

Beiträge zur Chemie des Bors, XCIV<sup>1)</sup>

## Zur Darstellung organylsubstituierter Hexahydrotetrazadiborine

Dieter Nölle, Heinrich Nöth\* und Wolfgang Winterstein

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

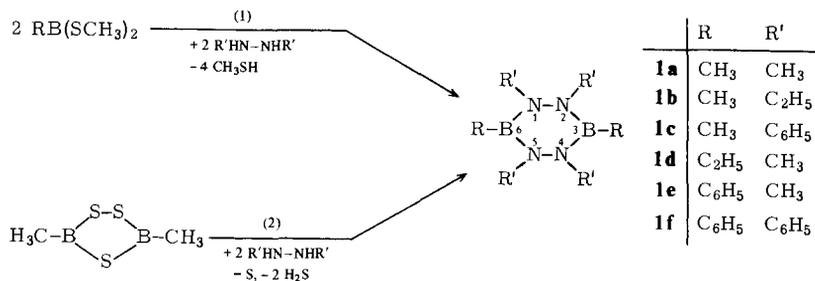
Eingegangen am 3. November 1977

### Contributions to the Chemistry of Boron, XCIV<sup>1)</sup>

#### Preparation of Organylsubstituted Hexahydrotetrazadiborines

The reactions of diorganylhydrazines  $R'NH-NHR'$  with either  $RB(SCH_3)_2$  or  $(CH_3)_2B_2S_3$  yield the title compounds.

Wir haben vor kurzem gezeigt, daß die erstmals von *Mikhailov* und *Kozminskaya*<sup>2)</sup> angegebene Methode zur Darstellung des Hexahydrotetrazadiborins  $C_6H_5B(NHNNH)_2BC_6H_5$  aus  $C_6H_5B(SC_4H_9)_2$  und  $N_2H_4$  allgemeiner anwendbar ist und im System  $CH_3B(SCH_3)_2/CH_3HN-NHCH_3$  über eine Reihe charakterisierter Zwischenstufen zum Hexamethyl-hexahydrotetrazadiborin **1a** nach (1) führt<sup>3)</sup>. Die Beispiele **1b–1f** belegen nun die Anwendungsbreite für perorganylsubstituierte Derivate. Diese Methode ist der Transaminierung von  $RB(NR'_2)_2$  mit Hydrazinen<sup>4)</sup> eindeutig überlegen, da raschere Umsetzung auch unter schonenden Bedingungen erfolgt.



Bei Mercaptoboran-Überschuß sind bei  $CH_3B(SCH_3)_2$  und  $C_2H_5NH-NHC_2H_5$  sowie bei der 1:1-Umsetzung von  $CH_3B(SCH_3)_2$  mit  $C_2H_5NH-NHC_2H_5$  Zwischenprodukte<sup>3)</sup> NMR-spektroskopisch nachweisbar. Bei Umsetzungen von  $C_6H_5B(SCH_3)_2$  mit *N,N'*-Diorganylhydrazinen entzogen sich diese dem sicheren Nachweis. Dementsprechend unterbleibt auch die Ringöffnung von **1e** und **1f** mit  $C_6H_5B(SCH_3)_2$ . Somit wird die Gleichgewichtslage und die Reaktions-

<sup>1)</sup> XCIII. Mittel.: H. O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem., im Druck.

<sup>2)</sup> B. M. Mikhailov und T. K. Kozminskaya, Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1965**, 439 [Chem. Abstr. **63**, 623 b (1965)].

<sup>3)</sup> D. Nölle und H. Nöth, Chem. Ber. **111**, 469 (1978).

<sup>4)</sup> H. Nöth und W. Regnet, Chem. Ber. **102**, 167 (1969).

geschwindigkeit stark vom *B*-Substituenten beeinflusst. Es liegt nahe, hierfür den induktiven Einfluß der Phenylgruppe verantwortlich zu machen.

Ebenfalls in sehr guten Ausbeuten fallen die Hexahydrotetrazadiborine **1a** und **1b** nach (2) an. Bereits früher wurde nachgewiesen, daß dabei u. a. die Stufe von 1,2,4,3,5-Diazthiadiborolidinen durchlaufen wird<sup>5, 6)</sup>.

Die Tabelle enthält die ermittelten NMR-Daten der Vertreter **1a**–**f**. Sie zeigen, daß die <sup>11</sup>B-NMR-Signale in einem sehr engen Bereich liegen, der auch charakteristisch für Bis(amino)-organylborane RB(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ist, Verbindungen, die dasselbe Strukturelement CBN<sub>2</sub> wie die Tetrazadiborine enthalten, ein weiterer Hinweis, daß man letztere strukturell als cyclisch N–N-verknüpfte Bis(amino)borane auffassen kann<sup>7)</sup>.

Tab. <sup>11</sup>B- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Hexahydrotetrazadiborine **1a**–**f** (positives Vorzeichen: Signal bei niedrigerem Feld als der Standard BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bzw. TMS, Multiplizität und Intensitätsangaben in Klammern)

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^1\text{H}$	RB	$\delta^1\text{H}$	R'N	Lösungsmittel
<b>1a</b>	32.2	0.1	(s, 1)	2.72	(2)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>1b</b>	33.6	0.13	(s, 3.0)	2.98	(q, 3.95)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
				0.94	(t, 6.0)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>1c</b>	36.1 <sup>a)</sup>	0.39	(s, 3)	7.2	(m, 10)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>1d</b>	33.0	0.83	(m, 5.0)	2.72	(s, 5.97)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>1e</b>	32.4	7.39	(m, 5)	2.82	(s, 6)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
<b>1f</b>	30.0	–	–	–	–	O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>

<sup>a)</sup> Breites Signal.

Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft*.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß ausgeführt. Die Darstellung von **1a** ist in Lit.<sup>3)</sup> beschrieben.

*1,2,4,5-Tetraethyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-3,6-dimethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (1b)*: 2.5 g CH<sub>3</sub>B(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (21 mmol) wurden in 5 ml Ether bei –60°C mit 1.83 g *N,N'*-Diethylhydrazin (21 mmol) in 6 ml Ether unter Rühren versetzt. Nach Auftauen auf 0°C ging der gebildete Niederschlag in Lösung. Durch Erwärmen zum Rückfluß verjagte man CH<sub>3</sub>SH und nach 4 h i. Vak. auch den Ether. Die Destillation brachte 2.8 g (63%) **1b** vom Sdp. 45°C/1 Torr.

Bei einer 2:1-Umsetzung beobachtete man im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum neben dem Signal für CH<sub>3</sub>B(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei 66.6 ppm zwei weitere bei 45.7 und 33.6 ppm im Verhältnis 2:1, ein Beleg<sup>3)</sup> für die Bildung von CH<sub>3</sub>B[NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>–NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>–B(SCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (224.0) Ber. C 53.63 H 11.70 B 9.65 N 25.02  
Gef. C 53.14 H 11.55 B 9.23 N 24.53

<sup>5)</sup> W. Siebert und F. Riegel, zitiert in Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungs-  
werk zur 8. Auflage, Bd. 19, S. 42/43, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1975.

<sup>6)</sup> D. Nölle, Dissertation, Univ. München 1975.

<sup>7)</sup> J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 476 (1974);  
J. C. Huffman, H. Fußstetter und H. Nöth, ebenda **31**, 289 (1976).

Molmasse (massenspekt. für M <sup>+</sup> bei 15 eV):	MZ	222	223	224	225	226
	Ber.	5.63	46.8	100.0	10.9	0.54
	Gef.	6.7	48.0	100.0	12.0	0.7

*1,2,3,4,5,6-Hexahydro-3,6-dimethyl-1,2,4,5-tetraphenyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (1c)*: In 50 ml Benzol wurden 2.59 g (14.1 mmol) *N,N'*-Diphenylhydrazin mit 1.69 g (14.1 mmol) CH<sub>3</sub>B(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei Raumtemp. 2 h unter Rühren umgesetzt; freies CH<sub>3</sub>SH entfernte man rasch i. Vak. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ergab Signale bei δ<sup>1</sup>H = 1.83 und 0.63 (1 : 1) und ein verbreitertes Signal des Benzol-Standards; δ<sup>11</sup>B = 48.4. Diese Daten sprechen für die Bildung von CH<sub>3</sub>B(SCH<sub>3</sub>)–NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Mehrtägiges Erhitzen unter Rückfluß lieferte kein CH<sub>3</sub>SH. Nach Verjagen des Benzols i. Hochvak. wurde der Rückstand einer Kurzwegdestillation unterworfen, wobei die Badtemp. auf 170°C gesteigert wurde. Außer CH<sub>3</sub>SH entstand dabei kein flüchtiges Produkt. Der Rückstand kristallisierte beim Abkühlen und lieferte aus Ether/Pentan 1.12 g (38%) **1c** vom Schmp. 168–170°C. **1c** löst sich sehr gut in Benzol und mäßig gut in Pentan.

C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (416.1)	Ber.	C 75.04	H 6.30	N 13.46
	Gef.	C 72.3	H 6.18	N 13.61

Molmasse 416 (<sup>11</sup>B, massenspektrometr.)

*3,6-Diethyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (1d)*: Wie vorstehend brachte man 3.05 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>B(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit 1.38 g (CH<sub>3</sub>NH–NHCH<sub>3</sub> (je 23 mmol) zur Reaktion. Der Vorlauf enthielt neben ≈ 70% **1d** auf Grund der <sup>1</sup>H-NMR- und MS-Analyse noch 3,5-Diethyl-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (MZ = 187), 3-Ethyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,2,5-trimethyl-1,2,4,5,3-tetrazaborin (MZ = 156) und 3-Ethyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,2,4,5-tetramethyl-1,2,4,5,3-tetrazaborin (MZ = 170). Beim Sdp. 30°C/1 Torr gingen 3.7 g (82%) **1d** über.

C <sub>8</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (195.9)	Ber.	C 49.05	H 11.32	B 11.04	N 28.60
	Gef.	C 48.87	H 11.34	B 10.68	N 27.95

Molmasse (massenspekt. für M <sup>+</sup> bei 15 eV):	MZ	194	195	196	197	198
	Ber.	5.69	47.2	100.0	8.77	0.34
	Gef.	5.6	47.3	100.0	8.9	0.35

*1,2,3,4,5,6-Hexahydro-1,2,4,5-tetramethyl-3,6-diphenyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (1e)*: Wie bei **1b** setzte man 5.0 ml C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit 2.14 ml CH<sub>3</sub>NH–NHCH<sub>3</sub> (je 25 mmol) um. Aus Ether kristallisierten 3.5 g (82%) **1e** in Stäbchen vom Schmp. 106°C (Lit. 110°C<sup>4)</sup>).

*1,2,3,4,5,6-Hexaphenyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin (1f)*: Unter Kühlen versetzte man unter Rühren 2.64 g (22 mmol) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 20 ml Benzol mit 2.04 g *N,N'*-Diphenylhydrazin (11 mmol). Zunächst wurde CH<sub>3</sub>SH bei Raumtemp., dann unter Rückfluß vertrieben. Das NMR-Spektrum der Lösung zeigte danach nur C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und **1f**. Die Konzentration eines eventuell vorhandenen Bis(borylhydrazino)borans lag sicher unter 1 Mol-%. Beim Abkühlen der Lösung schieden sich 2.3 g (85%) **1f** vom Schmp. 210°C (Lit. 208–214°C<sup>4)</sup>) ab.

[379/77]