

Herbert Wille¹⁾ und Josef Goubeau**Reaktionen von Buten-(3)-ylaminen mit Boranen**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

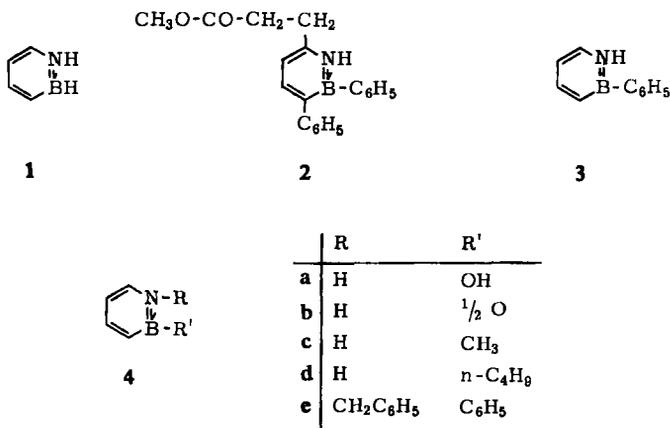
(Eingegangen am 7. März 1972)

Es wurden die Reaktionen von Buten-(3)-ylamin und *N*-Methyl-buten-(3)-ylamin mit verschiedenen Boranen, darunter auch Alkyl(Aryl)-halogenborane, untersucht. Mit BH_3 und Chlorboranen wurden mit Buten-(3)-ylamin nur Borazolderivate erhalten, mit *N*-Methyl-buten-(3)-ylamin dagegen Borazenderivate, darunter das *N*-Methyl-tetrahydro-borazaren.

Reactions of 3-Butenylamines with Boranes

The reactions of 3-butenylamine and *N*-methyl-3-butenylamine with different boranes, also with alkyl(aryl)-halogenoboranes, are reported. BH_3 and chloroboranes and 3-butenylamine give only borazine derivatives. With *N*-methyl-3-butenylamine result borazene derivatives, so the *N*-methyl-tetrahydroborazarene.

Im 2.1-Borazaren (1.2-Dihydro-1.2-azaborin) (1) liegt ein Benzolring vor, in dem eine C—C-Gruppe durch die isoelektronische B—N-Gruppe ersetzt ist. An diesem Ring ließe sich am einfachsten der Einfluß der BN-Gruppe auf das Ringsystem untersuchen. Trotz zahlreicher Versuche gelang bisher nur die einwandfreie Charakterisierung von zwei einfachen Borazarenderivaten, 2²⁾ und 3^{3,4)}.



1) H. Wille, Diplomarbeit und Dissertation, Univ. Stuttgart 1966 und 1969.

2) M. J. S. Dewar und P. Marr, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3782 (1962).

3) D. G. White, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3634 (1963).

4) K. M. Davies, M. J. S. Dewar und P. Rona, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6294 (1967).

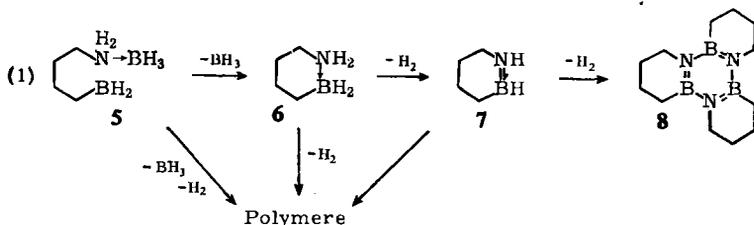
In beiden Fällen befindet sich eine Phenylgruppe am Bor. Außerdem wurden noch andere Derivate des Borazarens (4) als Zwischenprodukte bzw. als äußerst instabile Verbindungen beschrieben, die nur durch Massenspektren charakterisiert werden konnten⁴⁾.

Daneben sind durch die Arbeiten von Dewar et al.⁵⁾ zahlreiche Derivate des Borazarens in Form von kondensierten Ringsystemen bekannt. Diese zeichnen sich durch ungewöhnliche Stabilität aus, sind typisch aromatischen Substitutionsreaktionen zugänglich und geben ein den entsprechenden Kohlenstoffaromaten ähnliches UV-Spektrum.

Da sich diese polycyclischen Verbindungen für das von uns geplante Ziel nicht eignen, versuchen wir die Darstellung des 2.1-Borazarens selbst oder eines möglichst einfachen Derivates desselben. Nach den bisherigen Erfahrungen von Dewar^{2,4)}, wie auch von White³⁾ bot sich als aussichtsreichster Weg die Dehydrierung von Tetrahydroborazarenen an, die ihrerseits am sichersten durch Hydroborierungsreaktionen nach Brown⁶⁾ mit Buten-(3)-ylverbindungen erhalten werden. Im nachfolgenden wird über verschiedene Reaktionen dieser Art und über die erhaltenen Produkte berichtet.

1) Buten-(3)-ylamin und Diboran

Nach Schema (1) bietet diese Reaktion die Möglichkeit, daß als erstes Reaktionsprodukt 2.1-Azaboracyclohexan (6) entsteht und aus diesem durch Abspaltung eines Mols H₂ das gesuchte Tetrahydro-borazaren (7). Die bei -78° in Diäthyläther durchgeführte Reaktion ergab nach dem Abdampfen des Äthers ein instabiles Reaktionsprodukt der ungefähren Zusammensetzung H₂B-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂→BH₃ (5), das sich bereits bei Raumtemperatur unter Wasserstoffabspaltung zu zersetzen beginnt. Demnach war Hydroborierung eingetreten. Bei der Aufarbeitung durch Vakuumdestillation entstanden unter Wasserstoffentwicklung gelb gefärbte Harze steigender Viskosität und ein fester Rückstand. Aus diesem konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton und wiederholte Sublimation i. Vak. bei 150° in einer Ausbeute von 5–9% das Tris-tetramethylen-borazol (8) erhalten werden, das auch von Dewar und Marr²⁾ bei der sehr ähnlichen Umsetzung von Buten-(3)-ylamin-hydrochlorid mit Lithiumboranat in geringer Ausbeute gewonnen wurde.



Der Ablauf zeigt, daß die Reaktion weder bei 6 noch bei 7 stehenbleibt, sondern unter Wasserstoffabspaltung bis 8 weitergeht, neben Polymerisationsreaktionen.

⁵⁾ U. a. M. J. S. Dewar, V. P. Kubba und R. Pettit, J. chem. Soc. [London] 1958. 3073: M. J. S. Dewar und V. P. Kubba, Tetrahedron [London] 7, 213 (1959).

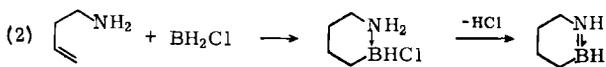
⁶⁾ H. C. Brown, Hydroboration, Benjamin Inc., New York 1962.

2) Buten-(3)-ylamin und Trimethylamin-boran

Um die Umsetzung besser kontrollieren zu können und unerwünschte Nebenreaktionen weitgehend zu unterbinden, wurde an Stelle von Diboran das weniger reaktive Trimethylamin-boran eingesetzt. Hydroborierungsreaktionen mit tert.-Amin-Komplexen laufen erst bei erhöhter Temperatur ab⁷⁾, im vorliegenden Beispiel oberhalb von 80°, nachweisbar durch die Entwicklung von Trimethylamin. Das Buten-(3)-ylamin wurde bei 110° mit dem Boran in großer Verdünnung in Diglyme umgesetzt unter Kontrolle des freigesetzten Amins und Wasserstoffs. Am Ende der Reaktion hatten sich pro Trimethylamin zwei Äquivalente Wasserstoff gebildet, d. h. die Dehydrierung blieb nicht bei 7 stehen, sondern ging auch hier bis zum Borazol. Dementsprechend konnte Tris-tetramethylen-borazol (8) in einer Ausbeute von 65% isoliert werden. Es gelingt folglich nicht, die Reaktion auf der Stufe 7 abzubrechen. Ein ähnliches Verhalten wurde auch an anderen cyclischen Borazenen beobachtet⁸⁾.

3) Buten-(3)-ylamin und Monochlorboran-diäthylätherat

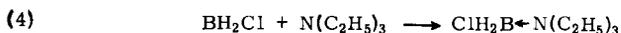
Aus den vorhergehenden Versuchen muß gefolgert werden, daß das gesuchte Tetrahydro-borazaren unter den angewandten Bedingungen (~100°) bereits Wasserstoff abspaltet und in das Borazol übergeht. Deshalb suchten wir nach Hydroborierungsreaktionen, die bereits bei tieferen Temperaturen ablaufen. Nach Onak⁹⁾ und Brown¹⁰⁾ reagieren Halogenboran-ätherate bereits bei 0–30°. Folgender Reaktionsablauf wurde als möglich angesehen:



Die Umsetzungen der ätherischen Lösungen wurden in erster Stufe bei –10° durchgeführt und nach Zugabe des HCl-Acceptors Triäthylamin bei Raumtemperatur fortgesetzt. Isoliert werden konnte das ätherlösliche, kristalline $\text{ClH}_2\text{B} \leftarrow \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (10) und ein ätherunlösliches, weißes Produkt, das noch olefinische Doppelbindungen enthielt und als Bis(buten-(3)-ylamin)-boroniumchlorid (9) identifiziert werden konnte. Demnach wird in erster Stufe (3) das Boroniumsalz gebildet, das unter den Reaktionsbedingungen nicht HCl abspaltet. Das überschüssige Chlorboran-ätherat reagiert dann mit dem zugesetzten Triäthylamin zu 10. Die Hälfte des Amins konnte zurückgewonnen werden.



9



10

⁷⁾ R. Köster, *Angew. Chem.* **68**, 648 (1957); M. F. Hawthorne, *J. org. Chemistry* **23**, 1788 (1958); E. C. Ashby, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4791 (1959).

⁸⁾ H. Beyer, K. Niedenzu und J. W. Dawson, *J. org. Chemistry* **27**, 4701 (1962).

⁹⁾ T. Onak, H. Landesmann und J. Shapiro, *J. chem. Physics* **62**, 1605 (1958).

¹⁰⁾ H. C. Brown und P. A. Tierny, *J. inorg. nuclear. Chem.* **9**, 51 (1959).

Diese Versuche zeigen, daß die Anlagerungsreaktion zum Boroniumsalz rascher verläuft als die Hydroborierung. Auch Versuche bei -80° lieferten dieselben Ergebnisse, die sich mit den von *Nöth* und *Beyer*¹¹⁾ und anderen Autoren¹²⁾ decken.

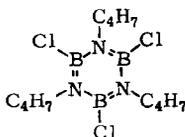
Versuche, aus **9** durch thermische Zersetzung das gesuchte Produkt zu erhalten, schlugen trotz Variation der Bedingungen fehl. Neben sich verflüchtendem Buten-(3)-ylamin resultierten braune polymere Produkte und eine geringe Menge **8**.

4) Buten-(3)-ylamin und Dichlorboran-ätherat

Die Umsetzung wurde unter ähnlichen Bedingungen (Ätherlösung, -80° , Verhältnis 1 : 1) vorgenommen, ohne Zusatz von Triäthylamin. Trotz Variation der Bedingungen resultierte als Reaktionsprodukt wie bei der vorhergehenden Umsetzung ein Boroniumsalz, das Bis(buten-(3)-ylamin)-chlor-boroniumchlorid, $[(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2\text{BClH}]^+\text{Cl}^-$, das sich ebenfalls als unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln erwies. Auch hier unterblieb infolge der Boroniumsalzbildung die HCl-Abspaltung und Hydroborierung.

5) Buten-(3)-ylamin und Bortrichlorid

Zur Vervollständigung der Reihe wurde auch die Umsetzung mit Bortrichlorid untersucht. Auch hier erfolgte die Reaktion im Verhältnis 1 : 1 in *n*-Pentan bei -70° , wobei sich sofort ein Niederschlag bildete, wahrscheinlich das Borazan. Als HCl-Acceptor wurde dann bei tiefer Temperatur 1 Mol Triäthylamin zugegeben. Beim



11

Aufarbeiten des Reaktionsgemisches hinterließ ein gelbes (nach der Destillation farbloses) Öl, das als 2.4.6-Trichlor-1.3.5-tri-buten-(3)-yl-borazol (**11**) identifiziert werden konnte. Zwar war hier keine Boroniumsalzbildung eingetreten, aber die HCl-Abspaltung war nicht bei einem Mol stehengeblieben, sondern verlief weiter zum Borazol, ähnlich wie bei den Umsetzungen 1) und 2).

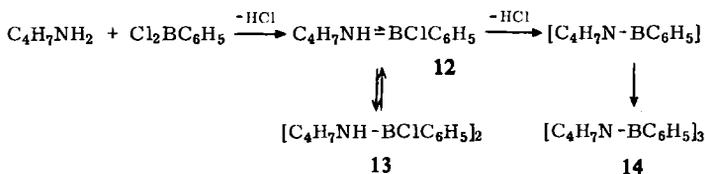
6) Buten-(3)-ylamin und Phenyldichlorboran

Nachdem die Dehydrierungs- und Dehydrohalogenierungsreaktionen beim Borazen nicht abzustoppen waren, versuchten wir Dehydrohalogenierungen von Halogenboranen mit Aryl- bzw. Alkylresten. Zur Probe setzten wir Buten-(3)-ylamin mit Phenyldichlorboran in Gegenwart von Triäthylamin als HCl-Acceptor um. Bei der Aufarbeitung resultierte ein viskoses, farbloses Öl, das innerhalb von 1–2 Tagen zu einem kristallinen Produkt, Schmp. $41-45^\circ$, erstarrte. Es handelt sich um das Buten-(3)-ylamino-phenylchlorboran (**12**), das reversibel in das Dimere (**13**) über-

¹¹⁾ *H. Nöth* und *H. Beyer*, Chem. Ber. **93**, 1078, 2251 (1960); *H. Nöth*, *H. Beyer* und *H. J. Vetter*, ebenda **97**, 110 (1964).

¹²⁾ *S. Ratajczak*, Bull. Soc. chim. France **3**, 487 (1960).

geht, ein für Borazene charakteristisches Verhalten. Daneben wurde ein leicht gelbgefärbtes, kristallines Produkt, Schmp. 127°, i. Vak. destillierbar, isoliert, das als 1.3.5-Tri-buten-(3)-yl-2.4.6-triphenyl-borazol (**14**) identifiziert wurde, entstanden durch weitere HCl-Abspaltung aus **12**.



Hier bildet sich das gesuchte Borazenderivat, wahrscheinlich stabilisiert durch den Phenylrest. Das Verhältnis von Borazen : Borazol beträgt 2.3 : 1.

7) Buten-(3)-ylamin und Dimethylbromboran

Da Phenylsubstituenten für unsere Zwecke nicht geeignet waren, führten wir die weiteren Umsetzungen mit Methylborhalogeniden durch. Die Umsetzung mit Dimethylbromboran ist nur als Test zu werten, da das zu erwartende Produkt zu keinen weiteren Reaktionen befähigt ist. Es konnte Buten-(3)-ylamino-dimethylboran, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$, in guter Ausbeute als eine klare, hydrolyse-empfindliche Flüssigkeit vom Sdp. 95° isoliert werden, die auch nach wochenlangem Stehenlassen nicht dimerisiert.

8) Buten-(3)-ylamin und Methylbromboran

Bei dieser Umsetzung erwarteten wir ein Borazen vom Typ **12**, **13**. Die Dehydrohalogenierung wurde bei Raumtemperatur mit der berechneten Menge Triäthylamin durchgeführt und ergab in der Hauptsache dunkle harzige Produkte. Daneben konnten zwei Verbindungen isoliert werden, eine sehr hydrolyse-empfindliche Flüssigkeit vom Sdp. 0.01 48–52°, das Bis(buten-(3)-ylamino)-methylboran, entstanden durch Umsetzung des Borans mit zwei Molekülen Amin, und eine weiße, kristalline Substanz vom Schmp. 43–44°, das 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-tri-buten-(3)-yl-borazol. Das gesuchte Borazen konnte nicht isoliert werden im Gegensatz zur Phenylverbindung. Bei der Methylverbindung überwiegt die weitere Dehydrohalogenierung zum Borazol.

9) N-Methyl-buten-(3)-ylamin und Methylbromboran

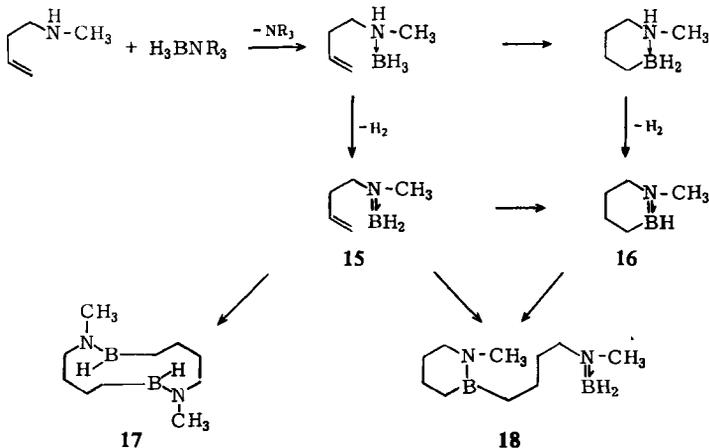
Nachdem alle vorher beschriebenen Versuche ergeben hatten, daß bei zwei Wasserstoffatomen am Stickstoff und zwei H-Atomen bzw. zwei Halogenatomen am Bor die Reaktion beim Borazen nicht gestoppt werden kann, sondern immer durch Abspaltung von 2 Mol H_2 bzw. HCl zu Borazolderivaten bzw. Polymeren führt, verwendeten wir für die weiteren Umsetzungen Amine mit nur einem H-Atom am Stickstoff. Als ersten Vertreter dieser Art benutzten wir das N-Methyl-buten-(3)-ylamin, dessen Darstellung im experimentellen Teil beschrieben ist. Als Testsubstanz für die Anlagerungsfähigkeit dieses Amins an Borane untersuchten wir die Umsetzung mit Methylbromboran. Es konnte dabei in einer Reinausbeute von

nahezu 80 % das flüssige [*N*-Methyl-buten-(3)-ylamino]-methyl-bromboran, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{BBr}(\text{CH}_3)$, als eine äußerst hydrolyseempfindliche Substanz isoliert werden.

10) *N*-Methyl-buten-(3)-ylamin und Trimethylamin-boran

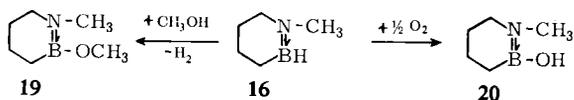
Nachdem wir durch den vorhergehenden Versuch ein normales Verhalten des *N*-Methyl-buten-(3)-ylamins gegenüber Boranen feststellen konnten, setzten wir es mit Trimethylamin-boran um, das sich bei den bisherigen Versuchen als besonders günstig erwiesen hatte. Diese Reaktion wurde unter den Bedingungen des *Ruggli-Ziegler*schen Verdünnungsprinzips durchgeführt. Das Boran wurde in Diglyme vorgelegt und die verdünnte Aminlösung unter Rühren über zwei Tage hinweg zutropft. Die Trimethylaminabspaltung setzte bei 75° ein, die Wasserstoffentwicklung erst oberhalb 120°. Wir führten deshalb die Reaktion bei 130–155° durch, um unerwünschte Reaktionen, wie etwa doppelte Hydroborierung zu vermeiden. Am Ende der Reaktion wurden 92% des Wasserstoffs und 95% des Trimethylamins gemessen. Die Destillation der Reaktionsprodukte ergab mit einer Ausbeute von maximal 61% (bei 150°) eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich im Gaschromatogramm als einheitlich erwies und als *N*-Methyl-tetrahydro-borazaren (**16**) mit dem Molekulargewicht 97 (massenspektroskop.) identifiziert werden konnte.

Aus dem Rückstand wurde durch Umkristallisieren eine zweite Substanz in Form großer quadratischer Tafeln vom Schmp. 83° in einer Ausbeute von 12–15% erhalten mit derselben analytischen Zusammensetzung wie die Flüssigkeit, aber mit doppeltem Molekulargewicht. Im Gegensatz zu den sonstigen Gleichgewichten von Monomeren und Dimeren bei Borazenderivaten zeigt das Monomere keine Tendenz zur Dimerisierung und das Dimere ist nicht in das Monomere aufzuspalten. Es handelt sich um zwei verschiedene Substanzen, die nicht ineinander überführbar sind. Der Reaktionsablauf läßt sich durch die folgenden Formeln wiedergeben. Dabei lassen sich für das Dimere verschiedene Formeln aufstellen (**17**, **18**), zwischen denen keine Entscheidung gefällt werden konnte.



Erwartungsgemäß bleibt hier die Reaktion beim Borazan stehen. Die Borazanstufe kann nur eine sehr kurze Lebensdauer besitzen. Es gelang nicht, **15** nachzuweisen. Auch in den Spektren des Rückstandes konnten keine Doppelbindungslinien nachgewiesen werden. Demnach verläuft die Hydroborierung unter den gewählten Bedingungen sehr rasch.

16 ist eine äußerst hydrolyse-empfindliche Substanz von eigenartigem Geruch. Sie reagiert lebhaft mit Alkoholen unter Bildung von Alkoxyderivaten (**19**). Weiterhin wird unter der Einwirkung von Sauerstoff das kristalline Hydroxyderivat **20** erhalten.



11) *N*-Phenyl-buten-(3)-ylamin und Trimethylamin-boran

Die Umsetzung erfolgte analog bei 160° in Diglyme und verlief glatt unter Bildung des *N*-Phenyl-tetrahydro-borazarens in guter Ausbeute.

12) *N,N*-Dimethyl-buten-(3)-ylamin und Trimethylamin-boran

Bei den beiden vorhergehenden Versuchen konnte die Borazanstufe nicht isoliert werden. Dagegen war dies bei der Umsetzung mit einem tertiären Amin zu erwarten. Die Umsetzung in siedendem Benzol ergab in guter Ausbeute *N,N*-Dimethyl-azaboracyclohexan (**21**). Die Ergebnisse decken sich mit denen von *Ferles* und *Polivka*¹³⁾.

13) *N*-Methyl-buten-(3)-ylamin und Trimethylamin-äthylboran

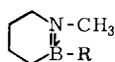
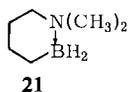
Um auch borsubstituierte Tetrahydro-borazarene zu erhalten, setzten wir das *N*-Methyl-buten-(3)-ylamin mit Trimethylamin-alkylboranen um, die nach *Hawthorne*¹⁴⁾ durch Reduktion von Boroxolen mit LiAlH₄ in Gegenwart von Trimethylamin zugänglich sind. Die Reaktion wurde bei 150° in Diäthylenglykol unter Bestimmung des entwickelten Trimethylamins und Wasserstoffs durchgeführt. Es resultierte in 50proz. Ausbeute *N*-Methyl-*B*-äthyl-tetrahydro-borazaren (**22**).

14) *N*-Methyl-buten-(3)-ylamin und Trimethylamin-butylboran

In analoger Reaktion wurde in Diglyme in fast 60proz. Ausbeute das *N*-Methyl-*B*-butyl-tetrahydro-borazaren (**23**) erhalten.

15) *N*-Methyl-tetrahydro-borazaren und *n*-Hexen-(1)

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Boralkylderivaten bietet eine Hydroborierungsreaktion. Die Umsetzung von **16** mit überschüssigem *n*-Hexen-(1) lieferte nach einem Tag bei ~100° in 80proz. Ausbeute das *N*-Methyl-*B*-hexyl-tetrahydro-borazaren (**24**).



22: R = C₂H₅

23: R = *n*-C₄H₉

24: R = *n*-C₆H₁₃

¹³⁾ *M. Ferles* und *Z. Polivka*, Collect. czechoslov. chem. Commun. **33**, 2121 (1968).

¹⁴⁾ *M. F. Hawthorne*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 831 (1961).

16) Allylcyanid und Diboran

Diese Reaktion bietet rein formal die Möglichkeit, durch Hydroborierung und Lewis-Säure-Basen-Reaktion zu einem teilhydrierten Borazaren zu gelangen:



Trotz Verdünnung mit Tetrahydrofuran und tiefen Temperaturen konnten keine flüchtigen Verbindungen isoliert werden. Es bildeten sich nur hochpolymere Produkte, wahrscheinlich unter Einbau des Lösungsmittels. B_2H_6 dürfte u. a. auch als Katalysator für die Polymerisation von Allylcyanid wirken.

Diskussion der Ergebnisse

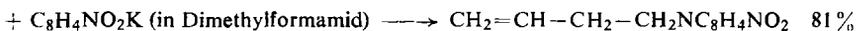
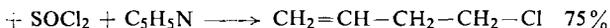
Alle Versuche zur Darstellung von Tetrahydro-borazaren führten nicht zum Erfolg. Sie ergaben in Übereinstimmung mit anderen Autoren²⁾ immer gleich durch weitere H_2 -Abspaltung die verschiedensten Borazolderivate. Dagegen gelang auf verschiedenen Wegen die Darstellung von *N*- und *B*-Derivaten des Tetrahydroborazarens. Es handelt sich um beständige Verbindungen, die in ihren physikalischen Eigenschaften den isoelektronischen Kohlenstoffverbindungen ähnlich sind.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die eingesetzten und resultierenden Borverbindungen sind zum großen Teil feuchtigkeits- und sauerstoff-empfindlich. Die Handhabung dieser Substanzen erfolgte daher unter reinstem N_2 . Sich wiederholende Operationen, wie das Abfüllen der Proben für die Analysen, das Beschieken und Öffnen von Bombenrohren sowie die Handhabung von Gasen erfolgten in einer Vakuumapparatur¹⁾.

Darstellung von Buten-(3)-ylamin: Die Darstellung von Buten-(3)-ylamin erfolgte nach folgendem Schema:

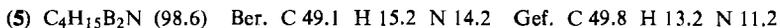


Sdp. 76.5° (Lit.: $75-77^\circ$); n_D 1.4193 (Lit.: 1.4191).

1. Buten-(3)-ylamin und Diboran

B_2H_6 wurde aus Bortrifluorid und Lithiumaluminiumhydrid in einer Apparatur nach *Brown* und *Subba Rao*¹⁵⁾ dargestellt.

Die Umsetzung erfolgte in einem 1-*l*-Reaktionsgefäß mit Hg-Ventil, Gaseinleitungsrohr und Magnetrührer. Das *Amin* wurde in Diäthyläther bei -78° vorgelegt und B_2H_6 mittels Stickstoff aus einer auf -120° gekühlten Falle eingeleitet. Nach dem Anwärmen des Reaktionsgemisches und Abziehen des Lösungsmittels wurde ein dunkelgefärbter Rückstand erhalten, der bei Raumtemperatur als halbfestes Produkt (**5**) vorliegt und langsam H_2 abspaltet.



¹⁵⁾ *H. C. Brown* und *B. C. Subba Rao*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 6428 (1959).

Die destillative Aufarbeitung dieser Substanz ergab unter H_2 -Entwicklung und kontinuierlichem Ansteigen des Siedepunktes (Sdp._{0.01} 60–140°) gelbe Öle von zunehmender Viskosität und einen Rückstand.

Sdp. 90–100°: Gef. C 58.30 H 11.63 B 15.73 N 14.21

Sdp. 100–140°: Gef. C 56.29 H 11.18 B 18.10 N 14.58

Rückstand: Gef. C 50.46 H 9.08 B 26.75 N 13.17

Das Verhältnis C : H (2.39, 2.34 und 2.16) liegt zwischen **7** und **8** allerdings bei gänzlich abweichendem Verhältnis N : B (1 : 1.45, 1 : 1.60, 1 : 2.62) gegenüber einer Erwartung von 1 : 1. Nach wiederholtem Umkristallisieren des Rückstandes aus Aceton unter Zugabe von Aktivkohle und anschließender Sublimation i. Vak. bei 150° wurde *Tris-tetramethylenborazol* (**8**) isoliert; Ausb. 7.4%; Schmp. 184° (Lit.²⁾: 186°.

2. *Buten-(3)-ylamin und Trimethylamin-boran*

Trimethylamin-boran wurde nach *Schaeffer* und *Anderson*¹⁶⁾ aus Trimethylamin-hydrochlorid und $LiBH_4$ erhalten.

Die Umsetzung erfolgte in einem Dreihalskolben mit N_2 -Einleitung, Feindosiertrichter und Ableitung über einen Rückflußkühler, der über ein Hg-Ventil in eine Waschflasche mit 1 *n* HCl und in eine Gasbürette mit Niveaugefaß führte¹⁾. Im Reaktionskolben wurde 0.1 Mol *Buten-(3)-ylamin* in 500 ccm Diglyme vorgelegt und 0.1 Mol *Trimethylamin-boran* in 250 ccm Diglyme bei 110° innerhalb von 24 Stdn. unter Rühren zugesetzt. Nach beendeter Zugabe hatten sich 0.2 Mol *Wasserstoff* gebildet. Die Rücktitration der 1 *n* HCl ergab 0.098 Mol *Trimethylamin*. Die ~8 g gelben, harzigen Rückstandes wurden mehrmals aus Aceton unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Das so gewonnene Produkt wurde i. Vak. bei 160° sublimiert und erneut aus Aceton umkristallisiert; 65% Ausb. an *Tris-tetramethylenborazol* (**8**); Schmp. 184–185° (Lit.²⁾: 186°). Ein Misch-Schmp. mit dem Produkt der vorhergehenden Reaktion ergab keine Depression.

(**8**) $(C_4H_8BN)_3$ (242.4) Ber. C 59.40 H 9.90 B 13.37 N 17.33

Gef. C 59.21 H 10.07 B 13.54 N 17.43

Mol.-Gew. 252 (kryoskop. in Benzol)

3. *Buten-(3)-ylamin und Monochlorboran-diäthylätherat*

Das *Chlorboran-ätherat* wurde nach *Brown* und *Tierny*¹⁰⁾ aus stöchiometrischen Mengen B_2H_6 und BCl_3 erhalten.

Zu einer Lösung von 0.1 Mol *Buten-(3)-ylamin* in 200 ccm Äther wurde bei -10° BH_2Cl zugetropft, danach bei Raumtemperatur 0.1 Mol *Triäthylamin* zugegeben und drei Tage gerührt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat über eine Drehbandkolonne abdestilliert. Als letzte Fraktion wurden 0.048 Mol *Triäthylamin* zurückgewonnen. Der Filtrationsrückstand wurde i. Vak. fraktioniert; Sdp._{0.001} 53–55°, *Triäthylamin-monochlorboran* (**10**); Ausb. 72% (nach (4)); Schmp. 43–44° (Lit.^{12,11)}: 39–43°).

(**10**) $C_6H_{17}BN]Cl$ (149.3) Ber. C 48.22 H 11.40 Cl 23.77 N 9.38

Gef. C 48.11 H 11.23 Cl 23.58 N 9.50

Mol.-Gew. 153 (kryoskop. in Benzol)

Schließlich blieb noch *Bis(buten-(3)-ylamin)-boroniumchlorid* (**9**) mit einem Festpunkt 62° (unter Zers.) in einer Ausb. von 94% (nach (3)) zurück.

(**9**) $C_8H_{20}BClN_2$ (190.3) Ber. C 50.45 H 10.51 Cl 18.65 N 14.72

Gef. C 51.03 H 11.23 Cl 18.79 N 14.90

¹⁶⁾ G. W. Schaeffer und E. R. Anderson, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2143 (1949).

9 löst sich in Wasser, Chloroform und Methylenchlorid. Die Lösungen zersetzen sich beim Erwärmen unter Abscheidung brauner Harze. Die Pyrolyse ergibt ebenfalls braune Harze.

4. Buten-(3)-ylamin und Dichlorboran-ätherat

Das Dichlorboran wurde in derselben Weise erhalten wie das Monochlorboran.

Die Umsetzungen wurden bei -80° in Äther im Verhältnis 1 : 1 (72.7 mMol) vorgenommen. Dabei wurde in einem Versuch das Amin vorgelegt und das Chlorboran zugetropft, in einem zweiten Versuch wurde umgekehrt verfahren. Es entstand sofort ein weißer Niederschlag, der in größerer Menge glasige, halb feste Massen bildete. Nach dem Abfiltrieren der Ätherlösung und Trocknen i. Vak. resultierte in beiden Fällen ein weißes, sehr hygroskopisches Pulver ungefähr gleicher Zusammensetzung, das Bis(buten-(3)-ylamin)-chlorboronchlorid.

$C_8H_{10}BClNCl$ (224.8) Ber. B 4.8 Cl 31.5 N 12.4 Gef. B 5.4 Cl 31.9 N 11.3

Das Produkt ist nicht rein und wahrscheinlich durch das primär gebildete Borazan verunreinigt. Die Abweichungen der Analysenwerte liegen in dieser Richtung. Im Ätherfiltrat konnte noch überschüssiges Chlorboran nachgewiesen werden.

5. Buten-(3)-ylamin und Bortrichlorid

Zu 0.154 Mol BCl_3 in 500 ccm n-Pentan wurden bei -70° unter Rühren 0.154 Mol Amin in 200 ccm Pentan langsam zugetropft. Das Borazan fiel in sehr feiner Verteilung aus. Nach Zugabe von 0.154 Mol Triäthylamin bei tiefer Temperatur wurde 6 Stdn. bei Raumtemperatur und weitere 3 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Triäthylammoniumchlorids und Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verblieb ein gelb gefärbtes Öl, das zwischen 0 und -5° zu einem Kristallbrei erstarrte. Wiederholte Kurzwegdestillation ($95-97^\circ$, 10^{-2} Torr) ergab eine klare, ölige Flüssigkeit; Schmp. -6° ; Ausb. 25%.

(11) $(C_4H_7BClN)_3$ (345.9) Ber. C 41.63 H 6.05 B 9.37 Cl 30.79 N 12.14
Gef. C 41.70 H 6.68 B 9.45 Cl 30.80 N 11.79
Mol.-Gew. 349, 353 (kryoskop. in Benzol)

11 löst sich gut in allen unpolaren organischen Lösungsmitteln und setzt sich sehr lebhaft mit Wasser und Alkohol um. Das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei 1643/cm, die das Vorhandensein einer endständigen Olefinbindung bestätigt.

6. Buten-(3)-ylamin und Phenyldichlorboran

$Cl_2BC_6H_5$ war aus BCl_3 und $Sn(C_6H_5)_4$ erhalten worden¹⁷⁾.

Der 0.1 m Umsatz erfolgte ähnlich den vorhergehenden, jedoch mit Benzol als Lösungsmittel, bei Raumtemperatur und nachträglichem Zusatz von Triäthylamin. Nach dem Abfiltrieren von Triäthylammoniumchlorid und Entfernen des Lösungsmittels wurde durch Destillation ein farbloses, viskoses Öl erhalten, Sdp. 0.001 58–64°; Ausb. 35% (12).

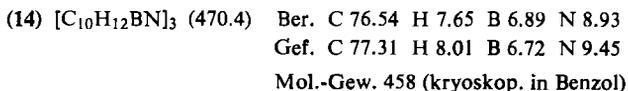
(12) $C_{10}H_{13}BClN$ (193.3) Ber. C 62.08 H 6.73 B 5.59 Cl 18.26 N 7.24
Gef. C 62.05 H 6.94 B 5.23 Cl 18.47 N 7.30
Mol.-Gew. 244 (kryoskop. in Benzol)

Das Öl erstarrte nach 1–2 Tagen zum Dimeren mit dem Schmp. 41–45° (13).

(13) $[C_{10}H_{13}BClN]_2$ (386.6) Mol.-Gew. 365 (kryoskop. in Benzol)

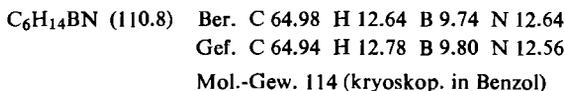
¹⁷⁾ J. E. Burch, E. F. Mooney, W. Gerrard und M. Howarth, J. chem. Soc. [London] 1960, 4916.

Der Destillationsrückstand wurde i. Vak. bei 180° an einen Kühlfinger kondensiert und anschließend unter Zugabe von Aktivkohle aus Aceton umkristallisiert. Es fiel **14** in Form von quadratischen Tafeln vom Schmp. 127° in 15proz. Ausb. an.



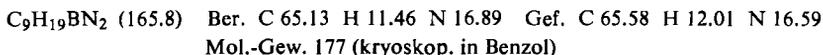
7. *Buten-(3)-ylamin und Dimethylbromboran*

89.4 mMol *Amin* in 100 ccm Hexan wurden unter Eiskühlung zu 89.4 mMol *BrB(CH₃)₂* gegeben, erhalten aus BBr_3 und $Sn(CH_3)_4$ ¹⁸⁾. Der Rückflußkühler wurde mit -20° betrieben. Nach dem Erwärmen wurde noch ein Äquivalent *Triäthylamin* zugesetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren von *Triäthylammoniumbromid* (96.4%) wurde unter Normaldruck über eine 50-cm-Drehbandkolonne fraktioniert. Es resultierte in 63proz. Ausb. *Buten-(3)-ylamino-dimethylboran*; Sdp. 95°.

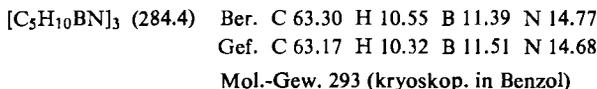


8. *Buten-(3)-ylamin und Methylbromboran*

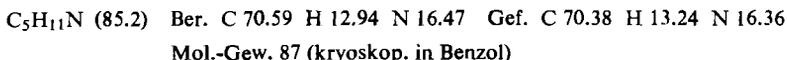
Das *Boran* wurde wie in 7. dargestellt und 0.113 Mol in Pentan umgesetzt. Nach Abtrennen der schwerlöslichen, harzigen Produkte wurde die Reaktionslösung durch Destillation bzw. Kurzwegdestillation aufgearbeitet. Beim Sdp._{0,01} 48–52° wurde *Bis(buten-(3)-ylamino)-methylboran* in einer Ausb. von 29% erhalten.



Die Kurzwegdestillation ergab *2.4.6-Trimethyl-1.3.5-tri-buten-(3)-yl-borazol* als weiße, kristalline Substanz, die sich rasch gelb verfärbte; Schmp. 43–44°; Ausb. 15%.



Darstellung von N-Methyl-buten-(3)-ylamin: In einen 2-l-Stahlautoklaven wurden verflüssigtes *Methylamin* (1.3 Mol) und 1 Mol *Buten-(3)-ylbromid* eingebracht, auf 120° aufgeheizt und 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurde überschüssiges *Methylamin* abgeblasen und der Rückstand durch vorsichtiges Erwärmen unter Rühren vom gelösten *Methylamin* befreit. Durch Äther (200 ccm) wurde das *Amin* von den unlöslichen *Hydrobromiden* und das Lösungsmittel über eine Drehbandkolonne abgetrennt. Der Rückstand wurde dreimal fraktioniert. $CH_2=CH-CH_2-CH_2-NH(CH_3)$ vom Sdp. 88° wurde in einer Ausbeute von 42% erhalten.



9. *N-Methyl-buten-(3)-ylamin und Methylbromboran*

Die Reaktion wurde analog 8. in einem 0.07 m Ansatz durchgeführt. *Triäthylammoniumbromid* konnte in 100proz. Ausb. isoliert werden. Beim Aufarbeiten des Filtrates konnte

¹⁸⁾ W. Gerrard und E. F. Mooney, J. chem. Soc. [London] 1964, 740.

nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels [*N*-Methyl-buten-(3)-ylamino]-methyl-brom-boran vom Sdp.₁₇ 70–71° in einer Ausb. von 76.5% erhalten werden.

$C_6H_{13}BBrN$ (189.7) Ber. C 37.96 H 6.85 B 5.69 Br 42.12 N 7.38
Gef. C 37.82 H 7.06 B 5.52 Br 41.97 N 7.52
Mol.-Gew. 196 (kryoskop. in Benzol)

10. *N*-Methyl-buten-(3)-ylamin und Trimethylamin-boran

Die Umsetzung erfolgte wie bei 2. 0.248 Mol *Trimethylamin-boran* wurden in 500 ccm Diglyme vorgelegt und unter Rühren bei 150° eine Lösung des Amins (0.207 Mol) in 300 ccm Diglyme durch den Dosiertrichter in 48 Stdn. zugegeben. Es wurden 83% H_2 und 99% *Trimethylamin* nachgewiesen. Aus der Reaktionslösung wurde über eine 100-cm-Ringspaltkolonne eine farblose Flüssigkeit abdestilliert, die durch mehrmaliges Umkondensieren in eine Flüssigkeit vom Sdp. 106.5° (16) mit einer Ausb. von 61% und ein weißes, kristallines Produkt (17 oder 18) vom Schmp. 83° mit einer Ausb. von 15% zerlegt werden konnte.

(16) $C_5H_{12}BN$ (96.8) Ber. C 61.99 H 12.40 B 11.15 N 14.46
Gef. C 61.84 H 12.67 B 11.41 N 14.57
Mol.-Gew. 97 (kryoskop. in Benzol)

(17) (18) $C_{10}H_{24}B_2N_2$ (193.6) Ber. C 61.99 H 12.40 B 11.15 N 14.46
Gef. C 62.72 H 12.81 B 10.87 N 14.13
Mol.-Gew. 190 (kryoskop. in Benzol)

0.5 g 16 wurden 2 Stdn. unter reinem *Sauerstoff* aufbewahrt. Das sirupöse Produkt wurde in Hexan gelöst. Beim Einengen konnten 70 mg (20%) 20 isoliert werden.

(20) $C_5H_{12}BNO$ (112.8) Ber. B 9.60 N 12.43 Gef. B 9.93 N 12.48

Zu 0.5 g 16 wurden langsam 1.5 ccm wasserfreies *Methanol* gegeben. Die lebhaftere Reaktion brachte das Gemisch zum Sieden. Durch fraktionierte Kondensation konnte 19 in 50proz. Ausb. als farbloses Öl erhalten werden.

(19) $C_6H_{14}BNO$ (126.8) Ber. C 56.87 H 11.05 N 11.05 Gef. C 56.59 H 11.33 N 11.27

11. *N*-Phenyl-buten-(3)-ylamin und Trimethylamin-boran

Die Darstellung von *N*-Phenyl-buten-(3)-ylamin erfolgte durch Erhitzen von 1 Mol *Anilin* und 0.25 Mol *Buten-(3)-ylbromid* für 3 Stdn. auf 140° im Autoklaven. Nach Abfiltrieren und Destillieren wurde das *Amin* in 60proz. Ausb. erhalten.

$C_{10}H_{13}N$ (147.0) Ber. C 81.62 H 8.85 N 9.52 Gef. C 81.70 H 8.92 N 9.79
Mol.-Gew. 146 (kryoskop. in Benzol)

Die Reaktion wurde analog der vorhergehenden bei 160° in Diglyme durchgeführt, 0.20 Mol *Trimethylamin-boran*, 0.15 Mol *Amin*, 51 Stdn. Die Destillation mit einer 50-cm-Drehbandkolonne ergab *N*-Phenyl-tetrahydro-borazaren mit dem Sdp.₁₂ 141°; Ausb. 46%. Die Substanz wurde durch ihr IR-Spektrum charakterisiert, das andernorts besprochen wird.

12. *N,N*-Dimethyl-buten-(3)-ylamin und Trimethylamin-boran

N,N-Dimethyl-buten-(3)-ylamin wurde durch Alkylierung von Dimethylamin mit Buten-(3)-ylbromid erhalten, Sdp. 93°.

Die Umsetzung erfolgte in Toluol. Nach der Reaktion wurde das Lösungsmittel unter Normaldruck abdestilliert. Das Reaktionsprodukt (21) wurde über eine 50-cm-Drehbandkolonne destilliert; Sdp.₂₇ 98–101°; Ausb. 39%.

(21) $C_6H_{16}BN$ (112.8) Ber. C 63.83 H 14.18 B 9.58 N 12.41
Gef. C 63.77 H 14.45 B 9.62 N 12.38
Mol.-Gew. 121 (kryoskop. in Benzol)

13. *N-Methyl-buten-(3)-ylamin und Trimethylamin-äthylboran*

Trimethylamin-äthylboran wurde durch Reduktion von Triäthylboroxol mit LiAlH_4 in Gegenwart von Trimethylamin dargestellt¹⁴⁾, Sdp.₁₂ 64°.

Es wurde 0.1 Mol in 600 ccm Diäthylenglykol vorgelegt und bei 150° in 48 Stdn. mit der äquivalenten Menge *Amin* in 200 ccm des gleichen Lösungsmittels umgesetzt unter Bestimmung des entwickelten *Wasserstoffs* (94%). Durch Destillation über eine 50-cm-Drehbandkolonne konnte **22** erhalten werden; Sdp. 154°; Ausb. 51%. Auch diese Substanz wurde nur durch ihr IR-Spektrum charakterisiert, das sich als weitgehend identisch mit dem der nachfolgenden Substanz (**23**) erwies.

14. *N-Methyl-buten-(3)-ylamin und Trimethylamin-butylboran*

Die Reaktion wurde analog der vorhergehenden durchgeführt, nur wurde Diglyme als Lösungsmittel und 160° als Temperatur gewählt. Nach Entfernung des Lösungsmittels über eine leistungsfähige Kolonne wurde das Produkt durch Destillation gereinigt (**23**); Sdp. 179°; Sdp.₂₇ 107°; Ausb. 59%.

(**23**) $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{BN}$ (152.8) Ber. C 70.68 H 13.09 B 7.07 N 9.16
 Gef. C 70.68 H 13.36 B 6.37 N 9.43
 Mol.-Gew. 150 (kryoskop. in Benzol)

15. *N-Methyl-tetrahydro-borazaren und n-Hexen-(1)*

30 mMol **16** wurden 24 Stdn. in 50 ccm *n-Hexen-(1)* unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Hexen wurde abdestilliert und der Rückstand (**24**) i. Vak. fraktioniert; Sdp._{0,01} 70–73°; Ausb. 78%.

(**24**) $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{BN}$ (180.8) Ber. C 73.02 H 13.27 N 7.74 Gef. C 72.80 H 13.44 N 7.92
 Mol.-Gew. 189 (kryoskop. in Benzol)

16. *Allylcyanid und Diboran*

In derselben Apparatur wie 1. wurde in 0.1 Mol *Allylcyanid* in 400 bzw. 600 bzw. 800 ccm Tetrahydrofuran bei –20°, –40° bzw. –78° B_2H_6 eingeleitet. Bei allen Versuchen bildeten sich nach kurzer Zeit gelbe, voluminöse, in allen organischen Lösungsmitteln unlösliche Niederschläge, die nach Filtration und Trocknen eine Ausb. von 110–130% ergaben.

Rückstand (Mittel): Gef. C 49.1 H 9.3 B 12.2 N 11.2

C : H : B : N : O = 10 : 23 : ~3 : 2 : 3.

Analysenverfahren

Die Substanzen wurden entweder in einem HCl-sauren Wasser/Methanol-Gemisch hydrolysiert oder in der Parr-Bombe oxydativ aufgeschlossen. Die C, H, N-Werte wurden durch Verbrennung erhalten. Bor wurde nach dem Mannitverfahren titrimetrisch bestimmt. Chlor und Brom wurden potentiometrisch mit AgNO_3 titriert.

[77/72]