

Über die Dehydrierung von *N*-Methyl-tetrahydro-2,1-borazaren

Herbert Wille¹⁾ und Josef Goubeau*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,

D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 27. August 1973

Die Dehydrierung von *N*-Methyl-tetrahydro-2,1-borazaren führt partiell zu *N*-Methyl-2,1-borazaren, das wegen seiner außerordentlichen Reaktionsfähigkeit nur massen- und schwingungsspektroskopisch charakterisiert werden konnte. Das 2,1-Borazaren-Ringsystem zeigt keine Ähnlichkeit mit Benzol, sondern verhält sich eher wie ein polarisiertes Butadien.

The Dehydration of *N*-Methyl-tetrahydro-2,1-borazarene

N-Methyl-tetrahydro-2,1-borazarene can partially be dehydrated to *N*-methyl-2,1-borazarene, which because of its reactivity was only identified by mass and i.r. spectroscopy. 2,1-Borazarene is totally different from benzene, it is more similar to a polarised butadiene.

Bereits die Untersuchungen von Dewar und Mitarbb.²⁾ sowie White³⁾ hatten gezeigt, daß Dehydrierungen von Tetrahydroborazarenen ein geeigneter Weg zur Darstellung von Borazarenen sind. Nach der Darstellung verschiedener Tetrahydroborazarene⁴⁾ versuchten wir die Dehydrierung des *N*-Methyl-tetrahydro-2,1-borazarens (1).

Auf Grund von Vorversuchen, bei denen sich ab 280°C eine neue IR-Bande bei 1620 cm⁻¹ zeigte, deren Intensität bis 350°C zunahm, um dann wieder abzunehmen, wurden die Dehydrierungsversuche mit einem 10proz. Pd/Al₂O₃-Katalysator bei 350°C und einer Verweilzeit von 24 h in der Gasphase im geschlossenen Rohr durchgeführt. Unter diesen Bedingungen ergaben sich folgende Produkte:

- 1) 35 ± 5% der theoretischen Wasserstoffmenge (2 H₂),
- 2) 70 ± 10% der eingesetzten Substanz als flüchtige Produkte,
- 3) 28 ± 7% schwerflüchtige, harzige Produkte.

Auf Grund der Wasserstoffmenge kann maximal eine 35proz. Dehydrierung zum Borazaren stattgefunden haben. Die Bildung schwerflüchtiger Bestandteile zeigt an, daß neben der Dehydrierung noch weitere Reaktionen abgelaufen sind.

Unser Hauptaugenmerk richtete sich auf die flüchtigen Produkte. Nach der gaschromatographischen Analyse besteht das Gemisch aus einem Hauptbestandteil und zwei Nebenbestandteilen. Der Retentionszeit nach handelt es sich bei dem Hauptbestandteil um nicht umgesetztes Ausgangsmaterial. Der kleine vor dem Haupt-

¹⁾ H. Wille, Dissertation, Univ. Stuttgart 1969.

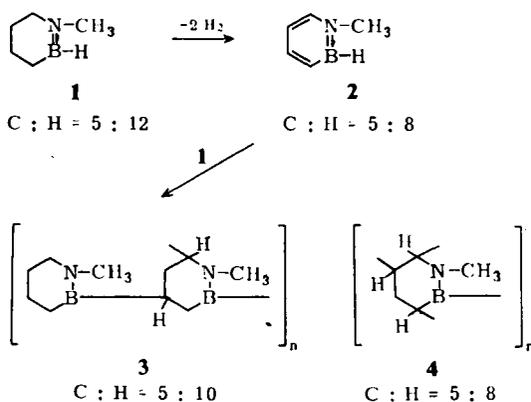
²⁾ M. J. S. Dewar und P. Marr, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3782 (1962); K. M. Davies, M. J. S. Dewar und P. Rona, ebenda **89**, 6294 (1967).

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

⁴⁾ H. Wille und J. Goubeau, Chem. Ber. **105**, 2156 (1972).

bestandteil liegende Peak konnte als 2-Buten identifiziert werden, entstanden wahrscheinlich durch thermische Zersetzung von 1. Die Konzentration des dritten Stoffes war Schwankungen unterworfen (5–14%). Sie erwies sich sehr stark abhängig von der bis zur Untersuchung verstrichenen Zeit. So war nach zwei Tagen bei Raumtemperatur diese Komponente nicht mehr nachweisbar. Bei Versuchen, das Gemisch dieser flüchtigen Bestandteile durch fraktionierte Kondensation zu trennen, bildeten sich dunkle Harze, deren IR-Spektren denen des ursprünglichen Reaktionsrückstandes ähnelten und deren Zusammensetzung einigermaßen mit der des gesuchten Borazarens übereinstimmte.

Aus diesen Ergebnissen konnte der Schluß gezogen werden, daß sich das gesuchte Borazaren zwar gebildet hatte, aber so stark zu Folgereaktionen neigt, daß eine normale Isolierung und Charakterisierung nicht in Frage kam. Wir kombinierten deshalb die Gaschromatographie mit der Massen- und IR-Spektroskopie. Diese Untersuchungen bestätigten, daß der Hauptbestandteil unverändertes 1 ist, kenntlich am Massenspektrum mit dem M^+ -Ion bei m/e 97. Bei der im Gaschromatogramm nachfolgenden Substanz (5–14%) lag der höchste und zugleich stärkste Peak bei m/e 93, das dem Molekülion des gesuchten *N*-Methyl-2,1-borazarens (2) entspricht. Die hohe Intensität des Signals deutet auf eine gewisse thermische Stabilität des Ringsystems in sehr verdünnter Gasphase.



Als weitere Bestätigung der gelungenen Dehydrierung kann das IR-Spektrum der flüchtigen Reaktionsprodukte angeführt werden. In diesem konnten neben den Linien des Ausgangsproduktes zahlreiche neue Linien beobachtet werden. Die aufschlußreichsten sind 1614 m, 3037 ss und 3079 ss. Die erstere liegt im Bereich der olefinischen Doppelbindungen, aber im Vergleich zu normalen Olefinen deutlich niedriger, wie es für konjugierte bzw. aromatische Doppelbindungssysteme zu erwarten ist. Auch die beiden neu auftretenden Linien im CH-Bereich entsprechen den Frequenzwerten von olefinischen und aromatischen CH-Schwingungen. Diese Befunde dürfen als Argument dafür angesehen werden, daß sich bei den durchgeführten Versuchen das Borazaren gebildet hat.

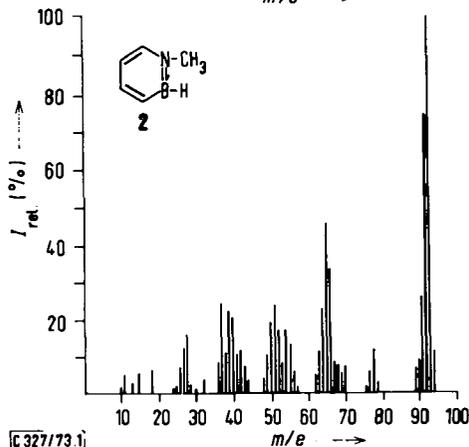
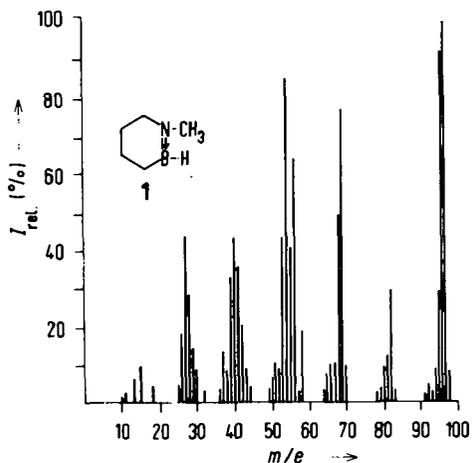
Alle bei den Dehydrierungsreaktionen und bei den Kondensationsversuchen auftretenden Rückstände zeigten ähnliche IR-Spektren, in denen weder die Frequenzen von BH-Schwin-

gungen noch von C=C-Doppelbindungen nachweisbar waren. Das Fehlen dieser Linien spricht für Hydroborierungsreaktionen und zusätzliche Polymerisationen des gebildeten Borazarens. Das für ein polymeres Borazaren zu erwartende Verhältnis C:H = 5:8 wird meistens nicht gefunden. Es schwankt zwischen 5:9 und 5:10 und spricht für eine nur teilweise Dehydrierung, ebenso wie die Menge des entwickelten Wasserstoffs.

Die Versuchsergebnisse lassen sich grob durch vorstehendes Schema darstellen, wobei die Hydroborierungsreaktion von **2** mit dem im Überschuß vorhandenen **1** zu **3** die bevorzugte Polymerisationsreaktion darstellen dürfte.

Spektroskopischer Teil

Die drei Komponenten des Gaschromatogramms wurden getrennt massenspektroskopisch untersucht. Die in geringer Menge auftretende erste Komponente ergab eine Mol.-Masse von 56, entsprechend Buten. Die Massenspektren der beiden anderen Komponenten sind in der Abb. wiedergegeben. Die Hauptkomponente wird durch



Massenspektren von *N*-Methyl-tetrahydro-2,1-borazaren und *N*-Methyl-2,1-borazaren

ihr Molekülion 97 als 1 bestätigt. Im Spektrum der letzten Komponente liegt das weit-aus stärkste Signal bei 93, entsprechend dem Molekülion von 2. Das Auftreten der Molekülionen als stärkste Signale weist auf cyclische Verbindungen hin. Die geringe Häufigkeit der Bruchstücke ist bei 2 besonders auffällig. Bis auf *m/e* 92 und 65 treten hier alle Fragmente mit einer relativen Häufigkeit kleiner als 25% auf. Darin kann die Bestätigung für das Vorliegen eines cyclisch konjugierten Systems gesehen werden, die besonders stabile Molekülionen bilden. *m/e* 98 bei 1 und 94 bei 2 sind auf das Isotop ^{13}C zurückzuführen. Die relative Häufigkeit des $\text{M}^+ + 1$ -Signals beträgt $8 \pm 1\%$, unter Berücksichtigung des Nulleffekts 5,7%, entsprechend ~ 5 C-Atomen in beiden Molekülen. Die zweithäufigsten Signale liegen in beiden Spektren bei $\text{M}^+ - 1$. Sie sind mit der leichten Abspaltung eines H-Atoms zu erklären, entweder des *B*-H-Atoms, oder bei 2 durch die Bildung eines sehr stabilen tropylium-analogen Kations, ähnlich dem Abbau substituierter Aromaten. Schließlich liefert auch ^{10}B einen Beitrag zu diesem Signal.

Tab. 1. Massenunterschiede der häufigsten Fragmente in den Massenspektren

| $\text{C}_4\text{H}_8\text{BHNCH}_3$ (1) | | | | | | $\text{C}_4\text{H}_4\text{BHNCH}_3$ (2) | | | | | |
|--|---------------|-------------------|------------------------------|-------------------|-------------------------------------|--|----------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------|----|
| 97 | | | | | | 93 | | | | | |
| 82 | 15 | 28 | | | | 78 | 15 | 28 | | | |
| 69 | 13 | 28 | 43 | 57 | 70 | 65 | 13 | 27 | 42 | 56 | |
| 54 | 15 | 28 | 42 | 55 | | 51 | 14 | 28 | 41 | 50 | 65 |
| 40 | 14 | 29 | 42 | | | 37 | 14 | 28 | 37 | | |
| 27 | 13 | 27 | | | | 37 | 14 | 23 | | | |
| | | | | | | 28 | 9 | | | | |
| Mittel | 14 | 28 | 42.3 | 56 | 70 | 13 | 26.5 | 40 | 53 | 65 | |
| | CH_2 | $(\text{CH}_2)_2$ | $(\text{CH}_2)_3$ + 0.3 H | $(\text{CH}_2)_4$ | $(\text{CH}_2)_4\text{BH}$ + 2 H | CH | $(\text{CH})_2$ + 0.5 H | $(\text{CH})_3$ + H | $(\text{CH})_4$ + H | $(\text{CH})_4\text{BH}$ + H | |

Ein Vergleich der stärksten Signale der verschiedenen Signalgruppen in beiden Spektren (Tab. 1) zeigt, daß bei den Bruchstücken höchster Masse die Differenz wie bei den Molekülionen noch vier beträgt. Dies bedeutet die Abspaltung der gleichen Bruchstücke: für 15 CH_3 , für 28 NCH_2 bzw. $\text{HCN} + \text{H}$ bzw. $\text{BNH}_2 + \text{H}$. CH_3 ist naheliegend als der einzige Substituent am Ring, HCN ist typisch für N-haltige Heterocyclen, $^{11}\text{BNH}_2$ wurde von *Dougherty*⁵⁾ beim Zerfall von hetero-aromatischen Borverbindungen nachgewiesen. Aber auch bei den nächst niederen Bruchstücken beträgt der Massenunterschied immer noch drei, was für die weitere Abspaltung ähnlicher Produkte spricht, wie z. B. 42 bzw. 43 BNH_2CH_3 bzw. $+ \text{H}$. Einen deutlichen Unterschied zwischen beiden Spektren ergibt die Mittelbildung der verschiedenen Massendifferenzen (Tab. 1). Bei 1 entsprechen sie ziemlich genau $(\text{CH}_2)_n$ mit $n = 1, 2, 3, 4$, bei 2 $(\text{CH})_n + (0 - 1 \text{ H})$, ebenfalls mit $n = 1, 2, 3, 4$, entsprechend den verschiedenen Ringbausteinen.

Im IR-Spektrum der flüchtigen Reaktionsprodukte treten neben den Banden von 1, die an anderer Stelle beschrieben werden sollen, folgende neue Banden auf, die ein-

⁵⁾ R. C. *Dougherty*, *Tetrahedron* **24**, 6755 (1968).

deutig nicht der Ausgangsverbindung angehören und die wiederholt beobachtet wurden: 601 m, 738 m, 802 s, 875 m, 1314 s, 1378 m, 1614 m, 2518 m, 2538 m, 3037 ss, 3079 ss.

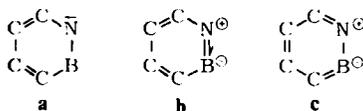
Die beiden νCH liegen in der Gegend von olefinischen bzw. aromatischen CH -Schwingungen. Der ungesättigte Charakter von **2** wird weiterhin durch die $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei 1614 cm^{-1} bestätigt, die allerdings stark erniedrigt ist, was für Konjugation in einem Ringsystem spricht. Interessant ist die Erhöhung der νBH -Banden gegenüber dem Ausgangsmaterial, die für eine Vinylboranstruktur $-\text{C}=\text{C}-\text{B}-\text{H}$ spricht. Auffallend und charakteristisch sind auch die starken Banden im Bereich von 600 bis 800 cm^{-1} , die im Gebiet der γCH -Deformationen von aromatischen Ringen liegen.

Die Ergebnisse beider spektroskopischer Methoden decken sich mit den für das *N*-Methyl-2,1-borazaren zu erwartenden Werten.

Diskussion der Ergebnisse

Das gebildete *N*-Methylborazaren erwies sich als eine sehr reaktionsfreudige Substanz in Übereinstimmung mit *Davies*, *Dewar* und *Rona*²⁾, so daß es in kondensiertem Zustand bei Raumtemperatur nur kurze Zeit haltbar ist. Wahrscheinlich handelt es sich um zwischenmolekulare Hydroborierungsreaktionen, die zeigen, daß die Doppelbindungen des Borazarens mehr olefinischen und kaum aromatischen Charakter besitzen. Daneben kommen auch Polymerisationen der Doppelbindungen in Frage.

Für das Borazaren müssen neben zahlreichen möglichen Grenzstrukturen mit starken Ladungsverschiebungen in Anlehnung an Benzol und Borazol vor allem folgende drei diskutiert werden:



Bei **a** tritt keine Ladungsverschiebung auf, aber der große Elektronegativitätsunterschied von Stickstoff und Bor hat polare Effekte zur Folge, die sich auf die benachbarten C-Atome auswirken und zu einem polarisierten Butadien führen. **b** kennt man von allen Borazenen, in denen Abstände und Kraftkonstanten bestimmt wurden, die durch einen erheblichen Anteil an **b** erklärt werden⁶⁾. In Benzol und Borazol sind **b** und **c** identisch, während sie sich im Borazaren weitgehend unterscheiden. Im Gegensatz zu der $\text{B}=\text{N}$ -Doppelbindung von **b** ist uns bis heute kein Beispiel einer in **c** formulierten $\text{B}=\text{C}$ -Doppelbindung bekannt, in Übereinstimmung mit ihrer niedrigen Elektronegativitätssumme⁷⁾. Daraus läßt sich ableiten, daß nur **a** und **b** wesentlich zur Struktur beitragen. Daraus resultiert aber eine geringere Stabilität des Borazarens gegenüber Borazol und noch mehr gegenüber Benzol. Borazaren steht demnach nicht zwischen Borazol und Benzol. Auch MO-Berechnungen kamen für das unsubstituierte Borazaren zu demselben Ergebnis⁸⁾.

⁶⁾ J. Goubeau, *Advan. Chem.*, Ser. **42**, 87 (1964); *Angew. Chem.* **78**, 565 (1966); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **5**, 567 (1966).

⁷⁾ J. Goubeau, *Angew. Chem.* **69**, 77 (1957).

⁸⁾ R. Hoffmann, *Advan. Chem.*, Ser. **42**, 78 (1964).

Die Beschreibung des *N*-Methyl-2,1-borazarens als polarisiertes Butadienderivat wird dem experimentellen Befund gerecht. Diese Polarisierung steht im Einklang mit der berechneten Ladungsverteilung⁸⁾. Eine solche Molekel besitzt zahlreiche Reaktionsmöglichkeiten wie z.B. Hydroborierungen, dipolare Additionen, Polymerisationen und ist deshalb wahrscheinlich nur im Gaszustand und in verdünntem Zustande stabil. Eine gewisse Erniedrigung der Reaktionsfähigkeit ist für *B*-Alkyl-Derivate zu erwarten, weil damit die Hydroborierung entfällt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Außerdem schulden wir Herrn Dr. Scholl von der *Robert Bosch GmbH* Dank für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Dehydrierung von N-Methyl-tetrahydro-2,1-borazären (1): Um die günstigsten Bedingungen für die Dehydrierung zu finden, wurden Proben von 10 mmol **1** in ein Bombenrohr von 70 cm Länge zum Katalysator eingebracht, der vorher mehrere h bei 300°C ausgeheizt worden war. Am Ende des Versuches wurde das Rohr mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt, am Hochvak. geöffnet und der H₂-Druck am Manometer gemessen. Nach Abpumpen des Wasserstoffs wurden die flüchtigen Reaktionsprodukte in einer IR-Gaszelle spektroskopisch auf neue Banden untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Vorversuche zur Dehydrierung von **1**

| Bedingungen | Variable | Ergebnisse | | | | | | | | |
|--|---------------------------------|------------|-----|------|------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|
| 1 g Pt/C, <i>t</i> = 18 h | <i>T</i> (°C) | 160 | 200 | 250 | 280 | 300 | 320 | 350 | 400 | 450 |
| | <i>p</i> H ₂ (mm Hg) | 0 | 0 | 3 | 8 | 15 | 18 | 35 | 34 | 28 |
| <i>T</i> = 360°C, <i>t</i> = 18 h | Katalysator | Pd-Mohr | | Pt/C | Pd/C | Pt/Al ₂ O ₃ | Pd/Al ₂ O ₃ | | | |
| | <i>p</i> H ₂ (mm Hg) | 21 | | 36 | 37 | 43 | 44 | | | |
| Pd/Al ₂ O ₃ , <i>T</i> = 360°C, <i>t</i> = 18 h | g Katalysator | 0,5 | 1 | 2 | | | | | | |
| | <i>p</i> H ₂ (mm Hg) | 44 | 45 | 44 | | | | | | |
| Pd/Al ₂ O ₃ , <i>T</i> = 360°C | <i>t</i> (h) | 14 | 18 | 24 | 36 | 48 | | | | |
| | <i>p</i> H ₂ (mm Hg) | 39 | 44 | 47 | 51 | 53 | | | | |

Ab 280°C erscheint im IR-Spektrum eine neue Bande bei ungefähr 1620 cm⁻¹, deren Intensität bei 350°C am höchsten ist und bei weiterem Temperaturanstieg wieder etwas absinkt. Die Wasserstoffausbeute steigt bei längeren Kontaktzeiten (36, 48 h) noch etwas an, der Gehalt an flüchtigen Reaktionsprodukten wird jedoch geringer. Auf Grund dieser Ergebnisse wurden die endgültigen Versuche mit 10proz. Pd/Al₂O₃ bei 350°C und einer Verweilzeit von 24 h durchgeführt.

Verschiedene Versuche ergaben eine ungefähr 35proz. Ausbeute an H₂. 70% der eingesetzten Substanz konnten als flüchtige Produkte abkondensiert werden, 30% blieben als ein schwerflüchtiges, harziges Produkt zurück. Trotz Variation der Versuchsbedingungen konnte durch fraktionierte Kondensation der flüchtigen Produkte keine wirksame Trennung erzielt werden. Auch präparative Gaschromatographie führte zu keinem Erfolg. In den Kühlfallen der Fraktionssammler konnten nur dunkle Harze neben dem Ausgangsmaterial isoliert werden.

Die gaschromatographischen Untersuchungen, die Aufnahmen der Massen- und IR-Spektren wurden mit handelsüblichen Geräten durchgeführt.

Um den gebildeten Wasserstoff abzufangen und damit eine weitergehende Umsetzung zu erzielen, wurde bei einer Dehydrierung ein Äquivalent 1-Hexen zugesetzt. Es wurden nur 65% Hexan isoliert, da ein Teil des Hexens unter Hydroborierung mit **1** zu *B*-Hexyl-*N*-methyl-tetrahydro-2,1-borazaren sich umgesetzt hatte, das auch isoliert werden konnte⁴⁾. Daneben hatte sich noch in geringer Menge ein leicht polymerisierendes Produkt gebildet, das eine IR-Bande bei 1620 cm^{-1} besaß. Wahrscheinlich handelt es sich um das Dehydrierungsprodukt des *B*-Hexyl-*N*-methyl-tetrahydro-2,1-borazarens. Dies deutet aber an, daß Folgereaktionen von Borazarenen nicht nur mit Hydroborierungen zu erklären sind, sondern auch Polymerisationen des Doppelbindungssystems eine Rolle spielen, in Übereinstimmung mit den Befunden von *Dewar*²⁾.

[327/73]