

Neuere Entwicklungen in der Chemie der Aminoborane

VON DR. K. NIEDENZU

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, DUKE UNIVERSITY, DURHAM
UND U.S.ARMY RESEARCH OFFICE, DURHAM, NORTH CAROLINA, USA

Die Isosterie der Gruppierungen BN und CC regt zu Vergleichen an. Neuere Untersuchungen über Aminoborane, $R^1R^2N-BR^3R^4$, versuchten, diese Isosterieverhältnisse zu erforschen. Cis-trans-Isomerie auf Grund beschränkter Drehbarkeit um die BN-Bindung, die Isolierung trimerer Verbindungen, die als formelle Analoga von Cyclohexanen aufgefaßt werden können, und der Einbau von BN-Gruppen in aromatische Systeme sind Ergebnisse solcher Untersuchungen.

- A. Einleitung
- B. Die Natur der BN-Bindung in Aminoboranen
- C. Acyclische Aminoborane
 - 1. Monoaminoborane
 - 2. Bis- und Trisaminoborane
 - 3. Bisborylamine
 - 4. Hydrazino- und Azidoborane

- 5. Subverbindungen des Bors mit aminoboran-artiger Bindung
- D. Cyclische Aminoborane
- E. Pseudoaromatische Verbindungen mit aminoboran-artiger Bindung
 - 1. Fünfgliedrige Ringsysteme
 - 2. Sechsgliedrige BN-Heteroaromaten

A. Einleitung

Durch die Suche nach energiereichen festen Verbindungen erfreuten sich die Borwasserstoffe lange Zeit besonderer Beachtung, während andere Gebiete der Bor-Chemie zeitweilig vernachlässigt wurden. So erlebte die Chemie der Bor-Stickstoff-Verbindungen erst in den letzten fünf bis acht Jahren einen neuen Aufschwung. Das Interesse an diesen Substanzen wurde zumeist durch die Möglichkeit zum Vergleich der BN-Gruppe mit der isosteren und isoelektronischen CC-Gruppierung geweckt. Die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet, etwa die Untersuchungen von *Wiberg* [1] aus der Zeit von 1930 bis 1940, beruhten schon auf diesem Konzept. Eine weitere Ursache für die erneute Belebung der Bor-Stickstoff-Chemie kann in der Darstellung des B-Tri-chlorborazols [1a] gesehen werden, die eine teilweise Abkehr von der Hochvakuum-Technik bedeutete. Außerdem erschloß die verstärkte Anwendung der Spektroskopie neue Möglichkeiten.

In der vorliegenden Arbeit, die nur eine Auswahl bieten kann [*], wird über die Ergebnisse neuerer Untersuchungen in der Aminoboran-Chemie berichtet [**]. Unter Aminoboranen werden dabei Verbindungen verstanden, in denen Bor und Stickstoff durch eine normale kovalente Bindung verknüpft sind, an der sich das freie

Elektronenpaar des Stickstoffs beteiligen kann [1b]. Die Chemie der Borazole ist ausführlich an anderer Stelle behandelt worden [2].

Drei wesentliche Forschungsrichtungen zeichnen sich für die Aminoborane ab:

1. Die Untersuchung offenkettiger Verbindungen zur Deutung der Eigenschaften der BN-Bindung;
2. Die Bearbeitung trimerer Aminoborane, die man formell als Analoga des Cyclohexans auffassen kann;
3. Synthese und Charakterisierung hetero-aromatischer Verbindungen, in denen zwei benachbarte C-Atome eines aromatischen Ringsystems durch die isostere BN-Gruppe ersetzt sind.

B. Die Natur der BN-Bindung in Aminoboranen

Schon *Wiberg* [1] postulierte für Aminoborane eine BN-Doppelbindung durch Beteiligung des freien Stickstoff-Elektronenpaares an der Bindung. Diese Beteiligung ist auf Grund der Elektronenlücke am Bor möglich. Voraussetzung ist jedoch die Planarität der drei Bindungen des Bors im Sinne einer sp^2 -Hybridisierung, die *Goubeau* und *Becher* schon frühzeitig beweisen konnten [3]. Berechnungen der Kraftkonstanten [4a] erga-

[1b] Von den Aminoboranen zu unterscheiden sind die Aminoborane, z. B. $H_3N \cdot BH_3$.

[2] J. C. Sheldon u. B. C. Smith, Quart. Rev. 1960, 200.

[3] J. Goubeau u. H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. 268, 133 (1952).

[4] International Symposium on Boron-Nitrogen Chemistry. Durham, N.C., USA, April 1963. Preprints of Papers. Diese Preprints werden von der American Chemical Society in revidierter Form in der Serie „Advances in Chemistry“ herausgegeben (Band 42).

[4a] Vgl. hierzu einen zusammenfassenden Artikel von J. Goubeau in [4].

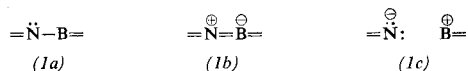
[1] E. Wiberg, Naturwissenschaften 35, 182, 212 (1948).

[1a] C. A. Brown u. A. W. Laubengayer, J. Amer. chem. Soc. 77, 3699 (1955).

[*] Auf die ältere Literatur wird nicht eingegangen. Die Literatur bis 1950 ist in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie verarbeitet; außerdem wird auf einen Artikel von M. F. Lappert, Chem. Reviews 56, 959 (1956), verwiesen.

[**] Dabei wird weitgehend die vom Komitee der American Chemical Society für Nomenklaturfragen der Bor-Chemie vorgeschlagene Nomenklatur verwendet.

ben für die BN-Bindung in Aminoborane bei Zimmertemperatur eine Bindungsordnung von 1,8. Die BN-Gruppierung ist die einzige Kombination des Bors mit einem anderen Element, die bei Zimmertemperatur einen so hohen Doppelbindungscharakter erreichen kann. Messungen des Dipolmoments [5] zeigten, daß die BN-Bindung durch drei Grenzformeln (1a) bis (1c) im Sinne der Paulingschen Elektronentheorie wiedergegeben werden muß. Da die Bindungsmomente einiger methylierter Aminoborane praktisch gleich Null sind, muß man annehmen, daß Resonanz im Sinne dieser Strukturen möglich ist.



In Übereinstimmung hiermit ergaben Berechnungen (nach der LCAO-MO-Methode [6]) der Ladungsverteilung zwischen Bor und Stickstoff, daß die Ladung bei einfachen Aminoborane zum Stickstoff verschoben ist, d. h. daß der Stickstoff um 0,28e negativer als das Bor ist. Auch wenn solche Berechnungen kein unbedingt richtiges Bild ergeben, so ist doch die alleinige Formulierung von (1b) nicht haltbar.

Die MO-Berechnungen ergaben ferner, daß eine energetische Behinderung der freien Drehbarkeit um die BN-Bindung von ca. 10 kcal/Mol vorliegen sollte. Die Möglichkeit des Auftretens von cis-trans-isomeren Aminoborane auf Grund der beschränkten Rotationsfähigkeit wurde bereits 1960 von *Niedenzu* und *Dawson* diskutiert [7]. Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz bestätigten dieses Konzept wenig später [8], und der Doppelbindungscharakter zwischen Bor und Stickstoff in Aminoborane kann somit als gesichert gelten. Da in einem unsymmetrisch substituierten Aminoboran, etwa $\text{Me}_2\text{B--NR}^1\text{R}^2$ [8a], die beiden Methylgruppen infolge der beschränkten Drehbarkeit um die BN-Bindung nicht äquivalent sind, findet man im ^1H -Resonanzspektrum zwei Methyl-Signale mit verschiedener chemischer Verschiebung. Erst bei erhöhter Temperatur wird die Rotation um die BN-Bindung so schnell, daß beide Gruppen äquivalent werden und die Signale zusammenfallen. Aus der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung kann man also die Aktivierungsenergie der Rotation berechnen. Bisher wurden Werte in der Größenordnung von 10 bis 15 kcal/Mol gefunden, die mit dem theoretischen Wert gut übereinstimmen.

Der BN-Abstand in Aminoborane ist bisher experimentell nicht ermittelt worden, doch kann man ihn ungefähr abschätzen. Ein Wert von ca. 1,44 Å sollte den tatsächlichen Verhältnissen ziemlich nahe kommen.

[5] H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. 270, 273 (1952).

[6] R. Hoffman in [4].

[7] K. Niedenzu u. J. W. Dawson, J. Amer. chem. Soc. 82, 4223 (1960).

[8] G. E. Ryschkewitsch, W. S. Brey u. A. Saji, J. Amer. chem. Soc. 83, 1010 (1961); P. A. Barfield, M. F. Lappert u. J. Lee, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 421; K. Niedenzu et al., unveröffentlicht; W. S. Brey et al. sowie M. Kubo et al. in [4].

[8a] In dieser Arbeit werden folgende Abkürzungen benutzt: Me = Methyl; Ar = Aryl; Ät = Äthyl; R = Alkyl.

Unter Verwendung empirischer Formeln, etwa der Gordyschen Regel [9], läßt sich dann aus der Lage der BN-Absorption im IR- und Raman-Spektrum eines Aminoborane der BN-Bindungsgrad berechnen. Eine Verringerung des Bindungsgrades wird durch eine Verschiebung der Frequenz der asymmetrischen BN-Schwingung nach niedrigeren Werten angezeigt. Im allgemeinen wurde diese Frequenz für Aminoborane bei 1500 bis 1350 cm^{-1} gefunden. Eingehendere Untersuchungen ergaben folgendes Bild: Aryl-Substitution am Stickstoff bewirkt, durch Resonanz des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem aromatischen Ring, eine Erniedrigung der BN-Bindungsordnung gegenüber der in N-alkylierten Verbindungen. Die N-C_{Aryl} -Bindung erhält also etwas Doppelbindungscharakter und die Elektronendichte am Bor wird entsprechend erniedrigt. Arylgruppen am Bor zeigen eine geringere Wirkung, obwohl hier Resonanz der π -Elektronen des aromatischen Systems mit der Elektronenlücke des Bors möglich ist. Dadurch wird die Elektronendichte des Bors nicht verringert, wohl aber die BN-Bindungsordnung.

Die Ergebnisse einer solchen spektroskopischen Untersuchung [10] wurden durch LCAO-MO-Berechnungen (nach *Hückel*) überprüft [11] und konnten vollkommen bestätigt werden. (Näheres über spektroskopische Untersuchungen [12]).

C. Acyclische Aminoborane

1. Monoaminoborane

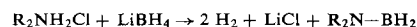
Der monomere Grundkörper $\text{H}_2\text{N--BH}_2$ ist noch nicht isoliert worden. Monoaminoborane mit folgenden Substituenten sind bekannt:

am Bor: Wasserstoff, Deuterium, Alkyl, Aryl, Silyl, Halogen, Alkoxyl und Aroxyll;

am Stickstoff: Wasserstoff, Deuterium, Alkyl, Aryl und Silyl.

Außerdem können Stickstoff oder Bor in einen Heterocyclus eingebaut sein. Als ungewöhnliche Aminoborane seien Dimethylbor-isocyanat, $(\text{CH}_3)_2\text{B--NCO}$ [13], und $\text{S}_7\text{N--BX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) [14] erwähnt.

Am Bor halogenierte Aminoborane $\text{R}_2\text{N--BX}_2$ synthetisierte *Michaelis* schon vor mehr als 60 Jahren aus Borhalogenid und sekundären Aminen [15]. In seinen Untersuchungen über die thermische Zersetzung der Amin-Borane zu Aminoboran und weiter zu Borazol beschrieb *Wiberg* substituierte Aminoborane [1]. Man erhält sie auch bei der Reaktion von Metallborhydriden mit Aminsäuren [16]:



[9] W. Gordy, J. chem. Physics 14, 305 (1946).

[10] G. M. Wyman, K. Niedenzu u. J. W. Dawson, J. chem. Soc. (London) 1962, 4068.

[11] J. J. Kaufman et al. in [4].

[12] H. J. Becher in [4].

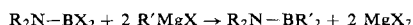
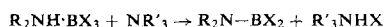
[13] J. Goubeau u. H. Gräbner, Chem. Ber. 93, 1379 (1960).

[14] H. G. Heal, J. chem. Soc. (London) 1962, 4442.

[15] A. Michaelis u. K. Luxemburg, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 710 (1896).

[16] G. W. Schaeffer u. E. R. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 71, 2143 (1949).

Neuere Untersuchungen beschäftigten sich mit der Grignardierung von Amino-halogenboranen [7, 17], die durch Abspaltung von HX mit tertiärem Amin aus Amin-Halogenboranen leicht zugänglich sind [18]:



eine Arbeit von *Gerrard* und Mitarbeitern zurück [23]. Auch die Einwirkung von $Al(NMe_2)_3$ auf Bor-Verbindungen wie Trialkylboran und Boroxole wurde untersucht [24] und zur Darstellung N-dimethylierter Amino-borane angewendet. Einige in den letzten Jahren synthetisierte typische Aminoborane sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

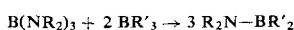
Tabelle 1. Aminoborane vom Typ $R^1R^2N-BR^3R^4$.

R^1	R^2	R^3	R^4	Kp [°C/Torr]	Lit.
CH ₃	C ₁₀ H ₇	CH ₃	CH ₃	89/3	[17]
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	51/4	[17]
C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅ -CH ₂	C ₆ H ₅	170-180/3	[21]
c-C ₆ H ₁₁	CH ₃	n-C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	102-104/3	[21]
CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	98/3	[7]
C ₆ H ₅ -CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	123-127/3	[21]
n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	Cl	Cl	121/10	[28]
i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	Cl	94/4	[21]
H	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	114/722	[22c]
H	H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	64-66/17	[30]
H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Fp = 129-130	[25]
H	(CH ₃) ₃ Si	F	F	260 (Zers.)	[31]
	(-CH ₂ -) ₅	Cl	C ₆ H ₅	82/760	[7]
	(-CH ₂ -) ₅	Cl	Cl	82-83/20	[26]
	(-CH=CH-) ₂	CH ₃	CH ₃	21/12	[27]
	(-CH ₂ -) ₄	CH ₃	CH ₃	38/3	[21]
CH ₃	CH ₃	(-OCH ₂ -CH ₂ -CH ₂ O-)		24/0,1	[29]

Auf diesem Weg konnten unsymmetrisch substituierte Aminoborane des Typs $R^1R^2N-BR^3R^4$ über Zwischenprodukte $R^1R^2N-BR^3X$ (2) erhalten werden [7]. Verbindungen vom Typ (2) bilden sich auch bei der Komproportionierung von R_2N-BX_2 mit $R_2N-BR'_2$ [19].

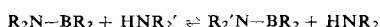
Nöth beschrieb die Umsetzung von Bis-(dialkylamino)-boranen mit HCl, bei der Dialkylamin-hydrochlorid und Dialkylamino-chlorborane, $R_2N-BHCl$, entstehen [20].

Auch die Komproportionierung von Trisaminoboranen mit Trialkylboranen



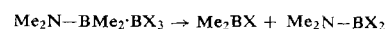
wurde untersucht [21].

Besondere präparative Bedeutung hat neuerdings die Transaminierung erlangt. In den vergangenen drei Jahren wurde die Gleichgewichtsreaktion



in verschiedenen Laboratorien eingehend studiert [22a-d]. Ihre Anwendung in der Bor-Chemie geht auf

Aminoborane sind im allgemeinen monomer, doch kennt man auch dimere und höher aggregierte Verbindungen, bei denen einer oder mehrere der Substituenten Wasserstoff oder Halogene sind. Die monomeren Aminoborane sind hydrolyse-empfindlich. Da sterische Effekte sich auf die Beständigkeit der Verbindungen auswirken können, fällt die besondere Instabilität der N-phenylierten Verbindungen auf. Mit abnehmendem Doppelbindungscharakter der BN-Bindung nimmt also die Stabilität gegenüber Wasser, Alkoholen und dergleichen ab. Obwohl eingehende Untersuchungen noch ausstehen, kann man annehmen, daß durch Verminderung der BN-Bindungsordnung die Möglichkeit für eine Lewische Säure-Base-Reaktion erhöht wird. Es konnte aber gezeigt werden [32, 33], daß die Addition von Acceptor-Molekeln von ihrer Acceptorstärke abhängt. Beispielsweise reagieren Trimethylboran und Dimethylfluorboran bei tiefen Temperaturen nicht mit Aminoboranen. Bortrichlorid oder -trifluorid dagegen bildet eine Additionsverbindung, die bereits bei -60°C zerfällt:



[17] K. Niedenzu u. J. W. Dawson, J. Amer. chem. Soc. 81, 5553 (1959).

[18] J. F. Brown, J. Amer. chem. Soc. 74, 1219 (1959).

[19] F. C. Gunderloy u. C. E. Erickson, Inorg. Chem. 1, 349 (1962).

[20] H. Nöth, W. A. Dorochoy, P. Fritz u. F. Pfab, Z. anorg. allg. Chem. 318, 293 (1962).

[21] K. Niedenzu, H. Beyer, J. W. Dawson u. H. Jenne, Chem. Ber. 96, 2653 (1963).

[22a] W. D. English, A. L. McCloskey u. H. Steinberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 2122 (1961).

[22b] K. Niedenzu, D. H. Harrelson u. J. W. Dawson, Chem. Ber. 94, 671 (1961).

[22c] H. Nöth, Z. Naturforsch. 16b, 470 (1961).

[22d] K. Niedenzu, H. Beyer u. J. W. Dawson, Inorg. Chem. 1, 738 (1962).

[23] W. Gerrard, M. F. Lappert u. C. R. Pearce, J. chem. Soc. (London) 1957, 381.

[24] J. K. Ruff, J. org. Chemistry 27, 1020 (1962).

[25] G. E. Coates u. J. G. Livingstone, J. chem. Soc. (London) 1961, 1000.

[26] O. C. Musgrave, J. chem. Soc. (London) 1956, 4305.

[27] H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. 289, 262 (1957).

[28] K. Niedenzu, D. H. Harrelson, W. George u. J. W. Dawson, J. org. Chemistry 26, 3037 (1961).

[29] H. Finch, P. J. Gardner, J. E. Lockhart u. E. J. Pearce, J. chem. Soc. (London) 1962, 1428.

[30] B. M. Mikhailov u. Y. N. Bubnov, J. allg. Chem. (russ.) 31, 531 (1961).

[31] M. Becke-Goehring u. H. Krill, Chem. Ber. 94, 1059 (1961).

[32] A. B. Burg u. J. Banus, J. Amer. chem. Soc. 76, 3903 (1954).

[33] H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. 288, 235 (1955).

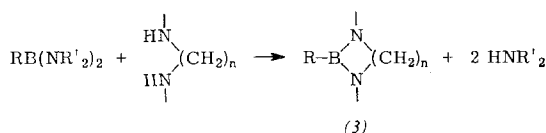
2. Bis- und Trisaminoborane

Bisaminoborane, $R'B(NR_2)_2$, sind durch Aminolyse von Organobordichlorid oder durch Komproportionierung aus Trisaminoboran und Trisorganoboran zugänglich. *Mikhailov* [34] beschrieb die Aminolyse der Alkylthioboran-Bindung, eine Reaktion, die zur Darstellung von Bisaminoboranen verwendet werden kann:

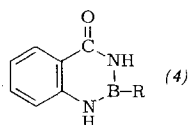


Bisaminoborane erhält man auch durch Hydrieren der Bis-(dialkylamino)-chlorborane mit Lithiumhydrid in Äther, oder aus dem leicht zugänglichen $HB(NMe_2)_2$ durch Transaminierung [20]. Die Pyrolyse von Dialkylamin-Boran, $R_2NH \cdot BH_3$, in Gegenwart von Dialkylamin hat *Burg* untersucht [35]. In Gegenwart von Dialkylaminen und katalytischen Mengen $(R_2NH_2)^+$ ergab die Pyrolyse von Trimethylamin-alkylboran bei 100 bis 150 °C Bis-(dialkylamino)-alkylborane [36], die auch bei der Reaktion entsprechender Bor-Verbindungen mit $Al(NR_2)_3$ entstehen [24].

Die Transaminierung von Bisaminoboranen mit aliphatischen Diaminen bietet einen Zugang zu cyclischen Aminoboranen (3) [22c, 22d]. Diese Reaktion verläuft



glatter als die thermische Zersetzung der Amin- BR_3 -Addukte [37]. Da über die Transaminierung auch kompliziertere cyclische Aminoborane leicht erhalten werden, zum Beispiel (4) [38], bieten sich hier noch vielfältige Möglichkeiten.



Bisaminoborane zeigen keine Neigung zu dimerisieren. Entsprechend findet man die chemische Verschiebung der ^{11}B -Resonanz bei etwa -20 ppm [36, 39]. Bisaminoborane hydrolysieren leicht, wobei die Hydrolysegeschwindigkeit mit steigender Länge der Alkylreste abnimmt. Eine interessante salzartige Verbindung (5) wurde von *Nöth* [40] bei der Reaktion von HCl mit $\text{ClB}(NMe_2)_2$ erhalten. Solche Verbindungen sind in der Bor-Chemie noch weitgehend unbekannt [41].

[34] B. M. Mikhailov u. W. A. Durochov, J. allg. Chem. (russ.) 31, 750 (1961).

[35] A. B. Burg u. C. L. Randolph, J. Amer. chem. Soc. 73, 953 (1951).

[36] M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 83, 2671 (1961).

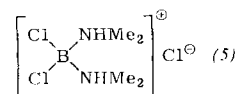
[37] J. Goubeau u. A. Zappel, Z. anorg. allg. Chem. 279, 38 (1955).

[38] K. Niedenzu et al., unveröffentlicht.

[39] W. D. Phillips, H. C. Miller u. E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. 81, 4496 (1959).

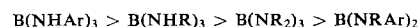
[40] H. Nöth u. S. Lukas, Chem. Ber. 95, 1505 (1962).

[41] N. Wiberg u. J. W. Buchler, J. Amer. chem. Soc. 85, 243 (1963).



Die Darstellung der Trisaminoborane, $B(NR_2)_3$, ist bereits eingehend untersucht worden. Außer der Aminolyse des Bortrichlorids wurde die Reaktion des BF_3 mit primären oder sekundären Aminen in Gegenwart von Grignard-Reagens [42] oder metallischem Lithium [43] beschrieben. Die Transaminierung verläuft glatt [22a, 22c, 44] und kann auch zur Darstellung unsymmetrischer Trisaminoborane dienen [45].

Die physikalisch-chemische Untersuchung der Trisaminoborane ist dagegen noch ungenügend. Für das Tris-(dimethylamino)-boran [46] wurde eine Kraftkonstante der BN-Bindung von ca. $5,5 \cdot 10^5$ dyn/cm gefunden. Dieser Wert liegt unter dem der Borazole ($6,3 \cdot 10^5$) und Monoaminoborane ($7 \cdot 10^5$ bis $7,5 \cdot 10^5$), aber über dem, der für Amin-Borane berechnet wurde (ca. $3,5 \cdot 10^5$ dyn/cm). Aus den IR-Spektren [47] läßt sich auch für Trisaminoborane ein beträchtlicher Doppelbindungscharakter der BN-Bindung ableiten. Die Bindungsordnung nimmt jedoch in der Reihe

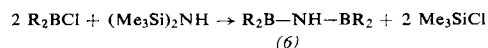


ab. Die Bildungswärme des Tris-(dimethylamino)-borans wurde zu -77,1 kcal/Mol bestimmt [48]. Daraus ergibt sich die Dissoziationsenergie der BN-Bindung zu 89,7 kcal/Mol, was größenordnungsmäßig der Dissoziationsenergie von Borazolen entspricht.

Hydrochloride des Typs $B(NR_2)_3 \cdot n\text{HCl}$ sind nicht beständig [40]. Bei der Einwirkung von HCl auf Trisaminoborane tritt stets Umlagerung zu Amin-Boranen ein.

3. Bisborylamine

Bisborylamine, $(R_2B)_2NH$, in denen zwei Boratome an ein Stickstoffatom gebunden sind, wurden erstmals von *Nöth* [49] erwähnt, der solche Verbindungen bei der Umsetzung von Dialkyl-chlorboranen mit Bis-(trimethylsilyl)-amin erhielt:



Köster [50] berichtete über analoge Substanzen, in denen das Bor aber in einen aliphatischen Ring eingebaut

[42] A. Dornow u. H. H. Gehrt, Z. anorg. allg. Chem. 294, 81 (1958).

[43] C. A. Kraus u. E. H. Brown, J. Amer. chem. Soc. 52, 4414 (1930).

[44] D. W. Aubrey u. M. F. Lappert, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 148.

[45] R. J. Brotherton u. T. Buckman, Inorg. Chem. 2, 424 (1963).

[46] H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. 287, 285 (1956).

[47] D. W. Aubrey, M. F. Lappert u. H. Pyszora, J. chem. Soc. (London) 1960, 5239.

[48] H. A. Skinner u. N. B. Smith, J. chem. Soc. (London) 1953, 4025.

[49] H. Nöth, Z. Naturforsch. 16b, 618 (1961).

[50] R. Köster u. K. Iwasaki in [4].

$$\begin{array}{ccc}
 \text{Cyclopentadienyl-B-NHR} + \frac{1}{2} \text{Cyclopentadienyl-B-B-Cyclopentadienyl} & \xrightarrow{-H_2} & \text{Cyclopentadienyl-B-N(B-Cyclopentadienyl)-R} \\
 (7a) & (7b) & (8)
 \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc} \text{RHN} & & \text{NHR} \\ & \diagdown & / \\ & \text{B}-\text{N}-\text{B} & \\ & / & \diagdown \\ \text{RHN} & & \text{NHR} \\ & | & \\ & \text{R} & \end{array} \quad (9), \text{ R} = \text{t. Butyl}$$
$$\text{R}_2\text{BCl} + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \rightarrow \text{R}_2\text{B}-\text{NH}-\text{SiMe}_3 + \text{Me}_3\text{SiCl} \quad (10)$$
$$\begin{array}{c}
 \text{R}'\text{-B}\begin{array}{l} \diagup \text{NR}_2 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array} + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} \longrightarrow \text{R}'\text{-B}\begin{array}{l} \diagup \text{NR}_2 \\ \diagdown \text{NH}(\text{SiMe}_3) \end{array} + \text{Me}_3\text{SiCl} \\
 \hspace{15em} (11) \\
 \swarrow + \text{R}'\text{-B}(\text{NR}_2)_2\text{Cl} \\
 \text{R}'\text{-B}\begin{array}{l} \diagup \text{NR}_2 \\ \diagdown \text{NR}_2 \end{array}\text{-NH-B}\begin{array}{l} \diagup \text{NR}_2 \\ \diagdown \text{NR}_2 \end{array}\text{-R}' \hspace{1em} (12)
 \end{array}$$
$$3 (R_2B)_2NH \rightarrow 3 BR_3 + (-BR-NH-)_3 \quad (6)$$

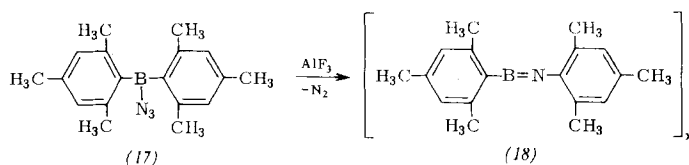
4. Hydrazino- und Azidoborane

[54] J. Steindler u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 75, 756 (1953).

$$(R_2BH)_2 + N_2H_4 \rightarrow R_2B-NH-NH-BR_2 + 2 H_2 \quad (13)$$
$$\left[\begin{array}{cc} \text{R} & \text{N}_2\text{H}_4 \\ & \text{B} \\ \text{R} & \text{N}_2\text{H}_4 \end{array} \right]^+ \text{Cl}^- \quad (14)$$
$$\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{R}_2\text{B}-\text{NH}-\text{NH}_2 + \text{HNR}'_2 \quad (15)$$
$$2 \text{R}_2\text{B}-\text{NH}-\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{R}_2\text{B}-\text{NH}-\text{NH}-\text{BR}_2 + \text{N}_2\text{H}_4$$
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{R}-\text{B} \quad \text{N}-\text{N} \quad \text{B}-\text{R} \\ | \quad | \\ \text{N}-\text{N} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \quad (16)$$

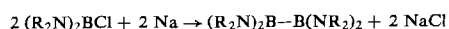
[59] *M. F. Lappert et al.*, in [4].

miniumazid [60], bei der das Azidoboran (17) entstehen soll. Als Beweis wird eine starke IR-Absorption bei 2100 cm^{-1} angesehen, die einer asymmetrischen Schwingung der am Bor gebundenen Azidogruppe zugeordnet wurde. Die thermische Zersetzung von (17) führt zu einem polymeren Produkt (18).

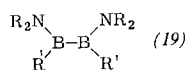


5. Subverbindungen [*] des Bors mit aminoboran-artiger Bindung

Bis vor kurzem waren Subverbindungen des Bors ausschließlich über das Dibortetrachlorid, B_2Cl_4 , zugänglich. In zwei voneinander unabhängigen Arbeiten berichteten 1960 und 1961 eine amerikanische [61] und eine deutsche [62] Forschergruppe über eine einfache Darstellung von Aminoderivaten des Diborins durch Reaktion von Bisamino-chlorboranen mit Metallen:



Auch gemischt substituierte Verbindungen wie (19) sind auf diesem Weg zugänglich und wurden präparativ



eingehend untersucht [63–65]. Transaminierungen mit primären oder sekundären Aminen [61, 66] ergaben viele neue Verbindungen. Bei der Alkoholyse entstanden Hypoborsäureester, $(\text{RO})_2\text{B}-\text{B}(\text{OR})_2$. Gemischte amin- und chlor-substituierte Diborine wurden aus Tetrakisamino-diborin und Bortrichlorid erhalten [65] und entstehen ebenfalls bei der Behandlung von Tetrakisamino-diborin mit HCl [67].

Die BB-Bindung in den Aminoderivaten des Diborins ist wesentlich stabiler als in anderen Verbindungen des Diborins. Dies läßt auf Rückkoordination der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome zum Bor schließen, so daß man auch hier eine BN-Doppelbindung annehmen kann. Das Schwingungsspektrum des Tetrakis(dimethylamino)-diborins wurde von *Becher* und Mitarbeitern gemessen [68]. Die einzelnen NMe_2 -Gruppierungen und die beiden BN_2 -Gruppierungen sind aus sterischen Gründen gegeneinander verdreht.

[60] J. E. Leffler u. L. J. Todd, Chem. and Ind. 1961, 512.

[*] Subverbindungen des Bors enthalten B–B-Bindungen.

[61] R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson u. H. Steinberg, J. Amer. chem. Soc. 82, 6242 (1960).

[62] H. Nöth u. W. Meister, Chem. Ber. 94, 509 (1961).

[63] H. Nöth u. P. Fritz, Angew. Chem. 73, 408 (1961).

[64] R. J. Brotherton, H. M. Manasevit u. A. L. McCloskey, Inorg. Chem. 1, 749 (1962).

[65] M. P. Brown u. H. B. Silver, Chem. and Ind. 1963, 85.

[66] M. P. Brown, A. E. Dann, D. W. Hunt u. H. B. Silver, J. chem. Soc. (London) 1962, 4648.

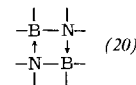
[67] H. Nöth u. W. Meister, Z. Naturforsch. 17b, 714 (1962).

[68] H. J. Becher, W. Sowodny, H. Nöth u. W. Meister, Z. anorg. allg. Chem. 314, 226 (1962).

Bei der thermischen Zersetzung der Tetrakisamino-diborine, die mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ näher untersucht wurde [69], entsteht Trisaminoboran neben Bisaminoboran.

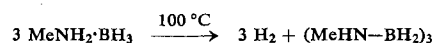
D. Cyclische Aminoborane

Für die dimeren Aminoborane darf die cyclische Struktur (20) [70] als gesichert gelten, da die Verbindungen reaktionsträge sind, die IR-Absorption der BN-Bindung bei sehr niedrigen Wellenzahlen liegt (ca. 900



cm^{-1}) und somit eine Beteiligung des freien Elektronenpaares vom Stickstoff an der BN-Bindung auszuschließen ist. Dimere Aminoborane treten im allgemeinen auf, wenn einer oder mehrere der Substituenten Wasserstoff oder Halogen sind. Besonders die Amino-dihalogenborane dimerisieren sehr leicht, anscheinend in Abhängigkeit von sterischen Faktoren [26]. Die Dimerisation kann durch Destillation [26] oder Sublimation [18] rückgängig gemacht werden. Konventionelle Molekulargewichtsbestimmungen sind daher nicht immer eindeutig. Doch läßt sich mit Hilfe von ^{11}B -Kernresonanzspektren eine Aussage über den Assoziationsgrad machen [24, 36, 39]. Auch die höher polymeren Aminoborane sind bekannt, wurden jedoch erst neuerdings eingehender untersucht [71]. Technische Bedeutung kommt ihnen kaum zu.

Wissenschaftlich interessant sind dagegen die trimeren Aminoborane, die formell als Analoga der Cyclohexane angesprochen werden können. Das erste trimere Aminoboran wurde 1955 von *Bissot* und *Parry* [72] in geringer Menge bei der Pyrolyse von O.N-Dimethylhydroxylamin-Boran erhalten. Bessere Ausbeuten erzielt man beim Erhitzen von Methylamin-Boran:



1957 wurde eine Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}_3\text{H}_4$ beschrieben [73]; zwei Jahre später ergab eine dreidimensionale Röntgen-Strukturbestimmung [74], daß es sich um das trimere Dimethylaminoboran handelte. Die Verbindung besteht aus miteinander abwechselnden BH_2 - und NMe_2 -Gruppen mit einer BN-Bindungslänge von $1,59 \pm 0,02\text{ \AA}$ [75]. Eine unabhängige ^{11}B -Resonanz-Untersuchung [76] zeigte ein 1:2:1-Triplett, entspre-

[69] L. L. Petterson u. R. J. Brotherton, Inorg. Chem. 2, 423 (1963).

[70] E. Wiberg u. K. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. 213, 77, 89 (1933).

[71] S. G. Shore et al. in [4].

[72] T. C. Bissot u. R. W. Parry, J. Amer. chem. Soc. 77, 3481 (1955).

[73] A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 79, 2129 (1957).

[74] L. M. Trefonas u. W. N. Lipscomb, J. Amer. chem. Soc. 81, 4435 (1959).

[75] L. M. Trefonas, F. S. Mathews u. W. N. Lipscomb, Acta crystallogr. 14, 273 (1961).

[76] G. W. Campbell u. L. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 81, 3800 (1959).

chend drei äquivalenten BH_2 -Gruppen. Ebenso konnte gezeigt werden, daß sich die trimere Verbindung aus dem dimeren Dimethylaminoboran beim Erhitzen mit höheren Borhydriden auf 100 bis 110 °C bildet.

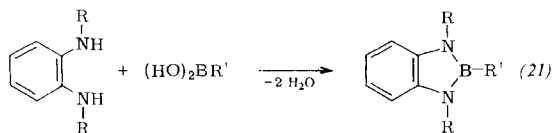
Neuere Untersuchungen [77] gehen von der schon lange bekannten Fähigkeit des Borazols aus, HX anzulagern. Den sich dabei bildenden Verbindungen $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 \cdot 3 \text{HX}$ wurde schon immer eine cyclische Struktur zugeordnet [1]. $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 \cdot 3\text{HCl}$ wurde mit Natriumborhydrid zum cyclischen $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_{12}$ reduziert. Ein anderer Weg zum $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_{12}$ wurde von Shore [71] eröffnet: In flüssigem Ammoniak reagiert das Diammoniakat des Diborans mit starken Basen (Natriumamid, Natriumacetylid) zu kristallinen Verbindungen $(\text{BH}_2-\text{NH}_2)_x$ ($x = 2$ bis 10), aus denen das Trimere in 15-proz. Ausbeute isoliert werden konnte. Die Struktur der Glieder mit $x > 3$ ist noch ungewiß. Vom trimeren Methylaminoboran, $(\text{MeHN}-\text{BH}_2)_3$, wurden zwei stereoisomere Verbindungen isoliert [77]. Aus der Gleichgewichtskonstante der Umlagerung ($K = 2,28$) läßt sich die Enthalpiedifferenz zu $-0,51$ kcal/Mol bestimmen. Das symmetrische Isomere (mit den drei Methylgruppen in äquatorialer Stellung) ist gegenüber dem unsymmetrischen, das eine axiale Methylgruppe besitzt, begünstigt. Die BN-Analoga des Cyclohexans bevorzugen also, im Gegensatz zu diesem, ausnahmslos die Sesselform.

E. Pseudoaromatische Verbindungen mit aminoboran-artiger Bindung

1. Fünfgliedrige Ringsysteme

In den vergangenen fünf Jahren wurde ein völlig neues Gebiet der Aminoboran-Chemie erschlossen. Über Darstellungen zahlreicher Ringverbindungen, in denen eine aromatische CC-Gruppierung durch BN ersetzt ist, wurde aus verschiedenen Laboratorien berichtet. Die Möglichkeit der Einführung von BN-Gruppen in Kohlenstoffringe wurde schon 1955 von Goubeau [37] erkannt, aber nur kurz verfolgt. Die Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Trimethylboran lieferte das 2-Methyl-4,5-benzo-1,3,2-diazaborolin (21) [78]. Eine allgemeine Synthese dieses Ringsystems durch Kondensation von aromatischen o-Diaminen mit Organoborsäuren entwickelten Letsinger [79] und Soloway [80].

Hawthorne [81] erhielt analoge Verbindungen aus o-Diaminen und Trialkylamin-Alkylboranen. Die Dar-



[77] G. H. Dahl u. R. Schaeffer, J. Amer. chem. Soc. 83, 3032 (1961); vgl. auch [4].

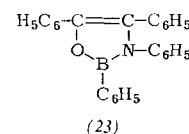
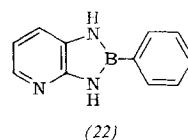
[78] D. Ulmschneider u. J. Goubeau, Chem. Ber. 90, 2733 (1957).

[79] R. L. Letsinger u. S. B. Hamilton, J. Amer. chem. Soc. 80, 5411 (1958).

[80] E. Nyilas u. A. H. Soloway, J. Amer. chem. Soc. 81, 2681 (1959).

[81] M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 81, 5836 (1959).

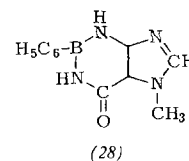
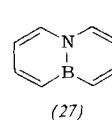
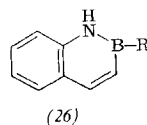
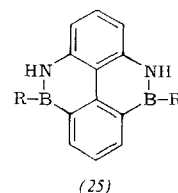
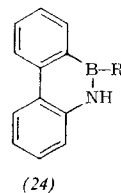
stellung von (21) ist auch durch Transaminierung möglich [82,83]. Auf ähnliche Verbindungen, in denen ein Stickstoffatom durch ein anderes Heteroatom (z. B. Schwefel oder Sauerstoff) ersetzt ist [84], sowie auf die



Einführung funktioneller aromatischer und heteroaromatischer Kerne, z. B. zu (22) [85,86], sei nur hingewiesen. Die Verbindung (23) entsteht durch Kondensation von Phenylborsäure mit einer äquimolaren Mischung von Benzoin und Anilin [87]. Diese wenigen Beispiele lassen erkennen, welche Synthesemöglichkeiten sich noch bieten [*].

2. Sechsgliedrige BN-Heteroaromaten

Sechsgliedrige BN-Heteroaromaten haben Dewar und Mitarbeiter mit außerordentlichem Erfolg erforscht. In wenigen Jahren erhielten sie mehr als zwanzig neue Ringsysteme, in denen eine oder mehrere CC-Gruppierungen durch die isostere BN-Kombination ersetzt sind [88,89]. Einige dieser Verbindungen seien angeführt [(24) bis (28)].



Eine allgemeine Synthese des Grundgerüsts (28a) wurde kürzlich durch Dehydrierung der bisher unbekannten 1,2-Azaboracyclohexane entwickelt [89a].

[82] R. J. Brotherton u. H. Steinberg, J. org. Chemistry 26, 4632 (1961).

[83] H. Beyer, K. Niedenzu u. J. W. Dawson, J. org. Chemistry 27, 4701 (1962).

[84] M. J. S. Dewar, V. P. Kubba u. R. Pettit, J. chem. Soc. (London) 1958, 3076.

[85] H. Zimmer, A. D. Sill u. E. R. Andrews, Naturwissenschaften 16b, 378 (1960).

[86] M. Pailer u. W. Fenzl, Mh. Chem. 92, 1294 (1961).

[87] R. L. Letsinger u. S. B. Hamilton, J. org. Chemistry 25, 592 (1960).

[*] Untersuchungen über eine etwaige Anwendung der borhaltigen Heterocyclen in der Tumor-Therapie werden im Massachusetts General Hospital, Boston, Mass., ausgeführt [80].

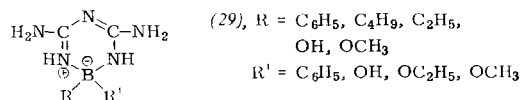
[88] M. J. S. Dewar: Recent Advances in Boron Chemistry. Pergamon Press, London, im Druck.

[89] M. J. S. Dewar in [4].

[89a] D. G. White, J. Amer. chem. Soc. 85, 3634 (1963).



Daneben gibt es Derivate heteroaromatischer Bor-Verbindungen, z. B. (29), in denen das Bor vierbindig ist. Sie entstehen bei der Umsetzung von Biguanidin mit Aminoboranen oder Organoborsäuren [90].



Bemerkenswert ist die im Vergleich zu anderen organischen Bor-Verbindungen große Stabilität der borhalti-

[90] J. E. Milks, G. W. Kennerly u. J. H. Polevy, J. Amer. chem. Soc. 84, 2529 (1962).

gen Heteroaromaten. Sie deutet auf eine Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit den aromatischen π -Elektronen hin.

Molekülorbital-Berechnungen wurden für einige Verbindungen ausgeführt. Die Hückelsche Methode trifft dabei auf die bei der Berechnung von Verbindungen mit Heteroatomen bekannten Schwierigkeiten. Die formalen Ladungen am Bor und Stickstoff haben geringe Werte ($< 0,2 e^-$), dennoch sind die Resonanzenergien der BN-haltigen Ringe nicht zu vernachlässigen [80]. Kaufman [11] benutzte Molekülorbital-Methoden nach Pariser und Parr sowie Pariser, Parr und Pople für analoge Berechnungen. Da wegen der möglichen Resonanzstrukturen den Berechnungen verschiedene Modelle zugrunde gelegt werden können, andererseits aber keine genügenden experimentellen Unterlagen vorhanden sind (etwa Untersuchungen über die chemische Verschiebung), lassen sich genaue Aussagen noch nicht machen. Doch scheinen Berechnungen der Ladungsverteilung relativ unabhängig von der Wahl des Modells zu sein, während Berechnungen der Bindungsordnung nicht nur für BN- sondern auch für CC-Gruppierungen eine Abhängigkeit vom Modell zeigen.

Eingegangen am 24. Juni 1963 [A 345]

Zur Entwicklung elektrotechnischer Werkstoffe

VON DR. G. H. JONKER

PHILIPS FORSCHUNGSLABORATORIEN, N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN,
EINDHOVEN (NIEDERLANDE)

Stöchiometrie, Radienverhältnisse und Coulomb-Kräfte sind für eine Kristallstruktur in erster Linie maßgebend. Des weiteren sind bei den Übergangsmetalloxyden der 4. Periode (3d-Schale) Ladung, Elektronenzahl und magnetische Spinmomente für die beobachteten Eigenschaften (Dielektrika, Halbleiter, Ferromagnetika) verantwortlich. Für die Besetzung verschieden koordinierter Gitterplätze ist oft die Kristallfeld-Aufspaltung (z. B. „umgekehrte“ Spinell-Struktur), die sogar das magnetische Gesamtmoment verändern kann (in Perowskiten zeigt Co³⁺ ein normales Moment, in Spinellen ist Co³⁺ diamagnetisch), maßgebend. Die Jahn-Teller-Verformung tritt besonders an Mn³⁺ auf. – Die Spinelle liefern zahlreiche ferro- und ferrimagnetische Materialien. An Ferriten wird die Änderung der magnetischen und dielektrischen Eigenschaften durch Substitution und Zusatz von ZnFe₂O₄ bzw. gemischtwertigen Mn-Oxyden gezeigt. Substituierte Perowskite führen sowohl zu ferro- und piezoelektrischen Dielektrika (z. B. BaTiO₃) als auch zu Halbleitern (z. B. LaFe^{III}O₃/SrFe^{IV}O₃) und Ferromagnetika (LaMnO₃).

I. Einleitung

In der Elektrotechnik werden heute verschiedenartige oxydische Werkstoffe benutzt. Neben Glas und Porzellan findet man Bauteile mit speziellen magnetischen, dielektrischen oder halbleitenden Eigenschaften, die durch chemische Zusammensetzung und Kristallstruktur bedingt sind. Viele Verbindungen sind aus Oxyden der Übergangselemente der ersten großen Periode hergestellt, und die physikalischen Eigenschaften stehen in engem Zusammenhang mit der Elektronenstruktur der beteiligten Ionen.

Im Periodensystem finden wir die ersten Übergangselemente zwischen Atomnummer 21(Sc) und 31(Ga). Wesentlich für diese Elemente ist, daß ihre Ionen allgemein keine Edelgas-

Konfiguration der Elektronenhüllen erreichen, sondern Außenelektronen in einer teilweise gefüllten 3d-Schale besitzen. Nur die ersten Glieder können so viele Elektronen abspalten, daß die Konfiguration des Argons entsteht: Sc³⁺, Ti⁴⁺, V⁵⁺, Cr⁶⁺, Mn⁷⁺, während die letzten eine gefüllte d-Schale bilden können: Cu⁺, Zn²⁺, Ga³⁺.

Die Eigenschaften, die uns hier interessieren sollen, hängen mit den Energieniveaus und den magnetischen Momenten der 3d-Elektronen zusammen. Für freie, nicht von der Umgebung gestörte Ionen gilt, daß man die zehn möglichen 3d-Elektronen in zwei Gruppen von je fünf aufspalten kann. Bei der Auffüllung der 3d-Schale stellen die ersten fünf ihre magnetischen Spinmomente parallel und die nächsten fünf ihre Momente entgegen-