

Kurt Niedenzu, Ilse A. Boenig und Eugene F. Rothgery

Bor-Stickstoff-Verbindungen, XLIV¹⁾

Zur Kenntnis der Umsetzung von Boran mit Aminen, Alkoholen und Thiolen

Aus dem Department of Chemistry, University of Kentucky, Lexington, Kentucky 40506, USA

(Eingegangen am 24. Januar 1972)

Frisch entwickeltes Boran reagiert in siedendem Tetrahydrofuran mit primären oder sekundären Aminen unter Bildung von Monoaminoboranen, $RR'N-BH_2$. Selbst mit einem großen Amin-Überschuß reagiert unter diesen Bedingungen keine weitere B–H-Bindung des Borans. Im Gegensatz hierzu setzen sich unter sonst gleichen Bedingungen α,ω -Diamine, Aminoalkohole, Glykole und Dithiole mit Boran unter Reaktion von zwei B–H-Bindungen des Borans zu heterocyclischen Verbindungen um.

Boron-Nitrogen Compounds, XLIV¹⁾

A Study of the Reaction of Borane with Amines, Alcohols and Thiols

Freshly generated borane reacts in boiling tetrahydrofuran with primary or secondary amines under formation of monoaminoboranes, $RR'N-BH_2$. Even in the presence of a large excess of the amine no additional B–H-bond of the borane is reactive under these conditions. In contrast, α,ω -diamines, aminoalcohols, glycols, or dithiols react with borane under otherwise identical conditions by reaction of two of the B–H-bonds of the borane to yield heterocyclic systems.

Aminoborane des Typs $RR'N-BH_2$ sind noch nicht sehr eingehend untersucht worden und insbesondere sind von den entsprechenden Derivaten primärer Amine nur sehr wenige Vertreter bekannt²⁾. Dies mag im wesentlichen darauf zurückzuführen sein, daß Aminoborane zumeist durch Pyrolysereaktionen hergestellt wurden und hierbei nur sehr schwierig reine Produkte zu erhalten sind, da die Kondensation leicht weiterlaufen kann. Im folgenden wird nun u. a. eine einfache Synthese von Aminoboranen des obigen Typs beschrieben, die sich mit einer normalen Laborausüstung ohne Schwierigkeiten durchführen läßt.

Beim Behandeln von Natrium-tetrahydridoborat mit Jod in siedendem Tetrahydrofuran (THF) wird Boran freigesetzt³⁾, das in Gegenwart von sekundären Aminen sofort zu sek. Aminoboranen reagiert. Selbst mit einem großen Amin-Überschuß findet unter den angegebenen Bedingungen nur Umsetzung nach Gl. (1) statt.

¹⁾ XLIII. Mitteil.: T.-T. Wang und K. Niedenzu, J. organometal. Chem. **35**, 231 (1972).

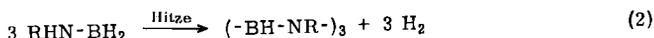
²⁾ H. Steinberg und R. J. Brotherton, Organoboron Chemistry Vol. II, John Wiley & Sons, New York 1966.

³⁾ K. C. Nainan und G. E. Ryschkewitsch, Inorg. Chem. **8**, 2671 (1969).

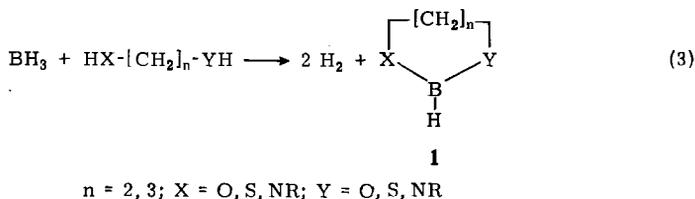


Auch mit primären Aminen reagiert frisch entwickeltes Boran nur nach Gl. (1), unter den vorstehenden Bedingungen ist anscheinend nur ein Wasserstoffatom des Borans reaktionsfähig; weder Bisaminoborane, $\text{HB}(\text{NR}_2)_2$, noch Trisaminoborane, $\text{B}(\text{NR}_2)_3$, konnten als Nebenprodukte der beschriebenen Reaktion beobachtet werden.

Die prim. Aminoborane sind im allgemeinen frei von Triorganoborazol, $(-\text{BH}-\text{NR}-)_3$; jedoch erfolgt bei Versuchen zur destillativen Reinigung der prim. Aminoborane sehr leicht Zersetzung nach Gl. (2) unter Bildung von Borazolen.



Im Gegensatz zu den vorstehenden Beobachtungen setzen sich α,ω -Diamine mit frisch entwickeltem Boran unter Bildung von 1.3.2-Diazaboracycloalkanen nach Gl. (3) um⁴). Es ist möglich, daß die Stabilität des Heterocyclus **1** die Reaktionsfähigkeit des Borans erhöht. Diese Annahme wird dadurch unterstützt, daß auch Aminoalkohole, Glykole⁵) und Dithiole⁶) gem. Gl. (3) reagieren.



Das dritte Wasserstoffatom des Borans ist jedoch relativ reaktionsträge und geht erst oberhalb 150° eine Kondensationsreaktion ein⁷).

Obwohl alle im folgenden beschriebenen Operationen unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit in Schutzgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) durchgeführt wurden, ist die Verwendung einer Hochvakuumapparatur nicht erforderlich und die Ausbeuten sind in allen Fällen zufriedenstellend.

Die am Bor hydrierten oder halogenierten Aminoborane neigen ganz besonders zur Assoziation, meist unter Ausbildung dimerer Verbindungen⁸). Bei erhöhten Temperaturen liegt das Gleichgewicht allerdings auf der Seite der Monomeren, so daß Massenspektren nur in seltenen Fällen zur Bestimmung des Molekulargewichts herangezogen werden können. Dagegen ermöglichen die IR-Spektren eine recht verlässliche Aussage über den Assoziationsgrad von Amino-hydridoboranen, da die Lage der BH-Valenzfrequenz eine Aussage über die Hybridisierung am Bor gestattet⁹). So findet sich νBH in den Spektren der Amin-Borane $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ im allgemeinen im

⁴) E. F. Rothgery, P. J. Busse und K. Niedenzu, Inorg. Chem. **10**, 2343 (1971).

⁵) S. H. Rose und S. G. Shore, Inorg. Chem. **1**, 744 (1962).

⁶) B. Z. Egan, S. G. Shore und J. E. Bonnell, Inorg. Chem. **3**, 1024 (1964).

⁷) E. F. Rothgery und K. Niedenzu, Syn. Inorg. Metal-Org. Chem. **1**, 117 (1971).

⁸) K. Niedenzu und J. W. Dawson, Boron-Nitrogen Compounds, Springer Verlag, Berlin 1965.

⁹) K. Nagasawa, T. Yoshizaki und H. Watanabe, Inorg. Chem. **4**, 275 (1965).

Bereich von 2270–2400/cm, während sie für dimere Aminoborane (R_2NBH_2)₂ bei 2400–2500/cm und in den monomeren Verbindungen im Bereich von 2500–2600/cm auftritt.

Die BH-Valenzschwingungen der hier beschriebenen Amino-hydridoborane fallen in zwei recht scharf abgetrennte Bereiche. Selbst in den Spektren der prim. Arylamino-dihydridoborane werden die νBH bei ca. 2550/cm beobachtet (Anilino-dihydridoboran: 2558; Naphthylamino-dihydridoboran: 2549; Diphenylamino-dihydridoboran: 2532/cm), so daß es sich hierbei um monomere Verbindungen handeln sollte. Dies wird durch die kryoskopisch in Benzol ermittelten Molekulargewichte bestätigt, ist aber etwas überraschend, da Dimerisierung sowohl für das Amino-diphenylboran als auch Methylamino-diphenylboran nachgewiesen werden konnte¹⁰). Dagegen findet sich νBH im Spektrum des Propylamino-dihydridoborans (Lösung in Schwefelkohlenstoff) in Form einer sehr breiten Bande von 2280–2410/cm. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindung zeigen, daß in Lösung ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht von monomerer und dimerer Substanz vorliegt.

Die Dimerisierung tritt offensichtlich durch Koordination von Stickstoff mit Bor ein, da sich im IR-Spektrum der Verbindung keine B–H–B-Brückenbindung, die bei ca. 1600/cm zu erwarten ist, auffinden läßt. Damit könnte das Ausbleiben einer Dimerisierung im Falle der Verbindungen aromatischer Amine darauf zurückzuführen sein, daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffs mit den π -Elektronen eines am Stickstoff gebundenen Benzolrings in Wechselwirkung tritt und somit nicht zur koordinativen Bindung an Bor bereit ist.

Es sei noch erwähnt, daß auch die NH-Valenzfrequenz der prim. Aminoborane deutliche Unterschiede für die rein monomeren (νNH Anilino-dihydridoboran 3395, β -Naphthylamino-dihydridoboran 3400) und assoziierten (νNH Propylamino-dihydridoboran 3230/cm) Verbindungen zeigt.

Im IR-Spektrum von 3-Methyl-1.3.2-oxazaborolan (**1**, $n = 2$, $X = O$, $Y = NCH_3$) findet sich νBH als relativ breite Bande mit einem Maximum bei 2368/cm. Nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen liegt in benzolischer Lösung ein Gemisch von Monomerem und Dimerem vor, das sich mit steigender Konzentration auf die Seite des Dimeren verlagert. Das 1.3.2-Dithiaborinan (**1**, $n = 3$, $X = Y = S$) scheint dagegen im festen Zustand polymer zu sein. Die Verbindung ist in den gängigen Lösungsmitteln nicht löslich, und das IR-Spektrum in Nujol erlaubt keine klare Aussage über den Assoziationsgrad, da im Bereich von νBH nur eine sehr breite Bande mit einem Maximum bei ca. 2360/cm beobachtet wird. Erst bei sehr hohen Temperaturen scheint sich hier das Gleichgewicht zum Monomeren zu verlagern: im Massenspektrum der Verbindung (Eintrittstemperatur 220°) zeigt sich als höchster Massenwert m/e 118, entsprechend der monomeren Verbindung.

¹⁰) G. E. Coates und J. G. Livingstone, J. chem. Soc. [London] 1961, 1000.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. (unkorr.) wurden im Mel-Temp-Block in geschlossenen Kapillaren bestimmt. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 621, gemessen, Massenspektren mit einem Hitachi-Perkin-Elmer Instrument, Modell RMU-8, aufgenommen. Die Analysen wurden im Schwarzkopf Microanalytical Laboratory, Woodside, New York (USA), ausgeführt.

Monoaminoborane

Dimeres Dimethylamino-dihydridoboran: Eine Mischung von 8 g *Natrium-tetrahydridoborat* (ca. 0.21 Mol) und 150 ccm trockenem THF wurde unter einem Trockeneis-Rückflußkühler mit 18 g wasserfreiem *Dimethylamin* (0.4 Mol) versetzt und anschließend unter N_2 eine Lösung von 25.3 g *Jod* (0.2 Mol) in 100 ccm trockenem THF langsam zugetropft, wobei sich das Reaktionsgemisch zum Sieden erwärmte. Nach beendeter Zugabe der Jodlösung wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde die klare Lösung von Festsubstanz dekantiert und überschüss. Amin und Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Es hinterblieb ein sirupöser Rückstand, der allmählich kristallisierte und durch Sublimation i. Vak. gereinigt werden konnte: Ausb. ca. 70% (ber. auf $NaBH_4$), Schmp. 69–71° (Lit.²⁾: 74°). IR (reine Substanz): ν_{BH} 2320/cm; Mol.-Gew. für dimeres C_2H_8BN ber. 113.81, gef. 114 (massenspektrometr.).

In einem weiteren Experiment wurde das Molverhältnis von $NaBH_4 : HN(CH_3)_2$ auf 1 : 4 erhöht, wodurch aber weder Reaktionsablauf noch Ausbeute an Dimethylamino-dihydridoboran beeinträchtigt wurde.

Diäthylamino-dihydridoboran: In entsprechenden Experimenten wurde *Diäthylamin* mit *Natrium-tetrahydridoborat* in THF bzw. Diglyme (Rückflußtemperatur ca. 75°) im Molverhältnis 4 : 1 und 2 : 1 umgesetzt. Nach Abdampfen von überschüss. Amin und Lösungsmittel hinterblieb in 69 proz. Ausb. (ber. für $NaBH_4$) eine Flüssigkeit, Sdp. 65–71°, die nach längerem Stehenlassen kristallisierte, Schmp. 39–41°. Anhand der Massen- und IR-Spektren konnte die Flüssigkeit (ν_{BH} : ca. 2460/cm, m/e 85) als monomeres und die Festsubstanz (ν_{BH} : 2402/cm, m/e 170) als dimeres *Diäthylamino-dihydridoboran* (Lit.²⁾: Schmp. 41–44°) identifiziert werden.

n-Propylamino-dihydridoboran: Auf gleiche Weise wurden 4 g *Natrium-tetrahydridoborat* (ca. 0.11 Mol) mit 30 g *n-Propylamin* (ca. 0.5 Mol) umgesetzt. Nach Abdampfen von überschüss. Amin und Lösungsmittel wurde der Rückstand i. Vak. destilliert. Hierbei erfolgte teilweise Zersetzung der Substanz unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung von *N.N'.N''-Tri-n-propyl-borazol*, ($-BH-NC_3H_7-$)₃, identisch (IR-Spektrum) mit der früher¹¹⁾ beschriebenen Substanz, Sdp.₄ 65–68° (Lit.¹¹⁾: Sdp. 225°. Im Massenspektrum der Substanz (Molekülpeak m/e 207) wird der stärkste Peak bei m/e 178 gefunden, entsprechend dem Verlust einer C_2H_5 -Gruppe aus einem Stickstoff-Substituenten. Diese Beobachtung steht im Einklang mit neueren massenspektroskopischen Untersuchungen an *N.N'.N''-Trialkyl-borazolen*¹²⁾.

In einem weiteren Experiment wurde nach Abdampfen des Lösungsmittels der Rückstand mit trockenem Benzol ausgezogen. Nach Abdampfen des Benzols hinterblieben 6.1 g *n-Pro-*

¹¹⁾ W. V. Hough, G. W. Schaeffer, M. Dzurus und A. C. Stewart, J. Amer. chem. Soc. **77**, 864 (1955).

¹²⁾ P. Powell, P. J. Sherwood, M. Stephens und E. F. H. Brittain, J. chem. Soc. [London] A **1971**, 2951.

pylamino-dihydridoboran (78% Ausb., ber. auf NaBH_4), Schmp. 39–41°. IR (CS_2): ν_{BH} 2280–2410/cm.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{BN}$ (70.9) Ber. C 50.8 H 14.2 B 15.2 N 19.8
Gef. C 50.1 H 14.2 B 14.9 N 19.5

Die Kryoskop. Mol.-Gewichtsbestimmung in Benzol bei einer Konz. von 2.74 g/l ergab 71; bei 4.64 g/l wurde 103 gefunden, mit steigender Konzentration nähert sich der Wert dem der dimeren Verbindung weiter.

Zur Herstellung reiner Verbindungen wurden die schwerer flüchtigen aromatischen Amine bei sonst gleicher Arbeitsweise direkt im Molverhältnis 1:1 mit Natrium-tetrahydridoborat umgesetzt.

Diphenylamino-dihydridoboran: Zu einer Mischung von 33 g *Diphenylamin* (0.195 Mol), 8 g *Natrium-tetrahydridoborat* (ca. 0.21 Mol) und 150 ccm trockenem THF wurde wie üblich eine Lösung von 25.3 g *Jod* (0.2 Mol) in 100 ccm trockenem THF im Verlauf einer Stde. zutropft und die Mischung anschließend 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde die klare Lösung dekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde mehrmals mit trockenem Benzol ausgezogen. Aus den vereinigten Lösungen wurde das Benzol i. Vak. abgetrieben, es hinterblieben 29.7 g *Diphenylamino-dihydridoboran* (84% Ausb., ber. für *Diphenylamin*), Schmp. 128–130°. IR (CS_2): ν_{BH} 2532/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BN}$ (181.0) Ber. C 79.6 H 6.7 B 6.0 N 7.7
Gef. C 78.9 H 6.6 B 5.9 N 7.6
Mol.-Gew. 184 (Kryoskop. in Benzol)

β -Naphthylamino-dihydridoboran: Bei entsprechender Umsetzung von *β -Naphthylamin* mit *Natrium-tetrahydridoborat* wurde *β -Naphthylamino-dihydridoboran*, Schmp. 120–122°, in 77proz. Ausb. erhalten. IR (CS_2): ν_{BH} 2549/cm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BN}$ (155.0) Ber. C 77.5 H 6.5 B 7.0 N 9.0
Gef. C 77.0 H 6.3 B 6.8 N 9.0
Mol.-Gew. 153 (Kryoskop. in Benzol)

Anilino-dihydridoboran: Die analoge Umsetzung von *Anilin* mit frisch entwickeltem *Boran* führte in THF zu *Anilino-dihydridoboran*, Schmp. 78–80°, das i. Vak. bei 75–80° Badtemperatur sublimiert wurde. IR (CS_2): ν_{BH} 2558/cm.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{BN}$ (105.0) Ber. C 68.7 H 7.7 B 10.3 N 13.4
Gef. C 68.4 H 7.8 B 10.1 N 13.4
Mol.-Gew. 101 (Kryoskop. in Benzol)

Wird die Sublimation bei höherer Badtemperatur durchgeführt, so erfolgt ab ca. 110° Zersetzung des *Anilino-dihydridoborans* unter Bildung von *N.N'.N''-Triphenylborazol*, $(-\text{BH}-\text{NC}_6\text{H}_5-)_3$, das anhand seines Schmp.²⁾ 158–161° und IR-Spektrums²⁾ identifiziert wurde. Bei trockenem Erhitzen von *Anilino-dihydridoboran* unter Atmosphärendruck auf Temperaturen oberhalb 120° erfolgt praktisch quantitative Bildung von *N.N'.N''-Triphenylborazol*. Ausb. an *Anilino-dihydridoboran* 61% d. Th.

Heterocyclische Systeme

3-Methyl-1.3.2-oxazaborolan (1, n = 2, X = NCH_3 , Y = O): Zu einer Mischung von 15 g *N-Methyl-äthanolamin* (0.2 Mol) und 8.1 g *Natrium-tetrahydridoborat* (ca. 0.21 Mol) in 100 ccm trockenem THF wurde unter Eiskühlung in Schutzgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) eine Lösung von 25.3 g *Jod* (0.2 Mol) in 75 ccm trockenem THF unter kräftigem Rühren eingetropft, wobei eine heftige Reaktion beobachtet wurde. Das Gemisch wurde

anschließend 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wurde die klare Lösung dekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Destillation des Rückstands unter vermindertem Druck zeigte einen Sdp.₁₅₅ 82–84° an, jedoch kristallisierte das in Benzol oder Methylenchlorid lösliche *3-Methyl-1.3.2-oxazaborolan* schon im Kühler, Schmp. 69–74°.

C₃H₈BNO (84.9) Ber. C 42.4 H 9.5 B 12.7 N 16.5

Gef. C 42.4 H 9.3 B 12.6 N 16.3

Bei einer Konzentration von 3.74 g/l wurde ein Mol.-Gew. von ca. 137 gefunden, während bei einem Gehalt von etwa 5 g/l das Mol.-Gew. nahezu dem Dimeren entspricht (gef. 162).

1.3.2-Dioxaborolan (1, n = 2, X = Y = O): Da *Äthylenglykol* direkt mit Natrium-tetrahydridoborat reagiert, wurde in einem entsprechenden Experiment das Glykol mit dem Jod gemeinsam zum Natrium-tetrahydridoborat eingetragen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Chloroform extrahiert und *1.3.2-Dioxaborolan*⁵⁾ in 78proz. Ausb. erhalten.

1.3.2-Dithiaborinan (1, n = 3, X = Y = S): Eine entsprechende Umsetzung von *Propan-dithiol-(1.3)* mit Natrium-tetrahydridoborat ergab eine weiße, gummiähnliche Substanz, Schmp. 45–55°, deren Konstitution sich selbst beim Erhitzen auf 200° nicht merklich veränderte und die anhand ihres Massenspektrums und der Elementaranalyse als polymeres *1.3.2-Dithiaborinan* angesprochen wurde.

C₃H₇BS₂ (118.0) Ber. C 30.5 H 6.0 B 9.2 S 54.3

Gef. C 30.0 H 6.1 B 9.1 S 54.1

[23/72]