

Ingeborg Kronawitter und Heinrich Nöth

Beiträge zur Chemie des Bors, LIX¹⁾

Notiz zur Darstellung des Tris(tert.-butyloxy)-borans und anderer tert.-Butyloxyborane²⁾

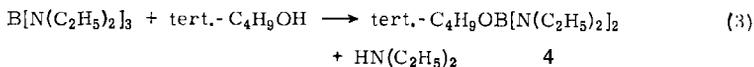
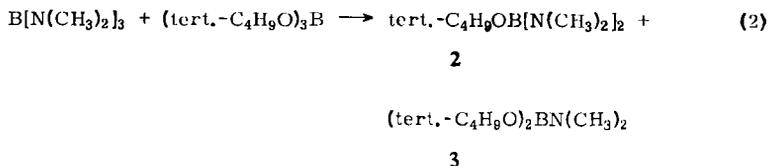
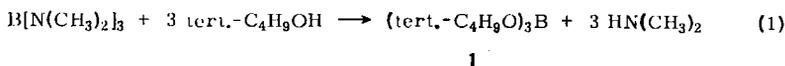
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 15. März 1972)

Tris(alkoxy)-borane zählen zu den am leichtesten darstellbaren Boran-Derivaten³⁾. Schwierigkeiten bereitet jedoch das Tris(tert.-butyloxy)-boran (**1**). Diese hat *Steinberg* zusammenfassend diskutiert³⁾. Von den literaturbekannten Methoden versagten in unserem Laboratorium folgende: a) die Umsetzung von Borsäure mit tert.-Butylalkohol, auch bei azeotroper Wasserentfernung^{4,5)}, b) die Einwirkung von tert.-Butylalkohol auf Tetraacetyldiborat⁶⁾, c) die Reaktion zwischen BCl_3 und tert.-Butylalkohol in Gegenwart von Harnstoff⁷⁾. Mäßige Ausbeuten⁸⁾ (bis 3.5%) erbrachte hingegen die Umsetzung von $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ mit dem tert. Alkohol⁹⁾.

*Steinberg*³⁾ schlug als einen möglichen Weg zu Tris(alkoxy)-boranen die vollständige Alkohololyse von Triaminoboranen vor, denn aus Butanol und Tris(diäthylamino)-boran resultieren bei stöchiometrischem Einsatz die Alkoxyaminoborane $\text{C}_4\text{H}_9\text{OB}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ und $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ^{10,11)}.

Nach Gleichung (1) fällt **1** in Ausbeuten > 90% an. Statt Tris(dimethylamino)-boran kann auch Tris(diäthylamino)-boran eingesetzt werden.



¹⁾ LVIII. Mittel.: *W. Becker* und *H. Nöth*, Chem. Ber. **105**, 1962 (1972) dort versehentlich als LVII. Mittel. bezeichnet).

²⁾ Teil der Staatsexamensarbeit *I. Kronawitter*, Univ. München 1972.

³⁾ *H. Steinberg*, Organoboron Chemistry, Bd. 1, John Wiley, New York 1964.

⁴⁾ *S. B. Lippincott*, Amer. Pat. 2642453 (1953), C. A. **48**, 4581 (1950).

⁵⁾ *R. M. Adams* und *W. H. Schechter*, Amer. Pat. 2937195 (1960), C. A. **54**, 18354 (1960).

⁶⁾ *L. Kahovec*, Z. physik. Chem. **43**, 109 (1939).

⁷⁾ *F. J. Sowa*, Amer. Pat. 2953592 (1960), C. A. **55**, 2483 (1961).

⁸⁾ *H. Vahrenkamp*, Dissertation, Univ. München 1967.

⁹⁾ *T. D. George* und *L. A. Ladd*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1900 (1955).

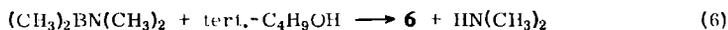
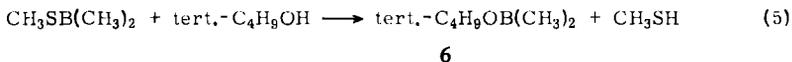
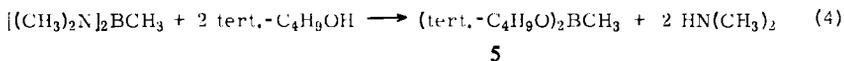
¹⁰⁾ *W. Gerrard*, *M. F. Lappert* und *C. A. Pearce*, Chem. and Ind. **1958**, 292.

¹¹⁾ *W. Gerrard*, *M. F. Lappert* und *C. A. Pearce*, J. chem. Soc. [London] **1957**, 381.

Die Bildung von **1** nach (1) sollte über die Zwischenprodukte **2** und **3** verlaufen. Aber weder bei entsprechenden präparativen Ansätzen (Molverhältnis $B[N(CH_3)_2]_3$: tert.- $C_4H_9OH = 1:1$ und $1:2$; isoliert wurde neben **1** nur $B[N(CH_3)_2]_3$) noch bei Protonenresonanzuntersuchungen ergaben sich Hinweise für das Vorliegen von **2** und **3** unter den Reaktionsprodukten. Auch eine NMR-Untersuchung des Ligandenaustausches nach (2) lehrt, daß im Temperaturbereich von -30 bis $+130^\circ$ nur die symmetrischen Komponenten vorliegen. ^{11}B -Kernresonanzspektren der Umsetzung nach (3) belegen, daß neben **4** und wenig (tert.- C_4H_9O) $_2BN(C_2H_5)_2$ vor allem **1** gebildet wird und dementsprechend auch $B[N(C_2H_5)_2]_3$ vorliegt¹²). Somit steht **4** im Gleichgewicht mit den anderen Komponenten, wobei das zu (2) analoge Gleichgewicht ebenfalls weitgehend auf der Seite der symmetrischen Glieder liegt. Aus dem nach (3) erhaltenen Reaktionsgemisch ließ sich neben $HN(C_2H_5)_2$ nur **1** und $B[N(C_2H_5)_2]_3$ isolieren.

Die zu (2) gleichartige Reaktion zwischen $B[N(CH_3)_2]_3$ und $B(OCH_3)_3$ liefert ein Gleichgewichtsgemisch, an dem $CH_3OB[N(CH_3)_2]_2$ und $(CH_3O)_2BN(CH_3)_2$ zu etwa 30 Mol-% beteiligt sind⁸). Hieraus folgt für den $(CH_3)_2N/RO$ -Austausch am Bor, daß sich die Lage des Gleichgewichts mit zunehmender Sperrigkeit der Gruppe R auf die Seite der symmetrischen Glieder verschiebt. Wir nehmen an, daß die tert.-Butyloxygruppe in **2** und **3** aus sterischen Gründen eine planare Einstellung der Gerüstatome verhindert, die erforderlich ist, damit diese gemischten Verbindungen energieärmer als die symmetrischen werden.

Bis(tert.-butyloxy)-methyl-boran (**5**) erhält man in Analogie zu **1** gemäß (4). Obschon diese Reaktion bereits bei Raumtemperatur einsetzt, verläuft sie langsamer als die analoge Solvolyse von $B[N(CH_3)_2]_3$. Bei 75° erfolgt aber quantitativer Umsatz. Im Gegensatz dazu steht die bei 75° selbst nach 5 Tagen noch unvollständige Reaktion (6). tert.-Butyloxy-dimethylboran (**6**) gewinnt man daher zweckmäßig nach (5).



Die Reaktivitätsabnahme der Dimethylamino-borane gegenüber tert.-Butylalkohol — $B[N(CH_3)_2]_3 > CH_3B[N(CH_3)_2]_2 > (CH_3)_2BN(CH_3)_2$ — folgt ihrer Basizität¹³). Dies legt nahe, daß die Protonenübertragung vom Alkohol auf die Aminogruppe die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflusst.

Die wasserklaren, flüssigen und feuchtigkeitsempfindlichen tert.-Butyloxyborane **1**, **5**, **6** werden durch die in der Tabelle zusammengefaßten spektroskopischen Daten charakterisiert.

Verglichen mit den entsprechenden Methoxyboranen¹⁴) erfährt das B-Atom in den tert.-Butyloxyboranen einen Abschirmungsgewinn von 1.1–2.1 ppm; hierfür dürfte der im Vergleich zur Methylgruppe größere +I-Effekt der tert.-Butylgruppe verantwortlich sein. Sterische

¹²) Möglicherweise handelt es sich bei den Verbindungen $C_4H_9OB[N(C_2H_5)_2]_2$ (Sdp._{0.3} 68°) und $(C_4H_9O)_2BN(C_2H_5)_2$ ^{10,11}) (Sdp._{0.45} $65-68^\circ$) ebenfalls um Gemische, die destillativ wegen der nahe beieinander liegenden Siedepunkte ($B[N(C_2H_5)_2]_3$ Sdp.₁₁ 105° , $B(OC_4H_9)_3$ Sdp.₁₁ 106°) schwerer trennbar sind als die symmetrischen Glieder der Verbindungsreihe (tert.- C_4H_9O) $_nB[N(C_2H_5)_2]_{3-n}$.

¹³) M. Kaemper und H. Nöth, unveröffentlichte Untersuchungen, vgl. die analoge Basizitätsabnahme der Isopropylaminoborane, H. Nöth, Chem. Ber. **104**, 558 (1971).

¹⁴) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

Kernresonanz- und IR-spektroskopische Daten der dargestellten tert.-Butyloxyborane

tert.-Butyl- oxyboran	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a}}$ [ppm]	$\delta \text{CH}_3(\text{B})^{\text{b}}$ [ppm]	$\delta \text{CH}_3(\text{C})^{\text{b}}$ [ppm]	νBO [1/cm]	νCO [1/cm]	νBC [1/cm]
1	-16.2	—	-1.30	1347	1188	—
5	-28.4	-0.20	-1.31	1329	1183	1238
6	-50.8	-0.36	-1.32	1346	1194	1306/1118

^{a)} Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ extern. ^{b)} Standard $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ intern.

Effekte kann man durch Vergleich mit Trimethylsiloxy-Verbindungen²⁾ weitgehend abschließen. Steigende Methylsubstitution am Boratom senkt die Abschirmung sowohl der Methyl-B- als auch der Methyl-C-Protonen. Dies entspricht dem Trend, der auch bei anderen Alkylboranen gefunden wurde¹⁵⁾; er korreliert mit der in der Reihe **1**, **5**, **6** zunehmenden Elektronegativität des Boratoms¹⁵⁾.

Die BO-Valenzschwingungen der untersuchten tert.-Butyloxyborane verschieben sich nur wenig, etwas stärker hingegen die CO-Valenzschwingungen. Damit schließen sich diese Verbindungen den Methoxy-methyl-boranen an, deren BO-Kraftkonstanten praktisch unabhängig von der Zahl der am Boratom gebundenen Methoxygruppen sind¹⁶⁾, und gemäß denen der π -Bindungsanteil der B—O-Bindung gering sein sollte.

Beschreibung der Versuche

Alle Untersuchungen erfolgten in einer Atmosphäre von trockenem, reinstem N_2 . Die Aminoborane $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ¹⁷⁾, $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ ¹⁷⁾, $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ¹⁸⁾ und $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ¹⁹⁾ sowie das Mercaptoboran $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$ ²⁰⁾ erhielten wir nach gängigen Methoden. tert.-Butylalkohol wurde mit Mg-Spänen absolutiert.

Tris(tert.-butyloxy)-boran (1): Zu 22.2 g tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (0.3 Mol) tropfte man unter Rühren 14.3 g $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (0.1 Mol). Aus dem Gemisch entwich erst beim Aufheizen Dimethylamin, das in 150 ccm 2 n HCl absorbiert wurde. Nach 1 1/2 Stdn. bei etwa 120° Ölbadtemp. entsprach der Umsatz 80%, nach 1 1/2 Stdn. war er auf Grund der erfaßten $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ -Menge quantitativ. Destillation über eine 30-cm-Silbermantelkolonne lieferte 21.3 g (93%) **1**; Sdp.₂₅ 65–67°, Schmp. 17–18°, d 0.8104, n_D^{20} 1.3887.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BO}_3$ (230.1) Ber. C 62.62 H 11.83 B 4.70

Gef. C 62.08 H 11.45 B 4.6 Mol.-Gew. 230 (massenspektroskop.)

Bis(tert.-butyloxy)-methyl-boran (5): 5.9 g tert.-Butylalkohol (80 mMol) versetzte man unter Rühren tropfenweise mit 4.6 g $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$. Bereits bei Raumtemp., rascher bei ~35°, entwickelte sich Dimethylamin. Nach 3 Stdn. betrug der Umsatz bei 35° 62%. Erhitzen auf 80–90° erbrachte quantitative $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ -Erfassung in weiteren 14 Stdn. Fraktionierende Destillation führte zu 6.2 g (90%) **5**; Sdp.₁₂ 32.5–33°, d 0.7986, n_D^{20} 1.3898.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BO}_2$ (172.1) Ber. C 62.81 H 12.30 B 6.29

Gef. C 62.14 H 11.75 B 5.70 Mol.-Gew. 172 (massenspektroskop.)

¹⁵⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. organomet. Chem. **12**, 23 (1968).

¹⁶⁾ H. J. Becher, Z. physik. Chem. **2**, 276 (1954).

¹⁷⁾ H. Nöth, W. A. Dorochov, P. Fritz und F. Pfab, Z. anorg. allg. Chem. **318**, 293 (1962).

¹⁸⁾ H. Nöth und P. W. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 297 (1963).

¹⁹⁾ Dimethylaminolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ in Äther, Sdp. 62–63°, 75% Ausbeute.

²⁰⁾ Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ mit $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$ bei 80° im Bombenrohr; Sdp. 71°, 90–95% Ausbeute.

tert.-Butyloxy-dimethyl-boran (6): Bei 30° tropften 4.4 g *tert.-Butylalkohol* (60 mMol) langsam zu 5.3 g $(\text{CH}_3)_2\text{BSCCH}_3$. *Methylmercaptan* entwich ab 50° ziemlich rasch und wurde in Bleiacetatlösung absorbiert. Erwärmen auf 70° erbrachte einen mit fortschreitender Umsetzung immer lebhafter werdenden Rückfluß. Nach 24 Stdn. wurde mit einer 75-cm-Drehbandkolonne fraktioniert. Ausb. 4.3 g (63%) 6, Sdp.₇₂₀ 43°, d 0.7304, n_D^{20} 1.3907.

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{BO}$ (114.0) Ber. C 63.21 H 13.26 B 9.49 Gef. C 61.24 H 12.52 B 9.3
Mol.-Gew. 115, 114 (M + 1, M, massenspektroskop.)

Versuch zur Darstellung von Dimethylamino-bis(tert.-butyloxy)-boran (3): 7.4 g *tert.-Butylalkohol* (100 mMol) wurden wie bei der Synthese von 1 mit 7.2 g $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (50 mMol) 24 Stdn. auf 70° erhitzt. Danach entwickelte sich kein weiteres *Dimethylamin*. Bei der fraktionierenden Destillation fielen 2.4 g (100%) *Tris(dimethylamino)-boran*, Sdp.₁₂ 43–44°, und 7.6 g (99%) 1, Sdp.₁₂ 52–54°, an.

Ligandenaustausch zwischen 1 und $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$: 1.4 g $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (10 mMol) und 2.3 g 1 (10 mMol) wurden 30 Min. unter Rühren gemischt und nach Zugabe von Tetramethylsilan in NMR-Röhrchen gefüllt, die abgeschmolzen wurden. Je eine Probe brachte man auf –30°, +30° und +130° und überprüfte durch das ¹H-NMR-Spektrum einen eventuellen Ligandenaustausch. Innerhalb von 8 Tagen fand dieser nicht statt. Alle ¹H-NMR-Spektren waren identisch und blieben unverändert. Sie zeigten zwei Signale, –2.52 ppm für $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ und –1.30 ppm für 1 im Flächenverhältnis 2 : 3.

tert.-Butylalkoholyse von $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ (1 : 1): 6.09 g $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ (26.9 mMol) versetzte man mit 1.88 g *tert.-Butylalkohol* (26.9 mMol). Beim Erhitzen unter Rückfluß sank die Dampftemp. innerhalb 1 Stde. von 82.5° auf 74° ab. Vom Gemisch wurden 1.90 g $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (97%), Sdp.₇₂₀ 72–74°, abdestilliert. Der Rückstand zeigte im ¹¹B-NMR-Spektrum zwei dominierende Signale bei –16 und –28.5 ppm (für 1 und $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ sowie als Schulter erkennbare Signale bei –26.0 und –19.7 ppm, Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), die den gemischten Verbindungen *tert.-C₄H₉OB[N(C₂H₅)₂]₂* (4) und *(tert.-C₄H₉O)₂BN(C₂H₅)₂* zugeordnet werden. Die fraktionierende Destillation lieferte nach wenig Vorlauf 1.8 g 1 (87%), Sdp.₁₆ 77–80°, sowie 3.7 g $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ (91%), Sdp.₁₆ 97–102° ($\delta^{11}\text{B}$ –28.5 ppm).

[92/72]