

Wolfgang Haubold und Riley Schaeffer

Die Reaktion von Borstickstoffverbindungen mit im Lichtbogen angeregten Kohlenstoffatomen

Aus dem Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Ind., USA (Contribution number 1889)

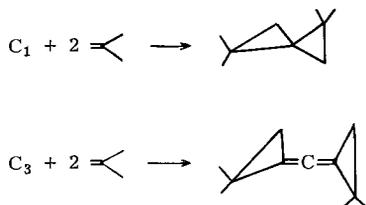
(Eingegangen am 20. Oktober 1970)

Die Reaktion von im Lichtbogen erzeugten Kohlenstoffatomen mit Dimethylaminoboran, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$ (**1**), ergibt als Hauptreaktionsprodukt das Dimethylamino-methylboran, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}-\text{CH}_3$ (**3**), das sich mit dem Ausgangsmaterial zur Vierringverbindung **5** umsetzt. Weiterhin findet man Dimethylamino-dimethylboran, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (**2**) und Dimethylamin-boran, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}-\text{BH}_3$. Schließlich kann die bisher noch nicht bekannte Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}-\text{O}-\text{BH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**6**) isoliert werden.

The Reaction of Boron-Nitrogen Compounds with Excited Carbon Atoms Generated in an Arc

The interaction of carbon vapor from a carbon arc with dimethylaminoborane, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$ (**1**), yields as the main reaction product (dimethylamino)methylborane, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}-\text{CH}_3$ (**3**), which combines with the starting material to form the four-membered ring compound **5**. Other compounds formed in this reaction are (dimethylamino)dimethylborane, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (**2**), and dimethylaminoborane, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}-\text{BH}_3$, as well as the previously unknown compound $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}-\text{O}-\text{BH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**6**), which could be isolated.

Seit einigen Jahren untersuchen Skell und Mitarbb.¹⁾ die Reaktionen zwischen organischen Verbindungen und im Lichtbogen erzeugten Kohlenstoffatomen bzw. -molekülen. Neben gesättigten und chlorierten Kohlenwasserstoffen setzten sie auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe als Reaktionspartner ein und isolierten z. B. mit Isobuten als Ausgangsmaterial 1.1.4.4-Tetramethyl-spiropentan und Bis-[2.2-dimethyl-cyclopropylen]-methan^{1,1a)}.



Der Ausgangspunkt zu unseren Untersuchungen war die Frage, ob Borstickstoffverbindungen ebenso reagieren wie Kohlenwasserstoffe.

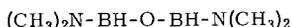
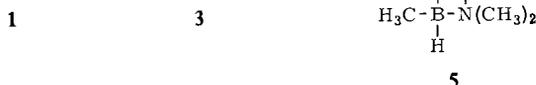
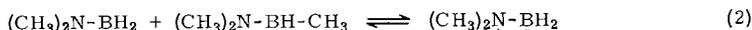
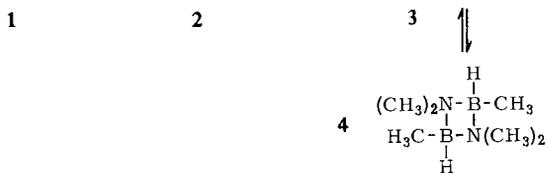
¹⁾ P. S. Skell, L. D. Wescott jr., J. P. Golstein und R. R. Engel, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2829 (1965); P. S. Skell und R. R. Engel, ebenda **88**, 3749 und 4883 (1966).

^{1a)} Dort als „1.1.1'.1'-Tetramethyl-spiropentan“ und „1.1.1'.1'-Tetramethyl-bisethanoallen“ bezeichnet.

Benutzt wurde zu diesen Versuchen die von *Skell* beschriebene Apparatur, in der das Substrat auf die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gefäßwände kondensiert und gleichzeitig die Graphitelektroden zum Lichtbogen gezündet werden. Zur Auftrennung der flüchtigen Reaktionsprodukte verwendeten wir die bekannten Methoden der Hochvakuumtechnik einschließlich einer Tieftemperaturkolonne, die eine Fraktionierung unter sehr schonenden Bedingungen gestattet²⁾. Wegen der sehr geringen Substanzmengen wurden zur Identifizierung vorwiegend spektroskopische Verfahren herangezogen. Neben dem IR-, dem ¹H- und ¹¹B-NMR- sowie dem Massenspektrum war die Bestimmung der exakten Masse im hochauflösenden Massenspektrum ein wichtiger Bestandteil der Analyse.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit der Umsetzung von Dimethylaminoboran (**1**), das dem Isobuten entsprechen würde, wenn man >N-B< durch >C=C< ersetzte. Es zeigte sich, daß nicht das erwartete $(\text{CH}_3)_2\text{N-BH-CH}_2\text{-BH-N(CH}_3)_2$ gebildet wurde, sondern daß eine Methylierungsreaktion stattfand. Da von dem vermuteten Dimethylamino-methylboran (**3**) keine spektroskopischen Daten bekannt waren und die von uns an dem isolierten Stoff gemessenen nur teilweise dem $(\text{CH}_3)_2\text{N-BH-CH}_3$ zugeordnet werden konnten, stellten wir **3** noch auf anderem Wege dar.

Nach *Burg* und *Boone*³⁾ erhält man durch Erhitzen von Dimethylaminoboran (**1**) und Dimethylamino-dimethylboran (**2**) in einer Gleichgewichtsreaktion Dimethylamino-methylboran (**3**) (Gl. 1). In Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen kann sich **3** zu dem Vierring **4** dimerisieren oder unter Rückbildung von **1** und **2** zersetzen. Darüber hinaus kann sich die monomere Form **3** auch mit **1** zu dem Vierring **5** verbinden (Gl. 2).



6

Daß es sich bei **5** wirklich um diese Verbindung und nicht um eine Mischung von z. B. **1** und **4** handelt, geht aus dem Massenspektrum mit einem Basispeak bei $m/e = 128$ und dem ¹H-NMR-Spektrum hervor. Dieses enthält zwei Singulets für die zwei verschiedenen N-CH₃-

²⁾ *J. Dobson* und *R. Schaeffer*, *Inorg. Chem.* **9**, 2183 (1970).

³⁾ *A. B. Burg* und *J. L. Boone*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 1521 (1956).

Gruppen (*cis* und *trans*) sowie ein Signal der B-CH₃-Gruppe bei höherem Feld. Für eine Mischung von **1** und **4** erhält man das Signal der N-CH₃-Gruppe von **1**, 3 Signale für die 3 verschiedenen N-CH₃-Gruppen von **4** sowie zwei Signale für die beiden Arten von B-CH₃-Gruppen in **4**. Die beiden zuletzt genannten Resonanzmaxima sind durch das B-H-Proton zum Dublett gespalten. Die Signale der direkt an das Boratom gebundenen Wasserstoffatome wurden bei dieser Betrachtung außer acht gelassen (siehe Tab.).

Nachdem wir die Bedingungen zur Trennung von **1**–**5** genau kannten und deren Spektren als Vergleichsmaterial vorlagen, konnte als Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von **1** mit Kohlenstoff die Verbindung **5** isoliert und ihre Struktur bewiesen werden. Durch Erhitzen im geschlossenen, evakuierten Gefäß ließ sich **5** in **1** und **3** spalten (vgl. Gl. 2).

In geringer Menge entstanden bei diesen Versuchen außerdem Dimethylamino-dimethylboran (**2**), das wahrscheinlich durch Zersetzung von **3** nach Gl. (1) gebildet wurde, und Dimethylamin-boran, (CH₃)₂NH–BH₃.

Schließlich isolierten wir aus dem Produktgemisch dieser Reaktion das bisher nicht bekannte (CH₃)₂N–BH–O–BH–N(CH₃)₂ (**6**), in dem zwei Ausgangsmoleküle **1** durch ein Sauerstoffatom verbrückt sind. Man kann **6** als das Bis-dimethylamid der Diboringsäure auffassen.

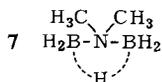
Das aus der Dampfdichte von **6** bestimmte Molekulargewicht beträgt 131 ± 5 . Trotzdem endet das Massenspektrum dieser Verbindung nicht bei *m/e*-Werten von 128, wie man es erwartet, sondern es treten Signale bis *m/e* = 213 auf. Durch die Bestimmung der exakten Masse des M–I-peaks bei *m/e* = 212 und die Aufnahme eines Vergleichsspektrums konnten wir nachweisen, daß **6** im Massenspektrometer zu (CH₃)₂N–BH₂ und [(CH₃)₂NBO]₃ zersetzt wird. Eine 5 stündige Erwärmung von **6** auf 110° bewirkte dagegen keine Veränderung.

Das Ergebnis der Lichtbogenversuche zeigt, daß bei den angewandten Bedingungen das C₃-Molekül nicht reagierte. Es konnten keine Borverbindungen mit einer Allen- oder Propangruppierung festgestellt werden.

Nimmt man bei der Reaktion des C₁-Atoms eine instabile Zwischenstufe (CH₃)₂N–BH–C–H an, so stabilisiert sich diese offensichtlich nicht durch Addition an ein weiteres Molekül **1** unter Bildung von (CH₃)₂N–BH–CH₂–BH–N(CH₃)₂ oder einer dem Spiran vergleichbaren Verbindung, sondern durch Aufnahme von Wasserstoff. Das entstandene (CH₃)₂N–BH–CH₃ (**3**) vereinigt sich mit dem im großen Überschuß vorhandenen (CH₃)₂N–BH₂ zum Vierring **5**.

Die Bildungsweise von **6** ist nicht geklärt. Als Sauerstoffquelle kommen der an der Graphitoberfläche gebundene Sauerstoff oder geringe Feuchtigkeitsmengen in Betracht. Lee und Porter⁴⁾ erhielten bei einer photochemischen Reaktion aus Borazol und O₂ in geringer Menge (B₃N₃H₅)₂O. Vielleicht entsteht **6** auf ähnlichem Wege.

Auch mit Borazol, H₃B₃N₃H₃, sowie μ -Dimethylamino-diboran, (CH₃)₂NB₂H₅, ließen sich im Kohlenstoff-Lichtbogenexperiment keine Verbindungen isolieren, bei denen zwei Moleküle der Borverbindung durch C- oder auch C₃-Gruppen verbrückt sind. Bei der Umsetzung von μ -Dimethylamino-diboran (**7**) mit C des Lichtbogens



4) G. H. Lee II und R. F. Porter, Inorg. Chem. **6**, 648 (1967).

enthält die $(\text{CH}_3)_2\text{NH}-\text{BH}_3$ -Fraktion eine geringe Menge eines Reaktionsproduktes mit Massenpeaks von $m/e = 139.175$ und 125.142 , denen eine Zusammensetzung $\text{C}_5\text{B}_3\text{N}_2\text{H}_{18}^+$ bzw. $\text{C}_5\text{B}_2\text{N}_2\text{H}_{15}^+$ zukommt. Es gelang weder eine Anreicherung noch die Aufnahme weiterer Spektren.

Wir danken dem *Army Research Office* (Durham) für die Unterstützung dieser Arbeit durch grant ARO-D-G 556 an die Indiana University.

Beschreibung der Versuche

Apparatur: Eine Abbildung der bei den Lichtbogenversuchen benutzten Apparatur ist von Skell veröffentlicht¹⁾. Als Gefäßmaterial verwendeten wir Glas und — um eine bessere Wärmeübertragung zu erreichen — außerdem Messing. In beiden Fällen erhält man die gleichen Resultate. Ebenso spielt es keine Rolle, ob der Reaktantenfluß während der Zündung des Lichtbogens unterbrochen wird oder nicht.

Versuchsdurchführung: Das Reaktionsgefäß wird während eines Versuches auf 10^{-3} Torr ausgepumpt und von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Man läßt den Reaktanten einströmen und zündet gleichzeitig den mit einem 50 Ampere/50 Hz-Wechselstrom betriebenen Lichtbogen. Nach 14 Min. ist ein Versuch gewöhnlich beendet. Der Elektrodengewichtsverlust beträgt ungefähr 0.7 g, es haben sich 3–4 g $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$ (1) auf den Wänden niedergeschlagen. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird alles flüchtige Material in eine Hochvakuumapparatur übergeführt und dort zweimal durch Kühlfallen bei -18 , -45 und -196° in Anteile, die flüchtiger sind als $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$, und solche, die weniger flüchtig sind, getrennt.

Der im Gefäß verbleibende feste, grauschwarze Rückstand ist pyrophor. Durch Extraktion mit Äther lassen sich daraus keine weiteren Reaktionsprodukte isolieren.

Die weniger flüchtige Fraktion, gesammelt in der Falle bei -18° , wurde als *Dimethylaminboran*, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}-\text{BH}_3$, identifiziert. In der Kühlfalle, die auf -45° gekühlt wurde, befanden sich 55–70% des eingesetzten $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$.

Der flüchtige Anteil von 6 Versuchen wurde durch wiederholte Fraktionierung durch die Kühlfallen A (-196°), B (-135°) und C (-95°) weiter aufgetrennt.

In A befinden sich *Acetylen* und *Äthylen*, die durch ihr IR-Spektrum identifiziert wurden. In B wurden 0.3 mMol $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (2) aufgefangen. Der Inhalt von C wurde zweimal über eine Tieftemperaturkolonne²⁾ fraktioniert. Bei einer Kopftemperatur von -60° erhält man 0.5 mMol $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}-\text{O}-\text{BH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (6) und bei -40° 3 mMol 5. Diese Trennungen werden durch den Umstand erschwert, daß selbst bei tiefen Temperaturen in geringem Umfang Dimerisierungen und Spaltungen auftreten können (vgl. Gl. 1 und 2).

Identifizierung: Alle Ergebnisse der ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie — für ^1H bei 60 und 100, für ^{11}B bei 19.3 und 32.1 MHz aufgenommen — sind in der Tab. zusammengefaßt.

Dimethylamino-dimethylboran, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (2), wurde identifiziert durch sein ^{11}B -Spektrum, durch den Vergleich des Massenspektrums mit dem einer authentischen Probe und die Bestimmung der exakten Masse des $^{12}\text{C}_4^{11}\text{B}^{14}\text{N}^1\text{H}_{12}^+$ -peaks zu $m/e = 85.1069$ (ber. 85.10627). Das aus zwei Dampfdichtebestimmungen ermittelte Molekulargewicht betrug 82 (ber. 84.8).

Diborigsäure-bis-dimethylamid, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}-\text{O}-\text{BH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (6), ist bei Raumtemp. eine farblose Flüssigkeit. Das wie oben bestimmte Molekulargewicht beträgt 131 (ber. 127.6).

¹H- und ¹¹B-NMR-Daten^{a)}

| Verbindung | ¹ H δ in ppm | J _{BH} (Hz) | ¹¹ B δ in ppm | J _{BH} (Hz) |
|--|-------------------------------------|--|-----------------------------|--------------------------------------|
| (CH₃)₂N-B(CH₃)₂ (2) in Substanz | | | | |
| -N(CH ₃) ₂ | -2.74 (s) ^{b)} | | | |
| -B(CH ₃) ₂ | -0.32 (s) | | -44.6 (s) | |
| (CH₃)₂N-BH-CH₃ (3) in Substanz (-40°) | | | | |
| -N(CH ₃) ₂ <i>cis/trans</i> | -2.58 (s) -2.40 (s) | | | |
| $\overset{ }{\text{B}}-\text{CH}_3$ | +0.14 (d) ^{b)} | 3 J _{HBCB} | -42.8 (d) | 120 |
| $\overset{ }{\text{B}}-\text{H}$ | — | | | |
| (CH₃)₂N-BH₂ (1) in DCCl₃ | | | | |
| -N(CH ₃) ₂ | -2.45 (s) | | | |
| -BH ₂ | -2.74 (qu) ^{b)} | 113 | -5.3 (t) ^{b)} | 113 |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{B}-\overset{ }{\text{N}}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H} \end{array} \quad (4)$ | | | | |
| in Substanz (<i>cis</i> - und <i>trans</i> -Form) | | | | |
| -N(CH ₃) ₂ | -1.70 (s) -1.83 (s) -1.92 (s) | | | |
| B-CH ₃ | +0.55 (d) +0.61 (d) | 6 J _{HBCB} 5 J _{HBCB} | -6.0 (d) | 110 |
| B-H | -2.17 (qu) | 109 | | |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{B}-\overset{ }{\text{N}}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H} \end{array} \quad (5)$ | | | | |
| in Substanz | | | | |
| -N(CH ₃) ₂ , <i>cis</i> und <i>trans</i> | 2.00 (s) 1.85 (s) | | | |
| B-CH ₃ | +0.53 (s) | | | |
| BH | -2.21 (qu) | 109 | -6.0 | 110 |
| BH ₂ | -2.25 (qu) | 112 | -5.3 | 112 |
| (CH₃)₂N-BH-O-BH-N(CH₃)₂ (6) in Substanz | | | | |
| -N(CH ₃) ₂ | -2.32 (s) | | | |
| -BH- | -3.3 (qu) | 129 | -29.0 | 130 |
| [(CH ₃) ₂ N-BO] ₃ in DCCl ₃ | | | | |
| -N(CH ₃) ₂ | -2.65 (s) | | | |
| B | | | -21.3 | Signalhalb- wertsbreite 160 Hz |

^{a)} Alle δ-Werte sind bezogen auf TMS bzw. BF₃-Ätherat als externem Standard.

^{b)} Es bedeuten s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett und qu = Quartett.

Die genaue Masse des Molekülpeaks ist 128.12944 und steht in guter Übereinstimmung mit dem für $^{12}\text{C}_4^{1}\text{H}_{14}^{11}\text{B}_2^{14}\text{N}_2^{16}\text{O} = 128.12922$ berechneten Wert. Der Dampfdruck von **6** beträgt

| | | | | | | |
|--------|-----|------|------|------|------|------|
| bei °C | 0.5 | 9.0 | 15.1 | 21.0 | 28.0 | 36.0 |
| Torr | 9.3 | 15.0 | 20.0 | 26.0 | 33.5 | 39 |

Für den Vierring $\{(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2/[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}-\text{CH}_3]\}$ (**5**) ergibt die Molekulargewichtsbestimmung (bei 8–10 Torr Eigendampfdruck gemessen) den Wert 130 (ber. 127.8). Die genaue Masse des M–1-peaks beträgt 127.1569, ber. für $^{12}\text{C}_5^1\text{H}_{17}^{11}\text{B}_2^{14}\text{N}_2 = 127.15778$. **5** hat einen Dampfdruck von 4–5 Torr bei 0° und 27–29 Torr bei 26°. Die Schwankung ist auf geringfügige Dissoziation zurückzuführen.

Darstellung von Vergleichsmaterial

$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}-\text{CH}_3$ (**3**): 2.7 mMol $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (**2**) und 4.6 mMol $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$ (**1**) wurden in einem evakuierten 5000-ccm-Kolben eingeschmolzen, 5 Stdn. auf 100–110° erhitzt und schnell auf –196° abgekühlt. Die Trennung über die Tieftemperaturkolonne²⁾ lieferte folgende Fraktionen:

| | | | | |
|----------------|----------|----------|-------------|----------|
| Kopftemperatur | –92° | –65° | –45/60° | –40° |
| Substanz | 3 | 2 | Mischfrakt. | 5 |
| Menge (mMol) | 2.5 | 1 | 0.5 | 1.0 |

[365/70]