

Gerd Abeler, Horst Bayrhuber und Heinrich Nöth¹⁾

Beiträge zur Chemie des Bors, XLVII²⁾

Zur Alkylierung von Tris(dimethylamino)-boran

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 20. Dezember 1968)

Die Alkylierung von Tris(dimethylamino)-boran durch Metallalkyle erfordert drastischere Bedingungen als die Alkylierung der Borhalogenide. Das Alkylierungspotential gegenüber $B[N(CH_3)_2]_3$ steigt in der Reihe $SnR_4 \ll CdR_2 < ZnR_2 \sim BR_3 < AlR_3$ ($R = CH_3, C_2H_5$). Die Reaktionen führen über $RB[N(CH_3)_2]_2$ zu $R_2BN(CH_3)_2$; in den aus MR_n und $B[N(CH_3)_2]_3$ sich bildenden Gleichgewichtsgemischen ist $R_2BN(CH_3)_2$ das bevorzugte Reaktionsprodukt. Für einige spezielle Fälle werden die Gleichgewichtskonstanten für 122° angegeben.

Substitutionsreaktionen an Boranderivaten BX_3 verlaufen überwiegend nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus; als Grenzfall ist ein Vierzentrenmechanismus eingeschlossen. Qualitative Untersuchungen über relative Geschwindigkeiten bei derartigen Reaktionen liefern eine Reaktivitätsordnung $X = Cl > F; SR > OR > NR_2 > R^{3,4)}$. Diese Reihenfolge ist nicht absolut, je nach Reaktionspartner ergeben sich Verschiebungen.

Die Umsetzung von BCl_3 oder BBr_3 mit SnR_4 kann schrittweise geführt werden. Dies legt eine Abnahme der Reaktivität der Borhalogenide in der Reihe BX_3, RBX_2, R_2BX bei dieser Alkylierung nahe⁵⁾. Wenn Boralkyle als Alkylierungsmittel für Borhalogenide dienen, dann wird der Austausch der Substituenten durch B—H-Bindungen enthaltende Substanzen katalysiert⁶⁾. Die unkatalysierte Alkylierung von Borhalogeniden mit Boralkylen führt zur Einstellung von Gleichgewichten; für die Systeme $B(C_2H_5)_3/BCl_3$, $B(C_4H_9)_3/BCl_3$ und $B(C_4H_9)_3/BF_3$ wurden die Gleichge-

¹⁾ Autor, an den Anfragen zu richten sind.

²⁾ XLVI. Mittel.: H. Nöth und W. Regnet, Chem. Ber. **102**, 2241 (1969), vorstehend.

³⁾ M. F. Lappert und M. K. Majumdar, J. organomet. Chem. **6**, 316 (1966).

⁴⁾ M. F. Lappert, „Boron-Carbon Compounds“ in „The Chemistry of Boron and its Compounds“, Herausgeber E. L. Muetterties, S. 532ff., J. Wiley and Sons, New York 1967.

⁵⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. organomet. Chem. **11**, 399 (1968).

⁶⁾ R. Köster, Angew. Chem. **73**, 66 (1961); R. Köster und G. Benedikt, Angew. Chem. **75**, 346 (1963).

wichtsgemische bei 200° ermittelt⁷⁾. Austauschreaktionen zwischen Organylboranen und Aminoboranen sind beschrieben für das System $B(C_6H_5)_3/B[N(CH_3)_2]_3$ ⁸⁾ sowie für $B(n-C_5H_{11})_3/B[N(C_2H_5)_2]_3$ ⁹⁾.

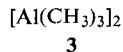
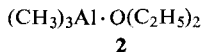
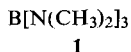
In der vorliegenden Arbeit wird über die Alkylierung von Tris(dimethylamino)-boran berichtet. Diese Untersuchungen dienten als Modell für die direkte Alkylierung von 4,5-Bis(dimethylamino)-1.3.2.4.5-diazatriborol zu 4,5-Dialkyl-1.3.2.4.5-diazatriborolen¹⁰⁾, wurden später jedoch zur Ermittlung der Gleichgewichte in den Systemen $B[N(CH_3)_2]_3/BR_3$ bzw. MR_n ausgedehnt.

Reaktivität von Metallalkylen gegenüber $B[N(CH_3)_2]_3$

Die Austauschreaktionen zwischen BR_3 und $B(NR'_2)_3$ ⁹⁾ sowie zwischen $B(C_3H_7)_3$ und $B_2[N(CH_3)_2]_4$ ¹¹⁾ — hierbei entsteht $(C_3H_7)_2B_2[N(CH_3)_2]_2$ — bilden Grenzfälle der Alkylierung von Aminoboranen durch Metallalkyle. Metallamide aminieren Boralkyle jedoch z. T. überraschend leicht: $B(C_4H_9)_3$ und $B(C_6H_5)_3$ setzen sich mit $R_3SnN(CH_3)_2$ zu $R'_2BN(CH_3)_2$ um¹²⁾, während $Al[N(CH_3)_2]_3$ Trialkylborane zu $R_2BN(CH_3)_2$ und $RB[N(CH_3)_2]_2$ aminiert¹³⁾.

Falls umgekehrt SnR_4 und AlR_3 in der Lage sind, Tris(dimethylamino)-boran zu alkylieren, dann ist ein Gleichgewicht zwischen allen beteiligten Komponenten und Zwischenstufen, also zwischen $MR_{n-m}(NR'_2)_m$ und $BR_{3-m}(NR'_2)_m$ wahrscheinlich. Die Lage des Gleichgewichts führt dann zu Informationen über die thermodynamische Stabilität von Einzelgliedern.

Tris(dimethylamino)-boran (**1**) wird, wie wir fanden, im Vergleich zu Borhalogeniden und Boralkoxiden relativ schwer alkyliert. Dies bestätigt die Stellung der R_2N -Gruppe in der oben genannten Reaktivitätsreihe der Boranderivate. SnR_4 ($R = CH_3, C_2H_5, C_4H_9$) setzt sich bei 180° selbst in 4 Tagen nicht um, entsprechend einem um den Faktor $\sim 10^8$ langsameren Reaktionsverlauf im Vergleich zu den Borhalogeniden⁵⁾. Auch Cadmiumdialkyle eignen sich zur Alkylierung von $B[N(CH_3)_2]_3$ (**1**) nicht. In 72 Std. bei 100° werden nur $\sim 10\%$ **1** mit $Cd(CH_3)_2$ zu $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$ und $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ umgesetzt. Mit steigender Reaktionstemperatur gewinnt die thermische Zersetzung der Cadmiumdialkyle gegenüber der Alkylierung von Tris(dimethylamino)-boran an Bedeutung.



Ungleich reaktiver als die Cadmiumalkyle sind die Zinkdialkyle. Bereits bei 60° wird **1** langsam alkyliert. Bei 100° stellt sich das Alkylierungsgleichgewicht in etwa

7) V. W. Buls, O. L. Davies und R. I. Thomas, J. Amer. chem. Soc. **79**, 337 (1957). Die Zusammensetzung der Gemische wurde durch destillative Aufarbeitung ermittelt. Wertet man die Versuchsergebnisse z. B. für $B(C_4H_9)_3/BCl_3$ aus, so erhält man Gleichgewichtskonstanten, die um etwa 3 Zehnerpotenzen streuen. Dies deuten wir durch eine Verschiebung der Gleichgewichtszusammensetzung während der Destillation.

8) H. K. Hofmeister und J. R. van Wazer, J. inorg. nuclear Chem. **26** 1209 (1964).

9) K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson und H. Jenne, Chem. Ber. **96**, 2653 (1963).

10) H. Nöth und G. Abeler, Chem. Ber. **101**, 969 (1968).

11) W. Meister, Dissertat., Univ. München 1963.

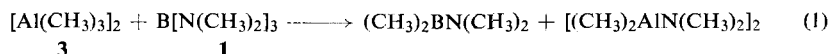
12) T. A. George und M. F. Lappert, Chem. Commun. **1966**, 463.

13) J. K. Ruff, J. org. Chemistry **27**, 1020 (1962).

80 Stdn. ein. Das gesamte Zink geht dabei nahezu als ein 1:1-Gemisch von $\text{RZnN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Zn}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ in den Niederschlag; die flüssige Zn-freie Phase enthält bei der Umsetzung von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ mit **1** (vgl. Tab. 1) neben **1**, $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ noch sehr wenig $\text{B}(\text{CH}_3)_3$. Im Gegensatz dazu besteht die bei der Alkylierung mit $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ resultierende Flüssigkeit neben **1** vor allem aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, während $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nur in Anteilen von <1 Mol-% auftreten. Dies belegt einen beträchtlichen Unterschied zwischen der Methylierung und Äthylierung von **1** mit Zinkorganen, der wohl im wesentlichen auf den größeren Raumbedarf der Äthylgruppe zurückzuführen ist.

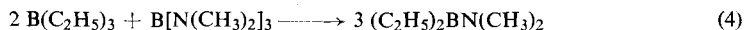
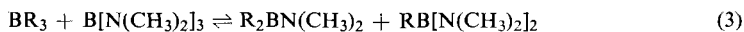
Trimethylaluminium-diäthyläther (**2**) methyliert **1** weniger rasch als Dimethylzink. Bei 25° erfolgt in 3 Tagen keine Umsetzung, bei 50° lassen sich nach mehreren Tagen nur geringe Mengen $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ nachweisen. Erst bei 150° erzielt man mit einem 1:1-Gemisch in 50 Stdn. einen 35proz. Umsatz zu $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, ohne daß $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ oder $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ gaschromatographisch nachweisbar sind.

Die Methylierung von **1** mit dem im Vergleich zu $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**2**) stärker Lewis-aciden $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**3**) läuft bereits bei 20° an; bei 100° stellt sich das Methylierungsgleichgewicht in 3–5 Stdn. ein. Die Hauptreaktion wird, wie bei der Reaktion mit **2**, durch Gleichung (1) wiedergegeben. $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ bilden sich nur in untergeordnetem Maße (vgl. Tab. 1). Dieses Ergebnis korreliert gut mit der



durch Gleichung (2) beschriebenen Aminierung von Trialkylboranen¹³). Die Methylierung von **1** mit **3** unterscheidet sich von jener mit $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ insofern, als bei letzterer auch vergleichbar große Anteile an $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ entstehen. Der Unterschied zwischen den beiden Systemen besteht darin, daß das gebildete $[(\text{CH}_3)_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$ in den Dimethylamino-methyl-boranol löslich ist im Gegensatz zu den Methylzinkdimethylamiden. Dies kann als Grund für die bevorzugte Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ angesehen werden.

In völlig homogener Phase verläuft die Komproportionierung von Trialkylboranen mit Aminoborane. Die Umsetzung von $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ mit **1** beginnt oberhalb von 60° mit merklicher Geschwindigkeit einzusetzen. In den bis auf 120° erhitzten Mischungen kann IR-spektroskopisch keine BH-Gruppe nachgewiesen werden. Folglich liegen



wahrscheinlich unkatalysierte Reaktionen nach (3) vor. Setzt man die Komponenten gemäß (4) ein, so erhält man bei 120° und in 10 Stdn. praktisch quantitativ Dimethylamino-diäthylboran.

Der Anteil an $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ in den Gleichgewichtsgemischen ist, ähnlich wie bei den Äthylierungen mit $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, stets sehr klein, auch wenn ein **1**-Überschuß vorliegt. Dies ist insofern überraschend, als sich durch Dimethylaminolyse von $\text{C}_2\text{H}_5\text{BCl}_2$ hergestelltes $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ bei 50stdg. Erhitzen auf 150° nicht zersetzt. Die Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder **1** leitet jedoch die bevorzugte Bildung von

$(C_2H_5)_2BN(CH_3)_2$ ein. Daraus folgt, daß reines $C_2H_5B[N(CH_3)_2]_2$ augenscheinlich nur kinetisch stabil ist, zumindest im untersuchten Temperaturbereich von 100–200°, während $(C_2H_5)_2BN(CH_3)_2$ als thermodynamisch stabilstes Glied in der Reihe $(C_2H_5)_{3-n}B[N(CH_3)_2]_n$ zu gelten hat. Also schließt sich das System $B(C_2H_5)_3/B[N(CH_3)_2]_3$ dem System $B(C_6H_5)_3/B[N(CH_3)_2]_3$ ⁸⁾ und $B(n-C_5H_{11})_3/B[N(C_2H_5)_2]_3$ ⁹⁾ an.

Nimmt man als Maß für das Alkylierungspotential der untersuchten Metallalkyle die Temperatur, bei der die Alkylierung von **1** nach einigen Tagen beobachtbar wird, dann folgt als Reaktivitätsreihe $AlR_3 \gg BR_3 \sim ZnR_2 > AlR_3 \cdot O(C_2H_5)_2 > CdR_2 \gg SnR_4$ ($R = CH_3$).

Die Austauschgleichgewichte

Der Substituentenaustausch ist in den letzten Jahren bei zahlreichen metallorganischen Systemen eingehend untersucht worden^{14,15)}. Als Meßsonde diente vor allem die Kernresonanzspektroskopie. *Hofmeister* und *van Wazer*⁸⁾ zeigten bei Austauschgleichgewichten im System $B(C_6H_5)_3/B[N(CH_3)_2]_3$ bzw. $B(C_6H_5)_3/B(OCH_3)_3$, daß die Protonenresonanzspektroskopie zu verlässlicheren Daten führt als die ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie. In den hier untersuchten Systemen hat sich jedoch die ¹¹B-Kernresonanz besser als die Protonenresonanz bewährt; die Signale für die einzelnen Glieder $R_{3-n}B[N(CH_3)_2]_n$ überlappen nicht und sind wegen der Abwesenheit von Phenylgruppen relativ scharf. Da durch geeignete Wahl der Meßbedingungen — wobei vor allem eine magnetische Übersättigung zu vermeiden ist — Proportionalität zwischen der Signalfäche und der Konzentration der Borverbindungen besteht, eignet sich die ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie zur Analyse der Aminoboran-Gemische. Als zweite, unabhängige und günstigere (genauere Erfassung vor allem sehr kleiner Mengen) Bestimmungsmethode diente die gaschromatographische Analyse der Mischungen. Bei beiden Verfahren ändert sich die Zusammensetzung der Gemische während der Meßzeit nicht.

In der Tab. 1 sind die Ergebnisse einiger Meßreihen aufgeführt. Die Analyse erfolgte nach Gleichgewichtseinstellung. Der einfachste Fall liegt in dem homogenen Gleichgewicht zwischen $B(C_2H_5)_3$ und **1** vor. Ganz allgemein gilt bei einer Reaktion zwischen MR_x und MR'_x , daß $x-1$ neue Verbindungen, in unserem Fall ($x = 3$) $RB[N(CH_3)_2]_2$ und $R_2BN(CH_3)_2$, zu erwarten sind.

In Analogie zu den beiden aufgeführten Gleichgewichtsreaktionen (3) und (4) gilt unter Berücksichtigung der Verbindung $C_2H_5B[N(CH_3)_2]_2$:

$$K_1 = [R_2BNR'_2]^2[BR_3]^{-1}[RB(NR'_2)]^{-1} \quad (5)$$

$$K_2 = [RB(NR'_2)_2]^2[B(NR'_2)_3]^{-1}[R_2BNR'_2]^{-1} \quad (6)$$

$$K_3 = [RB(NR'_2)_2]^3[B(NR'_2)_3]^{-2}[BR_3]^{-1} \quad (7)$$

$$K_4 = [R_2BNR'_2]^3[BR_3]^{-2}[B(NR'_2)_3]^{-1} \quad (8)$$

$$R = C_2H_5 \text{ und } R' = CH_3$$

¹⁴⁾ Eine Zusammenfassung geben *J. C. Lockhart*, Chem. Reviews **65**, 131 (1965), sowie *K. Moedritzer*¹⁵⁾.

¹⁵⁾ *K. Moedritzer*, Advances organomet. Chem. **6**, 171 (1968); Organometal Chem. Reviews **1**, 179 (1966).

Tab. 1. Zusammensetzung der Reaktionsmischungen und der flüchtigen Reaktionsprodukte

Versuchs-temp.	Meßmethode	Ausgangsmischung (Mol-%)		Flüchtige Reaktionsprodukte (Mol-%)			
		B(NR' ₂) ₃ ^{a)}	ZnR' ₂	BR' ₃ ^{b)}	R' ₂ BNR' ₂	R'B(NR' ₂) ₂	B(NR' ₂) ₃
122°	GC ^{c)}	25.6	74.4	<0.1	63	27	10
122°	NMR	25.6	74.4	<1	60	30	9
122°	GC	53.2	46.8	<0.1	45	32	23
122°	NMR	53.2	46.8	<1	40	33	26
122°	GC	67.2	32.8	<0.1	18	31	51
		B(NR' ₂) ₃	ZnR ₂	BR ₃	R ₂ BNR' ₂	RB(NR' ₂) ₂	B(NR' ₂) ₃
122°	GC	33.0	67.0	<0.1	<99	<0.5	<0.5
122°	GC	68.8	31.2	<0.1	33	<0.5	67
122°	NMR	68.8	31.2	<1	31	<1	69
		B(NR' ₂) ₃	AlR' ₃	BR' ₃	R' ₂ BNR' ₂	R'B(NR' ₂) ₂	B(NR' ₂) ₃
122°	GC ^{d)}	33.5	66.5	<0.1	96	<0.5	4
180°	GC	33.5	66.5	<0.1	77	4	18
122°	GC	51.5	48.5	<0.1	33	4	63
122°	NMR	51.5	48.5	<1	32	<1	68
180°	GC	51.5	48.5	<0.1	39	8	54
180°	NMR	51.5	48.5	<1	39	<1	61
122°	GC	67.2	32.8	<0.1	14	<0.5	86
122°	NMR	67.2	32.8	<1	13	<1	87
180°	GC	67.2	32.8	<0.1	20	5	75
		B(NR' ₂) ₃	BR ₃	BR ₃	R ₂ BNR' ₂	RB(NR' ₂) ₂	B(NR' ₂) ₃
122°	GC	67.4	32.6	<0.5	41	<0.5	59
122°	NMR	67.4	32.6	<1	40	<1	60
180°	GC	67.4	32.6	<0.5	35	<0.5	65
122°	GC	52.0	48.0	0.5	61	<0.5	39
122°	NMR	52.0	48.0	<1	60	<1	40
180°	GC	52.0	48.0	<0.5	62	<0.5	38
122°	GC	32.6	67.4	0.8	99	0.5	0.6
122°	NMR	32.6	67.4	<1	99	<1	<1

a) R' = CH₃, R = C₂H₅.

b) Diese Werte entsprechen den oberen Nachweisgrenzen der betreffenden Meßmethode. Sie dienen zur Abschätzung der Gleichgewichtskonstanten.

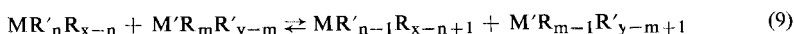
c) GC = Gaschromatographie, NMR = Kernresonanzspektroskopie.

d) Im Gaschromatogramm dieser Umsetzung wurden noch 10–15% nicht identifizierte, schwer flüchtige, borfreie Substanzen angezeigt, die bei dieser Berechnung nicht berücksichtigt wurden.

Mit $K_4 = K_1^2 \cdot K_2$ und $K_3 = K_1 K_2^2$ folgt, daß die Kenntnis zweier Gleichgewichtskonstanten genügt, um die beiden anderen berechnen zu können. Aus den von Moedritzer¹⁵⁾ näher diskutierten Ableitungen zur Interpretation von Austauschgleichgewichten bei statistischer und nichtstatistischer Verteilung resultiert für den statistischen Fall obiger Gleichgewichte $K_1 = K_2 = 3$ und $K_3 = K_4 = 27$. Die Auswertung der Daten von Tab. 1 lehrt, daß die Komproportionierung von B(C₂H₅)₃ und I weit vom statistischen Fall abweicht und durch die überwiegende Bildung von (C₂H₅)₂BN(CH₃)₂ gekennzeichnet ist. Wegen der relativ großen Fehlerbreite bei der quantitativen Erfassung geringer Mengen von B(C₂H₅)₃ und (C₂H₅)₂BN(CH₃)₂ sind für die aus den Molenbrüchen berechneten Gleichgewichtskonstanten $K_1 - K_4$ nur untere Grenzwerte anzugeben. Es folgt $K_1^{122^\circ} \geq 7 \cdot 10^4$ und $K_2^{122^\circ} \geq 2 \cdot 10^4$. Hieraus resultiert $K_3 \geq 2.8 \cdot 10^{13}$ und $K_4 \geq 9.8 \cdot 10^{13}$.

Stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Spezies MR_x und M'R_y ein, dann sind $x + y + 2$ Verbindungen am Gleichgewicht beteiligt, im Fall von ZnR₂ ($x = 2$) und

$B(NR'_2)_3$ ($y = 3$) also insgesamt 7 Verbindungen. Die allgemeine Gleichung (9) zeigt, daß der Gesamtgleichgewichtsausdruck recht umfangreich wird. Dieses komplizierte Gleichgewicht läßt sich in eine Reihe von Teilgleichgewichten aufschlüsseln; unter diesen befinden sich die unter (5)–(8) genannten. Die Unlöslichkeit der Zinkamide



$ZnR(NR'_2)$ und $Zn(NR'_2)_2$ in den Aminoboranen führt die Behandlung des Gleichgewichts der Reaktionsprodukte zwischen $Zn(CH_3)_2$ und $B[N(CH_3)_2]_3$ auf das Gleichgewicht zwischen $B(CH_3)_3$ und $B(NR'_2)_3$ zurück. Aus den Werten der Tab. 1 ergibt sich für 122° $K_1 \geq 3 \cdot 10^2$ und $K_2 = 1.0$ (Standardabweichung 0.1) und damit $K_3 \geq 3 \cdot 10^2$ und $K_4 \geq 9 \cdot 10^4$. Diese Werte geben die Ergebnisse zahlreicher Versuche richtig wieder. Ob sie auf das System $Al(CH_3)_3/B[N(CH_3)_2]_3$ übertragbar sind, in dem offensichtlich andere Verhältnisse vorliegen, kann noch nicht entschieden werden, da bei der Untersuchung der Methylierung von $B[N(CH_3)_2]_3$ mit $Al(CH_3)_3$ nur die Borverbindungen quantitativ bestimmt wurden, nicht jedoch die Anteile an gelösten Aluminiumverbindungen.

Zur Stabilität von Dimethylamino-dialkyl-boranen

Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse weisen die Verbindungen $R_2BN(CH_3)_2$ ($R = CH_3, C_2H_5$) als die stabilsten in der Reihe der Dimethylamino-alkyl-borane aus. Dies entspricht den Verhältnissen in der Reihe der Dimethylaminoborchloride, in der $Cl_2BN(CH_3)_2$ im Vergleich zu $ClB[N(CH_3)_2]_2$ um 2.6 kcal/Mol sowie gegenüber einem 2:1-Gemisch von BCl_3 und $B[N(CH_3)_2]_3$ um 12 kcal/Mol stabiler ist¹⁶⁾. Ähnliches gilt für die Dimethylamino-phenyl-borane, denn $(C_6H_5)_2BN(CH_3)_2$ ist verglichen mit $C_6H_5B[N(CH_3)_2]_2$ um 4.3 kcal energieärmer⁸⁾. Die Hauptursache für die größere Stabilität der Monoaminoborane ist in einer Zunahme der B–N-Bindungsstärke zu sehen, die im wesentlichen auf einem Anwachsen der π -Bindungsenergie beruht. Prinzipiell gleiches gilt sicher auch in der Reihe der Dimethylamino-alkyl-borane, da die Kraftkonstanten für die BN-Bindung von 5.5 mdyn/Å für $B(NR_2)_3$ ¹⁷⁾ auf ~ 7 mdyn/Å für $R_2BNR'_2$ ^{18–20)} anwachsen.

Während jedoch bei der Alkylierung von **1** mit $Zn(CH_3)_2$ noch ein beträchtlicher Anteil an $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$ neben $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ anfällt, erhält man, wie erwähnt, bei der Umsetzung mit $Zn(C_2H_5)_2$ bzw. $B(C_2H_5)_3$ nahezu ausschließlich $(C_2H_5)_2BN(CH_3)_2$. Dieser Unterschied dürfte vor allem auf sterische Einflüsse zurückzuführen sein, die wir wie folgt erklären.

In der Reihe $B[N(CH_3)_2]_3$, $RB[N(CH_3)_2]_2$, $R_2BN(CH_3)_2$ nimmt die Torsion der NC_2 -Gruppe gegenüber der $R_{3-n}BN$ -Ebene von $\sim 30^\circ$ in $B[N(CH_3)_2]_3$ ¹⁷⁾ auf 0° in $R_2BN(CH_3)_2$ ab und erlaubt damit in $R_2BN(CH_3)_2$ optimale Überlappung der p_z -Orbitale des Bor- und Stickstoffatoms. Die Torsion der Dimethylaminogruppe in **1** wird durch die Überschneidung der Wirkungssphären der Methylgruppen verursacht, die einer planaren Einstellung der NC_2 - zu der BN_3 -Ebene und damit einer maximalen

¹⁶⁾ H. A. Skinner und N. B. Smith, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2324.

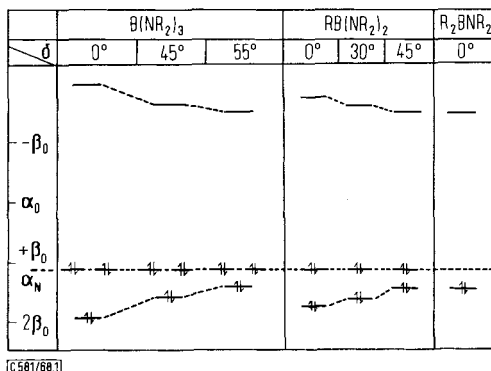
¹⁷⁾ H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 285 (1956).

¹⁸⁾ J. Goubeau, Angew. Chem. **73**, 305 (1961).

¹⁹⁾ J. Goubeau, Advances Chem. Ser. **42**, 87 (1964).

²⁰⁾ H. J. Becher und H. T. Baechle, Advances Chem. Ser. **42**, 71 (1964).

π -Bindung entgegenwirkt¹⁷⁾. In der Verbindung $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ fällt der Torsionswinkel bereits nahezu auf 0° , wenngleich die Lebensdauer dieses Zustandes nach Ausweis der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gering ist und das Einfrieren der Rotation um die B-N -Achsen erst unter -55° erfolgt²¹⁾. Für $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ist wegen der größeren Raumerfüllung der Äthylgruppe keine planare Einstellung der C_2N -Ebenen zur CBN_2 -Ebene zu erwarten. Damit sinkt die π -Bindungsenergie gegenüber der maximal erreichbaren weiter ab und macht diese Verbindung gegenüber $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, wo günstigere π -Überlappung erreicht wird, instabil. Folglich sollte die Energiedifferenz zwischen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ größer als zwischen $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ sein.



MO-Schema einiger Aminoborane; Abhängigkeit der π -Bindungsenergie vom Torsionswinkel δ

Eine Abschätzung der energetischen Verhältnisse kann man mit dem LCAO-MO-Verfahren treffen. Unter der Annahme konstanter σ -Bindungsenergien ergeben sich für die Verbindungen $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{RB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $\text{R}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ gleiche π -Bindungsenergien für das niedrigste besetzte MO bei folgenden Verdrillungswinkeln δ der C_2N -Gruppe gegen das Gerüst $\text{C}_{3-n}\text{BN}_n$ ²²⁾: 55° , 45° und 0° (vgl. Abbild.). Da der Verdrillungswinkel von **1** 30° beträgt und für $\text{RB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ sicher nicht höher liegt, ist aufgrund obiger MO-Betrachtung die Reihenfolge der Stabilität $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3 > \text{RB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 > \text{R}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$. Mit steigender Temperatur werden die Rotationsbarrieren leichter überwunden, und zwar umso leichter, je geringer die Bindungsordnung ist. Diese ist für **1** am geringsten. Gemäß den Verteilungen der Aminoborane in den Gleichgewichtsmischungen folgt für $100-200^\circ$ die Stabilitätsreihe $\text{R}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2 > \text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 > \text{RB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$. Diese Umkehrung steht im Einklang mit obiger MO-Rechnung.

²¹⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. organomet. Chem. **12**, 23 (1968).

²²⁾ Dabei wird vorausgesetzt, daß die Molekülorbitale mit $E = \alpha_N$ gemäß den Untersuchungen von J. Baldwin, M. F. Lappert, J. Pedley, P. Riley und R. Sedgwick, Inorg. nuclear Chem. Letters **1**, 57 (1965), als nichtbindend betrachtet werden. Ihre Energie bleibt vom Torsionswinkel unabhängig im Gegensatz zum bindenden Molekülorbital. Alle bindenden und nichtbindenden MO's sind besetzt.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* förderte diese Arbeit durch Bereitstellung des Gaschromatographen, der *Verband der Chemischen Industrie* und die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG* durch wertvolle Unterstützung. Ihnen danken wir ebenso wie Herrn Dr. H. Bestian, Farbwerke Hoechst AG, für die freundliche Überlassung von Trimethylaluminium sowie Herrn cand. chem. K. Margiolis, Herrn cand. chem. H. Klingelhöfer und Herrn F. Geyer für die Mithilfe bei den Experimenten und der Messung der ^{11}B -Kernresonanzspektren.

Beschreibung der Versuche²³⁾

Zur Analyse der Reaktionsprodukte stand ein Beckman-Gaschromatograph GC4 mit Leitfähigkeitsdetektor, für die Aufnahme der ^{11}B -Kernresonanzspektren ein Spektrometer der Varian Associates, HA-100 mit ^{11}B -Meßkopf (32.1 MHz) zur Verfügung.

Die *Darstellung der Ausgangsverbindungen* erfolgte nach bekannten Verfahren: $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (**1**)²⁴⁾, Triäthylboran²⁵⁾, Dimethylzink²⁶⁾, Diäthylzink²⁶⁾, Dimethyl-²⁷⁾ und Diäthylcadmium²⁸⁾, Trimethylaluminiumdiäthyläther (**2**)²⁹⁾. $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ resultierten bei der Umsetzung von $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ mit 2 Moläquiv. ZnR_2 nach 70stdg. Erhitzen in Bombenrohren auf 120° und nachfolgender Fraktionierung über eine 30-cm-Drehbandkolonne. Alle Produkte wurden protonenresonanzspektroskopisch auf Reinheit geprüft.

Die *Durchführung der Versuche* erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit. Die Reaktionsmischungen wurden wie folgt hergestellt: In einer Hochvak.-Apparatur wurde auf eine abgewogene Menge *Tris(dimethylamino)-boran* (**1**) das *Metallalkyl* aufkondensiert und seine Masse durch Rückwägen der Vorratsfalle festgestellt. Nach vollständigem Durchmischen der Komponenten wurden Anteile von jeweils 1 ccm in mehrere kleine Bombenrohre (Länge 10 cm, Durchmesser 0.8 cm) gefüllt und die abgeschmolzenen Röhrrchen vollständig in ein Ölbad konstanter Temperatur eingetaucht. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die Röhrrchen dem Bad entnommen, sofort auf -30° abgeschreckt und bis zur Messung über Trockeneis aufbewahrt.

Entstandener Niederschlag wurde vor dem Öffnen der Röhrrchen abzentrifugiert. Der untere, die Probe enthaltende Teil des Röhrrchens wurde abgesprengt und mit einem Gummischluß versehen, durch den mit der GC-Injektionsspritze Anteile der klaren, überstehenden Flüssigkeit zur Messung abgenommen wurden.

Gaschromatographie: Trägergas gereinigtes Helium, Säule 2.5 m \times 3 mm Apiezon L auf Chromosorb W, quantitative Auswertung durch Auswägen der Signalfächen. Zur Kontrolle dienten ^{11}B -NMR-Messungen, welche die gaschromatographisch erzielten Ergebnisse bestätigten. In quantitativer Hinsicht weichen die Ergebnisse der NMR-Messungen von den genaueren gaschromatographisch ermittelten Werten etwas ab. Werte unter 5 Mol-% konnten nur abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

²³⁾ Ein Teil der hier beschriebenen Untersuchungen wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt.

²⁴⁾ E. Wiberg und K. Schuster, *Z. anorg. allg. Chem.* **213**, 77 (1933).

²⁵⁾ J. R. Johnson, H. R. Snyder und M. G. van Campen, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 118 (1938).

²⁶⁾ R. R. Renshaw und C. E. Greenlaw, *J. Amer. chem. Soc.* **42**, 1414 (1920).

²⁷⁾ C. R. Noller, *Org. Syntheses*, Col., Vol. **2**, 184.

²⁸⁾ E. Krause, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **50**, 1813 (1917).

²⁹⁾ E. Krause und B. Wendt, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **56**, 466 (1923).

Tab. 2 gibt die unter den gegebenen Bedingungen erhaltenen relativen Retentionszeiten $R_{t(\text{rel})}$, bezogen auf Tris(dimethylamino)-boran, und die zur quantitativen Auswertung verwendeten spezifischen Korrekturfaktoren, bezogen auf Benzol, wieder. Eingehende Informationen über das Auswerteverfahren sind unter l. c.³⁰⁾ zu finden.

Tab. 2. Relative Retentionszeiten $R_{t(\text{rel})}$ einiger Organometallverbindungen bei 95° bzw. 110° und quantitative Faktoren f_{rel} , bezogen auf Benzol, zur Auswertung der Gaschromatogramme

Verbindung	$R_{t(\text{rel})}^*$		f_{rel}
	95°	110°	
$B[N(CH_3)_2]_3$	1.00	1.00	1.41
$CH_3B[N(CH_3)_2]_2$	0.53	—	1.37
$(CH_3)_2BN(CH_3)_2$	0.05	—	1.05
$(C_2H_5)_2BN(CH_3)_2$	—	0.49	1.01
$B(C_2H_5)_3$	—	0.24	1.07
$Zn(CH_3)_2$	0.03	—	—
$Zn(C_2H_5)_2$	0.43	—	—
$Sn(C_2H_5)_4$	—	2.19	—

* He, 1.2 l/Stde., 10–20 μ l, Apiezon L/Chromosorb W.

Zur Untersuchung der Niederschläge wurden die betreffenden Reaktionen mit größeren Mengen wiederholt. Die Umsetzung von $[Al(CH_3)_3]_2$ (3) mit **1** ergab einen farblosen Niederschlag, der sich aus Petroläther bei -30° umkristallisieren ließ. Seine Identifizierung als $[(CH_3)_2AlN(CH_3)_2]_2$ erfolgte durch Vergleich der NMR- und IR-Spektren sowie der Schmelzpunkte (gef. $137-139^\circ$, Lit.^{31,7)}: $138-142^\circ$).

Alkylierung von $B[N(CH_3)_2]_3$ (1) mit $Cd(CH_3)_2$

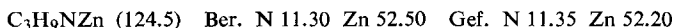
a) 1.598 g $Cd(CH_3)_2$ und 1.91 ccm **1** lagen nach 17stdg. Erhitzen auf 100° unverändert vor; nach 47 Stdn. hatte sich ein brauner, Cd-haltiger Niederschlag (wahrscheinlich Cd-Schwamm) abgeschieden. Die gaschromatographische Analyse der Flüssigkeit zeigte ein Verhältnis $B[N(CH_3)_2]_3 : CH_3B[N(CH_3)_2]_2 : (CH_3)_2BN(CH_3)_2$ von 1.00 : 0.03 : 0.07.

b) 70stdg. Erhitzen auf 100° von 1.853 g $Cd(CH_3)_2$ mit 2.22 ccm $B[N(CH_3)_2]_3$ (je 13.0 mMol) lieferte einen dunkelbraunen Niederschlag, jedoch keine gasförmigen Produkte. Die gaschromatographische Analyse des Flüchtigen ergab $B[N(CH_3)_2]_3 : CH_3B[N(CH_3)_2]_2 : (CH_3)_2BN(CH_3)_2 = 1.00 : 0.07 : 0.05$.

Alkylierung von $B[N(CH_3)_2]_3$ (1) mit $Zn(CH_3)_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$

a) 1.676 g (17.6 mMol) $Zn(CH_3)_2$ und 2.52 g (17.6 mMol) **1** wurden unter N_2 3 Tage gerührt. Da keine Reaktion stattfand, wurde langsam auf 60° erwärmt. Dabei bildete sich in 12 Stdn. langsam ein Niederschlag. Die erzielte Umsetzung lag noch unter 5%.

b) Eine Mischung von 4.094 g $Zn(CH_3)_2$ mit 6.138 g **1** (je 42.9 mMol) wurde in mehrere kleine Bombenrohre gefüllt und auf 100° erhitzt. Nach 17 Stdn. betrug das gaschromatographisch ermittelte Verhältnis $B[N(CH_3)_2]_3 : (CH_3)_2BN(CH_3)_2 = 1.00 : 0.24$, nach 70 bzw. 80stdg. Umsetzung 1 : 0.75. Der bei der Reaktion gebildete Festkörper erwies sich nach Waschen mit Pentan als borfreies Methylzinkdimethylamid:



30) H. Bayrhuber, Staatsexamensarbeit, Univ. München 1967.

31) P. Konrad, Dissertat., Univ. Marburg 1968.

c) Weitere Versuche, die der quantitativen Erfassung aller flüchtigen, borhaltigen Verbindungen nach Erreichen des Gleichgewichts dienten, wurden bei 122° durchgeführt (vgl. Tab. 1). Die dabei anfallenden unlöslichen Produkte waren, rein äußerlich gesehen, nicht einheitlich. Sie waren jedoch borfrei, schmolzen bis 250° nicht, verfärbten sich jedoch oberhalb dieser Temperatur. Mit Wasser versetzt, erfolgte Gasentwicklung; die vom Niederschlag befreiten Lösungen reagierten stark alkalisch. Die Gesamtzusammensetzung entsprach aufgrund des Zn- und N-Gehalts einem 1:1-Gemisch von $RZnN(CH_3)_2$ mit $Zn[N(CH_3)_2]_2$; $CH_3Zn_2[N(CH_3)_2]_3$: Ber. N 15.2, Zn 47.1, Gef. N 15.7, Zn 47.5; $C_2H_5Zn_2[N(CH_3)_2]_3$: Ber. N 14.4, Zn 44.8, Gef. N 13.2, Zn 39.8 (Zn : N = 2 : 3.12).

Methylierung von $B[N(CH_3)_2]_3$ (1) mit $Al(CH_3)_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (2)

a) 3.74 ccm (26.3 mMol) **1** wurden mit 3.83 g (26.3 mMol) **2** 3 Tage gerührt. Da gaschromatographisch kein Umsatz nachweisbar war, wurde auf 50° erhitzt. Nach 4 Tagen ließen sich geringe Mengen $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ nachweisen.

b) Je 7.6 mMol **1** und **2** wurden 50 Stdn. in Bombenrohren bei 150° umgesetzt. Die beim Abkühlen anfallenden Kristalle erwiesen sich als $[(CH_3)_2NAl(CH_3)_2]_2$: Ber. N 13.88, Gef. N 14.10, Schmp. 137—139° (Lit.³¹): 138—142°. Nach 17 stdg. Umsetzung betrug das Verhältnis $B[N(CH_3)_2]_3$: $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ 1.00 : 0.33, nach 50 Stdn. 1.00 : 0.55.

Dimethylamino-diäthyl-boran: 3.19 g (31.9 mMol) *Triäthylboran* und 2.30 g (16 mMol) *Tris(dimethylamino)-boran* wurden 5 Stdn. im Bombenrohr bei 150° gehalten. Es bildete sich nach Ausweis des Gaschromatogramms quantitativ *Dimethylamino-diäthylboran*.

[581/68]