

HEINRICH NÖTH und HASSO BEYER

Beiträge zur Chemie des Bors, I

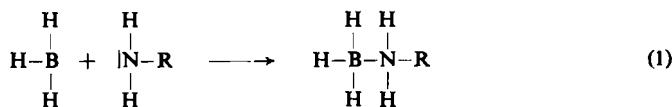
**Darstellung und Eigenschaften der Alkylamin-borane,
 $R_{3-n}H_nN \cdot BH_3^1)$**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

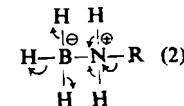
(Eingegangen am 22. Dezember 1959)

Alkylamin-borane erhält man in einfacher Weise und in guten Ausbeuten bei der Umsetzung von Alkali- oder Erdalkaliboranaten mit Alkylammoniumsalzen. Die Verbindungen lösen sich in polaren Lösungsmitteln monomer. Assoziationserscheinungen beobachtet man in Benzol. Die Assoziationsstendenz der Alkylamin-borane in diesem Lösungsmittel ist von der Kettenlänge und der Zahl der Alkylreste abhängig.

Die Verbindungsklasse der Alkylamin-borane, auch *N*-Alkyl-borazane²⁾ genannt, entsteht formal durch Anlagerung des Monoborans BH_3 an ein Amin:

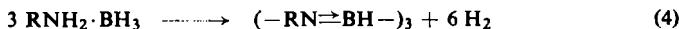
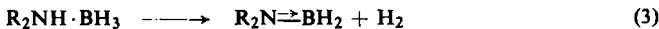


Hierbei wird die Elektronenlücke des Boratoms durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms abgesättigt, und das Boratom erfährt als Folge der koordinativen Bindung eine negative, das Stickstoffatom eine positive Aufladung. Diese Änderung der effektiven Kernladungen bedingt eine stärkere Polarisierung der $\text{N}-\text{H}$ - und $\text{B}-\text{H}$ -Bindungen in dem Sinn, daß die H-Atome der $\text{B}-\text{H}$ -Bindung stärker negativ, die der $\text{N}-\text{H}$ -Bindung stärker positiv aufgeladen werden (nebenstehende Formel). Die Alkylamin-borane (Borazane) sind den Paraffinen (Alkanen) isoster. Im Gegensatz zu diesen sind sie jedoch sehr reaktionsfreudige Verbindungen, was auf die polaren Bindungen in den Alkylamin-boranen zurückgeführt werden kann³⁾.



Die bisher bekannten Reaktionen der Alkylamin-borane lassen sich einem der folgenden vier Reaktionstypen zuordnen:

1. Bildung von Borazenen⁴⁾ oder Borazolen⁵⁾ durch thermische Abspaltung von Wasserstoff:



¹⁾ Auszugsweise vorgetragen auf der Südwestdeutschen Chemiedozententagung in Tübingen, April 1959.

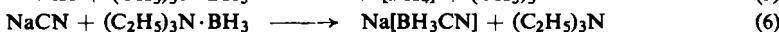
²⁾ E. WIBERG, Naturwissenschaften 35, 182 [1948].

³⁾ E. WIBERG und K. HERTWIG, Z. anorg. allg. Chem. 255, 141 [1947].

⁴⁾ A. B. BURG und C. L. RANDOLPH, J. Amer. chem. Soc. 71, 3451 [1949].

⁵⁾ E. WIBERG, K. HERTWIG und A. BOLZ, Z. anorg. allg. Chem. 256, 177 [1948].

2. Reaktionen, die unter Spaltung der B—N-Bindung verlaufen. In diese Klasse gehören die Reaktionen der Alkylamin-borane mit geeigneten Lewis-Basen. Als Beispiele seien die Umsetzungen von Lithiumhydrid mit Trimethylamin-boran⁶⁾, die Reaktion von Natrium-cyanid mit Triäthylamin-boran⁷⁾ und die Verdrängung von Pyridin mit Trimethylamin aus Pyridin-boran⁸⁾ angeführt:



3. Reaktionen, welche an der B—H-Bindung angreifen. Bei diesen Reaktionen erhält man B-substituierte Alkylamin-borane. So entsteht bei der Einwirkung von HCl auf Trimethylamin-boran Wasserstoff und Trimethylamin-monochlorboran⁹⁾:



Da auch bei der Reduktion anorganischer Verbindungen und funktioneller organischer Gruppen¹⁰⁾ durch Alkylamin-borane B-substituierte Alkylamin-borane entstehen, sind auch diese Reaktionen hier zuzuordnen.

4. Reaktionen an der N—H-Bindung. Nur wenige Reaktionen dieser Art sind bisher in der Literatur beschrieben. Bei der Einwirkung von Natrium auf Ammoniak-boran entsteht in flüssigem Ammoniak Natrium-amido-boranat¹¹⁾:



Da unsere Kenntnisse über die Reaktivität der N—H- und B—H-Bindungen in den Alkylamin-boranen noch nicht sehr umfassend sind, erschien es uns reizvoll, dieses präparativ noch wenig untersuchte Gebiet eingehender zu bearbeiten.

DARSTELLUNG DER ALKYLAMIN-BORANE

Alle älteren Methoden zur Darstellung der Alkylamin-borane basieren auf Gleichung (1), wonach das Monoboran BH_3 , als reaktive Komponente des Diborans $(\text{BH}_3)_2$ ¹²⁾, mit einem Amin zur Reaktion gebracht wird. Dieses Verfahren lässt sich ohne weiteres auf größere Ansätze übertragen, wenn man in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie Benzol, Äther oder Amin selbst, arbeitet. Es eignet sich in dieser Form vor allem zur Darstellung der Trialkylamin-borane und einiger Dialkylamin-borane, wie Dimethylamin- und Diäthylamin-boran. Die Darstellung der Monoalkylamin-borane nach diesem Verfahren ist auf Grund unserer Erfahrungen nicht zu empfehlen, da geringe Verunreinigungen die unter Wasserstoffabspaltung vor sich gehende Zersetzung dieser Alkylamin-borane beschleunigen. Zur Darstellung von $\text{RNH}_2 \cdot \text{BH}_3$ benutzt man daher die weiter unten beschriebene Reaktion.

Trialkylamin-borane sind auch sehr leicht nach der von R. KÖSTER¹³⁾ entdeckten Reaktion der Hydrierung von Trialkylamin-trialkylbor-Verbindungen (Hexaalkylborazane) zugänglich:



6) R. KÖSTER, Angew. Chem. **69**, 94 [1957]. 7) H. NÖTH, unveröffentlicht.

8) H. C. BROWN, H. I. SCHLESINGER und S. Z. CARDEN, J. Amer. chem. Soc. **64**, 325 [1942].

9) A. B. BURG und H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. **59**, 780 [1937].

10) H. NÖTH und H. BEYER, vgl. III. Mitteil., Chem. Ber. **93**, [1960], im Druck.

11) S. G. SHORE und R. W. PARRY, J. Amer. chem. Soc. **80**, 8 [1958].

12) A. B. BURG und H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. **59**, 784 [1937].

13) Angew. Chem. **69**, 94 [1957].

Wegen ihrer vergleichsweise geringen thermischen Stabilität lassen sich die Dialkyl- und Monoalkylamin-borane auf gleichem Weg nicht darstellen.

Als die beste Methode zur Gewinnung der Alkylamin-borane erwies sich die von G. W. SCHAEFFER und E. R. ANDERSON¹⁴⁾ für die Darstellung von Trimethylamin-boran beschriebene Reaktion zwischen Trimethylamin-hydrochlorid und Lithiumboranat nach:



W. V. HOUGH, G. W. SCHAEFFER, M. DZURUS und A. C. STEWART¹⁵⁾ wiesen später darauf hin, daß bei der Reaktion von Monoalkylamin-hydrochlorid mit Lithiumboranat in erster Stufe etwa 1 Mol. Wasserstoff je Mol. Lithiumboranat und Alkylamin-hydrochlorid in Freiheit gesetzt wird. Sie berichten jedoch weder über die Isolierung der Alkylamin-borane, noch geben sie genauere Reaktionsbedingungen an, bei welchen die Umsetzung gemäß der Gleichung



verläuft.

Wir fanden, daß bei der Umsetzung einer Suspension eines Alkylammoniumsalzes (Chloride, Bromide, Sulfate) mit einer ätherischen Lösung von Lithiumboranat zwischen 0 und 20°, innerhalb der Versuchsfehler, die nach Gl. (12) geforderte Menge Wasserstoff frei wird. Um das von den Alkylamin-boranen schlecht abtrennbare Lithiumboranat vollständig umzusetzen, verwendet man einen 5-proz. Überschuß an Alkylammoniumsalz. Nach Abtrennen des ätherunlöslichen Lithiumsalzes und überschüssigen Alkylammoniumsalzes läßt sich das gebildete Alkylamin-boran leicht aus der Ätherlösung gewinnen.

Die Umsetzung der Alkylammoniumsalze zu Alkylamin-boranen kann auch mit Natriumboranat oder Calciumboranat in Tetrahydrofuran oder Äther vorgenommen werden. Hingegen gelang es uns nicht, Kaliumboranat unter analogen Bedingungen zur Reaktion zu bringen¹⁶⁾.

Da bei tieferen Temperaturen bereits eine Umsetzung unter Bildung eines in Äther wenig löslichen Festkörpers stattfindet (um -30°), die Hauptmenge des Wasserstoffes aber erst bei -10 bis 0° frei wird, kann man annehmen, daß sich primär aus Alkylammoniumchlorid und Lithiumboranat ein in Äther wenig lösliches Alkylammonium-boranat bildet, welches dann sekundär unter Wasserstoffentwicklung in ätherlösliches Alkylamin-boran übergeht:



Die Darstellung der Alkylammonium-boranate ist uns bisher noch nicht in befriedigender Weise gelungen. Die Existenz derartiger Verbindungen ist aber durch die Untersuchungen von R. W. PARRY, D. R. SCHULTZ und P. R. GIRARDOT¹⁷⁾ äußerst

¹⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. **71**, 2143 [1949]. ¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **77**, 864 [1955].

¹⁶⁾ In Gegenwart von genügend Feuchtigkeit reagiert KBH_4 mit Trimethylammoniumchlorid unter H_2 -Entwicklung und Bildung des Trimethylamin-borans, allerdings in schlechter Ausbeute.

¹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 1 [1958].

wahrscheinlich gemacht, da ihnen die Darstellung des bis -20° stabilen Ammonium-boranates, $[\text{NH}_4][\text{BH}_4]$, gelang. Dieses zerfällt bei höherer Temperatur gemäß Gl. (14) unter Bildung von Ammoniak-boran, $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$, und Wasserstoff.

Bei der Umsetzung zwischen Dimethylammoniumchlorid und Lithiumboranat in Äther bei Raumtemperatur erhielten wir praktisch reines Dimethylamin-boran. Auch bei einer Reaktionstemperatur von 34° entsteht diese Verbindung als Hauptprodukt, im Gegensatz zu den Angaben von SCHAEFFER und ANDERSON¹⁴⁾, wonach sich unter diesen Bedingungen N-Dimethyl-borazin, $(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2$, bilden soll.

Versuche, auf anderen Wegen zu den Mono- und Dialkylamin-boranen zu gelangen, waren bisher ohne Erfolg. So ließ sich z. B. das Fluorid in den entsprechenden Alkylamin-bortrifluoriden unter *milden* Reaktionsbedingungen nicht gegen Hydrid austauschen.

ALLGEMEINE EIGENSCHAFTEN DER ALKYLAMIN-BORANE

Alkylamin-borane sind bei Raumtemperatur schön kristallisierte Verbindungen oder farblose, ölige Flüssigkeiten. Die Monoalkylamin-borane zersetzen sich im allgemeinen rund 20° oberhalb ihres Schmelzpunktes unter Wasserstoffentwicklung. Die Dialkylamin-borane sind thermisch recht stabil und zersetzen sich erst oberhalb von 150° . Verbindungen mit einer n-Alkylkette spalten rascher und leichter Wasserstoff ab als iso-Alkylamin-borane. Über die bei der Zersetzung entstehenden *N*-Dialkyl- und *N*-Monoalkyl-borazene, R_2NBH_2 und RHNBH_2 , wird in einer der folgenden Mitteilungen berichtet.

Die von uns zum größten Teil erstmals dargestellten Alkylamin-borane sind in der Tabelle (S. 932) zusammengestellt.

Die Schmelzpunkte der Monoalkylamin-borane sind abhängig von der Geschwindigkeit des Aufheizens. Geringe Verunreinigungen und die Gegenwart von Zersetzungspunkten bewirken eine beträchtliche Depression des Schmelzpunktes. So liegt der Schmelzpunkt des Mono-n-butylamin-borans, das noch nicht analysenrein isoliert werden konnte, sicher zu tief.

Bemerkenswert sind die hohen Schmelzpunkte des *N*-Monomethyl- und *N*-Dimethylborazanes (Lit.: $10 - 12^\circ$ ¹⁵⁾ bzw. $5 - 10^\circ$ ^{15,18)}), die um 46 bzw. 26° höher liegen als berichtet. Die niedrigen Schmelzpunkte dieser Alkylamin-borane beobachtet man, wenn man sie, wie in der Literatur beschrieben, aus den Methylaminen und Diboran ohne Gegenwart eines Lösungsmittels im Hochvakuum darstellt. Bei dieser Arbeitsmethodik ist es möglich, daß geringe Mengen des Amins in der Verbindung mit eingeschlossen bleiben. Hierdurch kann man sowohl eine beachtliche Schmelzpunktsdepression als auch eine wesentliche Erniedrigung der Zersetzungstemperatur feststellen. So zersetzen sich die auf diese Weise dargestellten Alkylamin-borane bereits bei Raumtemperatur^{4,5)} unter Wasserstoffentwicklung.

Die Alkylamin-borane sind nicht nur thermisch wesentlich stabiler, als bisher angenommen, sondern auch recht wenig empfindlich gegenüber Hydrolyse. Sie lösen sich in Wasser praktisch ohne Zersetzungerscheinungen und gleichen auf diese Weise dem Natrium- und Kaliumboranat. Im Vergleich zu den Mono- und Dialkylamin-boranen sind die Trialkylamin-borane schwerer löslich.

Die Alkylamin-borane lösen sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Tetrahydrofuran, Glykoläther, Dioxan, Chlorbenzol, Nitrobenzol, Chloro-

¹⁸⁾ H. I. SCHLESINGER, D. M. RITTER und A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. 60, 1296 [1938].

form und Methylenchlorid. Die Löslichkeit in Benzol nimmt mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes zu. In Petroläther lösen sich die Trialkyl- und Dialkylaminborane relativ gut, die Monoalkylamin-borane nicht oder nur schlecht. Ester, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid können bei Raumtemperatur ebenfalls als Lösungsmittel dienen. Mit Alkoholen, Aldehyden und Ketonen reagieren die *N*-Alkylamin-borane, so daß diese nicht als Lösungsmittel verwendet werden können.

Diese guten Löslichkeitseigenschaften erlauben es, Reduktionen funktioneller organischer Gruppen mit Alkylamin-boranen in homogener Phase in den genannten Lösungsmitteln durchzuführen. Hierüber wird in der III. Mitteilung berichtet¹⁰⁾.

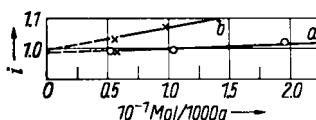
Übersicht über die dargestellten Alkylamin-borane

Alkylamin-boran	Schmp. °C	Sdp. °C Torr	Zers. °C	Ausb. in % d.Th.	Summen- formel Mol.-Gew.	Analysenwerte		
						B	N	H ^Θ
RNH₂ · BH₃								
Monomethyl-	56	—	70	80—90	CH ₃ BN (44.9)	Ber. 24.15 Gef. 24.20	31.27 31.01	6.75 6.46
Monoäthyl-	19	—	30—40	65—80	C ₂ H ₁₀ BN (58.9)	Ber. 17.94 Gef. 18.20	23.23 22.75	5.13 5.14
Mono-n-propyl-	45	—	50—70	85	C ₃ H ₁₂ BN (73.0)	Ber. 14.83 Gef. 14.41	19.20 19.10	4.10 4.06
Mono-iso-propyl-	65	—	90—100	82	C ₃ H ₁₂ BN (73.0)	Ber. 14.83 Gef. 15.00	19.20 18.75	4.10 4.04
Mono-n-butyl-	—48	—	10—15	87	C ₄ H ₁₄ BN (87.0)	Ber. 12.44 Gef. 12.36	16.11 15.67	3.48 3.06
Mono-tert.-butyl-	96	—	120—140	90—95	C ₄ H ₁₄ BN (87.0)	Ber. 12.44 Gef. 12.10	16.11 15.76	3.48 3.46
R₂NH · BH₃								
Dimethyl-	37	49/10 ⁻²	150	90	C ₂ H ₁₀ BN (58.9)	Ber. 17.94 Gef. 18.15	23.23 23.57	5.13 4.80
Diäthyl-	—18	84/4	200	82	C ₄ H ₁₄ BN (87.0)	Ber. 12.44 Gef. —	16.11 16.00	3.48 3.24
Di-n-propyl-	30	—	140	95	C ₆ H ₁₈ BN (115.0)	Ber. 9.40 Gef. 9.27	12.17 11.76	2.63 2.55
Di-iso-propyl-	23	88/1	250	98	C ₆ H ₁₈ BN (115.0)	Ber. 9.40 Gef. 9.29	12.17 11.87	2.63 2.65
Di-n-butyl-	15	—	120	93	C ₈ H ₂₂ BN (143.1)	Ber. 7.56 Gef. 7.59	9.79 9.59	2.11 2.04
Di-iso-butyl-	19	—	150	90	C ₈ H ₂₂ BN (143.1)	Ber. 7.56 Gef. 7.38	9.79 9.42	2.11 2.12
R₃N · BH₃								
Trimethyl-	93.5	—	—	85—90	C ₃ H ₁₂ BN (73.0)	Ber. 14.83 Gef. 14.67	19.20 —	4.10 4.08
Triäthyl-	—2	42/10 ⁻⁴	—	95	C ₆ H ₁₈ BN (115.0)	Ber. 9.40 Gef. 9.31	12.17 12.08	2.63 2.60
Tri-n-propyl-	18	—	—	93	C ₉ H ₂₄ BN (157.1)	Ber. 6.89 Gef. 6.71	8.92 8.78	1.93 1.91
Tri-n-butyl-	—28	80/10 ⁻⁵	—	89	C ₁₂ H ₃₀ BN (199.2)	Ber. 5.43 Gef. 5.41	7.04 6.94	1.52 1.48

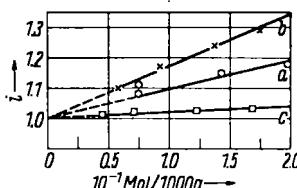
ASSOZIATIONSPHÄNOMENE

Die Molekulargewichte der Alkylamin-borane bestimmten wir nach der kryoskopischen Methode in Wasser, Dioxan, Nitrobenzol und Benzol. In den polaren Lösungsmitteln Wasser, Dioxan und Nitrobenzol entsprechen die gefundenen Werte dem Formelgewicht, wenn man auf die Konzentration Null extrapoliert. Die Abhängigkeit des Molekulargewichtes von der Konzentration geben die Abbild. 1–3 wieder.

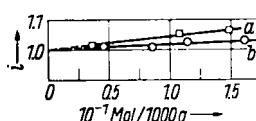
Abbild. 1
Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichtes
von Alkylamin-boranen in Wasser
a) Dimethylamin-boran, $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$
b) Monomethylamin-boran, $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$



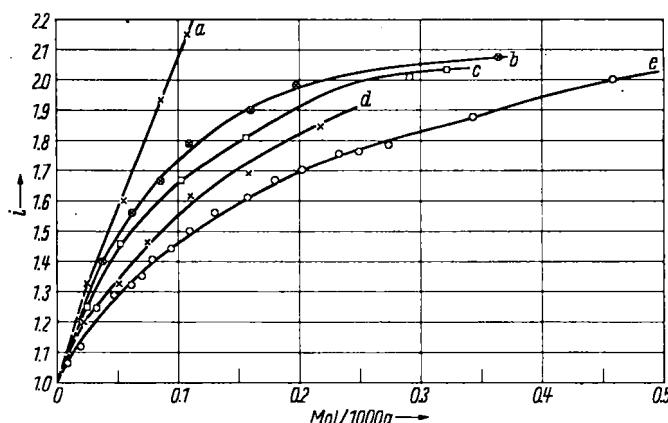
Abbild. 2
Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichtes
von Alkylamin-boranen in Dioxan
a) Dimethylamin-boran, $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$
b) Methylamin-boran, $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$
c) n-Propylamin-boran, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$



Abbild. 3
Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichtes
von Alkylamin-boranen in Nitrobenzol
a) Methylamin-boran, $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$
b) iso-Propylamin-boran, $iso\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$



Die gemessenen scheinbaren Molekulargewichte der Monoalkylamin-borane weichen jedoch stark vom berechneten Molekulargewicht ab, wenn man die Bestimmungen in Benzol als Lösungsmittel durchführt. Besonders auffallend ist das rasche Ansteigen des van't Hoff'schen Faktors i bei Monomethylamin-boran. Hier wird schon

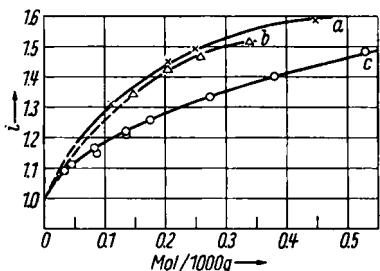


Abbild. 4. Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichtes von Monoalkylamin-boranen in Benzol. a) Monomethylamin-boran, b) Monoäthylamin-boran, c) Mono-n-propylamin-boran, d) Mono-iso-propylamin-boran, e) Mono-tert.-butylamin-boran

bei sehr kleiner Konzentration $i > 2$ (Abbild. 4). Bei allen anderen Monoalkylamin-boranen wird etwa das doppelte Formelgewicht als Grenzwert des zu beobachtenden Molekulargewichtes erreicht ($i \sim 2$).

Es folgt, daß die an den Monoalkylamin-boranen, $\text{RNH}_2 \cdot \text{BH}_3$, beobachtete Assoziation von der Länge und Verzweigung des Alkylrestes R abhängig ist. Zum Erreichen eines gewissen Assoziationsgrades ist mit steigender Kettenlänge eine entsprechend größere Konzentration erforderlich.

Die Dialkylamin-borane neigen in Benzol ebenfalls zur Assoziation. Das Bestreben, Assoziate zu bilden, ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei den Monoalkylamin-boranen. Wie man aus der Konzentrationsabhängigkeit des Faktors i in Abbild. 5

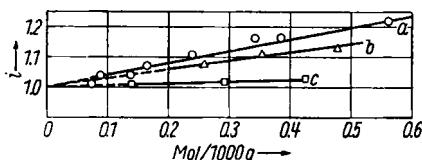


Abbild. 5

Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichtes von Dialkylamin-boranen in Benzol.
a) Dimethylamin-boran, b) Diäthylamin-boran,
c) Di-n-propylamin-boran

erkennen kann, assoziiert Dimethylamin-boran am stärksten. Auch hier ist wieder der Einfluß der Kettenlänge des Alkylrestes auf die Assoziation zu erkennen. Erst bei größeren Konzentrationen werden Werte von i um 1.7 erreicht.

Die Trialkylamin-borane verhalten sich in Benzol-Lösung nahezu normal. Eine merkliche Assoziation zeigt nur mehr das Trimethylamin-boran (Abbild. 6).



Abbild. 6

Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichtes von Trialkylamin-boranen in Benzol. a) Trimethylamin-boran, b) Triäthylamin-boran, c) Tri-n-propylamin-boran

Die Assoziationstendenz der Alkylamin-borane führen wir auf die Wirkung von Dipolkräften zurück; denn man kann auf Grund der polaren Bindungen in diesen Verbindungen ein ziemlich großes Dipolmoment erwarten. Es läßt sich abschätzen, daß von den drei Methylamin-boranen das Monomethylamin-boran das größte, das Trimethylamin-boran das kleinste Dipolmoment besitzt. Diese Annahme wird durch die an den Methylamin-boranen zu beobachtende Assoziationstendenz gestützt, da von Verbindungen mit etwa gleichartiger Struktur diejenige mit dem größeren Dipolmoment stärker assoziieren wird als jene mit dem kleineren.

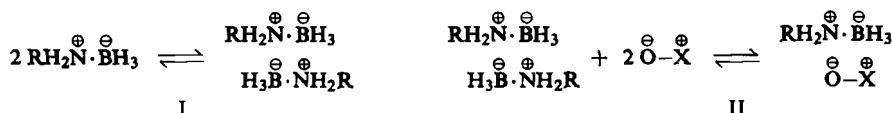
Ein im Prinzip gleichartiges Assoziationsverhalten wie bei den Alkylamin-boranen findet sich auch bei den Trialkylamin-alanen, $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{AlH}_3$ ^{19,20}. Diese sind in Benzol-Lösung ebenfalls dimer gelöst. Im Vergleich zu den entsprechenden Trialkylamin-boranen ist für die

¹⁹⁾ E. WIBERG, H. GRAF und R. USON, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 221 [1935].

²⁰⁾ E. WIBERG und H. NÖTH, Z. Naturforsch. **10b**, 237 [1955].

Trialkylamin-alane ein größeres Dipolmoment zu erwarten, da hier wegen der größeren Elektronegativitätsunterschiede stärker polare Bindungen zu erwarten sind. Die Frage, ob diese Dimerisierung durch die zunächst postulierte^{19,20)} Wasserstoffanionenbrücke oder durch eine Dipolassoziation verursacht wird, lässt sich auf Grund neuerer physikalisch-chemischer Untersuchungen²¹⁾ noch nicht eindeutig entscheiden. Weder im IR-Spektrum noch im kernmagnetischen Resonanzspektrum²²⁾ finden sich Frequenzen, die einer Al—H—Al-Brückenbindung zuzuordnen sind. Da aber Wasserstoffbrückenatome auch im kernmagnetischen Resonanzspektrum des Aluminiumboranates nicht beobachtet werden konnten²³⁾, können obige Erkenntnisse die Frage nach der Art der Dimerisierung der Trialkylamin-alane nicht eindeutig zugunsten einer Dipolassoziation entscheiden.

Die Monomerisierung der Assoziate durch ein polares Lösungsmittel erfolgt wohl in der Weise, daß sich die Dipolassoziate unter dem Einfluß des polaren Lösungsmittels entkoppeln und nun an die Stelle eines Borazan-Assoziationsgleichgewichtes (I) ein Borazan-Lösungsmittel-Assoziationsgleichgewicht (II) tritt²⁴:



Auch in flüssigem Ammoniak lösen sich die Methylamin-borane monomer, wie R. W. PARRY, G. KODAMA und D. R. SCHULTZ²⁵⁾ zeigten. Bei diesen Bestimmungen nimmt das scheinbare Molekulargewicht mit steigender Konzentration ab. Die van't Hoffschen Faktoren sind, extrapoliert auf die Konzentration Null, für $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ 1.07, für $(\text{CH}_3)_2\text{HN} \cdot \text{BH}_3$ 1.04 und für $\text{CH}_3\text{H}_2\text{N} \cdot \text{BH}_3$ 1.03. Diese Ergebnisse bilden eine wertvolle Ergänzung unserer Messungen.

Da die Ätherlösungen der Alkylamin-borane den Strom praktisch nicht leiten²⁶⁾, sind Strukturen, wie sie für das Diammoniakat des Diborans vorgeschlagen und im Sinne einer Struktur $[H_2B(NH_3)_2][BH_4]$ ²⁷⁾ festgelegt wurden, auszuschließen. Eine solche Struktur wäre auch für die Alkylamin-borane denkbar und mit den beobachteten Molekulargewichten zu vereinen, wenn sie in polaren Lösungsmitteln in Form der Ionen $[H_2B(NH_3)_2]^\oplus$ und BH_4^\ominus , in unpolaren als Ionenaggregat vorliegen würden. Alle Befunde sprechen jedoch für eine einfache Struktur der Alkylamin-borane im Sinne der Formulierung (2). In Übereinstimmung damit steht sowohl das chemische Verhalten, das Fehlen der elektrischen Leitfähigkeit in Äther und Dioxan/Wasser und die IR-Spektren. Hierüber berichten wir in weiteren Mitteilungen.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG danken wir für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse, für wertvolle Diskussionen und die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

²¹⁾ G. SCHOMBURG und E. S. HOFFMANN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1110 [1957].

²²⁾ R. DAUTEL und W. ZEIL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62**, 1139 [1958].

23) R. A. OGG und J. D. RAY, Discuss. Faraday Soc. 19, 239 [1955].

²⁴⁾ In diesem dynamischen Gleichgewicht sind, außer dimeren Assoziaten, sicherlich auch höherzählige Assoziate, wenngleich mit geringerem Gewicht, beteiligt.

25) J. Amer. chem. Soc. 80, 24 [1958].

²⁶⁾ Die Eigenleitfähigkeit des Äthers wird in Gegenwart von Alkylamin-boranen nur geringfügig erhöht.

²⁷⁾ D. R. SCHULTZ und R. W. PARRY, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4 [1958].

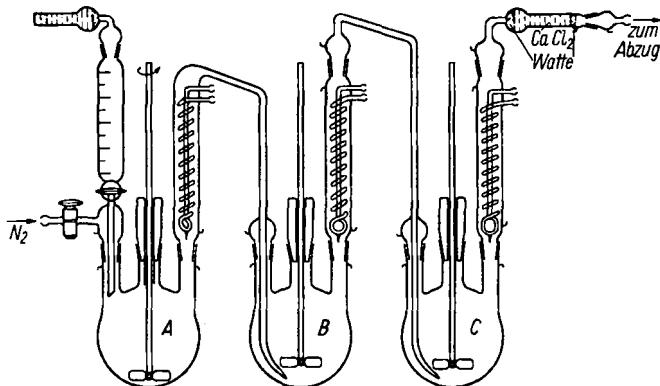
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsmaterialien: a) Alkylammoniumchloride. Die käuflichen Amine wurden über Kaliumhydroxyd rektifiziert und in Gegenwart von Äther mit trockenem Chlorwasserstoff umgesetzt. Nach Abfiltrieren und Trocknen i. Vak. wurde der Reinheitsgrad analytisch durch Bestimmung von Chlorid nach MOHR ermittelt. Ausb. 95 – 100 %, Reinheitsgrad 99 – 100 %.

b) Lithium-, Natrium- und Calciumboranat²⁸⁾ wurden aus den Hydriden und Diboran gewonnen. Nachfolgend ist die Darstellung von Lithiumboranat eingehend beschrieben.

*Lithiumboranat*²⁹⁾, LiBH_4 : 80 g *Lithiumhydrid* werden in einer rotierenden Kugelmühle aus Stahl in Gegenwart von absol. Äther 16 Stdn. gemahlen. Die so erhaltene, hochaktive Lithiumhydrid-Suspension muß mit gebührender Vorsicht gehandhabt werden. Zur Gehaltsbestimmung wird 1.0 ccm der Suspension hydrolytisch zersetzt und der freigesetzte Wasserstoff gemessen: $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2$. Einen hinreichend genauen Anhaltspunkt über die LiH-Konzentration der Suspension gibt auch die Titration der bei der Hydrolyse gebildeten Base LiOH ³⁰⁾.

Die Apparatur besteht aus drei Dreihalskolben (Abbildung 7), die alle mit Rührer und Rückflußkühler versehen sind. Vom Rückflußkühler des Kolbens A (Diboranentwickler) und B (Diboranabsorber) führen Gaseinleitungsrohre in die Kolben B und C. Kolben A ist außerdem mit einem Tropftrichter und einem Stickstoffeinleitungsrohr versehen. Der Rückfluß-



Abbild. 7. Apparatur zur Darstellung von Lithiumboranat

küller des Kolbens C wird mit einem Calciumchloridrohr verschlossen. Kolben A wird mit 6 Mol LiH in Form einer Suspension in Äther und 20 ccm einer 0.8 m Lithiumboranatlösung in Äther beschickt. Anstelle von Lithiumboranat kann auch Lithiumalanat verwendet werden. In den Kolben B gibt man 2 Mol Lithiumhydrid als Suspension, in C 0.5 Mol oder eine Suspension von Natrium- oder Calciumhydrid in Tetrahydrofuran, wenn man neben Lithiumboranat noch kleine Mengen an Natrium- oder Calciumboranat darstellen will. Zu der Sus-

²⁸⁾ E. WIBERG und R. HARTWIMMER, Z. Naturforsch. 10 b, 296 [1955].

²⁹⁾ Die nachstehende Darstellungsvorschrift fußt im wesentlichen auf einer von E. WIBERG und O. KLEJNOT (Diplomarb. O. KLEJNOT, Univ. München 1953) entwickelten Methode. Sie wurde von uns für die Verwendung von Lithiumhydrid-Suspensionen modifiziert.

³⁰⁾ Hier wird auch das in Lithiumhydrid eventuell vorhandene Carbonat, Oxyd und Metall mit erfaßt. Das Hydrid (Metallgesellschaft AG, Frankfurt a. M.) war jedoch mit nicht mehr als 3% durch diese Bestandteile verunreinigt. Der METALLGESELLSCHAFT AG danken wir sehr für die Überlassung des Lithiumhydrids.

pension im Kolben B fügt man noch soviel absol. Äther, daß etwa 1 l Flüssigkeit vorliegt. Nun spült man die Kolben mit Stickstoff aus und läßt dann unter langsamer Stickstoffspülung (etwa 1 Blase je Sek.) aus dem Tropftrichter des Kolvens A 300 ccm Borfluorid-diäthylätherat zutropfen.

Die ersten 100 ccm des Borfluorid-diäthylätherates läßt man sehr langsam in die Lithiumhydrid-Suspension eintropfen. Die Umsetzung zwischen Lithiumhydrid und Borfluorid-ätherat erfolgt in dieser Reaktionsphase exotherm. Je nach der Güte der eingesetzten Suspension benötigt man für diesen ersten Teil der Reaktion 3–4 Stdn. Weitere 100 ccm des Borfluorid-ätherates läßt man in weiteren 2 Stdn. zutropfen. Während im ersten Teil der Reaktion die Diboranentwicklung möglichst langsam vor sich gehen soll, entwickelt sich nun immer mehr Diboran, und die zunächst exotherme Reaktion geht allmählich in eine endotherme über. Das restliche Borfluorid-ätherat läßt man in dem Maße zutropfen, wie das sich entwickelnde Diboran in den Kolben B und C absorbiert wird. Zweckmäßig leitet man die Reaktion so, daß alles Diboran in B absorbiert wird. Der Äther im Kolben B kommt im letzten Drittel der Reaktion zum Sieden, das Lithiumhydrid löst sich nahezu vollständig auf. Nach Abklingen der Diboranentwicklung, was etwa 1/2 Stde. nach Zugabe des letzten Borfluorid-ätherates der Fall ist, erwärmt man den Kolben A und treibt in Äther gelöstes Diboran und Äther bei abgestelltem Rückflußkühler des Kolvens A in den Kolben B über. Die Lithiumboranatlösung in B wird über einen mit Glaswolle gefüllten Heber vom unumgesetzten LiH abgetrennt und das LiH mit 300 ccm Äther ausgewaschen. Die Lösung in Kolben C wird auf die gleiche Weise vom festen Hydrid abgetrennt. Ausbeute: 2 l einer 0.87 m und 1 l einer 0.23 m LiBH_4 -Lösung = 98.5 % d. Th., bezogen auf im Entwickler eingesetztes Lithiumhydrid.

Die Ausbeuten bei verschiedenen Ansätzen schwankten zwischen 92 und 99 %. Entscheidend für einen glatten Reaktionsablauf und gute Ausbeuten ist, daß die in A befindliche LiH-Suspension nicht zum „Koagulieren“ kommt. Diese Erscheinung tritt dann auf, wenn in der ersten Phase zu rasch Borfluorid-ätherat zugetropft oder ungenügend aktiviert wird.

Natriumboranat, NaBH_4 , kann in der gleichen Weise, wie für Lithiumboranat beschrieben, dargestellt werden. Das zur Umsetzung benötigte Diboran stellt man entweder aus Lithiumhydrid oder Lithiumboranat und Borfluorid-ätherat dar. Die Natriumhydrid-Suspension erhält man durch 24 stdg. Vermahlen von 100 g Natriumhydrid in 500 ccm absol. Tetrahydrofuran. Das aus 0.4 Mol Lithiumboranat und 0.2 Mol Borfluorid-ätherat dargestellte Diboran wird innerhalb von 4 Stdn. in 500 ccm einer 0.95 m NaH-Suspension eingeleitet. Das meist grau gefärbte Hydrid hellt sich dabei auf und wird rein weiß. Die NaH-Suspension wird während der Reaktion mehrmals kurzzeitig zum Sieden gebracht. Nach beendetem Borfluorid-ätheratzugabe treibt man das im Äther gelöste Diboran durch Erwärmung des Kolvens A nach B über. Die erhaltene NaBH_4 -Suspension in Tetrahydrofuran wird durch Abdestillieren des Tetrahydrofurans konzentriert, das Natriumboranat abfiltriert und das gebundene Lösungsmittel bei 130° im Ölumpenvakuum völlig entfernt. Ausb. 18 g eines 97.5-proz. NaBH_4 (93 % d. Th.).

Allgemeine Darstellungsvorschrift für Alkylamin-borane aus Alkylammoniumchlorid und Lithiumboranat: Diese Vorschrift kann sinngemäß auf die Verwendung von Natrium- oder Calcium-boranat übertragen werden. Als Lösungsmittel verwendet man dann zweckmäßig Tetrahydrofuran.

In einen Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Calciumchloridrohr füllt man das getrocknete, feingepulverte Alkylammoniumsalz ein und bedeckt mit trockenem Äther. Dann läßt man unter kräftigem Rühren unter Eiskühlung die berechnete Menge einer Lithiumboranatlösung in Äther langsam zutropfen. Das Mol.-Verhältnis $\text{LiBH}_4 : \text{R}_{3-n}\text{H}_n\text{N} \cdot \text{HCl}$ soll 0.95 : 1.0 betragen. Wenn die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, röhrt man zur Ver-

vollständigung der Reaktion noch 3 Stdn. weiter. Dann wird in einer geschlossenen Fritte (G 3) vom gebildeten Lithiumchlorid und unumgesetzten Alkylammoniumchlorid abfiltriert und der Äther i. Vak. abgezogen. Aus der kalten Lösung scheiden sich beim Konzentrieren häufig schöne Kristalle des Alkylamin-borans ab. Diese filtriert man ab und kristallisiert aus Benzol/Petroläther um. Zweckmäßiger ist es, bei den bei Raumtemperatur flüssigen Alkylamin-boranen den Äther völlig zu entfernen und die Produkte durch Destillation oder Umkristallisieren bei tiefer Temperatur zu reinigen. In den meisten Fällen erhält man die Borazane aus der ätherischen Lösung bereits analysenrein. Voraussetzung hierfür ist, daß reinste Ausgangsmaterialien in die Reaktion eingesetzt werden.

Umsetzung von Monomethylammoniumchlorid mit Lithiumboranat: 500 mg (7.4 mMol) Methylammoniumchlorid werden mit 5 ccm Äther überschichtet, eingefroren und dann mit 10 ccm einer 0.34 m Lithiumboranatlösung in Äther versetzt. Im Hochvak. taut man langsam auf und röhrt das Reaktionsgemisch mit einem Magnetrührer. Nach 30 Min. friert man die Äther-Suspension mit flüss. Stickstoff ein und sammelt den gebildeten Wasserstoff mit einer Töpler-Pumpe. Bei der Reaktion bildeten sich 78.6 ccm Wasserstoff (bei Normalbedingungen), das sind 3.51 mMol oder 103 % d. Th. Nach Abfiltrieren vom Unlöslichen ließ sich aus der Lösung *Monomethylamin-boran*, Schmp. 56°, isolieren. Ausb. 0.14 g (91.5 % d. Th.).

Umsetzung von tert.-Butylammoniumchlorid mit Calciumboranat: In analoger Weise werden 284.1 mg *tert.-C₄H₉NH₂·HCl* (3.5 mMol) mit 10 ccm 0.17 m Ca(BH₄)₂ in Tetrahydrofuran umgesetzt. Nach einer Stunde hatten sich 74.3 ccm Wasserstoff (bei Normalbedingungen), d. s. 3.32 mMol gebildet (97.6 % d. Th., bezogen auf eingesetztes Boranat). Aus der Lösung erhielten wir *tert.-Butylamin-boran*, Schmp. 95—96°. Ausb. 280 mg (94.6 % d. Th.).

Analysenverfahren: Die Chloridbestimmungen erfolgten nach MOHR. Hydridwasserstoff wurde entweder gasvolumetrisch durch Messen des bei der sauren Hydrolyse der Alkylamin-borane freiwerdenden Wasserstoffes bestimmt, oder volumetrisch mit Jodat oder Hypobromit. Den Stickstoffgehalt ermittelten wir nach KIELDAHL. Bor wurde nach saurem Aufschluß als Borester abdestilliert und als Mannitborsäure alkalimetrisch bestimmt.