

Bildung, Struktur und Reaktionen von Methyl(methylimino)boran

Peter Paetzold^{*a}, Eleftherios Eleftheriadis^a, Rolf Minkwitz^b, Volker Wölfel^b, Rolf Gleiter^c, Peter Bischof^c und Gert Friedrich^c

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^a,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Dortmund^b,
Otto-Hahn-Straße 6, D-4600 Dortmund 50

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^c,
Im Neuenheimer Feld 7, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 11. Juni 1987

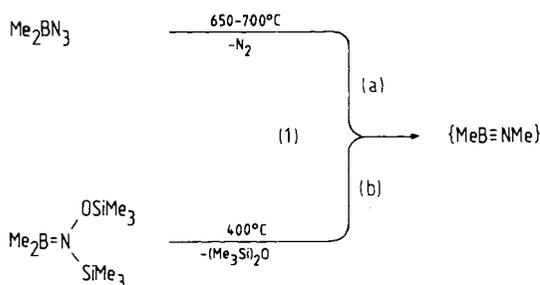
Das Iminoboran $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ entsteht bei der Gasphasethermolyse des Aminoborans $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{OSiMe}_3$ oder des Azidoborans Me_2BN_3 . Die Kernresonanzverschiebungen bei -80°C , das Infrarotspektrum in Argonmatrix und das Photoelektronenspektrum sprechen für einen Molekülbau, der dem von 2-Butin, $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$, ähnlich ist. Die Titelverbindung stabilisiert sich thermisch durch Cyclotrimerisierung. Von Tributylboran wird sie an der BN-Bindung butyloboriert, und mit Benzylazid geht sie eine [2 + 3]-Cycloaddition ein.

Formation, Structure and Reactions of Methyl(methylimino)borane

The iminoborane $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ is formed by gas-phase thermolysis of the aminoborane $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{OSiMe}_3$ or the azidoborane Me_2BN_3 . The NMR shifts at -80°C , the IR spectrum in Ar-matrix, and the PE spectrum correspond to a molecular structure comparable to that of 2-butyne, $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$. The title compound is thermally stabilized by cyclotrimerisation, it is butyloborated at the BN bond by tributylborane, and it adds benzyl azide by a [2 + 3] cycloaddition.

Bildung des Iminoborans MeBNMe

Über die Organo(organoimino)borane vom Typ $\text{RB}\equiv\text{NR}$ wurde zusammenfassend berichtet¹⁾. Wir stellen hier den einfachsten Vertreter der Reihe, $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$, vor. Diese Verbindung bildet sich bei der Gasphasethermolyse von Dimethyl[(trimethylsilyl)(trimethylsilyloxy)amino]boran oder von Azidodimethylboran nach den im Prinzip bekannten Wegen (1a)²⁾ oder (1b)³⁾.



Da beide Ausgangsstoffe bei Initialzündung explodieren, ist Vorsicht geboten. Weil dabei das Azidoboran mehr Brisanz entwickelt, haben wir die Titelverbindung im allgemeinen nach Gl. (1b) gewonnen und nur dann nach Gl. (1a), wenn das Nebenprodukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ störte; dies war der Fall bei der Aufnahme des Infrarotspektrums in Matrix und des Photoelektronenspektrums in der Gasphase.

Wird das bei -196°C ausgefrorene $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ auf Raumtemperatur gebracht, so cyclotrimerisiert es sich zum Borazin $(\text{MeBNMe})_3$. Polymere, wie wir sie im Falle von Iminoboranen $\text{RB}\equiv\text{NR}$ mit in α -Stellung unverzweigten Alkylresten R beobachtet hatten ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, i\text{Bu}$)^{2,3)},

entstanden aus $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ nicht. Bewahrt man MeBNMe länger als 2 d bei -90°C auf, so sind seine NMR-Signale verschwunden.

Zur Charakterisierung von $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ dienen zunächst die NMR-Spektren (Tab. 1). Neben den Signalen von $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ finden sich dort weitere Signale, von denen die des bekannten Borazins $(\text{MeBNMe})_3$ auch deshalb leicht zugeordnet werden können, weil sie als einzige bei Raumtemperatur übrigbleiben, wenn man vom obligaten Begleitprodukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ absieht. Einen anderen Satz von Signalen, die bei -80°C mit relativ geringen Intensitäten auftreten, ordnen wir dem Cyclodimeren $(\text{MeBNMe})_2$ zu. Weitere sehr wenig intensive Signale, wie man sie vor allem in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wahrnimmt (Fußnote a in Tab. 1), könnten von Zwischenprodukten herrühren, die aus $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ durch lineare Oligomerisierung hervorgehen. Genauere Intensitätsangaben sind wenig sinnvoll, da sie von Meßzeit und Meßtemperatur stark abhängen. — Den Signalen von $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ ist gemeinsam, daß sie unmittelbar nach dem Erwärmen der Produkte von -196 auf -80°C die intensivsten sind und daß ihre Intensität im untereinander gleichen Maße abnimmt. Die Zuordnung wird durch das in seiner chemischen Verschiebung sehr charakteristische ^{11}B -NMR-Signal bei 4.4 ppm ermöglicht¹⁾. Die einschlägigen Signale des vergleichbaren, bekannten Iminoborans $\text{MeBN}t\text{Bu}$ ⁴⁾ stehen mit denen von $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ in guter Übereinstimmung. Dies gilt nicht für das ^{14}N -NMR-Signal, das bei $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ um 42 ppm hochfeldverschoben ist gegenüber $\text{MeBN}t\text{Bu}$; ähnlich verhalten sich die N-Atome auch in den Borazinen $(\text{MeBNMe})_3$ und $(\text{MeBN}t\text{Bu})_3$ mit $\delta = -270$ bzw. -239 ppm⁴⁾ und folgen damit einer allgemein beobachteten Abhängigkeit von $\delta(^{14}\text{N})$ vom Verzweigungsgrad benachbarter Alkylgruppen⁶⁾. — Die Zuordnung gefundener NMR-Signale zum Cyclodimeren (Tab. 1) beruht zum einen auf dem Intensitätsverhältnis entsprechender Signale von Cyclodi- und -trimeren, das bei vergleichbarer Meßzeit in den ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -

Spektren übereinstimmt, zum anderen auf der charakteristischen ^{11}B -NMR-Verschiebung, die bei Tetraalkyl-Verbindungen $(\text{RBNR}')_2$ generell zwischen 42 und 46 ppm liegt^{4,5,7,8}), wenn man vom nicht-planaren Cyclooligomeren $(t\text{BuBN}t\text{Bu})_2$ ($\delta = 41.0$ ppm) absieht⁹); das $\delta(^{11}\text{B})$ -Signal der Hexaalkylborazine liegt demgegenüber stets unterhalb von 40 ppm. Daß sich das ^{14}N -Signal von $(\text{MeBNMe})_2$ unter dem des Borazins versteckt, ist bei dessen Halbhöhenbreite von 191 Hz plausibel. Die in Tab. 1 mitgeteilten Daten für das Borazin zeigen nur kleine Abweichungen von Literaturdaten, herrührend von der tiefen Meßtemperatur und dem speziellen Lösungsmittel.

Tab. 1. NMR-Verschiebungen δ (ppm) des Iminoborans MeBNMe und seiner Cyclooligomeren^{a)} in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ bei -80°C und üblicher Standardisierung

	$\delta(^1\text{H})^b)$		$\delta(^{13}\text{C})^b)$		$\delta(^{11}\text{B})^c)$		$\delta(^{14}\text{N})^d)$	
MeBNMe	0.15	2.89	-14.1	27.5	4.4	-294		
$(\text{MeBNMe})_2$	0.57	2.45	e)	30.0	45.9	e)		
$(\text{MeBNMe})_3$	0.42	2.70	e)	34.5	37.1	-270		

a) Zusätzliche Signale sehr geringer Intensität: 0.44 (s), 0.77 (s), 0.79 (s) (^1H -NMR); 18.7 (q), 32.8 (q) (^{13}C -NMR). — b) Bruker WH 270. — c) Jeol JNM-PS-100. — d) Bruker WP 80 SY. — e) Signale vermutlich verdeckt durch das breite Signal von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ bei 1.88 ppm (^{13}C) bzw. von $(\text{MeBNMe})_3$ bei -270 (^{14}N).

Das Ausbleiben Polymerer $(\text{MeBNMe})_n$ als Stabilisierungsprodukte der Titelverbindung bei Raumtemperatur mag angesichts der Befunde mit größeren Alkylresten zunächst überraschen^{2,3}). Andererseits erfahren die Polymeren $(\text{RBNR})_n$ im Falle von $\text{R} = \text{Et}$ bei 150°C eine vollständige Depolymerisation zum Borazin $(\text{RBNR})_3$, nicht aber im Falle größerer Alkylreste. Es ist naheliegend, daß die entropiegetriebene Depolymerisation von $(\text{RBNR})_n$ mit zunehmender Größe von R zunehmend kinetisch blockiert ist. Wie weit im Falle $\text{R} = \text{Me}$ eine lineare Oligomerisierung, die sich durch die erwähnten NMR-Signale andeutet, bei tiefer Temperatur fortschreiten kann, ist ungewiß, daß aber die kleinen Methylreste die thermodynamische Kontrolle, also die Bildung des Borazins $(\text{MeBNMe})_3$ bei Raumtemperatur nicht mehr behindern können, erscheint plausibel. Die bisher beobachteten Polymeren $(\text{RBNR})_n$ waren so unlöslich, daß keine NMR-Spektren aufgenommen werden konnten, so daß die erwähnten NMR-Signale eher zu linearen Oligomeren gehören. Es sei aber die Beobachtung erwähnt, daß die Lösungen der Thermolyseprodukte, Gl. (1 a), im NMR-Meßröhrchen bei -80°C Trübungen zeigen, die beim Erwärmen verschwinden. Vielleicht handelt es sich um ungelöste Polymere, die schon unterhalb von Raumtemperatur depolymerisieren.

Infrarotspektrum von $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$

Die Titelverbindung wurde aus Me_2BN_3 nach Gl. (1 b) dadurch gewonnen, daß Dampfanteile über dem flüssigen, auf -35°C gekühlten Edukt im Argonstrom in das Thermolyserohr geleitet wurden. Bei einer Rohrtemperatur von ca. 500°C kondensierte auf dem CsI-Probensträger bei 15 K kein Edukt mehr aus. Das in Abb. 1 wiedergegebene Matrixspektrum wurde mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer

580 B aufgenommen, das alle Banden oberhalb von 200 cm^{-1} erfaßt. Im Falle von N_2 als Trägergas und Matrixmaterial wurde ein Spektrum erhalten, das von Abb. 1 kaum verschieden ist. — Im folgenden nehmen wir für die Titelverbindung ein lineares CBNC-Gerüst der schweren Atome und die Punktgruppe C_{3v} für das gesamte Molekül an. MNDO-Rechnungen für $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ ⁹) sowie die röntgenstrukturanalytischen und die schwingungsspektroskopischen Befunde für die vergleichbare Verbindung $t\text{BuBN}t\text{Bu}$ ^{9,10}) rechtfertigen diese Annahme.

Die 24 Normalschwingungen des Moleküls verteilen sich wie folgt auf die Symmetrierassen: $\Gamma_{\text{vib}} = 7 A_1 (\text{IR}, \text{Ra}) + 1 A_2 (\text{Ra}) + 8 E (\text{IR}, \text{Ra})$. Auf das lineare CBNC-Gerüst entfallen drei Valenzschwingungen der Rasse A_1 sowie zwei Paare entarteter Deformationsschwingungen der Rasse E . Die verbleibenden Normalschwingungen sind den Valenz-, Deformations- und Pendelschwingungen der beiden Methylgruppen und der Torsionsschwingung τ (A_2) zuzuordnen, die als einzige Grundschiwingung IR-inaktiv ist. Sie hat wegen der zu erwartenden relativ freien Drehbarkeit der Methylgruppen sicherlich eine sehr niedrige Frequenz. Für die Gerüstschwingungen ist eine auf das natürliche Bor-Isotopenverhältnis von 80.1% ^{11}B und 19.9% ^{10}B zurückzuführende charakteristische Aufspaltung zu erwarten, ebenso für die $\rho(\text{BCH}_3)$ -Pendelschwingung; dagegen sollten die übrigen Banden nicht aufgespalten sein. Eine weitere Möglichkeit für eine empirische Zuordnung gefundener Banden ist durch Vergleich mit den wohlbekannten Spektren des isoelektronischen Moleküls 2-Butin, $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ ¹¹), sowie des ähnlich gebauten Iminoborans $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ möglich.

Von den 26 im IR-Spektrum (Abb. 1) registrierten Banden wurden 18 den Grundschiwingungen so zugeordnet, daß 10 Banden paarweise zur selben Grundschiwingung mit ^{10}B - bzw. ^{11}B -Atom gehören, die restlichen 8 Banden sind für die Schwingungen der Methylgruppen charakteristisch; 8 weitere Banden wurden Ober- und Kombinationstönen zugeordnet (Tab. 2). Nicht gefunden wurden eine der Pendelschwingungen ρ und — wegen zu kleiner Frequenz — eine der Gerüst-Deformationsschwingungen. Eine breite, aber nicht besonders intensive Bande bei 1375 cm^{-1} kann nicht zugeordnet werden.

Die bei 2054 und 2107 cm^{-1} beobachteten BN-Schwingungen sind mit denen von $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$, 2009 und 2072 cm^{-1} , gut vergleichbar, ohne daß wir hier auf die dort beobachtete Fermi-Resonanz weiter eingehen¹⁰). Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bande von 2-Butin bei 2225 cm^{-1} deutet darauf hin, daß die CC -Dreifachbindung durch eine größere Kraftkonstante beschrieben wird als die isoelektronische BN-Bindung. Bei den isoelektronischen Verbindungspaaren $t\text{BuBN}t\text{Bu}/t\text{BuCC}t\text{Bu}$ ¹⁰) und $\text{HBNH}^{12})/\text{HCCH}^{13})$ liegen die Verhältnisse ähnlich, wenn auch im Falle der Grundkörper die Schwingungen $\nu(^{11}\text{BN}) = 1785$ bzw. $\nu(\text{CC}) = 1974\text{ cm}^{-1}$ wegen ihrer Kopplung mit den gleichrassigen Wasserstoffgerüstschwingungen bei insgesamt viel tieferer Wellenzahl gefunden wurden. — Von den Gerüstschwingungen bei 1123 und 649 cm^{-1} korrespondiert scheinbar nur die erste gut mit den Werten 1143 und 700 cm^{-1} für $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$. Wir nehmen allerdings an, daß die Bande bei 649 cm^{-1} und der

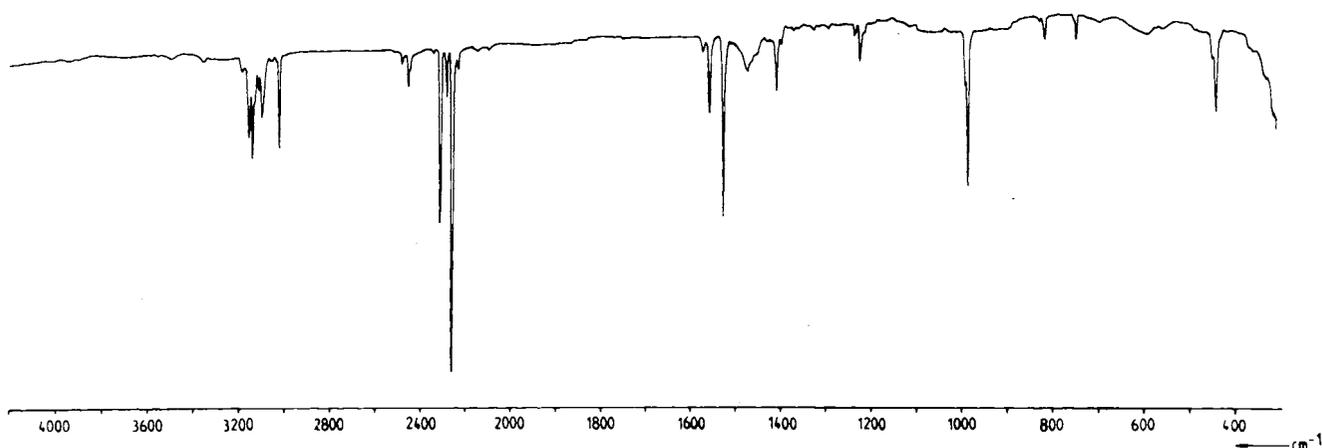


Abb. 1. Infrarotspektrum von MeB≡NMe

 Tab. 2. Beobachtete und berechnete Wellenzahlen ν_{obs} bzw. ν_{calc} [cm^{-1}], beobachtete Intensitäten I , idealisierte Schwingungsformen SF und berechnete prozentuale ($>10\%$) Verteilung der potentiellen Energie PEV von MeB≡NMe^{a)}

		$\bar{\nu}_{\text{obs}}$	I	$\bar{\nu}_{\text{calc}}$	SF	PEV	
A_1	ν_1	2892	m	2891.8	$\nu_s(\text{CH}_3)$	97 CH	
	ν_2	2817	m	2817.4	$\nu_s(\text{CH}_3)$	99 CH	
	ν_3	$\left. \begin{array}{l} {}^{10}\text{B} \\ {}^{11}\text{B} \end{array} \right\}$	2107	s	2109.4	$\nu(\text{BN})$	83 BN 11 BC
			2054	vs	2054.1		
	ν_4		1425	s	1425.3	$\delta_s(\text{CH}_3)$	63 HCN 41 HCH
	ν_5		1308	m	1308.2	$\delta_s(\text{CH}_3)$	54 HCH 48 HCB
	ν_6	$\left. \begin{array}{l} {}^{10}\text{B} \\ {}^{11}\text{B} \end{array} \right\}$	1137	vw	1136.2	$\nu(\text{CBNC})$	62 NC 35 BC
1123			w	1123.1			
ν_7	$\left. \begin{array}{l} {}^{10}\text{B} \\ {}^{11}\text{B} \end{array} \right\}$	651	vw, sh	683.0	$\nu(\text{CBNC})$	51 BC 28 NC 18 BN	
		649	w	682.9			
E	ν_9	2950	m	2929.4	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	100 CH	
	ν_{10}	2933	m	2932.8	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	100 CH	
	ν_{11}	1469	vw	1468.7	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	99 HCH	
	ν_{12}	1456	m	1455.9	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	92 HCH	
	ν_{13}	^{b)}		1089.6	$\rho(\text{CH}_3)$	89 HCH	
	ν_{14}	$\left. \begin{array}{l} {}^{10}\text{B} \\ {}^{11}\text{B} \end{array} \right\}$	889	m, sh	889.4	$\rho(\text{CH}_3)$	95 HCB
			886	s	885.6		
	ν_{15}	$\left. \begin{array}{l} {}^{10}\text{B} \\ {}^{11}\text{B} \end{array} \right\}$	349	w, sh	349.9	$\delta(\text{CH}_3)$	50 CBN 47 BNC
			343	m	342.1		
	ν_{16}	$\left. \begin{array}{l} {}^{10}\text{B} \\ {}^{11}\text{B} \end{array} \right\}$	^{c)}		125.1	$\delta(\text{CBNC})$	84 CBN 52 BNC
				123.8			

^{a)} Die IR-inaktive τ -Bande ν_8 (A_2) wurde nicht berücksichtigt. — Weitere beobachtete und als Ober- bzw. Kombinationstöne zugeordnete Banden: 2906 w ($2\nu_{12}$, $A_1 + E$), 2273 vw und 2245 w ($2\nu_6$, ${}^{10}\text{B}$ und ${}^{11}\text{B}$, A_1), 2075 w ($\nu_4 + \nu_7$, A_1), 2025 vw ($\nu_5 + 2\nu_{15}$, $A_1 + E$), 1298 vw ($2\nu_7$, A_1), 728 vw und 718 w ($2\nu_{15}$, ${}^{10}\text{B}$ und ${}^{11}\text{B}$, $A_1 + E$). — ^{b)} ν_{13} wurde nicht beobachtet. — ^{c)} ν_{16} wird vom Meßgerät nicht erfaßt.

 Tab. 3. Berechnete Kraftkonstanten [N cm^{-1}] von MeB≡NMe

$f(\text{BN})$	12.949	$f(\text{CBN})$	0.165	$f(\text{BN/CB})$	0.200	$f(\text{NC/NCH})$	0.200
$f(\text{CB})$	4.141	$f(\text{BNC})$	0.165	$f(\text{BN/NC})$	0.215	$f(\text{CB/HCH})^{\text{a)}}$	-0.140
$f(\text{NC})$	5.651	$f(\text{HCB})$	0.498	$f(\text{CH/HCH})^{\text{a)}}$	0.066	$f(\text{NC/HCH})^{\text{b)}}$	-0.195
$f(\text{CH})^{\text{a)}}$	4.691	$f(\text{NCH})$	0.777	$f(\text{CH/HCH})^{\text{b)}}$	0.006	$f(\text{HCH/HCH})^{\text{a)}}$	0.012
$f(\text{CH})^{\text{b)}}$	4.570	$f(\text{HCH})^{\text{a)}}$	0.581	$f(\text{BC/HCB})$	0.140	$f(\text{HCH/HCH})^{\text{b)}}$	0.012
				$f(\text{HCH})^{\text{b)}}$	0.558		

^{a)} CH_3 -Gruppe am B-Atom. — ^{b)} CH_3 -Gruppe am N-Atom.

ähnlich intensive Oberton bei 718 cm^{-1} durch eine Fermi-Resonanz zusammenhängen, so daß sich aus dem Intensitätsverhältnis der Banden für die ungestörte Gerüstschwingung ein Wert von 682 cm^{-1} errechnet¹⁴⁾, der mit der entsprechenden 2-Butin-Bande gut übereinstimmt. — Die

Zuordnung der Methylschwingungen folgt der allgemeinen Erfahrung.

Zur Berechnung des allgemeinen Valenzkraftfeldes nach der Wilsonschen FG-Matrixmethode¹⁵⁾ mit Hilfe des Rechenprogramms NORKO¹⁶⁾ wurden für das lineare CBNC-

Gerüst der Reihe nach die Abstände 152, 119 und 142 pm zugrunde gelegt, die für $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ aus einer MNDO-Rechnung erhalten worden waren⁹; als Strukturparameter für die Methylgruppen wurden $d(\text{CH}) = 111$ pm und der Tetraederwinkel eingesetzt. Es wurde darauf geachtet, die Zahl der Wechselwirkungsglieder so klein wie möglich zu halten.

Die mit den Kraftkonstanten der Tab. 3 berechneten Wellenzahlen $\bar{\nu}_{\text{calc}}$ (Tab. 2) stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den beobachteten und stützen die getroffene Zuordnung; dies gilt insbesondere für die Übereinstimmung beobachteter und berechneter Wellenzahlen für die ^{10}B -Isotopomeren. Der für die nicht gemessene $\delta(\text{NCH}_3)$ -Pendelschwingung berechnete Wert von 1089.6 cm^{-1} liegt im Bereich der in anderen Bor-Stickstoffverbindungen gemessenen Wellenzahlen¹⁷.

Aus der Verteilung der potentiellen Energie (Tab. 2) geht hervor, daß die Gerüstschwingungen stark miteinander gekoppelt sind. Die Kopplung zwischen den inneren Schwingungen der Methylgruppen und den Gerüstschwingungen ist demgegenüber vernachlässigbar gering. Die Kraftkonstanten $f(\text{B}\equiv\text{N})$ liegen für $\text{HB}\equiv\text{NH}$, $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ und $t\text{BuB}\equiv\text{NtBu}$ nahe beieinander: 13.14, 12.95 bzw. 12.79 N/cm. Bei den isoelektronischen Vergleichsbindungen $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ und $t\text{BuC}\equiv\text{CtBu}$ wurden für $f(\text{C}\equiv\text{C})$ die Werte 15.9^{18} , 15.7^{19} bzw. $15.58\text{ cm}^{-1\ 10}$ gefunden, d. h., $f(\text{B}\equiv\text{N})$ ist um den Faktor 0.82 bis 0.83 kleiner als $f(\text{C}\equiv\text{C})$; beim isoelektronischen Vergleichspaar $\text{C}\equiv\text{O}$ und $\text{N}\equiv\text{N}$ findet man ebenfalls ein Kraftkonstantenverhältnis von 0.83⁹. — Die Deformationskraftkonstanten $f(\text{CBN})$ und $f(\text{BNC})$ haben wir willkürlich gleichgesetzt; in Ermangelung eines Meßwertes für ν_{16} handelt es sich bei diesen Konstanten lediglich um ungefähre Richtwerte.

Photoelektronenspektrum von $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$

Die Thermolyse von Me_2BN_3 und die Aufnahme des Photoelektronenspektrums von $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ wurden mit Hilfe eines modifizierten Spektrometers PS 18 von Perkin Elmer vorgenommen²⁰. Der Thermolyseeinsatz besteht aus einem Messinggehäuse 1 mit Wasserkühlmantel 2 (Abb. 2) und ragt mit seinem unteren verjüngten Teil in den Analysator. Das angeschraubte dünnwandige Röhrchen 3 mit dem von einer kommerziellen Ionisierungskammer abgetrennten Elektronenaustrittsschlitz sitzt auf der Spitze der Heliumlampe. Gegen den Deckel der Vakuumhauptkammer wird der Thermolyseeinsatz mit dem Flansch 4 und O-Ring abgedichtet. Durch Drehen des gesamten Einsatzes kann der Schlitz justiert werden, wobei wie üblich die maximale Intensität eines Eichgassignals eingestellt wird. Der Thermolyseofen selbst, das zur Kapillare ausgezogene Quarzrohr 5, wird im Deckel des Einsatzes durch eine Verschraubung 6 mit Teflonklemmring gehalten. Die Heizwendel 7 aus Tantaldraht ist direkt auf die Quarzkapillare 5 gewickelt. Dadurch wird gewährleistet, daß die Thermolyse unmittelbar neben der Ionisierung stattfindet. In die Verschraubung im Deckel des Einsatzes ist ein Edelstahlrohr 8 eingeschweißt, an das beliebige Probeneinlaßsysteme anschließbar sind.

Geeicht wurde mit Hilfe des N_2 -Signals. Die Thermolyse wurde zwischen 20 und 800°C durchgeführt. Bei Raumtemp. registriert man das PE-Spektrum von Me_2BN_3 mit zwei starken Banden bei 10.6 und 11.9 eV, die von einem sich über-

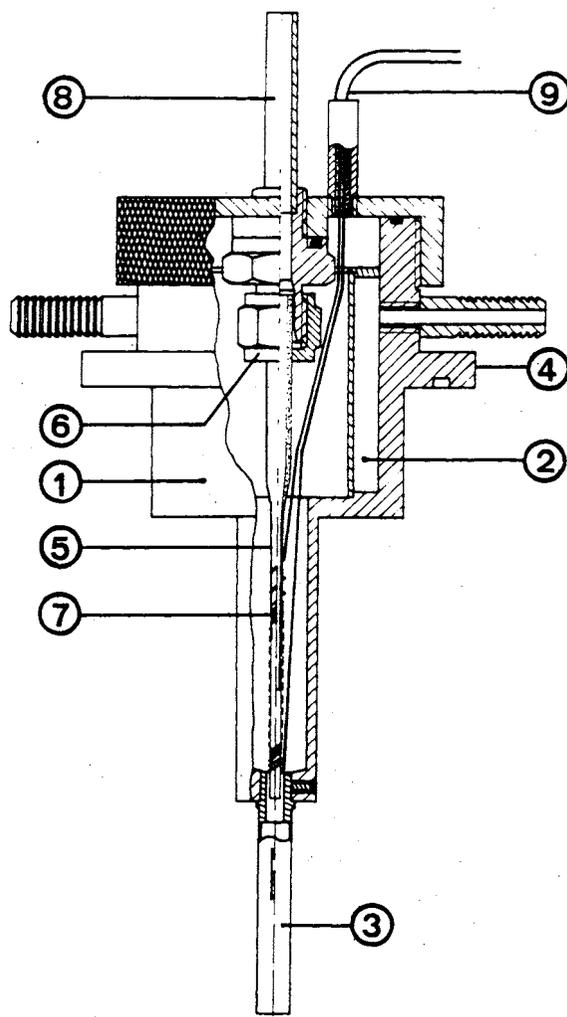
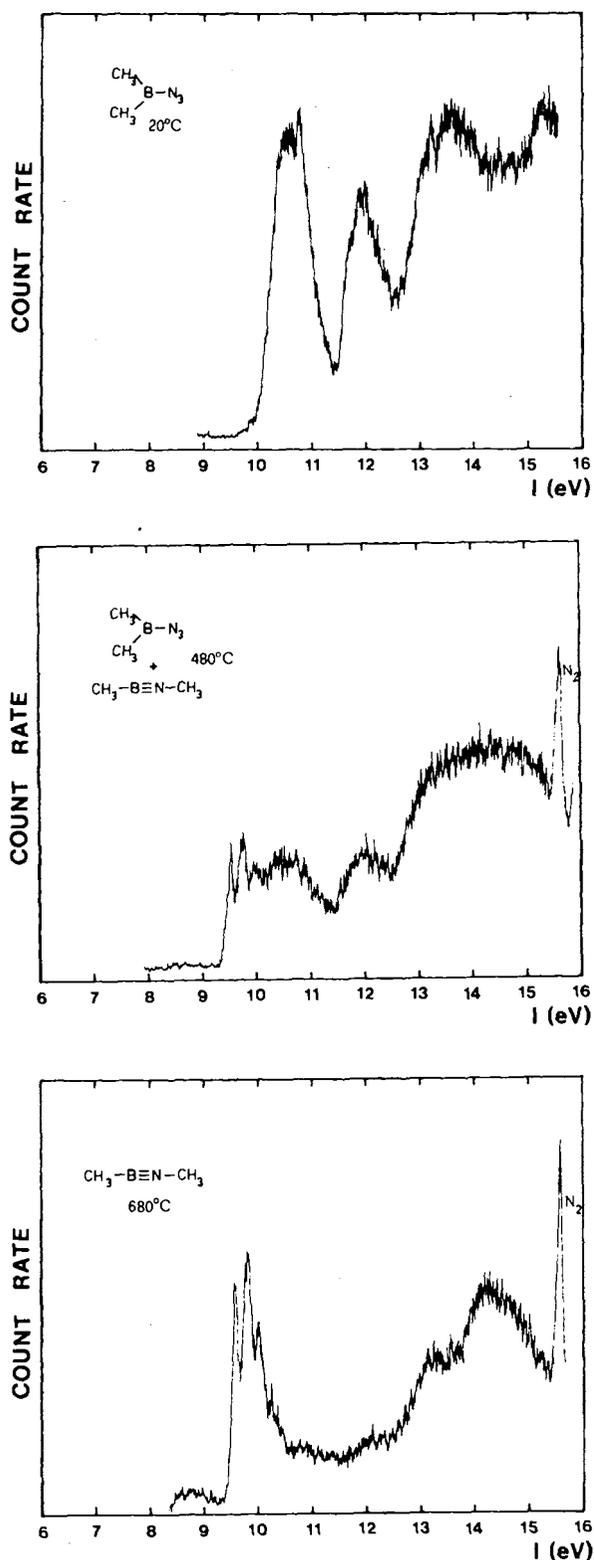


Abb. 2. Ionisierungskammer mit Thermolyseeinsatz und Wasserkühlmantel: Messinggehäuse 1, Wasserkühlmantel 2, Röhrchen mit Elektronenaustrittsschlitz 3, Flansch mit O-Ringnut 4, Quarzkapillare 5, Verschraubung mit Teflonklemmring 6, Heizwendel 7, Probeneinlaß 8, Stromzuführung 9

lappenden „Bandengebirge“ oberhalb 13 eV deutlich abgesetzt sind. Eine MNDO-Rechnung²¹ lehrt, daß für die Bande bei 10.6 eV Ionisierungen aus zwei direkt beieinander liegenden Orbitalen in Frage kommen, dem am Atom N-1 lokalisierten freien σ -Orbital (A' in Punktgruppe C_s) und dem höheren der beiden über die BNNN-Kette delokalisierten, besetzten π -Orbitale (A'') (berechnet: 10.79 und 10.80 eV); die Bande bei 11.9 eV gehört zum BC- σ -Orbital (berechnet: 12.35 eV).

Beim Erhöhen der Thermolysetemperatur werden die beiden Banden von Me_2BN_3 schwächer, und es taucht eine neue Bande auf bei 9.9 eV mit Feinstruktur (Seitenbanden bei 9.65, 10.1 und 10.3 eV). Bei 680°C ist das PE-Spektrum von Me_2BN_3 nicht mehr erkennbar. Stattdessen erscheint jetzt ein bandenarmes Spektrum, das wir dem Molekül $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ sowie dem bei der Pyrolyse entstehenden Stickstoff zuschreiben (Abb. 3). Auffallend ist die große Lücke zwischen der 1. Bande bei 9.9 eV und der 2. und 3. Bande bei 13.3. und 14.3 eV. Sowohl die Lage der 1. Bande als auch


 Abb. 3. Photoelektronenspektrum von $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$

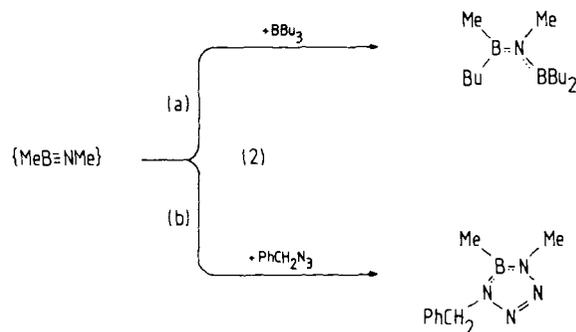
Zur Zuordnung der gemessenen PE-Banden von $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ wurden eine semiempirische MNDO-²¹⁾ und eine ab-initio-SCF-Rechnung (STO 31G)²³⁾ durchgeführt und dabei Strukturparameter vorausgesetzt, wie sie für $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ im Kristall gefunden worden waren⁹⁾, nämlich $d(\text{BN}) = 126 \text{ pm}$, $d(\text{CB}) = d(\text{NC}) = 148 \text{ pm}$, Punktgruppe C_{3v} . Dabei ergeben sich folgende Werte (in eV):

MNDO:	10.81 [$3E(\pi)$]	14.24 [$2E(\sigma)$]	14.42 [$5A_1(\sigma)$]
SCF:	9.96 [$3E(\pi)$]	14.92 [$5A_1(\sigma)$]	15.30 [$2E(\sigma)$]
Meßwert:	9.9	13.3	14.3

Als HOMOs von $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ kommen offenbar nur die beiden entarteten π -Orbitale der Dreifachbindung infrage. Bei der Zuordnung der 2. und 3. Bande bevorzugen wir aus Intensitätsgründen die durch das SCF-Verfahren erhaltene Reihenfolge.

Reaktionen von $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$

Alkyl(alkylimino)borane RBNR lassen sich leicht mit BR'_3 an der BN-Bindung zu Diborylaminen $\text{R}-(\text{R}')\text{B}=\text{N}-(\text{BR}'_2)-\text{R}$ alkyloborieren, und sie gehen mit Aziden $\text{R}'\text{N}_3$ eine typische $[2 + 3]$ -Cycloaddition zu Δ^2 -Tetraazaborolinen ein¹⁾. Bei allen Versuchen, entsprechende Reaktionen mit $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ durchzuführen, entstand neben dem gewünschten Produkt eine mehr oder weniger große Menge an Borazin (MeBNMe)₃. Dieses konnten wir vom jeweils mit BR'_3 ($\text{R}' = \text{Et}, i\text{Pr}, i\text{Bu}$) erhaltenen Alkyloborierungsprodukt nicht abtrennen, so daß wir dieses lediglich anhand charakteristischer NMR-Verschiebungen in der Mischung mit (MeBNMe)₃ identifizierten; lediglich im Falle von $\text{R}' = \text{Bu}$ ließ sich das Borazin abtrennen und ein nach Gl. (2a) gebildetes Produkt fassen. Bei unseren Umsetzungen mit Aziden $\text{R}'\text{N}_3$ entstand ein rein isolierbares, vom Borazin abtrennbares $[2 + 3]$ -Cycloaddukt nach Gl. (2b) im Falle von $\text{R}' = \text{PhCH}_2$.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen Dimethyl[(trimethylsilyl)(trimethylsilyloxy)amino]boran³⁾, Azidodimethylboran²⁴⁾, Tributylboran²⁵⁾ und Benzylazid²⁶⁾ wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt.

die große Differenz zwischen 1. und 2. Bande erinnern an die Verhältnisse bei zwei elektronisch verwandten Molekülen, nämlich dem Iminoboran $t\text{BuB}\equiv\text{N}t\text{Bu}$ (9.35 und 11.0 V)⁹⁾ und dem mit $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ isoelektronischen 2-Butin $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ (9.56 und 13.44 V)²²⁾.

Methyl(methylimino)boran: Ca. 13 mmol $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{OSiMe}_3$ werden zusammen mit 5 ml Pentan durch ein auf 400°C geheiztes Thermolyserrohr bekannter Bauart²⁷⁾ geleitet. Die Produktmischung kondensierte am Rohrende bei -196°C an einem Kühlfinger. Nach Erwärmen des Kühlfingers auf -90°C konnte die Mischung in einen vorgelegten Reaktionskolben getropft werden. Zur Aufnahme der NMR-Spektren von $\text{MeB}\equiv\text{NMe}$ (Tab. 1) wurden nur 1.2 g Edukt im Thermolyserrohr zersetzt und die Produkte im sich anschließenden Meßröhrchen ausgefroren, wo bereits 1.5 ml $[\text{D}_8]$ -Toluol vorgelegt waren; im Falle des ^1H -NMR-Spektrums betrug die Edukt-Menge nur 0.2 g. Beim Auftauen der Produktmischung auf Raumtemperatur hat man es nur noch mit zwei Produkten, Borazin (MeBNMe)₃ und Disiloxan (Me_3Si)₂O, zu tun, wie man NMR-spektroskopisch zeigen kann.

(Butylmethylboryl)(dibutylboryl)methylamin: Die gekühlten Produkte der Zersetzung von 3.0 g (13.8 mmol) $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{OSiMe}_3$ werden tropfenweise in einen Kolben gegeben, in dem 3.3 g (18.1 mmol) Tributylboran vorgelegt waren. Im Vakuum lassen sich der Reihe nach Pentan, Disiloxan, Hexamethylborazin und schließlich bei Sdp. $42^\circ\text{C}/0.003$ Torr der Überschuß an Tributylboran entfernen. Zurück bleiben 1.5 g (46%, bezogen auf eingesetztes Aminoboran) an Produkt, das ohne Destillation NMR-spektroskopisch und analytisch rein ist. — ^1H -NMR (Jeol JNM-C60, CCl_4): $\delta = 0.56$ (s; 3H, BMe), $0.80 - 1.53$ (27 H, BBu), 2.79 (s; 3H, NMe). — ^{11}B -NMR (Jeol JNM-PS-100, CCl_4): $\delta = 60.9$. — MS (Varian MAT, CH 5, 70 eV): m/z (%) = 237 (1) $[\text{M}^+]$, 222 (13) $[\text{M} - \text{Me}]$, 180 (75) $[\text{M} - \text{Bu}]$, 138 (35) $[\text{M} - \text{Bu} - \text{C}_3\text{H}_6]$, 123 (100) $[\text{M} - 2\text{Bu}]$, 56 (88) $[\text{C}_4\text{H}_8^+]$ u. a.

$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{N}$ (237.0) Ber. C 70.94 H 14.03 N 5.91
Gef. C 70.61 H 14.36 N 5.81

1-Benzyl-4,5-dimethyl- Δ^2 -tetraazaborolin: Ausgehend von 2.6 g (12.0 mmol) $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{OSiMe}_3$ und 3.1 g (23.3 mmol) PhCH_2N_3 wurde wie oben verfahren. Nach Entfernen aller anderen Komponenten i. Vak. bleiben 1.3 g (58%) Produkt zurück. — ^1H -NMR (Bruker WP80 SY, $[\text{D}_8]$ Toluol): $\delta = 0.25$ (s; 3H, BMe), 3.19 (s; 3H, NMe), 4.78 (s; 2H, CH_2), 7.07 (m; 5H, Ph). — ^{11}B -NMR (wie oben): $\delta = 26.1$. — MS: m/z (%) = 188 (11) $[\text{M}^+]$, 173 (6) $[\text{M} - \text{Me}]$, 159 (8) $[\text{M} - \text{N}_2 - \text{H}]$, 131 (8) $[\text{M} - \text{MeN}_3]$, 91 (100) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ u. a.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BN}_4$ (188.0) Ber. C 57.49 H 6.97 N 29.79
Gef. C 57.02 H 7.35 N 29.99

CAS-Registry-Nummern

MeBNMe : 110569-49-8 / Me_2BN_3 : 7360-67-0 / $\text{Me}_2\text{BN}(\text{SiMe}_3)\text{OSiMe}_3$: 76875-58-6 / $(\text{MeBNMe})_3$: 877-07-6 / $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$: 107-46-0 / $\text{BuB}(\text{Me})\text{N}(\text{Me})\text{BBu}_2$: 110569-51-2 / Bu_3B : 122-56-5 / PhCH_2N_3 : 622-79-7 / 1-Benzyl-4,5-dimethyl- Δ^2 -tetraazaborolin: 110569-50-1

- ¹⁾ P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123.
- ²⁾ H.-U. Meier, P. Paetzold, E. Schröder, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1954.
- ³⁾ P. Paetzold, T. von Bennigsen-Mackiewicz, *Chem. Ber.* **114** (1981) 298.
- ⁴⁾ K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. von Plotho, *Z. Naturforsch. Teil B*, **39** (1984) 1696.
- ⁵⁾ T. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stöcker, W. Storch, G. Winter, *Chem. Ber.* **119** (1986) 900.
- ⁶⁾ W. Beck, W. Becker, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2883.
- ⁷⁾ K. Delpy, D. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2994.
- ⁸⁾ P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3205.
- ⁹⁾ P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1089.
- ¹⁰⁾ P. Klabeo, D. Bougeard, B. Schrader, P. Paetzold, C. von Plotho, *Spectrochim. Acta, Part A*, **41** (1985) 53.
- ¹¹⁾ I. S. Butler, M. L. Newbury, *Spectrochim. Acta, Part A*, **36** (1980) 453.
- ¹²⁾ E. R. Lory, R. F. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 1766.
- ¹³⁾ T. Feldman, G. G. Shepherd, H. L. Welsh, *Can. J. Phys.* **34** (1956) 1425.
- ¹⁴⁾ E. L. Saier, L. R. Cousins, M. R. Basila, *J. Phys. Chem.* **66** (1962) 232.
- ¹⁵⁾ E. B. Wilson jr., J. C. Decius, D. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw Hill, New York 1955.
- ¹⁶⁾ P. Bleckmann, B. Schrader, W. Meier, H. Takahashi, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75** (1971) 1279.
- ¹⁷⁾ A. Meller, *Organometal. Chem. Rev.* **2** (1967) 1.
- ¹⁸⁾ J. Mink, G. Kemény, *Spectrochim. Acta, Part A*, **33** (1977) 277.
- ¹⁹⁾ J. L. Duncan, *Spectrochim. Acta* **20** (1964) 1197.
- ²⁰⁾ G. Friedrich, *Dissertation*, Univ. Heidelberg 1984.
- ²¹⁾ P. Cartier, J. E. Dubois, P. Masclat, G. Mouvier, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7** (1975) 55.
- ²²⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899. — P. Bischof, G. Friedrich, *J. Comput. Chem.* **3** (1982) 486.
- ²³⁾ W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 2769.
- ²⁴⁾ P. I. Paetzold, H.-J. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345** (1966) 79.
- ²⁵⁾ L. H. Long, D. Dollimore, *J. Chem. Soc.* **1953** 3902.
- ²⁶⁾ E. Lieber, T. S. Chao, C. R. Ramachandra Rao, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 238.
- ²⁷⁾ P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Würtenberg, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3811.

[179/87]