

Peter I. Paetzold und Gert Maier¹⁾

Borazide, X²⁾

Aminoazidoborane und Alkoxyazidoborane

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München*)

(Eingegangen am 1. September 1969)

Die Bis(dialkylamino)azidoborane **1a** und **1b**, die Dialkylaminodiazidoborane **2a** und **2b**, Diäthylaminoazidophenylboran (**3**) und die Dialkoxyazidoborane **4a** und **4b** erhält man aus den entsprechenden Chlorboranen durch Azidierung mit LiN_3 bzw. (im Falle von **4a**) mit Bu_3SiN_3 . Die Monoazidoborane **1**, **3** und **4** zerfallen in kinetisch kontrollierbarer Weise mit nennenswerter Geschwindigkeit erst oberhalb 250° ; neben N_2 erhält man harzige Produkte, aus denen sich durch Verseifung die aus einer Umlagerungsreaktion hervorgegangenen Amine $\text{Ä}_2\text{NNH}_2$ (aus **1b**), PhNH_2 (aus **3**) bzw. CH_3ONH_2 (aus **4a**) freimachen lassen. Der thermische Zerfall der Diazidoborane **2a** und **2b** bei 210° liefert neben N_2 die salzartigen Azide $(\text{NH}_4)\text{N}_3$ bzw. $(\text{NÄ}_2\text{H}_2)\text{N}_3$. Der thermische Zerfall von **1a** in Cyclohexen führt unter Beteiligung des Lösungsmittels zum Diazadiboret-Derivat **6**. Tetraaminodiazidoborete **10a** und **10b** sind neben Trisaminoboranen die Hauptprodukte des photolytischen Zerfalls von **1a** und **1b**.

Boron Azides, X²⁾

Aminoazidoboranes and Alkoxyazidoboranes

The bis(dialkylamino)azidoboranes **1a** and **1b**, the dialkylaminodiazidoboranes **2a** and **2b**, diethylaminoazidophenylborane (**3**), and the dialkoxyazidoboranes **4a** and **4b** are formed from chloroboranes, chlorine being substituted by the N_3 -group with LiN_3 or Bu_3SiN_3 , respectively, as substitution agents. The monoazidoboranes **1**, **3**, and **4** are decomposed in a kinetically controlled manner at a noticeable rate only beyond 250°C ; hydrolysis of the polymeric material gives the amines Et_2NNH_2 (from **1b**), PhNH_2 (from **3**) and CH_3ONH_2 (from **4a**), respectively, indicating a rearrangement process during the thermolysis. The saltlike compounds $(\text{NH}_4)\text{N}_3$ and $(\text{Et}_2\text{NH}_2)\text{N}_3$, respectively, are the main products from the decomposition of the diazidoboranes **2a** and **2b** at 210° . The thermal decomposition of **1a** in cyclohexene yields under participation of the solvent the diazadiborete derivative **6**. From the photolytic decomposition of **1a** and **1b**, respectively, trisaminoboranes (as dismutation products) and the tetraaminodiazadiboretetes **10a** and **10b** (as rearrangement products) are isolated.

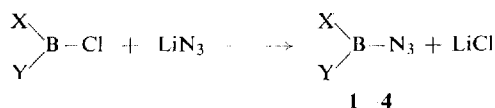
Darstellung der Amino- und Alkoxyazidoborane

In Suspensionen von LiN_3 in siedendem Benzol läßt sich der Cl-Rest von Chlorboranen durch die N_3 -Gruppe austauschen:

*) Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule Aachen.

¹⁾ Teil der Dissertat. G. Maier, Univ. München 1960.

²⁾ IX. Mittel.: P. I. Paetzold und P. P. Haberer, J. organomet. Chem. 7, 61 (1967).



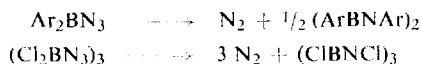
	1a	1b	2a	2b	3	4a	4b
X	N(CH ₃) ₂	N $\ddot{\text{A}}$ t ₂	N(CH ₃) ₂	N $\ddot{\text{A}}$ t ₂	N $\ddot{\text{A}}$ t ₂	OCH ₃	OCH ₂
Y	N(CH ₃) ₂	N $\ddot{\text{A}}$ t ₂	N ₃	N ₃	Ph	OCH ₃	OCH ₂
% Ausb.	69	82	58	74	72	73	10

Da sich (CH₃O)₂BN₃ von LiCl nicht abtrennen läßt, verfährt man zu seiner Darstellung besser nach der Gleichung:



Thermischer Zerfall der Amino- und Alkoxyazidoborane

Beim kontrollierten thermischen Zerfall der Diarylazidoborane³⁾ und des trimeren Dichlorazidoborans⁴⁾ im Bombenrohr ohne Lösungsmittel erhält man die gemäß den Gleichungen



zu erwartende Stickstoffmenge nach 2stündigem Erhitzen auf 200°. Die Amino- und Alkoxyazidoborane sind demgegenüber teilweise wesentlich stabiler, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung von Bombenrohr-Zersetzungsversuchen ergibt:

Bombenrohr-Zersetzungsversuche mit Amino- und Alkoxyazidoboranen

Verbindung	1a	1b	2a	2b	3	4a
Zerfalls-Temp.	270°	280°	210°	210°	255°	255°
Zerfallszeit (Std.)	17	18	5	5	6	12
Reaktionsprod.	HN(CH ₃) ₂	B(N $\ddot{\text{A}}$ t ₂) ₃	(NH ₄)N ₃	($\ddot{\text{A}}$ t ₂ NH ₂)N ₃	($\ddot{\text{A}}$ t ₂ NBNPh) ₂	—
% Ausb.	100	15	89	83	5.9	—

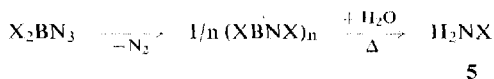
Neben N₂ und den angegebenen Reaktionsprodukten erhält man noch mehr oder weniger harzige Produkte undefinierter Stöchiometrie.

Plausible Reaktionswege, die zu den definierten, in hohen Ausbeuten erhaltenen Substanzen HN(CH₃)₂, (NH₄)N₃ und ($\ddot{\text{A}}$ t₂NH₂)N₃ führen, lassen sich nicht ohne weiteres angeben, während die 15proz. Bildung von B(N $\ddot{\text{A}}$ t₂)₃ auf eine wohl zu erwartende Disproportionierung von 1b und die 6proz. Bildung von ($\ddot{\text{A}}$ t₂NBNPh)₂ auf einen Zerfall von 3 zurückzuführen sind, der in Analogie zum Zerfall der Diarylborazide unter Wanderung einer Phenylgruppe vom B- zum α -N-Atom der N₃-Gruppe verläuft.

³⁾ P. I. Paetzold, P. P. Haberer und R. Müllbauer, J. organomet. Chem. 7, 51 (1967).

⁴⁾ P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 47 (1963).

Die harzigen Produkte undefinierter Stöchiometrie sind nichtflüchtig und unlöslich in nicht-protonenaktiven Mitteln, lösen sich aber z.T. in methanolischen Alkalien, z.T. in heißer Mineralsäure. Im Falle der aus **1b**, **3** bzw. **4a** entstehenden Harze erhält man bei der Verseifung 1.1-Diäthylhydrazin in 10-, Anilin in 68- bzw. Methoxyamin in 20proz. Ausbeute (bez. auf 1 Mol Azid). Offenbar liegt der Entstehung dieser Amine XNH_2 die folgende Reaktion zugrunde:

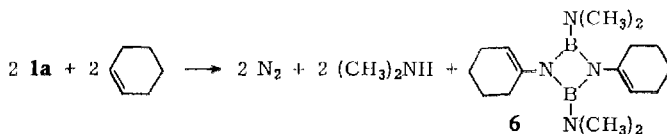


Dies bedeutet, daß bei der Zersetzung von **1b** eine $N\dot{A}t_2$ -Gruppe, bei der Zersetzung von **3** ein Ph-Rest bzw. bei der Zersetzung von **4a** eine CH_3O -Gruppe vom B- zum α -N-Atom der N_3 -Gruppe wandern. Die Verseifung der Zersetzungsprodukte von **3** ergibt übrigens kein 1.1-Diäthylhydrazin, sondern ausschließlich Anilin; bei den im Zuge der Zersetzung von **3** zur Wanderung verfügbaren beiden Resten ist also die Phenylgruppe eindeutig bevorzugt. Die Wanderung organischer Nachbargruppen bei Azidzerfällen oder bei anderen unter Umlagerung verlaufenden Reaktionen ist an zahlreichen Beispielen studiert worden; die beim Zerfall von **1b** bzw. **3** beobachtete Wanderung einer NR_2 - bzw. einer OR -Gruppe unter Ausbildung einer NN - bzw. einer ON -Bindung stellt ebenso wie die von uns früher beobachtete, zur Ausbildung einer ClN -Bindung führende Cl -Wanderung⁴⁾ einen ungewohnten Reaktionstyp dar.

Beim Arbeiten mit **1a**, **1b**, **3**, **4b** wurde niemals ein explosionsartiger Zerfall dieser Substanzen beobachtet. Dagegen explodieren **2a** und **2b** regelmäßig bei 225°; relativ scharf definierte Explosionstemperaturen wurden auch für die Verbindungen $(CH_3)_2BN_3$ und $CH_3(C_6H_5)BN_3$ konstatiert⁵⁾, nicht aber bei der mit **2a** und **2b** verwandten Verbindung $PhB(N_3)_2 \cdot Py$ ⁶⁾. Entsprechend der pro Masseneinheit von **2a** und **2b** freiwerdenden großen Stickstoffmenge sind die Explosionen von **2a** und **2b** recht brisant⁵⁾.

Thermischer Zerfall von **1a** in Cyclohexen

Der thermische Zerfall von Aziden in Gegenwart von Olefinen führt vielfach zu Aziridinen, aus deren Bildung auf das Auftreten von Nitrenen als Zwischenstufen geschlossen wird⁷⁾. Erhitzt man **1a** in einem Überschuß von Cyclohexen 16 Stdn. im Bombenrohr auf 260°, so erhält man pro Mol **1a** 1 Mol N_2 , 1 Mol $(CH_3)_2NH$ und $1/2$ Mol des Diazadiboret-Derivats **6**:



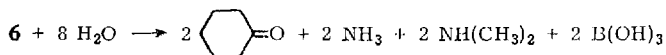
Die Konstitution von **6** ergibt sich aus folgenden Befunden: Im IR-Spektrum findet man eine $C=C$ -Bande bei 1673/cm; die UV-Bande bei 42700/cm liegt in dem für

⁵⁾ P. I. Paetzold, Fortschr. chem. Forsch. **8**, 459 (1967).

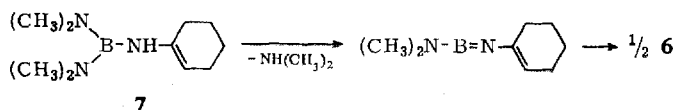
⁶⁾ P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 58 (1963).

⁷⁾ W. Lwowski, Angew. Chem. **79**, 922 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 897 (1967).

Enamine typischen Bereich von 42600–45500/cm⁸); Lösungen von **6** in Acetonitril geben mit Trinitrobenzol die blutrote Farbe der für Enamine charakteristischen Elektronendonator-Akzeptor-Komplexe; die Verseifung von **6** liefert 4 Mol flüchtigen, nach dem *Kjeldahl*-Verfahren nachweisbaren Amins und außerdem Borsäure und Cyclohexanon:



Die Bildung von **6** und die dabei beobachtete Abspaltung von (CH₃)₂NH ist plausibel, wenn man das Auftreten von Cyclohexenylamino-bis(dimethylamino)boran (**7**) als Zwischenstufe annimmt:

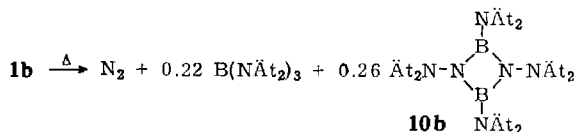


Ob sich **7** bei der hohen Zersetzungstemperatur aus dem entsprechenden Aziridin **8** mit vorausgegangener Nitrenbildung oder aus dem Triazol_{in} **9** mit vorausgegangener (z. B. bei aromatischen Aziden und Olefinen bekannter^{9, 10}) 1.3-dipolarer Addition von **1a** an Cyclohexen gebildet hat, kann man nicht sagen.



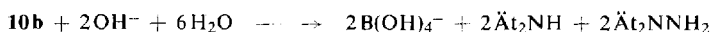
Photolytischer Zerfall von **1a**, **1b** und **4a**

Bei 55stdg. Bestrahlen einer Lösung von **1b** in Benzol, Cyclohexan oder Cyclohexen bei 15° mit UV-Licht erhält man neben N₂ 22% der eingesetzten Bormenge in Form von B(NÄt₂)₃ und 51.5% der eingesetzten Bormenge in Form von **10b**:



Daneben entsteht noch ein nichtflüchtiger, in unpolaren Agenzien unlöslicher Festkörper, der sich in protonenaktiven Mitteln unter Freisetzung von Borsäure und Diäthylamin löst; möglicherweise ist dies das Zersetzungsprodukt eines neben B(NÄt₂)₃ durch Dismutierung aus **1b** entstandenen Diäthylaminodiazidoborans (**2b**).

Tetrakis(diäthylamino)diazidoboret **10b**, eine hellgelbe, zähe Flüssigkeit, ist ebenso wie die Tetraaryldiazidoborete³) sehr empfindlich gegen Oxydation durch O₂. Die Verseifung von **10b** mit methanolischer Kalilauge liefert Diäthylamin und 1.1-Diäthylhydrazin:



⁸) G. Opitz, H. Hellmann und H. W. Schubert, Liebigs Ann. Chem. **623**, 112 (1959).

⁹) K. Alder, G. Stein und W. Friedrichsen, Liebigs Ann. Chem. **501**, 1 (1933).

¹⁰) R. Fusco, G. Bianchetti und D. Pocar, Gazz. chim. ital. **91**, 849 (1961).

Die photolytische Zersetzung von **1a** verläuft ähnlich wie die von **1b**, jedoch lassen sich die Produkte $B[N(CH_3)_2]_3$, $[(CH_3)_2NBNN(CH_3)_2]_2$ (**10a**) und das Lösungsmittel durch Destillation nicht in reine Substanzen trennen. Der Zersetzungsprozeß wird dadurch behindert, daß sich die Lampe mit einem lichtundurchlässigen Belag unbekannter Konstitution beschlägt, zu dessen Entfernung die Belichtung regelmäßig unterbrochen werden muß. Dabei treten Verluste an **10a** ein, das extrem empfindlich gegen O_2 ist; schüttelt man benzolische Lösungen, die **10a** enthalten, mit wäßrigen Lösungen von Brom, Jod, Silbernitrat oder Permanganat, so tritt augenblicklich eine Redoxreaktion ein. Verseift man das photolytierte, **10a** enthaltende Reaktionsgut mit methanolischer Kalilauge, so entsteht in Analogie zur Verseifung von **10b** 1,1-Dimethylhydrazin.

Auch die Photolyse von **4a** ist von der Bildung lichtundurchlässiger Beläge an der Zersetzungslampe begleitet. Außer N_2 bilden sich keine löslichen Substanzen, sondern nur ein farbloser, in unpolaren Mitteln unlöslicher Festkörper der Zusammensetzung $C_2H_6BN_2O$, dessen Verseifung mit Kalilauge wohl Methanol, jedoch kein Methoxyamin liefert — im Gegensatz zum Thermolyseprodukt von **4a**. Verseift man den Festkörper im Bombenrohr mit Salzsäure, so erhält man u. a. molekularen Stickstoff, während die alkalische Verseifung Hydrazin liefert. Es hat den Anschein, als wären Azogruppierungen zu Diimin $HN=NH$ und dessen Zerfallsprodukten verseift worden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für wertvolle Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Die Verbindungen Bis(dimethylamino)chlorboran¹¹⁾, Bis(diäthylamino)chlorboran¹¹⁾, Dimethylaminodichlorboran¹¹⁾, Diäthylaminodichlorboran¹¹⁾, Diäthylaminochlorphenylboran¹²⁾, Dimethoxychlorboran¹³⁾, Tri-n-butylsilylazid¹⁴⁾, 2-Chlor-1.3.2-dioxaborolan¹⁵⁾, 1.1-Diäthylhydrazin¹⁶⁾ und Methoxyamin¹⁷⁾ wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt. Lithiumazid¹⁸⁾ wurde vor seiner Verwendung zur Trocknung 6 Stdn. i. Hochvak. auf 100° erhitzt.

Bis(dimethylamino)azidoboran (1a): In einem 250-ccm-Kolben wurden 14.6 g (109 mMol) $[(CH_3)_2N]_2BCl$ in 100 ccm trockenem Benzol mit 9.8 g (200 mMol) suspendiertem LiN_3 12 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Sodann wurde unter Feuchtigkeitsausschluß an einer Porzellanfritte von $LiCl$ und überschüssigem LiN_3 filtriert. Benzol wurde abgezogen und **1a** bei Sdp.₁₁ $40-41^\circ$ destilliert. Erhalten wurden 10.5 g (74.5 mMol, 68.7%) mit $v_{as}N_3$ bei 2151/cm. Die Boranalyse wurde acidimetrisch nach dem Mannit-Verfahren, die Azidanalyse jodometrisch ausgeführt; der Amin-Stickstoff wurde acidimetrisch nach einem vereinfachten *Kjeldahl*-Verfahren bestimmt.

$C_4H_{12}BN_5$ (140.9) Ber. B 7.67 N(Azid) 29.81 N(Amin) 19.87
Gef. B 7.50 N(Azid) 29.88 N(Amin) 19.69

11) H. Steinberg und R. J. Brotherton, *Organoboron Chemistry*, Bd. 2, S. 83, 91, John Wiley and Sons Inc., New York, London, Sydney 1966.

12) K. Niedenzu und J. W. Dawson, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4223 (1960).

13) E. Wiberg und W. Sütterlin, *Z. anorg. allg. Chem.* **202**, 1 (1939).

14) P. I. Paetzold und H.-J. Hansen, *Z. anorg. allg. Chem.* **345**, 79 (1966).

15) J. A. Blau, W. Gerrard und M. F. Lappert, *J. chem. Soc. [London]* **1957**, 4116.

16) A. Vogel, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 538.

17) W. Traube, H. Ohlendorf und H. Zander, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **53**, 1482 (1920).

18) R. Huisgen und I. Ugi, *Chem. Ber.* **90**, 2925 (1957).

Bis(diäthylamino)azidoboran (1b): Es wurde verfahren wie bei **1a**. Aus 35.2 g (185 mMol) $(\text{Ät}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und 12.3 g (250 mMol) LiN_3 in 130 ccm Benzol wurden 29.8 g (151 mMol, 81.8%) **1b** erhalten, Sdp.₁₁ 50–53°, ν_{asN_3} bei 2137/cm.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BN}_5$ (197.0) Ber. B 5.49 N(Azid) 21.32 N(Amin) 14.21
Gef. B 5.45 N(Azid) 20.91 N(Amin) 14.23

Dimethylaminodiazidoboran (2a): Es wurde verfahren wie bei **1a**, jedoch wurde 36 Stdn. unter Rückfluß gerührt, und es wurden aus Sicherheitsgründen kleine Mengen umgesetzt: 5.1 g (41 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ und 8.0 g (163 mMol) LiN_3 ergaben in 80 ccm Benzol 3.3 g (28 mMol, 58%) **2a**, Sdp.₁₁ 53–55°, ν_{asN_3} bei 2146/cm.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{BN}_7$ (138.9) Ber. B 7.79 N(Azid) 60.49 N(Amin) 10.08
Gef. B 7.55 N(Azid) 58.02 N(Amin) 9.74

Diäthylaminodiazidoboran (2b): Nach einer Verfahrensweise wie bei **1a** wurden aus 8.7 g (57 mMol) $\text{Ät}_2\text{NBCl}_2$ und 10.0 g (204 mMol) LiN_3 in 90 ccm Benzol 7.0 g (42 mMol, 74%) **2b** erhalten, Sdp.₁₁ 75–77°, ν_{asN_3} bei 2155/cm.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BN}_7$ (166.9) Ber. B 6.47 N(Azid) 50.33 N(Amin) 8.39
Gef. B 5.97 N(Azid) 52.10 N(Amin) 8.13

Diäthylaminoazidophenylboran (3): 22.9 g (117 mMol) $\text{Ät}_2\text{NPhCl}$ und 8.0 g (163 mMol) LiN_3 ergaben in 100 ccm Benzol 17.0 g (84.2 mMol, 71.8%) **3**, Sdp.₁₁ 57–59°, ν_{asN_3} bei 2135/cm. C, H und N(gesamt) wurden durch mikroanalytische Verbrennung bestimmt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{BN}_4$ (202.0) Ber. C 59.44 H 7.48 N(gesamt) 27.33 N(Amin) 6.93
Gef. C 59.17 H 7.54 N(gesamt) 27.77 N(Amin) 6.57

Dimethoxyazidoboran (4a): Zu 21 g (195 mMol) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BCl}$ wurden bei -15° 66.4 g (275 mMol) Bu_3SiN_3 getropft, auf Raumtemperatur erwärmt und dann ohne Lösungsmittel 60 Stdn. gerührt. Beim Destillieren ging **4a** bei Sdp.₇₂₀ 82–84° über, Ausb. 16.3 g (142 mMol, 73.4%); ν_{asN_3} bei 2135/cm. Bor wurde flammenphotometrisch bestimmt.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{BN}_3\text{O}_2$ (114.9) Ber. B 9.42 Gef. B 10.05

2-Azido-1.3.2-dioxaborolan (4b): Aus 5.1 g (50.7 mMol) 2-Chlor-1.3.2-dioxaborolan und 10.5 g (215 mMol) LiN_3 entstanden nach 12 Stdn. in 50 ccm siedendem Benzol 546 mg (4.83 mMol, 9.5%) **4b**, das bei Sdp._{0.001} 55–60° als farbloses zähes Öl erhalten wurde.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{BN}_3\text{O}_2$ (112.9) Ber. C 21.20 H 3.54 B 9.58 Gef. C 20.98 H 3.51 B 9.51

Thermolyse von 1a: 2.49 g (17.7 mMol) **1a** wurden im Bombenrohr 17 Stdn. auf 270° erhitzt. Dabei entstanden 17.6 mMol N_2 , wie mit Hilfe einer Töpler-Pumpe bestimmt wurde. Außerdem entstanden 804 mg (17.8 mMol) Dimethylamin, das mit Phenylsenföl in *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff, Schmp. 132°, übergeführt wurde. Das zurückbleibende braune Harz war weder in Säuren und Laugen noch in organischen Solvenzien löslich.

Thermolyse von 1b: 12.3 g (62.4 mMol) **1b** ergaben nach 18 Stdn. im Bombenrohr bei 280° 61.5 mMol N_2 . Aus dem Reaktionsgut wurden bei Sdp._{0.001} 32–35° 2.2 g (9.7 mMol) *Tris(diäthylamino)boran* gewonnen und sowohl durch IR-Spektrenvergleich mit einer authent. Probe als auch durch mikroanalytische N-Bestimmung (ber. 18.50, gef. 19.37) identifiziert. Der braune, harzige Rückstand löste sich in 25 ccm *methanol*. *Kalilauge*; alle flüchtigen Methanolyseanteile wurden abdestilliert und gaschromatographisch getrennt. Anhand einer Eichkurve mit authent. Vergleichsproben wurde gezeigt, daß bei der Methanolyse 537 mg (6.10 mMol, 9.8%) *1.1-Diäthyl-hydrazin* entstanden waren.

Thermolyse von 2a: Bei 5 Stdg. Erhitzen von 2.6 g (18.7 mMol) **2a** im Einschlußrohr auf 210° entstanden 18.4 mMol N_2 . Aus dem Reaktionsgut sublimierten oberhalb 50° i. Hochvak.

99.4 mg (16.5 mMol, 89%) *Ammoniumazid*, das mit *Kalignost* in das *Ammoniumtetraphenylborat*, Schmp. und Misch-Schmp. 176°, übergeführt wurde und bei der mikroanalytischen N-Bestimmung den geforderten Wert ergab (ber. 93.28, gef. 94.1). Das zurückbleibende schwarze Harz löste sich nur in konz. Mineralsäure.

Thermolyse von 2b: 2.83 g (16.9 mMol) **2b** ergaben im Bombenrohr bei 210° nach 5 Stdn. 16.2 mMol N_2 und 1.62 g (14.0 mMol, 83%) durch Sublimation gewinnbares *Diäthylammoniumazid*.

$C_4H_{12}N_4$ (116.1) Ber. C 41.36 H 10.42 N 48.24 Gef. C 40.84 H 10.03 N 49.07

Es blieb ein nur in konz. Mineralsäuren lösliches Harz zurück.

Thermolyse von 3: 2.52 g (12.5 mMol) **3** erbrachten nach 6stdg. Erhitzen im Bombenrohr auf 255° 12.4 mMol N_2 . Aus dem entstandenen harzigen Produkt konnten bei Sdp._{0,001} 150–180° 130 mg (0.37 mMol, 5.9%) des in der Vorlage glasig erstarrenden *2,4-Bis(diäthylamino-1,3-diphenyl-1,3,2,4-diazadiborets* gewonnen werden.

$C_{20}H_{30}B_2N_4$ (374.8) Ber. C 69.02 H 8.69 N 16.10

Gef. C 68.42 H 8.30 N 16.00

Mol.-Gew. 331 (kryoskop. in Benzol)

Bei der Verseifung sowohl des Destillats als auch des Destillationsrückstands mit methanol. *Kalilauge* ließ sich dünnstschichtchromatographisch anhand authent. Vergleichsproben *Anilin*, nicht aber 1,1-Diäthylhydrazin nachweisen. Erhitzte man 704.1 mg (3.48 mMol) **3** 6 Stdn. auf 255°, behandelte das gesamte Thermolysegut mit 5 ccm *methanol. Kalilauge* und destillierte alle flüchtigen Methanolyseprodukte ab, so konnten im Destillat durch gaschromatographische Vergleichsanalyse 219.7 mg (2.36 mMol, 68%) *Anilin* nachgewiesen werden.

Thermolyse von 4a: Aus 2.88 g (25.1 mMol) **4a** entstanden nach 12 Stdn. bei 250° 24.7 mMol N_2 , aber keine anderen flüchtigen Produkte. Der nichtflüchtige, in organischen Mitteln unlösliche Rückstand wurde mit *methanol. Kalilauge* versetzt. Unter den flüchtigen Methanolyseprodukten befanden sich laut gaschromatographischer Vergleichsanalyse 236 mg (5.02 mMol, 20%) *Methoxyamin*, CH_3ONH_2 .

Thermolyse von 1a in Cyclohexen: 2.48 g (17.7 mMol) **1a** und 15 ccm *Cyclohexen* wurden 16 Stdn. im Bombenrohr auf 260° erhitzt, wobei 16.6 mMol N_2 entstanden. Als flüchtiges, kondensierbares Produkt wurden 841 mg (18.7 mMol) unreines *Dimethylamin* ausgewogen; nach dem Kondensieren diesesamins zu vorgelegter $n/10$ HCl ergab sich beim Zurücktitrieren der nicht verbrauchten Säureäquivalente eine Aminmenge von 17.6 mMol (99.5%); das mit Basen wieder in Freiheit gesetzte Amin reagierte mit *Phenylsenföl* zu *N,N-Dimethyl-N'-phenyl-thioharnstoff*. Als weiteres Thermolyseprodukt wurden bei Sdp._{0,001} 130–150° 0.835 g (2.67 mMol, 30%) *2,4-Bis-di-methylamino-1,3-di-(cyclohexen-(1)-yl)-1,3,2,4-diazadiboret (6)* gewonnen. C, H und N wurden mikroanalytisch, N auch noch nach der sauren Verseifung, die aus 1 Mol **6** 2 Mol NH_3 und 2 Mol $HN(CH_3)_2$ lieferte, nach der *Kjeldahl*-Methode bestimmt.

$C_{16}H_{30}B_2N_4$ (299.9) Ber. C 64.04 H 10.08 N(gesamt) 18.67 N(Amin) 18.67

Gef. C 65.21 H 10.26 N(gesamt) 18.87 N(Amin) 18.51

Mol.-Gew. 286 (osmometr. in Benzol)

Die 2stdg. Verseifung von **6** mit N_2 -gesättigtem *Wasser* im Einschlußrohr bei 100° und die Extraktion des Hydrolysats mit Äther lieferte ein Produkt, das durch Dünnstschichtchromatographie und durch Überführen in sein 2,4-Dinitrophenylhydrazon als *Cyclohexanon* erkannt wurde. Aus der angesäuerten wäbr. Schicht fiel beim starken Einengen *Borsäure* aus, die anhand eines IR-Vergleichspektrums identifiziert wurde.

Photolyse von 1b: 10.9 g (55.2 mMol) **1b** wurden in 100 ccm Cyclohexan 55 Stdn. bei 15° mit einer in die Lösung tauchenden Quecksilber-Niederdrucklampe (Original Hanau NK 6/20) bestrahlt. Ein angeschlossenes Azotometer zeigte an, daß sich 52.4 mMol N_2 bildeten. Die destillative Aufarbeitung der Reaktionslösung erbrachte bei Sdp._{0.001} 30–35° 2.8 g (12.3 mMol, 22%) an *Tris*(*diäthylamino*)boran, identifiziert durch IR-Vergleich. Bei Sdp._{0.001} 125–135° wurden 4.8 g (14.2 mMol, 51.5%) hellgelbes, zähflüssiges *Tetrakis*(*diäthylamino*)-1.3.2.4-diazadiboret (**10b**) erhalten.

$C_{16}H_{40}B_2N_6$ (338.0) Ber. C 56.83 H 11.92 B 6.40 N 24.85
 Gef. C 55.64 H 11.51 B 6.50 N 25.39
 Mol.-Gew. 332 (kryoskop. in Benzol)

Die gesammelten destillierbaren Anteile der Verseifung von **10b** mit *methanol*. *Kalilauge* ließen sich gaschromatographisch in *Methanol*, *Diäthylamin* und *1.1-Diäthylhydrazin* trennen, wie anhand authentischer Vergleichsproben gezeigt wurde. Der 1.7 g schwere, mit organischen Mitteln nicht zur Kristallisation zu bringende Destillationsrückstand lieferte bei der sauren Verseifung die qualitativ leicht nachweisbaren Säuren HN_3 und $B(OH)_3$, bei der alkalischen Verseifung das in das entsprechende Thioharnstoff-Derivat überführbare *Diäthylamin*. Die Photolyse von **1b** in Benzol und Cyclohexan nahm denselben Verlauf wie in Cyclohexan.

Photolyse von 1a: 10.2 g (72.4 mMol) **1a** wurden in 100 ccm Cyclohexan wie oben bestrahlt. In regelmäßigen Abständen wurde die Apparatur geöffnet, um einen in organischen Solvenzien unlöslichen Festkörper unbekannter Konstitution von den Wänden der Eintauchlampe zu entfernen, wo er den Lichtdurchtritt verhinderte; im Hinblick auf die Empfindlichkeit des als Produkt erwarteten *Tetrakis*(dimethylamino)-1.3.2.4-diazadiborets (**10a**) gegen O_2 war das Öffnen der Apparatur nicht unbedenklich. Nach einer Bestrahlungsdauer von 143 Stdn. waren 65.8 mMol N_2 entstanden. In der Reaktionslösung wurde gaschromatographisch *Tris*(*dimethylamino*)boran nachgewiesen. Nach dem Behandeln der Reaktionslösung mit *methanol*. *Kalilauge* und dem Übertreiben aller flüchtigen Produkte ließ sich im Destillat gaschromatographisch *1.1-Dimethylhydrazin* nachweisen, was auf die Anwesenheit von **10a** im Photolysegut schließen läßt. Eine destillative Trennung von Cyclohexan, *Trisaminoboran* und **10a** gelang nur unvollständig. Analytische Befunde über die unvollständig voneinander getrennten Produktanteile deuten darauf hin, daß die Photolyse von **1a** im Prinzip ebenso verläuft wie die von **1b**.

Photolyse von 4a: 4.60 g (40.0 mMol) **4a** wurden in 70 ccm Cyclohexan 99 Stdn. lang wie oben belichtet. Dabei entwickelten sich 38.2 mMol N_2 . Ein auf der Eintauchlampe sich sammelnder Belag wurde regelmäßig entfernt. Das Photolyse-Hauptprodukt war ein farbloser, in organischen Solvenzien unlöslicher Festkörper definierter Zusammensetzung, aber unbekannter Konstitution:

$(C_2H_6BN_2O)_n$ (84.9)_n Ber. C 28.28 H 7.13 B 12.74 N 33.01
 Gef. C 27.97 H 6.96 B 12.65 N 34.19

Das IR-Spektrum des Festkörpers enthielt nicht die für die N_3 -Gruppe charakteristische antisymm. Valenzschwingung. Nach der alkalischen Verseifung ließ sich gaschromatographisch kein Methoxyamin, wohl aber *Hydrazin* nachweisen. Beim 2stdg. Erhitzen von 989 mg Festkörper mit 10 ccm 2*n* *HCl* im Einschlußrohr auf 120° entstanden 1.15 mMol N_2 ; im sauren Hydrolysat wurde gaschromatographisch *Methanol* nachgewiesen.

[332/69]