

Hydrazin-borane und ihre Pyrolyseprodukte

Von

A. Meller

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 30. April 1968)

Die Pyrolyse von 1,1-Cycloorgano-hydrazin-boranen führt entweder unter Spaltung der N—N-Bindung zu den sich von den entsprechenden cyclischen Aminen ableitenden Diborazanen $[\text{RNBH}_2]_2$ oder unter Erhaltung der N—N-Bindung zu Bis-(hydrazino)boranen und cyclischen N—N-substituierten Triborazanen $[\text{RN-NHBH}_2]_3$. Meist treten Gemische verschiedener Pyrolyseprodukte auf, deren Natur von der Art des substituierenden Organoringes abhängen dürfte. Die N—N-Bindungen von N-Amino-4-methyl-piperazin- und N-Amino-morpholinboran werden durch Pyrolyse quantitativ gespalten, nicht jedoch im N-Amino-2,6-dimethyl-piperidin-boran. IR- und Massenspektren werden diskutiert.

Two series of compounds are formed in the pyrolysis of 1,1-cycloorgano hydrazinoboranes: 1. Diborazanes $[\text{RNBH}_2]_2$, which may be regarded as derivatives of the corresponding cyclic amines, result from the cleavage of N—N bonds; 2. Bis(hydrazino)boranes and cyclic N—N substituted triborazanes $[\text{RN-NHBH}_2]_3$ arise, when no N—N bonds are split. In most cases mixtures of both types of pyrolysis products are observed; the ratio probably depends on the nature of the cyclic substituent. The N—N bonds in N-amino-4-methylpiperazino- and N-amino-morpholinoborane have been found to be cleaved quantitatively; in N-amino-2,6-dimethylpiperidinoborane no cleavage was observed. The IR and mass spectra are discussed.

Von Hydrazin-boranen, deren B-Atome nur mit Wasserstoffatomen substituiert sind, sind bisher $\text{H}_3\text{BNH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3$ ^{1, 2}, $\text{H}_3\text{BNH}_2\text{NH}_2$ ³,

¹ H. J. Emeléus und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. **1951**, 840.

² M. J. Steindler und H. I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4 (1958).

³ J. Goubeau und E. Ricker, Z. Anorg. Allgem. Chem. **310**, 123 (1962).

$C_6H_5NHNH_2BH_3$ ^{4, 5}, $(C_6H_5)_2NNH_2BH_3$ ⁵, $CH_3NH(BH_3)NH(BH_3)CH_3$ ², $(CH_3)_2NNH_2BH_3$ ⁶, $(CH_3)_2N(BH_3)N(BH_3)(CH_3)_2$ ⁷ und $(CH_3)_2NNH_2 \cdot 2 BH_3$ ⁸ beschrieben worden. Während die thermische Dehydrierung von Amin-boranen zu Aminoboranen und weiter zu Borazinen eine gebräuchliche synthetische Methode darstellt, ist sie bei Hydrazin-boranen bisher erst zweimal — nämlich zur Synthese von $(H_2BNHNHBH_2)_n$ ³ und $(CH_3)_2N(BH_3)NHBH_2$ ⁸, angewendet worden. Die einzigen sonst bekannten oligomeren, am Bor nur mit Wasserstoff substituierten Hydrazinoborane sind das von *Nöth* und *Regnet*⁹ durch Reduktion von Azobenzol mit Diboran erhaltene 1,2,4,5-Tetraaza-tetraphenyl-3,6-diborin und das durch Umaminierung von Bis(dimethyl)-aminoboran mit 1,1-Dimethylhydrazin dargestellte Bis(dimethylhydrazino)boran. Soweit sonst bekannt ist, reagieren Hydrazin-boranderivate bei thermischer Behandlung unter Spaltung der N—N-Bindungen. Dies wurde sowohl bei Verwendung von Hydraziniumsalzen unter Bedingungen der Borazinsynthese nach *Brown* und *Laubengayer* beobachtet, welche zu Borazinen $[RNBX]_3$ (R = H oder CH_3 , X = Cl oder Br) führt¹⁰, als auch bei der Pyrolyse von Tetramethylhydrazin-bis(boran), bei der sich im wesentlichen Dimethylaminoboran bildet⁷. Durch Pyrolyse von $(CH_3)_2NNH_2BH_3$ soll 2,4,6-Trimethylborazin entstehen¹¹, die Reaktion von Tetrafluorhydrazin mit Diboran führt u. a. zu 2,4-Difluorborazin¹². Die Pyrolyse von 1,2-Dimethylhydrazin-bis(boran) gibt 1,3,5-Trimethylborazin¹³. Ziel der vorliegenden Untersuchung war es festzustellen, ob eine pyrolytische Spaltung der N—N-Bindung immer auftritt, oder ob durch geeignete Substitution des Hydrazins Pyrolyseprodukte mit intakten N—N-Bindungen erhalten werden können.

Dazu wurde die Reaktion von verschiedenen 1,1-Dialkyl- bzw. Cycloalkyl-hydrazinderivaten mit Diboran und die thermische Dehydrierung der als Primärprodukte entstehenden Hydrazin-borane untersucht.

Hydrazin-borane können sowohl durch Umsetzung der freien Hydrazine mit Diboran als auch durch Reaktion der Hydrazin-hydrochloride mit

⁴ K. Lang, D.B. Pat. 1 068 231 (1959); Chem. Zbl. **132**, 12 225 (1961).

⁵ R. J. Baumgarten und M. C. McHenry, J. Org. Chem. **29**, 3400 (1964).

⁶ R. A. Fleming, U.S. Pat. 2 992 061 (Juli 1961); Chem. Abstr. **55**, 24 030 d (1961).

⁷ H. Nöth, Z. Naturforschg. **15b**, 327 (1960).

⁸ C. Belinski, G. Francois, C. Horney und F. X. Labau-Keraly, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **259**, 3737 (1964).

⁹ H. Nöth und W. Regnet, Adv. in Chem. Series **42**, 166 (1964).

¹⁰ H. J. Emeléus und G. J. Videla, J. Chem. Soc. **1959**, 1306.

¹¹ W. Henle, R. Schaeffer, J. Murib, G. Urry und H. I. Schlesinger, 127th ACS-Meeting, Cincinnati, April 1955, Abstr. of Papers, S. 26-Q.

¹² R. K. Pearson und J. W. Frazer, J. Inorg. Nucl. Chem. **21**, 188 (1961).

¹³ H. I. Schlesinger et al., Univ. of Chicago, „Hydrides and Borohydrides of Light Elements“, Annual Techn. Report 1955/56.

LiBH_4 erhalten werden. Beide Synthesewege wurden in dieser Arbeit mehrfach nebeneinander zur Darstellung der gleichen Produkte angewendet und führen zu identischen Ergebnissen. Neben dem schon bekannten Diboran-Addukt des 1,1-Dimethylhydrazins^{6, 8} wurden die folgenden Hydrazin-borane hergestellt:

- N-Amino-morpholin-boran (1)
- N-Amino-4-methylpiperazin-boran (2)
- N-Amino-pyrrolidin-boran (3)
- N-Amino-piperidin-boran (4)
- N-Amino-homopiperidin-boran (5) und
- N-Amino-2,6-dimethylpiperidin-boran (6).

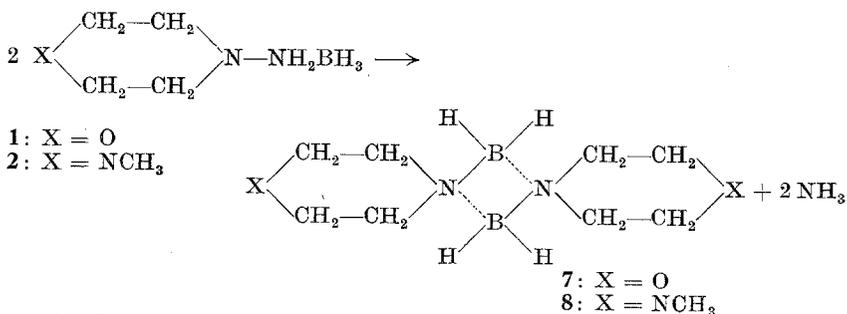
Die Hydrazin-borane 4 und 5 sind bei Zimmertemp. flüssig, 1, 2, 3 und 6 sind farblose, kristallisierte Substanzen, die bei etwa 100° unter Zers. schmelzen. Sie geben mit verd. wäbr. HCl die entsprechenden Hydraziniumchloride, Wasserstoff und Borsäure, während mit Wasser die freien Hydrazine entstehen. Die Verbindungen sind in Äther sehr gut, in unpolaren Medien nur in Spuren löslich.

Es sei vorweggenommen, daß bei der Pyrolyse stets Substanzgemische entstehen, die nicht in allen Fällen aufgetrennt werden konnten. Durch die Auswertung der Elementaranalysen, IR- und massenspektroskopischer Untersuchungen ist es aber möglich, in den meisten Fällen die Hauptprodukte der Pyrolyse zu charakterisieren. In den Fällen, wo die Reaktion weitgehend zu einem bestimmten Endprodukt führt, wurden die Produkte analysenrein isoliert. Die Pyrolyse der untersuchten Hydrazinboranderivate kann dabei

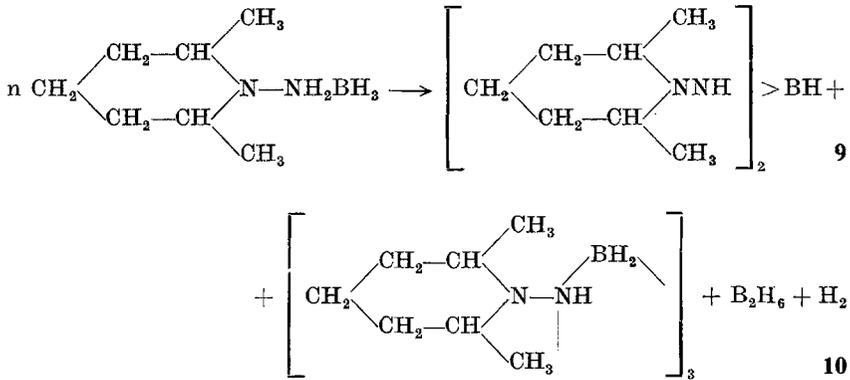
a) unter Spaltung der N—N-Bindung und vorzugsweiser Bildung entsprechender 1,3-Diaza-2,4-diborazanderivate oder

b) unter Erhaltung der N—N-Bindung zur Bildung von Bis(hydrazino)-boranen (Hauptprodukte) und cyclischen N—N-substituierten Triborazanen (Nebenprodukte) führen.

Charakteristische Beispiele für die Reaktion nach a) sind die Hydrazinborane 1 und 2,

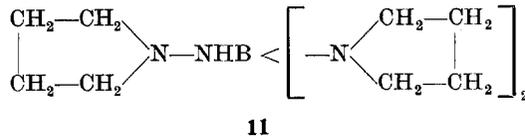


für die Reaktion nach b) die Verbindung 6.

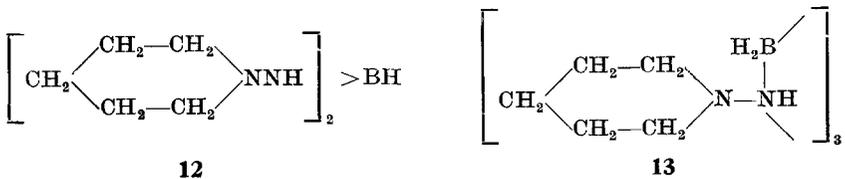


Die Pyrolyse der Verbindungen 3 und 4 führt zu Gemischen, in welchen die nach b) erhaltenen Reaktionsprodukte offenbar mit den stickstoffärmeren Spaltungsprodukten nach a) vermischt sind.

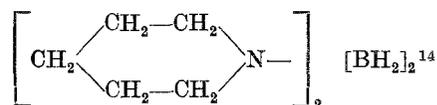
Das IR-Spektrum der Hauptfraktion des Pyrolyseproduktes von Verbindung 3 zeigt als einziges der erhaltenen Produkte keine BH-Valenzschwingung, aber noch eine mäßig starke NH-Bande bei 3310 cm^{-1} . Auf Grund der Analyse und des Spektrums dürfte der Hauptanteil aus einem unsymmetrischen Tris(amino)boran bestehen:



Im Pyrolyseprodukt der Verbindung 4 treten neben dem entsprechenden Bis(hydrazino)boran 12 auch einige Prozent des entsprechenden N—N-substituierten Cyclotriborazanes 13 auf, was sowohl durch ein Massenspektrum als auch das IR-Spektrum ($\nu \text{ BH}$ bei $2580 + 2520$ und bei 2340 cm^{-1} ; $\nu \text{ NH}$ um 3300 und 3160 cm^{-1}) bestätigt wird.



Wie Analysen und Spektren zeigen, ist außerdem neben anderen stickstoffärmeren Verunreinigungen auch das Diborazan

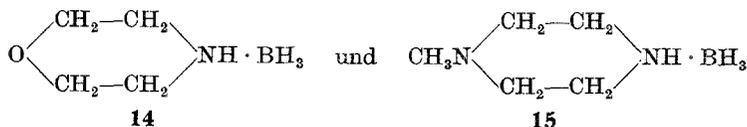


entstanden.

Im Gemisch der Pyrolyseprodukte aus Verbindung **5** machen die Auswertungen der IR-Spektren und Analysen einen größeren Gehalt an entsprechendem Bis(hydrazino)boran wahrscheinlich. Es dürften aber infolge des relativ instabilen 7-Ringes auch unübersichtliche Umlagerungen auftreten.

Bei der Pyrolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$ wurde 1,3,5-Trimethylborazin IR-spektroskopisch nachgewiesen, es konnten aber trotz Aufnahme eines Massenspektrums keine anderen Produkte eindeutig identifiziert werden. Die Analysen deuten darauf hin, daß die N—N-Bindung gespalten wird.

Da trotz des beschränkten Untersuchungsmaterials eine Generalisierung der Ergebnisse unter Einbeziehung bereits bekannter Reaktionen möglich scheint, kann man zusammenfassend feststellen, daß eine Spaltung der N—N-Bindung dann zu erwarten ist, wenn entweder beide N-Atome BH_3 -Gruppen tragen, wie sowohl die bereits zitierte Arbeit von *Nöth*⁷ über das $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{BH}_3)\text{N}(\text{BH}_3)(\text{CH}_3)_2$, als auch die Pyrolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$ zeigen. Ferner tritt weitgehende Spaltung der N—N-Bindung dann ein, wenn im Molekül außer der Hydrazin-Gruppierung andere N- oder O-Atome enthalten sind. Ob die Ausspaltung des Stickstoffes hierbei durch elektronische Effekte oder einfach durch eine intermolekulare Überträgerwirkung dieser für BH_3 koordinationsfähigen Gruppierung zustande kommt, sei dahingestellt. In allen übrigen Fällen bleiben unter den hier angewandten Versuchsbedingungen die N—N-Bindungen wenigstens teilweise erhalten; vor allem, wenn ein sterischer Schutz der Gruppierung gegeben ist, tritt keine N—N-Spaltung ein. Zu Vergleichszwecken wurden die noch nicht beschriebenen Cyclodiborazane **7** und **8**, die bei der thermischen Zersetzung von **1** und **2** in reiner Form isoliert werden konnten, auch direkt aus Morpholin- bzw. N-Methylpiperazin und Diboran dargestellt. Die Pyrolyseprodukte der Amin-borane



entsprechen völlig den Pyrolyseprodukten der Hydrazin-borane **1** und **2**.

¹⁴ A. B. Burg und C. D. Good, J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 237 (1956).

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Hydrazin-borane bzw. der nach a) bzw. b) erhaltenen Pyrolyseprodukte zeigen das für den jeweiligen Hybridi-

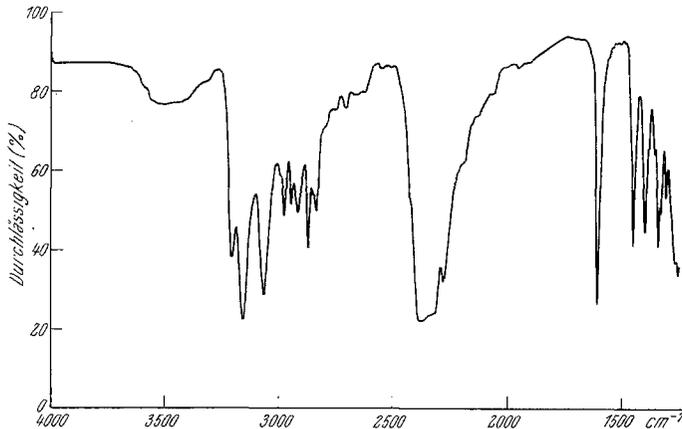


Abb. 1. IR-Spektrum von N-Aminomorpholin-boran (**1**). Emulsion in Poly-(chlortrifluoräthylen)-Öl (4000—1250 cm^{-1})

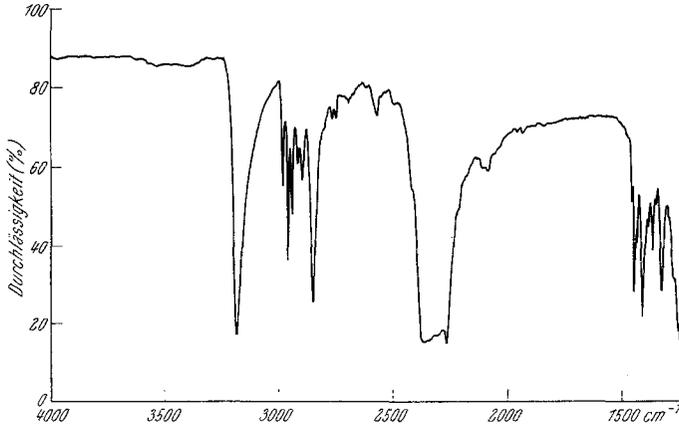


Abb. 2. IR-Spektrum von Morpholin-boran (**14**). Emulsion in Poly-(chlortrifluoräthylen)-Öl (4000—1250 cm^{-1})

sierungszustand am Bor zu erwartende Bild¹⁵. In den Hydrazin-boranen **1** bis **6** treten neben den Banden der organischen Reste starke NH_2 -Valenzschwingungen zwischen 3310 und 3050 cm^{-1} und NH_2 -Deformationsschwingungen um 1600 cm^{-1} sowie BH_3 -Valenzschwingungen bei 2380,

¹⁵ A. Meller, „IR-Spektren organischer Bor—Stickstoff-Verbindungen“, Organometal. Chem. Rev. **2**, 1 (1967).

2320 und 2280 cm^{-1} auf (Abb. 1). Im $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$ liegen die NH-Valenzschwingungen bei 3180 und 3120 cm^{-1} .

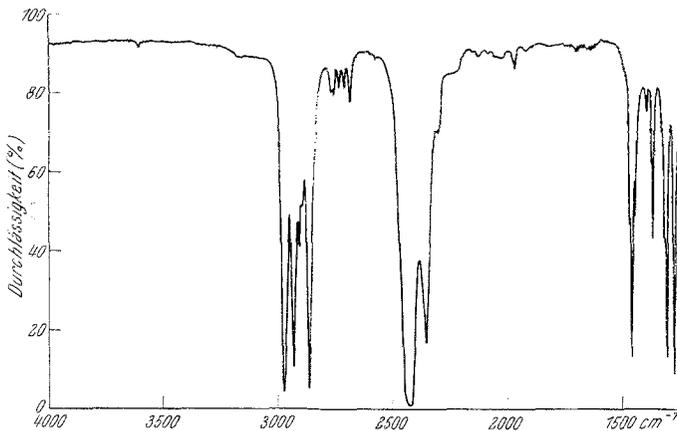


Abb. 3. IR-Spektrum von Di(morpholinoboran) (7). Lösung in CCl_4 (4000 bis 1250 cm^{-1})

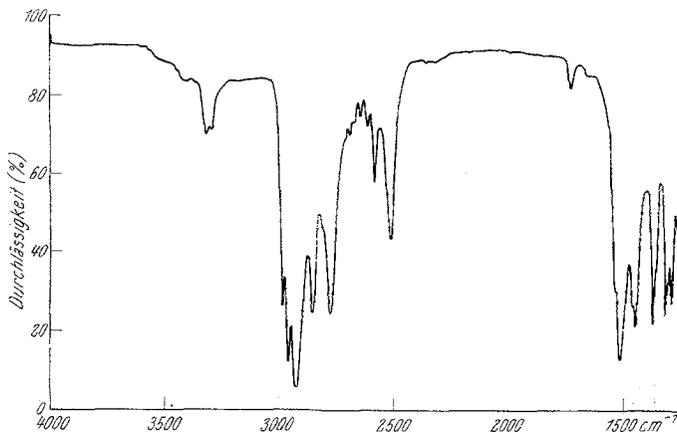


Abb. 4. IR-Spektrum von Bis(2,6-dimethylpiperidin-1-amino)-boran (9). Kapillare Flüssigkeitsschicht (4000—1250 cm^{-1})

In den Amin-boranen 14 und 15 liegt eine starke NH-Valenzschwingung knapp unter 3200 cm^{-1} und eine mächtige BH_3 -Valenzbande zwischen 2380 und 2280 cm^{-1} (Abb. 2). Die Cyclodiborazane 7 und 8 zeigen νBH_2 -Schwingungen bei 2420 und 2345 cm^{-1} . νNH -Absorptionen fehlen ebenso wie stärkere Banden im Gebiet um 1500 cm^{-1} , aus denen auf

kovalente B—N-Bindungen höheren Bindungsgrades geschlossen werden könnte (Abb. 3). Hingegen treten in den Amin-borane stärkere neue

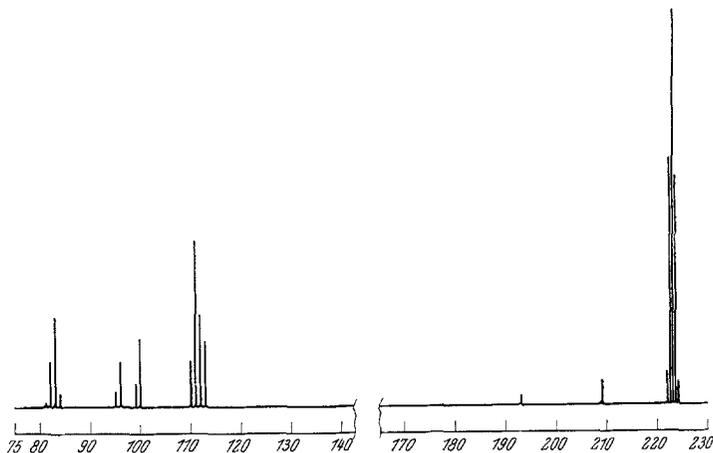


Abb. 5. Massenspektrum der Pyrolysehauptfraktion der Verbindung 2.
(MZ 230—MZ 75)

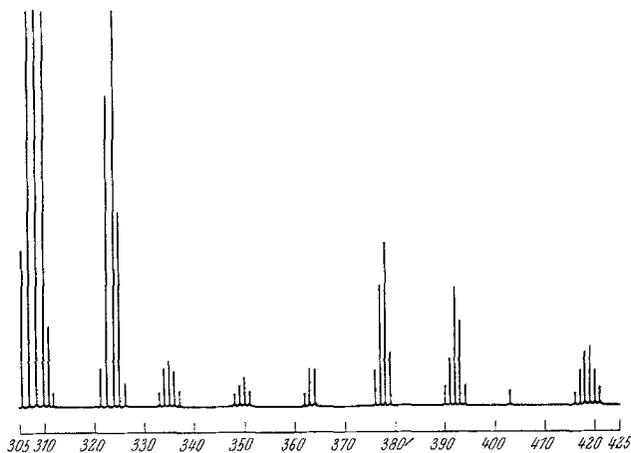


Abb. 6. Massenspektrum der Pyrolysehauptfraktion der Verbindung 6.
(1. Teil MZ 425—MZ 305)

Banden um 800 cm^{-1} , in den Cyclodiborazanen stärkere Banden um 930 und über 1100 cm^{-1} auf, die möglicherweise koordinativen B—N-Bindungen bzw. kovalenten B—N-Einfachbindungen zuzuordnen sind. Dies wäre im Einklang mit entsprechenden Literaturangaben für Amin-

borane^{16, 17}, bzw. dimere Aminoborane^{18, 19}. Da sich aber die einzelnen Verbindungsklassen — Amin, Amin-boran, Cyclodiborazan — in ihrer Symmetrie unterscheiden und außerdem starke Kopplungen mit gleich-rassigen Schwingungen im selben Bereich zu erwarten sind, können eindeutige Zuordnungen ohne Studium isotope-markierter Verbindungen nicht gegeben werden. Die Pyrolyseprodukte zeigen — soweit sie Bis-(hydrazino)borane enthalten — außer den Absorptionen der organischen Restgruppen, die NH-Valenzschwingungen um 3300, die B—H-Valenz-

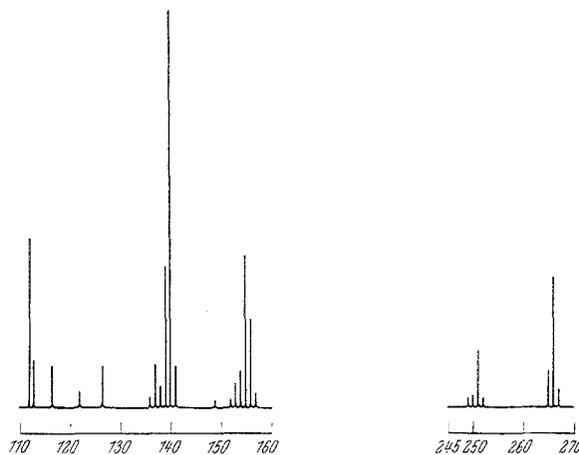


Abb. 7. Massenspektrum der Pyrolysehauptfraktion der Verbindung 6. (2. Teil MZ 270— MZ 245 und MZ 160— MZ 110)

schwingungen mit ν^{10} BH um 2580 und ν^{11} BH bei 2520 cm^{-1} und eine starke $\nu_{\text{as}}\text{BN}_2$ -Valenzbande mit hochfrequenten Schultern um 1500 cm^{-1} (Abb. 4). Damit liegt $\nu_{\text{as}}\text{BN}_2$ in den Bis(hydrazino)boranen im selben Bereich wie in den Bis(amino)boranen²⁰. Ein stärkerer Gehalt an N—N-substituierten Cyclotriborazanderivaten, wie er z. B. bei der Pyrolyse von 4 auftritt, ist in den IR-Spektren durch breite Banden um 3200 (ν NH) und BH-Banden um 2420 cm^{-1} erkennbar.

¹⁶ R. L. Amster und R. C. Taylor, *Spectrochim. Acta* **20**, 1487 (1964).

¹⁷ W. Sawodny und J. Goubeau, *Z. Physik. Chem.* [Frankfurt] **44**, 227 (1965).

¹⁸ W. C. Price, R. D. B. Fraser, T. S. Robinson und H. S. Longuet-Higgins, *Disc. Faraday Soc.* **9**, 131 (1960).

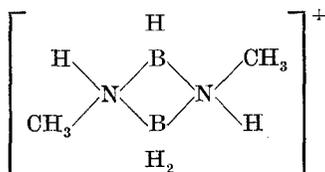
¹⁹ H. Nöth, W. A. Dorochoy, P. Fritz und F. Pfab, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **318**, 293 (1962).

²⁰ A. Meller, „Infrarotspektren organischer Bor—Stickstoff-Verbindungen“, *Organometal. Chem. Rev.* **2**, 21 (1967).

Massenspektren

Von Pyrolyseprodukten der Hydrazin-borane $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2\text{BH}_3$ **2**, **4** und **6** wurden Massenspektren registriert²¹, deren Auswertung folgendes ergab:

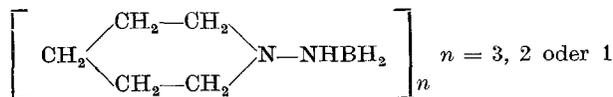
Das Massenspektrum einer bei 60°/11 Torr siedenden Fraktion des Pyrolyseproduktes von $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$ gab keine weiteren Aufschlüsse über die entstandenen Substanzen. Die meisten Peak-Gruppen sind den zu erwartenden Folgeprodukten nicht zuzuordnen bzw. entspricht die Isotopenverteilung nicht dem zu erwartenden B-Gehalt. Es muß daher angenommen werden, daß unter den Bedingungen der Pyrolyse bzw. Spektrenaufnahme (Elektronenenergie 45 eV, Elektronenstrom 20 μA) ein weitgehender Austausch von H- und CH_3 -Gruppen stattgefunden hat. Hiefür spricht eine starke Peak-Gruppe um *MZ* 85, die einem Ion



zukommen könnte, sowie ein starker Peak bei *MZ* 30 $[\text{HNCH}_3]^+$; jedoch tritt auch *MZ* 44 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]^+$ sehr stark auf.

Das Massenspektrum des Pyrolyseproduktes von **2** ergibt eindeutig *MZ* 224 als Molekülion, wie es für **8** zu erwarten ist. Als Hauptpeak tritt allerdings *MZ* 223 $(M-1)^+$ in Erscheinung. Daß Wasserstoffatome sogar von sp^2 -hybridisiertem Bor (in Borazinen) leicht ionisieren, ist bekannt²². Weiters treten Peak-Gruppen bei *MZ* 209 $(224-\text{CH}_3)$, *MZ* 193 $(223-2 \times \text{CH}_3)$ und *MZ* 110 und 112 $(M/2)$ auf.

Im Massenspektrum der Hauptfraktion (Sdp.₁₁ 125°) des Pyrolyseproduktes von **4** treten Peak-Gruppen um *MZ* 335/336, *MZ* 223/224 und *MZ* 112 auf, die eindeutig M^+ [bzw. $(M-1)^+$] von



entsprechen. Auch bei *MZ* 209/210 [entsprechend dem Bis(hydrazino)-boranderivat] treten Peaks auf. Da offenbar auch weitere Substanzen

²¹ Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich dem Institut für Organische Chemie der Techn. Hochschule München (Direktor: Prof. Dr. F. Weygand).

²² G. H. Dahl und R. Schaeffer, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3032 (1961).

(und ihre Zerfallsprodukte) vorhanden sind, die nicht leicht identifiziert werden können, scheint eine weitergehende Interpretation des Spektrums nicht opportun. Hingegen ist das Massenspektrum der Hauptpyrolysefraktion von **6** (Sdp.₁₁ 160°) leicht auszuwerten. Die stärkste Peak-Gruppe tritt hier bei *MZ* 265/266 auf, was auf Bis(2,6-dimethylpiperidin-N-amino)boran (**9**) zutrifft. Die Intensitäten entsprechen der erwarteten Isotopenverteilung. In der Folge treten stärkere Peak-Gruppen bei *MZ* 251 ($M-\text{CH}_3$)⁺, *MZ* 155 ($DMP-\text{NHBH}_2\text{NH}_2$)⁺ und *MZ* 112 (DMP)⁺ auf. Die zweite vorhandene Substanz gibt Anlaß zu einer Peak-Gruppe um *MZ* 417—421 und kann unschwer vom entsprechenden Cyclotriborazan $M^+ = 420$ und dem um 1 H ärmeren Ion abgeleitet werden. Hier treten u. a. Folge-ionen um *MZ* 392 ($M^+-\text{CH}_3, -\text{BH}_2$), *MZ* 378 (392— CH_3), *MZ* 324 und *MZ* 309 ($DMP-\text{NHBH}_2\text{NH}_2$)₂⁺ auf. Damit ist eine weitgehende Übereinstimmung der spektroskopischen (IR, MS) und analytischen Befunde gegeben.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Schmelzpunkte in zugeschmolzenen Röhren bestimmt. Die als Ausgangssubstanzen eingesetzten N-Amino-organyle sind käuflich (Aldrich Chemical Co., USA) und wurden vor Verwendung analytisch überprüft.

Die Hydrazin-borane **1** bis **6** wurden nach folgenden Verfahren hergestellt.

a) 0,05 Mol des entsprechenden Hydrazinderivates wurden in 200 ml absol. Äther gelöst und bei — 30 bis — 50° unter lebhaftem Rühren im Verlauf von 3 Stdn. 0,025 Mol Diboran, verdünnt mit der sechsfachen Menge N₂, in die Lösung eingeleitet. Diboran wurde einer Stahlflasche entnommen, die Zugabe erfolgte mittels einer Gasbürette, wobei die Apparatur mit einer Gummiblase gegen die Atmosphäre abgeschlossen war. Sodann wurde der Äther im Vak. am Rotationsverdampfer abgezogen.

b) 0,055 Mol des entsprechenden, fein gepulverten und im Vak. über P₂O₅ getrockneten Hydraziniumchlorides wurden in 250 ml absol. Äther suspendiert und unter starkem Rühren bei — 20° 0,05 Mol LiBH₄ in etwa 150 ml Äther im Verlauf einer Stde. zugetropft. Es wurde noch eine Stde. bei Zimmertemp. gerührt und hierauf in einer Drucknutsche unter trockenem N₂ vom ausgefallenen LiCl und nicht umgesetztes Hydraziniumchlorid abfiltriert. Äther wurde im Vak. abgezogen.

Die nach a) und b) erhaltenen Hydrazin-boranderivate zeigen idente Schmelzpunkte und (bzw.) IR-Spektren; die Ausbeuten entsprechen der Theorie.

Die beiden Amin-borane **14** und **15** wurden analog durch Umsetzung von Morpholin bzw. N-Methylpiperazin mit Diboran erhalten.

Die Pyrolyse der Verbindungen erfolgte unter trockenem N₂, die erhaltenen Produkte wurden im Vak. im Dreikugelrohr destilliert, wobei der Vorlauf (wie die IR-Spektren zeigten) zum größten Teil aus freiem Amin bzw. Hydrazinderivat bestand. Höher kondensierte Produkte bildeten den Destillations-

Tabelle 4. Schmelzpunkte, analytische Befunde und Pyrolysebedingungen der Hydrazin- bzw. Amin-boranderivate

Verbin- dung	her- gest. nach	Schmp. (Zers.), (°C)	Summen- formel	% C ber. (gef.)	% H ber. (gef.)	% B ber. (gef.)	% N ber. (gef.)	Pyro- lyse °C/ Stdn.
1	a, b	130	C ₄ H ₁₃ BN ₂ O	41,42 (39,56)	11,30 (11,47)	9,33 (9,2)		150/3
2	b	100	C ₅ H ₁₆ BN ₃			8,39 (8,5)	32,57 (31,32)	150/3
3	b	76	C ₄ H ₁₃ BN ₂			10,82 (10,7)	28,02 (26,38)	200/3
4	a, b	flüssig*	C ₅ H ₁₅ BN ₂	52,67 (51,98)	13,26 (12,87)	9,49 (9,2)	24,57 (24,00)	180/3
5	a	flüssig*	C ₆ H ₁₇ BN ₂	56,28 (56,93)	13,41 (10,28)	8,45 (7,7)	21,88 (23,83)	180/3
6	a, b	87	C ₇ H ₁₉ BN ₂	59,17 (59,12)	13,48 (13,42)		19,72 (20,16)	200/3
X	a	102	C ₂ H ₁₄ B ₂ N ₂	27,36 (27,42)	16,08 (16,13)		31,91 (32,27)	130/2
14	a	97	C ₄ H ₁₂ BNO	47,58 (47,28)	11,98 (11,70)		13,87 (13,68)	140/3
15	a	144	C ₅ H ₁₅ BN ₂	52,67 (51,20)	13,26 (13,49)			160/3

X = (CH₃)₂NNH₂ · 2 BH₃.

* bei Zimmertemp.

rückstand. Aus den jeweils erhaltenen Hauptfraktionen konnten die in Tab. 5 angeführten Reinsubstanzen isoliert werden

Tabelle 5. Schmelzpunkte, Siedepunkte (Luftbadtemp.) und analytische Befunde der Verbindungen 7, 8 und 9

Verbin- dung	Schmp. (°C)	Sdp. ₁₁ °C	Summen- formel	% C ber. (gef.)	% H ber. (gef.)	% B ber. (gef.)	% N ber. (gef.)	aus Pyro- lyse von Verb.
7	121— 124	100	C ₈ H ₂₀ B ₂ N ₂ O ₂	48,55 (48,05)	10,19 (10,35)		14,16 (13,64)	1 ^x bzw. 14 ^x
8*	119— 121	115	C ₁₀ H ₂₆ B ₂ N ₄	53,62 (51,91)	11,70 (11,21)		25,02 (23,85)	2 ^y bzw. 15 ^y
9**	flüs- sig	160	C ₁₄ H ₃₁ BN ₄	63,15 (63,17)	11,74 (11,68)	4,06 (4,2)	21,05 (21,15)	6

* Molgewicht MS: 224 x, y: die jeweils erhaltenen Produkte sind auf

** Molgewicht MS: 266 Grund des Schmp. und der IR-Spektren ident

Die Ausbeuten an 7 und 8 betragen nach Redestillation der Hauptfraktion bei der Pyrolyse von 1 bzw. 14 und 2 bzw. 15 jeweils etwa 45—55%. Gleichgültig ob von entsprechenden Hydrazin- oder Amin-boranen ausge-

gangen wird, verbleibt etwa die Hälfte des eingesetzten Produktes als farblos, unsmelzbarer polykondensierter Rückstand. Die Ausbeute an **9** beträgt etwa 70% d. Th.

Die Hauptfraktionen der Pyrolyseprodukte der Verbindungen **3**, **4**, **5** und $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$ hatten folgende Siedepunkte (Luftbadtemp.) und Analysen:

Ausgangsverbindung **3**: Pyrolysefraktion (ca. 35%), Sdp.₁₁ 150—180°, Schmp. 95—98°.

11: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{BN}_4$. Ber. C 61,02, H 10,67, B 4,58, N 23,73.
Gef. C 58,05, H 11,04, B 4,7, N 21,03.

Ausgangsverbindung **4**: Pyrolysefraktion (ca. 50%); Sdp.₁₁ 130—140°.

- a) $[\text{PipNHBH}_2]_3$, $\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{B}_3\text{N}_6$. Ber. C 53,62, H 11,70, B 9,66, N 25,01.
b) $[\text{PipNH}]_2\text{BH}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{BN}_4$. Ber. C 57,15, H 11,03, B 5,15, N 26,66.
c) $[\text{Pip}]_2\text{BH}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{BN}_2$. Ber. C 66,68, H 11,73, B 6,01, N 15,56.
d) $[\text{Pip-BH-NH-Pip}]$, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{BN}_3$. Ber. C 61,55, H 11,37, B 5,55, N 21,52.
Gef. C 64,38, H 11,73, B 5,7, N 21,08.

Ausgangsverbindung **5**: Pyrolysefraktion (ca. 50%); Sdp.₁₁ 170—188°.

$[\text{HomopipNH}]_2\text{BH}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BN}_4$. Ber. C 60,50, H 11,43, B 4,54, N 23,64.
Gef. C 58,79, H 11,02, B 4,8, N 20,41.

Ausgangsverbindung: $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$; Pyrolysefraktion (ca. 50%), Sdp.₁₁ 60°.

$[(\text{CH}_3)_2\text{NNHBH}_2]_2$, $\text{C}_4\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_4$. Ber. C 33,29, H 12,61, B 15,04, N 38,95.

$[(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2]_2$, $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2$. Ber. C 42,20, H 14,17, B 19,01, N 24,61.
Gef. C 59,93, H 10,29, B 8,00, N 21,85.

Die Verbindungen **10**, **12** und **13** wurden nur spektroskopisch nachgewiesen, konnten aber nicht rein isoliert werden.

Die Untersuchungen wurden durch die Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA), finanziell unterstützt und von Herrn Prof. Dr. V. Gutmann wohlwollend gefördert, wofür der Autor herzlich dankt.