

Heinrich Nöth und Herbert Suchy

Beiträge zur Chemie des Bors, LIV<sup>1)</sup>

## Chemische Eigenschaften von Tris(2.2-dimethyl-hydrazino)-boran<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 29. Oktober 1970)

Während die Verbindungen  $\text{BCl}_3$ ,  $(\text{BH}_3)_2$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  die B–N-Bindungen von Tris(dialkylamino)-boranen spalten, lagern sie sich an Tris(2.2-dimethyl-hydrazino)-boran (**1**) an. Dabei erfolgt zunächst Addition an die stärker basische Dimethylaminogruppe, danach reagiert auch die schwächer basische NH-Gruppe. Solvolysen von **1** mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  oder Komproportionierungen mit  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  oder  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  führen nicht zu gemischten Verbindungen  $\text{X}_n\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{3-n}$  ( $\text{X} = \text{OH}, \text{OR}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). Im Vergleich zu Tris(alkylamino)-boranen ist **1** thermisch sehr stabil. Erst oberhalb  $280^\circ$  spaltet sich *N,N*-Dimethylhydrazin ab.

Contributions to the Chemistry of Boron, LIV<sup>1)</sup>

## Chemical Properties of Tris(2.2-dimethylhydrazino)borane<sup>2)</sup>

In contrast to the ready cleavage of BN-bonds in tris(dialkylamino)boranes by  $\text{BCl}_3$ ,  $(\text{BH}_3)_2$ ,  $\text{HCl}$ , or  $\text{CH}_3\text{J}$  the preferred reactions of these acids with tris(2.2-dimethylhydrazino)borane (**1**) are additions. Due to the greater basicity of the dimethylamino group as compared to the NH moiety, additions occur at the group  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  before the group NH is attacked. Solvolysis of  $\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  (**1**) by  $\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  yields  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$  and  $\text{B}(\text{OH})_3$  or  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , respectively, but no mixed compounds  $\text{X}_n\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{3-n}$  are formed in these reactions or by ligand exchange with  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  or  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ . **1** is stable up to  $280^\circ$ ; at higher temperature condensation with formation of *N,N*-dimethylhydrazine occurs.

Die Chemie der Hydrazinborane ist noch wenig untersucht. Soweit bisher bekannt unterscheiden sich die Verbindungsklassen  $\text{R}_2\text{B}-\text{NH}-\text{NH}-\text{BR}_2$ <sup>3)</sup> und  $\text{R}_2\text{B}-\text{NHR}$ <sup>4)</sup> nur graduell. Bei cyclischen und polycyclischen Hydrazinboranen<sup>5)</sup> dominieren Additionen im Vergleich zu Substitutionen; auch hier finden sich Analogien zu anderen cyclischen BN-Verbindungen, z. B. den Borazolen<sup>6)</sup>. Die Ähnlichkeit im

<sup>1)</sup> LIII. Mittel.: J. Geisler und H. Nöth, Chem. Ber. **103**, 2234 (1970).

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation H. Suchy, Univ. München 1966.

<sup>3)</sup> H. Nöth und W. Regnet, Advances Chem. Ser. **42**, 166 (1964).

<sup>4)</sup> K. Niedenzu und J. W. Dawson, Boron-Nitrogen Chemistry, Springer Verlag, Heidelberg 1965.

<sup>5)</sup> H. Nöth und W. Regnet, Chem. Ber. **102**, 2241 (1969).

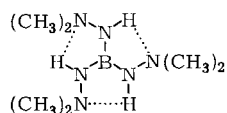
<sup>6)</sup> H. J. Steinberg und R. J. Brotherton, Organoboron Chemistry, Bd. 2, John Wiley and Sons, New York 1966.

chemischen Verhalten ist offenbar dadurch gegeben, daß bei den erwähnten Typen von Hydrazino- und Aminoboranen jedes N-Atom mit einem B-Atom verbunden ist und somit ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen.

Ein stärker differenziertes chemisches Verhalten sollten Hydrazinoborane mit der Gruppierung  $\text{>B-NR}'\text{-NR}_2''$  zeigen: der Doppelbindungsanteil in der B-N-Bindung schwächt die Basizität der NR''- im Vergleich zur  $\text{R}_2''\text{N}$ -Gruppierung. Acide Verbindungen sollten daher bevorzugt zu einer Verbindung mit quartärem Amino-Stickstoff führen, während Basen wie bei den Aminoboranen mit dem Boratom in Wechselwirkung treten sollten. Zur experimentellen Prüfung dieser Überlegung wählten wir das leicht darstellbare Tris(2,2-dimethyl-hydrazino)-boran (**1**) als Modellverbindung.

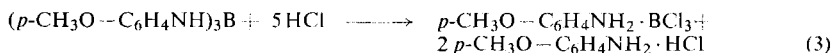
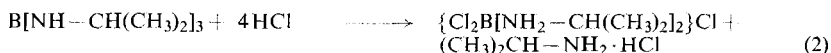
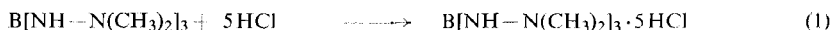
### Reaktion mit Chlorwasserstoff

**1** verfügt über sechs basische Zentren: drei Dimethylaminogruppen und drei HN-Gruppen. Das Molekül ist planar gebaut, wozu Wasserstoffbrückenbindungen beitragen<sup>7)</sup>. Diese mindern, wie die hier beschriebenen Reaktionen lehren, die Reaktivität des Moleküls nicht merklich.



**1**

Von einem Angebot überschüssiger HCl nimmt **1** in Ätherlösung 5 Mol gemäß Gleichung (1) auf. Debye-Scherrer-Aufnahmen belegen die Abwesenheit von  $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2 \cdot \text{HCl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$  im Reaktionsprodukt. Triäthylamin entzieht diesem wieder HCl unter Rückbildung von **1**. Somit werden die BN-Bindungen von **1** durch HCl nicht gespalten.



Tris(isopropylamino)-boran ist mit **1** isoelektronisch; es reagiert unter den Bedingungen der Reaktion (1) nur mit 4 Mol HCl. Da im Debye-Scherrer-Diagramm der unlöslichen Reaktionsprodukte Isopropylammoniumchlorid festgestellt wurde, entspricht der Reaktionsverlauf der Gleichung (2), die beispielsweise auch die Umsetzung von HCl mit  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ <sup>8)</sup> oder  $\text{B}(\text{NHCH}_3)_3$ <sup>9)</sup> kennzeichnet. Die durch (1) wiedergegebene Stöchiometrie fand man bei primären Amino-boranen bislang nur beim Tri-*p*-anisidino-boran, das jedoch nach (3) *p*-Anisidin-bortrichlorid liefert<sup>10)</sup>. Aus den genannten Befunden trifft eine derartige Reaktion für **1** aber nicht zu. Anderer-

<sup>7)</sup> LV. Mitteil.: H. Nöth, Chem. Ber. **104**, 558 (1971), nachstehend.

<sup>8)</sup> H. Nöth und S. Lukas, Chem. Ber. **95**, 1505 (1962).

<sup>9)</sup> P. Schweizer, Dissertation, Univ. München 1965.

<sup>10)</sup> C. R. Kinney und C. L. Mahoney, J. org. Chemistry **8**, 526 (1963).

seits bildet sich aber kein Salz des Typs  $\{\text{Cl}_2\text{B}[\text{NH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\}\text{Cl}$ , da dieses sicher weitere 2 Mol HCl binden könnte. Nach IR-Spektren liegen in dem Produkt  $\mathbf{1} \cdot 5\text{HCl}$   $\text{NH}_2^+$ -,  $\text{NH}^+$ - und  $\text{NH}$ -Gruppen vor; dafür sprechen zwei sehr intensive Banden bei 3265 und 3150/cm, die Ammonium-Banden bei 2695, 2630, 2525 und 2490/cm sowie  $\delta\text{NH}$ -Banden bei 1620, 1590 und 1565/cm. Folglich liegt ein Hydrochlorid von  $\mathbf{1}$  vor. Da man bei einem Angebot von 2 oder 3 Mol HCl je Mol  $\mathbf{1}$  auch Addukte  $\mathbf{1} \cdot 2\text{HCl}$  und  $\mathbf{1} \cdot 3\text{HCl}$  fassen kann, wobei die  $\text{NH}$ -Schwingungen sich nur als schwache bis mittelstarke Banden zu erkennen geben, werden zunächst die  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen protoniert und erst bei HCl-Überschuß auch  $\text{NH}$ -Gruppen, wobei die Bildung von  $\text{HCl}_2^-$ -Ionen nicht auszuschließen ist.

### Reaktion mit Methyljodid

Aminborane reagieren bei Raumtemperatur nicht mit Methyljodid; erst bei  $100^\circ$  erhält man aus  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  Tetramethylammoniumjodid unter Spaltung von  $\text{BN}$ -Bindungen<sup>11)</sup>. Im Gegensatz dazu nimmt  $\mathbf{1}$ , das sich in  $\text{CH}_3\text{J}$  gut löst, bei Raumtemperatur in 24 Stdn. bereits 1 Mol  $\text{CH}_3\text{J}$  auf. Unter Rückfluß erhält man  $\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{J}$ , während wir eine Umsetzung nach Gleichung (4) auch bei sehr langen Reaktionszeiten nicht ganz erreichten. Ein weitergehender  $\text{CH}_3\text{J}$ -Verbrauch ließ sich nicht feststellen, denn weder bei  $100^\circ$  und 4 Tagen noch bei

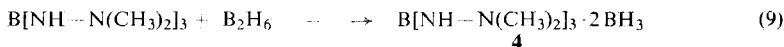
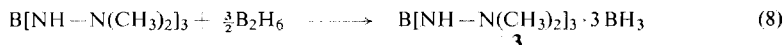
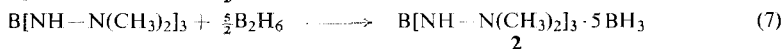
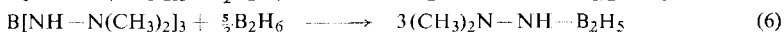
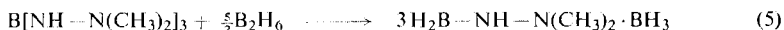


31 tägigem Rückflußkochen wurde die Zusammensetzung  $\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3 \cdot 2.7\text{CH}_3\text{J}$  für das Reaktionsprodukt überschritten. Der starke Abfall in der  $\text{CH}_3\text{J}$ -Anlagerungsgeschwindigkeit nach Addition von 1 Mol  $\text{CH}_3\text{J}$  geht u. a. darauf zurück, daß an die Stelle einer homogenen Reaktion eine heterogene tritt. Methyljodid reagiert dabei offenbar nur mit den  $\text{N}$ -Atomen der  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen.

### Reaktionen mit Boran und Boranderivaten

Die starken Unterschiede in Acidität und Elektrophilie von HCl und  $\text{CH}_3\text{J}$  manifestieren sich in der Stöchiometrie und Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber  $\mathbf{1}$ . Auch bei Lewis-Säuren müßten entsprechende Unterschiede auftreten.

Diboran wird von  $\mathbf{1}$  in Benzol-, Äther- oder Tetrahydrofuranlösung rasch aufgenommen. Auch bei einem Diboran-Überschuß reagieren nicht mehr als 5 Mol  $\text{BH}_3$  je Mol  $\mathbf{1}$  bei Raumtemperatur. Diese Stöchiometrie legt zwar eine Reaktion nach (5) oder (6) nahe, doch bildet sich tatsächlich nur ein  $\text{BH}_3$ -Addukt  $\mathbf{2}$  gemäß (7). Ferner sind nach (8) und (9) die Addukte  $\mathbf{3}$  und  $\mathbf{4}$  darstellbar.



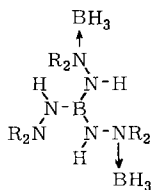
<sup>11)</sup> Versuche von P. Schweizer 1963/64.

Die kernresonanzspektroskopische Untersuchung von **4** führt zu Struktur **5**. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum findet sich ein Singulett bei  $\delta -21.5$  ppm<sup>12)</sup> und ein Quartett bei  $+6.5$  ppm<sup>13)</sup> ( $J_{\text{BH}} = 85$  Hz). Das beobachtete Flächenverhältnis stimmt mit 1 : 2.04 gut mit dem für **5** erforderlichen überein. Das Quartett beweist  $\text{BH}_3$ -Gruppen, und seine chemische Verschiebung belegt die Bindung an einen  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Rest<sup>14)</sup>.

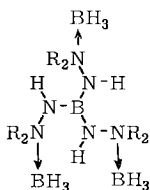
Die Methylprotonen der Verbindung **4** geben Anlaß zu zwei Signalen im Flächenverhältnis 2 : 1 ( $\delta^1\text{H} -3.03$  und  $-2.52$  ppm<sup>13)</sup>), desgleichen sind drei NH-Signale bei  $-5.8$ ,  $-5.5$  und  $-3.8$  ppm erkennbar.

Für **3** fordert das  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektrum die Adduktstruktur **6**. Das Signal bei  $\delta -22$  ppm entspricht dem zentralen B-Atom, das etwa dreimal so intensive, relativ schlecht aufgelöste Quartett bei  $+7$  ppm ( $J_{\text{BH}} = 86$  Hz) den drei  $\text{BH}_3$ -Gruppen.

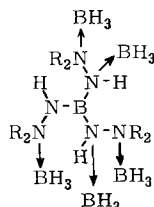
Das  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektrum von **2**, das sich in Cyclohexan und Benzol nur sehr schlecht löst, weist ein sehr schwach ausgebildetes Signal um  $\delta -20$  ppm auf; zwei weitere, allerdings wenig strukturierte Signale im Flächenverhältnis von  $\sim 3 : 2$  bei  $+7.7$  und  $+24$  ppm legen wieder  $\text{BH}_3$ -Gruppen nahe. Struktur **7** für **2** ist damit weitgehend gesichert. Alternativstrukturen wie **8** oder **9** sind eindeutig auszuschließen.



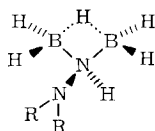
5 = 4



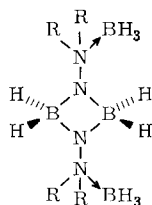
6 = 3



7 = 2



8



9

R = CH<sub>3</sub>

Diboran spaltet also unter den relativ milden Bedingungen nicht die B—N-Bindungen von **1**. Dies ist insofern verständlich, als zunächst der Angriff von Diboran an den  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - und nicht an den NH-Gruppen stattfindet. In Verbindung **2** wirken aber auch letztere als basische Zentren, wobei Betrachtungen an Kalottenmodellen lehren, daß der Addition eines sechsten  $\text{BH}_3$ -Moleküls ein beträchtlicher Widerstand ent-

<sup>12)</sup> Das  $^{11}\text{B}$ -Signal von **1** liegt bei  $-23.1$  ppm.

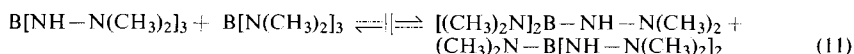
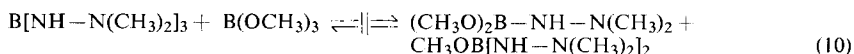
<sup>13)</sup> Alle  $\delta^{11}\text{B}$ -Angaben beziehen sich auf  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  als externem Standard,  $\delta^1\text{H}$ -Werte auf  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  als internem Standard.

<sup>14)</sup> H. Nöth und V. Sudarsky-Hack, unveröffentlichte Untersuchungen 1966. Wie W. D. Phillips, H. C. Miller und E. L. Muettterties, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4496 (1969), zeigten, verschiebt sich das  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzsignal von  $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{NH}_n \cdot \text{BH}_3$  zu niedrigerem Feld, je kleiner n wird.

gegengesetzt würde. Die mögliche Umlagerung zu **9** erfolgt bei Raumtemperatur trotz möglicher sterischer Entlastung nicht. Somit liegt hier keine Analogie zum Verhalten von  $B[N(CH_3)_2]_3$  gegenüber Diboran vor, das je nach den Reaktionsbedingungen bereits unterhalb Raumtemperatur zu  $[(CH_3)_2NBH_2]_2$ ,  $[(CH_3)_2N]_2BH$  oder  $(CH_3)_2NB_2H_5$  reagiert<sup>15)</sup>. Üblicherweise erfolgt Ligandenaustausch, wenn  $BH_3$  an ein dem B-Atom benachbartes N-Atom angreift. Für die Stabilität von **2**, und damit für die Unterdrückung einer Umlagerung z. B. zu **9**, sind die sterischen Verhältnisse in **2** entscheidend: die Hydridübertragung auf das zentrale B-Atom erfordert ein Abweichen von der trigonal-planaren Ligandenumgebung; dem stellt der hohe Raumbedarf der  $(BH_3)(CH_3)_2N-NH(BH_3)$ -Gruppen einen bei Raumtemperatur nicht überwindbaren Widerstand entgegen.

BN-Bindungen in Aminoboranen werden nicht nur durch Diboran sondern auch durch zahlreiche weitere Boranderivate  $BX_3$  ( $X = \text{Hal, OR, NR}'_2, R \text{ etc.}$ ) gespalten, wobei es zum Ligandenaustausch kommt. **1** reagiert mit  $BCl_3$  rasch. Von einem  $BCl_3$ -Überschuß werden nur 2 Mol je Mol **1** aufgenommen. Die Struktur der Verbindung  $B[NH-N(CH_3)_2]_3 \cdot 2BCl_3$  ist jedoch nicht gesichert. Seine geringe Löslichkeit in Benzol, Dioxan und  $CCl_4$  vereitelte die Bestimmung des Molekulargewichts und die Aufnahme von Kernresonanzspektren. Wir geben der angeführten Adduktstruktur aus Analogiegründen gegenüber einem dimeren (2,2-Dimethyl-hydrazino)-bordichlorid  $[(CH_3)_2N-NH-BCl_2]_2$  mit Sechsringstruktur den Vorzug. Daß **1** nur 2 Mol  $BCl_3$ , wohl aber bis zu 5 Mol  $BH_3$  aufnehmen kann, führen wir auf den größeren Raumbedarf von  $BCl_3$  zurück.

Die bereits recht wenig Lewis-aciden Boranderivate  $B(OCH_3)_3$  und  $B[N(CH_3)_2]_3$  lagern sich an **1** nicht mehr an. Aber auch bei Temperaturen bis zu  $70^\circ$  läßt sich  $^{11}B$ -kernresonanzspektroskopisch kein Austauschgleichgewicht mit  $B(OCH_3)_3$  gemäß (10) bzw. mittels  $^1H$ -Kernresonanzspektroskopie ein Gleichgewicht (11) beobachten.



In Übereinstimmung damit steht, daß bei der Einwirkung eines  $(CH_3)_2N-NH_2$ -Unterschusses auf  $B[N(CH_3)_2]_3$  nur **1**, nie aber ein Dimethylamino-dimethylhydrazino-boran isoliert werden konnte. Somit sind Gruppierungen  $(CH_3)_2N-NH$  und  $(CH_3)_2N$  noch zu wenig sperrig, um einen genügend langsamen Ligandenaustausch zu erzwingen, die Voraussetzung für die Isolierung gemischter Trisamino-borane<sup>16)</sup>. Darüber hinaus spielt hier die zusätzliche Stabilisierung von **1** durch H-Brückenbindungen eine Rolle, zumal auch das mögliche Gleichgewicht (10) ganz auf der linken Seite liegt, während das Ligandenaustauschgleichgewicht zwischen  $B(OCH_3)_3$  und  $B[N(CH_3)_2]_3$  bei  $25^\circ$  zu etwa 50% die gemischten Verbindungen einbezieht<sup>17)</sup>.

Mithin zeigen die untersuchten Reaktionen, wie eingangs erwähnt, unterschiedliche Basizitäten der  $(CH_3)_2N$ - und  $NH$ -Gruppen auf, womit die Begünstigung von Additionsreaktionen an **1** verständlich wird.

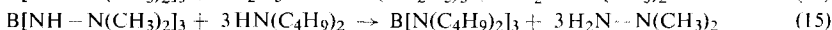
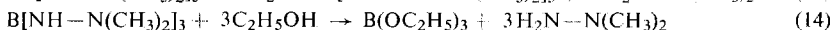
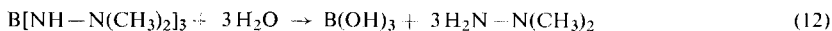
<sup>15)</sup> A. B. Burg und C. L. Randolph jr., J. Amer. chem. Soc. **73**, 953 (1951).

<sup>16)</sup> R. J. Brotherton und I. Buckman, Inorg. Chem. **2**, 424 (1963).

<sup>17)</sup> H. Nöth und H. Vahrenkamp, unveröffentlichte Versuche.

## Reaktionen mit einigen protonenaktiven Verbindungen

Wie gezeigt, spaltet HCl unter milden Bedingungen keine B-N-Bindungen von **1**. Die Ursache dafür kann in einem Polymerisationsprozeß liegen, der die HCl-Addition begleitet<sup>18</sup>. Andere protonenaktive Verbindungen lösen hingegen BN-Bindungen von **1**. So liefert die Hydrolyse in siedendem Äther nach Gleichung (12) in glatter Reaktion Borsäure und Dimethylhydrazin; ein (2.2-Dimethyl-hydrazino)-boroxol kann bei der nach (13) erwarteten Umsetzung nicht isoliert werden, da nur die Stöchiometrie der Gleichung (12) befolgt wird.



Ebensowenig liefert die kontrollierte Äthanolyse von **1** Äthoxy-(2.2-dimethyl-hydrazino)-borane; vielmehr erfolgt Umsetzung nach (14). Gleiches gilt für die Aminolyse von **1** mit Dibutylamin. Bei Raumtemperatur findet keine Reaktion statt, oberhalb von 120° hingegen stets die Umsetzung nach (15). In Übereinstimmung mit der erfolglosen Komproportionierung zwischen **1** und  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  sind somit Dialkylamino-(2.2-dimethyl-hydrazino)-borane wenig beständig.

## Thermische Stabilität

Primäre Aminoborane  $\text{B}(\text{NHR})_3$  zersetzen sich beim Erhitzen unter Eliminierung von  $\text{RNH}_2$  und Bildung von Borazolderivaten<sup>19</sup>. **1** läßt sich unzersetzt schmelzen; selbst dreitägiges Erhitzen auf 180° oder sechseinhalbstündiges auf 210° verändert **1** praktisch nicht. Erst bei 300° im Bombenrohr wird in 15 Stunden eine noch unter 10% liegende Zersetzung erreicht. Aber auch bei 400°/30 Min. findet bei Normaldruck, obwohl entstehendes Dimethylhydrazin sofort aus der Reaktionszone entweichen könnte, keine beträchtliche Zersetzung von **1** statt. Damit ist sichergestellt, daß die Bombenrohrversuche keine höhere thermische Stabilität von **1** vortäuschen. Dies wäre dadurch möglich, daß das durch Kondensation gebildete Dimethylhydrazin durch Rückreaktion mit dem Kondensationsprodukt wieder **1** liefert. Aus den nichtflüchtigen Kondensationsprodukten ließ sich keine definierte, niedermolekulare Verbindung, z. B. ein *B.B'.B''*-Tris(2.2-dimethyl-hydrazino)-*N.N'.N''*-tris(dimethylamino)-borazol, abtrennen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe zur Anschaffung der Meßeinrichtung für die <sup>11</sup>B-Kernresonanzspektrometrie. Herrn Dr. *H. Vahrenkamp* und Frau *A. Hanatschek* wissen wir Dank für ihre Hilfe bei den spektroskopischen Untersuchungen, Herrn *A. Wanninger* für die Ausführungen der Mikroanalysen.

<sup>18</sup> Das Auftreten von  $\delta\text{NH}_2$ -Banden im IR-Spektrum von Produkten der Zusammensetzung  $\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3 \cdot n\text{HCl}$  ( $n = 2, 3$ ) kann eventuell darauf beruhen, daß in ihnen die Gruppierung  $\text{B} \leftarrow \text{NH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{B} \leftarrow$  mit vierbindigem Bor vorliegt und NH-Gruppen von HCl protoniert werden.

<sup>19</sup> *H. I. Schlesinger* et al., zitiert in *l. c.*<sup>6)</sup>, S. 24.

## Beschreibung der Versuche

Die Untersuchungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mittels der Schlenkrohr-Technik durchgeführt. Zur Trocknung der Lösungsmittel dienten  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{CaH}_2$  und Molekularsiebe. NMR-Spektren wurden mit einem Varian HA 100-Gerät aufgenommen.

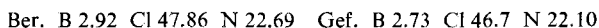
*Tris(2,2-dimethyl-hydrazino)-boran*<sup>20)</sup> (**1**), Schmp. 102–103°, erhielten wir durch Einwirkung von überschüssigem *N,N*-Dimethyl-hydrazin auf  $\text{B}\{\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_3$ <sup>20)</sup>, *Tris(isopropylamino)-boran*, Sdp.<sub>1</sub> 52–54°, durch Einwirkung von 6.5 Mol  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  auf 1 Mol  $\text{BCl}_3$  in Petroläther (40–60°). *Diboran* stellten wir aus  $\text{NaBH}_4$  und  $\text{BF}_3$  in Diglyme dar. Alle anderen Agentien reinigten wir durch Destillation.

### Reaktion von **1** mit Chlorwasserstoff

a) Zur Lösung von 0.617 g **1** (3.28 mMol) in 20 ccm Äther tropften bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren 30.2 ccm einer äther. *HCl*-Lösung (32.8 mMol *HCl*). Dabei fiel ein zunächst feinkristalliner, gegen Ende der Umsetzung zähfester Niederschlag aus. Abziehen von Äther und unumgesetztem *HCl* in eine mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlte Falle lieferte 16.0 mMol *HCl* (alkalimetr. bestimmt). Also hatten sich 16.8 mMol *HCl* mit **1** umgesetzt. Da der kristalline, feste Rückstand fest an der Kolbenwand haftete, betrug die Auswaage an hygroskopischem **1** · 5 *HCl* nur 0.65 g (54%).



b) 0.437 g **1** (2.32 mMol), gelöst in 30 ccm Äther, tropfte man unter gutem Durchmischen langsam zu 21.4 ccm einer 1.085*n* äther. *HCl*-Lösung. Der ausfallende Niederschlag wurde nach Abziehen von überschüssigem *HCl* kristallin. Ausb. 0.744 g **1** · 5 *HCl* (86.5%).

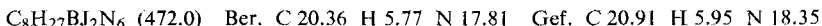


*Reaktion von Tris(isopropylamino)-boran mit HCl*: Nach dem Verdünnen von 1.60 g  $\text{B}\{\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_3$  (8.66 mMol) mit 50 ccm Äther fügte man unter Rühren langsam 56.4 ccm einer 1.085*n* äther. *HCl*-Lösung (61.2 mMol *HCl*) hinzu. Nach 2 Stdn. filtrierte man von 2.06 g (72%) „ $\text{B}\{\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_3 \cdot 4\text{HCl}$ “ ab (Ber. B 3.27, Cl 42.82, N 12.73; Gef. B 2.83, Cl 42.5, N 13.2). Im IR-Spektrum des Produkts, das ein breites Schmelzintervall aufwies, fanden sich u. a. alle Banden von  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ .

### Reaktion von **1** mit $\text{CH}_3\text{J}$

a) 0.818 g **1** (4.34 mMol) wurden mit 15 ccm  $\text{CH}_3\text{J}$  versetzt. In 24 Stdn. bildete sich aus der zunächst klaren Lösung ein farbloser, kristalliner Niederschlag. Die Gewichtszunahme nach Abziehen von überschüssigem  $\text{CH}_3\text{J}$  betrug 0.615 g (4.33 mMol)  $\text{CH}_3\text{J}$ , entsprechend der Bildung eines Addukts **1** ·  $\text{CH}_3\text{J}$ .

Dieses Addukt wurde anschließend in 20 ccm  $\text{CH}_3\text{J}$  suspendiert und 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach besaß das Unlösliche die Zusammensetzung **1** · 1.6  $\text{CH}_3\text{J}$  (Ber. N 20.24, J 48.91; Gef. N 19.72, J 48.3). Weiteres 46stündiges Rückflußkochen lieferte **1** · 1.85  $\text{CH}_3\text{J}$ .



b) 1.624 g **1** (8.64 mMol) und 4.56 g  $\text{CH}_3\text{J}$  (32.1 mMol) erhitzte man im Bombenrohr 12 Tage auf 45–60°; nach Öffnen des Rohres ließen sich 2.30 g  $\text{CH}_3\text{J}$  (16.0 mMol) abkondensieren. Folglich hatten sich 16.1 mMol  $\text{CH}_3\text{J}$  umgesetzt zu **1** · 1.87  $\text{CH}_3\text{J}$ . Nach Aufkon-

<sup>20)</sup> Auch bei Umsetzungen mit  $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Überschuß resultierte die entsprechende Menge **1**, jedoch ist die Anwendung eines Dimethylhydrazin-Überschusses von Vorteil. Bei der Darstellung ist auf Abwesenheit von  $\text{CO}_2$  zu achten, das rasch mit **1** zu äther- und benzolunlöslichen Einschiebungsprodukten reagiert. Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Ätherlösung von **1** lieferte ein Produkt der angenäherten Zusammensetzung  $\text{B}\{\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2\}_3 \cdot 2.6\text{CO}_2$ .  $\text{CS}_2$  kann wegen analoger Reaktion nicht als Lösungsmittel für **1** dienen.

densieren von weiteren 22.4 mMol  $\text{CH}_3\text{J}$  wurde bei  $100^\circ$  die Umsetzung 4 Tage weitergeführt. Danach ließen sich 15.2 mMol  $\text{CH}_3\text{J}$  abkondensieren, entsprechend einer Aufnahme von 7.2 mMol  $\text{CH}_3\text{J}$ . Die Gesamtaufnahme an  $\text{CH}_3\text{J}$  betrug 2.7 mMol  $\text{CH}_3\text{J}$  je mMol **1**. Das Produkt war unlöslich in Äther, Tetrahydrofuran, Benzol,  $\text{CCl}_4$  und zersetzte sich in Alkohol.

*Reaktion von 1 mit Diboran*

a) Das Vereinen einer Lösung von 1.303 g **1** (6.93 mMol) in 50 ccm Äther mit 12.6 ccm einer 1.10 *n*  $\text{BH}_3$ -Lösung (13.86 mMol  $\text{BH}_3$ ) in Tetrahydrofuran verlief schwach exotherm. Nach zweitägigem Stehenlassen wurde zur Trockne eingengt, wobei 1.454 g (100%) des Addukts  $\mathbf{1} \cdot 2\text{BH}_3$  ( $= \mathbf{4} = \mathbf{5}$ ), Schmp.  $87-94^\circ$ , zurückblieben. Langsame Sublimation im Hochvak. ergab das analysenreine Produkt vom Schmp.  $94-96^\circ$ . Umlösen des Rohprodukts aus  $\text{CHCl}_3$ /Petroläther brachte Kristalle vom Schmp.  $95.5-97^\circ$ .  $\mathbf{1} \cdot 2\text{BH}_3$  ist gut in  $\text{CHCl}_3$  und THF, mäßig gut in Benzol und Dioxan, schlecht in  $\text{CCl}_4$ , Cyclohexan und Petroläther löslich.

$\text{C}_6\text{H}_{27}\text{B}_3\text{N}_6$  (215.8) Ber. C 33.40 H 12.61 B 15.06 N 38.95

Gef. C 31.88 H 12.61 B 14.9 N 38.67

Mol.-Gew. 203 (kryoskop. in Benzol), 205 (kryoskop. in Dioxan)

b) Zur Lösung von 7.554 g **1** (40.1 mMol) in 100 ccm Tetrahydrofuran fügte man unter kräftigem Rühren 63 ccm einer 1.91 *n*  $\text{BH}_3$ -Lösung in Tetrahydrofuran. Dabei trat nach Zugabe von etwa 2/3 des Borans Trübung ein, gegen Ende der Umsetzung setzte sich ein kristallisierter Niederschlag ab. Nach Einengen des Gemisches auf  $\sim 40$  ccm beließ man über Nacht bei  $-10^\circ$  und erhielt nach Abfritten und Waschen mit Pentan 6.74 g kristallisiertes  $\mathbf{1} \cdot 3\text{BH}_3$  ( $= \mathbf{3} = \mathbf{6}$ ) (73.2%).

$\text{C}_6\text{H}_{30}\text{B}_4\text{N}_6$  (229.6) Ber. B 18.84 N 36.60 Gef. B 18.4 N 36.55

Mol.-Gew. 224 (kryoskop. in Dioxan)

c) Beim Zufügen von 42.6 ccm einer 2.05 *n*  $\text{BH}_3$ -Lösung in Tetrahydrofuran (87.4 mMol  $\text{BH}_3$ ) zu 2.738 g **1** (14.6 mMol) in 30 ccm Äther bildete sich ein Niederschlag; dieser wurde nach 15 Stdn. isoliert. Ausb. 1.868 g  $\mathbf{1} \cdot 5\text{BH}_3$  ( $= \mathbf{2} = \mathbf{7}$ ) (49.7%), Schmp.  $140-141^\circ$  (Zers.), schwer löslich in Benzol, Toluol, Pentan, Äther; mäßig gut löslich in Tetrahydrofuran und Dioxan.

$\text{C}_6\text{H}_{36}\text{B}_6\text{N}_6$  (257.3) Ber. B 25.23 N 32.66 H<sup>-</sup> 2.35

Gef. B 23.7 N 32.6\*) , 30.29\*\*) H<sup>-</sup> 2.28

\*) Bromatometrische Titration. \*\*) Verbrennungsanalyse.

Bei größeren präparativen Ansätzen ist darauf zu achten, daß die Lösung von Diboran in Tetrahydrofuran sofort nach der Herstellung verwendet wird. Selbst dann waren die bei der fraktionierten Kristallisation anfallenden letzten Fraktionen ärmer an  $\text{BH}_3$ -Gruppen. Bei der Umsetzung von 8.05 g **1** mit überschüssigem Diboran entsprach das Hydrazin/Hydrid-Verhältnis der 1. Fraktion (5.18 g, 45.1%) exakt dem für  $\mathbf{1} \cdot 5\text{BH}_3$  erwarteten Wert von 1 : 5.00; für die 2. Fraktion (5.59 g, 49.3%) wurde jedoch nur mehr 1 : 4.55 gefunden.

*Reaktion von 1 mit  $\text{BCl}_3$* : Auf 0.574 g **1** (3.05 mMol) kondensierte man 3 ccm flüssiges  $\text{BCl}_3$ . Nach 3 Stdn. bei  $20^\circ$  destillierte man alles überschüssige  $\text{BCl}_3$  ab, Reste wurden i. Hochvak. abgepumpt. Das nichtflüchtige, weiße, langsam sich dunkel verfärbende Produkt wog 1.219 g; die Gewichtszunahme entspricht 94.6% des für die Bildung von  $\mathbf{1} \cdot 2\text{BCl}_3$  berechneten Wertes. Bei der Reaktion entstand kein HCl.

*Reaktion von 1 mit  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$*

a) 4.510 g **1** (24.0 mMol) wurden mit 6.03 g  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  im Bombenrohr 3 Stdn. auf  $80^\circ$  erhitzt. Danach wurde abgeschreckt und alles Flüchtige i. Hochvak. bei  $-20^\circ$  destilliert. Es verblieben 4.507 g **1**, Schmp.  $102-103^\circ$ .



b) Eine gesättigte Lösung von **1** in  $B(OCH_3)_3$  wurde mit dem gleichen Volumen Benzol verdünnt. Im  $^{11}B$ -Kernresonanzspektrum fanden sich auch nach Erhitzen im geschlossenem NMR-Röhrchen bis  $70^\circ$  nur zwei  $^{11}B$ -Signale bei  $\delta -22.7$  und  $-18.3$  ppm, im  $^1H$ -Kernresonanzspektrum nur jene von **1** und  $B(OCH_3)_3$ .

*Reaktion von 1 mit  $B[N(CH_3)_2]_3$* : Eine Lösung von 4.51 g **1** (24.0 mMol) in 7.0 ccm  $B[N(CH_3)_2]_3$  (48 mMol) wurde nach dreistündigem Erhitzen auf  $120^\circ$  destilliert. Man erhielt 5.13 g  $B[N(CH_3)_2]_3$  vom Sdp.<sub>10</sub>  $41-45^\circ$  sowie 2.59 g **1** vom Schmp.  $101-103^\circ$ ; ein Teil von **1** ging bei der Aufarbeitung verloren.

#### Hydrolyse von 1

a) 3.375 g **1** (17.95 mMol) wurden in 50 ccm Äther gelöst. Beim Zufügen von mit der berechneten Menge Wasser (0.323 g, 18 mMol) gesättigtem Äther bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach 1/2 Stde. Rühren ließ man über Nacht stehen und entfernte alles Flüchtige bei 10 Torr. Der Rückstand schmolz partiell bei  $101-103^\circ$ . Im Kondensat ließen sich 18.3 mMol  $(CH_3)_2N-NH_2$  acidimetrisch erfassen. Mehrmaliges Behandeln des Unlöslichen mit wenig Äther erbrachte 2.1 g **1**, Schmp.  $102-103^\circ$ . Das Unlösliche erwies sich gemäß Analyse (Ber. B 17.49, Gef. B 16.5) und IR-Spektrum als *Borsäure*.

b) 4.50 g **1** (23.9 mMol) und 1.3 g  $H_2O$  (72 mMol) in siedendem Äther ergaben bei Aufarbeitung nach a) 71.2 mMol  $H_2N-N(CH_3)_2$  und 1.49 g  $B(OH)_3$  (101%).

*Äthanololyse von 1*: Zur Lösung von 10.29 g (55.7 mMol) **1** in 70 ccm Äther tropften 3.25 ccm Äthanol (55.7 mMol). Nach eintägigem Stehen wurde alles Flüchtige in eine mit flüssigem  $N_2$  gekühlte Falle kondensiert. Der bei  $20^\circ$  nichtflüchtige Rückstand wog 6.86 g (36.4 mMol, ber. 37.2, **1**, Schmp.  $103-104^\circ$ , IR- und  $^1H$ -NMR-Spektrum). Das Kondensat reagierte nach dem Auftauen heftig mit 21 ccm einer 2.72 *n* äther. *HCl*-Lösung; 5.01 g  $(CH_3)_2N-NH_2 \cdot HCl$  (98%) ließen sich abtrennen. Aus dem Filtrat erbrachte die wiederholte fraktionierte Destillation 1.39 g reines  $B(OC_2H_5)_3$  vom Sdp.<sub>730</sub>  $115^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.3702,  $\delta^{11}B -18.2$  ppm.

*Reaktion von 1 mit Dibutylamin*: 8.1 g **1** (43.0 mMol) erhitzte man mit 16.6 g Dibutylamin langsam bis auf  $160^\circ$ . Freigesetztes *N,N*-Dimethyl-hydrazin wurde über einen Kolonnenkopf abgezogen; Ausb. 7.5 g (96%) vom Sdp.  $60-63^\circ$ . Danach gingen bei  $150-152^\circ/1$  Torr 16.0 g (94%) *Tris(dibutylamino)-boran* über.

#### Pyrolyse von 1

a) 1.341 g **1** wurden im Bombenrohr zunächst 6.5 Stdn. auf  $210^\circ$  erhitzt; danach schmolz der nur geringfügig gelb verfärbte Inhalt bei  $103^\circ$ . Es lag also weiter **1** vor. Weiteres Erhitzen auf  $290-310^\circ$  ergab nach 15 Stdn. 0.078 g borfreies  $(CH_3)_2N-NH_2$  vom Sdp.<sub>720</sub>  $61-65^\circ$ , identifiziert durch  $n_D^{19}$  1.4156, IR- und  $^1H$ -NMR-Spektrum.

b) 1.7874 g **1** lieferten nach 15stündigem Erhitzen im Bombenrohr auf  $280-290^\circ$  und weiterer 15stündiger Zersetzung bei  $300-310^\circ$  etwa 100 mg *N,N*-Dimethyl-hydrazin, Sdp.<sub>720</sub>  $60-65^\circ$ . Bei  $80-100^\circ/4$  Torr sublimierte verunreinigtes **1** ab. Fortgesetztes Erhitzen bis  $225^\circ/1$  Torr lieferte kein weiteres, flüchtiges Produkt. Der rotbraune, harzartige, nicht flüchtige Rückstand ergab angenähert ein Verhältnis 1:2 für B und N (Gef. N 34.98, B 14.25).

[376/70]