\text{NCH}_3)_4$ bewirkt also das Fehlen von vier Methylgruppen in $(\text{HBNHNCH}_3)_4$ eine wesentliche Erleichterung der Addition.

Im Gegensatz dazu reagiert **1a** rasch unter Aufnahme von BF_3 oder BCl_3 nach (2). Das BCl_3 -Addukt spaltet bei Raumtemperatur HCl ab. Ob das Ringsystem des Hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborins (**1**) in diesem Borhalogenid-Addukt erhalten



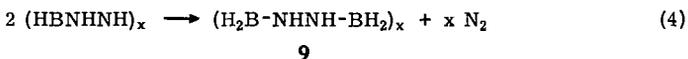
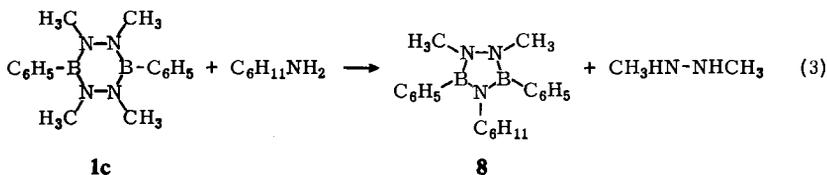
geblieben ist, ließ sich nicht zweifelsfrei feststellen. Wir nehmen jedoch Ringerhalt an, da sich die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNHNH})_2 \cdot 2 \text{BF}_3$ in Dioxan monomer löst, während bei eingetretener Ringspaltung z. B. zu $\text{C}_6\text{H}_5(\text{F})\text{B}-\text{NH}-\text{NH}-\text{BF}_2$ ein wesentlich kleineres Molekulargewicht resultieren würde.

Die Additionsfähigkeit der dimeren Hydrazinborane erstreckt sich auch auf andere Lewis-Säuren als die Borhalogenide. Mit FeCl_3 erhält man die Verbindungen



6 und **7**. Die Unlöslichkeit der purpurroten Verbindung **6** und der ockerfarbenen Verbindung **7** hat bisher eine nähere spektroskopische Strukturuntersuchung verhindert.

Das Ringsystem der Hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborine (**1**) kann auch nucleophil angegriffen werden. Wir haben derartige Reaktionen bisher nur am Beispiel einer partiellen Umaminierung von **1c** mit Cyclohexylamin untersucht, die gemäß (3) in 50proz. Ausbeute zum Derivat eines 1.2.4.3.5-Triazadiborols (**8**) führt.



Während alle dimeren und tetrameren Hydrazinoborane thermisch recht stabil sind, zersetzt sich die polymere Verbindung $(\text{HBNHNH})_x$ bereits ab 110° im Vakuum. Der Gleichung (4) folgende Zersetzungsverlauf ist nur mit einer hydrierenden Wirkung der NH—NH-Gruppierung zu interpretieren. Es entsteht das bereits von *Goubeau* und *Rickert*⁹⁾ beschriebene 1.2-Diboryl-hydrazin (**9**). Diese Zersetzung ist ein weiteres Beispiel für die Bildung von B—H-Bindungen auf einem noch ungewöhnlichen Weg¹⁰⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für die gewährte Unterstützung. Besonders herzlichen Dank schulden wir Herrn *A. Wanninger*, Mikrochemisches Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Universität München, für seine Mühe um die Ausarbeitung einer zuverlässigen C/H/N-Bestimmungsmethode der z. T. nur sehr schwer verbrennbaren Verbindungen.

Beschreibung der Versuche *)

Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der zur Umsetzung gebrachten Verbindungen sowie ihre z. T. beträchtliche Neigung zur Oxydation forderte das Arbeiten unter N_2 -Schutzgas oder im Vakuum. Die Darstellung der Hydrazinoborane ist beschrieben¹⁾.

C/H/N-Elementaranalysen wurden im mikrochem. Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Univ. München ausgeführt, Bor wurde flammenphotometrisch oder als Mannitoborsäure bestimmt. Mol.-Gewichte ermittelten wir kryoskop. in Dioxan.

Reaktionen der Hexahydrotetrazadiborine **1** mit HCl

1. Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNHNH})_2$ (**1a**) mit HCl

a) Bei 0° im Molverhältnis 1 : 2 : 500.1 mg (2.12 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNHNH})_2$ werden in 50 ccm warmem Chloroform gelöst und bei 0° unter Rühren mit 29.4 ccm einer äther. HCl-Lösung (4.24 mMol HCl) umgesetzt. Nach kurzer Zeit fällt ein verunreinigtes Gemisch von $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ (Ber. Cl 51.75, N 40.89) und $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ (Ber. Cl 67.55, N 26.69) aus: Gef. B 0.63, Cl 43.14, N 31.4. Aus dem Filtrat ist ein Teil der Ausgangsverbindung zurückzugewinnen.

b) Bei 0° im Molverhältnis 1 : 8 : Wie oben werden 695.9 mg (2.95 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNHNH})_2$ in 60 ccm CHCl_3 bei 0° mit 163.9 ccm HCl/Äther (23.6 mMol HCl) umgesetzt. Von 565.3 mg borfreiem $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ (91.3%) wird abgefrittet. Das i. Vak. eingeengte Filtrat wird mit einigen Tropfen Wasser und danach mit 15 ccm Petroläther versetzt. Die abfiltrierte *Phenylborsäure* (Ber. B 8.87, Mol.-Gew. 243.5, Gef. B 8.46, Mol.-Gew. 246.4) schmolz bei $211 - 213^\circ$.

*) Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt.

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

10) *R. K. Bartlett*, *H. S. Turner*, *R. J. Warne*, *M. A. Young* und *W. S. McDonald*, *Proc. chem. Soc. [London]* **1962**, 153.

c) Bei -50° im Molverhältnis 1 : 2: Eine Lösung von 329.7 g (1.44 mMol) $(C_6H_5BNHNNH)_2$ in 40 ccm $CHCl_3$ wird bei -50° langsam unter Rühren mit 15.7 ccm äther. HCl -Lösung (2.88 mMol) versetzt. Das sich langsam abscheidende Kristallisat wird nach 2 Std. bei -70° abfiltriert und bei $-30^\circ/0.1$ Torr getrocknet. Ausb. 385.1 mg $(C_6H_5BNHNNH)_2 \cdot 2 HCl$ (**2a**) (86.6%), das teilweise bei 294° schmilzt, um dann erneut zu erstarren. Die Verbindung ist in protoneninaktiven Lösungsmitteln unlöslich. Dimethylformamid löst gut, aber unter Zersetzung. Analoges gilt für tert. Amine.

$C_{12}H_{16}B_2N_4]2Cl$ (308.8) Ber. B 7.00 Cl 22.96 N 18.14 Gef. B 6.4 Cl 21.0 N 18.56

d) Bei 0° mit HCl -Gas: Über 417.3 mg (1.77 mMol) festes, feingepulvertes $(C_6H_5BNHNNH)_2$ leitet man bei 0° scharf getrocknetes HCl -Gas. Nach 4 Std. sind 139 mg HCl (3.81 mMol) angelagert. Das Produkt ist mit dem unter c) beschriebenen identisch.

Gef. B 6.85 Cl 22.21 N 17.30

2. Umsetzung von $(C_6H_5BNHNNCH_3)_2$ (**1b**) mit HCl im Molverhältnis 1 : 2: Zu einer gut gerührten Lösung von 1.47 g (5.57 mMol) $(C_6H_5BNHNNCH_3)_2$ in 20 ccm Äther tropft man bei -60° langsam 48.9 ccm (11.14 mMol) HCl -Lösung in Äther. Von 1.8 g (96%) $(C_6H_5BNHNNCH_3)_2 \cdot 2 HCl$ (**2b**) wird bei -80° abgefrittet; Schmp. ab 140° (Zers.).

$C_{14}H_{20}B_2N_4]2Cl$ (336.8) Ber. B 6.42 Cl 21.05 N 16.63 Gef. B 6.26 Cl 20.93 N 16.38

3. Umsetzung von $(C_6H_5BNCH_3NCH_3)_2$ (**1c**) mit HCl

a) Im Molverhältnis 1 : 2: Wie unter 2. werden 966.2 mg (3.31 mMol) $(C_6H_5BNCH_3NCH_3)_2$ mit 6.62 mMol HCl in insgesamt 60 ccm Äther bei 20° umgesetzt. Nach 20–30 Min. frittet man 1.14 g (94.4%) feinkristallines $(C_6H_5BNCH_3NCH_3)_2 \cdot 2 HCl$ (**2c**), Schmp. $128-130^\circ$ (Schwarzfärbung), ab. Dieselbe Verbindung wird bei 0° auch bei einer Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 in 88proz. Ausb. erhalten.

$C_{16}H_{24}B_2N_4]2Cl$ (364.9) Ber. B 5.93 Cl 19.43 N 15.35 Gef. B 5.78 Cl 19.43 N 15.35

b) Im Molverhältnis 1 : 4: 581.1 mg (1.99 mMol) $(C_6H_5BNCH_3NCH_3)_2$ in 15 ccm Äther werden unter kräftigem Rühren mit 44.5 ccm einer 0.189 *m* äther. HCl -Lösung umgesetzt. Das Filtrat enthält unumgesetztes HCl . Die Ausb. an „Addukt“ wurde nicht ermittelt. Das Produkt zersetzt sich bei 148° . Die Analysendaten (Gef. B 3.29, Cl 28.39 N 13.29; B : Cl : N = 1.00 : 2.65 : 3.14) zeigen die Spaltung des Addukts $(C_6H_5BNCH_3NCH_3)_2 \cdot 2 HCl$ (**2c**) in lösliches $C_6H_5BCl_2$ und unlösliches $CH_3NH-NHCH_3 \cdot HCl$ an. Analoges gilt auch für Umsetzungen bei -60° (Gef. B 3.59 Cl 26.28 N 15.88; B : Cl : N = 1.0 : 2.2 : 3.4), wengleich hier die Verhältnisse unübersichtlicher sind.

4. Umsetzung von $(CH_3BNCH_3NCH_3)_2$ (**1d**) mit HCl

a) Im Molverhältnis 1 : 2: Zu 647.5 mg (3.86 mMol) $(CH_3BNCH_3NCH_3)_2$ in 10 ccm Äther tropft man unter Rühren 43.5 ccm einer 0.179 *m* äther. HCl -Lösung, frittet den gebildeten Niederschlag nach 20 Min. ab und wäscht mit wenig Äther. Ausb. 870 mg (93.6%) $(CH_3BNCH_3NCH_3)_2 \cdot 2 HCl$ (**2d**) vom Schmp. 93° (Gasentwicklung).

$C_6H_{20}B_2N_4]2Cl$ (240.7) Ber. B 8.98 Cl 29.45 N 23.27 Gef. B 8.72 Cl 29.74 N 22.88

b) Im Molverhältnis 1 : 4 bei -70° : Wie oben werden 355.8 mg (2.12 mMol) $(CH_3BNCH_3NCH_3)_2$ bei -70° mit 8.6 mMol HCl in insgesamt 50 ccm Äther umgesetzt. Durch Tieftemperaturfiltration erhält man 579.2 mg (98.5%) $(CH_3BNCH_3NCH_3)_2 \cdot 3 HCl$.

$C_6H_{21}B_2N_4]3Cl$ (277.2) Ber. B 7.81 Cl 38.36 N 20.21 Gef. B 7.6 Cl 37.84 N 20.17

Reaktionen von 3.6-Diphenyl-hexahydro-1.2.4.5.3.6-tetrazadiborin (**1a**)

a) Mit BF_3 : Zu 603.9 mg (2.56 mMol) $(C_6H_5BNHNNH)_2$ in 60 ccm Chloroform tropft man bei 0° unter Rühren 1.27 g (10.24 mMol) $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ in 11.2 ccm Äther. Der nach kurzer

Zeit gebildete Niederschlag wird 1 Stde. später abfiltriert und mit wenig Äther gewaschen. Ausb. 853.6 mg (85.7%) ($C_6H_5BNH-NH$) $_2 \cdot 2 BF_3$ vom Schmp. 145–145.5° (Gasentwicklung). Das gut in Dioxan lösliche Produkt hält beim Füllen mit Pentan hartnäckig Dioxan fest. Aus den Filtraten isoliert man nur etwas $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ vom Sdp.₁₁ 47°.

$C_{12}H_{14}B_2N_4 \cdot 2 BF_3$ (371.5) Ber. B 11.64 F 30.68 N 15.08 Gef. B 11.0 F 28.67 N 14.85
Mol.-Gew. 354–373

b) Mit BCl_3 : Bei -78° kondensiert man 10 ccm BCl_3 auf 825.6 mg (3.5 mMol) feingepulvertes ($C_6H_5BNH_2$) $_2$, taut das Gemisch unter Rühren langsam auf und destilliert bei 12° nach 2 Stdn. überschüss. BCl_3 ab. Die Gewichtszunahme beträgt 775 mg (6.62 mMol) BCl_3 , entsprechend 1.89 mMol BCl_3 je Mol **1a**. Da das Produkt bereits bei Raumtemp. kontinuierlich HCl abspaltet, muß die Analyse sofort nach der Isolierung vorgenommen werden.

$C_{12}H_{14}B_2N_4 \cdot 2 BCl_3$ (470.3) Ber. B 9.20 Cl 45.24 N 11.91 Gef. B 9.27 Cl 44.91 N 11.72
Nach 8 Tagen hatte sich 1 Mol HCl abgespalten:

$C_{12}H_{13}B_4Cl_5N_4$ (433.8) Ber. B 9.97 Cl 40.87 N 12.92 Gef. B 10.08 Cl 39.38 N 12.85

Reaktionen der Käfigverbindung ($HBNCH_3NCH_3$) $_4$ (**3**, $\text{>N} = \text{>N}-CH_3$)

a) Mit BCl_3 : Man kondensiert bei -70° 10 ccm BCl_3 auf 689.5 mg (2.47 mMol) feinpulverisiertes ($HBNCH_3NCH_3$) $_4$, das dabei nur zum geringen Teil in Lösung geht. Bei 12° destilliert man überschüss. BCl_3 langsam ab. Die Gewichtsaufnahme betrug nur 10.3 mg (<0.1 mMol BCl_3). Schmp. und IR-Spektrum der Cl-freien Substanz stimmten mit den Daten der Ausgangsverbindung überein.

b) Mit HCl: Zu 683.7 mg (2.44 mMol) ($HBNCH_3NCH_3$) $_4$ in 30 ccm Äther tropft man unter Rühren langsam 54.24 ccm (9.78 mMol) äther. HCl. Ohne Gasentwicklung bildet sich rasch ein feinkristalliner Niederschlag. Von 837.9 mg (97.2%) des Dihydrochlorids **5**, Schmp. ab 86° (Zers. unter Gasentwicklung) frittet man ab, wäscht mit Äther und trocknet. Im Filtrat ist noch HCl vorhanden.

$C_8H_{30}B_4N_8]2Cl$ (352.5) Ber. B 12.27 Cl 20.11 N 31.79 Gef. B 12.03 Cl 19.05 N 31.04

Ein analoger, bei -60° ausgeführten Versuch liefert ein gleiches Ergebnis (Ber. C 27.26 H 8.58; Gef. C 27.01 H 8.85).

Reaktionen der Käfigverbindung ($HBHNCH_3$) $_4$ (**3**, $\text{>N} = \text{>N}-H$) mit BCl_3 : Auf 1.125 g (5.03 mMol) ($HBHNCH_3$) $_4$ werden bei -70° 5 ccm BCl_3 kondensiert. Die Käfigverbindung löst sich langsam auf. Man läßt auf 12° auftauen und destilliert nach 0.5–1 Stde. überschüss. BCl_3 ab. Die Gewichtszunahme betrug 606 mg (5.17 mMol BCl_3). Das Addukt — mit Triäthylamin läßt sich das BCl_3 vom Addukt ablösen — ist in Äthern, Benzol, Petroläther unlöslich. Mit Äthanol erfolgt rasche Reaktion; Dimethylformamid löst unter Gasentwicklung.

$C_4H_{20}B_4N_8 \cdot BCl_3$ (340.7) Ber. C 14.10 H 5.92 B 15.87 Cl 31.22 N 32.89
Gef. C 13.78 H 5.51 B 15.30 Cl 29.37 N 32.29

Reaktionen von Hexahydrotetrazadiborinen **1** mit $FeCl_3$

a) ($C_6H_5BNCH_3NCH_3$) $_2 \cdot 2 FeCl_3$ (**6**): Zu 482 mg (1.65 mMol) ($C_6H_5BNCH_3NCH_3$) $_2$ (**1c**) in 20 ccm Äther wurden unter Rühren 28.9 ccm einer 0.23 *m* äther. $FeCl_3$ -Lösung getropft. Aus der sich violettrot färbenden Lösung fällt ein purpurroter, kristalliner Niederschlag. Man rührt $\frac{1}{4}$ Stde., frittet ab und wäscht mit Äther nach. Ausb. 980 mg (96.4%), Zers.-P. $128-132^\circ$. Es konnte kein Lösungsmittel gefunden werden, das die Verbindung ohne Zersetzung löst.

$C_{16}H_{22}B_2N_4 \cdot 2 FeCl_3$ (617.0) Ber. C 31.18 H 3.60 B 3.51 Cl 34.51 Fe 18.12 N 9.09
Gef. C 30.77 H 3.83 B 3.36 Cl 34.46 Fe 18.02 N 9.08

b) $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3\text{NCH}_3)_2 \cdot 2 \text{FeCl}_3$ (7): Wie oben bringt man 711.6 mg (4.24 mMol) $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3\text{NCH}_3)_2$ (**1d**) mit 8.48 mMol FeCl_3 in insgesamt 41 ccm Äther zur Reaktion. Das ockerfarbene Addukt fällt nur dann frei von rotbraunen Schmieran, wenn das Molverhältnis **1d** : $\text{FeCl}_3 = 1 : 1.9$ nicht überschritten wird. Ausb. 50–70%, je nach Geschwindigkeit der Zugabe von FeCl_3 -Lösung und der Konzentration. Die Ideal-Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3\text{NCH}_3)_2 \cdot 2 \text{FeCl}_3$ wird nie ganz erreicht. Es wurde kein definierter Schmp. beobachtet.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_4 \cdot 2 \text{FeCl}_3$ (492.8) Ber. C 14.64 H 3.69 B 4.39 Cl 43.21 Fe 22.69 N 11.38
Gef. C 16.24 H 4.36 B 4.63 Cl 41.90 Fe 22.15 N 12.05

Diese Analysenwerte sprechen für einen 11proz. Gehalt an $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3\text{NCH}_3)_2 \cdot \text{FeCl}_3$ im Produkt.

1,2-Dimethyl-4-cyclohexyl-3,5-diphenyl-perhydro-1.2.4.3.5-triazadiborol (**8**): Ein Gemisch von 5.1 g $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNCH}_3\text{NCH}_3)_2$ (**1c**) und 1.7 g Cyclohexylamin (je 17.5 mMol) wird 25 Min. auf 90–95° erhitzt und das über dem Kühler entweichende Dimethylhydrazin bei –70° kondensiert. Danach hält man 140 Min. bei 90–95° und vermindert langsam den Druck auf 50 Torr. Beim Abkühlen erstarrt der nichtflüchtige Rückstand. Umlösen aus Petroläther liefert 2.9 g (50%) **8** vom Schmp. 98–102°. Im Kondensat fanden sich 818.8 mg (77.9%) $\text{CH}_3\text{HN}-\text{NHCH}_3$, die als $\text{CH}_3\text{HN}-\text{NHCH}_3 \cdot 2 \text{HCl}$, Schmp. 165–167°, charakterisiert wurden.

8: $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{B}_2\text{N}_3$ (331.1) Ber. C 72.56 H 8.22 B 6.53 N 12.69
Gef. C 72.51 H 8.25 B 6.50 N 12.55
Mol.-Gew. 333 (kryoskop. in Benzol)

Pyrolyse von $(\text{HBNHNNH})_x$ im Vakuum: 177.8 mg (2.12 mMol) $(\text{HBNHNNH})_x$ werden i. Hochvak. 3 Stdn. bis auf 250° erhitzt. Ab 110° entsteht aus der beigefarbenen Substanz ohne Schmelzen ein nichtkondensierbares Gas. Bei etwa 220° kommt die Gasentwicklung zum Stillstand. Der feste Pyrolyserückstand ist grau. Das entstandene Gas wird mit der Töppler-Pumpe gesammelt: 47.2 cm³ = 2.105 mMol N₂; Mol.-Gew. (gasanalytisch) 27.3.

Der graue Pyrolyserückstand, 1,2-Diboryl-hydrazin (**9**), der gemäß IR-Spektrum mit einem nach Goubeau und Rickert⁹⁾ dargestellten Präparat identisch ist, läßt sich ohne Zersetzung nicht umkristallisieren. Zur Bestimmung des Hydridwasserstoffgehalts (H_{akt}) wird im geschlossenen Rohr 15 Stdn. mit methanol. HCl-Lösung aufgeschlossen.

$(\text{H}_8\text{B}_2\text{N}_2)_x$ ($x \cdot 55.7$) Ber. H_{akt} 7.24 B 38.83 N 50.31
Gef. H_{akt} 8.47 B 35.30 N 49.8

[580/68]