

DIETER ULMSCHNEIDER¹⁾ und JOSEF GOUBEAU²⁾

REAKTIONEN DES TRIMETHYLBORS

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 31. August 1957)

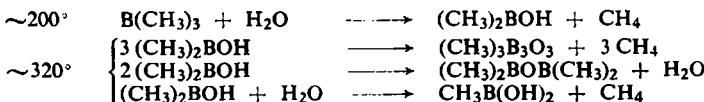
Durch Erhitzen von Trimethylbor mit Wasser, Schwefelwasserstoff, Äthylen-glykol, Pinakon, *o*-Phenylendiamin, *o*-Aminophenol und Brenzatechin konnte unter Abspaltung von Methan Dimethylborsäure, Trimethylboroxol, Dimethylborsäure-anhydrid, Monomethylborsäure, deren Glykol-, Pinakon- und Brenzatechinester, sowie *o*-C₆H₄(NH)₂BCH₃ und *o*-C₆H₄(NH)OBCH₃ dargestellt werden. Die Abhängigkeit des Reaktionsablaufes von der Protonen-beweglichkeit wird diskutiert.

Nachdem die Umsetzungen von Trimethylbor mit NH₃³⁾, Aminen^{3, 4)} und Halogen-wasserstoffen⁵⁾ gezeigt hatten, daß dadurch verschiedene Verbindungsklassen der Borchemie verhältnismäßig leicht zugänglich wurden, untersuchten wir in Erweiterung dieser Arbeiten die Umsetzung von Trimethylbor mit H₂O, H₂S, Glykolen, Brenzatechin, *o*-Aminophenol und *o*-Phenylendiamin. Neben der Darstellung neuer Verbindungen sollte dabei auch die Frage geklärt werden, welche protonenhaltigen Verbindungen zur Methanabspaltung mit B(CH₃)₃ geeignet sind und ob eine Beziehung zwischen Protonenbeweglichkeit und Abspaltungstemperatur besteht.

ERGEBNISSE

1. Trimethylbor und Wasser

Bei gewöhnlicher Temperatur erweist sich B(CH₃)₃ gegenüber Wasser so indifferent, daß es bei seiner Darstellung zur Entfernung von BF₃ ohne Verluste durch Wasser geleitet werden kann. Erwärmt man aber B(CH₃)₃ und Wasser im Bombenrohr auf 200—220°, so bildet sich unter Abspaltung von einer Molekel Methan fast ausschließlich Dimethylborsäure. Bei Temperatursteigerung auf 310° wird nochmals eine Molekel Methan abgespalten, wobei als Hauptprodukt (90%) Trimethylboroxol neben wenig Monomethylborsäure (5%) und Dimethylborsäure-anhydrid (5%) entsteht.



Die Reaktionen verlaufen völlig analog wie bei der Umsetzung von Ammoniak mit Trimethylbor³⁾, die über das Dimethylborazen zum Trimethylborazol führt. Lediglich

1) D. ULMSCHNEIDER, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1955.

2) Vgl. J. GOUBEAU und Mitarb., Angew. Chem. 67, 710 [1955].

3) E. WIBERG, A. BOLZ und K. HERTWIG, Z. anorg. allg. Chem. 256, 177 [1948].

4) J. GOUBEAU und A. ZAPPEL, Z. anorg. allg. Chem. 279, 38 [1955].

5) E. WIBERG und P. BUCHHEIT, Naturforsch. Med. Dtschl. 1939—1946, Bd. 23, 226.

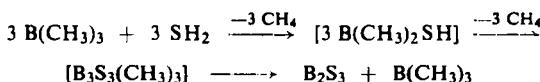
eine der Verbindung $B(CH_3)_3 \cdot NH_3$ analoge Anlagerungsverbindung konnte mit Wasser nicht gefunden werden, da die Donatoreigenschaften des Wassers zu gering sind.

Damit ist die Dimethylborsäure sehr leicht zugänglich, nachdem sie zuerst aus dem schwer zugänglichen Dimethyldiboran von H. I. SCHLESINGER und A. O. WALKER⁶⁾ und später von E. WIBERG, A. BOLZ und P. BUCHHEIT⁷⁾ durch Hydrolyse von $(CH_3)_2BCl$ erhalten worden war. In gleicher Weise konnte die für spektroskopische Untersuchungen benötigte Monodeuterodimethylborsäure $(CH_3)_2BOD$ aus Trimethylbor und schwerem Wasser erhalten werden. Die Dimethylborsäure ist eine wasserklare Flüssigkeit von süßlichem Geruch. Der Siedepunkt errechnet sich aus der Dampfdruckkurve zu 56° , der Schmelzpunkt wurde zu -29° bestimmt. Der besonders hohe Wert der Troutonschen Konstanten von $T_S = 29.7$ Cl spricht für starke Assoziation im flüssigen Zustand. Gegenüber Sauerstoff ist die Dimethylborsäure unbeständig. Es bilden sich dabei langsam schöne, weiße, sublimierbare Kristalle, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt wurde.

Das nach obiger Reaktion erhaltene Trimethylboroxol stimmte in seinen Eigenschaften mit dem früher erhaltenen⁸⁾ vollständig überein. Lediglich im IR-Spektrum trat eine zusätzliche schwache Bande bei 1133 cm^{-1} auf. Durch mehrfache fraktionierte Kondensation konnte die Substanz mit der Fremdbande angereichert werden, während im Spektrum des dann erhaltenen Trimethylboroxols keine Verunreinigung mehr nachzuweisen war. Die neue Substanz konnte spektroskopisch als Anhydrid der Dimethylborsäure identifiziert werden, das nur nach einer kurzen Anmerkung von A. B. BURG⁹⁾ aus Dimethylborsäure und Diphosphorpanoxyd dargestellt wurde. Dieses Verfahren ist jedoch nicht besonders günstig zur Darstellung des Dimethylborsäureanhydrids, da es sich mit überschüssigem P_2O_5 in einer noch undurchsichtigen Reaktion weiter umsetzt. Besser läßt sich die Entwässerung mit wasserfreiem Magnesiumperchlorat durchführen, obwohl auch hier eine Weiterreaktion beobachtet wurde.

2. Trimethylbor und Schwefelwasserstoff

Bei der Umsetzung von $B(CH_3)_3$ und SH_2 im Bombenrohr bei 280° wurden 1.6 Moll. Methan abgespalten. Aus dem Reaktionsgemisch konnte keine den Sauerstoffverbindungen entsprechende Schwefelverbindung isoliert werden. Als einziges Reaktionsprodukt wurde B_2S_3 erhalten. Da in einer früheren Arbeit¹⁰⁾ ebenso wie von E. WIBERG und W. STURM¹¹⁾ festgestellt worden war, daß das Trimethylborthiol bei den angewandten Temperaturen in $B(CH_3)_3 + B_2S_3$ zerfällt, so besteht kein Zweifel, daß die Gesamtreaktion mit SH_2 genau so wie bei Wasser verläuft, nur daß die Zwischenprodukte instabil sind.



⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. **57**, 621 [1935].

⁷⁾ Vgl. Naturforsch. Med. Dtschl. 1939 -- 1946, Bd. **23** I, 235.

⁸⁾ J. GOUBEAU und H. KELLER, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 1 [1951].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **62**, 2228 [1940].

¹⁰⁾ H.W. WITTMEIER, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1953.

¹¹⁾ Angew. Chem. **67**, 483 [1955].

3. Trimethylbor und Äthylendiamin

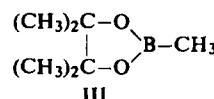
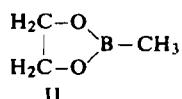
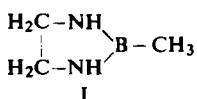
Es wurde versucht, die früher⁴⁾ in zwei Stufen durchgeführte Reaktion von Trimethylbor mit Äthylendiamin, die über verschiedene Zwischenprodukte zu I führte, in einem Zug durch Erhitzen von Äthylendiamin mit Trimethylbor zu gewinnen. Dabei resultierten jedoch nur ganz geringe Mengen des Endproduktes.

4. Trimethylbor und Äthylenglykol

In analoger Weise wurden Äthylenglykol und Trimethylbor im Verhältnis 1:1 14 Stdn. bei 340° umgesetzt. In 95-proz. Ausbeute wurde der Glykolester der Monomethylborsäure (II) erhalten, eine bei -57° schmelzende und bei 70° siedende, wasserklare Flüssigkeit, die von Wasser leicht hydrolysiert wird.

5. Trimethylbor und Pinakon

Mit gleicher Ausbeute wurde bei der Umsetzung von Pinakon mit Trimethylbor nach 7 stdg. Erhitzen auf 340° der tetramethylierte Ester III erhalten.

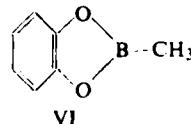
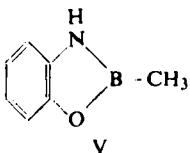
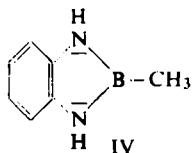


6. Trimethylbor und o-Phenyldiamin

Hier war eine Reaktion ähnlich wie bei Äthylendiamin zu erwarten. Im Gegensatz zu diesem, aber in Übereinstimmung mit der verringerten Basizität der aromatischen Amine ($k_1 = 3.2 \cdot 10^{-10}$; $k_2 = 1.6 \cdot 10^{-13}$ ¹²⁾) konnte nur eine Anlagerungsverbindung im Verhältnis 1:1 bei einem Trimethylbordruck von 500 Torr und 20° gewonnen werden. Die Verbindung hat bei 20° bereits einen Zersetzungdruck von 68 Torr, und beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung entwich bei 50–60° das Trimethylbor vollständig.

Erhitzt man Trimethylbor und o-Phenyldiamin im Verhältnis 1:1 etwa 10 Stdn. auf 280–310° im Einschlußrohr, so werden 1.5–2 Moleküle Methan abgespalten. Aus dem gelb- bis braunfärbten festen Reaktionsprodukt konnte durch fraktionierte Sublimation Verbindung IV als eine weiße, kristallisierte Substanz vom Schmp. 94° gewonnen werden. Die bei 30–40° im Hochvakuum leicht sublimierbare Verbindung ist an der Luft einige Zeit beständig, färbt sich aber allmählich braun. Alle physikalischen Messungen sprechen für die oben angegebene Ringformel.

Die Ausbeute betrug nur 60%. Die Ursache dafür liegt bei einer Nebenreaktion, die über Ammoniak, B-Dimethylborazin (größerer Anteil) zum B-Trimethylborazol führt, die alle drei spektroskopisch identifiziert werden konnten. Das Ammoniak selbst stammt wahrscheinlich von einer Kondensationsreaktion des o-Phenylen-



¹²⁾ R. KUHN und F. ZUMSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 488 [1926].

diamins, die zu schwer flüchtigen Produkten führt, die als Sublimationsrückstand zurückbleiben. Die gegenüber der entsprechenden Reaktion mit Äthylendiamin wesentlich bessere Ausbeute dürfte wohl auf die stärkere Tendenz zur Ringbildung beim aromatischen Diamin zurückzuführen sein.

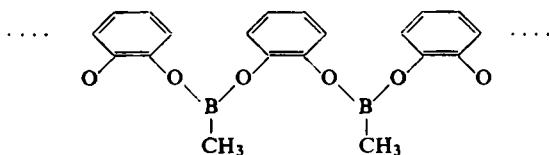
7. Trimethylbor und *o*-Aminophenol

Die Umsetzung mit *o*-Aminophenol bei 275° und 24 stdg. Dauer ergab eine Abspaltung von 1.75 Molekülen Methan und in 60–65-proz. Ausbeute Verbindung V als stark lichtbrechende, sehr feuchtigkeitsempfindliche Kristalle vom Schmp. 32–34°. Der Geruch ist muffig.

8. Trimethylbor und Brenzcatechin

Wird eine Mischung von Brenzcatechin und Trimethylbor 1:1 etwa 8 Stdn. im Bombenrohr auf 290° erhitzt, so werden gegen zwei Molekülen Methan abgespalten. Aus dem schwach gelblichen, viskosen Reaktionsprodukt konnte durch fraktionierte Kondensation im Hochvakuum in etwa 50-proz. Ausbeute der monomere Brenzcatechinester der Methylborsäure (VI) gewonnen werden, Schmp. –7°. Die phenolartig riechende Substanz ist gegen Luftfeuchtigkeit sehr empfindlich und bildet Brenzcatechin und Methylborsäure. Neben der flüchtigen Verbindung bildet sich eine nicht flüchtige, feste Substanz, die sich in der flüchtigen zunächst löst und dem Bombenrohrinhalt anfänglich die Viskosität verleiht.

Wahrscheinlich handelt es sich um eine polymere Form des Esters:



In Tab. 1 sind die Reaktionstemperaturen des Trimethylbors mit den verschiedenen Wasserstoffverbindungen, die bisher untersucht wurden, zusammengestellt. Sind zwei

Tab. 1. Reaktionstemperaturen des Trimethylbors mit verschiedenen Wasserstoffverbindungen
(Temperaturen der Methanabspaltungen)

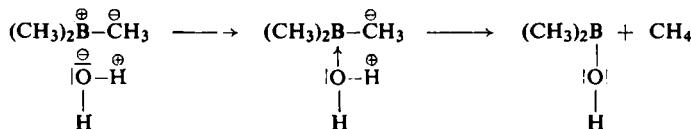
$-\text{CH}_3$ ¹³⁾	NH_3 ³⁾	OH_2	
400°	280°	200°	
420°	330°	320°	
		SH_2	ClH ⁵⁾
		—	160°
		280°	250°
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ ⁴⁾		$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	
250°		—	
440°		340°	
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$		$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	
—		—	
300°		290°	

¹³⁾ J. GOUBEAU und R. EPPLER, Chem. Ber. 90, 171 [1957].

Temperaturen angegeben, so bedeutet die obere Zahl die Temperatur der ersten Methanabspaltung, die untere die der zweiten.

Wenn die Zahlenwerte der Tab. I auch nicht unter vergleichbaren Verhältnissen gewonnen wurden und auch nicht aus Versuchen stammen, die als Ziel die Bestimmung der Reaktionstemperaturen hatten, so lassen sich doch eindeutig Zusammenhänge erkennen.

Je positiver der Wasserstoff ist, bei desto niedrigerer Temperatur setzt er sich mit Trimethylbor unter Methanabspaltung um. Dies läßt eine Reaktion nach folgendem Schema vermuten:



Der negative Charakter des Kohlenstoffs im Trimethylbor ergibt sich aus der Paulingschen Elektronegativitätsskala. Die in zweiter Stufe sich bildenden Anlagerungsverbindungen konnten bei den meisten Stickstoffderivaten isoliert werden und dürfen bei den anderen Verbindungen wenigstens als kurzlebige Zwischenprodukte angenommen werden. Durch die Anlagerung wird die Protonenbeweglichkeit der angelagerten Molekel erhöht. Es ist demnach weniger die Protonenbeweglichkeit der freien Molekel, sondern diejenige der angelagerten Molekel für die Reaktion verantwortlich. Dies zeigt besonders deutlich die von H. LEHMANN¹⁴⁾ untersuchte Reaktion von Essigsäure mit Trimethylbor, die schon bei Zimmertemperatur zur Methanabspaltung führt, obwohl der Wasserstoff der Essigsäure weniger beweglich ist als der des Chlorwasserstoffs. Es ist aber bekannt, daß BX_3 stabile Anlagerungsverbindungen mit Essigsäure bilden¹⁵⁾, in denen die Protonenbeweglichkeit stark erhöht ist.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMIE danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Weiterhin danken wir der RESEARCH FOUNDATION für die Bereitstellung von Mitteln.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Empfindlichkeit des Ausgangsproduktes sowie der meisten Reaktionsprodukte gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit erfordert das Arbeiten im Vakuum oder in einer Stickstoffatmosphäre. Zu diesem Zwecke wurde für alle Versuche eine im Institut gebräuchliche Hochvakuumapparatur benutzt, die eine einwandfreie Füllung der Einschlußröhren und die sichere qualitative und quantitative Untersuchung der Reaktionsprodukte erlaubte¹⁶⁾. Die zur Methanabspaltung benutzten Einschlußrohre hatten einen Inhalt von 150—250 ccm und ein seitlich angesetztes Kapillarrohr mit ausgezogener Spitze, wie sie von A. ZAPPEL⁴⁾ benutzt wurden. Für die Umsetzungen verwandten wir schmelzpunktsreine Substanzen der Firmen E. MERCK und RIEDEL DE HAEN (Tab. 2).

¹⁴⁾ Diplomarb. Techn. Hochschule Stuttgart 1955.

¹⁵⁾ Vgl. H. MEERWEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 411 [1933].

¹⁶⁾ Näheres s. Dissertat. D. ULM SCHNEIDER, Techn. Hochschule Stuttgart 1955.

Tab. 2. Versuchsdaten

m Mol	Substanz	m Mol $B(CH_3)_3$	Temp. °C	Er- hitzungs- dauer Stdn.	m Mol Methan pro m Mol Subst.	Reaktionsprodukte	Ausb. in %
23.1	H_2O	23.1	180	7	—	$(CH_3)_2BOH$	69
31.4	H_2O	31.4	215	9	0.87	$(CH_3)_2BOH$	75
38.6	D_2O	38.5	210	9	0.68	$(CH_3)_2BOD$	
38.6	H_2O	38.6	310	9	1.95	$(CH_3BO)_3 [(CH_3)_2B]_2O$	
20.0	SH_2	19.8	280	7	1.59	B_2S_3	
34.0	Glykol	34.0	340	14	—*)	$(CH_2O)_2BCH_3$	92
32.1	Glykol	32.1	340	24	1.97	$(CH_2O)_2BCH_3$	96
22.0	Pinakon	22.0	340	7	1.90	$[(CH_3)_2CO]_2BCH_3$	
51.2	<i>o</i> -Phenyldiamin	51.2	300	11	1.58	$C_6H_4(NH)_2BCH_3$	
57.0	<i>o</i> -Phenyldiamin	57.0	290	7	1.48	$C_6H_4(NH)_2BCH_3$	59
29.6	<i>o</i> -Aminophenol	29.6	275	20	1.75	$C_6H_4(NH)OBCH_3$	
19.3	Brenzcatechin	19.3	290	8	1.81	$C_6H_4O_2BCH_3$	
45.2	Brenzcatechin	45.2	290	8	1.73	$C_6H_4O_2BCH_3$	54

*) Methanmenge wegen Hahnbruchs nicht gemessen.

Analysenverfahren: Zur Boranalyse wurden sämtliche Proben mit konz. HNO_3 im Bombenrohr bei 280—300° aufgeschlossen. Die gebildete salpetrige Säure wurde mit $NaOH + H_2O_2$ (30-proz.) oxydiert, H_2O_2 in einer Silberschale verkocht und das Bor nach Zusatz von Mannit in der üblichen Weise titriert. Die Stickstoffbestimmung erfolgte nach DUMAS im Halbmikromäßigstab, die Schwefelbestimmung nach HNO_3 -Aufschluß als $BaSO_4$.

Dimethylborsäure wurde durch fraktionierte Kondensation bei —78° und —50° gereinigt.

C_2H_7OB (57.8) Ber. B 18.8 Gef. B 19.1 Mol.-Gew. 56.6, 56.9

Die im Isotenskop gemessenen Werte des Dampfdruckes zeigt Tab. 3.

Tab. 3. Dampfdruckwerte

T (°C)	0.4	4.6	10.5	14.5	18.0	22.0	25.3	28.6	35.0	40.9
Torr	36	49	70	91	110	140	168	201	281	377

Daraus errechnet sich der Siedepunkt zu 56°, die Verdampfungswärme zu 9.76 kcal/Mol und die Troutonsche Konstante zu 29.7 Cl.

Deuterodimethylborsäure: $(CH_3)_2BOD$ (58.8) Mol.-Gew. 57.5.

Eine kleine Menge *Deuterodimethylborsäure* wurde mit einem 20fachen Überschuß an H_2O bei Zimmertemperatur versetzt und nach 4 Std. durch fraktionierte Kondensation vom Wasser getrennt. Das IR-Spektrum zeigte einen nahezu vollständigen Austausch.

Borsulfid: Schneeweißglänzende, zentimeterlange Kristallfäden.

B_2S_3 (117.6) Ber. B 18.2 S 81.8 Gef. B 19.1 S 82.6

o-Phenyldiamin-B(CH₃)₃: Auf *o-Phenyldiamin* wurde eine überschüssige Menge $B(CH_3)_3$ kondensiert, wobei nach anfänglichem Schmelzen sich ein Kristallbrei bildete. Nach 70 Std. wurde das noch nicht gebundene Trimethylbor volumetrisch gemessen.

$C_6H_4(NH_2)_2:B(CH_3)_3 \approx 1:1.06, 1:0.86$

$B(CH_3)_3$ -Dampfdruck bei 20°/67 Torr im thermischen Abbau beobachtet.

$C_7H_9N_2B$ (132.0) Ber. B 8.23 N 21.3

Gef. B 8.34 N 21.1, 21.2 Mol.-Gew. 130, 138

C_7H_8ONB (133.0) Ber. B 8.15 Gef. B 8.26

$C_7H_7O_2B$ (134.0) Ber. B 8.07 Gef. B 8.16 Mol.-Gew. 135, 131