

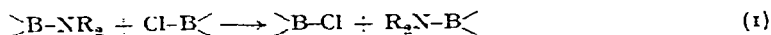
BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS

XXVIII.* ÜBER DIE EINWIRKUNG VON
BORHALOGENIDEN AUF DIBORTETRAKIS(DIMETHYLAMID)H. NÖTH, H. SCHICK¹ UND W. MEISTER²*Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. Dezember 1963)

Die Bor-Bor-Bindung in Dibortetrakis(dimethylamid)^{4,5} $[(CH_3)_2N]_2B-B[N(CH_3)_2]_2$ ist als Folge sterischer und elektronischer Effekte von sehr geringer Reaktivität. Umsetzungen dieser Verbindung mit elektrophilen oder nucleophilen Agentien führen zur Substitution von $(CH_3)_2N$ -Gruppen. Nucleophil an den Boratomen von $B_2[N(CH_3)_2]_4$ angreifende Amine R_2NH oder Alkohole ROH erlauben eine vollständige Verdrängung aller $(CH_3)_2N$ -Gruppen unter Bildung von $B_2(NR_2)_4$ (Ref. 5, 6 und 8) bzw. $B_2(OR)_4$ (Ref. 4, 6 und 7), hingegen sind mittels HCl nur zwei durch Cl -Atome substituierbar³.

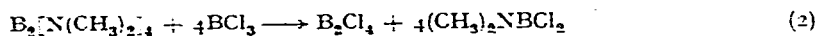
Borhalogenide tauschen mit Aminoboranen $X_{3-n}B[N(CH_3)_2]_n$ ihre Halogenatome gegen Dimethylaminogruppen aus. Die Substituentenaustauschreaktion**



kann z.B. zur Synthese von Dialkylborfluoriden¹⁰, zur Gewinnung von (Dimethylamino)bordichlorid¹¹ oder (Dimethylamino)borjodiden¹² herangezogen werden. Die Übertragung dieses Reaktionstyps auf das Dibortetrakis(dimethylamid) sollte zu den für präparative Zwecke bedeutungsvollen (Dimethylamino)diborhalogeniden $B_2[N(CH_3)_2]_{4-n}X_n$ führen, wobei im Falle von $n = 4$ eine chemische Synthese von Dibortetrahalogeniden realisiert wäre.

(DIMETHYLAMINO)DIBORCHLORIDE

Borchlorid wirkt in der Kälte auf $B_2[N(CH_3)_2]_4$ unter Bildung fester Produkte ein^{***}, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Sie reagieren bei Raumtemperatur mit überschüssigem Borchlorid in heftiger Reaktion weiter. Dabei werden etwa 4 Mol BCl_3 je Mol Dibor-Verbindung verbraucht. Die auf Grund dieser Stöchiometrie erwartete Bildung von B_2Cl_4 nach

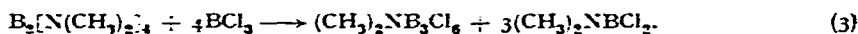


* XXVII. Mittel. s. Ref. 3.

** Der Austauschreaktion geht eine Addition voraus. Die Addukte sind nur in der Kälte stabil. Bei erhöhter Temperatur erfolgt der Austausch, der über einen cyclischen, viergliedrigen Übergangszustand verläuft.

*** Es handelt sich hier höchstwahrscheinlich um Addukte von BCl_3 an $B_2[N(CH_3)_2]_4$.

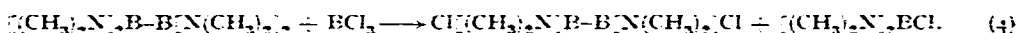
wird jedoch nicht realisiert, da als flüchtiges Produkt nur $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ zu fassen ist. Auf Grund der Stoffbilanz entspricht die Umsetzung weitgehend der Gleichung



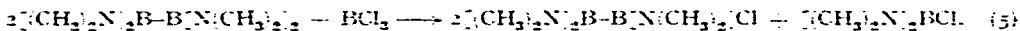
Das an der Luft rauchende, rasch hydrolysierende, gelblich gefärbte, nichtflüchtige Produkt der Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_2\text{NB}_3\text{Cl}_6$ kann als $\text{B}_2\text{Cl}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ aufgefasst werden.*

In einigen Fällen konnten bei nach Gl. (2) durchgeführten Reaktionen geringe Mengen B_2Cl_4 (1–4 % d.Th.) nachgewiesen werden, nachdem die Umsetzung bei 50–100° durchgeführt worden war. Dieser Ergebnis ist jedoch sehr schlecht reproduzierbar und die beobachteten geringen B_2Cl_4 -Ausbeuten weisen darauf hin, dass es sich hier nur um eine Bildungs-, sicherlich jedoch nicht um eine Darstellungsweise für B_2Cl_4 handelt.

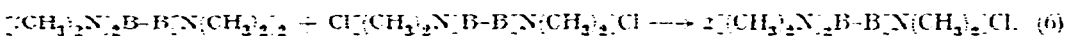
Umsetzung (3) lehrt, dass der Substituentenaustausch zwischen BCl_3 und $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ rasch vonstatten geht und sehr weitgehend ist, wenn auch im allgemeinen kein freies B_2Cl_4 resultiert. Dementsprechend sollte mit einem BCl_3 -Unterschuss nur ein partieller Austausch erfolgen. Bei der Umsetzung von 1 Mol BCl_3 mit 1 Mol $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ in Ätherlösung fällt Bis(dimethylamino)diborchlorid neben Bis(dimethylamino)borchlorid an:



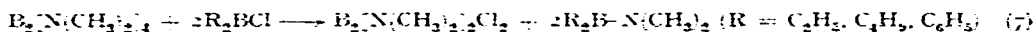
Ein Tris(dimethylamino)diborchlorid findet sich als Reaktionsprodukt der Umsetzung nach



Es ist besonders leicht und in quantitativer Reaktion durch Vereinigung von Dibortetrakis(dimethylamid) mit Bis(dimethylamino)diborchlorid zu bereiten:



Die Ablösung von $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen von $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ kann an Stelle von Borchlorid auch mit Dialkylborchloriden R_2BCl vorgenommen werden. Dabei ist ein Substituentenaustausch über das Bis(dimethylamino)diborchlorid hinaus



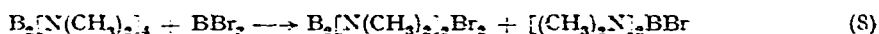
zu $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Cl}_2$ oder zu B_2Cl_4 nicht möglich. Eine Wanderung der Alkylgruppe unterbleibt. Die Umsetzung mit Dibutylborchlorid führt wegen der nahe beieinanderliegenden Siedepunkte von $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Cl}_2$ und $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zu einem durch Destillation nicht auftrennbaren Gemisch. Zweckmässig setzt man Diphenylborchlorid ein, da hier eine reinlichere Scheidung der Reaktionsprodukte möglich ist.

(DIMETHYLAMINO)DIBORBROMIDE

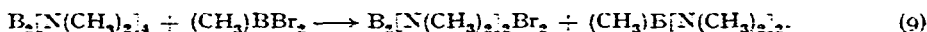
Die Synthese der bisher unbekanntenen (Dimethylamino)diborbromide $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{Br}$ und $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Br}_2$ gelingt sehr leicht nach den oben für die Diborchloride aufge-

* Weitere Untersuchungen an diesem Produkt werden der Aufklärung seiner Struktur dienen.

zeigten Wegen. So fällt das flüssige, farblose, sehr hydrolyseempfindliche Bis(dimethylamino)dibordibromid bei der Einwirkung von BBr_3 auf $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ nach



an. Ebenso glatt verläuft der Substituentenaustausch mit Methylbordibromid:

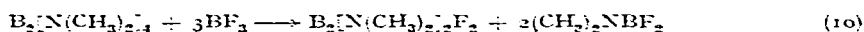


Das Tris(dimethylamino)diborbromid entsteht in Analogie zu den Reaktionen (5) und (6) unter Verwendung der entsprechenden Bromide.

REAKTIONEN VON $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ MIT BORFLUORID

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Reaktionen des Borchlorids und Borbromids mit $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ finden sich wesentlich kompliziertere und unübersichtlichere Verhältnisse, wenn man an Stelle dieser Borhalogenide Bortrifluorid oder Bortrifluorid-Äther einsetzt. Es bilden sich nunmehr keine leichtflüchtigen, sondern nur mehr schwer- oder nichtflüchtige Festprodukte. In Übereinstimmung mit Brotherton u.a.¹³ finden wir, dass sich die Umsetzung von BF_3 mit $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ nicht zur Synthese von B_2F_4 eignet, obgleich die grössere thermische Stabilität von B_2F_4 (Ref. 14) wesentlich höhere Reaktionstemperaturen erlaubt, ohne dass eine Zersetzung der Reaktionsprodukte zu befürchten ist.

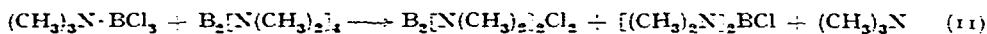
Bei Raumtemperatur nimmt $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ zwischen 2.5 und 2.7 Mol BF_3 auf; bei 140° erreicht das Umsetzungsverhältnis den Wert 1:3. Aus den entstehenden Festprodukten sind nur sehr geringe Anteile $(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2$ herauszuzublimieren. Sicherlich erfolgt unter diesen verhältnismässig drastischen Reaktionsbedingungen ein Substituentenaustausch, wobei das beobachtete Umsetzungsverhältnis eine Reaktion gemäss



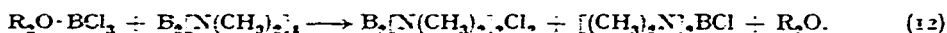
nahelegt. Die Nichtflüchtigkeit der Produkte spricht allerdings für ein Zusammen-treten der monomeren Verbindungen über koordinative B-N-Bindungen zu einem Koordinationsmischpolymeren. Diese Annahme stützt der Befund, dass $(\text{CH}_3)_2\text{N-BF}_2$ aus dem Reaktionsprodukt erst bei wesentlich höheren Temperaturen ($\sim 150^\circ$) herauszuzublimieren beginnt, als auf Grund seines Dampfdruckes zu erwarten ist.

DISKUSSION

Der oben beschriebene Substituentenaustausch zwischen einem Borhalogenid und Dibortetrakis(dimethylamid) ermöglicht eine einfache Synthese von (Dimethylamino)diborhalogeniden $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{4-n}\text{X}_n$ ($n = 1, 2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Die analoge Reaktion unter Verwendung von Bortrichlorid-Aminaddukten, wie $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ oder $\text{C}_3\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BCl}_3$, hat den Vorteil der besseren Dosierung des "chemisch gebundenen" Borchlorids, benötigt allerdings wesentlich härtere Reaktionsbedingungen ($100-120^\circ$). Gemäss

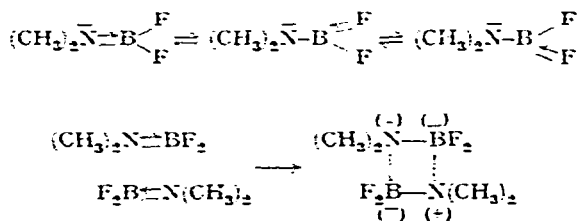


entsteht das Dibordichlorid in 70–80 % Ausbeute¹⁵. Dieser Umsetzung entspricht die Reaktion des Borchlorids in Äther, da sich hier ja effektiv das Ätheraddukt von Borchlorid mit $B_2[N(CH_3)_2]_4$ umsetzt; d.h. Gl. (4) ist genauer, wie folgt, zu formulieren:



Für diese Austauschreaktion sind zwei Chloratome des Borchlorids oder Borbromids wirksam, desgleichen auch die beiden Bromatome in Methylbordibromid. Dies bedeutet, dass unter diesen Verhältnissen die Reaktion noch nicht reversibel wird. Da E_2Cl_4 ebenso wie BCl_3 eine starke Lewis-Säure ist, wird bei einer Substitution der Dimethylaminogruppen über die Stufe $B_2[N(CH_3)_2]_2X_2$ hinaus der lewisacide Charakter der Diborverbindung verstärkt, so dass ein Angriff von z.B. $B_2[N(CH_3)_2]_2Cl_3$ oder B_2Cl_4 auf gebildetes $[(CH_3)_2N]_2BCl$ oder auch $[(CH_3)_2N]_2BCl_2$ unter Umkehr der Substituentenaustauschreaktion erfolgen wird. Diese rückläufige Reaktion kann man nur durch Anwendung eines grossen Bortrihalogenid-Überschusses zurückdrängen [vgl. Reaktion (2)]. Den Einfluss der Lewis-Acidität demonstrieren die Umsetzungen mit den Dialkylborchloriden, die die Substitution von nur einer Dimethylaminogruppe je Boratom erlauben.

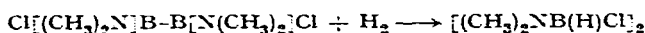
Sehr überraschend sind die Befunde der $BF_3 \cdot B_2[N(CH_3)_2]_4$ -Reaktion. Da sowohl das N-Atom als auch das Fluor-Atom mit dem Boratom π -Bindungen bildet, sollte ein stark resonanzstabilisiertes monomeres symmetrisches Bis(dimethylamino)dibordifluorid $B_2[N(CH_3)_2]_2F_2$ isolierbar sein. Bekanntlich liegt das bei Raumtemperatur feste $[(CH_3)_2N]BF_2$ in der Gasphase monomer vor¹⁶. In Benzollösung findet sich jedoch ein doppeltes Formelgewicht^{17, 18}. Dies deutet darauf hin, dass sie im festen Zustand ebenfalls dimer, dem $[(CH_3)_2N]_2BCl_2$ analog¹⁹, vorliegt, und zwar ist die Dimerisierungsgeschwindigkeit wesentlich grösser als bei $[(CH_3)_2N]_2BCl_2$. Danach tragen die Fluoratome im monomeren Dimethylaminobordifluorid kaum zur Resonanzstabilisierung bei, und man hätte wegen des grossen induktiven Effektes der Fluoratome eine sehr hohe Bindungsordnung für die B–N-Bindung zu erwarten. Die hohe Bindungsordnung der B–N-Bindung und die geringe Mesomeriestabilisierung sind Ursache der raschen Dimerisation zu einer Molekel, die ihre Stabilität aus der Vierbindigkeit der Stickstoff und der Boratome bezieht, d.h. die Dimerisierungs- und Gitterenergie überwiegen die Mesomerieenergie, die wegen energetisch ungleichwertigen Grenzstrukturen nicht allzu bedeutend sein kann:



Offensichtlich vermögen sich $[(CH_3)_2N]BF_2$ und $B_2[N(CH_3)_2]_2F_2$, die masselichen Produkte der Reaktion (10) nicht nur unter sich selbst auf diese Weise zu polymerisieren, sondern auch untereinander zu einem Mischpolymerisat zusammenzutreten.

Weder die (Dimethylamino)diborchloride noch die entsprechenden -bromide

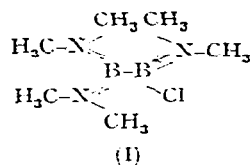
zeigen eine Tendenz zur Di- oder Polymerisation. Auch nach mehrstündigem Erhitzen von $B_2[N(CH_3)_2]_2Cl_2$ bis auf 180° zeigten sich keine Anzeichen für ein festes, polymeres Bis(dimethylamino)dibordichlorid²⁰. Die im Vergleich zu $B_2[N(CH_3)_2]_4$ geringere thermische Stabilität von $B_2[N(CH_3)_2]_2Cl_2^*$ ist zum einen auf die Änderung der Mesomeriestabilisierung, zum anderen aber auch auf die geringere sterische Abschirmung der Boratome zurückzuführen. Dies hat ausserdem zur Folge, dass die Bor-Bor-Bindung in $B_2[N(CH_3)_2]_2Cl_2$ wesentlich reaktionsfähiger ist als in $B_2[N(CH_3)_2]_4$. Sie lässt sich z.B. bei 100° und 100 atm Wasserstoffdruck leicht hydrieren²:



während Wasserstoff mit $B_2[N(CH_3)_2]_4$ selbst bei 200° und 200 atm H_2 -Druck nicht reagiert. Es besteht also ein direkter Zusammenhang zwischen thermischer Stabilität und Reaktivität der B-B-Bindung in Dibor-Verbindungen.

Die Struktur der (Dimethylamino)diborhalogenide dürfte sich von der des $B_2[N(CH_3)_2]_4$ unterscheiden. Im Diborterrakis(dimethylamid) strebt das B_2N_4 -Gerüst Planarität an; die planaren BN_2 -Molekülhälften sind nur um $\sim 30^\circ$ gegeneinander tordiert²¹. Bei den (Dimethylamino)borhalogeniden ist jedoch zu erwarten, dass sich die Molekülhälften senkrecht zueinander einstellen.

Erwartungsgemäss zeigt das Protonenresonanzspektrum** des $B_2[N(CH_3)_2]_4$ ein einziges scharfes Signal (Halbwertsbreite 1.6 Hertz) bei -2.40 ppm [bezogen auf $(CH_3)_4Si$]. Die Protonen sind also völlig gleichwertig, ebenso wie die in $B[N(CH_3)_2]_3$, dessen 1H -Resonanzsignal bei -2.26 ppm liegt. Danach sind die Protonen in dieser Verbindung stärker abgeschirmt als in $B_2[N(CH_3)_2]_4$, wohl als Folge der höheren Bindungsordnung der B-N-Bindungen (Bindungsordnung maximal 1.5, jedoch nur 1.33 in $B[N(CH_3)_2]_3$). Die auf Grund der Struktur (I) zu erwartenden 3 Signale für die



Protonen der $[(CH_3)_2N]_2B$ - und der $[(CH_3)_2N](Cl)B$ -Gruppe werden im Protonenresonanzspektrum des $B_2[N(CH_3)_2]_2Cl$ im richtigen Flächenverhältnis beobachtet. Das Signal der $[(CH_3)_2N](Cl)B$ -Gruppe ist zu einem Dublett (Flächenverhältnis 1:1) aufgespalten. Demnach befinden sich die Protonen in verschiedener elektronischer Umgebung, d.h. die Rotation um die B-N-Bindung ist unterbunden als Folge einer starken B-N- π -Bindung. Dafür sprechen auch die gegenüber $B_2[N(CH_3)_2]_4$ zu niederen Feldstärken verschobenen Signale bei -2.49 ppm (für die $[(CH_3)_2N]_2B$ -Gruppe), -2.66 und 2.69 ppm (für die $[(CH_3)_2N](Cl)B$ -Gruppe). Es werden also auch die Protonen der $[(CH_3)_2N]_2B$ -Gruppe durch die Einführung eines Cl-Atoms mit beeinflusst, d.h. durch den induktiven Effekt des Cl-Atoms wird die Bindungsstärke auch dieser B-N-Bindung erhöht.

* Diese Verbindung zersetzt sich oberhalb von 200° unter Bildung von $[(CH_3)_2N]_2BCl_2$ und Polymerprodukten.

** Die Spektren wurden mit einem Varian Modell A 60-Spektrometer aufgenommen.

Das Protonenresonanzspektrum des $B_2[N(CH_3)_2]_2Cl_2$ zeigt nur ein zu einem Dublett aufgespaltenes Signal bei -2.68 und -2.70 ppm. Danach bringt die Einführung eines zweiten Chloratoms keine wesentliche Veränderung der elektronischen Umgebung an den Protonen im Vergleich zur $[(CH_3)_2N](Cl)B$ -Gruppe im $B_2[N(CH_3)_2]_3Cl$ mit sich.

Prinzipiell gleichen die Protonenresonanzspektren von $B_2[N(CH_3)_2]_3Br$ und $B_2[N(CH_3)_2]_2Br_2$ denen der Chloride. Die Lage der Resonanzsignale finden sich für die Monobrom-Verbindung bei -2.59 , -2.85 und -2.92 ppm, für die Dibrom-Verbindung bei -2.85 und -2.92 ppm. Danach hat das Bromatom einen wesentlich stärkeren Einfluss als das Cl-Atom auf die Abschirmung der Protonen. Da BBr_3 eine stärkere Lewis-Säure als BCl_3 ist, führt die Substitution einer $(CH_3)_2N$ -Gruppe durch ein Br-Atom zu einer stärkeren Elektronenverarmung am Boratom, dem durch eine stärkere B-N- π -Bindung begegnet wird, die sich in einer geringeren elektronischen Abschirmung der Protonen im Vergleich zu den entsprechenden Dimethylamino-diborchloriden kund tut.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die im folgenden beschriebenen Versuche erforderten das Arbeiten in einer konventionellen Hochvakuumapparatur oder unter N_2 -Schutzgasatmosphäre. Die Lösungsmittel gelangten wasserfrei zur Anwendung.

Ausgangsverbindungen

Dibortetakis(dimethylanid), $B_2[N(CH_3)_2]_4$ (II), wurde nach der Methode von Nöth und Meister⁹ bereitet. Borbromid fiel bei der Bromierung von Borcarbid bei $600-800^\circ$ an. Diäthylborchlorid resultierte bei der Umsetzung von $(C_2H_5)_2B-N(CH_3)_2$ mit BCl_3 . Dibutyborchlorid aus Tributylbor und HCl bei 200° . Borbromid und Tetramethylzinn lieferten Methylbordibromid. Bortrifluorid wurde einer Stahlflasche entnommen.

Reaktionen von $B_2[N(CH_3)_2]_4$ (II) mit BCl_3

a) *im Überschuss.* Im Hochvak. wurden auf 175.9 mg (0.889 mMol) (II) 3.81 mMol BCl_3 aufkondensiert. Bei -78° erfolgte praktisch noch keine BCl_3 -Aufnahme. Nach 15 Std. wurde innerhalb von 6 Std. auf 0° aufgetaut. Es hatte sich ein farbloses Festprodukt gebildet, das neben der flüssigen Phase des BCl_3 (schwach gelb gefärbt) vorlag. Oberhalb von 0° setzte eine heftige Reaktion unter (weiterem?) BCl_3 -Verbrauch ein. Nach Abklingen der Reaktion wurde unumgesetztes BCl_3 bei -78° abgezogen und 0.326 mMol zurückgewonnen. Es hatten also 3.484 mMol BCl_3 mit 0.889 mMol (II) abgereagert, entsprechend einem Molverhältnis $3.92:1.00$.

Beim Erwärmen des fest-flüssigen Rückstandes stellte sich der Dampfdruck des $(CH_3)_2NBCl_2$ ein (18 mm bei 18°). 310.4 mg $(CH_3)_2NBCl_2$ (2.47 mMol) liessen sich bei Raumtemperatur abdestillieren. (Gef.: B, 8.41 . $C_2H_6BCl_2N$ ber.: 8.59% .)

Der zurückgebliebene, wachsartige, gelblich gefärbte Rückstand zersetzte sich oberhalb von 100° zu nicht definierten Produkten. Mit Wasser versetzt, reagierte er sehr heftig. Zusatz von Natronlauge führte zur Wasserstoffentwicklung. Die wässrige Lösung reduzierte $AgNO_3$ -Lösung. Auf Grund der Stoffbilanz kommt dem Rückstand die Zusammensetzung $B_3Cl_{6.1}N(CH_3)_{2.1.2}$ zu.

b) im Molverhältnis 1:1; Bis(dimethylamino)dibordichlorid. 5 ccm (II) (21.6 mMol) wurden in 20 ccm Äther gelöst und mit 2.52 g BCl_3 (21.6 mMol), gelöst in 30 ccm Äther, versetzt (man kann die berechnete Menge BCl_3 auch direkt in die (II)-Lösung einleiten). Es bildete sich in exothermer Reaktion eine geringfügige Trübung. Bei der Destillation ging zunächst Äther, dann im Vak. bei 10–14 mm und 38–42° Bis(dimethylamino)borchlorid (n_D^{21} 1.4495; 2.5 g, 87% d.Th.) und schliesslich bei 1 mm und 57–60° Bis(dimethylamino)dibordichlorid (3.4 g, 87% d.Th.) über. (Gef.: Cl, 37.80; N, 15.25; Mol.-Gew., 185. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$ ber.: Cl, 39.24; N, 15.50%; Mol.-Gew., 180.7.)

c) im Molverhältnis 2:1; Tris(dimethylamino)diborchlorid. Wie unter *b)* wurden 5 ccm (II) mit 1.26 g BCl_3 (10.8 mMol) in 20 ccm Äther zur Reaktion gebracht. Neben Äther und einer nicht bestimmten Menge $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$, Sdp.₁₀ 37–40°, fielen 3.1 g (76.5% d.Th.) $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{Cl}$, Sdp.₁ 45–46°, an. (Gef.: Cl, 19.15; N, 22.0; Mol.-Gew., 186. $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{ClN}_3$ ber.: Cl, 18.75; N, 22.19%; Mol.-Gew., 189.3.)

Tris(dimethylamino)diborchlorid durch Komproportionierung. 2.13 g (II) (10.8 mMol) und 1.95 g $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Cl}_2$ vereinigten sich in einer schwach exothermen Reaktion. Das gelbliche Produkt destillierte farblos bei 45–47°/1 mm über. Ausbeute 3.7 g (85.5% d.Th.). Höhere Ausbeuten (bis zu 95%) resultierten bei grösseren Ansätzen. Das $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{Cl}$ wurde IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch auf Reinheit und Identität geprüft und erwies sich mit authentischen Präparaten als identisch.

Reaktion von (II) mit Dibutylborchlorid

a) im Molverhältnis 1:2. Zu 8.1 ccm (6.9 g, 43 mMol) $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BCl}$ tropften unter Rühren mit einem Magnetrührer langsam 5 ccm (21.6 mMol) (II). Nach Abklingen der exothermen Reaktion und $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen auf 130° lieferte die fraktionierte Destillation nur eine einzige Fraktion vom Sdp.₁₀ 74–76° oder Sdp.₃ 62°. Ausbeute 10.2 g. Die Analyse ergab: B, 8.1; N, 10.0; Cl, 13.9. Diese Werte entsprechen einem 2:1 Gemisch von $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Cl}_2$ (ber.: B, 8.3; N, 10.8; Cl, 13.7%).

b) im Molverhältnis 4:1. Im Hochvak. wurden auf 8.3 g $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BCl}$ (9.7 ccm, 52 mMol) bei –78° 3 ccm (II) (2.56 g, 13 mMol) zugetropft. Die exotherme Reaktion begann bei –25°. Das Gemisch wurde nun auf 80° zum Rückfluss erhitzt, ohne dass B_2Cl_2 oder ein anderes leichtflüchtiges Produkt zu kondensieren war. Die fraktionierte Destillation über eine 10 cm Vigreux-Kolonnen führte zu drei Fraktionen: 1) Dibutylborchlorid, 4.6 ccm, Sdp.₇ 56–58° (Gef.: Cl, 22.5. $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BCl}$ ber.: Cl, 22.10%); 2) Zwischenfraktion, 1.0 ccm, Sdp.₅ 60–66°; 3) Gemisch $2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Cl}_2$, 5.5 ccm, Sdp.₅ 69–70°; IR-Spektrum identisch mit dem Produkt der Reaktion *a)* (Gef.: Cl, 13.5. Ber.: Cl, 13.7%).

Reaktion von (II) mit Diäthylborchlorid

2.3 ccm (II) wurden in 10 ccm Petroläther gelöst (Sdp. 30–50°) und unter Rühren und Eiskühlung mit 1.05 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ (10 mMol) versetzt. Nach 24 Std. wurde fraktioniert destilliert. Beim Sdp.₁₅ 25–26° gingen 0.9 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (Gef.: B, 9.25; N, 12.07. $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{BN}$ ber.: B, 9.58; N, 12.39%), bei Sdp.₃ 54–56° 1.5 ccm $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{Cl}$ über. (Gef.: B, 11.35; Cl, 18.52; N, 21.00; Mol.-Gew., 184. $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{ClN}_3$ ber.: B, 11.43; Cl, 18.75; N, 22.19% (Mol.-Gew., 189.3.)

Reaktion von (II) mit Diphenylborchlorid

Zu einer Lösung von 4.26 g (5.0 ccm, 21.6 mMol) (II) in 20 ccm Petroläther wurden bei -20° 4.32 g (21.6 mMol) $(C_6H_5)_2BCl$, gelöst in 10 ccm Benzol, unter Rühren zugetropft. Der sich bildende Niederschlag ging bei Raumtemperatur wieder in Lösung. Nach einstdg Rückflusskochen ergab die fraktionierte Destillation nach Verjagen der Lösungsmittel 4 Fraktionen. Es blieb eine geringe Menge eines braun-gefärbten Destillationsrückstandes, der reduktionsaktiv war, zurück.

a) $B_2[N(CH_3)_2]_3Cl$, Sdp.₁ 45° , Ausbeute 1.73 g (42.5 % d.Th.). (Gef.: Cl, 18.30; N, 21.70; Mol.-Gew., 185. $C_6H_5B_2ClN_3$ ber.: Cl, 18.75; N, 22.19 %; Mol.-Gew., 189.3.)

b) $C_6H_5B[N(CH_3)_2]Cl$, Sdp.₁ $50-52^{\circ}$, Ausbeute 0.9 g; 1H -NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert.

c) Zwischenfraktion, Sdp.₁ $53-63^{\circ}$; enthält $C_6H_5B_2[N(CH_3)_2]Cl$, $C_6H_5B[N(CH_3)_2]_2$ und $B_2[N(CH_3)_2]_2Cl_2$.

d) $(C_6H_5)_2B-N(CH_3)_2$, Sdp.₁ $108-109^{\circ}$, Ausbeute 3.7 g. (Gef.: B, 5.01; N, 6.35; Mol.-Gew., 207. $C_{14}H_{16}BN$ ber.: B, 4.93; N, 6.39 %; Mol.-Gew., 219.1.)

Bis(dimethylamino)dibordibromid

a) 5.0 ccm (21.6 mMol) (II) wurden in 20 ccm Äther gelöst und unter Rühren bei -20° mit 5.4 g (21.6 mMol) BBr_2 in 10 ccm Benzol umgesetzt. Während des zweistdg. Rührens bei Raumtemperatur färbte sich die Lösung schwach braun. Nach Abdestillieren von Äther und Benzol ging zunächst $[(CH_3)_2N]_2BBr$, Sdp._{1,2} $50-52^{\circ}$, Ausbeute 3.1 g (81 % d.Th.), und nach einer Zwischenfraktion, Sdp._{1,2} $56-62^{\circ}$, wesentlich $B_2[N(CH_3)_2]_2Br_2$, Sdp._{1,5} $76-77^{\circ}$, Ausbeute 3.2 g. (55.2 % d.Th.), über. (Gef.: B, 7.85; Br, 59.2; N, 10.6; Mol.-Gew., 255. 260. $C_4H_{12}B_2Br_2N_2$ ber.: B, 8.02; Br, 59.28; N, 10.39 %; Mol.-Gew., 269.6.)

Die Verbindung ist extrem hydrolyseempfindlich und reagiert mit protonenaktiven Substanzen (Alkoholen, Aminen) sowie einer Reihe von organischen Verbindungen (Ethern, Aceton u.a.). Bei längerer Lagerung (1/2 Jahr) zersetzt sie sich teilweise.

b) Wie vorstehend liess man 4.26 g (21.6 mMol) (II) mit 3.99 g CH_3BBr_2 (21.6 mMol) bei -20° abreagieren. Die Destillation lieferte farbloses $CH_3B_2[N(CH_3)_2]_2$, Sdp._{1,2} $25-32^{\circ}$, n_D^{24} 1.4482, (Gef.: Br, 0.9; N, 24.1. $C_5H_{15}BN_2$ ber.: Br, 0.0; N, 24.17 %), sowie 2.7 g $B_2[N(CH_3)_2]_2Br_2$, Sdp._{1,5} $76-78^{\circ}$.

Tris(dimethylamino)diborbromid

a) 10 ccm (II) (43.2 mMol) wurden in Benzol mit 5.4 g BBr_3 (21.6 mMol) zur Reaktion gebracht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels, $[(CH_3)_2N]_2BBr$, Sdp._{1,2} $53-56^{\circ}$ sowie einer Zwischenfraktion ging $B_2[N(CH_3)_2]_3Br$ bei Sdp._{0,5} 51° über. Ausbeute 2.84 g. (56 % d.Th.). (Gef.: Br, 33.7; N, 17.8; Mol.-Gew., 231, 235. $C_6H_{15}B_2BrN_3$ ber.: Br, 34.17; N, 17.98 %; Mol.-Gew., 233.8.)

b) 2.13 g (2.5 ccm, 10.8 mMol) (II) vereinigten sich bei Raumtemperatur exotherm mit 2.91 g (10.8 mMol) $B_2[N(CH_3)_2]_2Br_2$. Das $B_2[N(CH_3)_2]_3Br$ ging beim Sdp.₁ $52-53^{\circ}$ über. Ausbeute 4.67 g (92.5 % d.Th.).

Die Verbindung ist ebenfalls recht hydrolyseempfindlich, wenngleich auch weniger als das Bis(dimethylamino)dibordibromid.

Reaktion von (II) mit BF₃

Auf 161.4 mg (II) (0.815 mMol) wurden im Hochvak. 3.57 mMol BF₃ kondensiert. Nach fünfstündg. Reaktion bei Raumtemperatur liessen sich 1.31 mMol BF₃ zurückgewinnen. Dies entspricht einem Umsetzungsverhältnis von (II): BF₃ = 1.0:2.77. Auf -78° und -120° gekühlte Kondensationsfallen waren substanzfrei. Das überschüssige BF₃ wurde zurückkondensiert. Nach einstd. Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 130-140° war ein weiterer Verbrauch von 0.34 mMol BF₃ festzustellen, so dass 3.19 Mol BF₃ je Mol (II) verbraucht wurde. Ausser unumgesetzten BF₃ liess sich kein weiteres flüchtiges Produkt nachweisen.

Auch Erhitzen des fast farblosen, festen Reaktionsproduktes auf 100° bei laufender Pumpe lieferte keine flüchtigen Substanzen. Erst bei ~ 150° sublimierte eine geringe Menge (CH₃)₂NBF₂ ab, die auf Grund des IR-Spektrums identifiziert wurde.

Die Wiederholung des Versuches mit 264.3 mg (II) (1.336 mMol) und 5.86 mMol BF₃ zeitigte bei -10° nur einen Verbrauch von 0.62 mMol BF₃ je Mol (II). Nach 24 stündg. Reaktion bei Raumtemperatur betrug das Umsetzungsverhältnis bereits 2.72:1.0. Nach einstdg. Reaktion bei 140° hatten sich schliesslich 3.97 mMol BF₃ umgesetzt, entsprechend 2.99 Mol BF₃ je Mol (II). Auch bei diesem Versuch liessen sich ausser geringen Mengen (CH₃)₂NBF₂ (~ 20 mg) keine weiteren flüchtigen Produkte isolieren. Das Hydrolysat des Festproduktes reduzierte sofort AgNO₃-Lösung. Im IR-Spektrum waren keine B-H Banden zu erkennen, so dass die B-B-Bindung intakt geblieben sein muss.

DANK

Für die Förderung der vorliegenden Arbeit sind wir Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. E. WIBERG, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sowie der Kalichemie A.G. zu aufrichtigem Dank verbunden. Herrn Dr. H. P. FRITZ und Frl. A. BÜHLER danken wir für die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Kernresonanzspektrometer.

ZUSAMMENFASSUNG

Dibortetrakis(dimethylamid) setzt sich mit Borhalogeniden, wie BCl₃, BBr₃, R₂BCl oder RBBR₂ unter Austausch der (CH₃)₂N-Gruppe gegen Halogen zu (Dimethylamino)-diborhalogeniden B₂[N(CH₃)₂]_{4-n}X_n (n = 1, 2) um. Die Synthese von Dibortetrahalogeniden auf diesem Wege gelingt nicht.

SUMMARY

The exchange of (CH₃)₂N groups for halogen in the reaction of tetrakis(dimethylamino)diboron with the boron halides BCl₃, BBr₃, R₂BCl and RBBR₂ yields (dimethylamino)halodiborons B₂[N(CH₃)₂]_{4-n}X_n (n = 1, 2; X = Cl, Br). Diboron tetrahalides cannot be prepared by this reaction using excess of a boron halide.

LITERATUR

- 1 H. SCHICK, Diplomarbeit, Universität München, 1963.
- 2 W. MEISTER, Dissertation, Universität München, 1963.
- 3 H. NÖTH UND G. MIKULASCHEK, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 709.

- 4 H. NÖTH UND W. MEISTER, *Chem. Ber.*, 65 (1961) 509.
- 5 R. J. BROTHERTON, A. L. McCLOSKEY, J. PETERSON UND H. STEINBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6242.
- 6 W. MEISTER, Diplomarbeit, München, 1961.
- 7 R. J. BROTHERTON, A. L. McCLOSKEY, J. L. BOONE UND H. M. MANASEVIT, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6245.
- 8 M. P. BROWN, A. E. DANN, D. W. HUNT UND H. B. SILVER, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4648.
- 9 H. NÖTH UND W. MEISTER, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 714.
- 10 A. Z. BURG UND J. BANUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3903.
- 11 J. COUBEAU, M. RAHIZ UND H. J. BECHER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 275 (1954) 161.
- 12 H. NÖTH UND W. KÄMPER, unveröffentlicht.
- 13 R. J. BROTHERTON, A. L. McCLOSKEY UND H. M. MANASEVIT, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 41.
- 14 A. FINCH UND H. I. SCHLESINGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3573.
- 15 M. P. BROWN UND H. B. SILVER, *Chem. Ind. (London)*, (1953) 85.
- 16 A. B. BURG UND J. BANUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3903.
- 17 J. F. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1220.
- 18 H. NÖTH UND H. J. VETTER, *Chem. Ber.*, 96 (1693) 1298.
- 19 E. WIBERG UND K. SCHUSTER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 213 (1933) 89.
- 20 A. K. HOLLIDAY, A. G. MASSEY UND F. B. TAYLOR, *Proc. Chem. Soc.*, (1960) 359.
- 21 H. J. BECHER, W. SAWODNY, H. NÖTH UND W. MEISTER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 314 (1962) 226.

J. Organometal. Chem., 1 (1964) 401-410