

Heinrich Nöth

Beiträge zur Chemie des Bors, LV¹⁾

Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in (2.2-Dimethyl-hydrazino)-boranen

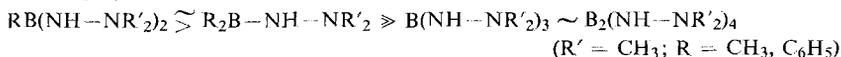
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 29. Oktober 1970).

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an (2.2-Dimethyl-hydrazino)-boranen belegen durch Vergleich mit Isopropylamino-boranen intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Diese sind insbesondere für $B[NH-N(CH_3)_2]_3$ und $B_2[NH-N(CH_3)_2]_4$ konfigurationsbestimmend. Ihre Bindungsenergie beträgt ~ 2.5 kcal/Mol. In $R_2B-NH-N(CH_3)_2$ erfolgt Assoziation über intermolekulare $N-H \cdots N$ -Bindungen, die in Lösung leicht aufbrechen. — Basizitätsbestimmungen mit der Referenzsäure $CDCl_3$ ergeben die Reihe



für die Isopropylamino-borane, jedoch



für die (2.2-Dimethyl-hydrazino)-borane in Übereinstimmung mit den durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bewirkten Effekten.

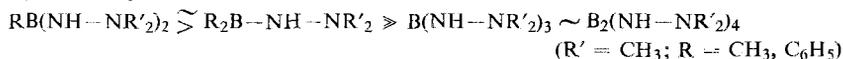
Contributions to the Chemistry of Boron, LV¹⁾

Intramolecular Hydrogen Bonding in (2.2-Dimethylhydrazino)boranes

N. m. r. spectroscopic investigations on (2.2-dimethylhydrazino)boranes demonstrate the presence of intramolecular hydrogen bonds in these compounds, and this is further proved by comparison with isopropylaminoboranes. The planar configuration of $B[NH-N(CH_3)_2]_3$ and $B_2[NH-N(CH_3)_2]_4$ is determined by this bonding. The $N-H \cdots N$ bond energy has been estimated as ~ 2.5 kcal/mole from the temperature dependence of the n. m. r. spectra. Intermolecular association is indicated in the compounds $R_2B-NH-N(CH_3)_2$. — The basicity towards the acid $CDCl_3$ decreases in the isopropylaminoborane series



for (2.2-dimethylhydrazino)boranes the series



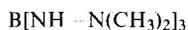
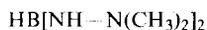
has been found confirming the effects of intramolecular hydrogen bonding.

Hydrazinoborane vom Typ $R_2B-NR'-NR'-BR_2$ ($R = \text{Alkyl, Aryl}$; $R' = \text{Alkyl, H}$) entsprechen in ihrem chemischen Verhalten weitgehend den vergleichbaren Amino-

¹⁾ LIV. Mitteil.: H. Nöth und H. Suchy, Chem. Ber. 104, 549 (1971), vorstehend.

boranen $R_2B-NR'_2$ ²⁻⁵). Auch ihre physikalischen Eigenschaften weisen auf keine Sonderstellung im Rahmen der Bor-Stickstoff-Verbindungen hin, obschon sie isoelektronisch mit Butadienen sind. Im Gegensatz dazu bieten die Hydrazinoborane $(RB-NR'-NR')_n$ (R auch H) chemisch und strukturell eine größere Vielfalt: neben cyclischen Dimeren und pentacyclischen Tetrameren erstreckt sich ihr Bereich hin bis zu Oligomeren und Polymeren noch unbekannter Struktur⁵⁻⁹). Den Polymerisationsgrad n bestimmen vor allem sterische Faktoren.

In der Reihe der (2,2-Dimethyl-hydrazino)-borane $R_{3-n}B[NH-N(CH_3)_2]_n$ fallen die Verbindung **1** und **2** sowie das Diboran(4)-Derivat **3** durch hohe Schmelzpunkte und gute Kristallisationstendenz auf⁵). Als Erklärung bietet sich eine Assoziation dieser Verbindungen über intermolekulare B-N-Koordinationen, wie sie für $[(HBNCH_3NCH_3)_2]_2$ ⁷) oder $[(t-C_4H_9BNH-NH)_2]_2$ ^{9,10}) gesichert ist, zwar an, jedoch hielten wir Wasserstoffbrückenbindungseffekte für wahrscheinlicher⁵). Zur Klärung dieser Frage wurden spektroskopische Untersuchungen an **1** und **3** sowie einer Reihe weiterer (2,2-Dimethyl-hydrazino)-borane und Isopropylamino-borane durchgeführt.

**1****2****3**

(2,2-Dimethyl-hydrazino)- und Isopropylamino-borane

Die Raumerfüllung der isoelektronischen Gruppierungen $(CH_3)_2N-NH$ und $(CH_3)_2CH-NH$ ist vergleichbar. Geringe Unterschiede im N-N- und C-N-Abstand einerseits und den C-N- und C-C-Abständen andererseits bedingen keine gravierenden Unterschiede in den effektiven Wirkungsradien der beiden Gruppen. Falls die von den Aminoboranen und Hydrazinoboranen so auffällig abweichenden physikalischen Eigenschaften der (2,2-Dimethyl-hydrazino)-borane **1-3** auf sterischen Effekten beruhen, sollten sie auch in entsprechenden Isopropylamino-boranen beobachtbar sein, gleichartige zwischenmolekulare Wechselwirkungen vorausgesetzt. Daher haben wir eine Reihe vergleichbarer Verbindungen durch Umaminierung entsprechender Dimethylamino-borane oder durch Aminolyse von Borhalogeniden hergestellt. Sie sind in Tab. 1 aufgeführt.

Die Siedepunkte vergleichbarer Verbindungs-paare sind sehr ähnlich, insbesondere bei **5/10** und **7/12**; **6/11**, **4/9** und **1/8** unterscheiden sich schon stärker. Deutlicher differieren beide Verbindungsklassen in ihren Schmelzpunkten: stets liegen diese bei den (2,2-Dimethyl-hydrazino)-boranen höher¹¹). Stärkere intermolekulare Wechselwirkungen werden hierdurch angezeigt.

²) B. M. Michailow und Yu. A. Bubnov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1960**, 368, C. **134**, 5052 (1963).

³) B. M. Michailow und Yu. A. Bubnov, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1960**, 370, C. **134**, 5052 (1963).

⁴) H. Nöth, Z. Naturforsch. **16b**, 420 (1961).

⁵) H. Nöth und W. Regnet, Advances Chem. Ser. **42**, 166 (1964).

⁶) M. F. Lappert, M. K. Majumdar und B. P. Tilley, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1950.

⁷) H. Nöth und W. Regnet, Chem. Ber. **102**, 167 (1969).

⁸) H. Nöth und W. Regnet, Chem. Ber. **102**, 2241 (1969).

⁹) J. J. Miller und F. A. Johnson, Inorg. Chem. **9**, 68 (1970); J. Amer. chem. Soc. **90**, 218 (1968).

¹⁰) P. C. Thomas und I. C. Paul, Chem. Commun. **1968**, 1130.

Tab. 1. Einige physikalische Eigenschaften von (2,2-Dimethyl-hydrazino)- und Isopropylamino-borane

(2,2-Dimethyl-hydrazino)-borane	Sdp./Torr	Schmp.	n_D^{20}	Isopropylamino-borane	Sdp./Torr	Schmp.	n_D^{20}
$B_2[NH-N(CH_3)_2]_4$	60°/0,05 ^{a)}	117°	--	--	--	--	--
$B[NH-N(CH_3)_2]_3$	50°/0,01 ^{a)}	104°	--	$B[NH-CH(CH_3)_2]_3$	8	44°/3	1.4292
$CH_3B[NH-N(CH_3)_2]_2$	60°/38	-27°	1.4291	$CH_3B[NH-CH(CH_3)_2]_2$	9	134°/718	1.4159
$(CH_3)_2B-NH-N(CH_3)_2$	76°/720	-36°	1.4160	$(CH_3)_2B-NH-CH(CH_3)_2$	10	73°/720	1.3887
$C_6H_5B[NH-N(CH_3)_2]_2$	94°/1,5	~ -60°	1.5153	$C_6H_5B[NH-CH(CH_3)_2]_2$	11	108°/10	1.4914
$(C_6H_5)_2B-NH-N(CH_3)_2$	109°/1	41°	--	$(C_6H_5)_2B-NH-CH(CH_3)_2$	12	117°/2	1.5690

a) Sublimationstemperatur.

Tab. 2. ¹¹B-Kernresonanzdaten von (2,2-Dimethyl-hydrazino), Isopropylamino-, Methylamino- und Dimethylamino-borane

Verbindung	$\delta^{11B(a)}$ [ppm]	Verbindung	$\delta^{11B(a)}$ [ppm]	Verbindung	$\delta^{11B(a)}$ [ppm]	Verbindung	$\delta^{11B(a)}$ [ppm]
$B_2[NH-N(CH_3)_2]_4$	3	-28,1 ^{b)}	--	$B_2[NHCH_3]_4$	--	$B_2[N(CH_3)_2]_4$	-36,6 ¹³⁾
$B[NH-N(CH_3)_2]_3$	1	-23,1 ^{b)}	$B[NH-CH(CH_3)_2]_3$	8	-23,3	$B[N(CH_3)_2]_3$	-27,3 ¹³⁾
$CH_3B[NH-N(CH_3)_2]_2$	4	-30,8	$CH_3B[NH-CH(CH_3)_2]_2$	9	-30,7	$CH_3B[N(CH_3)_2]_2$	-33,5 ¹³⁾
$(CH_3)_2B-NH-N(CH_3)_2$	5	-45,5	$(CH_3)_2B-NH-CH(CH_3)_2$	10	-45,3	$(CH_3)_2B-N(CH_3)_2$	-44,6 ¹³⁾
$C_6H_5B[NH-N(CH_3)_2]_2$	6	-31,2	$C_6H_5B[NH-CH(CH_3)_2]_2$	11	-30,1	$C_6H_5B[N(CH_3)_2]_2$	-32,5 ¹⁴⁾
$(C_6H_5)_2B-NH-N(CH_3)_2$	7	-44,5 ^{b)}	$(C_6H_5)_2B-NH-CH(CH_3)_2$	12	-40,4	$(C_6H_5)_2B-N(CH_3)_2$	-41,8 ¹⁴⁾

a) $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ als externer Standard. -- b) Messung in konz. Benzollösung.

Molekulargewichtsbestimmungen an den (2.2-Dimethyl-hydrazino)-boranen in Benzol lassen auch bei relativ hohen Konzentrationen keine merklichen Assoziations-effekte erkennen. Im festen Zustand mögliche Assoziate brechen also in Lösung auf. Die gute Löslichkeit oder Mischbarkeit von **1**–**12** in bzw. mit Pentan, Benzol, Toluol, Äther, Dioxan, Tetrahydrofuran, Pyridin, Triäthylamin, Dimethylformamid, Chlorbenzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff weisen sie als typische, wenig polare Molekülverbindungen aus. **1** und **3** lösen sich nicht sonderlich gut in Pentan und Äther.

Die (2.2-Dimethyl-hydrazino)-borane **4** und **6** zersetzen sich innerhalb von zwei Jahren weder unter Dimethylhydrazinabspaltung noch unter Ligandenaustausch zu **1** und **5** bzw. **7**. Im Gegensatz dazu zerfällt **9** bereits innerhalb von 5 Wochen teilweise. Es bilden sich sowohl etwas $[\text{CH}_3\text{BNCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ als auch **8** und **10**.

¹¹B-Kernresonanzspektren

¹¹B-Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen beantworten eindeutig die Frage, ob in einer borhaltigen Verbindung Bor der Koordinationszahl drei oder vier vorliegt, denn die ¹¹B-Kernresonanzsignale von tetraedrisch koordiniertem Bor liegen bei wesentlich höherem magnetischen Feld als bei dreifach koordinierten Boranderivaten. Falls die Verbindungen **1**–**12** über koordinative BN-Bindungen assoziieren, müßte sich dies in der Lage des ¹¹B-Kernresonanzsignals ausdrücken. Ein Assoziationsgleichgewicht ließe sich an der Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung bei raschem Austausch zwischen Spezies mit drei- und vierbindigem Bor erkennen.

Tab. 2 umfaßt die gemessenen chemischen Verschiebungen von **1**–**12**; zum Vergleich sind noch die entsprechenden Dimethylamino- und Monomethylamino-borane, deren monomerer Charakter erwiesen ist, aufgenommen.

Danach findet sich in allen Verbindungen ohne Ausnahme Bor der Koordinationszahl 3. Die chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ ist bei **1**, **3**–**5**, **9** und **10** in Benzol und CCl_4 konzentrationsunabhängig und gemäß den Werten der Tab. 3 für **1** und **3** innerhalb der Meßgenauigkeit auch unabhängig vom Lösungsmittel, trotz beträchtlicher Variation von Polarität und Basizität des Mediums. Da in Triäthylamin und Pyridin keine Anzeichen für eine Koordinationserhöhung am Boratom erkennbar sind, dürfte auch im festen **1**, **3** und **7** keine Assoziation über koordinative BN-Bindungen erfolgen.

Die Abschirmung der Borkerne in den (2.2-Dimethyl-hydrazino)- und Isopropylamino-boranen belegt durch ihre nahezu gleichen $\delta^{11}\text{B}$ -Werte eine weitgehend identische elektronische Umgebung an den B-Atomen entsprechender Verbindungs-paare.

Die chemischen Verschiebungen der Isopropylamino-borane gleichen mehr jenen der Methylamino-borane als denen der Dimethylamino-borane. Die Unterschiede verringern sich in der Reihenfolge Triamino-, Diamino-, Monoamino-borane.

¹¹) Geringfügig verunreinigte Präparate neigen zu starker Unterkühlung. Ein nach l. c. ¹²) dargestelltes $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**7**) kristallisierte erst nach dreijähriger Lagerung. Die als Flüssigkeit beschriebene Verbindung zeigt in reinem Zustand jedoch gute Kristallisationstendenz. Die Schmelzpunkte von **9** und **10** konnten nicht ermittelt werden; sie liegen unterhalb -105° .

¹²) K. Niedenzu, H. Beyer und J. W. Dawson, *Inorg. Chem.* **1**, 783 (1962).

¹³) H. Nöth und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **99**, 1049 (1966).

¹⁴) H. Vahrenkamp, Dissertation, Univ. München 1967.

¹⁵) I. Geisler, Dissertation, Univ. Marburg/Lahn 1969.

Tab. 3. Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ von $\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (1) und $\text{B}_2[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (3)

Lösungsmittel	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm] ^{a)}	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm] ^{a)}
	$\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (1)	$\text{B}_2[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (3)
Benzol	-23.1	-28.1
Cyclohexan	-23.1	-28.0
Tetrahydrofuran	-23.0	---
Diäthyläther	-23.1	---
Dioxan	-23.2	---
Tetrachlorkohlenstoff	-23.1	-28.4
Chloroform	-23.4	---
Methylenchlorid	-23.7	---
Aceton	-23.0	---
Tetramethylharnstoff	-23.1	---
Triäthylamin	-23.1	-28.4
Pyridin	-23.1	-28.1
α -Picolin	-23.0	-28.0
<i>N,N</i> -Dimethylhydrazin	-23.0	-28.0

^{a)} Mittelwert aus jeweils 3–5 Messungen an gesättigten Lösungen; Standardabweichung ± 0.3 ppm; Standard: externes $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Die spektroskopischen¹⁶⁾ und röntgenstrukturanalytischen¹⁷⁾ Untersuchungen an $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ beweisen eine nahezu völlige Planarität der Gerüstatome. In $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ sind das Boratom und die N-Atome trigonal-planar koordiniert. Die Wirkungssphären der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen überschneiden sich bei einem planaren Molekül, und obgleich bei voller Planarität des BN_3C_6 -Gerüsts die maximale BN-Bindungsstärke erreicht würde, erzwingen die sterischen Verhältnisse eine Verdrillung der BNC_2 -Ebenen um $\sim 32^\circ$ gegenüber der BN_3 -Ebene und bewirken dadurch eine Schwächung der BN-Bindung. Eine Neutronenbeugungsuntersuchung¹⁸⁾ bestätigt diese schon vor längerer Zeit aus einer Schwingungsanalyse abgeleitete Molekülstruktur des $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ¹⁹⁾. Im Triazaboradekalin²⁰⁾ liegt jedoch ein praktisch planares Triaminoboran²¹⁾ vor. Seine mit $\delta^{11}\text{B}$ -22.1 ppm angezeigte, für ein Triaminoboran hohe Abschirmung des B-Atoms beruht auf der durch die Planarität erreichten maximalen Überlappung der p_z -Orbitale von B- und N-Atomen und den dadurch erzielten optimalen Bedingungen für π -Rückbindungen. Somit legen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für **1** und **8** eine ebene Anordnung der Gerüstatome nahe. Die nahezu identischen chemischen Verschiebungen von **5**, **10**, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ reflektieren gleichartige Bindungsverhältnisse.

Die schwingungsspektroskopische Analyse des $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ -Moleküls belegt nicht nur eine Verdrillung der planaren C_2NB -Ebene gegenüber der N_2BB -Ebene, sondern

¹⁶⁾ J. Goubeau und H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. **268**, 133 (1952).

¹⁷⁾ G. J. Bullen und N. H. Clark, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 992.

¹⁸⁾ A. H. Clark und G. A. Anderson, Chem. Commun. **1969**, 1082.

¹⁹⁾ H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 285 (1956).

²⁰⁾ K. Niedenzu, P. Fritz und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **3**, 1077 (1964).

²¹⁾ G. J. Bullen und N. H. Clark, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 404.

auch der beiden BBN_2 -Ebenen gegeneinander²²⁾. Argumentiert man wie oben, so folgt für **3** ein wesentlich höher symmetrisches Molekül mit möglicherweise völlig planarem B_2N_8 -Gerüst. Diese völlig planare Einstellung wird allerdings nur bei gleichsinniger Anordnung (vgl. **17**) der $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}$ -Gruppen gewährleistet, und gleiches gilt auch für **1** und **8**.

In der Reihe **1, 8**, $\text{B}(\text{NHCH}_3)_3$, $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ sind die Unterschiede in den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten größer als in der Reihe **4, 9**, $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und in dieser wieder größer als in der Folge **5, 10**, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Die nahezu gleiche Abschirmung der B-Atome in der letztgenannten Reihe führen wir auf die Planarität der Molekülgerüste zurück, die in der erstgenannten Reihe für $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ nicht gegeben ist. Zwischen den (2,2-Dimethyl-hydrazino)- und den Isopropylamino-boranen bestehen in sterischer Hinsicht auf Grund der ^{11}B -Kernresonanzdaten wahrscheinlich keine Unterschiede.

Protonenresonanzspektren

Die chemische Umgebung des Boratoms in den beiden hier betrachteten Verbindungsklassen ist bei entsprechenden Verbindungspaaren in der ersten Ligandensphäre gleich. Trotz der unterschiedlichen induktiven Effekte der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - und $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -Gruppen resultieren sehr ähnliche chemische Verschiebungen für die Boratome. Für weitere Details dieser Moleküle ergeben sich aus den Protonenresonanzspektren beträchtliche Unterschiede. In den Tab. 4 und 5 finden sich die beobachteten Signale.

Tab. 4. Protonenresonanzspektren der Isopropylamino-borane $\text{R}_{3-n}\text{B}[\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_n$
($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$)

Verbindung		$\delta\text{CH}_3\text{B}^{\text{a)}$ [ppm]	$\delta\text{CH}_3\text{C}$ [ppm]	δCH [ppm]	δNH [ppm]	J_{CHCH} [Hz]	J_{CHNH} [Hz]	$\delta\text{C}_6\text{H}_5\text{B}^{\text{c)}$ [ppm]
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2^{\text{d)}$		—	-1.01 (5.8) ^{b)}	-3.07 (1.0)	-1.27 (2.1)	6.0	—	—
$\text{B}[\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$	8	—	-1.04 (6.0) ^{b)}	-3.05 (0.97)	-1.31 (1.01)	6.1	9.7	—
$\text{CH}_3\text{B}[\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	9	-0.19 (3.1)	-1.03 (12.0)	-3.22 (1.96)	-2.09 (2.0)	6.1	10	—
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	10	-0.20 -0.026	-1.11	-3.53	-3.5	6.0	9.5	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	11	—	-1.08	-3.32	-2.31	6.1	10	-7.25
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	12	—	-1.17	-3.67	-4.53	6.1	10	-7.32

^{a)} Alle Messungen in CCl_4 -Lösung (10 + 90) mit $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als inneren Standard.

^{b)} Gemessene relative Flächenverhältnisse der Signale in Klammern.

^{c)} Die chemische Verschiebung bezieht sich auf das intensivste Signal des Multipletts.

^{d)} Gemessen in CCl_4 (50 + 50).

Die Protonenresonanzspektren der Isopropylamino-borane sind durch ein Dublett der Methylgruppe als Folge der $\text{CH}-\text{CH}_3$ -Spin-Spin-Kopplung ausgezeichnet. $J_{\text{H-H}}$ ändert sich weder mit dem Substitutionsgrad n in $\text{R}_{3-n}\text{B}[\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_n$ noch beim Ersatz eines NH -Protons des Isopropylamins durch Bor. Entsprechend dieser Kopplung erscheint das CH -Proton im Isopropylamin als Septett. Bei den Isopropylamino-boranen liegen die Verhältnisse komplizierter, da durch $\text{CH}-\text{NH}$ -Kopplung

²²⁾ H. J. Becher, W. Sawodny, H. Nöth und W. Meister, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 226 (1962).

Tab. 5. Protonenresonanzspektren der (2,2-Dimethyl-hydrazino)-borane
 $R_{3-n}B[NH-N(CH_3)_2]_n$ ($R = CH_3, C_6H_5$)

Verbindung	δCH_3B^a [ppm]	δCH_3N [ppm]	δNH [ppm]	$\delta C_6H_5B^d$ [ppm]
$H_2N-N(CH_3)_2$	--	-2.26	-2.72	--
$B_2[NH-N(CH_3)_2]_4$	3 --	-2.29 (6.02) -2.39 (5.98)	-4.46 (1.0) -5.55 (0.98)	--
$B[NH-N(CH_3)_2]_3$	1 --	-2.32 (6.04)	-3.35 (1.0)	--
$CH_3B[NH-N(CH_3)_2]_2$	4 -0.02 (3.0)	-2.28 ^{b)} (11.84)	-3.05 (1.0) -4.13 (0.97)	--
$(CH_3)_2B-NH-N(CH_3)_2$	5 -0.09 (3.0) -0.30 (3.02)	-2.36 (5.95)	-4.50 (1.03)	--
$C_6H_5B[NH-N(CH_3)_2]_2$	6 --	-2.28 ^{c)} (12) -2.32	-3.48 (1.0) -4.78 (1.0)	-7.26 (3.02) -7.66 (1.99)
$(C_6H_5)_2B-NH-N(CH_3)_2$	7 --	-2.53 (6.1)	-5.18 (1.0)	-7.3 (10.2)

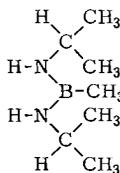
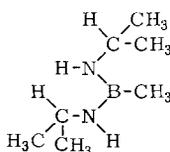
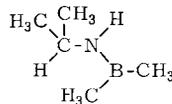
^{a)} Alle Messungen in CCl_4 (10 + 90) mit $Si(CH_3)_4$ als inneren Standard; in Klammern stehen die gefundenen relativen Flächen der Signale.

^{b)} Messung bei 33°; bei tieferer Temperatur spaltet das Signal auf.

^{c)} Messung bei 20°; oberhalb 37° nur mehr ein Signal.

^{d)} Nur Angabe der intensivsten Signale der Phenyl-Multipletts.

die Signale des Septetts weiter aufspalten. Die Kopplungskonstante J_{CHNH} ist mit rund 10 Hz größer als $J_{CHCH} = 6.1$ Hz. Mehrere Argumente und experimentelle Befunde sichern diese Interpretation der Multiplettstruktur des CH-Protons: 1. Intensitäten und Kopplungskonstanten sind bei 60 und 100 MHz gleich. 2. Es wird kein Lösungsmiteleinfluß auf die Multiplettstruktur festgestellt. 3. Dieselbe Multiplettstruktur findet sich bei allen Isopropylamino-boranen. 4. Das relativ breite NH-Signal weist Dublettstruktur mit $J_{CHNH} = 10$ Hz auf. Damit ist sichergestellt, daß es sich in diesen Aminoboranen, mit Ausnahme der Isopropylamino-borane $R_2B-NH-CH(CH_3)_2$, nicht um zwei nichtäquivalente CH-Protonen handelt, die bei eingeschränkter Rotation um die B-N-Bindungen prinzipiell auftreten könnten. Diese Signalaufspaltung, die bei $CH_3B[NH-CH(CH_3)_2]_2$ (**9**) auf Grund der beiden Konfigurationen **13** und **14** zumindest bei tiefer Temperatur beobachtbar sein sollte, fand sich bis -50° nicht. Hingegen beweisen zwei CH_3B -Protonensignale der Verbindung **10** die durch die Struktur **15** gegebene Nichtäquivalenz der beiden borständigen Methylgruppen. Hier ist die Rotationshemmung selbst bei $\sim 30^\circ$ noch genügend groß, um die getrennte Beobachtung beider Signale zu erlauben, eine Folge des B-N-Doppelbindungsanteils in dieser Verbindung.

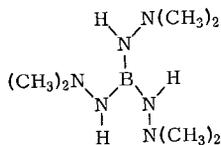
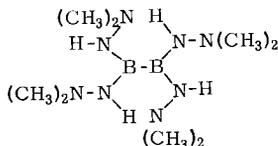
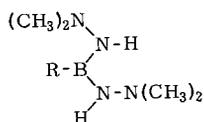
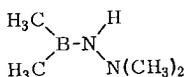
**13****14****15**

Während sich in reinem, unverdünntem Isopropylamin das Signal der NH_2 -Protonen unter dem der Methylgruppen verbirgt, wird es in CCl_4 -Lösung gut beobachtbar. Es ist dann, verglichen mit den NH-Signalen der Aminoborane, scharf. Je weniger Isopropylamino-Gruppen ein Boratom trägt, desto geringer wird das NH-Proton abgeschirmt. Die Einführung von Phenyl an Stelle von Methyl am Boratom

verstärkt diesen Trend. Zurückzuführen ist dieser Abschirmverlust auf die Zunahme des Doppelbindungsanteils der BN-Bindung in der Reihe Triamino-boran, Diamino-boran, Monoamino-boran. Die Konstanz der NH-CH-Kopplung bei allen untersuchten Isopropylamino-boranen wird als Anzeichen für gleichbleibende Hybridisierung am N-Atom gewertet, so daß die Niedrigfeldverschiebung mit einer Verringerung der Elektronendichte am N-Atom interpretiert werden kann, die sich auch in den ^{14}N -Kernresonanzspektren ausdrückt²³⁾. Dieser Effekt schlägt außerdem auf die Protonen der CH- und sehr stark geschwächt auf jene der H_3CC -Gruppen durch.

Fehlende Kopplungen kennzeichnen die sehr einfachen Protonenresonanzspektren der (2,2-Dimethyl-hydrazino)-borane (Tab. 5). Für Tris(2,2-dimethyl-hydrazino)-boran (**1**) finden sich nur zwei Signale, die auch bei -70° nicht aufspalten. Eine einheitliche, gleichsinnige Anordnung der Dimethylhydrazinogruppen gemäß **16** ist unter Berücksichtigung des Ergebnisses der ^{11}B -Kernresonanz angezeigt. Zwei $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - und zwei NH-Protonensignale für **3** stehen mit der Struktur **17** im Einklang.

Ebenfalls je zwei NH- und CH_3 -Signale liefern die beiden Bis(2,2-dimethyl-hydrazino)-borane **4** und **6**. Die magnetische Nichtäquivalenz der durch die Struktur **18** gekennzeichneten Methylgruppen geht bei $30-40^\circ$ verloren. Schließlich verfügt **5** ebenso wie **10** über zwei CH_3B -Gruppen in verschiedener chemischer Umgebung entsprechend einem planaren Molekülgerüst **19**.

**16 = 1****17 = 3****18 = 4 bzw. 6****19 = 5**

Keineswegs überrascht der gleichartige Trend der chemischen Verschiebung für die NH- und CH_3 -Signale in den 2,2-Dimethyl-hydrazino- und Isopropylamino-boranen. Jedoch liegen die NH-Signale der Dimethylhydrazino-borane bei wesentlich niedrigerem Feld als die der Isopropylamino-boranreihe.

Die Konzentrationsabhängigkeit des NH-Signals im *N,N*-Dimethyl-hydrazin weist auf intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen hin. Für unendlich verdünnte Lösungen in CCl_4 extrapoliert man eine chemische Verschiebung $\delta -2.40$ ppm gegenüber -3.20 ppm im flüssigen *N,N*-Dimethyl-hydrazin. Der Unterschied in der Abschirmung für die NH-Protonen beträgt für das Verbindungspaar *N,N*-Dimethyl-

²³⁾ W. Beck, W. Becker und H. Nöth, unveröffentlichte ^{14}N -Kernresonanzmessungen an Bor-Stickstoff-Verbindungen.

hydrazin und Tris(2,2-dimethyl-hydrazino)-boran (**1**) etwa 0.6 ppm (vgl. Tab. 5), für das Vergleichspaar Isopropylamin und Tris(isopropylamino)-boran (**8**) 0.04 ppm (vgl. Tab. 4). Zur Erklärung dieses Befundes kann man das Vorliegen intramolekularer Wasserstoffbrücken in **1**, die auch auf Grund des für die Struktur **16** abgeschätzten N—H—N-Bindungsabstandes plausibel erscheinen, heranziehen. Geometrische Gründe sprechen gegen derartige Wasserstoffbrücken in Isopropylamino-boranen.

Bei den (2,2-Dimethyl-hydrazino)-boranen sind intramolekulare Wechselwirkungen der NH-Protonen mit den freien Elektronenpaaren der basischen Dimethylamino-gruppen mit Ausnahme von **5** und **7** möglich. Die Brückenbindungen könnten dazu beitragen, die durch **16**–**18** gekennzeichneten Strukturen zu fixieren.

In der Diboran(4)-Verbindung **3** sind offenbar alle Wasserstoffatome der NH-Gruppen am Aufbau der Brückenbindungen beteiligt und sind zwei Kategorien zuzuordnen, wie aus **17** folgt: die im Sechsring stehenden bilden eine stärkere Brückenbindung als die des Fünfringes. Für **3** ist daher ein praktisch planares $B_2N_8H_4$ -Gerüst im Gegensatz zum aplanaren $B_2[N(CH_3)_2]_4^{22}$ zu fordern. Die Zuordnung des Signals bei δ –5.55 ppm zu den Sechsring- und jenes bei –4.46 ppm zu den Fünfringprotonen folgt aus dem Vergleich mit **4** und **6**. Wie in **3** trägt auch in diesen beiden Verbindungen jedes B-Atom zwei 2,2-Dimethyl-hydrazinreste, jedoch vermag nur eines der beiden H-Atome zu einer innermolekularen Fixierung der $(CH_3)_2N$ -Gruppe in der CBN₂-Gerüsteinbene beizutragen. Das andere gibt bestenfalls zu einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung Anlaß. Somit ordnen wir die NH-Signale der Bis(dimethylhydrazino)-borane um δ –3.2 ppm den freien, die unter –4 ppm liegenden den in Brücke stehenden H-Atomen zu.

Die unter identischen Bedingungen fehlende Aufspaltung der NH- und CH₃-Signale in den Isopropylamino-boranen belegt weiter den strukturbestimmenden Einfluß der Wasserstoffbrückenbindung in den Dimethylhydrazino-boranen.

Keine intramolekularen H-Brücken können bei **10** und **12** auftreten. Vielmehr verweist die geringe Abschirmung der NH-Protonen in diesen Verbindungen auf den bereits diskutierten Einfluß der BN-Bindung.

Die in zahlreichen Lösungsmitteln aufgenommenen Protonenresonanzspektren festigen das Bild von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in **1** und **3** weiter. Den stärksten Lösungsmiteleinfluß findet man in Übereinstimmung mit zahlreichen anderen Beobachtungen²⁴⁾ bei Benzol, Pyridin, α -Picolin und Chloroform. Nach den Daten der Tab. 6 variiert die chemische Verschiebung der Methylprotonen von **1** und **3** um 0.14 ppm (Ausnahme: Lösung von **1** in Pyridin), für beide Typen von NH-Protonen um 0.49 ppm in **3** und um 0.42 ppm in **1**. Wenngleich die verschiedenen Arten von Wasserstoffatomen einem etwas verschiedenen Lösungsmiteleinfluß unterliegen, so ändert sich bei **3** die Differenz aus den beiden δ NH-Werten nur um 0.03 ppm bei den drei Lösungsmitteln Benzol, Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff. Die mit 0.20 ppm nahezu siebenmal so große Differenz bei **4** weist auf stärkere Beeinflussbarkeit der beiden NH-Bindungen hin, die sich auch in einem davon abweichenden Lösungsmiteleinfluß auf das „freie“ NH-Proton in **5** äußert.

²⁴⁾ J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein, High-resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc. Graw Hill Comp., New York 1959.

Tab. 6. Lösungsmittelabhängigkeit der Protonenresonanzsignale einiger (2,2-Dimethyl-hydrazino)-borane (10proz. Lösungen)

Lösungsmittel	B[NH—N(CH ₃) ₂] ₃ 1		B ₂ [NH—N(CH ₃) ₂] ₄ 3		CH ₃ B[NH—N(CH ₃) ₂] ₂ 4		(CH ₃) ₂ B—NH—N(CH ₃) ₂ 5					
	δNH [ppm]	δCH ₃ [ppm]	δNH [ppm]	δCH ₃ [ppm]	δNH [ppm]	δCH ₃ [ppm]	δBCH ₃ [ppm]	δNH [ppm]				
Benzol	-3.77	-2.31	-6.00	-4.89	-2.39	-2.32	-4.42	-3.14	-2.18	-0.28 -0.65	-4.30	-2.13
Cyclohexan	-3.42	-2.28	-5.64	-4.56	-2.34	-2.27	-4.22	-3.00	-2.27	-0.11 -0.35	-4.47	-2.32
CCl ₄	-3.35	-2.35	-5.55	-4.46	-2.39	-2.29	-4.13	-3.05	-2.28	-0.10 -0.30	-4.50	-2.35
CHCl ₃	-3.52	-2.38	-5.83	-4.57	-2.43	-2.36	—	—	—	—	—	—
CH ₂ Cl ₂	-3.47	-2.33	-5.71	-4.55	-2.37	-2.31	—	—	—	—	—	—
O(C ₂ H ₅) ₂	-a)	-2.29	-5.65	-4.57	-2.34	-2.27	—	—	—	—	—	—
Dioxan	-a)	-2.28	-5.65	-4.57	-2.34	-2.27	—	—	—	—	—	—
Tetrahydrofuran	-a)	-2.29	-5.68	-4.60	-2.37	-2.30	—	—	—	—	—	—
Dimethylformamid	—	—	-5.74	-4.63	-2.37	-2.29	—	—	—	—	—	—
Tetramethylarnstoff	-3.51	-2.29	-5.67	-4.58	-2.35	-2.28	—	—	—	—	—	—
Triäthylamin	-3.42	-2.30	-5.62	-4.55	-2.33	-2.26	—	—	—	—	—	—
Pyridin	—	-1.50	-6.04	-4.95	-2.40	-2.40	—	—	—	—	—	—
α-Picolin	-3.74	-2.35	-5.92	-4.83	-2.39	-2.36	—	—	—	—	—	—
N,N-Dimethyl-hydrazin	-3.62	-2.35	-5.68	-4.61	-2.38	-2.28	—	—	—	—	—	—

a) Die NH-Signale werden von Lösungsmittelsignalen überdeckt.

Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in Aminen erkennt man an der Verschiebung des zugehörigen Protonenresonanzsignals zu höherem Feld bei steigender Verdünnung²⁴⁾. Assoziationseffekte dieser Art beweisen die ¹H-Kernresonanzspektren von *N,N*-Dimethyl-hydrazin und Isopropylamin. Die gefundene Konzentrationsunabhängigkeit der NH-Protonenresonanzsignale von **1** und **3** in Benzol, Chloroform und Cyclohexan belegen erneut eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung. Für die Verbindungen **4** und **5** werden hingegen kleinere Effekte, die auf eine schwache Assoziation in reinem, flüssigem Zustand hinweisen, gefunden. Tab. 7 führt die Unterschiede der chemischen Verschiebungen für die verschiedenen Protonensorten zwischen 50 vol.-prozentigen und unendlich verdünnten Lösungen (extrapolierter Wert aus Messungen an 50, 10, 5 und 1proz. Lösungen) auf. Erwartungsgemäß sind die Effekte für **5** größer als für **4**, da das H-Atom der NH-Gruppe in **5** acider ist als in **4**. Insbesondere festigen diese Untersuchungen die Struktur **18** für **4**, da nur das besser abgeschirmte NH-Proton mit steigender Verdünnung eine Signalverschiebung zu höherer Feldstärke erfährt, während das einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zugeschriebene Signal in allen drei Lösungsmitteln nur geringfügig zu niedrigerem Feld verschoben wird.

Tab. 7. Konzentrationsabhängigkeit der Protonenresonanzsignale für **4** und **5** in einigen Lösungsmitteln

	CH ₃ B[NH-N(CH ₃) ₂] ₂ 4			(CH ₃) ₂ B-NH-N(CH ₃) ₂ 5			
	C ₆ H ₆	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	CCl ₄	C ₆ H ₆	<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	CCl ₄	
δ _∞ CH ₃ B ^{a)}	-0.197	-0.033	-0.016	δ _∞ CH ₃ B ^{a)}	-0.34	-0.11	-0.10
Δδ ^{b)}	+3.2	+1	-2	Δδ ^{b)}	-5	0	0
δ _∞ CH ₃ N ^{a)}	-2.17	-2.31	-2.31	δ _∞ CH ₃ B ^{a)}	-0.71	-0.35	-0.30
Δδ ^{b)}	+4	-4.5	-3	Δδ ^{b)}	-11	0	0
δ _∞ NH ^{a)}	-3.10	-2.93	-2.89	δ _∞ CH ₃ N ^{a)}	-2.06	-2.32	-2.35
Δδ ^{b)}	+3	+9.5	+16	Δδ ^{b)}	+7	+1	+1
δ _∞ NH... ^{a)}	-4.40	-4.22	-4.13	δ _∞ NH ^{a)}	-4.18	-4.33	-4.42
Δδ ^{b)}	-2	-1	-3	Δδ ^{b)}	+7	+11	+15

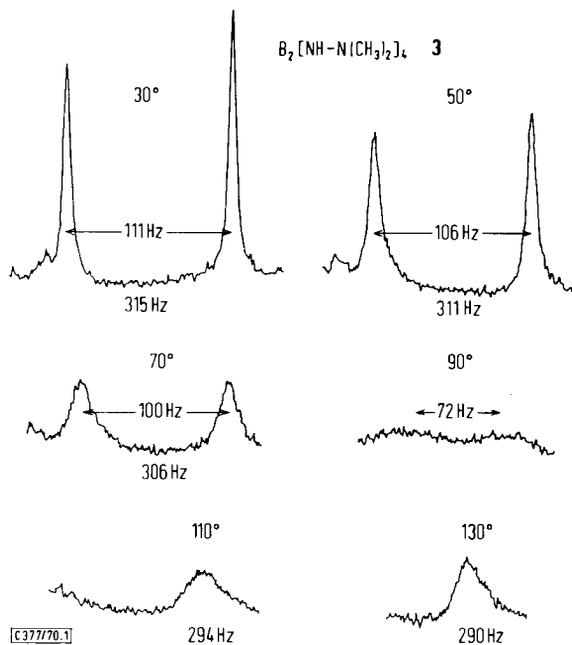
^{a)} Auf unendliche Verdünnung extrapolierte chemische Verschiebung (in ppm).

^{b)} Unterschied in der Signallage zwischen 50 vol.-proz. und unendlich verdünnter Lösung in Hz; positives Vorzeichen bedeutet Signalverschiebung bei Verdünnung zu höherem Feld, negatives Vorzeichen zu niedrigerer Feldstärke.

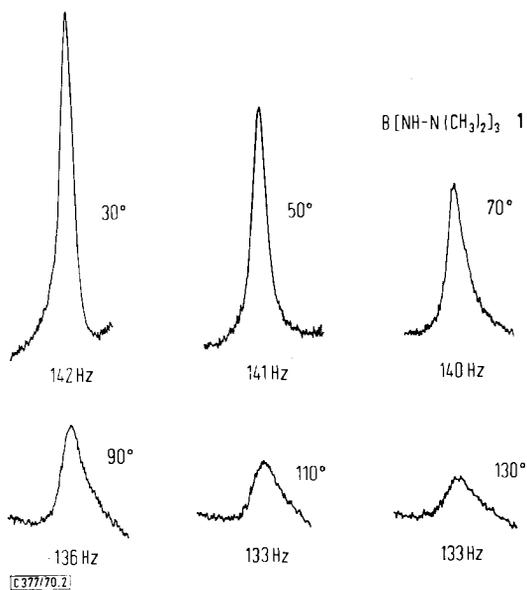
Temperaturabhängigkeit der Protonenresonanzspektren

In Verbindungen, deren Moleküle über H-Brücken assoziiert sind, wandert das Signal des Brückenprotons mit steigender Temperatur zu höherem Feld. Man erzielt dasselbe Resultat wie beim Verdünnen einer Lösung. Die Energiezufuhr löst die Brückenbindungen. Mittels temperaturabhängiger Protonenresonanzmessung läßt sich die zur Lösung der Wasserstoffbrückenbindung erforderliche Aktivierungsenergie bestimmen, die in erster Näherung deren Bindungsenergie entspricht²⁴⁾.

Protonenresonanzmessungen an **1**, **3** und **6** bei variabler Temperatur bestätigen das Vorliegen intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen. Die Abbild. 1 und 2 illustrieren die Veränderungen der Signale mit steigender Temperatur. Im Falle des Tetrakis(2.2-dimethyl-hydrazino)-diborans (**3**) mindert sich der Abstand zwischen den beiden NH-Signalen bei ansteigender Temperatur, gleichzeitig verschieben sich die



Abbild. 1. Temperaturabhängiges Protonenresonanzspektrum von $B_2[NH-N(CH_3)_2]_4$ (**3**) im Bereich der NH-Protonen (Messung in *m*-Xylol, interner Standard TMS)



Abbild. 2. Temperaturabhängiges Protonenresonanzspektrum von $B[NH-N(CH_3)_2]_3$ (**1**), NH-Bereich des Spektrums (Messung in *m*-Xylol, internes TMS als Standard)

Signale zu höherem Feld. Nach Lösen der Brückenbindungen liegt nur mehr eine einzige NH-Protonenart vor. Die Koaleszenztemperatur wurde zu 95° ermittelt. Die Berechnung der mittleren Bindungsenergie der beiden unterschiedlichen Wasserstoffbrückenbindungen in **3** bediente sich des von *Gutowsky* und *Holm* angegebenen Verfahrens²⁴⁻²⁶, da die für die Anwendung der Formel

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_\infty} = \sqrt{\left(1 - \frac{1}{2\pi^2\tau^2(\Delta\nu_\infty)^2}\right)}$$

erforderlichen Voraussetzungen gegeben sind. Für ein aus den experimentellen Daten extrapoliertes $\Delta\nu_\infty = 122$ Hz errechnet sich über die Arrhenius-Gleichung als mittlere Bindungsenergie einer Wasserstoffbrückenbindung in **3** der Wert 2.7 kcal/Mol²⁷). Somit erfährt das $B_2[NH \cdots N(CH_3)_2]_4$ -Molekül eine zusätzliche Stabilisierung von 10.8 kcal, zumal die sterischen Verhältnisse die Einstellung der Gerüstatome in einer Ebene im Gegensatz zu $B_2[N(CH_3)_2]_4$ erlauben.

Nach demselben Verfahren ergeben sich 2.5 bzw. 2.6 kcal/Mol für die Aktivierungsenergien der Wasserstoffbrückenbindungen in **4** und **6**.

Die Abschätzung entsprechender Werte für Tris(2,2-dimethyl-hydrazino)-boran (**1**) geht von ungünstigeren Bedingungen aus, denn es steht nur ein einziges NH-Signal für die Messungen zur Verfügung. Seine Temperaturabhängigkeit führt zu $\Delta\nu_\infty = 23$ Hz. Die Aktivierungsenergie der H-Brückenbindung liegt mit 2.4 ± 0.5 kcal/Mol unter dem für **3** gefundenen Wert. Somit erfährt **1** eine zusätzliche Stabilisierung von etwa 7.2 kcal/Mol durch die Wasserstoffbrücken. Übereinstimmend mit den Werten für **4** und **6** kommt der „Fünfring“-Brücke eine Aktivierungsenergie von ~ 2.5 kcal/Mol zu.

Das bei geradliniger Anordnung der an einer Wasserstoffbrücke beteiligten Atome resultierende Energiemaximum²⁸) wird bei den (2,2-Dimethyl-hydrazino)-boranen nicht erreicht. Verglichen mit der Stärke anderer N—H ··· N-Bindungen liegen die vorliegend ermittelten Werte am unteren Ende der 2–5 kcal/Mol umfassenden Skala.

Lösungsmittleinfluß auf die NH-Valenzschwingungen und die Basizität der (2,2-Dimethyl-hydrazino)- und Isopropylamino-borane

In Amino-boranen vom Typ $R_{3-n}B(NHR')_n$ liegen die NH-Valenzschwingungen, da die N-Atome sp^2 -hybridisiert sind und an Doppelbindungen teilnehmen, bei größeren Wellenzahlen als in den freien Aminen. Diese Parallele zur gleichsinnigen Verschiebung von ν_{CH} beim Übergang von Alkanen zu Alkenen und Aromaten wurde schon frühzeitig erkannt¹⁶). Der ν_{NH} -Bereich findet sich zwischen 3430 und 3390/cm für Verbindungen R_2B-NHR' ; er liegt bei 3460–3400/cm für Diamino-

²⁵) *H. S. Gutowsky* und *C. H. Holm*, *J. chem. Physics* **25**, 1228 (1956).

²⁶) *E. Fluck*, *Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie*, Springer Verlag Berlin 1963.

²⁷) Die Genauigkeit der Bestimmung von $\Delta\nu_\infty$ wirkt sich auf E_a besonders stark aus. Nimmt man den größten gemessenen Wert von 121 Hz, so resultiert E_a mit 3.1 kcal/Mol. Die ermittelten Aktivierungsenergien sind also mit beträchtlichen Fehlern behaftet, die wir mit ± 0.5 kcal/Mol abschätzen.

²⁸) *W. Luck*, *Naturwissenschaften* **54**, 601 (1967).

borane $\text{RB}(\text{NHR}')_2$, während er bei den Triamino-boranen $\text{B}(\text{NHR}')_3$ den Bereich 3480–3390/cm umspannt²⁹⁾. Hinzu kommt eine nicht unbeträchtliche Intensitätserhöhung, so daß die NH-Valenzschwingungen gut erkennbar sind.

Die in der Tab. 8 aufgeführten νNH -Werte der Isopropylamino-borane ordnen sich in die bereits bekannten Bereiche gut ein. Für die beiden Phenylverbindungen **11** und **12** liegen die Werte an der unteren Bereichsgrenze oder unterschreiten diese. νNH nimmt in $\text{R}_{3-n}\text{B}[\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_n$ mit steigendem n zu. Dieser Trend findet sich auch bei den (2.2-Dimethyl-hydrazino)-boranen, deren NH-Valenzschwingungen — verglichen mit denen der Isopropylamino-borane — (vgl. Tab. 8 und 9) um durchschnittlich mehr als 100/cm langwellig verschoben sind. Überraschend im Hinblick auf die Ergebnisse der Protonenresonanzspektroskopie muß man die sehr ähnliche Abstufung der NH-Valenzschwingungen ansehen. Nach den Werten der 2. Spalte der Tab. 8 und 9 verschiebt sich die NH-Schwingung in der Reihe **8, 9, 10** um -3 bzw. -23 /cm, in der Reihe **1, 4, 5** um -4 bzw. -27 /cm. Analog gilt für die Reihe **8, 11, 12** eine Verschiebung um -20 bzw. -46 /cm, in der Reihe **1, 6** und **7** von $+1$ bzw. -54 /cm.

Die im Vergleich zu den Isopropylamino-boranen langwellige Lage von νNH in den (2.2-Dimethyl-hydrazino)-boranen verträgt sich zwar mit der Annahme von H-Brückenbindungen, jedoch sollte dann für **5** und **7**, es sei denn, daß nun intermolekulare H-Brücken vorliegen, ein zu den Isopropylamino-boranen stärker hervortretender Unterschied erkennbar werden, und νNH sollte etwa den Dimethylhydrazino-phenylboranen entsprechen. Andererseits bewirken Wasserstoffbrückenbindungen, an denen NH-Gruppen beteiligt sind, geringere Effekte als OH-Gruppen; insbesondere unterliegen die NH-Banden einer nur geringen Bandenverbreiterung. Die beobachteten NH-Banden sind, mit Ausnahme der Banden bei 3198/cm in **3**, 3330/cm in **4** und 3290/cm in **6**, scharf.

Die beiden NH-Banden in **3** ordnen wir den beiden verschieden gebundenen H-Atomen der Struktur **17** zu. Zwei NH-Valenzschwingungen finden sich auch in **4** und **6**; diese entsprechen den von **18** geforderten. In den Isopropylamino-boranen **9** und **11** tritt hingegen nur eine einzige NH-Valenzschwingung auf, obschon auch für diese zwei νNH zu fordern sind, wie bei einigen anderen Diamino-boranen, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHR})_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{c-C}_6\text{H}_{11}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) beobachtet wurde³⁰⁾. Da die vorläufige Analyse der Raman- und IR-Spektren von **1** und **3** die für diese Verbindungen vorgeschlagenen Strukturen **16** und **17** stützt, wird die langwellige Lage der NH-Valenzbanden in den (2.2-Dimethyl-hydrazino)-boranen mit durch NH-Brückenbindungen verursacht.

Intensität und Lage von NH-Valenzschwingungen der Triamino-borane $\text{B}(\text{NHR})_3$ sind konzentrationsunabhängig³¹⁾. Hingegen sprechen sie empfindlich auf Polarität und Basizität der Lösungsmittel an. Tab. 8 zeigt die in neun verschiedenen Lösungs-

²⁹⁾ A. Meller, *Organometallic Chemistry Reviews* [Amsterdam] **2**, 1 (1967).

³⁰⁾ J. E. Burch, W. Gerrard, M. Goldstein, E. F. Mooney und H. A. Willis, *Spectrochim. Acta* **18**, 1403 (1962).

³¹⁾ D. W. Aubrey, M. F. Lappert und H. Pyszora, *J. chem. Soc.* [London] **1960**, 5239.

Tab. 8. Lösungsmittelabhängigkeit der NH-Valenzschwingungen (cm^{-1}) von Isopropylamino-boranen (10proz. Lösungen)

Verbindung	unverd. Verb.	C_6H_6	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	CCl_4	CHCl_3	Äther	Dioxan	Tetrahydrofuran	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Pyridin	$\Delta\nu^a$
$\text{B}[\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$	8	3427	3441	3436	3437	3425	3417	3415	3441	3385	+14 -42
$\text{CH}_3\text{B}[\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	9	3424	3434	3427	3426	3399	3394	3385	3431	3361	+10 -63
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	10	3401	3384	3401	3395	3360	3363	3362	3392	3313	± 0 -88
$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	11	3407	3415	3422	3424	3386	3381	3373	3431	3346	+26 -61
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	12	3361	3370	3377	3382	3349	3342	---	3380	3288	+27 -19

a) Abweichungsbereich der NH-Valenzfrequenz der in Lösung beobachteten NH-Banden von den Werten der Spalte 2.

Tab. 9. Lösungsmittelabhängigkeit der NH-Valenzschwingungen (cm^{-1}) von (2,2-Dimethyl-hydrazino)-boranen (10proz. Lösungen)

Verbindung	unverd. Verb.	C_6H_6	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	CCl_4	CHCl_3	Äther	Dioxan	Tetrahydrofuran	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Pyridin	$\Delta\nu^a$
$\text{B}_2[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	3	3285 st 3198 m	3276	3276	3276	3281	3278	3321	3333	3280	+48 -9
$\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	1	3310	3309	3315	3311	3309	3314	3321	3313	3308	+11 -2
$\text{CH}_3\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	4	3330 3306 st	3308	3310	3306	3305	3308	3301	3310	3290	+4 -16
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5	3279	3278	3273	3276	3274	3278	3271	3279	3245	± 0 -34
$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	6	3311 st 3290	3311	3309	3310	3309	3308	3311	3318	3281	+7 -30
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	7	3257	3266	3267	3268	3262	3263	3247	3269	3269	+12 -10

a) Abweichungsbereich der NH-Valenzfrequenz der in Lösung beobachteten NH-Banden von den Werten der Spalte 2. Wurden für die reinen Verbindungen 2 NH-Valenzschwingungen gefunden, so bezieht sich $\Delta\nu$ auf die intensivere und mit *st* gekennzeichnete Bande.

mitteln durch Präzisionsmessungen erhaltenen ν_{NH} -Werte der Isopropylamino-borane **8–12**; Tab. 9 bringt die entsprechenden Daten der Dimethylhydrazino-borane **1** sowie **3–7**.

Nicht alle Effekte, die aus diesen Messungen erkennbar werden, erklären sich zwanglos. Offenkundig ist der größere Lösungsmiteleinfluß bei den Isopropylamino-boranen, verglichen mit den Dimethylhydrazino-boranen. Er ergibt sich aus der Differenz zwischen $\nu_{\text{NH}}_{\text{Lösung}}$ und ν_{NH} der reinen Verbindung. Sehen wir von Pyridin als Lösungsmittel sowie von **3** in Tetrahydrofuran und Triäthylamin ab, so betragen die Unterschiede $\Delta\nu$ maximal 22/cm bei den Dimethylhydrazino-boranen, jedoch 60/cm bei den Isopropylamino-boranen. Diese Differenzen werden besonders deutlich beim Vergleich der Lösungen in Äther, Dioxan und Tetrahydrofuran. Etwas größere Effekte zeigen bei den Dimethylhydrazino-boranen nur **5** und **7**, bei denen wir in den reinen Verbindungen intermolekulare H-Brücken vermuten, während bei den Isopropylamino-boranen ν_{NH} in der Reihe Äther, Dioxan, Tetrahydrofuran, also mit zunehmender Polarität und Basizität der Äther, zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird (Ausnahme: **10**). Zunehmende Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem über N—H···O-Beziehungen erklärt diesen Befund. Besonders gravierend wird ν_{NH} von Pyridin beeinflusst³²), ungleich stärker als von Triäthylamin; die Sperrigkeit des Lösungsmittelmoleküls und seine Ausrichtung zum NH-Dipol bewirkt wohl diesen krassen Unterschied. ν_{NH} wird von Pyridin bei **1** und **3** im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen kaum beeinflusst, da deren Wasserstoffatome bereits alle an Brückenbindungen beteiligt sind und der Energieunterschied zwischen einer intramolekularen oder intermolekularen N—H···N-Wasserstoffbrückenbindung, die sich in Pyridinlösung aufbauen könnte, sicher relativ gering ist.

Die Lösungsmittelabhängigkeit von ν_{NH} reflektiert N—H···S-Beziehungen (S = Solvens), die in Konkurrenz zu intra- und intermolekularen N—H···N-Bindungen der Dimethylhydrazino-borane und eventuellen intermolekularen N—H···N-Beziehungen der Isopropylamino-borane stehen. Die in den wenig basischen, wenig polaren Medien bevorzugte Verschiebung von ν_{NH} zu größeren Wellenzahlen könnte ein Lösen intermolekularer Wasserstoffbrücken andeuten. In beiden Verbindungsklassen liegen basische Zentren an den N-Atomen vor. Messungen der relativen Basizität beider Reihen gegenüber der Vergleichssäure CDCl_3 ³³) führten zu den Daten der Tab. 10.

In der Reihe der Isopropylamino-borane ist **8** danach die stärkste Base. Die Basizität nimmt mit steigender Zahl von Isopropylaminogruppen zu. Der Gang erklärt sich zwanglos aus dem Valenzstrukturbild der BN-Bindung in Aminoboranen. Von den beiden kanonischen Formeln beschreibt **a** die Bindungsverhältnisse umso besser, je größer n in $\text{R}_3\text{--}_n\text{B}(\text{NHR}')_n$ wird. Danach erschwert das Boratom eine Protonierung



³²) L. J. Bellamy, H. E. Hallam und R. L. Williams, Trans. Faraday Soc. **54**, 1120 (1958); L. J. Bellamy und R. L. Williams, Trans. Faraday Soc. **55**, 14 (1959).

³³) G. C. Pimentel und A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, Freeman, San Francisco/London 1960.

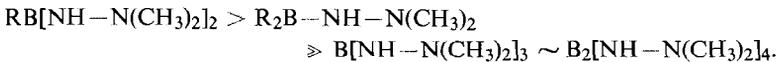
Tab. 10. Relative Basizität der (2,2-Dimethyl-hydrazino)-borane und Isopropylamino-borane gegen CDCl_3 (Angaben in cm^{-1} , Messungen an 10proz. Lösungen der Borane in Benzol/1% CDCl_3)

Verbindung	$\nu\text{C}-\text{D}$ (cm^{-1}) ^{a)} in Benzol/1% CDCl_3 + 10% Verb.		$\Delta\nu$
3 $\text{B}_2[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	2249.7	2249.2	-0.5
1 $\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	2249.7	2249.7	± 0.0
4 $\text{CH}_3\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	2249.7	2217.3	-32.4
5 $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2249.7	2223.7	-26.0
6 $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	2249.7	2223.6	-26.1
8 $\text{B}[\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$	2252.2	2231.6	-20.6
9 $\text{CH}_3\text{B}[\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	2252.2	2236.6	-15.6
10 $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2252.2	2248.7	-3.5
11 $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	2252.2	2245.2	-7.0
12 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2252.2	2245.6	-6.6

a) Der Frequenzunterschied von 2.5/cm für die CD-Bande ergab sich durch ein Nachjustieren des Geräts. Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte einer Meßreihe beträgt $\pm 0.3/\text{cm}$.

in den beiden Monoamino-boranen **10** und **12**, weil es das freie Elektronenpaar am Stickstoff selbst stark beansprucht. Im Triamino-boran **8** kommt der kanonischen Form **a** bereits ein beträchtliches Gewicht zu, die Konkurrenz der Säuren „Bor“ und „Deuterium“ um das Elektronenpaar des Stickstoffs verschiebt sich etwas zu Gunsten des Deuteriums. Die Basizitätsreihe $\text{B}(\text{NHR}')_3 > \text{RB}(\text{NHR}')_2 > \text{R}_2\text{BNHR}'$ fordern auch die bekannten chemischen Eigenschaften der Aminoborane. Sie gilt auch für die Reihe der Dimethylamino-borane $\text{R}_{3-n}\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ ³⁴⁾.

Die Basizitätsreihe der (2,2-Dimethyl-hydrazino)-borane lautet hingegen



Hier ist nicht das Triamino-boran **1** die stärkste Base, sondern das Diamino-boran $\text{CH}_3\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**4**), und der Unterschied zum Monoamino-boran $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**5**) ist nicht gravierend. Diese Basizitätsskala folgt zwangsläufig aus den bereits diskutierten Strukturen unter Berücksichtigung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen. Der Basizitätsskala liegt die Ausbildung von $\text{N} \cdots \text{D}-\text{C}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zu Grunde. Deren Stärke ist mutmaßlich noch kleiner als jene der intramolekularen $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Bindungen; daher bleibt das durch innermolekulare Säure-Base-Beziehungen abgesättigte **1** ohne Einfluß auf CDCl_3 . Insbesondere beweist die fehlende $\nu\text{C}-\text{D}$ -Verschiebung im System $\text{CDCl}_3/3$, daß alle N-Atome in dieser Diboran(4)-Verbindung an einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sein müssen. Andernfalls sollte sich **3** wie ein Bis(2,2-dimethyl-hydrazino)-boran verhalten, da wie bei **4** und **6**, den gegenüber CDCl_3 stärksten Basen der hier untersuchten BN-Verbindungen, jedes B-Atom zwei $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}$ -Gruppen trägt.

³⁴⁾ H. Nöth und M. Kämper, unveröffentlichte Untersuchungen (1966).

Tab. 11. Präparative und analytische Angaben der spektroskopisch untersuchten Verbindungen

Verbindung	g Ausgangsmaterial	ccm Lösungsmittel	Reaktions-Verbedingung fahren	Ausbeute g (%)	Sdp./Torr	Summenformel	Mol.-Gew. Ber. Gef.	Analyse C H N
Tetrakis(2,2-dimethylhydrazino)-diboran(4) 3	26.6 B ₂ [N(CH ₃) ₂] ₄	—	4 Stdn. RFa) B	33 (4)	50—60° Hochvak.	C ₈ H ₂₈ B ₂ N ₈	258.0 240—270	37.24 10.94 8.39 43.43 37.10 10.90 8.5 42.90
Tris(2,2-dimethylhydrazino)-boran 1	14.5 B[N(CH ₃) ₂] ₃	—	8 Stdn. RF B	16 (84.5)	50°/10 ⁻²	C ₆ H ₂ BN ₆	188.11 180—196	38.32 11.25 5.75 44.68 37.84 11.00 5.8 44.2
Bis(2,2-dimethylhydrazino)-methylboran 4	8.3 CH ₃ B[N(CH ₃) ₂] ₂	—	1 1/2 Stdn. RF	9.2 (88)	60°/38	C ₃ H ₇ BN ₄	144.0 135—145	41.65 11.90 7.51 38.90 40.40 11.72 7.4 38.62
(2,2-Dimethylhydrazino)-dimethylboran 5	17 (CH ₃) ₂ BBR	50 Xylol	25° A	7.5 (52)	74—76°/720	C ₄ H ₃ BN ₂	100.0 100	48.05 13.11 10.82 28.02 46.12 12.67 10.1 28.15
Bis(2,2-dimethylhydrazino)-phenylboran 6	17.5 C ₆ H ₅ BCl ₂	100 Äther	25° A	17 (82)	93—95°/1.5	C ₁₀ H ₁₉ BN ₄	206.1 185—220	58.27 9.29 5.25 27.19 — — — 26.85
(2,2-Dimethylhydrazino)-diphenylboran 7	20 (C ₆ H ₅) ₂ BBR	100 Äther	25° A	15 (82)	108—110°/1	C ₁₄ H ₁₇ BN ₂	224.1 210—232	75.02 7.65 4.83 12.50 72.75 7.35 4.70 12.47
Tris(isopropylamino)-boran 8	12.5 BBR ₃	50 Benzol	10 Min. RF	7.3 (79)	44°/3	C ₉ H ₂₄ BN ₃	185.1	58.39 13.07 5.84 22.70 — — — 5.7 21.9
Bis(isopropylamino)-methylboran 9	9.3 CH ₃ BBR ₂	55 Pentan	15 Min. RF	4.3 (61)	134°/718	C ₇ H ₉ BN ₂	142.1	59.18 13.48 7.62 19.72 — — — 7.4 19.5
Isopropylamino-dimethylboran 10	7.35 (CH ₃) ₂ BBR	60 Toluol	10 Min. 70° A	3.5 (59)	72—74°/720	C ₃ H ₄ BN	99.0 106	60.66 14.26 10.93 14.15 59.62 14.53 — 14.27
Bis(isopropylamino)-phenylboran 11	4.6 C ₆ H ₅ BCl ₂	90 Äther	1 Stde. 25° A	3.7 (62)	64—66°/1 108°/10	C ₁₂ H ₂₁ BN ₂	204.1 212	70.60 10.37 5.30 13.73 70.02 10.33 5.1 12.33
Isopropylamino-diphenylboran 12	7.35 (C ₆ H ₅) ₂ BBR	60 Äther	1 Stde. 25° A	4.1 (64)	117°/2	C ₁₅ H ₁₈ BN	223.1 226	80.74 8.13 4.85 6.28 80.16 8.13 — 6.03

*) iPa = Isopropylamin. **) Hy = N,N-Dimethylhydrazin. a) Katalyse durch 2 Tropfen gesättigte wäßrige (CH₃)₂NH-HCl-Lösung; RF = Rückfluß.

Das eingangs erwähnte auffällige physikalische Verhalten von **1** und **3** ist danach auf einen durch innermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bedingten planaren Molekülbau zurückzuführen, der offenbar eine günstige, dichte Packung der Moleküle im Gitter zuläßt.

Die Arbeit wurde durch eine Sachbeihilfe der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich ebenso herzlich wie den Herren Dr. *H. Suchy*, *R. Müller* und insbesondere Herrn *P. Geßner* für experimentelle Hilfe sowie Frau *G. Hanatscheck*, Herrn *F. Geyer* und Herrn *D. Nölle* für die Aufnahme zahlreicher Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Verbindungen, soweit sie in der Literatur noch nicht beschrieben sind erfolgte nach den bekannten Standardmethoden zur Gewinnung von Bor-Stickstoffverbindungen³⁵⁾. Daher werden hier nur kurz die Ansatzgrößen und Ausbeuten sowie die analytischen Daten in der Tab. 11 angeführt. Beim *Verfahren A* fügt man dem vorgelegten *Isopropylamin* oder *N,N-Dimethyl-hydrazin* das *Borhalogenid* zu, nach *Verfahren B* tropft man das *N,N-Dimethyl-hydrazin* zum *Dimethylamino-boran*.

¹¹B-Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian HA-100-Kernresonanzspektrometer bei 32.1 MHz, Protonenresonanzspektren mit einem Varian A 60-Kernresonanzspektrometer aufgenommen. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit den IR-Spektrophotometern 225 oder 21 von Perkin-Elmer; zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein Coderg-Gerät mit einem Helium-Laser von Spectra-Physics.

³⁵⁾ *K. Niedenzu* und *J. W. Dawson*, *Boron-Nitrogen Chemistry*, Springer Verlag, Heidelberg 1965.