

Peter Krohmer¹⁾ und Josef Goubeau

Reaktionen von Methylen-dilithium mit Borverbindungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 8. Dezember 1970)

Bei der Umsetzung von Methylen-dilithium, Li_2CH_2 , mit BCl_3 , BBr_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ist unter den angewandten Reaktionsbedingungen das gebildete Bis(boryl)-methan, $\text{R}_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{BR}_2$, wenig stabil. Es dismutiert zu BR_3 und $(\text{RBCH}_2)_n$. Im Falle $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist das Bis(dimethylaminoboryl)-methan faßbar, obwohl der größere Teil zum stabilen 1.3.5-Tris(dimethylamino)-1.3.5-tribora-cyclohexan (**2**) dismutiert. Bei der Umsetzung von Li_2CH_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bildet sich in guter Ausbeute Bis(trimethylsilyl)-methan.

Reactions of Dilithiummethylen with Boron Compounds

The reaction of Li_2CH_2 with BCl_3 , BBr_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$, and $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ is reported. The first product $\text{R}_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{BR}_2$ is not stable and undergoes dismutation with formation of BR_3 and $(\text{RBCH}_2)_n$. Only $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ could be isolated in poor yield besides the more stable trimer 1.3.5-Tris(dimethylamino)-1.3.5-triboracyclohexane (**2**). $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ reacts with Li_2CH_2 to give in very good yield $\text{R}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiR}_3$.

In zahlreichen Umsetzungen werden Alkyllithium-Verbindungen zur Einführung der verschiedensten organischen Reste benutzt. Umso überraschender ist es, daß kaum Versuche beschrieben wurden, das nach Ziegler und Mitarbb.²⁾ leicht zugängliche Methylen-dilithium (Dilithiomethan), Li_2CH_2 , zur Einführung der $-\text{CH}_2-$ Gruppe zu benutzen. Lediglich in einer Patentschrift³⁾ werden als Reaktionsprodukte mit Dihalogenverbindungen über CH_2 -Brücken verknüpfte Polymere angegeben. Weiter wurde Methylen-dilithium mit Dimethyldichlorsilan zu undefinierten, nicht trennbaren Produkten umgesetzt⁴⁾.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung von Verbindungen des Typus $\text{>B}-\text{CH}_2-\text{B}<$ mit Hilfe von Methylen-dilithium. Verbindungen dieser Art sind nur wenige bekannt. So wurde durch thermische Zersetzung von Trimethylbor in geringen Ausbeuten das 1.3.5.7-Tetramethyl-1.3.5.7-tetrabora-cyclooctan erhalten⁵⁾.

1) P. Krohmer, Dissertation, Univ. Stuttgart 1965.

2) K. Ziegler, K. Nagel und M. Patheiger, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 345 (1955).

3) E. W. Duck, Brit. Pat. 852933, Nov. 1960, C. A. **55**, 10314g (1961).

4) G. Greber, Makromolekulare Chem. **52**, 174 (1962).

5) J. Goubeau und R. Epfle, Chem. Ber. **90**, 171 (1957).

Später konnten Verbindungen dieser Art durch Dihydroborierung von Acetylen und ähnliche Reaktionen dargestellt werden⁶⁾. Eine sehr einfache Darstellung dieser Verbindungsklasse ist die von *Matteson*⁷⁾ veröffentlichte Umsetzung von Borhalogenverbindungen mit $\text{CH}_2(\text{HgI})_2$.

Zu den Umsetzungen mit Methylen-dilithium wurden folgende Verbindungen herangezogen: BCl_3 , BBr_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$, $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Cl}$, $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}_2$ und zu Vergleichszwecken die Siliciumverbindung $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$.

A. Umsetzungen von Methylen-dilithium mit BCl_3 , BBr_3 und $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$

Die Borhalogenide erschienen für die Umsetzungen besonders gut geeignet, da sie, wie Vorversuche zeigten, mit LiCH_3 glatt und quantitativ Trimethylbor ergaben. Die Umsetzungen mit Li_2CH_2 konnten jedoch nicht unter Kontrolle gebracht werden. Trotz gleicher Darstellung und Beschaffenheit trat in manchen Fällen die Reaktion praktisch überhaupt nicht ein, während sie in anderen Fällen sofort explosionsartig einsetzte, oft schon beim Aufkondensieren von z. B. BCl_3 — also bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. In einigen Fällen reagierte die Mischung erst bei höheren Temperaturen, wobei die Einschlußrohre explodierten. In Lösungsmitteln, wie z. B. Hexan, konnte nach längerem Kochen unter Rückfluß eine langsame Umsetzung in geringem Maße erreicht werden, aber bei allen Umsetzungen (in Lösung und ohne Lösungsmittel) wurden fast ausschließlich harzartige Produkte erzielt. Trotzdem konnte bei manchen Versuchen eine höhersiedende Flüssigkeit mit einer maximalen Ausbeute von 2.6% isoliert werden, deren Atomverhältnis $\text{B}:\text{C}:\text{H}:\text{Cl} = 2:1.08:1.9:3.6$ etwa dem der Verbindung $\text{Cl}_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{BCl}_2$ entsprach. Ein ähnliches Verhalten — Explosion ohne Lösungsmittel, keine oder nur sehr unvollständige Reaktion im Lösungsmittel — zeigte sich bei Umsetzungen mit Bortribromid in verstärktem Maße. Merkwürdig war, daß bei den meisten Versuchen ein Teil des eingesetzten Li_2CH_2 unverändert zurückgewonnen werden konnte.

Da die Borhalogenide offensichtlich zu heftig mit Methylen-dilithium reagieren, wurde nun der weniger reaktionsfreudige Borsäure-trimethylester eingesetzt. Die Reaktion wurde wieder im Einschlußrohr bei 130° durchgeführt (bei niedrigerer Temperatur trat keine Reaktion ein). Der Verlauf war sehr ähnlich wie bei den Borhalogeniden. Wiederum konnte in minimaler Ausbeute eine Substanz isoliert werden, die Silbernitrat reduziert, also B—C-Bindungen enthält und ganz grob der Zusammensetzung der gesuchten Verbindung $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ entsprach. Auch hier enthielt der Rückstand verhältnismäßig viel Bor, auch reduzierte er Silbernitrat.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß die unkontrolliert heftigen Umsetzungen wahrscheinlich nicht auf der Stufe $\text{X}_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{BX}_2$ stehenbleiben, sondern daß weitere BX-Bindungen mit Li_2CH_2 reagieren. Auf diese Weise entstehen Makromoleküle, die im nicht flüchtigen Rückstand verbleiben. Um diese Polykondensation zu vermeiden, benutzen wir für die weiteren Umsetzungen Borverbindungen mit nur einem Halogenatom.

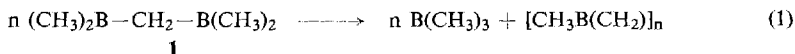
⁶⁾ u. a. *D. S. Matteson* und *J. G. Shdo*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2684 (1963); *B. M. Michailow* und *D. M. Aronowitsch*, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1963**, 1233; *R. Köster* und *G. Benedikt*, *Angew. Chem.* **76**, 650 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 515 (1964).

⁷⁾ *D. S. Matteson*, *J. organomet. Chem.* **6**, 100 (1966).

B. Umsetzungen von Methylene-dilithium mit Dimethylborbromid

Auch hier erwies sich die Reaktion wiederum als schwer kontrollierbar und schlecht reproduzierbar. Es wurde mit einem Unterschub an $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ gearbeitet. Trotzdem wurde bei der Fraktionierung der flüchtigen Reaktionsprodukte als schwerflüchtige Fraktion immer noch nicht umgesetztes Ausgangsmaterial nachgewiesen. Die leichtestflüchtigen Anteile erwiesen sich nach IR-Spektrum und Molekulargewicht als Trimethylbor. Trotz langsamer Fraktionierung bei geringem Temperaturunterschied der Kühlfallen der mittleren Fraktion gelang es nicht, ein definiertes Produkt zu erhalten. Die Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen stiegen an: 99,5, 103 und 112 [$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{B}(\text{CH}_3)_2 = 95,8$; $(\text{CH}_3)_2\text{BBr} = 120,8$]. Während der Fraktionierung wurden immer wieder kleinere Mengen Trimethylbor frei, und es verblieb ein Rückstand in Form eines zähen Harzes, der Wasserstoff, Kohlenstoff, Bor und auch Brom enthielt. Daß aber neben Trimethylbor und Dimethylborbromid zusätzlich eine Verbindung im Gemisch enthalten war, ist nach dem IR- und NMR-Spektrum (Abbild. 1a) der Fraktion mit dem Molekulargewicht 112 sehr wahrscheinlich. Die zusätzlich gefundenen Peaks sprechen für die Anwesenheit von Bis(dimethylboryl)-methan, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{B}(\text{CH}_3)_2$.

Versucht man diese phänomenologisch aufgezählten Sachverhalte zu deuten, so sprechen sie für eine Instabilität des Bis(dimethylboryl)-methans (**1**), das nach (1) zerfällt:



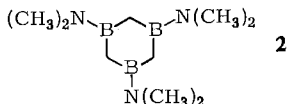
Dafür spricht das Verhalten der mittleren Fraktionen, die **1** enthalten, und auch das Auftreten von Trimethylbor, von dem 73% der nach der Dismutation zu erwartenden Menge nachgewiesen wurden. Ein ähnliches, instabiles Zwischenprodukt wird bei der Darstellung von 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triäthyl-1.3.5-tribora-cyclohexan angenommen⁶⁾. Weniger gut verständlich ist der verhältnismäßig große Gehalt an Brom im Rückstand, der nach Gleichung (1) kein Brom enthalten sollte. Vielleicht findet ein Brom austausch zwischen $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ und der Methylgruppe des Polymeren statt.

Die Schwierigkeiten der Umsetzung von Methylene-dilithium mit Dimethylborbromid liegen demnach darin, daß einerseits bei tiefer Temperatur keine Reaktion eintritt und andererseits bei höherer Temperatur das gewünschte Produkt dismutiert.

C. Umsetzungen von Methylene-dilithium mit Bis(dimethylamino)-borchlorid

Nachdem wir bei Borcyaniden die stabilisierende Wirkung von Dimethylamino-gruppen beobachtet hatten⁸⁾, versuchten wir die Umsetzung von Bis(dimethylamino)-borchlorid mit Methylene-dilithium. Es wurde ein Überschub an Li_2CH_2 eingesetzt bei Temperaturen zwischen 100 und 200°. Im Gegensatz zu den bisher geschilderten Umsetzungen kam es hierbei nicht zu unkontrollierten heftigen Reaktionen. Bei der Aufarbeitung wurde als flüchtiger Bestandteil immer Tris(dimethylamino)-boran erhalten. Es tritt also auch hier Dismutation ein. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile befanden sich im Einschlußrohr neben einem braunen festen Rückstand farblose Kristalle, die entweder durch Sublimation oder Extraktion mit Hexan vom Rück-

⁸⁾ E. Bessler und J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. **352**, 67 (1967).



stand getrennt wurden. Analysen und Molgewichtsbestimmungen ergaben dafür die Summenformel $C_9H_{24}B_3N_3$. Unter Berücksichtigung des Kernresonanzspektrums, das zwei Signale mit den für N—C—H- und B—C—H-Gruppierungen charakteristischen Verschiebungen zeigt, handelt es sich um 1.3.5-Tris(dimethylamino)-1.3.5-tribora-cyclohexan (**2**). Die Ausbeuten schwanken zwischen 20 und 70%. Die Rückstände enthielten immer noch wechselnde Mengen Bor und Amin. In einem Falle wurde der Rückstand auf 170° und höher erhitzt. Dabei wurden neben höhersiedenden Flüssigkeiten und wachsartig erstarrenden Substanzen Kristalle des Tribora-cyclohexans **2** und Tris(dimethylamino)-boran isoliert.

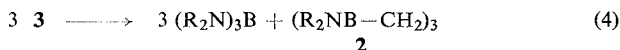
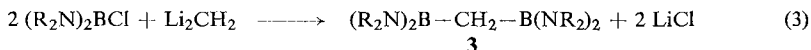
Demnach war auch bei dieser Reaktion Dismutation eingetreten. Zur Deutung des Reaktionsablaufes gibt es zwei Möglichkeiten:

1) Schon Bis(dimethylamino)-borchlorid dismutiert nach (**2**),



und das Dichlorid setzt sich mit Methylen-dilithium zum trimeren $(R_2NBCH_2)_3$ um.

2) Es bildet sich primär das Bis(boryl)-methan **3** nach (**3**), das seinerseits nach (**4**) dismutiert.

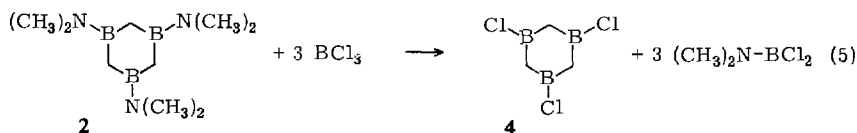


Die erste Möglichkeit ist wenig wahrscheinlich, da Bis(dimethylamino)-borchlorid bei den Reaktionstemperaturen stabil ist.

Da die abkondensierte Flüssigkeit Silbernitrat reduziert, vermuteten wir die Gegenwart einer geringen Menge des nicht dismutierten Bis(boryl)-methans **3**. Um die Dismutation zu reduzieren, führten wir einen 20stündigen Versuch bei nur 100° durch. Bei der Destillation der flüchtigen Reaktionsprodukte erhielten wir neben Tris(dimethylamino)-boran und höhersiedenden Anteilen eine Flüssigkeit, die nach Analyse, Molgewicht und Kernresonanz-Spektrum (Abbild. 1b) $(R_2N)_2B-CH_2-B(NR_2)_2$ (**3**) entsprach. Die Ausbeute war mit 18% gering. Versuche bei noch tieferen Temperaturen (50°) führten zu keiner Verbesserung der Ausbeuten. Der Nachweis des Bis(boryl)-methans spricht zugunsten des zweiten Reaktionsablaufes.

D. Darstellung von 1.3.5-Trichlor-1.3.5-tribora-cyclohexan (**4**)

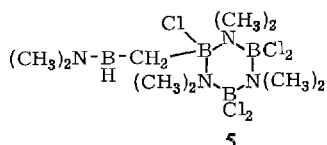
Da nach dem vorhergehenden Abschnitt ein Derivat des 1.3.5-Tribora-cyclohexans leicht zugänglich wurde, versuchten wir weitere Derivate dieses Ringsystems darzustellen. Wir setzten das Aminoboracyclohexan **2** mit einem Überschuß an BCl_3 im Einschlußrohr bis 70° um. Nach Abziehen von BCl_3 und des gebildeten R_2NBCl_2 blieben farblose Kristalle zurück, die nach mehrmaliger Sublimation den Schmp. 108—110° zeigten und sich als sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit erwiesen. Das IR-Spektrum (vgl. Tab.) entsprach den Erwartungen für **4**.



Die Lösung der Trichlor-triboracyclohexan-Kristalle (**4**) in einem Aceton/Wasser-Gemisch wurde eingeeengt. Nach längerem Stehenlassen schieden sich farblose Kristalle vom Schmp. 142° ab. Es handelt sich höchstwahrscheinlich, obwohl keine Analyse durchgeführt wurde, um die Säure $(\text{CH}_2\text{BOH})_3$.

E. Umsetzungen von Methylen-dilithium mit Dimethylamino-bordichlorid

Im Kapitel C war als möglicher Reaktionsweg die primäre Dismutation von Bis(dimethylamino)-borchlorid zu Dichlorid (Gleichung (2)) und dessen Reaktion mit Methylen-dilithium diskutiert worden. Zur Überprüfung dieses Reaktionsweges untersuchten wir die Reaktion von Dimethylamino-bordichlorid mit Li_2CH_2 . Die Umsetzung bei 110–150° lieferte neben einer geringen Menge Flüssigkeit (hauptsächlich Bis(dimethylamino)-borchlorid) ebenfalls Kristalle, aber vom Schmp. 120–130° (2 Schmp. 68.5°). Die durch Sublimation gereinigten Kristalle rochen campherartig und zersetzten sich nicht mit Wasser, obwohl sie 43.5% Cl enthielten. Diese Eigenschaften sind typisch für vierbindiges Bor, für Borazanderivate. Ein Molekulargewicht konnte wegen Schwerlöslichkeit nicht ermittelt werden. Die Analyse entspricht recht gut der Formel **5**.

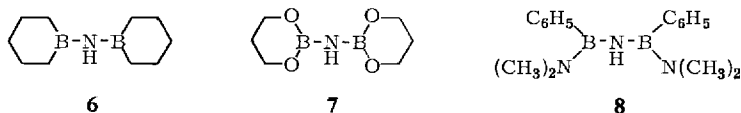


Struktur **5** konnte nicht bewiesen werden, steht aber nicht im Widerspruch zu den IR- und Kernresonanz-Spektren (Abbild. 1d). So zeigt das IR-Spektrum eine BH-Schwingung bei 2455/cm und insgesamt einen großen Linienreichtum, der für diese relativ komplizierte Formel spricht. Im Protonenresonanzspektrum findet man eine wenig aufgelöste Signalgruppe bei τ 7.34, was auf mehrere, in ihrer Umgebung verschiedene Dimethylaminogruppen hinweist. In der angenommenen Formel haben nur zwei der vier Dimethylaminogruppen magnetisch identische Umgebungen. Daneben ist noch ein schwaches Signal bei τ 9.57 vorhanden, das von einer B—CH₂-Gruppe herrührt. Das Verhältnis der beiden Signale wird zu $26 \pm 3 : 2$ gefunden (ber. 24 : 2). In dem zu einem Borazanring trimerisierten $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ hat eines der sechs Chloratome mit einem Chloratom eines vierten R_2NBCl_2 mit Methylen-dilithium reagiert. Merkwürdigerweise wird ein weiteres Chloratom durch Wasserstoff ersetzt. Über diesen seltsamen und wohl auch komplizierten Reaktionsablauf läßt sich nichts aussagen. Selbstverständlich kann die Verbindung auch noch über den Borazanrest dimerisieren bzw. ganz allgemein polymerisieren. Auf alle Fälle läßt sich aus diesen Versuchen ableiten, daß von den beiden im Kapitel C diskutierten Reaktionswegen der

erste über das Dimethylamino-bordichlorid kaum in Frage kommt. Auch bei der hier untersuchten Reaktion muß man wohl annehmen, daß sich als erstes Reaktionsprodukt ein chlorhaltiges Bis(boryl)-methan bildet, das dann weiterreagiert.

F. Diskussion der Ergebnisse

Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß Methylen-dilithium grundsätzlich geeignet ist, die Methylengruppe einzuführen. Allerdings sind die Reaktionen in den meisten Fällen schlecht reproduzierbar. Etwas überraschend ist, daß $\text{>B-CH}_2\text{-B<}$ -Verbindungen leicht dismutieren. Es ist aber bekannt, daß sich die beiden isoelektronischen Gruppierungen >B-NH-B< und >B-O-B< sehr ähnlich verhalten. Sie sind nur dann stabil, wenn die Reste am Bor genügend groß sind, um Dismutationen sterisch zu erschweren. So gibt es wohl Bis(boryl)-amine **6**⁹⁾ und **7**¹⁰⁾, aber schon **8**



dismutiert sehr leicht zu Tris(dimethylamino)-boran und *B.B.B.*-Tris(dimethylamino)-borazol¹¹⁾. Bei Reaktionen, die zu Verbindungen $\text{R}_2\text{B-NR'-BR}_2$ führen sollten, wurden quantitativ Borazole erhalten¹²⁾. Erst bei größeren Substituenten wie Propyl oder Butyl werden die Verbindungen stabiler^{13,14)}. Die Verhältnisse bei >B-O-B< sind ähnlich. Stabil sind nur Verbindungen mit größeren ringförmigen Substituenten¹⁵⁾. Auch bei der tert.-Butylgruppe scheint die sterische Hinderung noch genügend groß zu sein, um die Dismutation in Boroxolverbindungen zu verhindern. Diese wird bei Verbindungen mit kleineren Gruppen beobachtet¹⁵⁾.

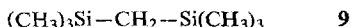
Bei diesen Dismutationsreaktionen spielt vor allem die Elektronenlücke am Bor die entscheidende Rolle, die bei den Trialkylborverbindungen besonders ausgeprägt ist, da hier kein freies Elektronenpaar bei den gebundenen Gruppen zur Auffüllung der Lücke zur Verfügung steht. Auch bei unseren Versuchen erweist sich die Verbindung mit NR_2 -Gruppen mit einem freien Elektronenpaar als stabiler.

G. Umsetzung von Methylen-dilithium mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Die Beobachtungen bei den Reaktionen von Borverbindungen mit Methylen-dilithium werfen die Frage auf, ob die angetroffenen Schwierigkeiten auf die Instabilität der primär entstehenden Borverbindungen oder auf die Reaktivität des Methylen-dilithiums zurückzuführen sind. Die Ergebnisse bei den Umsetzungen mit $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BCl}$

- 9) R. Köster und K. Iwasaki, Internat. Symp. Boron-Nitrogen Chem. **1963**, 123, Reprints of Papers, American Chemical Society, Washington D. C.
 10) A. Finch, P. J. Gardner, J. C. Lockhart und E. J. Pearn, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1428.
 11) K. Niedenzu und H. Jerme, Inorg. Chem. **3**, 68 (1964).
 12) R. Köster und K. Iwasaki, Advances Chem. Ser. **42**, 148 (1964).
 13) H. Nöth, Z. Naturforsch. **16b**, 618 (1961).
 14) M. F. Lappert, Advances Chem., Ser. **42**, 208 (1964).
 15) H. Steinberg, Organoboron Chemistry, Vol. 1, 354 (1964), Interscience Publishers, New York.

sprechen mehr für den erstgenannten Grund. Um dies nachzuprüfen, war es nahelegend, eine Umsetzung durchzuführen, die zu einer schon bekannten, stabilen Verbindung führt. Wir wählten Trimethylchlorsilan und setzten dies im Überschuß im Einschlußrohr 48 Std. bei 150° unter Schütteln mit Li₂CH₂ um. Die Fraktionierung der schwerer flüchtigen Reaktionsprodukte lieferte eine Flüssigkeit, die sich auf Grund des IR-¹⁶⁾ und Kernresonanz-Spektrums¹⁷⁾ als Bis(trimethylsilyl)-methan (**9**) identifizieren ließ. Die Ausbeute betrug 88%. Der Versuch zeigt, daß Methylene-dilithium sehr wohl zur Einführung der Methylengruppe geeignet ist, wenn dabei stabile Verbindungen entstehen. Damit wird bestätigt, daß die Schwierigkeiten bei der Umsetzung mit den Borverbindungen auf die Instabilität der primär entstehenden Verbindungen zurückzuführen sind.



Die Reaktivität von Methylene-dilithium ist, verglichen mit der von Methylolithium und anderen Alkylolithiumverbindungen, deutlich geringer, kenntlich an den für das Eintreten der Reaktionen notwendigen höheren Temperaturen. Ein ähnlicher Effekt wurde auch von *Fidler*¹⁸⁾ bei Methylene-bis(magnesiumhalogeniden) beobachtet. Dies ist durch den stärker polaren Charakter der genannten Methyleneverbindungen¹⁹⁾ bedingt.

H. IR-Spektren

Im folgenden werden nur die Spektren von weitgehend gesicherten Verbindungen behandelt. In der Tab. sind die Spektren von [(CH₃)₂N]₂B-CH₂-B[N(CH₃)₂]₂ (**3**), [(CH₃)₂N-B-CH₂]₃ (**2**) und (Cl-B-CH₂)₃ (**4**) einander gegenübergestellt. Von **3** und **4** wurden nur die IR-Spektren bis ~300/cm aufgenommen, von **2** IR- und Raman-Spektrum. Im niederfrequenten Bereich sind die Spektren, wie üblich, nicht vollständig. Zum Vergleich ist das Spektrum von [(CH₃)₂N]₂BCH₃ in der Tabelle mit aufgeführt. Für dieses Spektrum liegt bereits der Versuch einer Ausdeutung vor²⁰⁾. Der Vergleich zeigt weitgehende Übereinstimmung, wenn man von Aufspaltungen, wie etwa im Gebiet von ν_{as}NC₂, absieht. Die einzig neue Bande in **2** und **3** liegt bei 810/cm. Diese ordnen wir der Schwingung ν_{as}CB₂ zu, die als neue Schwingung in diesem Bereich zu erwarten ist. Ebenfalls neu ist eine Frequenz bei 1355/cm, die wir ν₃BN₂ zuordnen. Sie ist eventuell wegen der Verdoppelung der BN₂-Gruppierungen in **3** in eine niedere bei 1355 und eine höhere bei 1381/cm aufgespalten. Sonst kann für **3** die Zuordnung der Vergleichssubstanz übernommen werden.

Bei **2** und **4** handelt es sich um Derivate des Ringsystems [B(CH₂)₃]. In der Chlorverbindung **4** sind die Ringschwingungen besser erkennbar, da zusätzlich nur noch BCl-Schwingungen auftreten. Dies gilt für die inneren Schwingungen der CH₂-Gruppen. Das Spektrum stammt von einer leicht anhydrolysierten Verbindung,

¹⁶⁾ C. Cerato, J. chem. Physics **22**, 1 (1954).

¹⁷⁾ G. Fritz, W. Kemmerling, G. Sonntag, H. J. Becher, E. A. V. Ehsworth und J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. **321**, 10 (1963).

¹⁸⁾ D. A. Fidler, J. R. Jones, S. L. Clark und H. Stange, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6634 (1955).

¹⁹⁾ P. Krohmer und J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. **369**, 238 (1969).

²⁰⁾ J. Goubeau, E. Bessler und D. Wolf, Z. anorg. allg. Chem. **352**, 285 (1967).

Schwingungsspektren der neu dargestellten Verbindungen ($R = \text{CH}_3$) und Versuch ihrer Zuordnung

$(\text{R}_2\text{N})_2\text{B}-\text{CH}_3$ ²⁰⁾		$(\text{R}_2\text{N})_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{B}(\text{NR}_2)_2$ (3)	$(\text{R}_2\text{N}-\text{B}-\text{CH}_2)_3$ (2)	$(\text{Cl}-\text{B}-\text{CH}_2)_3$ (4)
IR	Ra	IR	IR Ra	IR
γNC_2	{ 261 ss 3 321 ss — 332 s —	315 sch	293 st 2	254 s Ring ω_8
ρNC_2	{ 345 ss 4	340 s		
δNC_2	{ 376 — 10		412 s 5 434 ss —	405 s
δCBN_2	458 ss 2	480 ss	453 s sch	465 s Ring ω_6
δBN_2	{ 512 s 0 527 ss 2		525 ss sch 563 s 4	505 m γBCl 537 s Ring ω_2
νBC	602 — 5 612 — 10 628 s 32		594 ss — 645 s —	640 ss Ring ω_3
γCBN_2	{ 664 ss 1 692 ss —	667 ss 710 ss		
$\nu_{\text{as}}\text{CB}_2$		810 s	804 ss 4 827 s —	725 mb } νBCl 760 sch } 808 m } Ring ω_1 830 sch }
$\nu_8\text{NC}_2$	{ 880 m — 890 s — 910 ss 3	917 s	890 — 1 905 s —	900 m Ring ω_7
$\rho\text{B}-\text{CH}_3$	951 m 3			940 s
$\nu_{\text{as}}\text{NC}_2$	{ 1067 st 4	1037 sch 1052 sch 1068 m 1075 sch	1014 m 3 1058 ss — 1081 m 3	1008 s 1016 sch 1030 s
$\rho\text{N}-\text{CH}_3$	{ 1114 m 4 1131 st 3 1144 st 2 1195 st — 1224 st 0	1110 sch 1121 s 1134 m 1150 sch 1203 s 1223 st 1274 s	1113 m sch 1130 sch — 1157 m 1 1202 sch — 1227 st 1	1133 s } Ring ω_5 1150 sch }
δBCH_2	1312 m 2	1316 s	1312 s —	1235 ss δBCH_2
$\nu_8\text{BN}_2$	1375 sst 18	1355 m		
$\delta_{\text{as}}, \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	{ 1413 st 16 1456 st 36 1467 m — 1490 — 1	1381 sst 1390 sch 1412 s 1456 st 1465 sch	1387 m 2 1410 sst 4 1419 sch — 1452 sch — 1465 st —	1410 s } δCH_2 1460 sch } 1470 m }
$\nu_{\text{as}}^{11}\text{BN}_2$	{ 1510 sst —	1504 sst	1507 sst 1	
$^{10}\text{BN}_2$	{ 1528 sch	1514 sch	1522 sch —	
$\nu\text{CH}_3, \text{CH}_2$	{ 2798 st 79 2850 st 100 2859 — 92 2869 sst 96 2875 — 92 2907 — 71 2925 sst 59 2998 st 40	2799 m 2850 sch 2865 sst 2920 sch 2998 m	2799 m 2 2859 sch 9 2880 m 1 2924 st 9 2964 s 1 3010 m 2	2930 sch } νCH_2 2970 s }
				[3195 m] νOH

kenntlich an ν_{OH} bei 3195/cm, so daß zusätzliche Linien $\nu_{\text{B-OH}}$ auftreten, die vor allem im Gebiet von 950–1050/cm zu erwarten sind. Die Diskussion und Zuordnung der Ringschwingungen erfolgte hauptsächlich in Anlehnung an Spektren des Boroxol- und Cyclohexanringes¹⁾ und kann im Falle der Verbindung **4** wegen der Beschaffenheit der Spektren keinen Anspruch auf hohe Sicherheit beanspruchen. Bei **2** lassen sich die meisten zusätzlichen Banden den inneren Schwingungen der $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in Analogie zu **3** und zur Vergleichssubstanz zuordnen. Die zunächst hoch erscheinende Lage der B-N -Valenzschwingung im Monoaminoboran **2** bei 1507/cm kann mit der durch π -Bindungsanteile erhöhten B-N -Bindungsordnung erklärt werden. Tatsächlich zeigte eine Kristallstrukturbestimmung²¹⁾, die den aus den IR- und NMR-Spektren gemachten Strukturvorschlag eines Sechsrings in Sesselform bestätigte, daß die für eine starke π -Bindung am B- und N-Atom zu fordernde ebene Anordnung der Substituenten exakt eingehalten wird. Außerdem wurde der bisher kleinste B-N -Abstand von 1.40 Å gefunden. In anderen Monoaminoboranen, in denen auch ein hoher π -Bindungsanteil vorhanden sein muß, findet sich die B-N -Schwingung ebenfalls um 1500/cm²²⁾.

Da die übrigen Spektren nicht vollständig sind, so sollen nur die gemessenen Frequenzen mitgeteilt werden und, soweit möglich, ihre Zuordnung. $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{B-CH}_2\text{-B}(\text{OCH}_3)_2$ (nur IR). Die Zuordnung erfolgte in Anlehnung an $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{B-B}(\text{OCH}_3)_2$ ²³⁾: 776 s, 810 s (ν_{asCB_2), 1020 m (ν_{OC}), [1041 sch; $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$], 1072 m (ν_{OC}), 1113 m (ν_{sBO_2}), 1175 st (ρ_{CH_3}), 1280 st (ρ_{CH_3}), 1325 sst (ν_{asBO_2}), 1365 sch (ν_{asBO_2}), 1481 st (δ_{CH_3}), 2860 m (ν_{sCH_3}), 2910 sch (ν_{CH_2} ?), 2940 st (ν_{asCH_3}).

$[(\text{CH}_3)_2\text{NBHCH}_2\text{-B}_3\text{Cl}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ (**5**) (nur IR). Bei dieser komplizierten Verbindung erfolgt die Zuordnung in Anlehnung an die Spektren von $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $[\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_2$ und von $(\text{CH}_3)_2\text{N-BHCH}_3$. Bei der Vielzahl der Linien erlaubt das Spektrum keine Aussage, ob die Borazen-Gruppe di- oder trimerisiert vorliegt. Das Fehlen einer Frequenz oberhalb 1500/cm beweist, daß Polymerisation vorliegt. — ν_{asBCl_2} 722 st, 754 s, B_3N_3 -Ring 798 sst, ν_{sNC_2} 842 st, 870 s, 910 s, ν_{asNC_2} 950 st, 955 st, 963 sch, 1017 m, 1030 m, 1057 st, 1073 st, ρ_{NCH_3} 1117 s, 1167 m, 1180 m, 1197 sch, 1205 st, 1240 m, δ_{BCH_2} 1320 m, 1365 s, δ_{CH_3} 1416 s, 1465 sch, 1473 st, ν_{BH} 2455 st, 2670 s, ν_{CH_3} 2760 m, 2940 st, 2980 st.

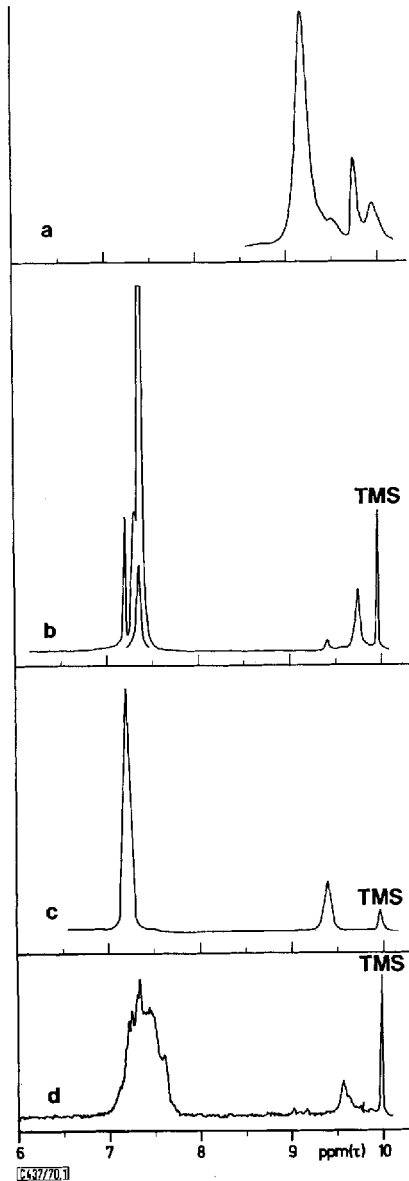
I. Protonenresonanzspektren

Die mittleren Fraktionen (Mol.-Gew. 112) der Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von Dimethylborbromid mit Methylen-dilithium liefern ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbild. 1a) mit vier Peaks bei τ 9.20; 9.55; 9.77 und 9.94, die alle im Bereich der B-C-H -Resonanz liegen. Der starke Peak bei τ 9.20 stammt von Dimethylborbromid, der schwache bei 9.94 vom Trimethylbor, wie durch Vergleichsspektren festgestellt wurde. Es bleiben die beiden Peaks bei τ 9.55 und 9.77, die nach Lage und Intensitätsverhältnis der Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{B-CH}_2\text{-B}(\text{CH}_3)_2$ (**1**) zugeschrieben werden können. Das Intensitätsverhältnis läßt sich nicht genau bestimmen, da beide Signale schon im Anstieg des Signals τ 9.20 und 9.94 liegen, entsprechen aber grob den Erwartungen.

21) H. Hess, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B25**, 2334 (1969).

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

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



Protonenresonanzspektren:

- a) Gemisch von Dimethylborbromid, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (1) und Trimethylbor
- b) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (3)
- c) $[(\text{CH}_3)_2\text{NBCH}_2]_3$ (2)
- d) Reaktionsprodukt von Dimethylamino-bordichlorid mit Methylen-dilithium:
 $(\text{CH}_3)_2\text{NBHCH}_2-\text{B}_3\text{Cl}_5[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (5)

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (3) (Abbild. 1b) wurden zwei Peaks bei τ 7.38 und 9.78 mit dem Intensitätsverhältnis 12,2 : 1 gefunden. Lage und Intensitäten entsprechen den NCH- und BCH-Protonen. Bei τ 7.22 und 9.43 liegen zwei weitere schwache Peaks, die von einer geringen Beimengung von Triboracyclohexan 2 herrühren, das sich als Dismutationsprodukt beim Aufbewahren bildet.

Das in Abbild. 1c gezeigte Spektrum von $[(\text{CH}_3)_2\text{NB}-\text{CH}_2]_3$ (2) zeigt nur die beiden Peaks bei τ 7.20 (NCH) und 9.43 (BCH) im Verhältnis 3 : 1. Die Identität aller NCH- und BCH-Protonen ist nur mit der Sechsringstruktur in Übereinstimmung.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsproduktes von Dimethylamino-bordichlorid mit Methylen-dilithium ist schließlich in Abbild. 1d wiedergegeben. Es gliedert sich wieder in einen Bereich der NCH-Protonen bei τ 7.34 als Multipllett und der BCH-Protonen bei τ 9.57. Das Multipllett für die NCH_3 -Protonen ist mit der aufgestellten Formel in guter Übereinstimmung, da von den vier NR_2 -Gruppen nur zwei magnetisch identische Umgebung haben, die benachbart zu der Gruppierung $\text{>B}(\text{Cl})-\text{CH}_2-$ liegen. Das Intensitätsverhältnis $26 \pm 3 : 2$ entspricht den Erwartungen. In diesem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sahen wir neben der Analyse eine wesentliche Stütze für die angenommene Struktur. Fraglich ist die Lage des >BH -Protons im Spektrum. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das zu erwartende Quadruplett unter den NCH_3 -Peaks bei τ 7.4 liegt. Möglicherweise sind ihm die schwachen Peaks bei τ 9 zuzuordnen. Es stehen keine Vergleichsspektren ähnlicher Verbindungen zur Verfügung.

Das Reaktionsprodukt von Trimethylchlorsilan mit Methylen-dilithium lieferte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Peaks mit dem Intensitätsverhältnis 9 : 1, wobei der schwächere um 0,3 ppm nach höherem Feld verschoben ist¹⁷⁾. Daneben wurde noch ein schwacher, nach niederer Feldstärke verschobener Peak beobachtet, der einer kleinen Verunreinigung von Trimethylchlorsilan zuzuordnen ist. Wie das IR-Spektrum stimmt auch das NMR-Spektrum mit dem des Bis(trimethylsilyl)-methans überein.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Weiterhin schulden wir Dank der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung* für die Bereitstellung der Spektrographen. Schließlich sind wir Herrn Dr. E. Sackmann (Phys.-chem. Institut der Universität Stuttgart) und Herrn Dozent Dr. B. Föhlich (Institut für organische Chemie der Universität Stuttgart) zu Dank verpflichtet für die Messungen der Kernresonanzspektren.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Ausgangsstoffe

Methylen-dilithium (Dilithiomethan): Nach Ziegler und Mitarbb.²⁾ wurden 15,7 g *Methylen-dilithium* (mit 5,1% LiCl, \approx 14 g reines LiCH_3) in einem Rundkolben mit seitlichem Ansatz unter Rühren in einem Metallbad auf 230° erhitzt. Durch ein Überdruckventil mit Paraffinöl entwich das entstehende Methan. Nach einigen Stdn. wurde die Temperatur auf 240° erhöht und nach weiteren 4 Stdn. hörte die Gasentwicklung auf. Insgesamt wurden 7,5 l (red.) *Methan* (98,5%) aufgefangen. Meistens wurde der Reaktionsverlauf nicht gasvolumetrisch, sondern IR-spektroskopisch verfolgt, da mit zunehmender Zersetzung die Intensität der C-H-Bande

zurückgeht. Der Rückstand der Pyrolyse, Li_2CH_2 , enthielt 7.8% LiCl und 45.1% „organisch“ gebundenes Lithium, titriert als LiOH nach Hydrolyse; das sind 49.1% (ber. 49.7%).

Methylen-dilithium ist ein staubfeines, hellbraunes Pulver, das sich an der Luft sofort entzündet. Das bei der Hydrolyse sich entwickelnde Gas bestand aus Methan mit Spuren von Äthylen und Acetylen.

*Dimethylborbromid*²⁴⁾: Reines *Trimethylbor* wurde mit der stöchiometrischen Menge *Bromwasserstoff* im Einschlußrohr auf 180° erhitzt. Es wurde solange fraktioniert, bis die Spektren nur noch die Banden des *Dimethylborbromids* enthielten.

Dimethylamino-bordichlorid und *Bis(dimethylamino)-borchlorid* wurden durch Komproportionierung von *Tris(dimethylamino)-boran* und *Bortrichlorid* erhalten. Es ist vorteilhaft, ohne Lösungsmittel zu arbeiten und die Komponenten direkt ins Einschlußrohr zu kondensieren. Dabei werden sehr reine Produkte erhalten.

Umsetzungen von Methylen-dilithium mit Borhalogeniden: Umsetzungen in Hexan als Lösungsmittel führten zu kaum nennenswertem Umsatz zwischen Li_2CH_2 und Bortrichlorid. Bei Umsetzungen im Bombenrohr wurden auf 1–2 g Li_2CH_2 bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs 10–30 g *Bortrichlorid* kondensiert. Entweder trat schon beim Zusammenkondensieren (–190°) heftige Reaktion unter Feuererscheinung ein, oder es wurde der Großteil des eingesetzten Li_2CH_2 wieder zurückerhalten. Ein nicht geringer Anteil der Rohre explodierte beim Aufheizen.

Bei einem Versuch (2.1 g Li_2CH_2 , 34 g BCl_3) wurden nach 70stdg. Erhitzen auf 100° die flüchtigen Stoffe von –79° nach –196° kondensiert. Die Hauptmenge war BCl_3 . Auch eine in der Falle von –79° angesammelte Flüssigkeit (~1 ccm) bestand (wie die Spektren zeigten) in der Hauptsache aus BCl_3 . Nachdem dies noch vorsichtig abgezogen wurde, hinterblieben ungefähr 0.3 g einer farblosen Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von 10 Torr/25° und wenig zäher, gelber Rückstand, der noch Bor und Chlor enthielt.

Analyse der Flüssigkeit:

C 7.8 H 1.15 B 13.0 Cl 76.5

entsprechend 1.08 C: 1.9 H: 2 B: 3.6 Cl

$\text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{BCl}_2$ (177.5) C 6.8 H 1.12 B 12.1 Cl 80.0

IR: 740 m, 895 m, 965 st, 1010 st, 1050 m, 1095 st, 1200 st, 1287 m, 1365 m, 1467 ss, 2860 m, 2940/cm sch.

AgNO_3 wurde von der Flüssigkeit sofort reduziert. — Der Rückstand des obigen Versuches bestand zu 79% aus LiCl neben nicht umgesetztem Li_2CH_2 und hatte einen Borgehalt von 4.8%.

Versuche mit *Bortribromid* ergaben ein sehr ähnliches Bild. Die Neigung zum explosiven Ablauf der Reaktion war verstärkt. Auch einige Versuche mit *Methylen-magnesium* verliefen völlig analog.

Umsetzung von Methylen-dilithium mit Borsäure-trimethylester: 2.6 g Li_2CH_2 wurden mit 25 g $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ im Bombenrohr über Nacht auf 130° erhitzt. Die flüchtigen Bestandteile wurden von –30° nach –196° kondensiert. In der kälteren Falle befand sich reiner Borsäure-trimethylester. Der Rest in der Falle von –30°, 0.64 g einer farblosen öligen Flüssigkeit, hatte einen Dampfdruck von 5 Torr bei 20°. — IR: s. Kapitel H.

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BCH}_2\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ (159.7) Ber. C 37.6 H 8.80 B 13.5

Gef. C 34.6 H 8.15 B 14.3

entsprechend 2 B: 4.36 C: 12.2 H

²⁴⁾ E. Wiberg, *Fiat Reviews* 23, 235 (1949); H. Gräbner, Diplomarbeit, Techn. Hochschule Stuttgart 1956.

Ein zweites Rohr zerplatzte im Ofen bei 150°. Bei tieferen Temperaturen wurde keine nennenswerte Reaktion beobachtet.

Umsetzungen von Methylen-dilithium mit Dimethylborbromid: 2.5 g Li_2CH_2 (12.1% LiCl) wurden in einem Einschlußrohr mit 12.32 g $(CH_3)_2BBr$ 24 Stdn. auf der Schüttelmaschine bei 70° umgesetzt. Gegen Ende wurde die Temperatur für kurze Zeit auf 110° erhöht. Das Reaktionsgemisch wurde danach von -95° nach -196° destilliert. In der kälteren Falle wurden 2.09 g reines *Trimethylbor* (Mol.-Gew. Gef. 56.0, Ber. 55) erhalten, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Die schwerer flüchtige Fraktion vom Mol.-Gew. 99 wurde nochmals von -60° nach -85° fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen zeigten steigende Mol.-Gewichte: 99.5, 103, 112 und der Rest in der Falle von -60° 120.0 (1.92 g); $(CH_3)_2BCH_2B(CH_3)_2$ (**1**) Mol.-Gew. 95.8, $(CH_3)_2BBr$ 120.8. Alle Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

Von diesen Fraktionen wurden IR- und ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. In der Fraktion mit Mol.-Gew. 112 wurde nach mehrtägigem Erwärmen auf 70° IR-spektroskopisch wieder Trimethylbor nachgewiesen, das auch bei der gesamten Fraktionierung immer wieder gebildet wurde. Zum Schluß der Destillation verblieben ungefähr 0.5 g eines zähen Harzes (B 15.7, Br 41, C 25.7, H 4.1).

Ähnliche Produkte hinterblieben bei allen Destillationen der mittleren Fraktionen, wenn sie nach längerer Zeit umkondensiert wurden. Der Reaktionsrückstand bestand aus 66% LiBr, 19.7% nicht umgesetztem Li_2CH_2 und außerdem noch 2.9% Bor.

Von zwei weiteren Umsetzungen dieser Art verlief die eine in der geschilderten Art, bei der anderen platzte das Einschlußrohr bei 100°.

Umsetzungen von Methylen-dilithium mit Bis(dimethylamino)-borchlorid; 1.3.5-Tris(dimethylamino)-1.3.5-tribora-cyclohexan (2): Proben von 3 g Li_2CH_2 wurden in Bombenrohren mit 23 g $\{[(CH_3)_2N]_2BCl\}$ eingeschmolzen und Temperaturen von 150° (18 Stdn.) und 200° (19 Stdn.) ausgesetzt. Bei späteren Versuchen wurden die Temperaturen auch auf 250° gesteigert, aber keine Verbesserung der Ausbeuten erzielt. Nach Öffnen des Bombenrohrs wurden 12.7 g vom *Tris(dimethylamino)-boran* abkondensiert.

$C_6H_{18}BN_3$ (142.9) Ber. C 50.40 H 12.70 B 7.55 N 29.4
Gef. C 50.47 H 12.63 B 7.7 N 29.2

Im Rohr verblieben ein brauner, fester Rückstand (8.9 g mit 88.1% LiCl) und farblose Kristalle, die sich mit Hexan aufnehmen ließen. Daraus kristallisierten lange Nadeln von **2**, Schmp. 68.5°; Ausb. 72%.

$C_9H_{24}B_3N_3$ (206.8) Ber. C 52.3 H 11.7 B 15.7 N 20.2
Gef. C 51.6 H 12.0 B 15.7 N 20.4
Mol.-Gew. 207.5 (kryoskop. in Benzol)

Bei einem Versuch wurde der Rückstand i. Hochvak. höher erhitzt. Bei 170° bildeten sich am Kühlfinger farblose Kristalle (Schmp. 65°) und eine hochsiedende Flüssigkeit. Bei den Kristallen handelt es sich um das Boracyclohexan **2**. Bei weiterem Erhitzen destillierten an den Kühlfinger 0.8 g einer zähen, klebrigen Substanz, die langsam wachsartig erstarrte. Sie erweichte zwischen 110 und 140° und löste sich nicht in Benzol, Chloroform und Äther.

$[(CH_3)_2NBCH_2]_n$ (68.8)_n Ber. C 52.3 H 11.70 B 15.7 N 20.2
Gef. C 50.5 H 11.05 B 13.4 N 20.6

Bei einem weiteren Versuch wurde das Reaktionsgemisch 20 Stdn. nur auf 100° gehalten und während der ganzen Zeit heftig geschüttelt. Bei der Destillation der flüssigen Reaktions-

produkte wurde nach *Tris(dimethylamino)-boran* bei 65–67°/4 Torr 4 g (ca. 18%) einer farblosen Flüssigkeit, *Bis(dimethylaminoboryl)-methan* (**3**), erhalten.

$C_9H_{26}B_2N_4$ (212.0) Ber. C 51.1 H 12.4 B 10.2 N 26.4
 Gef. C 51.2 H 12.5 B 10.4 N 25.6
 Mol.-Gew. 207 (kryoskop. in Benzol)

Eine weitere Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 50° brachte keine Verbesserung der Ausbeute an *Bis(boryl)-methan* **3**. **3** und **2** bildeten sich mit sehr geringer Ausb. Der größte Teil des eingesetzten Li_2CH_2 wurde nicht umgesetzt.

1.3.5-Trichlor-1.3.5-tribora-cyclohexan (**4**): 2.0 g **2** wurden mit einem Überschuß BCl_3 im Einschlußrohr zuerst bei –70°, dann bei langsam steigender Temperatur, zuletzt +70°, gerührt. Nach Abziehen des überschüssigen BCl_3 und des gebildeten Dimethylamino-bordichlorids blieben farblose Kristalle zurück, die mehrmals sublimiert wurden. Sie schmolzen bei 108–110° und waren sehr empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit. Sie ließen sich nur schlecht mit Nujol und Hostafon verreiben, wobei teilweise Hydrolyse eintrat, kenntlich am Auftreten von OH-Banden in den IR-Spektren.

4 $(CH_2BCl)_3$ (180.8) Ber. C 20.0 H 3.3 B 18.0 Cl 59.0
 Gef. C 23.0 H 4.8 B 18.5 Cl 53.0
 $(CH_2BOH)_3$ (125.5) Ber. C 28.6 H 7.2 B 25.8 Cl 0.0

Die schlechten Analysenergebnisse sind durch partielle Hydrolyse zu erklären, wie aus den Analysendaten der Säure zu entnehmen ist. Nach dem Chlorwert, der am sichersten ist, ist eine 10proz. Hydrolyse eingetreten.

Ein Teil der Kristalle von **4** wurde in einem Aceton/Wasser-Gemisch gelöst und die Lösung eingengt. Nach längerem Stehenlassen schieden sich Kristalle vom Schmp. 142° ab, höchstwahrscheinlich *1.3.5-Trihydroxy-1.3.5-tribora-cyclohexan*.

Umsetzung von Methylen-dilithium mit Dimethylamino-bordichlorid: 2.55 g Li_2CH_2 (80 mMol mit 12% LiCl) wurden mit 8.0 g (63 mMol) fein verteiltem $Cl_2BN(CH_3)_2$ in ein Bombenrohr eingeschmolzen und 16 Stdn. auf 110° sowie 1 Sde. auf 150° erhitzt. Neben einer braunen Masse bildeten sich farblose Kristalle. Bei der Sublimation der gesamten Reaktionsmasse bei 130° sammelten sich am Kühlfinger 3.1 g kristalline Substanz (**5**) vom Schmp. 120–130° und in einer nachgeschalteten Kühlfalle 0.8 g *Bis(dimethylamino)-borchlorid*.

5: $C_9H_{27}B_4Cl_5N_4$ (411.9) Ber. C 26.2 H 6.6 B 10.5 Cl 43.1 N 13.6
 Gef. C 25.0 H 7.1 B 10.7 Cl 43.5 N 13.9

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte nicht durchgeführt werden, da die Substanz sich nur wenig in Benzol oder Bromoform löste. Die Kristalle rochen campherartig und zersetzten sich nicht mit Wasser. Umkristallisierte (aus $CHCl_3$) und sublimierte Proben ergaben übereinstimmende IR-Spektren. Allerdings blieb bei jeder Sublimation ein Rest von 15% zurück. Zwei weitere Ansätze führten zu identischen Ergebnissen. Ein Rohr zerplatzte bei 110°.

Umsetzung von Methylen-dilithium mit Trimethylchlorsilan zu Bis(trimethylsilyl)-methan (**9**): 0.73 g Li_2CH_2 wurden mit einem Überschuß von $(CH_3)_3SiCl$ im Bombenrohr eingeschmolzen und 48 Stdn. unter gelegentlichem Schütteln auf 150° erwärmt. Anschließend wurde das nicht umgesetzte $(CH_3)_3SiCl$ bei Normaltemp. abdestilliert. Die Fraktionierung des schwerer flüchtigen Rückstandes ergab bei 130–131° 3.67 g (87.5%) *Bis(trimethylsilyl)-methan*. Es wurde außer durch den Sdp. (Lit. 132.2°) durch das IR- und 1H -NMR-Spektrum identifiziert.

Analysen

Zur Bor-Bestimmung wurden die Proben mit Wasser hydrolysiert, mit NaOH und H_2O_2 versetzt und wenn notwendig bis zur Vertreibung der Amine in einer Platinschale erwärmt. Nach Ansäuern wurde das CO_2 verkocht, gegen Mischindikator neutralisiert und nach Zusatz von Mannit gegen Phenolphthalein mit 0.1 *n* NaOH titriert. Bei schwerlöslichen Substanzen ging ein Aufschluß in der Parr-Bombe mit Na_2O_2 voraus. Stickstoff wurde nach Kjeldahl bestimmt, Halogen mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung, Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennung nach der Halbmikromethode.

Die IR-Spektren wurden von 33—4000/cm mit dem Beckman-IR 11/12 aufgenommen. Routine-Aufnahmen der Reaktionsprodukte mit einem Perkin-Elmer 21. Die Raman-Spektren wurden mit einem Cary 81 gewonnen. Die Messungen der 1H -Kernresonanzspektren erfolgten mit einem Varian 60 MHz.

[437/70]