

Karl Heinz Hermannsdörfer, Edita Matejčikova und Heinrich Nöth*)

Beiträge zur Chemie des Bors, L¹⁾

Dimethylamino-polyborane

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 9. September 1969)

Durch Enthalogenerien von Chlor-dimethylamino-boranen wie R_2NBCl_2 , $(R_2N)_2BCl$ oder $(R_2N)_3B_2Cl$ ($R = CH_3$) mit Na/K-Legierung erhält man Dimethylamino-polyborane $B_n(NR_2)_{n+2}$ mit kettenförmiger Verknüpfung der Boratome. Partielle Substitution der R_2N -Gruppen in den Polyboranderivaten durch Chlor ist unter Erhalt der Kettenstruktur möglich. Oxydation von $B_3[N(CH_3)_2]_5$ bzw. $B_4[N(CH_3)_2]_6$ mit Sauerstoff liefert $B[N(CH_3)_2]_3$ und $[(CH_3)_2NBO]_3$.

Contributions to the Chemistry of Boron, L¹⁾

Dimethylamino-polyboranes

Dehalogenation of chloro(dimethylamino)boranes such as R_2NBCl_2 , $(R_2N)_2BCl$ or $(R_2N)_3B_2Cl$ ($R = CH_3$) by liquid Na/K-alloy yields dimethylaminopolyboranes of the type $B_n(NR_2)_{n+2}$. The boron atoms form chains in these type of compounds and this chain is retained on partial substitution of their dimethylamino groups by chlorine. Tris(dimethylamino)borane and Tris(dimethylamino)boroxine are formed by the reaction of molecular oxygen with $B_3[N(CH_3)_2]_5$ or $B_4[N(CH_3)_2]_6$.

Im Gegensatz zum Kohlenstoff zeigen dessen Nachbarlemente Bor und Stickstoff eine geringe Neigung zur ketten- oder ringförmigen Verknüpfung gleichartiger Atome, und zwar das Bor eine geringere als der Stickstoff. Beim Element Bor dominieren polyedrische Strukturen in Verbindungen niedriger Oxydationsstufe, z. B. bei den höheren Borwasserstoffen, den Subhalogeniden des Bors und den Metallboriden. Eine kettenförmige Bindung von Boratomen aneinander konnte man bisher nur bei den Diboran(4)-Verbindungen X_2B-BX_2 ²⁾. Unter diesen überragt das $B_2[N(CH_3)_2]_4$ alle übrigen an thermischer Stabilität, denn es disproportioniert bis 200° nicht und zerfällt erst bei 300° unter Hydridwanderung und Spaltung der B-B-Bindung in $HB[N(CH_3)_2]_2$ und Polymerprodukte³⁾. In jüngster Zeit gelang es Timms⁴⁾, Derivate von höheren Gliedern der Polyboranreihe B_nH_{n+2} durch Reaktion von BF mit BF_3 darzustellen, nämlich B_3F_5 und B_4F_6 (= $B(BF_2)_3$). Die Stabilität der kettenförmigen Fluorborane B_nF_{n+2} scheint durch BF-Rückbindungen gewährleistet. Im Falle von

*) Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1.

1) IL. Mitteil.: H. Nöth und W. Petz, J. organomet. Chem., im Druck.

2) A. G. Massey, Advanc. inorg. Chem. Radiochem. 10, 1 (1967); R. J. Brotherton, Advanc. Boron Chem. 1, 1 (1965).

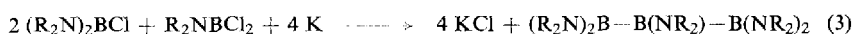
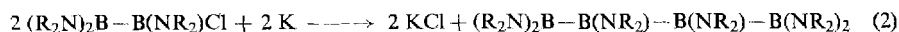
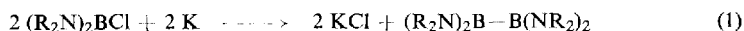
3) R. J. Brotherton und L. L. Petterson, Inorg. Chem. 2, 423 (1963).

4) P. L. Timms, J. Amer. chem. Soc. 89, 1629 (1967).

$B_2[N(CH_3)_2]_4$ kommt zu einer guten elektronischen Absättigung der B-Atome eine beträchtliche sterische Abschirmung hinzu. π -Rückbindungen und sterische Effekte wirken einem nucleophilen Angriff an den B-Atomen dieser Polyborane entgegen, den für die Einleitung von Disproportionierungen erforderlichen Reaktionsschritt. Daher sollten ebenso wie $B_2(NR_2)_4$ auch Dialkylamino-polyborane $B_n(NR_2)_{n+2}$ stabil sein. Als Weg zu diesen Polyboran-Derivaten untersuchten wir die Enthalo-genierung von Dialkylaminoborchloriden⁵⁾.

Synthese

Bis(dimethylamino)-borchlorid wird nach Gleichung (1) durch Lithium, Natrium, Kalium, Natriumamalgam oder Natrium-Kalium-Legierung unter Aufbau einer kovalenten Bor-Bor-Bindung enthalogeniert⁶⁾. Dieses sich an die *Wurtz*sche Synthese anlehrende Reaktionsprinzip eignet sich auch für die Darstellung von Dialkylamino-polyboranen. Man verwendet dazu am besten eine flüssige Natrium-Kalium-Legierung, die eine relativ schonende Reduktion der Dialkylaminoborchloride $(R_2N)_2BCl$ und R_2NBCl_2 gewährleistet. Naphthalin-Natrium oder Tetraphenyläthylen-Natrium bewährten sich nicht; sie geben trotz rascher Enthalo-genierung in homogener Phase zu Nebenreaktionen Anlaß, auch die Aufarbeitung wird erschwert. Da nach (1) Ausbeuten $> 90\%$ an Diborverbindungen erzielt werden, überrascht, daß nach (2) Hexakis(dimethylamino)-tetraboran(6) nur zu etwa 10% rein anfällt. Dialkylamino-polyborane $B_n(NR_2)_{n+2}$ ($n = 1-8$) mit ungeradzahli-ger Borkette resultieren neben geradzahli-gen Gliedern beim Enthalo-genieren eines Gemisches von Dichlor-dialkyl-amino-boran und Chlor-bis(dialkylamino)boran. Unter diesen fällt das in (3) formulierte Triboranderivat $B_3[N(CH_3)_2]_5$ mit 5.5% Ausbeute an.



Die Trennung der einzelnen Glieder von den Reaktionsprodukten durch Destillation ist von einer Disproportionierung der Polyborverbindungen zu $B(NR_2)_3$ und $B_2(NR_2)_4$ begleitet, weshalb die Isolierung reiner Verbindungen mit $n > 2$ Schwierigkeiten bereitet. Verbindungen mit $n = 3$ und 4 können in den betreffenden Fraktionen auf $\sim 90\%$ angereichert werden; in reiner Form erhält man sie hieraus durch Tieftemperaturkristallisation aus *n*-Pentan. Die länger-kettigen Glieder sind bisher nicht in analytischer Reinheit faßbar gewesen.

Tab. 1 enthält physikalische Daten der nach (2) bzw. (3) erhaltenen Dialkylamino-polyborane; das 1.1.3.3-Tetrakis(dimethylamino)-2-diäthylamino-triboran(5) resultierte u. a. beim Dehalogenieren eines Gemisches von 2 Mol $[(CH_3)_2N]_2BCl$ und 1 Mol $(C_2H_5)_2NBCl_2$.

⁵⁾ Hierüber wurde bereits in einer Reihe von Vorträgen berichtet. Vgl. *H. Nöth*, *Angew. Chem.* **75**, 421 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 270 (1963); *H. Nöth, P. W. Fritz, K. H. Hermannsdörfer, W. Meister* und *G. Schmid*, *Angew. Chem.* **75**, 1114 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 148 (1964).

⁶⁾ *R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson* und *H. Steinberg*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 6242 (1960); *H. Nöth* und *W. Meister*, *Chem. Ber.* **94**, 509 (1961).

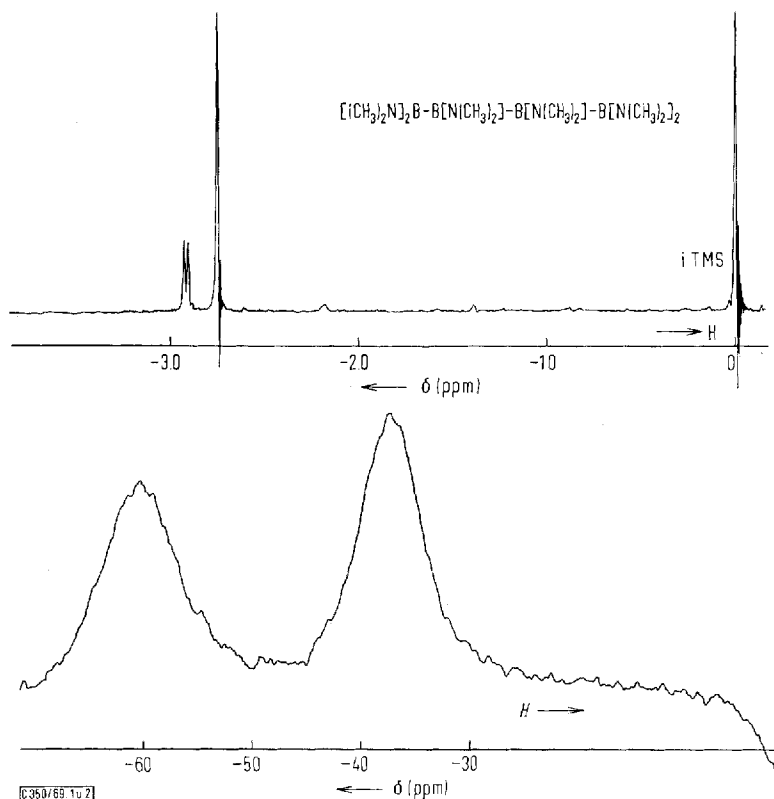
Tab. 1. Physikalische Daten der dargestellten Dialkylamino-polyborane

	Schmp.	Sdp./Torr	n_D^{20}
$B_3[N(CH_3)_2]_5$	43°	85–88°/0.8	—
$B_4[N(CH_3)_2]_6$	98–100°	99–103°/0.1	—
$B_5[N(CH_3)_2]_7$	*)	119–124°/0.1	—
$B_6[N(CH_3)_2]_8$	*)	127–132°/10 ⁻³	1.4685
$B_3[N(CH_3)_2]_4N(C_2H_5)_2$	18°	85–86°/0.1	1.4761
$B_3[N(C_5H_{10})_5]$	75–78°	—	—

*) Diese meist zähöligsten Verbindungen kristallisierten wegen Verunreinigungen (~5–10%) nicht.

Struktur

Die Kettenstruktur der Dialkylamino-polyborane folgt aus den Spektren, insbesondere den Protonenresonanzspektren. Die relevanten Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt, Abbild. 1 und 2 stehen repräsentativ für die übrigen Spektren.



Abbild. 1. 1H -Kernresonanzspektrum einer 5proz. Lösung von $B_4[N(CH_3)_2]_6$ in Benzol
Abbild. 2. ^{11}B -Kernresonanzspektrum einer konzentrierten Pentanlösung von $B_4[N(CH_3)_2]_6$

Das Protonenresonanzspektrum von $B_3[N(CH_3)_2]_5$ zeigt in Benzollösung zwei Signale im Flächenverhältnis 1 : 3.8 (ber. 1 : 4).

Tab. 2. ^1H - und ^{11}B -kernresonanzspektroskopische Daten der dargestellten Dimethylamino-polyborane

	$\delta \text{ } ^1\text{H}$ [ppm] ^{a)}	$\delta \text{ } ^{11}\text{B}$ [ppm] ^{b)}
$\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	-2.63 ^{c)}	-36.6
$\text{B}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_5$	-2.74 (3.8); -2.87 (1) ^{d)}	-37 (2.2), -59 (1)
$\text{B}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6$	-2.74 (4); -2.89 (1) -2.91 (1) ^{d)}	-37 (1.07), -60 (1)
$\text{B}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_7$	-2.33, -2.36 (4.1); -2.51 (1.9); -2.53 (1) ^{c, e)}	-36 (2.1), -59 (3)

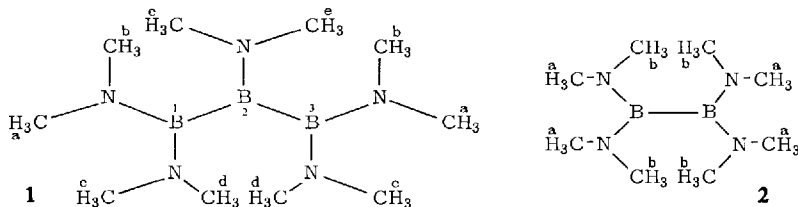
a) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ interner Standard.b) $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ externer Standard.

c) Ohne Lösungsmittel.

d) In ~5proz. Benzollösung.

e) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ externer Standard.

Dies ist mit der Struktur **1** vereinbar, denn bei allen Bis(dimethylamino)-boranen und auch bei $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (**2**), für das bei gehinderter Rotation um die B—N-Bindungen zwei magnetisch nichtäquivalente Methylgruppen zu erwarten sind, beobachtet man bei Raumtemperatur nur ein einziges Protonenresonanzsignal. Dies belegt die Gleichwertigkeit aller Methylgruppen in diesen Verbindungen und zeigt, daß die B—N- π -Bindungen zu schwach sind, um die CH_3 -Gruppen in der BN-Ebene zu fixieren.

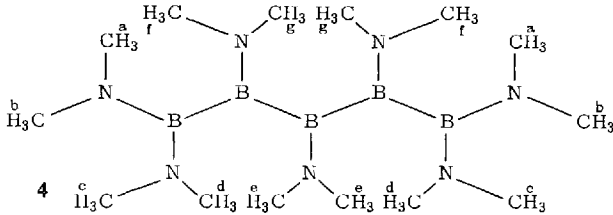
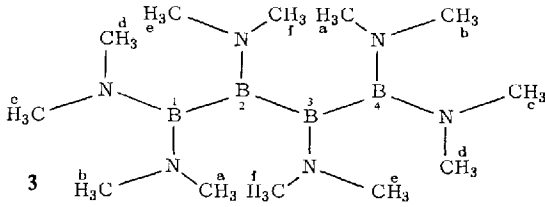


Bei gehinderter Rotation um die BN-Bindungen und bei völliger Planarität des B_3N_5 -Gerüsts müßte man 3 Protonenresonanzsignale, bei Planarität des $\text{B}_3\text{N}_5\text{C}_{10}$ -Systems sogar 5 Signale erwarten. Tatsächlich kann man aber nur die in 2-Stellung befindliche $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe von den in 1- und 3-Stellung befindlichen unterscheiden.

Im Prinzip gleiches gilt für $\text{B}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6$ (**3**). Bei Vorliegen eines planaren Systems müßten insgesamt sechs Protonenresonanzsignale (a—f) beobachtbar sein. Tatsächlich findet man aber drei, die ein Flächenverhältnis von 1 : 1 : 4 zeigen.

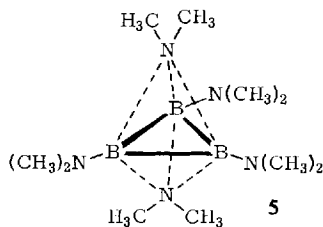
Danach sind die Protonen der CH_3 -Gruppen e und f nicht magnetisch äquivalent, wohl aber a, b, c und d, d. h. die Protonen der Bis(dimethylamino)-bor-Gruppe. Die Gruppierungen an den B-Atomen 2 und 3 entsprechen einem Dimethylaminoboran vom Typ $(\text{CH}_3)_2\text{NBXY}$, für die man stets zwei magnetisch nichtäquivalente Methylgruppen findet.

Bei dieser Betrachtung wird vorausgesetzt, daß die Anordnung der Substituenten an den B- und N-Atomen trigonal-planar ist, d. h. daß die B- und N-Atome sp^2 -hybridisiert sind, wie dies bei den Aminoboranen und in **2** der Fall ist.



Aufgrund dieser Beobachtungen würde man für $B_5[N(CH_3)_2]_7$ (4) ein aus vier Signalen bestehendes Protonenresonanzspektrum erwarten, die den Protonen a–d, f, g und e zuzuordnen wären. Tatsächlich ist aber die chemische Verschiebung für die Protonen e und f oder g so ähnlich, daß man für e–g nur zwei Signale im Verhältnis $\sim 1 : 2$ findet. Überraschend ist, daß in diesem Falle für die Protonen a–d eine gewisse Aufspaltung des Signals erfolgt, die Rotation um die B–N-Achsen in 4 also auch bei Raumtemperatur nicht mehr völlig frei ist.

Die Ergebnisse der Protonenresonanzspektroskopie sind nur mit einer Kettenstruktur der Dimethylamino-polyborane vereinbar. Nimmt man für $B_3[N(CH_3)_2]_5$ etwa Struktur 5 an mit zwei über Mehrzentrenbindungen fixierten Dimethylamino-gruppen, so sollte das 1H -NMR-Spektrum zwei Signale im Flächenverhältnis 2 : 3 aufweisen. Darüber hinaus dürfte das ^{11}B -Kernresonanzspektrum nur auf eine Art von B-Atomen hindeuten. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von 1 beweist mit seinen beiden



Signalen bei -37 und -59 ppm das Vorliegen von zwei verschiedenen B-Atomen. Das gefundene Flächenverhältnis von 2,2 : 1 entspricht im Hinblick auf die sehr breiten Signale gut dem geforderten Verhältnis 2 : 1. Von den beiden Signalen ist das bei niedrigerem Feld liegende, das dem B-Atom 2 zuzuordnen ist, wesentlich breiter als das bei höherem Feld liegende. Dies dürfte eine Folge nicht nur der BN-, sondern vor allem der BB-Kopplung sein.

Aus dem gleichen Grunde sind auch die ^{11}B -Kernresonanzsignale von $B_4[N(CH_3)_2]_6$ breit. Die erwarteten und von Struktur 3 zu fordernden Signale zeigen Anzeichen einer

Feinstruktur (vgl. Abbild. 2). Wiederum ist das Signal der B-Atome, die von zwei weiteren Boratomen umgeben sind, breiter als jenes der endständigen B-Atome, die nur ein weiteres Boratom benachbart haben. Aus den Spektren lassen sich jedoch keine BB-Kopplungskonstanten entnehmen.

Die beobachteten chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ sind mit der Annahme trigonal-planarer Anordnungen von Substituenten um die B-Atome verträglich. Das Signal für die $(\text{R}_2\text{N})_2\text{B}$ -Gruppe liegt bei -37 ppm, für die R_2NB -Gruppe bei -60 ppm. Boratome als Ersts substituenten⁷⁾ bewirken eine sehr geringe Abschirmung des Bors, wie Tab. 3 zeigt.

Tab. 3. $\delta^{11}\text{B}$ einer Reihe von Dimethylaminoboranen und Bis(dimethylamino)-boranen⁷⁾

$(\text{CH}_3)_2\text{NBX}_2$						
X	F	OR	NR_2	CH_3	C_6H_5	$\text{B}(\text{NR}_2)_2$
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	-21.8	-21.3	-27.3	-44.6	-41.0	-60
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BX}$						
X	F	OR	NR_2	CH_3	C_6H_5	$\text{B}(\text{NR}_2)_2$
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	-17.5	-25.1	-27.3	-33.5	-32.4	-37

Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Boratom noch weniger als ein C-Atom induktiv die Elektronendichte am B-Atom erhöhen kann. Zugleich kann die chemische Verschiebung dahingehend interpretiert werden, daß es nicht gemäß der kanonischen Grenzform **6** zu einer gleichsinnigen, stark negativen Aufladung der B-Atome in der



Kette kommt, die eine Schwächung der B-B-Bindungen mit sich bringen sollte. Ebensovienig scheint die kanonische Formel **7** die Bindungsverhältnisse gut wiederzugeben, da auch sie eine Schwächung der Bor-Bor-Bindungen wegen ungünstiger Bindungspolaritäten in der Bor-Kette erwarten läßt⁸⁾. Wir nehmen vielmehr an, daß die B-Atome weitgehend neutral sind und die durch den Elektronegativitätsunterschied zwischen B- und N-Atomen gegebene Polarität durch die $\text{pp}(\pi)$ -Rückbindung gemäß **6** kompensiert wird.

6 repräsentiert formal ein gekreuzt konjugiertes System, dessen einfachstes Glied das $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ ist. In diesem ist aber, wie eine Berechnung der π -Bindungsordnung für die B-B-Bindung zeigt, die Elektronendichte kaum gegenüber einer Einfach-

⁷⁾ Die Daten sind der Arbeit von H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966), entnommen.

⁸⁾ E. L. Muetterties, The Chemistry of Boron and its Compounds, S. 6, John Wiley and Sons, Inc., New York 1967.

bindung erhöht⁹⁾. Das π -System ist also weitgehend auf die BN-Gruppierung beschränkt. Hinzu kommt, daß wegen Überlappung der Wirkungsbereiche der Methylgruppen, speziell von b in **2**, d sowie e und b in **1** etc. keine Planarität des $B_n(NC_2)_{n+2}$ -Gerüsts möglich ist. Vielmehr drehen sich die Methylgruppen aus der Ebene heraus; dies hat ein Absinken der B-N- π -Wechselwirkung zur Folge^{9,10)}. Daher ist anzunehmen, daß auch das B_nN_{n+2} -Gerüst der Dimethylamino-polyborane nicht planar ist. Die IR-Spektren von $B_3[N(CH_3)_2]_5$ und $B_4[N(CH_3)_2]_6$ sowie der anderen Dimethylamino-polyborane sind im Bereich von 600–4000/cm jenen von $B[N(CH_3)_2]_3$ ¹¹⁾ und $B_2[N(CH_3)_2]_4$ ¹⁰⁾ sehr ähnlich, so daß die Annahme sp^2 -hybridisierter B- und N-Atome gerechtfertigt erscheint. Die Zuordnung der Banden ist der Tab. 4 zu entnehmen.

Tab. 4. IR-Spektren (als „Kapillarfilme“ aufgenommen) der Dimethylamino-polyborane $B_n[N(CH_3)_2]_{n+2}$ und Zuordnung der Banden (Angaben in 1/cm)

$B[N(CH_3)_2]_3$	$B_2[N(CH_3)_2]_4$	$B_3[N(CH_3)_2]_5$	$B_4[N(CH_3)_2]_6$	Zuordnung
		1510 m	1507 st	ν BN
1495	1502 st	1507 st	1500 st	δ CH ₃
1440	1450 st	1450 st	1444 st	δ CH ₃
	1408 m	1404 m	1403 m	ν_s und ν_{as} BN ₂
	1367 st	1365 st	1362 st	
	1340 m	1340 sch	1342 st	
1215	1216 st	1222 mst	1224 st	ν_{as} NC ₂ und δ CH ₃
		1193 m	1193	
1189	1186 m	1186 m	1185 sch	
1141	1141 m	1140 m	1139 m	
1126	1128 ms	1122 sch	1125 m	
1114	1116 st	1112 st	1110 st	
1104	1101 ms	1100 sch	1089 m	
		1068 m	1070 m	
1064	1062 mst	1059 mst	1059 mst	
	1049 m	1040 s	1040 s	
	976 s	979 s	990 s	ν_s NC ₂
908	892 m	954 s	960 s	
	830 s	893 s	887 s	
		758 s	730 ss	ν_{as} B ₃ ?
		718 s		
656	608 mst	605 s	605 s	γ BN ₂

ss = sehr schwach, s = schwach, ms = mittelschwach, m = mittel, mst = mittelstark, st = stark, sch = Schulter

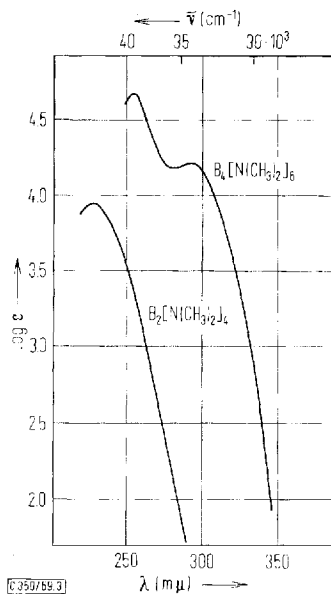
Im Gegensatz zu $B_2[N(CH_3)_2]_4$ ist die B–B-Valenzschwingung in $B_3[N(CH_3)_2]_5$ und $B_4[N(CH_3)_2]_6$ IR-aktiv (schwache Banden bei 718 bzw. 730/cm).

⁹⁾ P. G. Perkins und D. H. Wall, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1207; H. Schick, Dissertat., Univ. München 1966.

¹⁰⁾ H. J. Becher, W. Sawodny, H. Nöth und W. Meister, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 226 (1962).

¹¹⁾ H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 285 (1956).

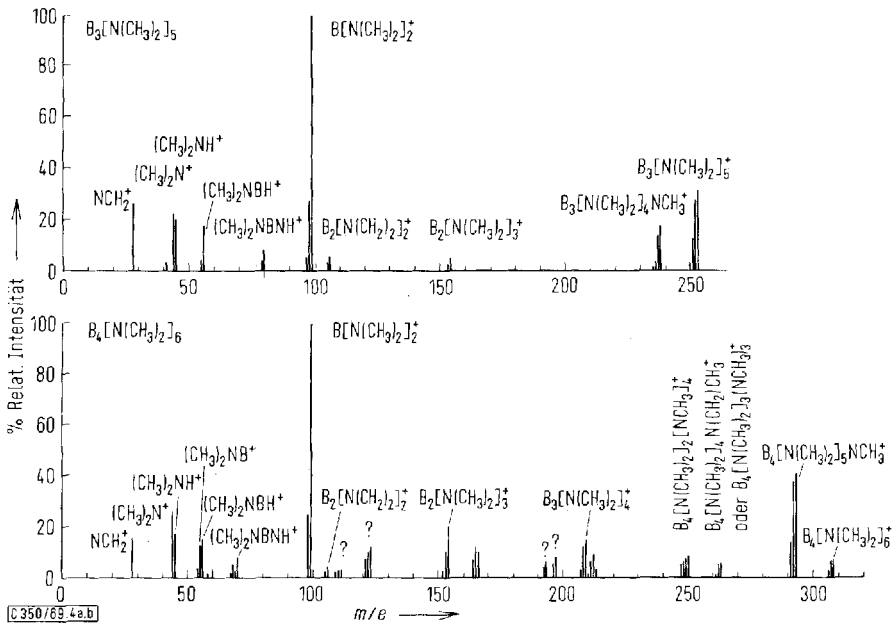
Die UV-Spektren legen nahe, daß mit zunehmender Kettenlänge der Polybor-Verbindung eine Rotverschiebung erfolgt. Qualitativ findet man, daß alle Dimethylamino-polyborane bis $n = 4$ farblos sind; ab der B_5 -Fraktion sind die Produkte gelb und mit höherem B-Gehalt vertieft sich die Farbe nach Rot. Wegen der beträchtlichen Oxydationsempfindlichkeit der Dimethylamino-polyborane konnten bisher reproduzierbare UV-Spektren nur von $B_2[N(CH_3)_2]_4$ und $B_4[N(CH_3)_2]_6$ erhalten werden. Wie Abbild. 3 zeigt, bewirkt die Kettenverlängerung um zwei B-Atome eine Verschiebung der Absorptionsbande von $44100/\text{cm}$ (E 8870) nach $34120/\text{cm}$ (E 16050).



Abbild. 3. Elektronenspektrum von $B_2[N(CH_3)_2]_4$ und $B_4[N(CH_3)_2]_6$, aufgenommen in Cyclohexanlösung

Das Massenspektrum von $B_3[N(CH_3)_2]_5$ und $B_4[N(CH_3)_2]_6$ bestätigt den monomeren Charakter dieser Verbindungen. Ihre Fragmentierung ist in Abbild. 4 schematisch dargestellt. Die Zuordnung der einzelnen Fragmente wird durch die Isotopenmuster sehr erleichtert. In der vorliegenden Arbeit wird auf die Details der Fragmentierung nicht näher eingegangen¹²⁾. In allen Fällen wird das Molekül-Ion beobachtet, jedoch unterscheidet sich insbesondere $B_3[N(CH_3)_2]_5$ in seinem Fragmentierungsverhalten im Vergleich zu den übrigen hier untersuchten Dimethylaminoboranen. Während der Abbau von $B[N(CH_3)_2]_3$ durch den Verlust von $(CH_3)_2N$ -Gruppen gekennzeichnet ist, verliert die Abspaltung dieses Bruchstücks mit steigender Kettenlänge an Bedeutung. Stärker in den Vordergrund treten dafür Fragmentierungen unter CH_3 -Verlust oder die Spaltungen an der B—B-Bindung. Interessant ist schließlich das Fragment $B_2[N(CH_2)_2]_2$, das im Massenspektrum von $B_3[N(CH_3)_2]_5$ und $B_4[N(CH_3)_2]_6$ auftritt; diesem Ion kann man eine gute Ladungsdelokalisierung zuschreiben.

¹²⁾ Über massenspektrometrische Untersuchungen an Aminoboranen wird zusammen mit P. Konrad an anderer Stelle berichtet.



Abbild. 4. Massenspektren von Dimethylamino-polyboranen, aufgenommen bei 70 eV.

a) $B_3[N(CH_3)_2]_5$, b) $B_4[N(CH_3)_2]_6$. Massen unter 2% relat. Häufigkeit sind nicht mit aufgeführt

Chemische Eigenschaften

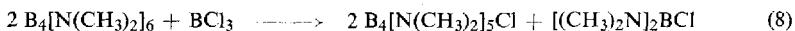
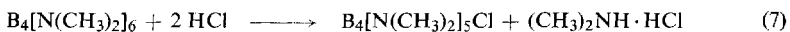
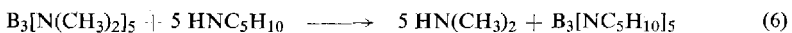
Alle Dialkylamino-polyborane sind sehr sauerstoffempfindlich. Die Umsetzung von $B_4[N(CH_3)_2]_6$ mit Luftsauerstoff verläuft relativ rasch bei Raumtemperatur. Reaktionsprodukte sind Tris(dimethylamino)-boran und Tris(dimethylamino)-boroxol, gemäß (4).



Wie alle Aminoborane sind auch die Dialkylamino-polyborane dem Angriff genügend acider protonenhaltiger Verbindungen zugänglich. So führt die alkalische Hydrolyse bei 100° zur vollständigen Zerstörung des Moleküls nach (5).



Durch Umaminierung sind weitere Aminopolyborane zugänglich, wie das in Gleichung (6) formulierte Beispiel zeigt. Wichtiger für den Aufbau von Bor-Ketten ist das Verhalten der Dimethylamino-polyborane gegenüber Chlorwasserstoff und BCl_3 , da mittels dieser Agenzien Chlor-dimethylamino-polyborane zugänglich werden. So erhält man nach (7) Chlor-pentakis(dimethylamino)-tetraboran(6). Wir nehmen an,



daß das Chloratom in dieser Verbindung am Kettenende gebunden ist, da bei der Einwirkung von 4 Mol HCl auf 1.1.3.3-Tetrakis(dimethylamino)-2-diäthylamino-triboran(5) nur Dimethylammoniumchlorid gebildet wird. Die Chlor-dialkylamino-polyborane sind um so instabiler, je mehr Halogen sie enthalten, jedoch wurden die Zersetzungsreaktionen bisher noch nicht untersucht.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Frau E. Matejčikova ist dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu Dank verpflichtet. Herrn F. Geyer wissen wir Dank für die Aufnahmen der Kernresonanzspektren, Frau H. Schell für IR-Spektren sowie Herrn Dr. P. Konrad für die Diskussion der Massenspektren.

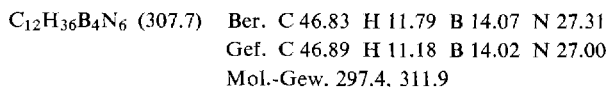
Beschreibung der Versuche

Alle Untersuchungen sind unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit auszuführen. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen erfolgte nach Literaturvorschriften^{5,13,14}.

Kernresonanzspektren wurden mit dem Gerät HA-100 der Varian-Ass., IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer 225, UV-Spektren mit einem Cary 99 und die Massenspektren mit einem Massenspektrometer Atlas CH 4 aufgenommen. Mol.-Gewichte bestimmte man kryoskop. in Benzol.

Hexakis(dimethylamino)-tetraboran(6) (3): In einen mit N₂ gefüllten Kolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührwerk bringt man 300 ccm Pentan und 15.1 g Na/K-Legierung (1 + 4) ein. Unter kräftigem Rühren läßt man von insgesamt 53 g (293 mMol) B₂[N(CH₃)₂]₃Cl zunächst 2–3 ccm zutropfen. Sobald die Reaktion angesprungen ist, erkennbar am Auftreten von KCl, Blaufärbung der Legierung und Erwärmen des Pentans, gibt man weitere Dibor-Verbindung so zu, daß das Lösungsmittel im Sieden bleibt. Nach beendeter Zugabe wird solange unter Rühren gekocht, bis die klare Lösung chloridfrei ist (~3 Stdn.). Mit einer G3-Fritte trennt man die rotbraune Lösung vom KCl und der überschüss. Legierung ab, wäscht mit etwas Pentan nach und zieht das Pentan i. Vak. ab. Nimmt die Viskosität des Rückstands zu, dann überführt man ihn in einen Spitzkolben und destilliert über eine kleine Kolonne bei 10 Torr zunächst B[N(CH₃)₂]₃ und B₂[N(CH₃)₂]₄ ab. Durch Kurzwegdestillation geht bei 99–103°/~0.1 Torr rohes B₄[N(CH₃)₂]₆ über. Es ist zähflüssig und erstarrt gelartig. Die Rohausb. kann bis 40% betragen. Im Kolben verbleibt ein tiefrotes Produkt, das harzartig erstarrt und in Benzol löslich ist. Es enthält ein Gemisch höherer Dimethylamino-polyborane.

Die Reinheit von B₄[N(CH₃)₂]₆ überprüft man am besten durch das ¹H-NMR-Spektrum. Das Produkt enthält meist etwas B₃[N(CH₃)₂]₅ sowie [(CH₃)₂NBO]₃. Zur weiteren Reinigung kann es redestilliert werden, zweckmäßiger nimmt man in wenig Pentan auf, kühlt auf –50° und frittet die Kristalle ab, Schmp. 98–100°. Ausb. 4.3–5.0 g (9.6–11%).



Die Hydrolyse von 118.5 mg (0.387 mMol) B₄[N(CH₃)₂]₆ mit 2n KOH bei 100° im Bombenrohr ergab nach 48 Stdn. 27.4 ccm H₂ (0°, 760 Torr), das sind 1.23 mMol (ber. 1.16).

¹³) H. Nöth, H. Schick und W. Meister, J. organomet. Chem. 1, 401 (1964).

¹⁴) H. Nöth und W. Meister, Z. Naturforsch. 17b, 714 (1962).

Pentakis(dimethylamino)-triboran(5) (1): Wie oben enthalogenierte man ein Gemisch von 34,9 g (184,5 mMol) $B_2[N(CH_3)_2]_3Cl$ und 27,7 g (205,5 mMol) $[(CH_3)_2N]_2BCl$ mit 21,6 g *Na/K-Legierung* in Pentan. Nach wenig $B[N(CH_3)_2]_3$ und etwas $B_2[N(CH_3)_2]_4$ gehen bei der Kurzwegdestillation etwa 10 g $B_3[N(CH_3)_2]_5$ bei $85-88^\circ < 0,8$ Torr über. Tieftemperaturkristallisation aus Pentan erbrachte 2,5 g (5,5%) reines $B_3[N(CH_3)_2]_5$ vom Schmp. 43° .

$C_{10}H_{30}B_3N_5$ (252,8) Ber. B 12,84 N 27,76 Gef. B 13,10 N 26,68
Mol.-Gew. 246,5, 253

Heptakis(dimethylamino)-pentaboran(7) (4): Ein Gemisch von 10,7 g (41,4 mMol) $B_3[N(CH_3)_2]_4Cl$ und 16 g (85 mMol) $B_2[N(CH_3)_2]_3Cl$ werden mit 6,5 g *Na/K-Legierung* in Pentan enthalogeniert. Die Aufarbeitung durch fraktionierte Destillation lieferte $B_4[N(CH_3)_2]_6$ und $B_5[N(CH_3)_2]_7$, Sdp.₁ $96-130^\circ$, sowie etwas $B_6[N(CH_3)_2]_8$. Die Redestillation der B_4/B_5 -Fraktion führte zu 2 g $B_4[N(CH_3)_2]_6$, Sdp.₁ $100-105^\circ$, und 8,6 g $B_5[N(CH_3)_2]_7$, Sdp._{0.1} $119-124^\circ$.

$C_{14}H_{42}B_5N_7$ (361,8) Ber. B 14,95 N 27,11 Gef. B 13,83 N 27,8 Mol.-Gew. 376

111,8 mg (0,309 mMol) $B_5[N(CH_3)_2]_7$ lieferten bei der Hydrolyse mit $2n$ *KOH* bei 100° in 48 Stdn. 29,68 ccm H_2 (0° , 760 Torr), das sind 1,31 mMol (ber. 1,24 mMol).

Octakis(dimethylamino)-hexaboran(8): Die Reduktion von 26,2 g $B_3[N(CH_3)_2]_4Cl$ mit 6 g *Na/K-Legierung* führt bei der destillativen Aufarbeitung zu $B[N(CH_3)_2]_3$, Sdp.₁ 31° , n_D^{20} 1,4470, $B_2[N(CH_3)_2]_4$, Sdp.₁ $47-50^\circ$, n_D^{20} 1,4685 und weiteren Dimethylamino-polyboranen. Das bei Sdp._{0.001} $127-132^\circ$ abgetrennte $B_6[N(CH_3)_2]_8$ ließ sich nicht unzersetzt destillieren.

$C_{16}H_{48}B_6N_8$ (417,6) Ber. B 15,48 N 26,77 Gef. B 15,16 N 25,71 Mol.-Gew. 430

Dekakis(dimethylamino)-octaboran(10): Man reduziert 7,7 g (26,8 mMol) $B_4[N(CH_3)_2]_5Cl$ mit 1,3 g *Na/K-Legierung* in Pentan. Verjagen des Pentans von der rotbraunen Lösung bei 10^{-1} Torr hinterläßt ein zähes rotbraunes Öl, das nicht unzersetzt destilliert. Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung legen nahe, daß das Rohprodukt im wesentlichen eine B_8 -Spezies enthält.

$C_{20}H_{60}B_8N_{10}$ (527,3) Ber. B 16,42 N 26,56 Gef. B 16,88 N 27,10 Mol.-Gew. 557

1.1.3.3-Tetrakis(dimethylamino)-2-diäthylamino-triboran(5): 55 g (0,4 Mol) *Bis(dimethylamino)-borchlorid* und 30 g (0,2 Mol) *Diäthylamino-bordichlorid* enthalogeniert man mit 45 g *Na/K-Legierung* in Pentan. Neben $B_2[N(CH_3)_2]_4$, Sdp.₁ $48-51^\circ$, erhält man 23,5 g $B_3[N(CH_3)_2]_4N(C_2H_5)_2$ beim Sdp._{0.1} $85-86^\circ$, n_D^{20} 1,4761, sowie weitere, nicht eindeutig identifizierbare, höhersiedende Dialkylamino-polyborane.

$C_{12}H_{34}B_3N_5$ (280,9) Ber. B 11,56 N 24,93 Gef. B 11,36 N 24,03 Mol.-Gew. 269

Oxydation von $B_4[N(CH_3)_2]_6$: 235,4 mg (0,765 mMol) $B_4[N(CH_3)_2]_6$ werden in 5 ccm Benzol i. Hochvak. unter Rühren mit 224,6 ccm O_2 -Gas in Kontakt gebracht. Es erfolgt zunächst relativ rasche O_2 -Aufnahme (2 Stdn.). Nach 16 Stdn. wurden 207,2 ccm O_2 zurückgemessen, entsprechend einem O_2 -Verbrauch von 17,4 ccm (ber. 24,9 ccm). Bei Raumtemp. wird nun alles Flüchtige abkondensiert. Das ^{11}B -NMR-Spektrum im Kondensat zeigt mit einem Signal bei $-27,4$ ppm ($BF_3 \cdot OR_2$ als Standard) *Tris(dimethylamino)-boran*, $B[N(CH_3)_2]_3$, an. Der schmierig-kristalline Rückstand von *Tris(dimethylamino)-boroxol*, $[(CH_3)_2NBO]_3$, schmilzt nach Sublimation bei $61-63^\circ$ (Lit.¹⁵): 64°).

Pentapiperidino-triboran(5): Unter N_2 läßt man zu einer Lösung von 0,72 g (2,8 mMol) $B_3[N(CH_3)_2]_5$ 1,5 g (17,6 mMol) *Piperidin* tropfen. Unter Rühren und Rückflußkochen entweicht Dimethylamin, das in $n/10$ *HCl* aufgefangen wird. Nach 5 Stdn. hatten sich 9,7 mMol

¹⁵) J. Goubeau und H. Keller, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 1 (1951).

$HN(CH_3)_2$ (87%) abgespalten. Da danach praktisch kein Dimethylamin mehr erfassbar war, wurde abgekühlt, und die Kristalle wurden aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.93 g $B_3(NC_5H_{10})_5$, Schmp. 75–78°.

$C_{25}H_{50}B_3N_5$ (453.2) Ber. B 7.16 N 15.42 Gef. B 7.05 N 14.70

Chlor-tetrakis(dimethylamino)-triboran(5): Zu 3.1 g (12.5 mMol) $B_3[N(CH_3)_2]_5$ in 30 ccm Äther tropft man bei -20° unter Rühren 19.2 ccm einer 1.3 *m* äther. *HCl*-Lösung. Dabei bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach 0.5 Stdn. entfernt man das Kühlbad und frittet von 1.3 g Produkt (Schmp. 158–161°, Schmp. $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ 162°) ab, verjagt den Äther i. Vak. und destilliert $B_3[N(CH_3)_2]_4Cl$ in einer Kurzwegapparatur ab. Ausb. 1.4 g (48%) vom Sdp.₁ 70–72°, n_D^{20} 1.4798.

$C_8H_{24}B_3ClN_4$ (244.2) Ber. B 13.29 Cl 14.52 N 22.95 Gef. B 12.70 Cl 14.60 N 21.45
Mol.-Gew. 222

Dichlor-tris(dimethylamino)-triboran(5): 2.91 g (11.5 mMol) $B_3[N(CH_3)_2]_5$ werden mit 35.4 ccm einer 1.3 *m* äther. *HCl*-Lösung wie oben umgesetzt. Von 2.06 g Niederschlag (ber. 1.87 g) wird abfiltriert. Destillation liefert 1.2 g $B_2Cl_2[N(CH_3)_2]_3$ vom Sdp.₁ 64–66°. Die Verbindung zersetzt sich unter Dunkelfärbung.

$C_6H_{18}B_3Cl_2N_3$ (235.6) Ber. B 13.78 Cl 30.11 N 17.84 Gef. B 13.00 Cl 30.90 N 16.70

Chlor-tris(dimethylamino)-diäthylamino-triboran(5): 2.7 g (9.1 mMol) $B_3[N(CH_3)_2]_4N(C_2H_5)_2$ in 30 ccm Äther werden mit 18.2 ccm einer 1 *m* *HCl*-Lösung in Äther bei -20° umgesetzt. Nach 2 Stdn. wird von 0.82 g (ber. 0.74 g) $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ vom Schmp. 159 bis 161° abgefrittet. Aus dem Filtrat werden 1.8 g (53%) $B_3[N(CH_3)_2]_3N(C_2H_5)_2Cl$ vom Sdp.₁ 78–82° isoliert.

$C_{10}H_{28}B_3ClN_4$ (272.9) Ber. B 11.92 Cl 13.02 N 20.58 Gef. B 12.45 Cl 13.10 N 19.70
Mol.-Gew. 268.4

Chlor-pentakis(dimethylamino)-tetraboran(6)

a) Wie oben setzt man 3.55 g (11.5 mMol) $B_4[N(CH_3)_2]_6$ bei -20° mit 23.1 ccm 1 *m* *HCl* in Äther um. Man erhält 2.2 g (65%) $B_4[N(CH_3)_2]_5Cl$ vom Sdp.₁ 90–95°.

$C_{10}H_{30}B_4ClN_5$ (299.1) Ber. B 14.47 Cl 11.86 N 23.42 Gef. B 14.15 Cl 11.50 N 23.80
Mol.-Gew. 283

b) 29.4 g (96 mMol) $B_4[N(CH_3)_2]_6$ löst man in 100–150 ccm Äther und destilliert unter Rühren und Kühlen (Eis-Kochsalz) 5.6 g BCl_3 (48 mMol) in die Lösung. Nach 1stdg. Rückflußkochen zieht man den Äther ab und trennt *Bis(dimethylamino)-borchlorid*, Sdp.₁ 28–30°, von 20.1 g (70%) $B_4[N(CH_3)_2]_5Cl$, Sdp.₁ 90–92°, ab.

$C_{10}H_{30}B_4ClN_5$ (299.1) Ber. B 14.47 Cl 11.86 N 23.42 Gef. B 14.00 Cl 11.45 N 22.60

Dichlor-tetrakis(dimethylamino)-tetraboran(6)

a) 4.4 g (14.3 mMol) $B_4[N(CH_3)_2]_6$ werden mit 57.2 ccm einer 1 *m* äther. *HCl*-Lösung bei -20° umgesetzt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag (2.7 g), der im wesentlichen aus $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ (ber. 2.33 g) besteht. Aus der Lösung erhält man 1.9 g (45%) $B_4[N(CH_3)_2]_4Cl_2$ vom Sdp._{0.5-1} 87–88°. Die Verbindung ist relativ instabil.

$C_8H_{24}B_4Cl_2N_4$ (290.5) Ber. B 14.90 Cl 24.42 N 19.29 Gef. B 14.80 Cl 24.10 N 18.80
Mol.-Gew. 279

b) Zu 21.8 g (71 mMol) $B_4[N(CH_3)_2]_6$ werden in Äther 8.3 g (72 mMol) BCl_3 kondensiert. Nach 2 Stdn. liefert die fraktionierte Destillation etwas $(CH_3)_2NBCl_2$ sowie 7.7 g $[(CH_3)_2N]_2BCl$ vom Sdp.₁ 29–30° und 14.5 g (70.5%) $B_4[N(CH_3)_2]_4Cl_2$ vom Sdp._{0.5-1} 85–87°.

[350/69]