

Die Reaktion von Aminoborazinen mit Diboran

Von

A. Meller

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 30. April 1968)

Durch Umsetzung von Aminoborazinen mit Diboran entstehen Aminoborazin-borane, welche unter Spaltung der exocyclischen Borazin-N-Bindungen zerfallen. Dadurch entstehen die entsprechenden Borazine und — aus der abgespaltenen Seitenkette — je nach Substitution polymere oder cyclische trimere bzw. dimere B-N-Verbindungen.

Aminoborazines react with diborane to give aminoborazineboranes which decompose by cleavage of the exocyclic borazine-nitrogen bonds. The decomposition products obtained are the corresponding borazines and, according to the side-chain substitution pattern, polymeric or cyclic di- and trimeric B-N compounds.

Über Verbindungen vom Typ der Bis(boryl)amine, in denen zwei B-Atome an ein N-Atom gebunden sind, ist bisher nur wenig bekannt¹. Auch von Bis(borazyl)aminen²⁻⁵ sind bisher nur symmetrisch substituierte beschrieben worden. Bor—Stickstoff-Verbindungen mit zwei sp³-hybridisierten Bor-Substituenten an jeweils einem Stickstoff sind bekannt^{6, 7},

¹ K. Niedenzu und J. W. Dawson, „Boron-Nitrogen Compounds“, Springer-Verlag, Berlin 1965, S. 73—75.

² M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc. **1959**, 59.

³ D. W. Aubrey und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. **1959**, 2927.

⁴ R. J. Brotherton und A. L. McCloskey, Adv. in Chem. Series **42**, 131 (1964).

⁵ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **94**, 1071 (1963).

⁶ H. I. Schlesinger, D. M. Ritter und A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2297 (1938).

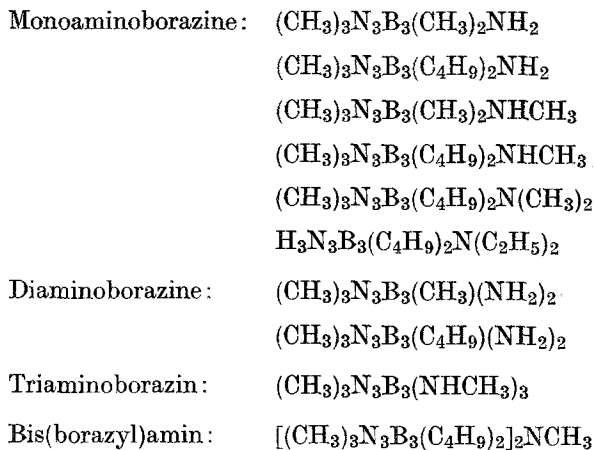
⁷ G. A. Hahn und R. Schaeffer, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1503 (1964).

nicht aber Verbindungen, welche sowohl sp^2 - als auch sp^3 -hybridisiertes Bor am gleichen N-Atom tragen.

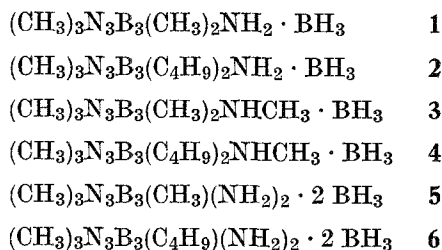
Die vorliegende Untersuchung zeigte, daß bei der Umsetzung von Aminoborazinen mit Diboran Verbindungen entstehen, in denen dreibindiges und vierfach koordiniertes Bor an die exocyclischen Aminogruppen gebunden ist.

Die Beständigkeit dieser Aminoborazin-borane hängt wesentlich sowohl von der Art der Aminogruppen als auch von der Anzahl der Aminogruppen im Borazinmolekül ab. Aminoborazine mit NH_2 -Gruppen ergeben kristallisierte, bei Zimmertemperatur kurzzeitig haltbare Produkte, Methylaminoborazine flüssige Verbindungen, die sich ziemlich rasch zersetzen, während die Anlagerungsverbindungen mit Dialkylaminoborazinen so rasch zerfallen, daß selbst bei sofortiger Aufarbeitung nach der Reaktion in der Kälte nur mehr ein Gemisch der Verbindungen mit Zerfallsprodukten isoliert werden kann. Die Boranverbindungen von Monoaminoborazinen sind beständiger als jene von Di- bzw. Triaminoborazinen.

Die folgenden Aminoborazinderivate wurden in Äther mit je halben molaren Mengen Diboran pro Aminogruppe umgesetzt.

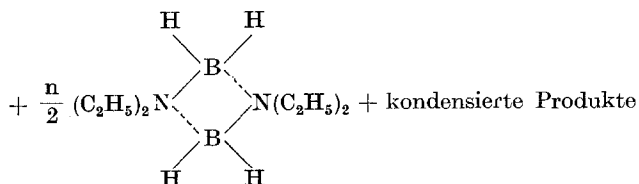
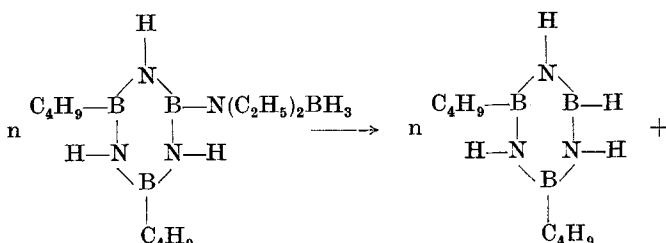
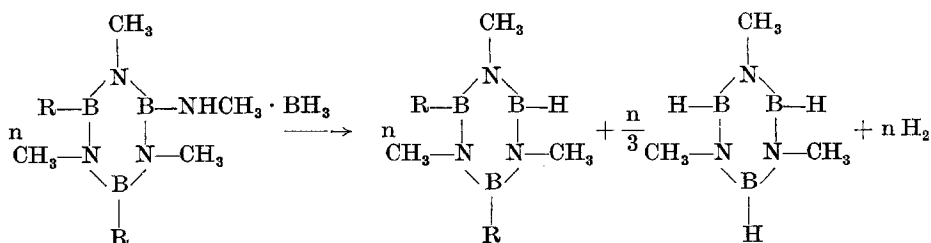
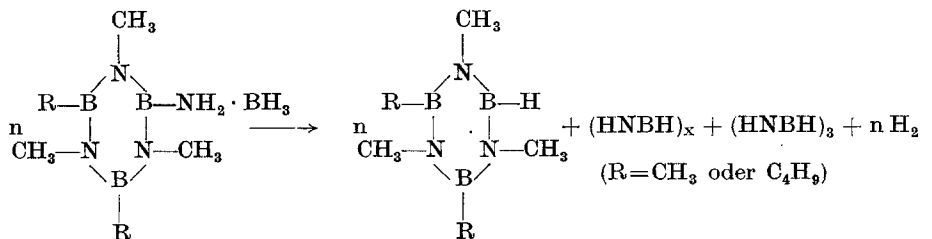


In reiner Form wurden isoliert:



Die mit den übrigen Aminoborazinen erhaltenen Boranverbindungen enthielten nach der Isolierung bereits Zerfallprodukte. Auch die rein isolierten Verbindungen 1 bis 6 zerfallen bei der Vakuumdestillation oder bei längerem Stehen.

Hierbei treten folgende Produkte auf:



Die Reaktionen bei den mehrfunktionellen Aminoborazinen verlaufen analog, nur fallen bei der Aufarbeitung etwas mehr kondensierte Produkte an.

Von den in den idealisierten Reaktionsgleichungen dargestellten Substanzen werden die unsymmetrischen Borazine praktisch in quantitativer Ausbeute erhalten. Bei der Bildung der Produkte, die aus abgespaltenen Aminborangruppen entstehen, treten allerdings Nebenreaktionen auf, so daß die beschriebenen Substanzen in keinem Fall quantitativ isoliert werden konnten. Im Falle der —NH₂BH₃-Gruppen überwiegt das Poly-

mere (HNBH)_x, Borazin konnte nur in geringer Menge nachgewiesen werden.

Bei den NH—Methyl—BH₃-Gruppen treten in den IR-Spektren auch δ NH₂-Frequenzen um 1600 cm⁻¹ auf, was auf teilweise Umlagerung bzw. N—C-Spaltung schließen läßt. Die Reaktion des Bis(borazyl)amins mit der halben molaren Menge B₂H₆ führte kaum zu einer Aufspaltung. Das entsprechende Borazinderivat **7** konnte nur in geringer Menge isoliert werden und auch bei Einwirkung von 1½ Mol B₂H₆ wurde ein Großteil des eingesetzten Bis(borazyl)amins unverändert zurückerhalten.

Daraus ergibt sich, daß exocyclische Stickstoffatome in B-Aminoborazinen durch Einwirkung von Diboran nach intermediärer Bildung von Aminoborazin-boranen abgespalten werden. Bei der untersuchten Bis(borazyl)aminoverbindung erfolgte kaum eine Spaltung, was wohl weniger durch sterische Hinderung, als durch die stärkere Inanspruchnahme der π -Elektronen des Stickstoffes durch zwei benachbarte B-Atome erklärt werden kann. Letzterer Effekt tritt verstärkt in den Boraziningen auf, bei welchen keinerlei Spaltung beobachtet wird. An unsymmetrischen Borazinverbindungen wurden erstmals dargestellt:

1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-borazin	7
1,3,5-Trimethyl-2-butyl-borazin	8
und 2,4-Dibutylborazin	9.

Die übrigen erhaltenen Borazine, nämlich Tetra- und Pentamethylborazin⁸, Borazin⁹ und 1,3,5-Trimethylborazin⁹ sind bekannt und wurden an Hand ihrer IR-Spektren und teilweise auch analytisch identifiziert. Die beiden letztgenannten Verbindungen sammeln sich bei der Vakuumdestillation in ziemlich reiner Form in den mit flüssiger Luft gekühlten Fallen, während das ebenfalls bekannte 1,1,3,3-Tetraäthylecycloborazan¹⁰ nur in unreiner Form aus dem Vorlauf von 2,4-Dibutylborazin abgetrennt werden kann.

Für die Untersuchungen wurden auch einige bisher noch nicht beschriebene Aminoborazinderivate als Ausgangssubstanzen hergestellt, und zwar:

1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-methylamino-borazin	10
und 2,4-Dibutyl-6-diäthylamino-borazin	11.

Durch thermische Kondensation wurde aus **10** das

Bis[1,3,5-trimethyl-2,4-dibutyl-borazyl-6]methylamin (**12**) erhalten.

Ebenso entstand durch thermische Kondensation von Pentamethyl-6-methylamino-borazin¹¹

Bis[pentamethylborazyl-6]methylamin (**13**);

⁸ R. I. Wagner und J. L. Bradford, Inorg. Chem. **1**, 93 (1962).

⁹ Siehe ¹, und zwar S. 86ff.

¹⁰ A. F. Zhigach, Y. B. Kazakova und I. V. Antonov, J. Obsch. Khim. **27**, 1655 (1956); Chem. Abstr. **52**, 10 869 c (1958).

im Gegensatz zu der übersichtlich verlaufenden Kondensation von 1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-aminoborazin zum Bis(1,3,5-trimethyl-2,4-dibutyl-borazyl-6)amin⁵ konnte jedoch kein entsprechendes Bis(pentamethyl-borazyl-6)amin in reiner Form erhalten werden. Offensichtlich entsteht bei entsprechenden Versuchen ebenfalls die Verbindung **13** im Gemisch mit anderen Kondensationsprodukten, was durch die unschwer verlaufenden Austauschreaktionen der B-Methylgruppen¹² erklärt werden kann.

IR-Spektren

Die Aminoborazin-borane zeigen IR-Spektren, die sich aus den Banden des substituierten Borazinringes und jenen der exocyclischen Aminborangruppierung zusammensetzen. Die Anwesenheit von Spaltungsprodukten wird sofort durch das Auftreten der B—H-Valenzschwingung (um 2500 cm⁻¹) und γ BH-Schwingung der Borazine (um 900 cm⁻¹) kenntlich. Die Änderung bzw. das Auftreten der charakteristischen Banden, die sich in den einzelnen Derivaten nur wenig unterscheiden, zeigt Tab. 1.

Tabelle 1. Charakteristische Banden (cm⁻¹) in den Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukten der Umsetzung von Aminoborazinen mit Diboran

Verbindungs- typ	ν NH	δ NH ₂	ν BH	γ BH (Borazin)	δ_s (N)CH ₃ exocycl.	ρ (N)CH ₃ exocycl.	γ BN exocycl.
A	{ 3540 3470	1605					698
B	3465				1497	1120	703
C					1503	1100	718
A · BH ₃	{ 3280 3250	1608	{ 2380 2320 2280				715
B · BH ₃	3220	(1608)	{ 2380 2320 2280				697
D			2480	885			
E	3445		2500	908			

A = Aminoborazine, B = Alkylaminoborazine, C = Dialkylaminoborazine, D = N-Alkylborazine, E = 2,4-Dibutylborazin.

¹¹ R. H. Toeniskoetter und F. R. Hall, Inorg. Chem. **2**, 29 (1963).

¹² H. C. Newsom, W. G. Woods und A. L. McCloskey, Inorg. Chem. **2**, 36 (1963).

Die als rein bezeichneten Aminoborazin-borane sind vollkommen frei sowohl von den für die Borazine charakteristischen BH-Banden, von denen die Valenzschwingung infolge der sp^2 -Hybridisierung am Bor wesentlich

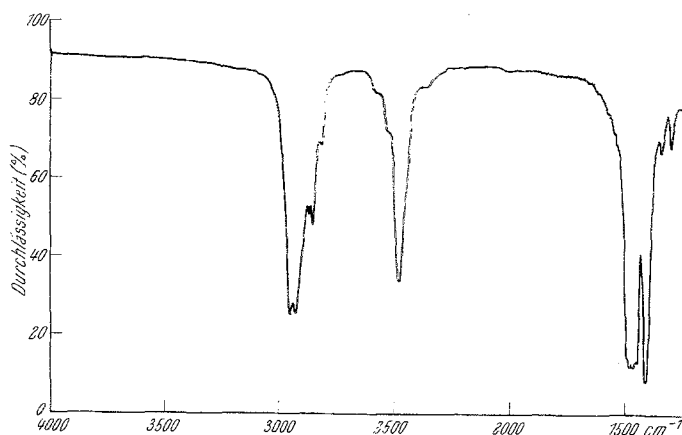


Abb. 1. IR-Spektrum von 1,3,5-Trimethyl-2-butyl-borazin (8). Flüssigkeit in kapillarer Schicht (4000—1250 cm^{-1})

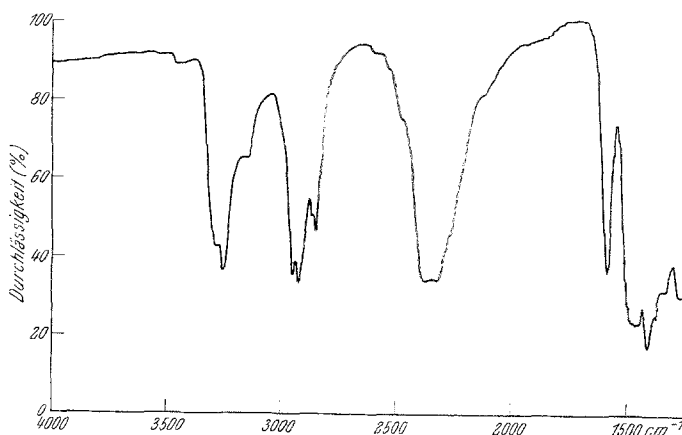


Abb. 2. IR-Spektrum von 1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-diaminoborazin-bis(boran) 5, Emulsion in Poly-(chlortrifluoräthylen)-Öl (4000—1250 cm^{-1})

höherfrequent liegt (Abb. 1) als jene der sp^3 -hybridisierten $N \rightarrow BH_3$ -Gruppe (Abb. 2). Die jeweilige Bandenlage entspricht den Erwartungen¹³. Ebenso treten in diesen Verbindungen keine Restbanden der NH-Valenzschwingungen der Ausgangssubstanzen auf (Abb. 3). Die Lage der NH-

¹³ Vgl. A. Meller, Organomet. Chem. Rev. 2, 8 und 45 (1967).

Valenzschwingungen ist für die tetraedrische Koordination des Stickstoffes charakteristisch¹⁴.

In den anderen Aminoborazin-boranen treten bereits unmittelbar nach der Aufarbeitung der Reaktionslösungen neben den für die Tetracoordination an B und N charakteristischen Banden die BH-Schwingungen der als Spaltungsprodukte entstehenden Borazine auf. Die anderen Banden zeigen in den einzelnen Derivaten nur geringe Verschiebungen. Die für

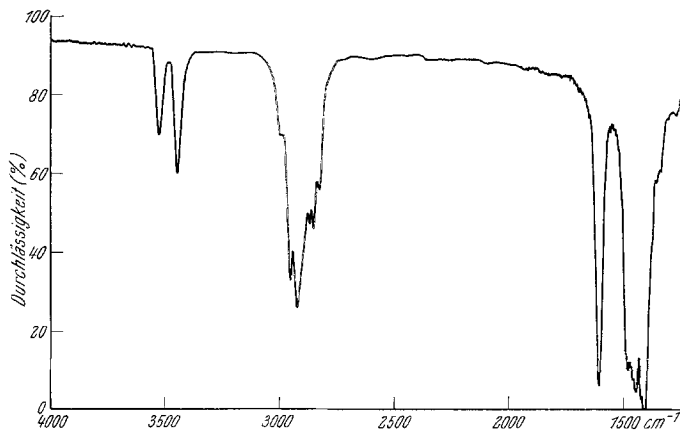


Abb. 3. IR-Spektrum von 1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-diaminoborazin. Flüssigkeit in kapillarer Schicht (4000—1250 cm^{-1})

Aminoborazine charakteristische Bandengruppe¹⁵ um 700 cm^{-1} tritt auch in den Aminoborazin-boranen auf. Die Aufnahme der Spektren der Ausgangs- und Endprodukte erfolgte an kapillaren Flüssigkeitsschichten bzw. bei Festsubstanzen in Lösung von CCl_4 und CS_2 . Die Spektren der Aminoborazin-borane wurden von Anreibungen dieser Substanzen in Poly-(chlortrifluoräthylen)-Öl bzw. Nujol registriert.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Röhren bestimmt. Die Ausgangsverbindungen wurden wie folgt dargestellt:

B-Trichlorborazin nach der Methode von *Rothgery* und *Hohnstedt*¹⁶.

2,4-Dibutyl-6-chlorborazin,

1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-aminoborazin,

1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-dimethylaminoborazin und

1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-diaminoborazin

nach früher erarbeiteten Vorschriften^{5, 17},

¹⁴ *ibid.* ¹³, S. 9.

¹⁵ *ibid.* ¹³, S. 49, 50.

¹⁶ *E. F. Rothgery* und *L. F. Hohnstedt*, *Inorg. Chem.* **6**, 1065 (1967).

¹⁷ *A. Meller*, *Mh. Chem.* **94**, 183 (1963).

1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-chlorborazin,
1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-dichlorborazin,
1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-methylaminoborazin und
1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-diaminoborazin
 nach Angaben von *Toeniskoetter* und *Hall*¹¹,

1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(methylamino)-borazin
 nach jenen von *Aubrey* und *Lappert*³.

1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-aminoborazin:

Ammoniak wurde über metall. Na verflüssigt und 100 ml in den mit Trockeneis—Alkohol gekühlten Reaktionskolben umkondensiert. Unter starkem Rühren wurden 30 g *1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-chlorborazin* in 150 ml Äther zugegeben, die nach Verdampfen des NH₃ erhaltene äther. Lösung vom ausgefallenen NH₄Cl filtriert und nach Abziehen des Äthers im Vak. das Aminoborazin im Hochvak. sublimiert. Subl. Pkt. 75° (Luftbadtemp.), Schmp. 89°, Ausb. etwa 80%. Das IR-Spektrum der Verbindung entspricht der Literaturangabe¹¹.

1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-methylaminoborazin (10)

wurde analog aus 15 g *1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-chlorborazin*⁵ und 35 g wasserfr. Methylamin bereitet. Sdp._{0,001} 165° (Luftbadtemp.); Ausb. etwa 90%.

C₁₃H₃₃B₃N₄. Ber. C 54,62, H 11,85, N 21,23.
 Gef. C 54,12, H 11,71, N 21,31.

2,4-Dibutyl-6-diäthylaminoborazin (11)

wurde in gleicher Weise aus 10 g *2,4-Dibutyl-6-chlorborazin* und 20 g wasserfr. Diäthylamin dargestellt. Sdp._{0,001} 85° (Luftbadtemp.). Die Verbindung ergab nach Umsetzung mit Diboran und thermischer Spaltung der Anlagerungsverbindung das entsprechende Borazin **9** in praktisch quantit. Ausbeute.

Bis-[1,3,5-trimethyl-2,4-dibutylborazyl-6]-methylamin (12)

wurde durch 5stdg. Erhitzen von **10** unter trockenem N₂ und anschließende Destillation in 70% Ausb. erhalten. Sdp._{0,001} 185° (Luftbadtemp.), Schmp. 78° (kristallisiert nur schwer).

C₂₃H₅₇B₆N₇. Ber. C 55,62, H 11,57, N 19,74.
 Gef. C 54,99, H 11,27, N 20,45.

Bis-(1,2,3,4,5-pentamethylborazyl-6)-methylamin (13)

wurde analog zu **12** aus *1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-methylaminoborazin* hergestellt. Ausb. etwa 50%. Sublp._{0,001} 135° (Luftbadtemp.), Schmp. 124 bis 127°.

C₁₁H₃₃B₆N₇. Ber. C 40,23, H 10,13, N 29,86.
 Gef. C 39,19, H 9,87, N 28,91.

Die Umsetzung der Aminoborazinderivate mit Diboran

wurde in einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Kühler und Einleitrohr durchgeführt. Es wurden jeweils 0,05 Mol des Aminoborazinderivates in 170 ml absol. Äther gelöst und bei — 10 bis — 25° pro exocyclischer Amino-gruppe 0,025 Mol Diboran im Verlauf von 4 Stdn. langsam in die gerührte

Lösung eingeleitet. Die Apparatur war dabei durch eine Gummiblase gegen die Atmosphäre abgeschlossen. Diboran, verdünnt mit der 6fachen Menge N_2 , wurde einer Stahlflasche (Alpha Inorganics Inc., USA) entnommen und über eine Gasbürette zugeführt. Der Äther wurde in einem Rotationsverdampfer unter Vak. abgezogen. Die hierbei in reiner Form anfallenden Aminoborazaborane **1** bis **6** zeigten folgende Zersetzungspunkte (die etwas von der Aufheizgeschwindigkeit abhängen) und den angegebenen Bor-Gehalt.

Tabelle 2. Zersetzungspunkte und Borgehalt der Aminoborazaborane **1** bis **6**

Verbindung	Schmelz- und Zersetzungspunkt	Summenformel	% B ber.	% B gef.
1	118°	$C_5H_{20}B_4N_4$	24,11	24,3
2	115°	$C_{11}H_{32}B_4N_4$	16,41	16,4
3	flüssig*	$C_6H_{22}B_4N_4$	22,36	22,1
4	flüssig*	$C_{12}H_{34}B_4N_4$	15,58	15,1
5	99°	$C_4H_{22}B_5N_5$	27,83	26,7
6	~ 45°	$C_7H_{28}B_5N_5$	22,88	21,0

* = bei Zimmertemp.

Bei der Destillation der Umsetzungsprodukte der Aminoborazine mit Diboran im Vak. im Dreikugelrohr wurden Spaltungsprodukte erhalten, wobei sich die leichter flüchtigen Anteile in den mit flüssiger Luft gekühlten Fallen sammelten. Siedepunkte und Analysen der bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen, nämlich von 1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutylborazin (**7**), 1,3,5-Trimethyl-2-butylborazin (**8**) und 2,4-Dibutylborazin (**9**) sind mit jenen der analysenrein isolierten Derivate 1,2,3,4,5-Pentamethylborazin⁸ (**A**) (Schmp. 35°) und 1,2,3,5-Tetramethylborazin⁸ (**B**) in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Siedepunkte (Luftbadtemp.) und Analysendaten der Verbindungen **7**, **8**, **9**, **A** und **B**

Verbindung	Sdp., °C/Torr	Summenformel	% C ber. (gef.)	% H ber. (gef.)	% B ber. (gef.)	% N ber. (gef.)
7	140/0,001	$C_{11}H_{28}B_3N_3$	56,26 (56,35)	12,02 (12,25)	13,82 (13,6)	17,89 (18,00)
8	120/35	$C_7H_{20}B_3N_3$	47,04 (47,37)	11,28 (11,49)		23,51 (23,01)
9	135/11	$C_8H_{22}B_3N_3$	49,85 (49,75)	11,51 (11,72)		21,80 (21,70)
A	100/25	$C_5H_{16}B_3N_3$	39,85 (39,94)	10,70 (10,39)	21,54 (21,4)	
B	70/25	$C_4H_{14}B_3N_3$	35,16 (35,45)	10,33 (9,98)		30,76 (30,82)

Die IR-Spektren der Verbindung **7**, **8**, **9**, **10** und **11** (kapillare Flüssigkeitsschichten) zeigen folgende stärkere Banden (cm^{-1}):

7: 2955 ss, 2920 ss, 2870 m, 2850 s, 2520 sh, 2480 s, 1495 sh, 1480 ss, 1470 ss, 1450 ss, 1420 sh, 1400 es, 1380 sh, 1340 m, 1125 m, 1104 m, 1080 m, 1040 m, 900 m, 885 s.

8: 2950 ss, 2920 ss, 2865 m, 2850 m, 2525 sh, 2480 ss, 1495 sh, 1480 es, 1467 es, 1450 ss, 1408 es, 1380 sh, 1298 m, 1118 m, 1082 m, 900 m, 880 ss.

9: 3445 m, 2955 ss, 2910 s, 2860 m, 2500 m, 1540 sh, 1515 sh, 1490 ss, 1475 es(b), 1360 m, 1355 s, 1220 m, 1103 s, 908 s, 720 sh, 695 ss.

10: 3465 m, 2953 s, 2910 ss, 2870 w, 2850 m, 1510 sh, 1497 ss, 1490 ss, 1470—1450 ss, 1400 sh, 1393 es, 1300 s, 1210 m, 1120 s, 1102 m, 948 m, 720 sh, 708 s.

11: 3450 m, 2955 ss, 2915 s, 2860 m, 1510 sh, 1490 es, 1475 ss, 1355 s, 1235 m, 1125 sh, 1103 s, 1020 m, 720 sh, 690 s.

Die Spektren der Bisborazylamine **12** und **13** entsprechen — bis auf das Fehlen der NH-Valenzschwingung um 3450 cm^{-1} und die Verbreiterung einzelner Banden — fast völlig jenen der analogen monocyclischen Methylaminderivate (**10** bzw. dem Pentamethyl-methylaminoborazin¹¹). Die Spektren von **A** und **B** entsprechen vollkommen der Literaturangabe⁸.

Der Owens-Illinois Inc. (Toledo/Ohio, USA) danke ich für die Unterstützung der Untersuchungen, Herrn Prof. Dr. V. Gutmann für die stete freundliche Förderung.