

Heinrich Nöth, Wilhelm Regnet, Hartmut Rihl und Reinhard Standfest

Beiträge zur Chemie des Bors, LVI¹⁾

Derivate des Hydrazino-diphenylborans

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 25. November 1970)

Hydrazino-diphenylborane des Typs $\text{XNH}-\text{NH}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ sind monomer (**1a**); in den *N*-Acyl-*N'*-diphenylboryl-hydrazinen (**1b–d**) ($\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}, \text{CH}_3\text{CO}, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$) liegt verbindiges Bor vor. — *N,N'*-Bis-diphenylborylierung an Hydrazinen gelingt durch Einwirkung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ auf Hydrazin, Methylhydrazin und *N,N'*-Dimethyl-hydrazin (Bildung von **2a–c**). Diese Umaminierung kann zur Darstellung von *N,N*-Bis(diphenylboryl)-hydrazinen nicht herangezogen werden; sie (**3**) sind jedoch über mit LiCH_3 metallierte Hydrazinderivate zugänglich. — Die Strukturen der neuen Verbindungen werden diskutiert und einige ihrer chemischen Eigenschaften beschrieben.

Contributions to the Chemistry of Boron, LVI¹⁾

Derivatives of Hydrazinodiphenylborane

Hydrazinodiphenylboranes of the type $\text{XNH}-\text{NH}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ are monomeric (**1a**). The acyl derivatives (**1b–d**) ($\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}, \text{CH}_3\text{CO}, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})$) are all internally coordinated through BO-bonds. — *N,N'*-Bis(diphenylboryl)derivatives of hydrazines (**2a–c**) are obtained from $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ and $\text{N}_2\text{H}_4, \text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2$, or $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$ but no *N,N*-bis(diphenylboryl)hydrazines can be prepared by this method. Compounds of the latter type (**3**) are accessible via *N*-lithiohydrazines. — The structures of the new compounds are discussed and some of their chemical properties reported.

Vom Standpunkt isoelektronischer Systeme beanspruchen unter den Bor-Stickstoff-Verbindungen die Hydrazinoborane besonderes Interesse wegen möglicher Konjugationseffekte. So bestehen formale Analogien zwischen Hydrazinoboranen vom Typ $\text{X}_2\text{B}-\text{NR}-\text{NR}'_2$ mit Vinylaminen $\text{X}_2\text{C}=\text{CR}-\text{NR}'_2$ oder zwischen Hydrazinoboranen $\text{X}_2\text{B}-\text{NR}-\text{NR}-\text{BX}_2$ und Butadienen $\text{X}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CR}=\text{CX}_2$. Eine Erhärtung dieses Formalismus durch geeignete physikalisch-chemische Messungen steht noch aus. Das den Aminoboranen chemisch weitgehend analoge Verhalten der Hydrazinoborane belegt den reaktionsbestimmenden Einfluß der Bor-Stickstoff-Bindung. Auch sterische Effekte wirken sich bei beiden Verbindungsklassen gleichsinnig aus: im Gegensatz zu $\text{H}_2\text{B}-\text{NH}_2$ ²⁾ und $\text{H}_2\text{B}-\text{NH}-\text{NH}-\text{BH}_2$ ³⁾, die nur als Oligomere bekannt sind, neigen $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ⁴⁾ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ ⁵⁾

¹⁾ L.V. Mitteil.: *H. Nöth*, Chem. Ber. **104**, 558 (1971).

²⁾ *K. W. Bäddeker, S. G. Shore und R. K. Bunting*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4396 (1966).

³⁾ *J. Goubeau und E. Ricker*, Z. anorg. allg. Chem. **310**, 123 (1962).

⁴⁾ *E. Wiberg*, Naturwissenschaften **35**, 182 (1948); *H. J. Becher*, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 273 (1952).

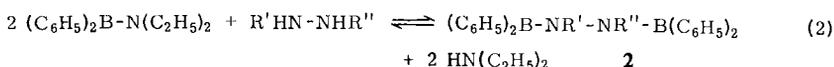
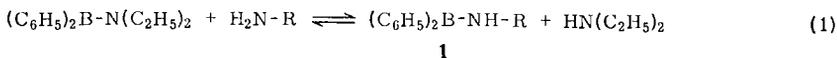
⁵⁾ *H. Nöth*, Habilitationsschrift, Univ. München 1961.

nicht zur Polymerisation. Die mit den Vinylaminen $R_2C=CH-NH_2$ isoelektronischen Hydrazinoborane $R_2B-NH-NH_2$ ^{6,7)} sind mit Ausnahme des dimeren $(C_6H_5)_2B-NH-NH_2$ ⁷⁾ wenig stabil; sie kondensieren unter Hydrazinabgabe zu N,N' -Diboryl-hydrazinen $R_2B-NH-NH-BR_2$. N,N -Diboryl-hydrazine bilden sich dabei anscheinend nicht. Verläuft die Hydrazinabspaltung nach dem bei den Aminoboranen beobachteten Mechanismus der Umaminierung⁸⁾, so ist die starke Bevorzugung von N,N' -Diboryl-hydrazinen bei dieser Kondensation verständlich.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über einige Diphenylboryl-hydrazine, mögliche Zwischenprodukte einer Synthese von Azoboranen, sowie über Untersuchungen zur Darstellung höher borylierter Hydrazine.

***N*-Diphenylboryl-*N'*-substituierte Hydrazine und *N,N'*-Bis(diphenylboryl)-hydrazine**

Die vielseitig anwendbare Umaminierung bewährt sich auch zur Synthese zahlreicher Diphenylboryl-hydrazine. Nach Gl. (1) sind insbesondere *N*-Diphenylboryl-*N'*-acyl-hydrazine leicht zugänglich. Etwas kräftigere Reaktionsbedingungen werden hingegen zur Darstellung von *N,N'*-Bis(diphenylboryl)-hydrazinen nach (2) erforderlich.



	R		R'	R''
1a	NHC ₆ H ₅	2a	H	H
b	NHCOC ₆ H ₅	b	H	CH ₃
c	NHCOCH ₃	c	CH ₃	CH ₃
d	NHPO(C ₆ H ₅) ₂			
e	N=C(C ₆ H ₅) ₂			

p-Tosylhydrazin reagiert nicht nach (1). In Dioxan wird bei Raumtemperatur innerhalb von drei Stunden 1/2 Mol N₂ je Mol *p*-Tosylhydrazin freigesetzt. Dem Reduktionsprodukt ließ sich keine eindeutige Formel zuordnen⁹⁾.

⁶⁾ B. M. Mihailov und Yu. N. Bubnov, *Isvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel Chim. Nauk* **1960**, 1368, C. A. **54**, 20934 (1960).

⁷⁾ H. Nöth und W. Regnet, *Adv. Chem. [Washington]* **42**, 166 (1964).

⁸⁾ H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **16b**, 470 (1961).

⁹⁾ Bei einer Umsetzung von 7.35 g $(C_6H_5)_2BN(C_2H_5)_2$ mit 5.78 g *p*-H₃C-C₆H₄SO₂NHNH₂ wird Stickstoff unter Schäumen entbunden. Bei 80° und 300 Torr resultiert zunächst eine halbfeste Masse, die bei 10 Torr kompakter wird. Aus Benzol/Petroläther fallen 7 g Kristalle an, die bei etwa 80° schmelzen. Die analytischen Daten (C 64.49, H 6.55, B 4.2, N 4.01, S 5.56) nähern sich den für *p*-H₃C-C₆H₄SO₂-N[(C₆H₅)₂]-BC₆H₅-N(C₂H₅)₂ berechneten Werten (C 70.10, H 5.55, B 4.38, N 5.61, S 6.50). In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß K. Niedenzu, J. W. Dawson, P. W. Fritz und W. Weber, *Chem. Ber.* **100**, 1898 (1967), bei der Einwirkung von Sulfamid oder Bis(amidosulfonyl)-amin auf verschiedene Aminoborane zwar Amin-Entwicklung feststellten, jedoch die borhaltigen Reaktionsprodukte nicht charakterisieren konnten.

2a entsteht nicht nur in einer Zweischrittsynthese über die Pyrolyse von $(C_6H_5)_2B-NH-NH_2$ ⁷⁾, sondern läßt sich auch nach (2) direkt darstellen, wenn man das Reaktionsgemisch bis 200° erhitzt. Etwas leichter bilden sich **2b** und **2c**. Hingegen versagten alle Versuche, über Umaminierungen zu *N,N*-disubstituierten Diphenylboryl-hydrazinen zu gelangen. Erhitzen eines 1:1-Gemisches von $(C_6H_5)_2B-NH-N(CH_3)_2$ mit $(C_6H_5)_2B-N(C_2H_5)_2$ bis 300° ließ die Komponenten unverändert. Ebensowenig erbrachte ein Gemisch von **2a** bzw. **2b** mit $(C_6H_5)_2B-N(C_2H_5)_2$ bei 300° Diäthylamin und damit eine weitere Borylierung der Hydrazinderivate.

Diese Beobachtungen schließen sich anderen Befunden an: eine Kondensation von $B[NH-N(CH_3)_2]_3$ unter Abgabe von $H_2N-N(CH_3)_2$ findet sehr zögernd erst um 300° statt¹⁰⁾; Umaminierungen von Bis(dimethylamino)-boranen $RB[N(CH_3)_2]_2$ mit N_2H_4 , $N_2H_3CH_3$ und $H_2N-N(CH_3)_2$ lieferten nie *N*-Amino-borazole^{5,7,11)}, und auch bei der Reaktion von Bis(dimethylamino)-phenylboran mit dem Hydrazon des Diphenylketons resultiert kein *N,N',N''*-Tris(benzhydrylidenamino)-*B,B',B''*-triphenylborazol, $[(C_6H_5)_2C=N-N=BC_6H_5]_3$, sondern nur Bis(benzhydrylidenhydrazino)-phenylboran, $[(C_6H_5)_2C=N-NH]_2BC_6H_5$. Also wird trotz möglicher sterischer Entlastung der Moleküle und der energetisch begünstigten Ringbildung auch in diesen Fällen einer *N,N*-Diborylierung ausgewichen.

N-Amino-borazole treten auch bei der Pyrolyse von geeigneten Hydrazino-boranen nicht auf¹²⁾, obschon hier die Ringbildung durch Wasserstoff-Eliminierung begünstigt scheint; vielmehr erfolgt in den meisten Fällen Spaltung der N-N-Bindung. In den hier genannten Fällen verhindern vor allem die sterischen Verhältnisse den Reaktionsablauf in die erwartete Richtung; hinzu kommt die verminderte Basizität sp^2 -hybridisierter N-Atome von Amino- bzw. Hydrazinoboranen der am B-N-System angreifenden Base, weshalb die erwähnten Kondensationen langsamer als Umaminierungen ablaufen.

***N,N*-Diphenylboryl-substituierte Hydrazine**

N-Metallierte Aminoborane eröffnen seit kurzem den Weg zu neuen Bor-Stickstoff-Verbindungsklassen¹³⁻¹⁵⁾. Ebenso ermöglichen *N*-metallierte Hydrazinoborane die Synthese *N,N*-diphenylboryl-substituierter Hydrazine. Bei der Einwirkung von Methylolithium im Molverhältnis 1:1 auf $(C_6H_5)_2B-NH-N(CH_3)_2$ oder $(C_6H_5)_2B-NH-NHC_6H_5$ entwickeln sich in Gegenwart von Äther allerdings nur 70-80% des erwarteten Methans. Folglich laufen Konkurrenzreaktionen zur *N*-Metallierung ab, ähnlich wie bei den Aminoboranen¹⁵⁾. Die metallierten Hydrazinoborane kann man ohne Isolierung zur Reaktion bringen; sie sind aber als Dioxan-Addukte aus Ätherlösung fällbar, wie das Beispiel von $(CH_3)_2N-NLi[B(C_6H_5)_2] \cdot 4C_4H_8O_2$ zeigt.

¹⁰⁾ H. Nöth und H. Suchy, Chem. Ber. **104**, 549 (1971).

¹¹⁾ M. F. Lappert, M. K. Majumdar und B. P. Tilley, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 1590.

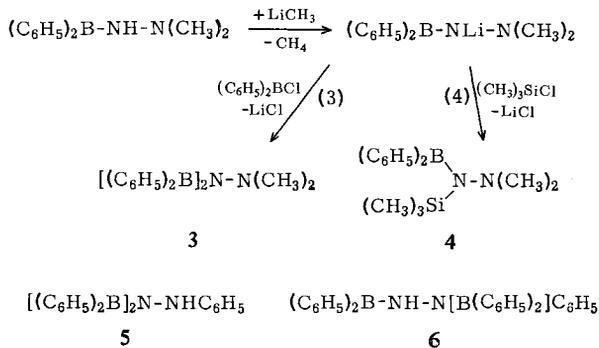
¹²⁾ A. Meller, Mh. Chem. **99**, 1649 (1968), vgl. auch die dort zitierte Literatur.

¹³⁾ I. Geisler und H. Nöth, Chem. Ber. **103**, 2234 (1970).

¹⁴⁾ I. Geisler und H. Nöth, Chem. Commun. **1969**, 775.

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

Nach der Reaktionsfolge (3) erhält man *N,N*-Bis(diphenylboryl)-*N',N'*-dimethylhydrazin (3) in allerdings nur 27proz. Gesamtausbeute. Analog erbringt Reaktion (4) nur 10.5% reines *N*-Diphenylboryl-*N'*-trimethylsilyl-*N',N'*-dimethylhydrazin (4).



Ein Bis(diphenylboryl)-phenyl-hydrazin resultiert durch Umsetzung von metalliertem **1a** mit Diphenylborchlorid. Es konnte jedoch nicht eindeutig entschieden werden, ob nur eines der beiden Isomeren **5** und **6** oder aber ein Isomerengemisch auftritt.

N,N-Bis(diphenylboryl)-*N',N'*-dimethylhydrazin (**3**) übertrifft Bis(diphenylboryl)-methylamin¹⁶⁾ bei weitem an thermischer Stabilität. Während letzteres oberhalb von 100° in das Borazol [C₆H₅BNCH₃]₃ übergeht, bleibt ersteres bei 185° unzersetzt.

Physikalische Eigenschaften der Diphenylboryl-hydrazine

In Tab. 1 finden sich neben einigen physikalischen Daten von Diphenylboryl-hydrazinen auch die erzielten Ausbeuten. Alle Verbindungen kristallisieren gut. Nebenprodukte erniedrigen die Kristallisationsgeschwindigkeit beachtlich und führen zu nur langsam erstarrenden Ölen. In Benzol- oder Dioxanlösung findet man den Formelgewichten entsprechende Molgewichte: **1a** zeigt jedoch Anzeichen einer Asso-

Tab. 1. Einige physikalische Daten von Diphenylboryl-hydrazinen (R = C₆H₅)

Verbindung	Darst. nach Gleichung	Ausb. (%)	Schmp.	μ ^{a)} (D)	Mol.-Gew.	
					Ber.	Gef. ^{c)}
R ₂ B-NH-NHR	1a	(1)	98	89-90°	1.62	272.7 270.5
R ₂ B-NH-NH-COR	1b	(1)	86	153°	—	300.2 314.5
R ₂ B-NH-NH-COCH ₃	1c	(1)	91	116-120°	—	238.1 243
R ₂ B-NH-NH-P(O)R ₂	1d	(1)	85	163-165°	—	396.2 394 ^{d)}
R ₂ B-NH-N=CR ₂	1e	(1)	80	158-160°	—	360.3 364.5
R ₂ B-NH-NH-BR ₂	2a	(2)	76	140-142°	—	360.1 363 ^{d)}
R ₂ B-NCH ₃ -NH-BR ₂	2b	(2)	82	92-94°	1.84	374.1 373.5
R ₂ B-NCH ₃ -NCH ₃ -BR ₂	2c	(2)	69	125-127°	1.73	388.1 382.5
(R ₂ B) ₂ N-N(CH ₃) ₂	3	(3)	27	123-125°	2.84 ^{b)}	388.1 394-410
R ₂ B[(CH ₃) ₃ Si]N-N(CH ₃) ₂	4	(4)	10	118°	—	296.3 316
(R ₂ B) ₂ N ₂ HR	5 oder 6	(3)	44	116-129°	—	436.2 478
RB(NH-N=CR ₂) ₂		(1)	93	162.5°	—	478.4 486

^{a)} Dipolmomente bestimmt nach der Methode von *Guggenheim* in Benzollösung.

^{b)} Mittelwert einer Konzentrationsreihe.

^{c)} In Benzol.

^{d)} In Dioxan.

16) *H. Nöth* und *W. Storch*, unveröffentlichte Versuche.

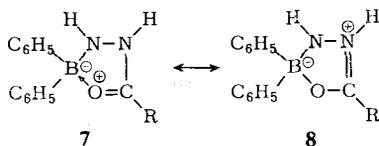
ziation in Benzollösung bei höherer Konzentration, für Bis(diphenylboryl)-phenylhydrazin (**5** oder **6**) ergab sich die höchste Abweichung zu größeren Werten und auch **3** scheint zu assoziieren; Dipolmessungen stützen diese Messungen, denn die Dipolmomente nehmen mit steigender Konzentration zu.

Die meisten Diphenylboryl-hydrazine besitzen definierte Schmelzpunkte. Das relativ breite Schmelzintervall von $[(C_6H_5)_2B]_2N_2HC_6H_5$ (**5** oder **6**) könnte auf das Vorliegen eines Isomeregemisches hinweisen; da es sich aber beim Schmelzen zersetzt, stützt dieser Befund ebensowenig wie das zu hoch liegende Molekulargewicht diese Annahme eindeutig.

Spektroskopische Untersuchung der Diphenylboryl-hydrazine

Die Acylhydrazine liefern bei der Reaktion mit $(C_6H_5)_2B-N(C_2H_5)_2$ nur die *N*-Diphenylboryl-*N'*-acyl-hydrazine. Das Isomere $(C_6H_5)_2B(Acyl)N-NH_2$ entsteht dabei nicht. Obwohl unter reaktionsmechanistischen Aspekten die praktisch ausschließliche Bildung von **1b**–**1d** verständlich ist, bestätigen erst die spektroskopischen Untersuchungen ihre Struktur als *N,N'*-disubstituierte Hydrazine. Das Fehlen der in den Acylhydrazinen starken δNH_2 -Banden um $1600/cm$ in **1b**–**1d** belegt bereits eindeutig *N,N'*-Disubstitution, die durch zwei NH-Valenzschwingungen und schwache NH-Deformationsschwingungen weiter gestützt wird (Tab. 2).

Bei **1b** und **1c** dominieren im $1700-1500/cm$ -Bereich zwei Banden, die einer CO- und einer „CN“-Schwingung zugeordnet werden können. Beide Banden sind – verglichen mit den Acylhydrazinen – langwellig verschoben, die CO-Bande mehr als die „CN“-Bande. Hiermit wird eine Koordination der CO-Gruppe angezeigt, die durch die kanonischen Formeln **7** und **8** repräsentiert wird. Dementsprechend findet man in den ^{11}B -Kernresonanzspektren von **1b** und **1c** eine dem vierfach koordinierten Bor entsprechende chemische Verschiebung. Verglichen mit anderen Verbindungen,



in denen zwei Phenylgruppen sowie je ein Sauerstoff- und Stickstoffatom das Boratom umgeben¹⁷⁾ (Bereich -15 bis -8 ppm) liegen die an **1b** und **1c** gemessenen $\delta^{11}B$ -Werte an der unteren Grenze dieses Bereiches.

Auch **1d** enthält vermutlich vierfach koordiniertes Bor, denn νPO liegt mit $1160/cm$ bei sehr kleinen Wellenzahlen. Die Bestätigung durch ^{11}B -Kernresonanzmessungen fehlt, jedoch schließt das Fehlen einer BN-Valenzschwingung um $1380/cm$ das Vorliegen einer Verbindung vom Aminoborantyp aus¹⁸⁾.

Die für **1b** und **1c** vorgeschlagene mesomere Struktur $7 \leftrightarrow 8$ läßt im Protonenresonanzspektrum zwei Signale für die NH-Protonen erwarten. Tatsächlich beobachtet man aber nur ein einziges, mäßig breites bei $\delta -6.35$ ppm; seine Fläche entspricht

¹⁷⁾ Unveröffentlichte Messungen von W. Kliegel und H. Nöth.

¹⁸⁾ A. Meller, Organomet. Chem. Rev. 2, 1 (1967).

Tab. 2. IR-Spektren einiger Diphenylboryl-hydrazine: Zuordnung der Banden, die nicht den Phenylgruppen zuzuordnen sind (alle Angaben in cm^{-1})

	$\text{R}_2\text{B}-\text{NH}^{\text{a)}$	$\text{R}_2\text{B}-\text{NH}$	$\text{R}_2\text{B}-\text{NCH}_3$	$\text{R}_2\text{B}-\text{NBR}_2$	$\text{R}_2\text{B}-\text{NH}$
	$\text{R}_2\text{B}-\text{NH}$	$\text{R}_2\text{B}-\text{NCH}_3$	$\text{R}_2\text{B}-\text{NCH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{NCH}_3$	$\text{RCO}-\text{NH}$
	(2a)	(2b)	(2c)	(3)	(1b)
νNH	3394	3390	—	—	3278 3239
νCH_3	—	2958 2895	3022 2944	2940 2894	—
νCO	—	—	—	—	1612
$\nu''\text{CN}''$	—	—	—	—	1538
δCH_3	—	1485	1456	1500	—
δNH	1443	1437	—	—	1448 1432
$\nu''\text{BN}''$	1413	1408	1400	1262	1406
$\nu_{\text{as}}\text{BR}_2$	1332 1318	1358 1338	1353	1308 1293	1316 1202
ρCH_3	—	1272	1282 1270	1272	—
$\nu_{\text{s}}\text{BR}_2$	1236	1237	1252 1232	1234 1217	1203
$\nu''\text{NN}''$ } νNC_2 }	1000? —	1002 949	1008 991	1005 954	999
δBR	985	892	888	900	907
νCH_3	—	882 853	858 844	892 878	—
δBR	720	720	698	718 709	710 700

^{a)} $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$.

zwei Protonen¹⁹⁾, seine chemische Verschiebung belegt die Bindung von Protonen an sp^2 -hybridisierte N-Atome. Daher ist ein planares Fünfringsystem in **1c** anzunehmen.

Die Struktur von **2a** folgt eindeutig aus der fehlenden δNH_2 -Schwingung und einem einzigen, etwas breiten, symmetrischen ^{11}B -Kernresonanzsignal bei $\delta -38$ ppm. Bei $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**3**) liegt die Atomfolge BNB vor. Während die Abschirmung des Boratoms beim Übergang von Amino-dialkylboranen R_2BNH_2 zu Bis(dialkylboryl)-aminen $(\text{R}_2\text{B})_2\text{NH}$ stark absinkt²⁰⁾, gilt dies für entsprechende *B*-Arylverbindungen nur mehr in untergeordnetem Maße¹⁷⁾. Daher ist die Entscheidung, ob ein $\text{B}-\text{N}(\text{N})-\text{B}$ - oder ein $\text{B}-\text{N}-\text{N}-\text{B}$ -Gerüst vorliegt, bei den Diphenylboryl-hydrazinen auf Grund des ^{11}B -Kernresonanzspektrums alleine nicht eindeutig.

2b liefert nur ein einziges ^{11}B -NMR-Signal, obschon es zwei nicht äquivalente B-Atome enthält. Die chemische Verschiebung der Boratome in der $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}$ - und der $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NCH}_3$ -Gruppe unterscheiden sich nur um ~ 1 ppm, und, da die

¹⁹⁾ Zufällige Entartungen dieser Art fanden wir auch für die NH-Protonenresonanzsignale von $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$, nämlich nur ein einziges NH-Signal bei $\delta -5.2$ ppm.

²⁰⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

Signale phenylsubstituierter Borane ohnehin breit sind, darf die fehlende Signalaufspaltung nicht als Argument zu Gunsten des Isomeren $[(C_6H_5)_2B]_2N-NHCH_3$, das „äquivalente“ B-Atome enthalten sollte²¹⁾, gewertet werden. Vielmehr kann nur Struktur **2b** vorliegen, da das Protonenresonanzspektrum CH_3 - und H-Atome anzeigt, die an sp^2 -hybridisierte N-Atome gebunden sind, wie aus der geringen Abschirmung dieser Protonen hervorgeht. Hinzu kommt das Ergebnis der Dipolmomentbestimmung, das für **2b** eine analoge Struktur wie für **2c** nahelegt.

Tab. 3. Kernresonanzspektroskopische Daten von Diphenylboryl-hydrazinen

	Standard ^{a)}	δ_{NH} ppm	δ_{CH_3} ppm	Lösungs- mittel	$\delta^{11}B$ ppm ^{b)}	Lösungs- mittel
$(C_6H_5)_2B-NCH_3-NCH_3-B(C_6H_5)_2$ ^{c)} (2e)	i	—	-3.19	CCl_4	-39.5	Benzol
$[(C_6H_5)_2B]_2N-N(CH_3)_2$ ^{c)} (3)	i	—	-2.50	CCl_4	-42	Benzol
$(C_6H_5)_2B-NH-NCH_3-B(C_6H_5)_2$ ^{c)} (2b)	i	-6.58	-3.16	CCl_4	-39.7	Benzol
$(C_6H_5)_2B-NH-NH-B(C_6H_5)_2$ ^{c)} (2a)	e	-6.21	—	Benzol	-38.0	CCl_4
$(C_6H_5)_2B-NH-NH-CO-CH_3$ ^{c)} (1e)	e	-6.35	-1.58	Benzol	-15.5	CCl_4

^{a)} Tetramethylsilan als Standard: i = intern, e = extern.

^{b)} $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ als externer Standard; alle Signale sehr breit.

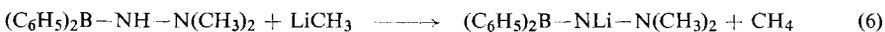
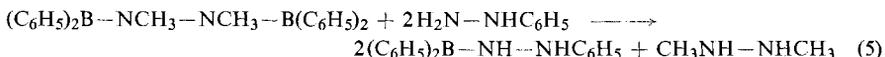
^{c)} Phenylmultipletts verschiedener Struktur um $\delta = 7$ ppm. Innerhalb der Fehlergrenzen der Methode gute Übereinstimmung der gefundenen und erwarteten Flächenverhältnisse.

Die Isolierung des zu **2c** isomeren **3** bestätigt diese Schlüsse. Ein Vergleich der in Tab. 3 zusammengestellten Daten zeigt keinen frappanten Unterschied der $\delta^{11}B$ -Werte, wengleich das ^{11}B -NMR-Signal von **3** bei etwas tieferem Feld liegt. Die im Vergleich zu **3** geringere Abschirmung des CH_3N -Signals von **2c** legt nahe, daß die CH_3 -Gruppe an ein sp^2 -hybridisiertes N-Atom gebunden ist, während δ_{CH_3} von **3** jenem von $(CH_3)_2N-NH_2$ ($\delta = -2.37$ ppm) entspricht. Außerdem hat man für **3** ein größeres Dipolmoment als für **2c** zu erwarten, so daß auch von dieser Seite die den beiden Isomeren zugeordneten Strukturen abgesichert sind.

Einige chemische Eigenschaften von Diphenylboryl-hydrazinen

Die hier beschriebenen Diphenylboryl-hydrazine sind relativ solvolyseempfindlich. Nach qualitativen Beobachtungen verläuft die Hydrolyse und Äthanolyse von **1b** und **1d** langsamer als von **1a**, **1c** sowie von **2a**—**2c**. Hierin äußert sich die bessere koordinative Absättigung von **1b** und **1d**.

Wie alle Verbindungen mit einer B—N-Bindung kann man auch die Diphenylboryl-hydrazine der Umaminierung unterwerfen. Als Beispiel für diesen Reaktionstyp diene die Umsetzung (5).



²¹⁾ Diese „Äquivalenz“ ist nur bei freier Rotation der CH_3HN -Gruppe gegeben. Aber auch bei gehinderter Rotation wären die durch die verschiedene chemische Umgebung — es handelt sich um Drittsubstituenten — bedingten Unterschiede in der chemischen Verschiebung zu gering zur Beobachtung von zwei getrennten Signalen²⁰⁾.

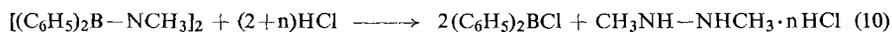
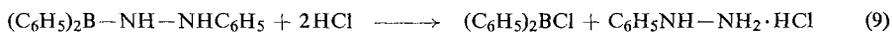
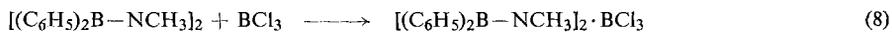
N-Metallierte Hydrazinoborane dienen als Zwischenprodukte für weitere Synthesen²²). Voraussetzung dazu sind substituierbare Wasserstoffatome an den N-Atomen. In Gegenwart von Äther werden so mono- und dimetallierte Hydrazinoborane nach (6) bzw. (7) bei Verwendung von LiCH₃ zugänglich. Nach der bei 0° erreichbaren Methanausbeute erfolgt eine 70–80proz. Metallierung.

Unterhalb von –10° verläuft die Gasentwicklung außerordentlich langsam. Dennoch setzt bereits bei tieferen Temperaturen Reaktion ein, denn bei der Zugabe von Methyllithium zu den Hydrazinoboranen beobachtet man z. T. erstaunliche Farbeffekte. So resultiert beim Vereinen von 2 Mol LiCH₃ mit 1 Mol **1a** in Äther bei –60° eine kräftig rote Lösung. Beim Auftauen schlägt die Farbe zunächst bei ~ –35° scharf nach Moosgrün um; sie wird schließlich bei ~ –20° rot. Ab –10° setzt unter Farbaufhellung nach Gelb kräftige CH₄-Entwicklung ein. Ähnliche Farbeffekte, nun aber in Abhängigkeit von der zugesetzten LiCH₃-Menge, finden sich auch bei der Metallierung von **1b** bei 0°. Diese Farbeffekte sind reproduzierbar, die sie hervorruhenden Species jedoch noch unbekannt.

Im Falle des Benzhydrylidenhydrazino-diphenylborans (**1e**) mißlang der Austausch des NH-Protons gegen Lithium, und auch beim Zufügen von Diphenylborchlorid zum 1:1-Gemisch von **1e** und LiCH₃ wurde **1e** unverändert zurückgewonnen. Unter den von uns gewählten Bedingungen unterbleibt somit eine LiCH₃-Addition an die C=N-Bindung von **1e**.

Cyclische Hydrazine (RB–NR'–NR')₂ addieren 2 Mol BCl₃ oder BF₃, die käfigförmigen (RB–NR'–NR')₄ aus sterischen Gründen nur 1 Mol BCl₃²³). Im Gegensatz dazu reagieren Bis(dialkylboryl)-hydrazine mit BCl₃ zu nur in der Kälte stabilen Addukten, die sich unter Abspaltung von R₂BCl oberhalb von –20° zersetzen⁶). Stabiler werden derartige Addukte, wenn man die Basizität der N-Atome durch Einführung von Methylgruppen erhöht. **2c** nimmt nach (8) bei ~10° 1 Mol BCl₃ zu einem etwa bis zu seinem Schmelzpunkt stabilen Addukt auf.

Im Gegensatz zu den BCl₃- und BF₃-Addukten sind HCl-Addukte von Hydrazinoboranen meist wenig stabil. Von **1a** ließ sich kein HCl-Addukt gewinnen. Selbst bei HCl-Unterschuß erfolgt in Äther/CHCl₃ stets die Reaktion (9), und zwar bereits bei –60°. Das dabei abgespaltene Diphenylborchlorid wurde als Pyridinaddukt isoliert.



Auch **2c** verhält sich gegenüber HCl in Ätherlösung wie **1a**. Je nach HCl-Angebot erhält man nach (10) ein Gemisch von *N,N'*-Dimethyl-hydraziniumchlorid mit *n* zwischen 1 und 2. Damit verhalten sich **2c** und **1a** gegenüber HCl bei Raumtemperatur identisch. Aber im Gegensatz zu **1a** nimmt **2c** bei –70° aus Ätherlösung kein HCl auf.

²² Sie können u. a. zur Darstellung von Azoboranen eingesetzt werden. So erhielten wir über die Dimetallierung von **1b** mit LiCH₃ und nachfolgende Behandlung mit Brom dunkelrotes *N*-Benzoyl-*N'*-diphenylboryl-diazen, C₆H₅CO–N=N–B(C₆H₅)₂, das sich monomer in Benzol löste [C₁₉H₁₅BN₂O (298.1), Ber. C 76.53, H 5.07, B 3.62, N 9.39, Gef. C 65.2, H 5.06, B 3.55, N 8.27, Mol.-Gew. 303] und bei 227–230° schmolz. Verbrennungsanalytisch ergaben sich variable und stets zu niedrige C-Gehalte, desgleichen auch um 0.7–1.1% zu niedrige N-Werte.

²³ H. Nöth und W. Regnet, Chem. Ber. **102**, 2241 (1969).

Dies legt eine starke Temperaturabhängigkeit der HCl-Aufnahmegeschwindigkeit von **2c** nahe. Da monoborylierte Hydrazinborane $R_2B-NR'-NR''_2$ auch in der Kälte mit HCl reagieren, scheint dort die Protonierung am B-freien N-Atom stattzufinden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Für die Ausführung der Dipolbestimmungen gebührt Fräulein *Chr. Eberle* ebenso Dank wie Frau *G. Hanatschek* für die Aufnahmen zahlreicher IR-Spektren und Herrn *G. Wanninger* für die Ausführung der mikroanalytischen Bestimmungen.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche führten wir unter Sauerstoff- und Wasserausschluß durch. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Perkin-Elmer Modell 21, Kernresonanzspektren registrierten NMR-Spektrometer HA 100 und A 60 von Varian. TMS diente als interner, $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ als externer Standard. Dipolmomente bestimmten wir mit dem Dipolmeter DM 01 von WTW; die Auswertung bediente sich des *Guggenheim*-Verfahrens. Mol.-Geww. erhielten wir kryoskopisch nach *Beckmann* in Benzol.

Die mikroanalytische C/H-Bestimmung lieferte nur in Gegenwart von V_2O_5 C-Werte, die nicht allzusehr von den berechneten entfernt lagen. Bei einigen Verbindungen, die besonders schwer verbrannten und daher bevorzugt zur Borcarbid- und Bornitridbildung neigen, wie z. B. $(C_6H_5)_2B-N=N-COC_6H_5$, erhielt man auch unter verbesserten Verbrennungsbedingungen stets zu niedrige C- und N-Werte.

Phenylhydrazino-diphenylboran (1a): 18.66 g $(C_6H_5)_2BN(C_2H_5)_2$, 8.5 g $C_6H_5NH-NH_2$ und 50 ccm Xylol erhitzt man langsam zum Sieden und zieht über eine 50-cm-Kolonnen mit Kolonnenkopf innerhalb von $2\frac{1}{2}$ Stdn. 41 ccm Destillat (Siedebereich $50-140^\circ$) ab. Acidimetrische Titration dieses Destillats ergibt 77.5 mMol $HN(C_2H_5)_2$ (98.5%). Den Destillatsrückstand bringt man aus Benzol/Petroläther zur Kristallisation. Ausb. 20.9 g (98%) lange Nadeln, Schmp. $89-90^\circ$. **1a** löst sich gut in Benzol, Äther und $CHCl_3$, sehr schwer in Pentan und Petroläther.

$C_{18}H_{17}BN_2$ (272.7) Ber. B 3.97 N 10.29 Gef. B 3.95 N 10.06

N-Diphenylboryl-N'-benzoyl-hydrazin (1b): Eine Lösung von 6.8 g $(C_6H_5)_2BN(C_2H_5)_2$ in 35 ccm Xylol wird mit 3.9 g $C_6H_5CONHNH_2$ bis 200° Ölbadtemp. erhitzt. Dabei destilliert zunächst $HN(C_2H_5)_2$ (1.86 g, 92%) ab, dann ein Amin-Xylol-Gemisch und schließlich reines Lösungsmittel. Zu diesem Zeitpunkt unterbricht man die Destillation, versetzt den Rückstand mit Petroläther und kristallisiert mehrmals aus Benzol/Pentan um. Ausb. 7.35 g (86%) vom Schmp. 153° (Zers. unter Gasen und Rotfärbung). **1b** löst sich in Benzol, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, mäßig in CCl_4 , sehr wenig in Petroläther.

$C_{19}H_{17}BN_2O$ (300.2) Ber. C 76.03 H 5.71 B 3.60 N 9.33
Gef. C 74.90 H 5.70 B 3.66 N 9.48

N-Diphenylboryl-N'-acetyl-hydrazin (1c): Ein Gemisch von 11.93 g $(C_6H_5)_2BN(C_2H_5)_2$, 3.73 g $CH_3CONHNH_2$ und 25 ccm Benzol erhitzt man langsam bis 125° . Im Destillat bestimmt man das freigesetzte *Diäthylamin* (nach 75 Min. Destillation 90%). Zugabe von Petroläther zum Rückstand ergibt ein schwer kristallisierendes Öl, das nach mehrmaligem Aufnehmen in wenig Benzol und Fällen mit Pentan kristallisiert. Ausb. 10.87 g (90.8%) vom Schmp. $116-120^\circ$. Die Kristalle lösen sich in Benzol und $CHCl_3$, jedoch sehr wenig in Äther und Petroläther.

$C_{14}H_{15}BN_2O$ (238.1) Ber. C 70.62 H 6.35 B 4.54 N 11.77
Gef. C 70.05 H 6.32 B 4.21 N 11.84

N-Diphenylboryl-*N'*-diphenylphosphoryl-hydrazin (**1d**): 2.83 g $(C_6H_5)_2BN(C_2H_5)_2$, 2.77 g $(C_6H_5)_2P(O)NHNH_2$ und 25 ccm Dioxan hält man zunächst bei 300 Torr und 100° Ölbadtemp. und destilliert alles Flüchtige langsam über Kolonne und Kolonnenkopf ab. Innerhalb von 8 Stdn. erniedrigt man den Druck langsam auf 30 Torr, die Temp. auf 75°. Verluste an Dioxan gleicht man angenähert durch Zutropfen zum Gemisch aus. Nach beendeter Umsetzung filtriert man und versetzt das Filtrat mit Petroläther. Nach Umlösen aus Dioxan/Petroläther und scharfem Trocknen i. Hochvak. erhält man 4.0 g **1d** (85%) vom Schmp. 163–165°. Das Produkt ist löslich in $CHCl_3$ und Dioxan, jedoch schwerlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

$C_{24}H_{22}BN_2PO$ (396.2) Ber. C 72.75 H 5.60 B 2.73 N 7.07 P 7.82
Gef. C 71.54 H 5.72 B 3.08 N 6.85 P 7.40

Benzhydrylidenhydrazino-diphenylboran (**1e**): Analog zur Darstellung von **1b** setzt man 7.09 g $(C_6H_5)_2BN(C_2H_5)_2$ mit 5.87 g $(C_6H_5)_2C=N-NH_2$ in 35 ccm Xylol um, wobei die Ölbadtemp. bis 210° gesteigert wird. Die dabei erzielte *Diäthylamin*-Ausb. betrug 95%. Aus Benzol/Petroläther 8.6 g (80%) vom Schmp. 158–160°. **1e** löst sich sehr gut in heißem, mäßig gut in kaltem Benzol; in Äther und Petroläther ist es schwerlöslich.

$C_{25}H_{21}BN_2$ (360.3) Ber. C 83.35 H 5.88 B 3.00 N 7.78
Gef. C 83.00 H 6.10 B 3.07 N 7.68

N,N'-Bis(diphenylboryl)-hydrazin (**2a**): Beim Vereinen von 18.64 g $(C_6H_5)_2BN(C_2H_5)_2$ mit 1.26 g wasserfreiem Hydrazin bildet sich ein weißer Niederschlag. Dieser löst sich beim Erhitzen auf 130° Ölbadtemp., wobei *Diäthylamin* abdestilliert. Bei 130–200° geht nur mehr sehr wenig Amin über. Letzte Reste entfernt man bei 200°/10 Torr. Den Rückstand kristallisiert man aus Benzol. Ausb. 11.2 g (79%) vom Schmp. 140–142° (Lit.⁶⁾: 135–137°). Löslich in heißem Benzol und $CHCl_3$, weniger gut in Äther, unlöslich in Pentan.

$C_{24}H_{22}B_2N_2$ (360.1) Ber. B 6.03 Gef. B 6.2

N,N'-Bis(diphenylboryl)-*N*-methyl-hydrazin (**2b**): 16.13 g $(C_6H_5)_2BN(C_2H_5)_2$ und 1.57 g (1.78 ccm) CH_3NHNH_2 werden 1 Stde. auf 85° erwärmt; danach steigert man die Temp. in 2 Stdn. auf 125°. Dabei destillieren über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne langsam 2.9 g (58%) $NH(C_2H_5)_2$ ab. Durch Druckminderung auf 10 Torr wird weiteres *Diäthylamin* entfernt. Den hochviskosen Rückstand nimmt man in heißem Petroläther auf und löst die bei –10° erhaltenen Kristalle aus Hexan um. Unreines **2b** neigt stark zur Bildung übersättigter Lösungen. Ausb. 10.5 g (82%) farblose Nadeln, Schmp. 92–94°, gut löslich in Benzol, $CHCl_3$, Äther und heißem Petroläther.

$C_{25}H_{24}B_2N_2$ (374.1) Ber. C 80.26 H 6.47 B 5.78 N 7.49
Gef. C 79.33 H 6.57 B 5.82 N 7.54

N,N'-Bis(diphenylboryl)-*N,N'*-dimethyl-hydrazin (**2c**): Man behandelt wie vorstehend 10.5 g $(C_6H_5)_2BN(C_2H_5)_2$ mit 1.3 g $CH_3NHNHCH_3$, wobei maximal bis 150° erhitzt wird. Ausb. 5.9 g (69%) glänzende Nadeln, Schmp. 125–127°. Sehr gut löslich in Benzol, Äther, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ und heißem Pentan oder Petroläther.

$C_{26}H_{26}B_2N_2$ (388.1) Ber. C 80.46 H 6.75 B 5.57 N 7.22
Gef. C 81.13 H 6.77 B 5.52 N 7.23

N,N-Bis(diphenylboryl)-*N,N'*-dimethyl-hydrazin (**3**): 9.75 g $(C_6H_5)_2BNHN(CH_3)_2$ ²⁴ verdünnt man mit 25 ccm Äther und tropft bei 0° unter Rühren langsam 80.6 ccm einer 0.54*n* $LiCH_3$ -Lösung in Äther zu. Es entwickelt sich dabei *Methan* (795 ccm bei 719 Torr und 25°, 71%) und die Lösung färbt sich gelb. Bei Raumtemp. langsam zugesetzte 8.7 g $(C_6H_5)_2BCL$

²⁴ K. Niedenzu, H. Beyer und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **1**, 783 (1966).

in 10 ccm Äther erbringen einen sich gut absetzenden Niederschlag. Das tiefgelbe Gemisch rührt man noch 20–30 Min., filtriert ab (hauptsächlich LiCl) und engt das Filtrat i. Vak. ein, aus dem **3** anfällt. Nach Umlösen aus Benzol/Petroläther erhält man 4.5 g (27%) vom Schmp. 123–125°. Sehr gut löslich in CCl₄, gut in Äther und heißem Benzol, schwerlöslich in Petroläther und Pentan.

C₂₆H₂₆B₂N₂ (388.1) Ber. C 80.46 H 6.75 B 5.57 N 7.22
Gef. C 80.17 H 6.85 B 5.75 N 7.15

N-Diphenylboryl-N-trimethylsilyl-N',N'-dimethyl-hydrazin (4): Wie bei **3** metalliert man 9.1 g (C₆H₅)₂BNHN(CH₃)₂ in Äther mit der äquivalenten Menge LiCH₃ und setzt bei Raumtemp. 4.4 g (CH₃)₃SiCl in 25 ccm Äther unter kräftigem Rühren zu. Es bildet sich ein mit Schmierem durchsetzter Niederschlag, der mit heißem Benzol digeriert wird. Aus den eingeeinten Lösungen erhält man nach zweimaligem Umlösen aus Benzol 1.26 g **4** (10.5%) vom Schmp. 118° (Zers.?). **4** löst sich gut in Benzol und Äther, schlecht in CCl₄ und sehr schwer in Pentan.

C₁₇H₂₅BN₂Si (296.3) Ber. C 68.91 H 8.50 B 3.65 N 9.45
Gef. C 70.2 H 8.67 B 3.60 N 9.54

Bis(diphenylboryl)-phenyl-hydrazin (5 oder 6): Zu der kräftig gerührten Suspension von 6.2 g **1a** in 25 ccm Äther werden langsam bei 0° 57.9 ccm einer 0.4n LiCH₃-Äther-Lösung getropft. Dabei entwickeln sich 461 ccm CH₄-Gas (bei 724 Torr, 23°; 79%). Anschließend fügt man bei Raumtemp. 4.57 g (C₆H₅)₂BCl in 25 ccm Äther zu, filtriert von der LiCl-Fällung ab, engt das Filtrat i. Vak. ein, versetzt mit Petroläther und löst das Produkt aus Benzol/Petroläther um. Ausb. 4.5 g (45%) cremefarbenes Produkt vom Schmp. 116–129°. Die Substanz löst sich gut in Benzol und Äther, schlecht in Petroläther.

C₃₀H₂₆B₂N₂ (436.2) Ber. C 82.61 H 6.01 B 4.96 N 6.42
Gef. C 80.5 H 6.17 B 4.68 N 6.29

Bis(benzhydrylidenhydrazino)-phenylboran: Ein Gemisch von 3.59 g C₆H₅B[N(CH₃)₂]₂ und 8 g (C₆H₅)₂C=N–NH₂ in 25 ccm Toluol wird 6 Stdn. unter Rückfluß gehalten. Danach engt man i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation ein, fügt Pentan zu und kristallisiert die Nadeln aus Benzol um. Ausb. 9.5 g (97%) vom Schmp. 162.5°.

C₃₀H₂₇BN₄ (478.4) Ber. C 80.34 H 5.69 B 2.26 N 11.71
Gef. C 80.59 H 5.77 B 2.02 N 11.63

Reaktion von 2c mit BCl₃: Auf 452.7 mg (1.17 mMol) **2c** kondensiert man 5 ccm flüssiges BCl₃, taut auf und destilliert nach 1 Stde. überschüss. BCl₃ ab. Die Gewichtszunahme von 115.4 mg entspricht einer BCl₃-Aufnahme von 0.98 mMol. Nach Digerieren mit Petroläther und Waschen mit Pentan erhält man 563 mg **2c**·BCl₃ (96%) vom Schmp. 95°. Das Produkt ist in Benzol und Petroläther unlöslich.

C₂₆H₂₆B₃Cl₃N₂ (505.3) Ber. B 6.42 Cl 21.05 N 5.54 Gef. B 6.07 Cl 20.15 N 5.71

Reaktion von 2c mit HCl

a) *Bei 0°*: Zu einer Lösung von 1.23 g (3.18 mMol) **2c** in 25 ccm Äther läßt man unter kräftigem Rühren langsam 20.6 ccm einer 0.154n HCl-Äther-Lösung tropfen. Der gebildete Niederschlag wird nach 30 Min. abfiltriert; Ausb. 87 mg (83.5%) CH₃NH–NHCH₃·2HCl vom Schmp. 164–166° (Lit. 165–167°) (Ber. Cl 53.30, Gef. Cl 51.55). Aus dem stark eingeeinten Filtrat fällt Pentan 832 mg (2.15 mMol) **2c**.

b) *Bei –60°*: Wie unter a) kamen 847 mg (2.18 mMol) **2c** mit 2.18 mMol HCl in insgesamt 34 ccm Äther zur Reaktion. Nach 1 Stde. wurden 817 mg **2c** vom Schmp. 123° abfiltriert.

Reaktion von 1a mit HCl

a) *Bei 0°*: Eine Lösung von 234.2 mg (0.86 mMol) **1a** in 30 ccm Äther bildet beim Zutropfen von 5.67 ccm einer 0.1519 *n* HCl-Äther-Lösung bei 0° langsam einen Niederschlag von $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ (Schmp. 240°, Gef. Cl 25.14, Ber. Cl 24.52). 10 Min. nach der HCl-Zugabe frittet man ab und engt das Filtrat ein. Petroläther fällt daraus unumgesetztes **1a**.

b) *Bei -60°*: 1.041 g (3.82 mMol) **1a** löst man in 25 ccm $CHCl_3$, kühlt auf -60° und tropft dann unter kräftigem Rühren 38.2 ccm einer 0.1 *n* HCl-Äther-Lösung (3.82 mMol HCl) zu. Nach Zugabe von weiteren 10 ccm Äther filtriert man von 284 mg $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ (Schmp. des Rohprodukts 220°, aus Äther/Äthanol 241°) ab. Das Filtrat ergibt nach Einengen und Fällen mit Petroläther 468 mg **1a**.

c) *Bei -60°*: Wie vorstehend bringt man 924 mg **1a** in 20 ccm $CHCl_3$ langsam bei -60° mit 44.2 ccm einer 0.1536 *n* HCl-Äther-Lösung (6.79 mMol HCl) zur Reaktion. Von 458 mg (93.5%) $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$, Schmp. 224°, filtriert man ab, fügt dem Filtrat 1 ccm *Pyridin* zu und klärt durch Filtrieren. (Es bildet sich etwas $C_5H_5N \cdot HCl$.) Nach Einengen wäscht man den Rückstand mit Petroläther und löst aus $CHCl_3$ /Pentan um. Ausb. 510 mg (54%) $(C_6H_5)_2BCl \cdot NC_5H_5$ vom Schmp. 135–138°.

$C_{17}H_{15}BClN$ (279.6) Ber. B 3.87 Cl 12.68 Gef. B 3.49 Cl 12.32

Metallierungen von 1b mit LiCH₃: 2.4913 g (8.29 mMol) **1b** werden in 25 ccm Benzol gelöst. Unter Rühren tropft man bei 0° 18.4 ccm einer 0.9 *n* $LiCH_3$ -Lösung in Äther (16.6 mMol $LiCH_3$) zu und fängt das freigesetzte *Methan* nach Ausfrieren von Äther in einer Gasbürette auf. Beim Zutropfen verändert sich die Farbe der Lösung von Farblos über Rot nach Braun, Orange und schließlich Gelb. Von ~2 g (~78%) des metallierten Produkts, Schmp. >300° unter Zers. und Rotfärbung, wird abgefrittet. Aufgefangen wurden 300 ccm CH_4 (720 Torr, 20°; 71%).

$C_{19}H_{15}BLi_2N_2O$ (312.1) Ber. B 3.46 Li 4.47 Gef. B 2.9 Li 4.23

Metallierung von 1d mit LiCH₃: Nach Auflösen von 0.6522 g **1d** (1.64 mMol) in 20 ccm Dioxan metalliert man mit 1.75 ccm einer 1.865 *n* $LiCH_3$ -Lösung (3.28 mMol $LiCH_3$). Bei 728 Torr und 19° wurden 63 ccm CH_4 frei (77%). Ein Teil des metallierten Produkts fällt aus.

Metallierung von $(C_6H_5)_2B-NH-N(CH_3)_2$: Zur Lösung von 2.80 g (12.5 mMol) $(C_6H_5)_2B-NH-N(CH_3)_2$ in 25 ccm Äther fügt man unter Rühren 30.5 ccm einer $LiCH_3$ -Lösung in Äther (0.41 *m*, 12.5 mMol $LiCH_3$). Die Lösung färbt sich dabei hellgelb. Insgesamt entwickelten sich 303 ccm CH_4 bei 22° und 721 Torr (78.5%). Die geklärte Lösung versetzt man mit 9 ccm Dioxan. Dabei trennt sich zunächst ein schweres Öl ab, das langsam kristallin erstarrt.

$C_{14}H_{16}BLiN_2 \cdot 4C_4H_8O_2$ (582.4) Ber. B 1.86 N 4.81 Li 1.20 Gef. B 1.89 N 4.21 Li 1.15

[414/70]