

## HEINRICH NÖTH und HASSO BEYER

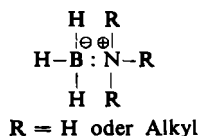
Beiträge zur Chemie des Bors, II <sup>1)</sup>**Dipolmomente einiger Alkylamin-borane**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 22. Dezember 1959)

Die Dipolmomente einiger Alkylamin-borane,  $R_{3-n}H_nN \cdot BH_3$ , wurden in Benzol-Lösung bestimmt. Die Assoziation der Alkylamin-borane in Benzol als Lösungsmittel läßt sich auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückführen. Sterische Faktoren wirken dieser Assoziation entgegen.

Die von uns beobachtete starke Konzentrationsabhängigkeit der Molekulargewichte von Monoalkylamin- und Dialkylamin-boranen in einem unpolaren Lösungsmittel <sup>1)</sup> führten wir auf eine Dipolassoziation zurück, da das chemische Verhalten und die IR-Spektren für die nebenstehende einfache Struktur der Alkylamin-borane sprechen. Für Verbindungen dieses Typs hat man ein großes Dipolmoment auf Grund der polaren Bor-Stickstoff-Bindung zu erwarten. Wir haben nun die Dipolmomente einiger Alkylamin-borane in Benzol-Lösung gemessen. Die erhaltenen Werte zeigt folgende Tabelle:



Dipolmomente (in Debye) einiger Alkylamin-borane bei 25° in Benzol-Lösung

R	$RNH_2 \cdot BH_3$	$R_2NH \cdot BH_3$	$R_3N \cdot BH_3$
CH <sub>3</sub>	5.19	4.87	4.45 <sup>2)</sup>
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4.72	4.55	—
tert.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4.64	—	—

Man kann diesen Werten entnehmen, daß das Gesamtdipolmoment eines Alkylamin-borans mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes abnimmt. Den Einfluß der Kettenverzweigung auf das Gesamtdipolmoment haben wir noch nicht eingehender untersucht, da die Darstellung sehr reiner n-Butylderivate noch nicht in befriedigender Weise möglich ist. Das Dipolmoment nimmt auch mit steigender Zahl von Alkylgruppen am Stickstoffatom ab.

Der zu beobachtende Gang der Dipolmomente in der Reihe der Methylamin-borane war zu erwarten. Setzt man nämlich in erster Näherung voraus, daß die Ladungsübertragung auf das Bor- und Stickstoffatom bei der Bildung der Alkylamin-borane größenordnungsmäßig gleich ist, dann sollte die Änderung des Dipolmomentes bei den Methylamin-boranen der Änderung des Dipolmomentes der Methylamine

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. NÖTH und H. BEYER, Chem. Ber. 93, 928 [1960], vorstehend.

<sup>2)</sup> C. M. BAX, A. R. KATRITZKY und L. E. SUTTON, J. chem. Soc. [London] 1958, 1258.

konform gehen. Die von R. J. W. LE FÈVRE und P. RUSSELL<sup>3)</sup> in Benzol-Lösung bei 25° gemessenen Dipolmomente für Ammoniak und die Methylamine sind:

NH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N
1.45	1.28	1.02	0.64

Die Dipolmomente der Methylamine nehmen also mit steigender Zahl von Methylgruppen am Stickstoffatom ab. Die Dipolmoment-Differenzen in der Reihe der Methylamine und der Methylamin-borane entsprechen sich allerdings nicht:

$$\begin{aligned}\Delta\mu_{\text{CH}_3\text{NH}_2-(\text{CH}_3)_2\text{NH}} &= 0.26; \quad \Delta\mu_{\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{BH}_3-(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3} = 0.32 \\ \Delta\mu_{(\text{CH}_3)_2\text{NH}-(\text{CH}_3)_3\text{N}} &= 0.38; \quad \Delta\mu_{(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3-(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BH}_3} = 0.42\end{aligned}$$

Offensichtlich geben sich hier Unterschiede in der Ladungsverteilung in den einzelnen Methylamin-boranen zu erkennen.

In Bor-Stickstoff-Verbindungen ist die Natur dieser Bindung von besonderem Interesse, und Kenntnisse über das Bindungsmoment der koordinativen B—N-Bindung wären von großem Nutzen. Um dieses Bindungsmoment abzuschätzen, muß man, unter Voraussetzung von Tetraedersymmetrie, die Bindungsmomente der N—H-, CH<sub>3</sub>—N- und B—H-Bindung kennen. Da jedoch das Bindungsmoment einer tetraedrisch hybridisierten B—H-Bindung nicht direkt beobachtet werden kann, ist es nicht ohne weiteres möglich, das Bindungsmoment der B—N-Bindung zu berechnen.

Eine gewisse Annäherung erlaubt jedoch die folgende Betrachtung. Da man die Bindungsmomente der CH<sub>3</sub>—N- und H—N-Bindung aus den Dipolmomenten der Methylamine und des Ammoniaks ableiten kann, so erhält man nach vektoriellern Abzug dieser Momente vom Gesamtdipolmoment der Methylamin-borane zwar nicht das Bindungsmoment der B—N-Bindung, aber das Gruppenmoment der N—BH<sub>3</sub>-Gruppe. Da diese Gruppe in den untersuchten Verbindungen als konstantes Bauelement vorhanden ist, dürfte eine Änderung dieses Gruppenmomentes im wesentlichen durch eine Änderung des B—N-Bindungsmomentes bedingt sein.

Zur Berechnung des N—BH<sub>3</sub>-Gruppenmomentes gingen wir von der Voraussetzung aus, daß die Tetraederwinkel in den Methylamin-boranen ideal seien. Dann folgt, daß im Falle der symmetrischen Amin-borane (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N·BH<sub>3</sub> und H<sub>3</sub>N·BH<sub>3</sub> die Dipolachse mit der Bor-Stickstoff-Bindungsachse zusammenfällt. Beim Dimethylamin- und Monomethylamin-boran kann dies nicht mehr der Fall sein, da die Resultierende der CH<sub>3</sub>—N- und H—N-Partialmomente von der B—N-Achse abweicht.

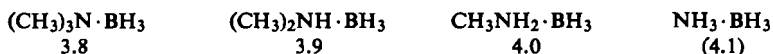
Um zu überprüfen, welche Fehler in die Betrachtung eingehen, wenn man annimmt, daß die Bindungs- und Polarisierungsverhältnisse im Mono- und Dimethylamin bezüglich der CH<sub>3</sub>—N- bzw. H—N-Bindung dieselben seien wie im Trimethylamin oder Ammoniak, haben wir die Dipolmomente für diese Verbindungen aus den Partialmomenten der N—H- und N—CH<sub>3</sub>-Bindung berechnet. Dies ist ohne weiteres zulässig, da sowohl die Bindungswinkel als auch die Bindungsabstände in den Methylaminen nahezu gleich sind<sup>4)</sup>. Die Berechnung

<sup>3)</sup> Trans. Faraday Soc. 43, 374 [1947].

<sup>4)</sup> Folgende Werte wurden den Tables of Interatomic Distances, Special Publication der Chemical Society, London, entnommen: Trimethylamin: C—N 1.47 Å, ∠CNC 108 ± 4°; Dimethylamin: C—N 1.47 ± 0.02 Å, ∠CNC 111.3°; Monomethylamin: C—N 1.47 ± 0.01 Å, N—H 1.014 Å, ∠HNH 105.8 ± 1°, ∠CNH 112.2 ± 1°; Ammoniak: N—H 1.008 ± 0.005 Å, ∠HNH 107.3 ± 3°.

lieferte dabei für das Monomethylamin den Wert 1.20 Debye, für das Dimethylamin ein Dipolmoment von 0.94 Debye. In beiden Fällen liegen die auf diese Weise berechneten Werte um 0.08 Debye niedriger als die experimentell gefundenen. Diese Abweichung läßt sich darauf zurückführen, daß wir mit idealen Tetraederwinkeln rechneten, während die realen Winkel etwas von dem idealen abweichen.

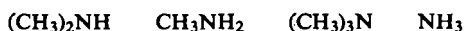
Zieht man die Partialmomente der  $\text{CH}_3\text{—N}$ -Bindung und  $\text{H—N}$ -Bindung vektoriell vom Gesamtdipolmoment der Methylamin-borane ab, so erhält man die folgenden Gruppenmomente  $\text{N—BH}_3^{5)}$ :



Ersetzt man also die H-Atome im Ammoniak-boran successive durch Methylgruppen, so nimmt das Gruppenmoment je eingeführte Methylgruppe um 0.1 Debye ab. Auf Grund dieser Abstufung kann man für das Gruppenmoment  $\text{N—BH}_3$  im Ammoniak-boran einen Wert von 4.1 Debye abschätzen. Bei dieser Auswertung wurde allerdings die zusätzliche Polarisierung der  $\text{H—N}$ - und  $\text{CH}_3\text{—N}$ -Bindung nicht berücksichtigt. Diese Größen sind also in obigen Gruppenmomenten mit enthalten.

Es ist allerdings nicht möglich, für die zusätzliche Polarisierung der  $\text{CH}_3\text{—N}$ - und  $\text{H—N}$ -Bindungen als Folge der polaren  $\text{B—N}$ -Bindung definierte Zahlenwerte einzusetzen. Eine rein qualitative Abschätzung ergibt jedoch bei Annahme, daß die  $\text{N—H}$ - und  $\text{N—CH}_3$ -Bindungen stärker polar als in den Aminen sind, eine bessere Differenzierung der Gruppenmomente im selben Sinne wie ohne Berücksichtigung dieser Polarisierung.

Aus den Gruppenmomenten kann man folgern, daß die Stärke der koordinativen  $\text{B—N}$ -Bindung vom Trimethylamin-boran zum Ammoniak-boran zunimmt. Sie geht damit nicht mit der Basenstärke dieser Amine konform. Ähnliches beobachteten schon H. C. BROWN, H. BARTHOLOMAY und M. D. TAYLOR<sup>6)</sup> bei Untersuchungen über die Stabilität der Methylamin-bortrimethyle. Die Basenstärke (bzw. Stärke der koordinativen  $\text{B—N}$ -Bindung) nimmt gegenüber der Lewis-Säure  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  in der Reihe



ab, während wir, auf Grund der Gruppenmomente auf folgende Basizitätsabnahme gegenüber der Lewis-Säure  $\text{BH}_3$  schließen können:



Dieser Unterschied beruht wohl im wesentlichen darauf, daß geringere sterische Effekte im Falle der Lewis-Säure  $\text{BH}_3$ , verglichen mit der Lewis-Säure  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ , auftreten.

Auf Grund des abgeschätzten Dipolmomentes der  $\text{N—BH}_3$ -Gruppe in Ammoniak-boran und des Partialmomentes der  $\text{N—H}$ -Bindung kann man für das Dipolmoment dieser Verbindung den Wert 5.55 Debye erwarten. J. H. WEAVER, S. G. SHORE und R. W. PARRY<sup>7)</sup> bestimmten das Dipolmoment dieser Verbindung in Dioxan zu 4.9

<sup>5)</sup> Bei der Berechnung wurde bereits eine Korrektur für den größeren CN-Bindungsabstand in den Methylamin-boranen angebracht. Nach S. H. BAUER, J. Amer. chem. Soc. 59, 942 [1937], ist  $\text{C—N}$  in Trimethylamin-boran  $1.53 \pm 0.06 \text{ \AA}$  und  $\text{B—N}$   $1.62 \pm 0.15 \text{ \AA}$ .

<sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 66, 435 [1944]. <sup>7)</sup> J. chem. Physics 29, 1 [1958].

Debye. Dieser gemessene Wert weicht also beträchtlich von dem von uns näherungsweise abgeschätzten Wert ab. Da dieser gemessene Wert niedriger ist als der für Monomethylamin-boran gemessene, so können wir uns diese Diskrepanz nur so erklären, daß das Dipolmoment des Ammoniak-borans infolge Assoziation mit Dioxan kleiner wird. Da Ammoniak-boran in Benzol unlöslich ist, konnten wir sein Dipolmoment in diesem Lösungsmittel nicht bestimmen. Man hat aber zu erwarten, daß das Dipolmoment des Ammoniak-borans größer ist als das des Monomethylamin-borans.

#### DIPOLMOMENTE DER ALKYLAMIN-BORANE UND DIE ASSOZIATIONSPHÄNOMENE IM UNPOLAREN LÖSUNGSMITTEL

Der Gang der Dipolmomente bei den Methylamin-boranen bestätigt zunächst unsere Annahme, daß die Assoziation der Amin-borane im unpolaren Lösungsmittel einer Dipolassoziation zugeschrieben werden kann. Hierfür sprechen sowohl die großen Dipolmomente als auch die Konzentrationsabhängigkeit der Molekulargewichte. Es überrascht zunächst, daß die Erniedrigung des Dipolmomentes von 5.19 Debye im Monomethylamin-boran auf 4.45 Debye im Trimethylamin-boran, also eine Dipolmomentsdifferenz von nur 0.74 Debye, zur Folge hat, daß das Assoziationsbestreben, welches bei der ersten Verbindung besonders ausgeprägt zur Beobachtung kommt, bei der letzten nahezu völlig verloren gegangen ist. Andererseits vermag sich das tert.-Butylamin-boran mit einem Dipolmoment von 4.64 Debye, das also nicht sehr viel größer ist als das des Trimethylamin-borans, durchaus noch zu dimerisieren. Demnach ist also das Dipolmoment allein nicht der ausschlaggebende Faktor des Assoziationsphänomens. Offenbar besteht auch beim Trimethylamin-boran die Tendenz zur Assoziation, der jedoch sterische Faktoren entgegenwirken. Nun nimmt der Abstand, bis zu dem sich zwei Amin-boran-Moleküle nähern können, sowohl mit der Zahl der am Stickstoff gebundenen Alkylgruppen als auch mit deren Kettenlänge ab. Die Kraft, mit der sich Dipole gegenseitig anziehen, ist in erster Näherung bekanntlich  $K = K' \cdot e^2 / r^2 \cdot r'^2$ , wobei  $r$  den Abstand der Ladungsschwerpunkte des Dipols,  $r'$  den Abstand, bis zu dem sich zwei Dipole nähern können, bedeuten. Mit steigender Zahl von Alkylgruppen am Stickstoffatom wird der Abstand  $r'$  größer und die dipolare Anziehungskraft nimmt ab. Bleibt hingegen die Zahl der Alkylgruppen konstant und ändert sich lediglich die Kettenlänge, so gibt es bei gehinderter Rotation immer noch eine günstige räumliche Anordnung, die ein „dimeres“ Assoziat möglich macht.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIERG danken wir herzlich für das Interesse an dieser Arbeit und für die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln. Herr Prof. Dr. E. O. FISCHER stellte uns das Dipolmeter zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle danken. Herr Dr. S. SCHREINER unterstützte uns bei den Messungen und der Auswertung in dankenswerter Weise.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die untersuchten Verbindungen wurden nach der schon<sup>1)</sup> beschriebenen Methode dargestellt und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, das Trimethylamin-boran durch Sublimation i. Hochvak. gereinigt.

Alle Messungen erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß bei 25° in verdünnten Benzol-Lösungen. Die Anordnung des Dipolmeters<sup>8)</sup> sowie die Methode zur Bestimmung

$x_2$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta_D n^2_{12}$	
1. Monomethylamin-boran, $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$				
0.003229	-0.00152	0.12136	0.0003	$a = 37.25$
0.003755	-0.00148	0.14342	0.0012	$b = -0.3571$
0.004960	-0.00139	0.18298	0.0018	$c = 0.3571$
0.003135	-0.00104			$P_{2\infty} = 563.54$
0.004937	-0.00167			$DPE = 10.81$
0.002839	-0.00115			
$\mu_{15\%} = 5.19 \pm 0.04 \text{ D}$				
2. Mono-n-propylamin-boran, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$				
0.002596	-0.00120	0.08038	0.0009	$a = 30.86$
0.004777	-0.00138	0.14719	0.0015	$b = -0.3076$
0.006250	-0.00176	0.19170	0.0021	$c = 0.3226$
$\mu_{15\%} = 4.68 \pm 0.045 \text{ D}$				$P_{2\infty} = 479.05$
				$DPE = 20.58$
3. Mono-tert.-butylamin-boran, tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \cdot \text{BH}_3$				
0.004737	-0.00150	0.13683	0.0000	$a = 30.117$
0.007507	-0.00212	0.21956	0.0021	$b = -0.2947$
0.005712	-0.00160	0.17152	0.0012	$c = 0.3333$
0.006018	-0.00167	0.18071	0.0015	$P_{2\infty} = 472.92$
$\mu_{15\%} = 4.64 \pm 0.05 \text{ D}$				$DPE = 25.08$
4. Dimethylamin-boran, $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$				
0.003133	-0.00135	0.10205	0.0009	$a = 33.00$
0.004464	-0.00162	0.14994	0.0012	$b = -0.357$
0.003719	-0.00147	0.11652	0.0012	$c = 0.278$
$\mu_{15\%} = 4.87 \pm 0.03 \text{ D}$				$P_{2\infty} = 503.77$
				$DPE = 16.69$
5. Di-n-propylamin-boran, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$				
0.004599	-0.00155	0.12700	0.0024	$a = 28.571$
0.008187	-0.00278	0.24043	0.0030	$b = -0.323$
0.006190	-0.00187	0.18031	0.0027	$c = 0.433$
$\mu_{15\%} = 4.55 \pm 0.05 \text{ D}$				$P_{2\infty} = 459.87$
				$DPE = 33.08$
6. Trimethylamin-boran, $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$				
0.008493	-0.00232	0.23393	0.0027	$a = 27.333$
0.006320	-0.00157	0.17663	0.0021	$b = -0.294$
0.005163	-0.00134	0.14169	0.0015	$c = 0.333$
$\mu_{15\%} = 4.45 \pm 0.05 \text{ D}$				$P_{2\infty} = 427.26$
				$DPE = 20.38$

<sup>8)</sup> Dipolmeter Typ DM 01 der Wissenschaftlichen Werkstätten, Dr. habil. K. SLEVOGT, Weilheim, Obb.

des Brechungsindex und der Dichte wurden in unveränderter Form von E. WEISS<sup>9)</sup> übernommen. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach dem Verfahren von HEDESTRAND.

Bei den Meßergebnissen verwendeten wir die folgenden Abkürzungen:  $x_2$  = Molenbruch;  $\Delta\rho_{12}$ ,  $\Delta\epsilon_{12}$  und  $\Delta_D n^2_{12}$  = Änderung der Dielektrizitätskonstanten, der Dichte und des Quadrates des Brechungsindex;  $a$ ,  $b$  und  $c$  = Steigungen der Dielektrizitätskonstanten-, Dichte- und der  $n^2$ -Konzentrationskurven;  $P_{2\infty}$  = gesamte Molpolarisation der gelösten Substanz;  ${}_D P_E$  = Elektronenpolarisation für die  $\text{Na}_D$ -Linie;  $\mu$  = Dipolmoment in Debye. Der Index 2 bezieht sich auf die gelöste Substanz, der Index 12 auf die Lösung. Die angesetzte Atompolarisation ist in Prozenten der Elektronenpolarisation als Index von  $\mu$  geschrieben. Die Fehlergrenzen der Meßergebnisse wurden nach dem graphischen Verfahren bestimmt. Die zur Berechnung erforderlichen Molekulargewichte wurden den Konzentrationskurven der Molekulargewichte<sup>1)</sup> entnommen. Nur unter Berücksichtigung dieser Molekulargewichtswerte erhält man lineare Kurven.

<sup>9)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **287**, 223 [1956].

## GEORG WITTIG und KONRAD NIETHAMMER

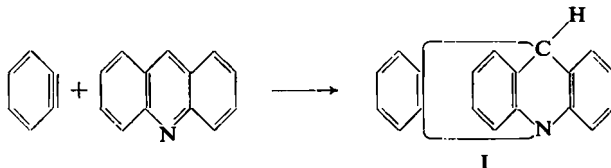
### Dehydrobenzol und Acridin

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 22. Dezember 1959)

Versuche, Dehydrobenzol in einer Diels-Alder-Reaktion an Acridin zum Aza-triptycen (I) anzulagern, ergaben nicht das erwartete Resultat. Man isolierte 4-Phenyl-acridin (IV) und Reduktionsprodukte des Acridins sowie des *N*-Phenyl-acridons, deren Bildungsweise gedeutet wird. Abschließend erörterte Varianten mit *o*-Silber-fluorbenzol und Acridiniumderivaten führten ebenfalls nicht zum Ziel.

Die Beobachtung, daß Dehydrobenzol als dienophile Komponente mit Anthracen in glatter Reaktion *Triptycen* (I, CH statt N) bildet<sup>1)</sup>, lud dazu ein, die Diels-Alder-Addition auf *Acridin* als Dien zu übertragen — mit dem Ziele, das noch unbekannte *Aza-triptycen* I zu präparieren:



Die Aussicht auf ein Gelingen des Vorhabens war nicht günstig, da *Acetylen-dicarbon säureester*, der sich mit Anthracen in der erwarteten Weise vereinigt<sup>2)</sup>, mit

<sup>1)</sup> G. WITTIG und R. LUDWIG, Angew. Chem. **68**, 40 [1956]; G. WITTIG und E. BENZ, Chem. Ber. **91**, 882 [1958].

<sup>2)</sup> O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **486**, 191 [1931].