

Beiträge zur Chemie des Bors, 145¹⁾

Synthese und Charakterisierung von Tris(dihalogenboryl)aminen

Rainer Lang, Heinrich Nöth*, Peter Otto und Wolfgang Storch*

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

Eingegangen am 23. Dezember 1983

Tris(dichlorboryl)amin (**1**) entsteht bei der Stannazanspaltung von $N(\text{SnMe}_3)_3$ mit einem großen BCl_3 -Überschuß. Transhalogenierung von **1** mit BBr_3 liefert unter Cl/Br -Austausch $N(\text{BBR}_2)_3$ (**7**), während es von Antimontrifluorid in $N(\text{BF}_2)_3$ (**8**) übergeführt wird, das nur bis $\approx 100^\circ\text{C}$ stabil ist. Kernresonanzspektroskopische Daten und die massenspektrometrische Fragmentierung werden diskutiert. Erstere legen eine planare Molekülgeometrie für $N(\text{BF}_2)_3$ (**8**) nahe, letztere deuten auf eine relativ hohe Stabilität der Iminoborane $\text{X}_2\text{B}-\text{N}=\text{BX}$ in der Gasphase hin.

Contributions to the Chemistry of Boron, 145¹⁾

Synthesis and Characterisation of Tris(dihaloboryl)amines

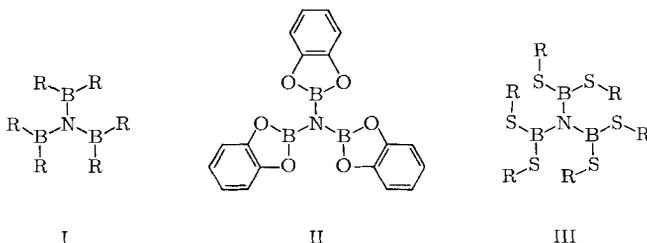
Tris(dichloroboryl)amine (**1**) results from stannazane cleavage of $N(\text{SnMe}_3)_3$ with a large excess of BCl_3 . Transhalogenation of **1** with BBr_3 leads to $N(\text{BBR}_2)_3$ (**7**) by Cl/Br exchange while antimony trifluoride provides access to $N(\text{BF}_2)_3$ (**8**) which is stable up to $\approx 100^\circ\text{C}$. NMR data and mass spectral fragmentation are discussed. The former suggests a planar geometry for $N(\text{BF}_2)_3$ (**8**) while the latter indicates a high stability of the iminoborane $\text{X}_2\text{B}-\text{N}=\text{BX}$ in the gas phase.

Die Ammonolyse von Borhalogeniden führt letztlich zu Bornitrid²⁾. Es ist einsichtig, daß der Weg vom einkernigen BCl_3 zum schichtpolymeren BN über zahlreiche Zwischenstufen mit cyclischen Strukturen führen muß. Unter Einbeziehung von Ergebnissen zur Aminolyse von Borhalogeniden besteht der Primärschritt der Umsetzung von BCl_3 mit NH_3 in einer Addition, gefolgt von einer HCl -Eliminierung, d. h. die Ammonolyse sollte zu Aminoboranen $\text{Cl}_{3-n}\text{B}(\text{NH}_2)_n$ führen, die bisher aber nicht eindeutig charakterisiert werden konnten. Der Grund dafür ist in ihrer hohen Kondensationsneigung zu sehen. Die Kondensation folgt wahrscheinlich ebenfalls dem Additions-Eliminierungs-Schema. Sie wird durch Ersatz der Wasserstoffatome in $\text{Cl}_{3-n}\text{B}(\text{NH}_2)_n$ durch Organylgruppen unterdrückt; daher sind Verbindungen vom Typ $\text{Hal}_{3-n}\text{B}(\text{NR}_2)_n$ ($n = 1, 2, 3$) leicht zugänglich.

Ammonolysen von Borhalogeniden sollten bei Borhalogenidüberschuß über die Diborylamine $(\text{Hal}_2\text{B})_2\text{NH}$ zu den Tris(dihalogenboryl)aminen, $(\text{Hal}_2\text{B})_3\text{N}$, führen. Beide Verbindungstypen wurden auf diesem Weg bisher nicht erhalten, zumal Triborylamine mit zu den am schwersten zugänglichen, einfachen Bor-Stickstoff-Verbindungen zählen. Sie wurden daher erst relativ spät entdeckt^{3,4)}; deshalb ist auch ihre Chemie noch weitgehend unbekannt. Obwohl sie bisher nur nach zwei Methoden dargestellt werden können, sind sie weitaus inerte als vergleichbare Diborylamine. So kann bei-

spielsweise $N[B(CH_3)_2]_3$ ⁵⁾ bei Normaldruck unzersetzt destilliert werden, während sich $HN[B(CH_3)_2]_2$ unter diesen Bedingungen unter Abspaltung von $B(CH_3)_3$ zersetzt⁶⁾. Die höhere Stabilität der Triborylamine ist kinetisch bedingt, denn sie sind elektronisch weniger stabilisiert als Diborylamine, da das freie Elektronenpaar am Stickstoff-Atom von drei Bor-Atomen in $BN-\pi$ -Bindungen beansprucht wird, in Diborylaminen hingegen nur von zwei, d. h. die BN -Bindungsordnung sollte in Diborylaminen größer als in Triborylaminen sein.

Bisher kennt man drei Klassen von Triborylaminen: Tris(diorganylboryl)amine (I)³⁾, Tris(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)amin (II)⁴⁾ sowie mehrere Vertreter von Tris[bis(organylthio)boryl]aminen (III)^{7,8)}.



Es fehlte offenbar auch nicht an Versuchen, Tris(dihalogenboryl)amine darzustellen. Über ihre mögliche Existenz gibt es kontroverse Meinungen. So werden etwa $N(BCl_2)_3$ bzw. $N(BF_2)_3$ als instabile Zwischenstufen bei der Umsetzung von NH_3 mit BCl_3 ⁹⁾ bzw. Li_3N mit BF_3 ¹⁰⁾ angesehen, die rasch in die thermodynamisch bevorzugten Verbindungen $BHal_3$ und $(BN)_\infty$ zerfallen⁴⁾. Andererseits wurde angenommen, daß $N(BF_2)_3$ stabil sei. Es soll D_{3h} -Symmetrie besitzen und sowohl über starke $BN-\pi$ - als auch $BF-\pi$ -Bindungen verfügen¹¹⁾.

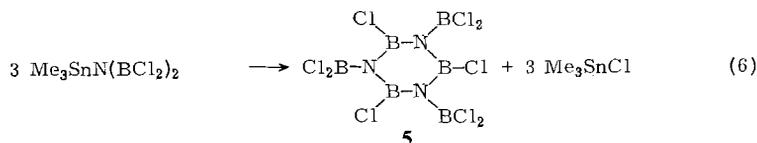
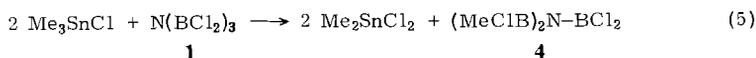
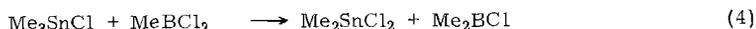
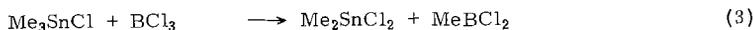
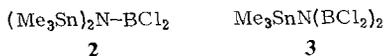
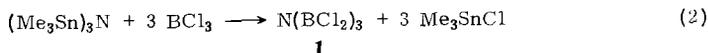
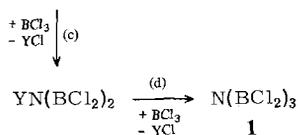
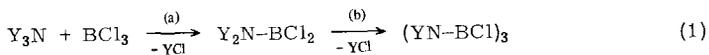
$N(BCl_2)_3$ hingegen kann aus sterischen Gründen nicht mehr völlig planar sein¹²⁾. Wir haben 1979 kurz über die Darstellung von Tris(dichlorboryl)amin (1) berichtet¹³⁾ und beschreiben in der vorliegenden Arbeit die Verbindungen 1, $N(BBr_2)_3$ (7) und $N(BF_2)_3$ (8).

Darstellung

Tris(dichlorboryl)amin (1)

Das bei der Synthese von Tris(dihalogenboryl)aminen zu lösende Problem war, Kondensationsreaktionen nach (1b) zu unterdrücken, damit die Substitution am Stickstoff unter dreimaliger Borylierung nach (1c), (1d) zum Zuge kommen kann.

Als geeignetes Ammoniak-Derivat erwies sich hier das Tris(trimethylstannyl)amin, während Tris(trimethylsilyl)amin, Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und andere Aminierungsreagenzien versagten. Die Umsetzung nach (2) zu 1 erfordert eine exakte Einhaltung der Reaktionsbedingungen, und selbst unter optimierten Verhältnissen lassen sich Nebenreaktionen nicht völlig vermeiden. Einer der Gründe hierfür ist, daß 1 vermutlich über die Zwischenstufen 2 und 3 entsteht, die sehr rasch durchlaufen werden müssen. Ferner methylieren $(Me_3Sn)_3N$ und entstehendes Me_3SnCl sowie mutmaßlich auch 2, 3 das eingesetzte BCl_3 und gebildetes 1. Dies führt daher leicht zu einem Produktgemisch, aus dem kein reines 1 mehr abtrennbar ist. Nach Abb. 1 sind ¹¹B-NMR-spektro-



skopisch z. B. außer **1** vier weitere Reaktionsprodukte nachweisbar: Dimethylborchlorid und Methylbordichlorid als Methylierungsprodukte von BCl_3 , ferner Bis(chloromethylboryl)(dichlorboryl)amin (**4**) und ein B, B', B'' -Trichlor- N, N', N'' -tris(dichlorboryl)borazin (**5**)¹⁴. Die Bildung dieser Verbindungen wird durch die Gleichungen (3)–(6) beschrieben.

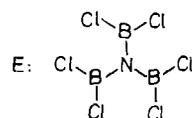
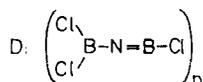
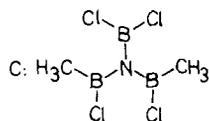
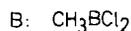
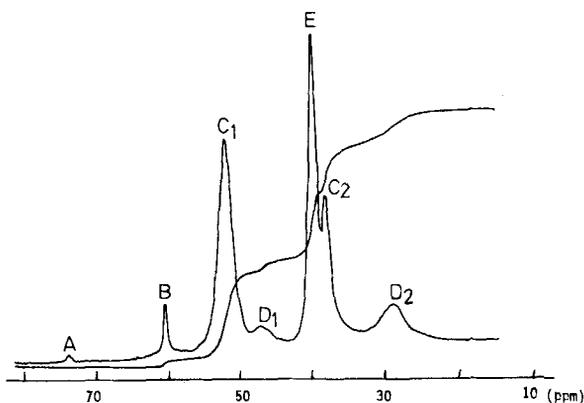
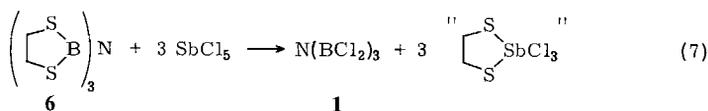


Abb. 1. ¹¹B-Kernresonanzspektrum einer Umsetzung nach (2) in Pentan nach Erwärmen der Reaktionsmischung von $-78^\circ C$ auf Raumtemperatur

Setzt man einen sehr großen BCl_3 -Überschuß ein, dann wird die Methylierung von **1** unterdrückt, da die Trimethylzinn-Verbindungen nun wegen der Konzentrationserhöhung von BCl_3 praktisch ausschließlich dieses Halogenid methylieren. Der BCl_3 -Überschuß bewirkt auch, daß die Zwischenprodukte **2** und **3** bevorzugt nach (2) zu **1** abreagieren, d. h. daß Kondensationsreaktionen z. B. gemäß (6) in den Hintergrund treten. Wichtig ist schließlich, daß Me_3SnCl möglichst quantitativ in Me_2SnCl_2 übergeführt wird, und zwar aus zwei Gründen: 1) weil Me_2SnCl_2 im Gegensatz zu Me_3SnCl **1** nicht mehr methyliert, und 2) weil Me_2SnCl_2 weniger flüchtig und in Pentan schwerer löslich ist als Me_3SnCl . Es ist somit leichter von **1** abtrennbar.

Durch Stannanzerspaltung nach (2) läßt sich **1** unter optimierten Bedingungen als farblose, äußerst hydrolyseempfindliche klare Flüssigkeit in 40–60proz. Ausbeute gewinnen¹⁵⁾.



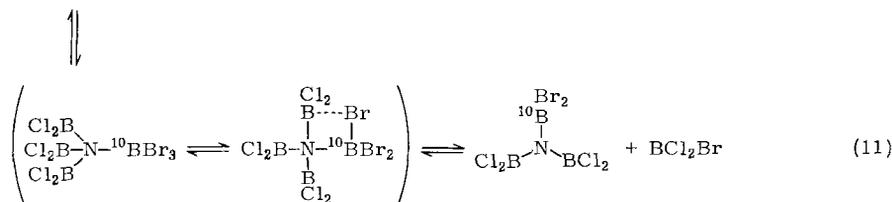
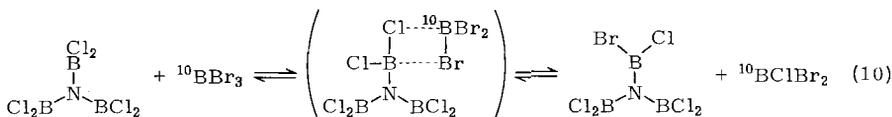
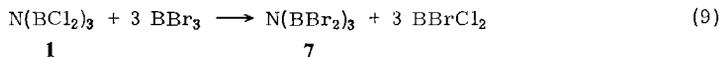
Die Bildung von **1** beobachteten wir auch bei der Umsetzung von Tris(1,3,2-dithiaborolan-2-yl)amin (**6**) mit Antimonpentachlorid gemäß (7), denn **6** sollte sich mit zahlreichen thiophilen Nichtmetall- und Metallhalogeniden unter Substituentenaustausch umsetzen. Das nach (7) gewonnene **1** zersetzte sich allerdings unter dem Einfluß geringer Mengen des schwer abtrennbaren SbCl_5 bereits bei 0°C . **1** entsteht auch bei der Umsetzung nach (8). ^{11}B -NMR-spektroskopisch beobachtet man quantitative Umsetzung bei 0°C . Aber bei der destillativen Aufarbeitung wurde kein **1** isoliert, da teilweise Rückreaktion bzw. Zersetzung von **1** stattfindet.

Tris(dibromboryl)amin (7)

In Analogie zu (8) reagiert BBr_3 mit **6** zu $\text{N}(\text{BBr}_2)_3$ (**7**); auch in diesem Fall gelang die Isolierung von **7** durch Destillation nicht. Dieses Triborylamin ist aber durch Umhalogenieren von **1** mit BBr_3 leicht darzustellen. Das entstehende Gemisch der Borbromidchloride $\text{BBr}_{3-n}\text{Cl}_n$ disproportioniert beim Erwärmen¹⁶⁾. Gleichung (9) beschreibt die Umsetzung idealisiert, da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt und die Cl-Atome in **1** schrittweise gegen Br-Atome ausgetauscht werden. Um Cl-freies **7** zu gewinnen, ist daher ein BBr_3 -Überschuß einzusetzen. Eine Wiederholung der Umhalogenierung empfiehlt sich dann, wenn in **7** massenspektroskopisch noch ClB-Gruppen nachweisbar sind.

BBr_3 kann **1** entweder an den Chlor-Atomen angreifen oder an seinem N-Atom. Im ersten Fall findet der Halogen-Austausch ohne einen Transfer des Bors statt, im zweiten Fall wird eine BN-Bindung gelöst und neu geschlossen, d. h. mit dem Halogen-Austausch ist auch ein Austausch der Bor-Atome verbunden. Unter Verwendung von ^{10}B -markiertem BBr_3 läßt sich zeigen, daß die Umsetzung gemäß (10) erfolgt. Allerdings

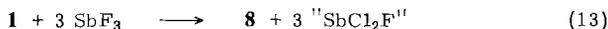
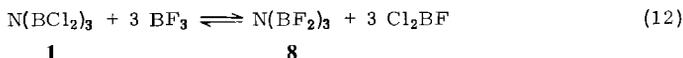
kommt es bei langen Reaktionszeiten auch zu einem Austausch der B-Atome, d. h. es findet eine Umsetzung nach (11) statt, aber sehr viel langsamer als nach (10).



$\text{N}(\text{BBr}_2)_3$ ist ebenso wie **1** eine sehr hydrolyseempfindliche, unzersetzt destillierbare Flüssigkeit, die sich in gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen löst.

Tris(difluorboryl)amin (**8**)

Während über die Umhalogenierung von **1** mit BBr_3 Tris(dibromboryl)amin zugänglich ist und mit BI_3 zumindest noch ein partieller Austausch der Cl-Atome erfolgt, läßt sich mit dem gasförmigen BF_3 das Halogenierungsgleichgewicht (12) nicht auf die Seite von $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ verschieben.



In SbF_3 fand sich ein geeignetes Fluorierungsmittel für **1**. Andere Fluorid-Überträger werden untersucht. Für die Umsetzung nach (13) ist ein großer Überschuß an frisch sublimiertem SbF_3 erforderlich. Die heterogene, exotherme Reaktion liefert **8** mit etwa 60% Ausbeute als flüchtige, bei Raumtemperatur kristalline Verbindung.

Ein Teil von **1** geht bei der Fluorierung nach (13) in BF_3 über; dies legt nahe, daß sich entweder **1** und/oder die partiell fluorierten Produkte unter dem Einfluß der Lewis-Säuren SbF_3 bzw. SbCl_3 zersetzen.

Thermische Stabilität

Während alle drei Tris(dihalogenboryl)amine sehr hydrolyseempfindlich sind und sich exotherm mit Wasser umsetzen, wobei die Hydrolyse von **1** und **7** zu NH_4^+ , X^- und $\text{B}(\text{OH})_3$ führt, unterscheiden sich die drei Verbindungen in ihrer thermischen Stabilität. Reines **1** kann ohne Zersetzung bei Normaldruck destilliert werden (Sdp. $172^\circ\text{C}/720$

Torr), und auch **7** übersteht mehrere Stunden bei 100°C. Eine in einer Ampulle aufbewahrte Probe von **1** hatte sich z. B. bei Raumtemperatur in 2 1/2 Jahren zu nicht mehr als $\approx 5\%$ zersetzt. Neben BCl_3 war vor allem $(\text{Cl}_2\text{BNBCl})_3$ (**5**) entstanden. Im Gegensatz dazu zersetzt sich $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ (**8**) in siedendem Toluol in 3 h zu ca. 20% unter Bildung von BF_3 und weiteren, noch nicht identifizierten Produkten. Die im Vergleich mit **1** und **7** deutlich größere Labilität von **8** dürfte darauf zurückzuführen sein, daß Stickstoff- und Bor-Atome in **8** sterisch weit weniger abgeschirmt sind als in **1** und **7**.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Die Ergebnisse der kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen finden sich in Tab. 1 zusammen mit NMR-Daten einiger Vergleichsverbindungen.

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten von Tris(dihalogenboryl)aminen und einigen Dihalogenborylaminen. Standards: ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 1 M NaNO_3 , CFCl_3

Verbindung		$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$	$\delta^{19}\text{F}$	Lösungsmittel
$\text{N}(\text{BF}_2)_3$	8	17.7	-317 ($^1J(\text{BN}): 20 \text{ Hz}$)	-105.6	$\text{C}_7\text{H}_8/\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{N}(\text{BCl}_2)_3$	1	40.0	-218	-	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{N}(\text{BBr}_2)_3$	7	37.1	-196	-	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{N}[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_3$	9	61.5 ⁵⁾	-185 ⁵⁾	-	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}(\text{BCl}_2)_2$	10	39.2 ¹³⁾	-242 ¹³⁾	-	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$
$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{N}(\text{BCl}_2)_2$	11	40.4 ¹³⁾	-238 ¹³⁾	-	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{BCl}_2$	12	36.0 ²⁶⁾	-	-	-
$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{BF}_2$	13	17.5 ²⁶⁾	-	-102.9 ²⁶⁾	-
$(i\text{Pr})_2\text{N}-\text{BF}_2$	14	17.2 ²⁷⁾	-295 ²⁷⁾	-119.9 ²⁷⁾	-
$(i\text{Pr})_2\text{N}-\text{BCl}_2$	15	30.3 ²⁸⁾	-237	-	-
$(i\text{Pr})_2\text{N}-\text{BBr}_2$	16	25.3 ²⁸⁾	-	-	-

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der drei perhalogenierten Triborylamine entsprechen dreifach koordiniertem Bor. Bis -50°C beobachtet man keine Aufspaltung des ^{11}B - oder des ^{19}F -NMR-Signals, d. h. die X_2B -Gruppen bleiben magnetisch äquivalent¹⁷⁾.

Ein Vergleich der ^{11}B -chemischen Verschiebungen von $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{BF}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{N}-\text{BF}_2$ zeigt, daß die Abschirmung des Bor-Kerns in diesen BF_2 -Gruppen fast unabhängig vom dritten Substituenten ist. Ferner ist er in diesen Verbindungen sehr viel besser abgeschirmt als in den entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindungen. Diese sehr gute Abschirmung sehen wir als Folge des π -Fluor-Effekts an, wie er in jüngster Zeit für N -Fluor-Verbindungen diskutiert wurde¹⁸⁾. Überträgt man die dort entwickelten Vorstellungen auf die (Difluorboryl)amine, so muß sich allerdings der ΣQ -Term der *Saika-Slichter-Pople*-Gleichung¹⁹⁾ nicht nur auf BF -Bindungen, sondern auch auf das π -System der B_3N -Gruppe beziehen. Beleg dafür ist die gute Abschirmung am N-Atom. Der π -Fluor-Effekt überspielt den σ -Fluor-Effekt, der zu einer Entschirmung des dem Fluor benachbarten Atoms führen sollte. Daß der BF -Bindung in trigonalen Bor-Verbindungen ein erheblicher π -Bindungsanteil zuzumessen ist, haben sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen aufgezeigt²⁰⁾.

Im Gegensatz zu den Fluor-Verbindungen ist das Bor im Tris(dichlorboryl)amin verglichen mit (Diisopropylamino)bordichlorid um 9.7 ppm entschirmt. In der Brom-Reihe beträgt der Abschirmungsverlust sogar 11.8 ppm. Da in einer Reihe vergleichbarer Verbindungen $\delta^{11}\text{B}$ der π -Elektronendichte am Bor-Atom proportional ist²¹⁾, kann man schließen, daß die BN- π -Bindung in $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ stärker ausgeprägt ist als in $\text{N}(\text{BBr}_2)_3$.

Berücksichtigt man die van-der-Waals-Radien von Fluor, Chlor und Brom, so zeigen Modellbetrachtungen, daß $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ D_{3h} -Symmetrie annehmen kann, während in $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ die Dichlorboryl-Gruppen gegen die B_3N -Ebene um $\approx 45^\circ$ gleichsinnig verdrehen müssen, damit die Cl-Atome im van-der-Waals-Abstand zueinander stehen. Für $\text{N}(\text{BBr}_2)_3$ ist eine Verdrehung um $\approx 70^\circ$ erforderlich, d. h. $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ und $\text{N}(\text{BBr}_2)_3$ sollten die Symmetrie der Punktgruppe D_3 besitzen.

Nach diesen Strukturvorschlägen liegen in $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ optimale Verhältnisse für BN- π -Bindungen vor. Dies sollte zu einer erheblichen Entschirmung des N-Kerns führen, da im allgemeinen ein Verlust an π -Elektronendichte am N-Atom in Aminoboranen mit einem Gewinn an π -Elektronendichte am Bor-Atom verbunden ist²²⁾. Nach dem vorgeschlagenen Strukturmodell müßte der N-Kern im $\text{N}(\text{BBr}_2)_3$ besser als in $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ abgeschirmt sein; das Gegenteil ist jedoch der Fall. Dies legt, Gültigkeit des Strukturmodells vorausgesetzt, nahe, daß $\delta^{14}\text{N}$ von $\text{N}(\text{BBr}_2)_3$ vom induktiven Effekt der stark elektro-negativen Br_2B -Gruppe bestimmt werden könnte. Einen im Vergleich mit $\text{N}(\text{BBr}_2)_3$ noch schlechter abgeschirmten N-Kern findet man aber in $\text{N}[\text{B}(\text{CH}_3)_2]_3$ ⁵⁾; die R_2B -Gruppe übt im Vergleich mit der Br_2B -Gruppe nur einen sehr schwachen -I-Effekt aus. Hinzu kommt, daß die Methylgruppe im Gegensatz zu F, Cl und Br keine π -Bindung zum Bor-Atom eingeht. Da eine starke BHal- π -Bindung in Aminoboranen üblicherweise eine schwächere BN- π -Bindung zur Folge hat, spiegelt der Abschirmungsverlust am Stickstoff in der Reihe $\text{N}(\text{BX}_2)_3$ mit $\text{X} = \text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{CH}_3$ abnehmende BX- π -Bindung wider. Da aber die Gleichgewichtskonformationen dieser vier Triborylamine sicher nicht gleich sind, muß eine eingehende Diskussion der NMR-Daten bis zur Ermittlung der Strukturparameter zurückgestellt werden.

In Aminodifluorboranen beobachtet man im ^{11}B -NMR-Spektrum häufig BF-Kopplungen²³⁾. Das ^{11}B -NMR-Signal von **8** in Toluol-Lösung ist relativ breit (≈ 130 Hz). Bei Temperaturerhöhung erkennt man bei 100°C eine Aufspaltung des Signals, die wir auf BF-Kopplungen zurückführen. Ebenso ist das ^{14}N -NMR-Signal von **8** im Vergleich mit dem von **1** und $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_3\text{N}$ (**9**) sehr breit, ebenfalls ein Hinweis darauf, daß Kopplungen vorliegen.

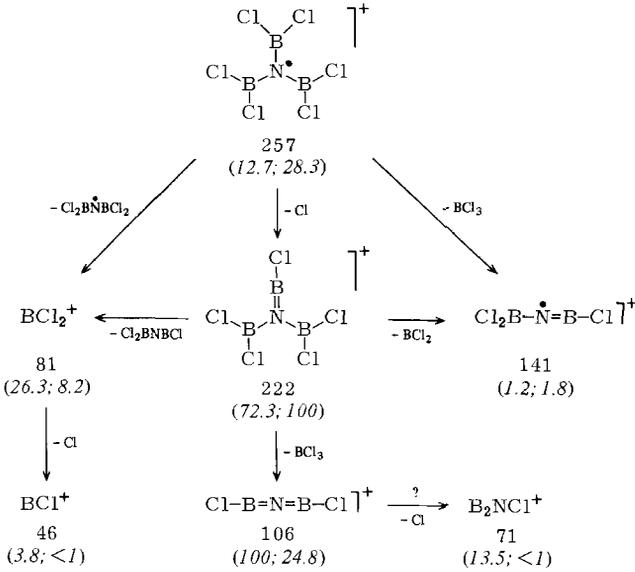
Massenspektrometrische Untersuchungen

Charakteristisch ist für die Verbindungen **1**, **7** und **8**, daß in allen drei Fällen das Molekül-Ion auftritt. Da keine metastabilen Ionen beobachtbar sind, basieren die Vorschläge zu den Fragmentierungswegen auf Erfahrungen, die beim Abbau anderer Dihalogenborane gemacht wurden. Schema 1 zeigt beispielhaft die Zerfallsschritte von **1**.

Der Hauptzerfall des $\text{N}(\text{BCl}_2)_3^+$ -Ions führt unter Verlust eines Cl-Atoms zu einem resonanzstabilisierten Kation $(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{NBCl}^+$ (Basispeak bei 15 eV). Unter BCl_3 -Verlust geht dieses in ein Bis(chlorborandiyl)iminium-Ion über (Basispeak bei 70 eV), für das wir eine lineare Struktur erwarten. Ein zweiter Zerfallsweg setzt von M^+ ein und führt unter Abspaltung des $\text{N}(\text{BCl}_2)_2$ -Radikals zum Cl_2B -Kation, das allerdings auch aus dem $(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{NBCl}^+$ -Kation entstehen kann. Dieses

zerfällt dabei unter Abgabe von [(Dichlorboryl)imino]borchlorid, $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}=\text{B}-\text{Cl}$, einem in der Gasphase stabilen Teilchen. Auf welchem Wege sich das davon abgeleitete $\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}$ -Kation bildet, das ohnehin nur in untergeordnetem Maße beobachtbar ist, bleibt offen. Der BCl_3 -Abspaltung aus M^+ dürfte hierfür die größte Wahrscheinlichkeit zukommen.

Schema 1. Fragmentierung von **1** bei 70 eV bzw. 15 eV; angegeben sind die Massenzahl (m/e für ^{11}B und ^{35}Cl) sowie die relativen Intensitäten bei 70 und 15 eV (in %)



Der Hauptzerfallsweg von $\text{N}(\text{BBR}_2)_3$ (siehe Versuchsteil) entspricht dem des Chlor-Derivats; jedoch unterscheidet sich sein massenspektrometrischer Zerfall in zwei wesentlichen Punkten von **1**: a) durch die vollständige Reihe der Ionen BBR_3^{+n} ($n = 0 - 2$), d. h. ausgehend von M^+ wird das Iminoboran $\text{Br}_2\text{B}-\text{N}=\text{BBr}$ eliminiert und BBR_3^+ gebildet, das weiter fragmentiert, und b) durch Abspaltung des BBR_2 -Radikals aus M^+ . Da BBR_2^+ auf zwei verschiedenen Wegen entstehen kann, wird verständlich, warum es im 70-eV-Spektrum zum Basispeak wird. Generell gilt, daß beim massenspektrometrischen Abbau von Bortrihalogeniden das BX_2 -Radikalkation als Basispeak auftritt²⁴.

In dieser Hinsicht gleicht die Fragmentierung von $\text{N}(\text{BF}_2)_3$ (**8**) jener von $\text{N}(\text{BBR}_2)_3$. Bei 15 eV ist bei **8** allerdings $\text{N}(\text{BF}_2)_3^+$ der Basispeak. Aus M^+ spalten sich drei Bruchstücke ab: a) das $(\text{F}_2\text{B})_2\text{N}$ -Radikal (Hauptzerfall bei 70 eV) und b) BF_3 (Hauptzerfall bei 15 eV). Dabei bildet sich das Kation des [(Difluorboryl)imino]fluorborans. Dieser Zerfallsweg ist charakteristisch für **8**, durch den es sich von den beiden anderen Triborylaminen unterscheidet. c) Schließlich wird auch eine BF -Bindung in untergeordnetem Maße gespalten. BF_3 -Eliminierung aus $(\text{F}_2\text{B})_2\text{NBF}^+$ führt zu dem relativ häufig auftretenden und langlebigen FBNBF^+ -Ion.

Die hohe Intensität des sich vom Iminoboran $\text{F}_2\text{B}-\text{N}=\text{B}-\text{F}$ ableitenden Ions könnte ebenso wie die bevorzugte Eliminierung von $\text{X}_2\text{B}-\text{N}=\text{BX}$ ein Hinweis darauf sein, daß über die Gasphasenpyrolyse von $\text{N}(\text{BX}_2)_3$ hochreaktive Moleküle vom Typ $\text{X}_2\text{B}-\text{N}=\text{BX}$ zugänglich sind.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* (u. a. für ein Stipendium an Herrn R. Lang) und der *BASF Aktiengesellschaft*. Das Multikernresonanz-

gerät stellte die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* zur Verfügung. Frau E. Schneider und Frau C. Roth gilt Dank für die engagierte und kompetente Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten, Frau D. Ewald für die Aufnahme von Massenspektren und Herrn Dr. habil. B. Wruckmeyer für Aufnahme und Diskussion von NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Versuche erfordern sorgfältigen Ausschluß von Feuchtigkeit. Sie sind daher entweder in einer Hochvakuumapparatur oder unter N_2 - bzw. Ar-Schutzgas durchzuführen. Reaktionsverläufe wurden vor allem ^{11}B -kernresonanzspektroskopisch verfolgt, desgleichen alle Schritte bei der Aufarbeitung (Bruker WP 200 Multikernresonanzspektrometer). Die Massenspektren wurden mit einem Varian CH 7-Gerät registriert. Tris(trimethylstannyl)amin erhielten wir aus Me_3SnCl und $NaNH_2$ nach einem modifizierten Verfahren²⁵.

Tris(dichlorborol)amin (1)

a) *Aus Bortrichlorid und Tris(trimethylstannyl)amin*: Zu einer auf $-78^\circ C$ gekühlten Lösung von 100 ml (1.21 mol) Bortrichlorid in 50 ml Pentan tropfte man innerhalb von 2 h unter Rühren 50.3 g (100 mmol) in 50 ml Pentan gelöstes Tris(trimethylstannyl)amin. Anschließend wurde in 2 h auf Raumtemp. erwärmt. Das Entweichen von überschüssigem BCl_3 verhinderte man durch Aufsetzen eines Trockeneiskühlers. Nach 1 d Rühren, über Nacht bei $-30^\circ C$, filtrierte man bei $-30^\circ C$ vom auskristallisierten Me_2SnCl_2 ab (47.7 g, 72%). Das Filtrat wurde dann bei Raumtemp. 1 d gerührt, danach vom erneut ausgefallenen Me_2SnCl_2 abfiltriert (6.3 g, 10%). Nach weiteren 5 h Rühren bei Raumtemp. wurde auf $-50^\circ C$ abgekühlt und vom Unlöslichen (Me_2SnCl_2/Me_3SnCl) dekantiert. Vom Filtrat entfernte man anschließend bei 10 Torr und Raumtemp. alle flüchtigen Bestandteile. Durch fraktionierende Destillation des Rückstands (20-cm-Silbermantel-Vigreux-Kolonne) erhielt man neben einem geringen Vorlauf von Me_3SnCl bei $20^\circ C/8$ Torr 14.1 g (55%) **1** vom Sdp. $22^\circ C/10^{-1}$ Torr als farblose, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Der Rückstand bestand aus 4.3 g eines braunen, viskosen Öls, $\delta^{11}B = 28.4, 47.1$.

B_3Cl_6N (259.2) Ber. B 12.51 Cl 82.08 N 5.40

Gef. B 12.58 Cl 81.88 N 5.34 Molmasse 257 (MS, bez. auf $^{11}B, ^{35}Cl$)

b) *Aus Tris(1,3,2-dithiaborolan-2-yl)amin (6) und Antimonpentachlorid*: Zu einer Suspension von 8.20 g (25.4 mmol) **6**⁸) in 180 ml Pentan tropfte man langsam unter Rühren bei $-78^\circ C$ eine Lösung von 9.8 ml (76.3 mmol) Antimonpentachlorid in 50 ml Pentan. Dabei färbte sich die Suspension gelb. Nach Auftauen auf $0^\circ C$ und 2 d Rühren wurde die Suspension bei $20^\circ C/10$ Torr auf die Hälfte des Volumens eingengt. Das Unlösliche wurde mit einer G 4-Umkehrfritte abfiltriert. Bei der fraktionierenden Destillation des Filtrats erhielt man nach Abziehen alles Flüchtigen bei $24^\circ C/0.5$ Torr 3.4 g (51.5%) **1**. Das Produkt war laut Massenspektrum geringfügig durch $SbCl_5$ verunreinigt. Nach 1 Woche Stehenlassen bei Raumtemp. zeigte eine Probe des Produkts im ^{11}B -NMR-Spektrum folgende Signale: $\delta = 46.8, 40.2, 28.3$ (Intensitätsverhältnis 4:7:1.5).

c) *Aus Tris(1,3,2-dithiaborolan-2-yl)amin (6) und BCl_3* : Auf 12.3 g (37.9 mmol) **6**, in 60 ml CH_2Cl_2 suspendiert, kondensierte man bei $-78^\circ C$ 17.2 g (146 mmol) Trichlorboran. Nach Auftauen auf Raumtemp. und 3 h Rühren unter Trockeneiskühlung entsprachen die Signale einer ^{11}B -NMR-Probe der klaren Lösung den erwarteten Produkten [$\delta^{11}B = 62.3$ (2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan); 46.6 (BCl_3); 40.3 ($N(BCl_2)_3$)]. Anschließend wurde alles Flüchtige bei $40^\circ C/10$ Torr in eine auf $-78^\circ C$ gekühlte Falle kondensiert. Der in Pentan schwerlösliche Rückstand (13.0 g) erwies sich ^{11}B -NMR-spektroskopisch als **6** ($\delta^{11}B = 56.5$)⁸).

Tris(dibromboryl)amin (7)

a) Aus *Bortribromid* und *Tris(dichlorboryl)amin (1)*: 2.0 ml (11.2 mmol) **1** wurden bei -50°C tropfenweise unter Rühren mit 7 ml (74 mmol) *Bortribromid* versetzt. Nach Auftauen auf Raumtemp. und anschließendem Erhitzen auf 80°C (12 h) destillierte man bis $60^{\circ}\text{C}/720$ Torr eine farblose Flüssigkeit ab, die ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 42.0$ (ClBBR_2) und 44.5 (Cl_2BBR) (Verhältnis 1 : 4.5) zeigte. Bei der anschließenden fraktionierenden Destillation i. Vak. gingen aus dem Rückstand bei $55^{\circ}\text{C}/8 \cdot 10^{-2}$ Torr 4.3 g (72%) **7** als farblose, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit über. – MS (Kationformel, m/e , rel. Intensität 70 eV; rel. Intensität 15 eV): $\text{B}_3\text{Br}_6\text{N}^+$, 521, 4.4, 8.5; $\text{B}_3\text{Br}_5\text{N}^+$, 442, 48, 100; $\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}^+$, 352, < 1, 16; BBR_3^+ , 248, 24.5, 9; $\text{B}_2\text{Br}_3\text{N}^+$, 273, 2.6, 6.5; $\text{B}_2\text{Br}_2\text{N}^+$, 194, 74, 52; BBR_2^+ , 169, 100, 18; B_2BRN^+ , 115, 2, < 1; BBR^+ , 90, 2.5, < 1.

$\text{B}_3\text{Br}_6\text{N}$ (525.9) Ber. B 6.17 Br 91.17 N 2.66

Gef. B 6.2 Br 91.3 N 2.52 Molmasse 521 (MS, bez. auf ^{11}B , ^{79}Br)

b) Aus *Tris(1,3,2-dithiaborolan-2-yl)amin (6)* und *Brom*: 7.2 ml (142 mmol) *Brom*, gelöst in 30 ml *Pentan*, tropfte man unter Rühren bei -30°C langsam zu einer Suspension von 7.65 g (23.6 mmol) **6** in 60 ml *Pentan*. Auftauen auf Raumtemp. und 12 h Rühren führte zu einer klaren, schwach braun gefärbten Lösung, die ^{11}B -NMR-spektroskopisch nur mehr $\text{N}(\text{BBR}_2)_3$ als einzige borhaltige Spezies enthielt ($\delta^{11}\text{B} = 36.8$). Überschüssiges *Brom* wurde durch einen Tropfen *Hg* entfernt und die Lösung auf 1/3 ihres Volumens eingeeengt. Nach Abfiltrieren vom Unlöslichen wurde das Filtrat bei 10 Torr von allem Flüchtigen befreit. Die fraktionierende Destillation des Rückstands führte zu 1.6 g (12.8%) spektroskopisch reinem **7** vom Sdp. $61^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr.

Zurück blieben 6.5 g eines zähflüssigen, schwarzen Produkts. Es war teilweise in CH_2Cl_2 löslich und führte zu folgenden spektroskopischen und analytischen Daten: $\delta^{11}\text{B} = 46.5, 36.6, 26.0$ (Verhältnis 1 : 6 : 2).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{B}_3\text{Br}_4\text{N}$ (394.1) Ber. C 6.1 H 1.02 B 8.23 Br 81.1 N 3.55

Gef. C 2.14 H 0.53 B 8.1 Br 73.5 N 4.2

Molmasse 391 (MS, bez. auf ^{12}C , ^{11}B , ^{79}Br)

c) Aus *Tris(1,3,2-dithiaborolan-2-yl)amin (6)* und *BBR₃*: 8.8 ml *Tribromboran* (92.6 mmol) tropften bei -40°C unter Rühren zu 10.0 g (30.8 mmol) **6** in 150 ml *Toluol*. Nach Auftauen auf Raumtemp. und 12 h Rühren zeigte die klare Lösung nur die ^{11}B -NMR-Signale für $\text{N}(\text{BBR}_2)_3$ (**7**) ($\delta^{11}\text{B} = 36.6$) und 2-Brom-1,3,2-dithiaborolan ($\delta^{11}\text{B} = 57$). Sie wurde bei vermindertem Druck von allem Flüchtigen befreit. Die fraktionierende Destillation des Rückstands erbrachte bei $40^{\circ}\text{C}/1$ Torr 3.2 g (18%) 2-Brom-1,3,2-dithiaborolan ($\delta^{11}\text{B} = 56.8$) als gelbliche Flüssigkeit. Der bräunliche, kristalline, in protoneninaktiven Lösungsmitteln schlecht lösliche Rückstand bestand hauptsächlich aus dem Ausgangsprodukt und etwas 2-Brom-1,3,2-dithiaborolan [$\delta^{11}\text{B} = 58.9$ (**6**); 55.8 ($\text{BrB}(\text{SCH}_2)_2$); 29.6; -5.0].

*Umsetzung von $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ (**1**) mit ^{10}B -markiertem BBR_3 (Versuch durchgeführt von R. Staudigl):* 257.6 mg (0.99 mmol) **1** wurden in 223.2 mg C_6D_6 gelöst und bei 0°C mit 241.1 mg $^{10}\text{BBR}_3$ (0.97 mmol) versetzt ($\delta^{11}\text{B} = 7.3\%$ ^{11}B , 92.7% ^{10}B). 12 min nach dem Mischen wurde die Probe ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht und BCl_3 ($\delta^{11}\text{B} = 46.5$), BrBCl_2 (42.4) sowie $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ (39.6) und $\text{N}(\text{BClBr})_3$ (37.9) aufgefunden. Das Signal von BBR_3 liegt unter dem 39.6-ppm-Signal. Der Halogen austausch war nach dieser Zeit bereits vollständig. Die Intensität der Signale aus der Reihe $\text{BBR}_3\text{-}_n\text{Cl}_n$ entsprach mit 3.3% etwa dem berechneten Wert von 2.9% (insbesondere unter Berücksichtigung der Meßfehler ($\approx 10\%$ bei geringer Konzentration)). Da nur die Signale von BCl_3 (a) und Cl_2BBR (b) wegen ihrer Signalschärfe einzeln integrierbar waren, kann nachfolgend nur die Änderung der relativen Intensitäten dieser beiden Verbindungen zur Summe (c) von ClBBR_2 , BBR_3 , $\text{N}(\text{BCl}_2)_3$ und $\text{N}(\text{BClBr})_3$ angegeben werden.

	(a)	(b)	(c)
12 min	1.5	1.8	96.7
17.5 h	1.7	2.0	96.3
10 d	2.9	4.1	93.0
31 d	11.5	13.8	74.7

Tris(difluorboryl)amin (8): 14.0 g (78.3 mmol) fein pulverisiertes, zweifach sublimiertes Antimontrifluorid wurden in einem Zweihalskolben mit Tropftrichter (Druckausgleich) und nachgeschalteter Falle gefüllt und unter Rühren bei Raumtemp. 3.5 g (13.5 mmol) **1** zugetropft. Die unter heftiger Raumentwicklung ablaufende Reaktion führte zu einem farblosen Festkörper, der nach Erwärmen des Gemisches auf 40 °C im N₂-Strom kontinuierlich in ein auf – 78 °C gekühltes Schlenkgefäß getrieben wurde. Durch Umkondensieren bei 30 °C/600 Torr erhielt man 1.4 g (64.5%) farblose Kristalle von **8** mit rhombischem Habitus, Subl.-P. 59 °C. – MS (Kationformel, *m/e*, rel. Intensität 70 eV; rel. Intensität 15 eV): B₃F₆N⁺, 161, 3.2, 100; B₃F₃N⁺, 142, 4.2, 8; B₂F₄N⁺, 112, 1, 16.6; B₂F₃N⁺, 93, 24.2, 30; B₂F₂N⁺, 74, 52.1, < 1; BF₃⁺, 68, 3.3, < 1; BF₂⁺, 49, 100, 14.2. Metastabile Peaks: 161 → 93.

B₃F₆N (160.4) Ber. B 20.22 N 8.73 Gef. B 19.8 N 8.54 Molmasse 161 (MS, bez. auf ¹¹B)

- 1) 144. Mitteil.: *Th. Gasparis-Ebeling* und *H. Nöth*, *Angew. Chem.* **96**, 301 (1984); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **23**, 303 (1984).
- 2) *Gmelin*, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 13, S. 4, Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg – New York 1974.
- 3) *W. Storch* und *H. Nöth*, *Angew. Chem.* **88**, 231 (1976); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **15**, 235 (1976).
- 4) *M. F. Lappert* und *G. Srivastava*, *Proc. Chem. Soc.*, London **1964**, 20.
- 5) *W. Storch* und *H. Nöth*, *Chem. Ber.* **110**, 1636 (1977).
- 6) *H. Nöth* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **16**, 357 (1969).
- 7) *G. Srivastava*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans.* **1** **1974**, 916.
- 8) *H. Nöth*, *R. Staudigl* und *W. Storch*, *Chem. Ber.* **114**, 3024 (1981).
- 9) *R. Storr*, *A. N. Wright* und *C. A. Winkler*, *Can. J. Chem.* **40**, 1296 (1962).
- 10) *R. A. Geanangel*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 3697 (1970).
- 11) *A. O. Buckingham*, *Proc. Chem. Soc.*, London **1962**, 351.
- 12) Unter der Annahme einer BN-Bindung von 1.43 Å und 120°-Bindungswinkeln an B- und N-Atomen würde der Cl–Cl-Abstand zwischen Cl₂B-Gruppen bei D_{3h}-Symmetrie 2.47 Å betragen, d. h. er wäre 1.13 Å kürzer als der van-der-Waals-Kontakt.
- 13) *Th. Gasparis*, *H. Nöth* und *W. Storch*, *Angew. Chem.* **91**, 357 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 326 (1979).
- 14) Über N-borylierte Borazine werden wir in Kürze berichten; vgl. auch *W. Storch*, IV. International Meeting on Boron Chemistry, Salt Lake City-Snowbird, USA, 1979.
- 15) Die Reproduktion unserer Synthesevorschrift durch Praktikanten führte zu Ausbeuten zwischen 0 und 60%.
- 16) *M. F. Lappert*, *M. R. Litzow*, *J. B. Pedley*, *T. R. Spalding* und *H. Nöth*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 383.
- 17) Bei den Tris[bis(organylthio)boryl]aminen beobachtet man Nichtäquivalenz der Borylgruppen bei – 50 °C in Lösung, die in den Kristallstrukturen „eingefroren“ ist⁸⁾.
- 18) *J. Mason* und *K. O. Christe*, *Inorg. Chem.* **22**, 1849 (1983).
- 19) *A. Saika* und *C. P. Slichter*, *J. Chem. Phys.* **22**, 26 (1954); *J. A. Pople*, *Mol. Phys.* **7**, 301 (1963).
- 20) *J. H. Hall*, *Th. A. Halgren*, *D. A. Kleier* und *W. N. Lipscomb*, *Inorg. Chem.* **13**, 2521 (1974).
- 21) *J. Kroner*, *D. Nölle* und *H. Nöth*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **28**, 416 (1973).
- 22) *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, *Chem. Ber.* **107**, 3089 (1974).
- 23) *N. N. Greenwood* und *J. Walker*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 959.
- 24) *W. S. Koski*, *J. J. Kaufman* und *C. F. Pachucki*, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1326 (1959).
- 25) *K. Sisido* und *S. Kozima*, *J. Org. Chem.* **29**, 907 (1964).
- 26) *W. Haubold* und *U. Kraatz*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **421**, 105 (1976).
- 27) *W. Becker*, *W. Beck*, *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, *Chem. Ber.* **105**, 2883 (1972).
- 28) *P. J. Paetzold*, Privatmitteil. 1976.

[417/83]