

Di-cyclopentadienyl-titan(III)-tetrafluoroborat: Auf 0.810 g (C_5H_5)₂TiBH₄ (4.2 mMol) werden i. Hochvak. 2.450 g *Borfluorid-Äther* aufdestilliert (17.28 mMol). Die Reaktion setzt bei etwa 0° ein. Es bildet sich langsam eine hellblaue Suspension. Den Reaktionsablauf kann man am Ansteigen des Druckes beobachten. Ist dieser konstant geworden, so erwärmt man noch 1/2 Stde. auf 60° und destilliert dann alles Flüchtige durch auf -60°, -120° und -196° gekühlte Fallen ab. Der Falleninhalte der -120°-Fraktion wird mehrmals aus einem Bad von -80° durch -120° in -196° gekühlte Fallen destilliert. Die -196°-Fraktion besteht aus *Diboran*. Es hatten sich bei dieser Reaktion 61.4 Nccm (entspr. 2.74 mMol, ber. 2.80 mMol) *Diboran* vom Mol.-Gew. 27.4 (ber. 27.6) gebildet. Die -120°-Fraktion besteht aus 407.2 mg *Diäthyläther* (gef. 5.51 mMol, ber. 5.60 mMol) der 0°-Tension 183 Torr. Im -60°-Bad haben sich 1.6531 g *Borfluorid-Äther* (11.65 mMol) kondensiert. Der feste, hellblaue Rückstand, 1.08 g (ber. 1.11 g), färbt sich an der Luft rasch grün und schließlich gelb. Mit Laugen versetzt, bildet er sofort schwarzblaues Titan(III)-oxydhydrat. Daneben läßt sich mit Nitron das Tetrafluoroborat nachweisen.

$C_{10}H_{10}BF_4Ti$ (264.9) Ber. B 4.08 F 28.69 Ti 18.08 Gef. B 4.04 F 28.40 Ti 18.20
Mol.-Gew. 257.4, 263.1 (kryoskop. in Dioxan)

Zur Analyse werden die Verbindungen in Säure gelöst und dann im Alkalischen mit H₂O₂ zur vierwertigen Stufe oxydiert. Nach Verkochen des Peroxyds wird das Titan als Titan(IV)-oxydhydrat abgetrennt. Die Halogene werden im Filtrat gravimetrisch bestimmt oder aus einer gesonderten Probe. Fluor wird als PbClF bestimmt, das Bor, nach Destillation als Ester, als Mannitborsäure titriert.

HEINRICH NÖTH und HASSO BEYER

Beiträge zur Chemie des Bors, IV¹⁾

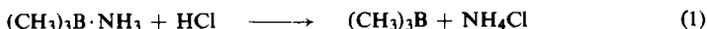
Darstellung von *N*-Alkyl-*B*-monohalogen-borazanen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 1. Juni 1960)

N-Alkyl-*B*-monohalogen-borazane, R_nH_{3-n}N·BH₂X (R = Alkyl, X = Cl, Br, J), entstehen bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffen, von Halogenen und Borhalogeniden auf *N*-Alkyl-borazane sowie bei der Reaktion von tert. Aminen mit Monochlorboran-Äther.

Während bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf *B*-Trimethylborazan²⁾ die B-N-Bindung unter Bildung von Trimethylbor und Ammoniumchlorid nach



¹⁾ III. Mittel.: H. NÖTH und H. BEYER, Chem. Ber. 93, 1078 [1960].

²⁾ Zur Bezeichnung unserer Verbindungen wählen wir die von E. WIBERG vorgeschlagene Nomenklatur für Bor-Stickstoff-Verbindungen.

gelöst wird³⁾, erfolgt bei der Umsetzung von HCl mit *N*-Trimethyl-borazan eine unter Wasserstoffentwicklung verlaufende Substitution am Boratom unter Bildung von *N*-Trimethyl-*B*-monochlor-borazan⁴⁾.



Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Reaktivität der B—H- und N—H-Bindungen in Borazanen⁵⁾ haben wir diese Reaktionen eingehender untersucht, insbesondere auch deshalb, weil in der Literatur bisher nur ein Vertreter der Stoffklasse der den Chloralkanen (Alkylchloriden) isosteren *N*-Alkyl-*B*-monohalogen-borazane bekannt ist⁶⁾.

EINWIRKUNG VON HALOGENWASSERSTOFFEN AUF *N*-ALKYL-BORAZANE

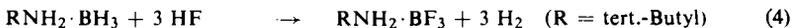
Reaktion (2) läßt sich, wie wir fanden, ganz allgemein zur Darstellung der *N*-Alkyl-*B*-monohalogen-borazane, insbesondere der *B*-Monochlor-borazane, heranziehen. Die Umsetzung erfolgt bereits bei tiefer Temperatur (-78.5°). Zur Darstellung der Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\cdot\text{BH}_2\text{Cl}$ läßt man gasförmigen Chlorwasserstoff im Überschuß, entweder i. Vak. oder bei Normaldruck, auf die entsprechenden Borazane einwirken. Bei Raumtemperatur wird, während 1–2 Stdn., nur ein Hydridwasserstoffatom gegen ein Chloratom unter Wasserstoffentwicklung ausgetauscht. Die Reaktion ist exotherm. Erst bei mehrtägiger Einwirkung von Chlorwasserstoff oder bei erhöhter Temperatur ($80-100^\circ$) werden weitere B—H-Bindungen in B—Cl-Bindungen übergeführt. Es hat sich gezeigt, daß Reaktion (2) auch in Gegenwart eines Lösungsmittels glatt abläuft. Um Zersetzungen zu vermeiden, setzt man die *N*-Mono- und *N*-Dialkyl-borazane deshalb mit der äquivalenten Menge Chlorwasserstoff in Ätherlösung um. Auf diese Weise wird die Reaktionswärme leicht abgeführt.

Auch Bromwasserstoff und Jodwasserstoff reagieren mit den *N*-Alkyl-borazanen in gleicher Weise wie Chlorwasserstoff. Die Umsetzungen werden durch die allgemeine Reaktionsgleichung



beschrieben.

Läßt man jedoch Fluorwasserstoff in Äther auf *N*-tert.-Butyl-borazan einwirken, so erhält man nicht das gesuchte *N*-tert.-Butyl-*B*-monofluor-borazan nach (3), sondern *N*-tert.-Butyl-*B*-trifluor-borazan:



Dieses abweichende Verhalten von HF gegenüber *N*-Alkyl-borazanen läßt sich auf das große Bestreben des Bors, stabile BF_3 -Addukte zu bilden, zurückführen. Wir können bis jetzt noch nicht entscheiden, ob sich bei der Umsetzung zunächst das

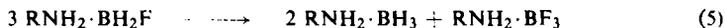
³⁾ H. I. SCHLESINGER, N. W. FLODIN und A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1078 [1939].

⁴⁾ A. B. BURG und H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. **59**, 780 [1937].

⁵⁾ H. NÖTH und H. BEYER, Chem. Ber. **93**, 928 [1960].

⁶⁾ In Analogie zur Bezeichnung der Verbindungen $\text{R}\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ als Chloralkane = Alkylchloride, kann man Verbindungen des Typs $\text{R}-\text{NH}_2-\text{BH}_2\text{Cl}$ *B*-Chlor-borazane = Borazylchloride nennen.

B-Monofluor-borazan bildet und dieses mit weiterem HF rascher abreagiert als das *N*-tert.-Butyl-borazan selbst, oder ob das *B*-Monofluor-borazan gemäß



disproportioniert. Letztere Möglichkeit halten wir für die wahrscheinlichere.

EINWIRKUNG VON BORHALOGENIDEN AUF *N*-ALKYL-BORAZANE

Gasförmiges BF_3 oder BF_3 -Äther reagiert mit *N*-Trialkyl-borazanen⁷⁾ quantitativ unter Bildung von Diboran:

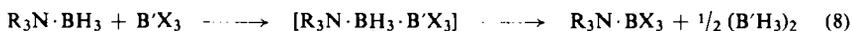


Auch die *N*-Monoalkyl- und *N*-Dialkyl-borazane reagieren analog. Alle Reaktionen sind exotherm und verlaufen rasch und quantitativ⁸⁾. Im Prinzip analog reagieren auch die anderen Borhalogenide.

Bei diesen Umsetzungen war die Frage des Reaktionsverlaufs noch völlig offen. Da die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr groß sind, ist eine Verdrängung der Lewis-Säure BH_3 durch die Lewis-Säure BF_3 denkbar. Das Borhalogenid würde also an der *B*-*N*-Bindung des Borazans angreifen:



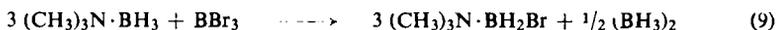
Es ist aber auch möglich, daß das Diboran durch einen Ligandenaustausch entsteht und die Reaktion über einen instabilen Zwischenkomplex verläuft:



Eine Entscheidung dieser Frage sollte die eingehende Untersuchung der Reaktion von *N*-Alkyl-borazanen mit Borhalogeniden erbringen. Es ist nämlich zu erwarten, daß bei der Einwirkung von 1 Mol. Borhalogenid auf 3 Moll. eines Borazans, im Falle eines Ligandenaustausches, im wesentlichen *B*-Monohalogen-borazane entstehen. Verläuft die Reaktion jedoch unter Spaltung der *B*-*N*-Bindung des Borazans, so muß sich ein *B*-Trihalogen-borazan isolieren lassen, vorausgesetzt, daß dieses nicht mit überschüssigem Borazan zum *B*-Monohalogen-borazan komproportioniert.

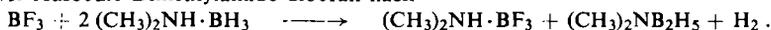
Setzt man Borfluorid in Äther mit *N*-Trimethyl-borazan im Mol.-Verhältnis 1:3 um, so entsteht wiederum kein *B*-Monofluor-borazan, sondern das *N*-Trimethyl-*B*-trifluor-borazan. Die Reaktion verläuft also auch in Gegenwart eines Borazanüberschusses nach Gleichung (6).

Läßt man hingegen Borbromid auf *N*-Trimethyl-borazan in Benzol bei Raumtemperatur einwirken, so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute das *N*-Trimethyl-*B*-monobrom-borazan nach:



⁷⁾ R. KÖSTER und K. ZIEGLER, Angew. Chem. 69, 94 [1957].

⁸⁾ Diese Umsetzungen sind von den Reaktionsbedingungen abhängig. So entsteht z. B. bei der Einwirkung von 1 Mol. BF_3 auf 2 Moll. *N*-Dimethyl-borazan bei 120° in nahezu quantitativer Ausbeute Dimethylamido-diboran nach

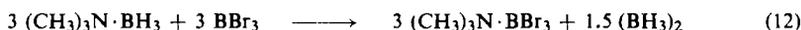
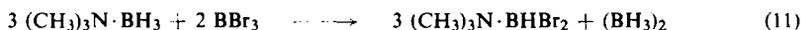


Unter analogen Reaktionsbedingungen sowie bei achtstündigem Kochen unter Rückfluß konnten wir keine Komproportionierung von *N*-Trimethyl-borazan mit *N*-Trimethyl-*B*-tribrom-borazan im Sinne von

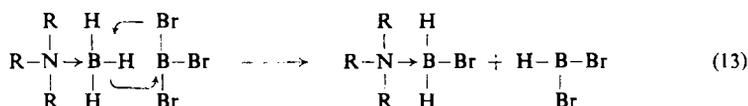


feststellen.

Läßt man 2 Moll. bzw. 3 Moll. Borbromid auf 3 Moll. *N*-Trimethyl-borazan in Benzollösung einwirken, so erhält man das *N*-Trimethyl-*B*-dibrom-borazan bzw. *N*-Trimethyl-*B*-tribrom-borazan:



Diese Versuche sprechen somit für den oben erwähnten Reaktionsablauf unter Ligandenaustausch (Gl. 8) ohne Spaltung der B—N-Bindung des Borazans:



Das bei diesem Reaktionsschritt gebildete Dibromboran, Br_2BH , reagiert entweder mit weiterem Borazan in gleicher Weise, oder disproportioniert sich, wie alle freien Halogenborwasserstoffe, zu Diboran und Borbromid. Letzteres greift dann wieder in die Reaktion nach (13) ein.

Die Tatsache, daß die B—H-Bindungen des *N*-Trimethyl-borazans nacheinander durch Br-Atome substituiert werden, und nicht nebeneinander, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Wasserstoffatome der B—H-Bindungen in den *N*-Alkyl-*B*-halogen-borazanen, infolge des induktiven Effektes des Halogenatoms, weniger δ^- -polarisiert sind als in den *N*-Alkyl-borazanen. Hierdurch wird die Ablösung als Hydridion unter dem polarisierenden Einfluß des Borbromids (Borhalogenids) mit fortschreitender Substitution erschwert. Für diese Anschauung sprechen auch die IR-Spektren der *B*-Brom-borazane, da sich die B—H-Valenzschwingung in der Reihe $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$, $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{Br}$, $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BHBBr}_2$ zu größeren Wellenzahlen verschiebt.

Die eben beschriebene Ligandenaustauschreaktion an *N*-Alkyl-borazanen wurde von E. WIBERG und A. SCHMIDTPETER⁹⁾ auch an *N*-Trimethyl-*B*-trihalogen-borazanen aufgefunden.

Ebenso wie Borbromid reagiert auch Borchlorid mit den *N*-Alkyl-borazanen. Die Umsetzung führt in guten Ausbeuten zu den entsprechenden *N*-Alkyl-*B*-monochlor-borazanen und ist, neben der Reaktion der *N*-Alkyl-borazane mit Chlorwasserstoff, besonders gut zur präparativen Darstellung dieser Verbindungsklasse geeignet.

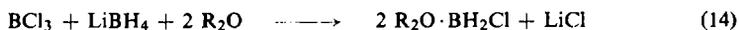
Das im Vergleich zu den übrigen Borhalogeniden abweichende Verhalten des Borfluorids führen wir wieder auf die Disproportionierungstendenz des *B*-Monofluor-borazans zurück.

⁹⁾ unveröffentlicht.

EINWIRKUNG VON TERTIÄREN AMINEN AUF MONOCHLORBORAN-ÄTHER

Einen weiteren Weg zur Darstellung von *N*-Trialkyl-*B*-monochlorborazanen fanden wir in der Einwirkung von Monochlorboran-Äther, $R_2O \cdot BH_2Cl$, auf Trimethyl- und Triäthylamin.

Monochlorboran-Äther ist nach H. C. BROWN und P. A. TIERNEY¹⁰⁾ aus Diboran und Borchlorid in Äther leicht zugänglich. Wir stellten es in einfacher Weise, entweder durch Umsetzung von Lithiumboranat mit Borchlorid, oder von Diboran mit Chlorwasserstoff in Ätherlösung her:



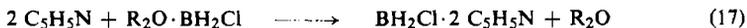
Während Diboran mit Chlorwasserstoff bei Raumtemperatur nur sehr langsam, jedoch vollständig zu Wasserstoff und Borchlorid¹¹⁾ reagiert, benötigt die Umsetzung in Gegenwart von Äther nur kurze Zeit. Diese größere Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich darauf zurückführen, daß das Diboran in Äther teilweise als Monoboran-Äther vorliegt, wodurch die B-H-Bindungen stärker polarisiert sind als im Diboran. Hinzu kommt, daß der Chlorwasserstoff in Ätherlösung teilweise solvatisiert vorliegt. So vermag das Chloridion ein Hydridion nucleophil zu verdrängen, welches mit dem H^{\oplus} -Ion unter Wasserstoffentwicklung reagiert.

Fügt man der Ätherlösung des Monochlorborans Trimethylamin oder Triäthylamin zu, so erhält man die *N*-Trialkyl-*B*-monochlorborazane:



die sich nach Entfernung des Lösungsmittels in einfacher Weise gewinnen lassen.

Setzt man $R_2O \cdot BH_2Cl$ jedoch mit Pyridin um, so entsteht nicht das betreffende *B*-Monochlorborazan, sondern eine Verbindung der Zusammensetzung $BH_2Cl \cdot 2 C_5H_5N$, die aus der Ätherlösung ausfällt:



Auch andere tertiäre Amine wie z. B. α, α' -Bipyridyl reagieren, ebenso wie Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, in gleicher Weise zu Verbindungen, die je Boratom 2 Stickstoffatome enthalten. Über die Struktur dieser Verbindungen berichten wir in einer der folgenden Mitteilungen.

EINWIRKUNG VON HALOGENEN AUF *N*-ALKYL-BORAZANE

Die Borwasserstoffe reagieren bekanntlich mit Halogenen¹²⁾ unter Bildung von Borhalogeniden. Da sich auch die Alkaliboranate in ähnlicher Weise umsetzen¹³⁾ — z. B. ist die Umsetzung von Jod mit Lithiumboranat¹⁴⁾ ein präparatives Verfahren zur Darstellung von Borjodid —, lag es nahe, die Einwirkung von Halogenen auf *N*-Alkylborazane näher zu untersuchen.

¹⁰⁾ J. inorg. nucl. Chem. 9, 51 [1959].

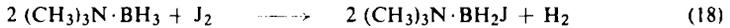
¹¹⁾ H. I. SCHLESINGER und A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. 53, 4321 [1931]; A. STOCK, H. MARTINI und W. SÜTTERLIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 396 [1934].

¹²⁾ A. STOCK und E. POHLAND, Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2223 [1926].

¹³⁾ Über die Einwirkung von Halogenen und anderen Elementen auf die Alkaliboranate berichten wir an anderer Stelle.

¹⁴⁾ R. RENNER, Angew. Chem. 69, 478 [1957].

In Benzollösung setzt sich Chlor mit *N*-Trimethyl-borazan äußerst heftig, Brom schon gemäßiger, Jod vergleichsweise langsam um. Neben Wasserstoff entsteht bei diesen Reaktionen auch Halogenwasserstoff. Bei einem Mol.-Verhältnis von Jod zu *N*-Trimethyl-borazan wie 1:2 entsteht, unter rascher Entfärbung des Jods, Wasserstoff und nur wenig Jodwasserstoff. Setzt man im Mol.-Verhältnis 1:1 um und gibt dem Reaktionsgemisch *n*-Butylamin zu, so entsteht *n*-Butylammoniumjodid. In beiden Fällen erhält man *N*-Trimethyl-*B*-monoiod-borazan:



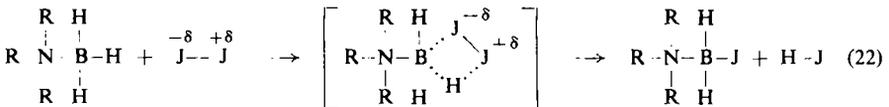
Diese Versuche zeigen, daß bei der Einwirkung von Jod auf das Borazan zunächst Halogenwasserstoff entsteht, der dann mit weiterem Borazan unter Wasserstoffentwicklung analog Gleichung (3) reagiert:



Der nach (20) entstehende Jodwasserstoff kann durch eine Base abgefangen werden, wodurch Reaktion (21) unterbunden wird.

Umsetzungen mit Chlor und Brom führen, entsprechend den Gleichungen (20) und (21), zu den *B*-Monochlor- und *B*-Monobrom-borazanen, unabhängig davon, ob man von einem *N*-Mono-, -Di- oder -Trialkyl-borazan ausgeht.

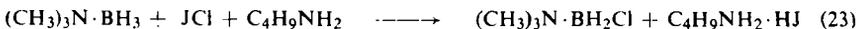
Die primäre Bildung von Halogenwasserstoff bei der Einwirkung von Halogen auf ein *N*-Alkyl-borazan weist darauf hin, daß wohl unter dem gleichzeitigen Angriff eines Halogenanions und Halogenkations ein Hydridion des *N*-Alkyl-borazans unter Halogenwasserstoffbildung abgelöst wird:



Diese Reaktion kann auch im Sinne einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion formuliert werden, d. h. ein Hydridion des Borazans wird unter dem nucleophilen Angriff des Halogenidions verdrängt. Diese Substitution wird durch die polarisierende Wirkung des Halogenkations unterstützt. Bei den Halogenen selbst ist aber die Konzentration an freien Ionen in einem schwach basischen Lösungsmittel, wie Benzol, nur sehr klein, so daß wir obige Formulierung wählten.

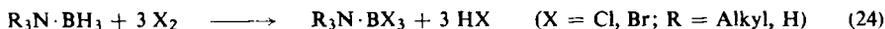
Mit „polarisierten Halogenen“, wie Jodbromid, Jodchlorid oder Jodcyanid reagieren die *N*-Alkyl-borazane rascher. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Halogene läßt sich, wie wir qualitativ bei den Jodumsetzungen fanden, durch die Gegenwart von FeCl_3 steigern.

In Übereinstimmung mit obiger Anschauung erhält man bei der Umsetzung von *N*-Trimethyl-borazan mit Jodchlorid in Gegenwart von *n*-Butylamin das *N*-Trimethyl-*B*-monochlor-borazan und *n*-Butylammoniumjodid:



Bei der Einwirkung von Jod auf *N*-Alkyl-borazane bleibt die Umsetzung bei Raumtemperatur nach Verbrauch von 1 Äquiv. Jod je Mol Borazan stehen (Gl. 20 und 21). Eine weitere Reaktion, auch in der Wärme, erfolgt nicht oder nur sehr langsam. Im Gegensatz dazu fanden M. F. HAWTHORNE und Mitarbeiter¹⁵⁾, daß man alle B—H-Bindungen in den Borazanen $\text{Ph}_2\text{BH}\cdot\text{Py}$ und $\text{PhBH}_2\cdot\text{Py}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) in Gegenwart von Pyridin mit Jod titrieren kann, wobei 1 Mol Jod einem Mol B—H äquivalent ist (vgl. Gl. 19).

Mit Brom oder Chlor bleibt die Reaktion jedoch nicht auf der Stufe der *B*-Monohalogen-borazane stehen, sondern führt letztlich zu den *N*-Alkyl-*B*-trihalogen-borazanen:



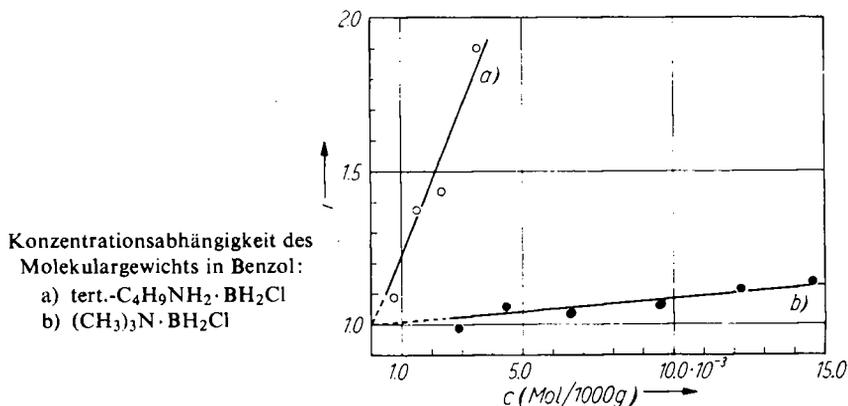
Bei dieser Reaktion entsteht infolge der gleichzeitig ablaufenden Reaktion (20) auch noch Wasserstoff.

Während die den Borazanen isosteren Alkane durch Halogene homolytisch halogeniert werden, verläuft die Halogenierung der *N*-Alkyl-borazane, wegen des ausgeprägten polaren Charakters der B—H-Bindungen, heterolytisch.

EIGENSCHAFTEN DER *N*-ALKYL-*B*-MONOHALOGEN-BORAZANE

Die *N*-Alkyl-*B*-monohalogen-borazane sind gut kristallisierende Verbindungen. Die *N*-Monoalkyl- und *N*-Dialkyl-*B*-monohalogen-borazane sind thermisch wenig stabil (Zerfall unter Wasserstoffabspaltung zu *B*-Monohalogen-borazanen bzw. *B*-Halogen-borazolen) und werden, im Gegensatz zu den unzersetzt sublimier- oder destillierbaren *N*-Trialkyl-*B*-monohalogen-borazanen, rasch hydrolysiert. In polaren organischen Lösungsmitteln sind sie gut löslich.

Da durch die Einführung eines Halogenatoms in ein *N*-Alkyl-borazan die Symmetrie der Molekel erniedrigt wird und durch den induktiven Effekt des Halogen-



atoms eine weitere Ladungsverschiebung zu erwarten ist, sollte man bei den *N*-Alkyl-*B*-monohalogen-borazanen ein größeres Dipolmoment als bei den entsprechenden

¹⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 4291 [1958].

Borazanen beobachten. Demnach war auch wieder Assoziation bei den Molekulargewichtsbestimmungen zu erwarten. Wir haben aus diesem Grunde die Molekulargewichte und Dipolmomente von *N*-Trimethyl-*B*-monochlor-borazan und von *N*-tert.-Butyl-*B*-monochlor-borazan in Benzollösung bestimmt.

Die Abhängigkeit des van't Hoff'schen Faktors *i* von der Konzentration bei den Molekulargewichtsbestimmungen zeigt die Abbildung. Die Verbindung tert.-C₄H₉NH₂·BH₂Cl assoziiert also sehr rasch im Vergleich zu (CH₃)₃N·BH₂Cl, obgleich das Dipolmoment beider Verbindungen gleich groß ist (5.37 ± 0.05 D, bzw. 5.37 ± 0.04 D). Dieses Verhalten ist qualitativ dem der Verbindungen tert.-C₄H₉NH₂·BH₃ und (CH₃)₃N·BH₃⁵⁾ analog. Man erkennt auch an diesen Beispielen wieder den Einfluß sterischer Faktoren auf die Assoziation¹⁶⁾. Das größere Dipolmoment des tert.-C₄H₉NH₂·BH₂Cl gegenüber tert.-C₄H₉NH₂·BH₃ macht sich in einem wesentlich rascheren Ansteigen des Assoziationsgrades bemerkbar.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG sind wir für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse, für wertvolle Diskussionen und die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Genehmigung zur Ausführung der Dipolmessungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines: Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit nach den üblichen Verfahren absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Bei Versuchen mit HBr, HJ, Br₂ und J₂ arbeiteten wir in einer Stickstoffatmosphäre. Einige Umsetzungen wurden in einer vereinfachten Stockschen Hochvakuumapparatur durchgeführt. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Ausgangsmaterialien: Die bei den Reaktionen eingesetzten *N*-Alkylborazane wurden nach dem früher⁵⁾ beschriebenen Verfahren dargestellt. HCl wurde einer Druckflasche entnommen und ohne weitere Reinigung nach Trocknen mit P₂O₅ eingesetzt. HBr entwickelten wir aus Brom und Tetralin, HJ durch Auftropfen konz. HJ-Lösung (*d* 1.7) auf P₂O₅. Mitgerissenes Halogen wurde bei -30° ausgefroren und der Halogenwasserstoff mit P₂O₅ getrocknet. Den Gehalt der nach Einleiten in Äther bzw. Benzol gewonnenen Halogenwasserstofflösungen bestimmten wir alkalimetrisch. Ätherlösungen von BH₂Cl wurden nach H. C. BROWN und P. A. TIERNEY¹⁰⁾ oder in einfacher Weise durch Umsetzung einer äther. BH₃-Lösung mit einer äther. HCl-Lösung bei -20° dargestellt. Die Borhalogenide wurden nach bekannten Verfahren¹⁷⁾ gewonnen.

N-Alkyl-*B*-monohalogenborazane

Die vier Darstellungsmethoden für *B*-Monohalogenborazane der allgemeinen Formel R_nH_{3-n}N·BH₂X (X = Cl, Br, J; R = Alkyl) beschreiben wir an Hand je eines Beispiels. Die dargestellten Verbindungen (siehe Tabelle) sind durch sinngemäße Anwendung der folgenden Vorschriften leicht zugänglich.

a) *N*-Monomethyl-*B*-monochlorborazan aus *N*-Monomethylborazan und Chlorwasserstoff: In einem Zweihalskolben mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Magnetrührer löst man

¹⁶⁾ H. NÖTH und H. BEYER, Chem. Ber. 93, 939 [1960].

¹⁷⁾ G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954.

2.25 g (50 mMol) *N*-Monomethyl-borazan in 40 ccm Äther und läßt unter Rühren 39.5 ccm einer 1.27 *m* HCl-Lösung in Äther (50 mMol) zutropfen. Die Wasserstoffentwicklung soll ruhig verlaufen¹⁸⁾. Die Umsetzung ist nach ca. 30 Min. beendet. Mit einer G3-Fritte klärt man die eventuell getrübe Lösung und zieht dann den Äther i. Vak. ab. Der Rückstand wird in möglichst wenig Benzol gelöst (nur schwach erwärmen) und mit Petroläther (Sdp. 30–40°) gefällt. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 47°. Ausb. 3.9 g (98.5% d. Th.).

b) *N*-Trimethyl-*B*-monobrom-borazan aus *N*-Trimethyl-borazan und Borbromid (Mol.-Verhältnis 3:1): Die Lösung von 3.65 g *N*-Trimethyl-borazan (50 mMol) in 30 ccm Benzol wird unter Rühren mit 4.2 g Borbromid (16.8 mMol), gelöst in 15 ccm Benzol, tropfenweise versetzt. Das entweichende Diboran wird mittels eines schwachen Stickstoffstromes aus dem Reaktionskolben ausgetrieben und in Aceton absorbiert. Zur Vervollständigung der Reaktion kocht man 20 Min. und destilliert das Lösungsmittel weitgehend ab. Das Rohprodukt wird aus Benzol umkristallisiert oder i. Hochvak. bei 80–100° destilliert. Ausb. 6.12 g (80% d. Th.), Schmp. 67°.

c) *N*-Trimethyl-*B*-monochlor-borazan aus Trimethylamin und Monochlorboran in Äther: 100 ccm einer 0.75 *m* BH₃-Lösung (37.5 mMol) in Äther von –20° werden unter Rühren mit 20 ccm einer 1.87 *m* HCl in Äther (37.4 mMol) tropfenweise versetzt. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung erwärmt man auf Raumtemperatur, läßt 1 Stde. stehen und bestimmt titrimetrisch das Verhältnis B:Cl. Weicht dieses mehr als 3% vom theoretischen ab¹⁹⁾, so korrigiert man durch Zugabe der berechneten Menge HCl- oder BH₃-Lösung. In die äther. Lösung leitet man nun bei 0° 2.5 g Trimethylamin (42.4 mMol). Von u. U. auftretenden Flocken wird in einer geschlossenen G3-Fritte abfiltriert, überschüssiges Amin und Äther abdestilliert und der Rückstand aus Benzol/Petroläther umkristallisiert oder bei 60° i. Hochvak. sublimiert. Ausb. 3.6 g (90% d. Th.), Schmp. 85°.

d) *N*-Mono-*tert*.-butyl-*B*-monobrom-borazan aus Brom und *N*-Mono-*tert*.-butyl-borazan: Analog a) läßt man einer Lösung von 1.02 g des Borazans (11.7 mMol) in 40 ccm Benzol unter Rühren langsam 5.5 ccm 2.15 *n* Brom in Benzol (11.8 mMol Br) bei einer Außentemperatur von 10° zutropfen. Die Bromlösung wird an der Eintropfstelle sofort unter Bildung von Wasserstoff und Bromwasserstoff entfärbt. Etwas Bromwasserstoff entweicht mit dem gebildeten Wasserstoff aus dem Reaktionsgefäß. Man rührt noch 2 Stdn., engt i. Vak. auf etwa 5 ccm ein und versetzt die schwach gelblich gefärbte Lösung mit 20 ccm Petroläther. Das *B*-Monobrom-borazan kristallisiert dabei in farblosen Blättchen aus. Schmp. 98°; Ausb. 1.7 g (88% d. Th.).

N-Triäthyl-*B*-monochlor-borazan: Im Hochvak. werden auf 1.460 g *N*-Triäthyl-borazan (12.7 mMol) 471.5 Nccm²⁰⁾ tensionsreiner Chlorwasserstoff (21.1 mMol) aufkondensiert. Dann erwärmt man auf –78.5° und zieht den gebildeten Wasserstoff nach 1 Stde. ab. Das nicht reagierte HCl wird zurückkondensiert und bei –30° erneut zur Reaktion gebracht. Hierbei bildete sich innerhalb von 3 Stdn. nur mehr sehr wenig Wasserstoff. Insgesamt hatten sich 293.5 Nccm H₂ (13.1 mMol = 103% d. Th.) entwickelt. Überschüss. HCl wird bei –78.5° vom Reaktionsprodukt in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abdestilliert. 181.4 Nccm haben nicht reagiert (8.1 mMol). Dies entspricht einem Verbrauch von 13.0 mMol Borazan. Das *N*-Triäthyl-*B*-monochlor-borazan destilliert i. Hochvak. bei einer Badtemperatur von 110° und schmilzt bei 43°.

¹⁸⁾ Bei zu rascher Wasserstoffentwicklung wird etwas HCl mit dem Gasstrom mitgerissen. Im allgemeinen schadet ein 5–10-proz. HCl-Überschuß nicht.

¹⁹⁾ Abweichungen treten vor allem bei zu raschem Zutropfen der HCl-Lösung auf, da dann mit dem Wasserstoff sowohl Diboran als auch HCl flüchtiggeht.

²⁰⁾ Nccm = ccm bei Normalbedingungen.

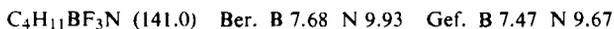
N-Alkyl-*B*-monohalogen-borazane

Strukturformel	Summenformel (Mol.-Gew.)	Darst.- Meth.	Schmp. °C	Ausbeute (% d. Th.)	Ber.	Gef.
CH ₃ NH ₂ ·BH ₂ Cl	CH ₇ BClN (79.4)	a *)	47	98.5	B 13.64 H [⊖] 2.54 Cl 44.68 N 17.65	13.77 2.38 44.30 17.64
tert.-C ₄ H ₉ NH ₂ ·BH ₂ Cl	C ₄ H ₁₃ BClN (121.4)	a, b	102	90 - 95	B 8.91 H [⊖] 1.66 Cl 29.20 N 11.54	8.62 1.57 30.08 11.71
(CH ₃) ₂ NH·BH ₂ Cl	C ₂ H ₉ BClN (93.4)	a	18	92	B 11.59 H [⊖] 2.16 Cl 37.97 N 15.00	11.32 2.16 37.70 15.10
(CH ₃) ₃ N·BH ₂ Cl	C ₃ H ₁₁ BClN (107.4)	a, b, c	85	90 - 100	B 10.08 H [⊖] 1.88 Cl 33.02 N 13.04	10.04 1.79 32.76 12.67
(C ₂ H ₅) ₃ N·BH ₂ Cl	C ₆ H ₁₇ BClN (149.5)	a, b, c	43	85 97	B 7.24 H [⊖] 1.35 Cl 23.72 N 9.37	7.22 1.33 23.46 9.33
C ₅ H ₅ N·BH ₂ Cl	C ₅ H ₇ BClN (127.4)	a	45	94	B 8.49 H [⊖] 1.58 Cl 27.83 N 11.00	— 1.54 27.79 10.95
CH ₃ NH ₂ ·BH ₂ Br	CH ₇ BBrN (123.8)	a, d	10	80 - 90	B 8.74 H [⊖] 1.63 Br 64.55 N 11.31	— 1.56 63.78 — **)

Um größere Mengen dieses *B*-Monochlor-borazans darzustellen, leitet man trockenen Chlorwasserstoff langsam durch das Borazan, rührt mit einem Magnetrührer und kühlt von außen mit Wasser. Die Reaktion beginnt unter Gasentwicklung und Erwärmung. Bei einem 100-mMol-Ansatz setzt die Kristallbildung nach etwa 30 Min. ein; nach 1 Stde. ist die Reaktion beendet. Man wäscht mit 2 × 30 ccm Petroläther, um u. U. unumgesetztes *N*-Triäthylborazan zu entfernen, und destilliert das Reaktionsprodukt i. Hochvak. Ausb. 14.5 g (97% d. Th.), Schmp. 43°.

Reaktion von HF mit N-Mono-tert.-butylborazan: 1.0 g des Borazans (11.5 mMol) werden in einem Polyäthylengefäß unter Rühren mit einem Magnetrührer mit 41 ccm einer 0.28 *m* HF-Lösung (11.5 mMol) in Äther umgesetzt. Unter Wasserstoffentwicklung (217 Nccm = 9.8 mMol) entsteht ein krist. Niederschlag. Dieser wird abfiltriert, mit etwas Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.51 g *N-Mono-tert.-butyl-B-trifluorborazan* (94.5% d. Th., bezogen auf HF), Schmp. 75°. Aus dem Filtrat wurden nach Abziehen des Lösungsmittels 0.6 g *N-Mono-tert.-butylborazan*, Schmp. 96°, isoliert.

Das Ätherunlösliche ist identisch mit einem aus tert.-Butylamin und Borfluorid-Äther dargestellten tert.-C₄H₉NH₂·BF₃, Schmp. 75 - 76°.



Reaktion von N-Trimethylborazan mit Borfluorid-Äther: Zu 1.5 g *N-Trimethylborazan* (20.6 mMol) in 20 ccm Äther läßt man unter Stickstoff und Rühren mit Magnetrührer 9.6 ccm einer 0.71 *m* äther. *Borfluorid*-Lösung (6.82 mMol) zutropfen (Mol.-Verhältnis = 3 : 1). Das bei der Reaktion entweichende Diboran wurde nicht bestimmt. Man erwärmt kurz im Stickstoff-

Fortsetzung der Tabelle von S. 2260

Strukturformel	Summenformel (Mol.-Gew.)	Darst.- Meth.	Schmp. C°	Ausbeute (% d. Th.)	Ber.	Gef.
tert.-C ₄ H ₉ NH ₂ ·BH ₂ Br	C ₄ H ₁₃ BBrN (165.9)	b, d	98	75 100	B 6.52 H [⊖] 1.22 Br 48.17 N 8.45	6.56 1.20 47.77 8.42
(CH ₃) ₂ NH·BH ₂ Br	C ₂ H ₉ BBrN (137.8)	d	5–6	—	B 7.85 H [⊖] 1.46 Br 57.98 N 10.17	7.56 1.34 57.80 9.61
(CH ₃) ₃ N·BH ₂ Br	C ₃ H ₁₁ BBrN (151.8)	b, d	67	80–95	B 7.13 H [⊖] 1.33 Br 52.63 N 9.22	6.87 1.29 52.48 8.94
CH ₃ NH ₂ ·BH ₂ J	CH ₇ BJN (170.8)	d	8–9	—	B 6.34 H [⊖] 1.18 J 74.30 N 8.20	— 1.20 73.88 8.20
tert.-C ₄ H ₉ NH ₂ ·BH ₂ J	C ₄ H ₁₃ BJN (212.9)	a, d	99	93–97	B 5.08 H [⊖] 0.97 J 59.62 N 6.58	4.76 0.91 59.85 6.55
(CH ₃) ₂ NH·BH ₂ J	C ₂ H ₉ BJN (184.8)	d	25	86	B 5.85 H [⊖] 1.09 J 68.66 N 7.58	5.82 1.08 68.42 7.46
(CH ₃) ₃ N·BH ₂ J	C ₃ H ₁₁ BJN (198.9)	d	73–74	91–100	B 5.44 H [⊖] 1.01 J 63.83 N 7.04	5.42 0.98 63.83 7.10

* a) Darstellung mit HX (X = Cl, Br, J); b) Darstellung mit BX₃; c) Darstellung aus BH₂Cl; d) Darstellung mit X₂.

** Die Bestimmung des Mol.-Verhältnisses B:N:Br ergab 1.00:1.02:1.01.

strom um gelöstes Diboran abzutreiben, und kühlt die Lösung ab. Im Verlaufe von 3 Std. fallen lange Nadeln von (CH₃)₃N·BF₃ aus, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 142° schmelzen (Lit.²¹): 145–146°. Ausb. 0.85 g (97.5% d. Th., bezogen auf BF₃). Aus der Ätherlösung wurden 0.85 g *N*-Trimethyl-borazan zurückgewonnen; Schmp. 93°.

N-Trimethyl-*B*-tribrom-borazan: 25 ccm Benzol, das 2.5 g *Borbromid* (10 mMol) enthält, versetzt man unter Rühren tropfenweise mit 0.73 g *N*-Trimethyl-borazan (10 mMol) in 20 ccm Benzol. Bei der stark exothermen Reaktion entweicht rasch Diboran (4.42 mMol = 88.2% d. Th.). Nach Zutropfen des *Borbromids* erhitzt man nochmals zum Sieden und leitet gleichzeitig Stickstoff durch. Es entweichen nochmals 0.40 mMol Diboran, d. s. insgesamt 4.82 mMol Diboran = 96.2% d. Th. Das Diboran wird durch Absorption in Tetrahydrofuran/Methanol und Titration des gebildeten Borsäureesters nach Hydrolyse als Mannitborsäure bestimmt. Aus der Benzollösung fallen nach dem Abkühlen glänzende Rhomben von *N*-Trimethyl-*B*-tribrom-borazan, Schmp. 238°, aus. Der Misch-Schmp. mit einem aus BBr₃ und Trimethylamin dargestellten Produkt ist 237–238°. Ausb. 2.5 g (80.6% d. Th.).

N-Trimethyl-*B*-dibrom-borazan: Die Lösung von 1.4 g *N*-Trimethyl-borazan (19.2 mMol) in 50 ccm Benzol wird wie oben mit 3.2 g *Borbromid* (12.8 mMol) in 10 ccm Benzol langsam umgesetzt. Nach beendetem Zutropfen erhitzt man kurz zum Sieden. Entweichendes Diboran wird im Stickstoffstrom in ein Tetrahydrofuran/Methanol-Gemisch geleitet. Die Benzol-

²¹) J. R. BRIGHT und W. C. FERNELIUS, J. Amer. chem. Soc. 65, 735 [1943]; A. B. BURG und A. A. GREEN, ebenda 65, 1838 [1943].

lösung wird auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt und die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 3.75 g (85% d. Th.), Schmp. 126–127°.

$C_3H_{10}BBr_2N$ (230.8) Ber. B 4.69 Br 69.27 N 6.07 Gef. B 4.59 Br 68.69 N 6.00

Die Verbindung enthält Hydridwasserstoff, der jedoch nach den üblichen Hydrolyseverfahren nicht quantitativ erfassbar ist. Hydrolysierte Lösungen reduzieren immer noch Ag^{\oplus} -Lösungen, was auf eine unvollständige Hydrolyse schließen läßt.

Das *N-Trimethyl-B-dibrom-borazan* ist an Luft stabil. Es ist in Wasser schwer löslich und läßt sich aus Äthanol umkristallisieren. Säuren greifen nur sehr langsam unter Wasserstoffentwicklung an, auch in der Hitze; Basen hydrolysieren etwas rascher. Zur Analyse schließt man mit konz. Natronlauge auf. Der Stickstoff wird nach Kjeldahl bestimmt.

Verbindung $BH_2Cl \cdot 2 C_5H_5N$: Zu 30 ccm 0.2 m *BH₂Cl* in Äther (6.0 mMol) läßt man unter Rühren 3.0 ccm wasserfreies *Pyridin* (37.2 mMol) zutropfen. Unter schwacher Erwärmung bildet sich ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 1.2 g (95.5% d. Th.), Schmp. 93°.

$C_{10}H_{12}BClN_2$ (206.5) Ber. B 5.24 Cl 17.17 N 13.57 H^{\ominus} 0.98
Gef. B 4.98 Cl 17.21 N 13.33 H^{\ominus} 0.93

Die Verbindung löst sich klar in Wasser. Sie ist hygroskopisch, an trockener Luft jedoch beständig. Säuren zersetzen äußerst langsam. Basen rasch unter Wasserstoffentwicklung. Äthanol solvolysiert gleichfalls sehr langsam. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich. Bei dem Versuch, sie aus heißem Chloroform umzukristallisieren, tritt Zersetzung ein.

Reaktion von N-Trimethyl-borazan mit Jod: Die Lösung von 1.2 g des *Borazans* (16.5 mMol) in 50 ccm Benzol wird in einer Stickstoffatmosphäre mit 6.26 g *Jod* (49.3 mMol J) und weiteren 50 ccm Benzol unter Rückfluß gekocht (Mol.-Verhältnis Borazan: J = 1:3). Bei der Reaktion entwickelt sich Wasserstoff und Jodwasserstoff. Nach 3 Stdn. hat sich die Reaktionslösung noch nicht entfärbt. Nach dem Abkühlen wird mit Petroläther bis zur Bildung eines Niederschlages versetzt. Dieser wird aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, bis die Kristalle völlig farblos sind. Das *N-Trimethyl-B-monojod-borazan* schmilzt bei 73°. Ausb. 2.6 g (79% d. Th.).

$C_3H_{11}BJN$ (198.9) Ber. J 63.83 H^{\ominus} 1.01 Gef. J 63.55 H^{\ominus} 0.98

Reaktion von N-Trimethyl-borazan mit Jod in Gegenwart von n-Butylamin: 0.201 g *N-Trimethyl-borazan* (2.76 mMol), mit 0.6 ccm *n-Butylamin* und 10 ccm Benzol versetzt, werden mit 13.8 ccm 0.4 n *Jod* in Benzol (5.5 mMol J) zur Reaktion gebracht. Die dunkelbraune Lösung entfärbt sich rasch und *n-Butylammoniumjodid* fällt in feinen Nadeln aus (Schmp. 168°). Nach 12 Stdn. wird der krist. Niederschlag abfiltriert und nach Waschen mit Benzol getrocknet; Ausb. 0.550 g (99% d. Th.). Die Benzollösung wird eingeengt und mit Petroläther versetzt. Es fallen 0.44 g (91.3% d. Th.) *N-Trimethyl-B-monojod-borazan*, Schmp. 73°, aus.

Reaktion von N-Trimethyl-borazan mit Jodchlorid: Der mit 1.4 g *n-Butylamin* versetzten Lösung von 1.0 g des *Borazans* (13.7 mMol) in 40 ccm Benzol läßt man unter Rühren eine Lösung von 2.22 g *Jodchlorid* (13.7 mMol) in 40 ccm Benzol zutropfen. Die Reaktion ist stark exotherm. Nach 2 Stdn. filtriert man vom gebildeten Niederschlag ab und zieht das Benzol i. Vak. ab. Der Rückstand wird mit Äther extrahiert und der Extraktionsrückstand zusammen mit dem Niederschlag aus Alkohol/Äther umkristallisiert. Ausbeute an *n-Butylammoniumjodid*: 2.6 g (94.7% d. Th.), Schmp. 167–168°. Aus dem Ätherextrakt erhält man nach Verjagen des Äthers und Sublimation des Rückstandes *N-Trimethyl-B-monochlor-borazan*, Schmp. und Misch-Schmp. 85°.

$C_4H_9NH_2 \cdot HJ$ (201.2) Ber. J 63.14 N 6.97 Gef. J 63.78 N 6.90

Dipolmessungen

Bezüglich Durchführung und Auswertung der Messungen wird auf die II. Mittelteil.¹⁶⁾ verwiesen.

N-Trimethyl-B-monochlor-borazan

x_2	$\Delta\rho_{1,2}$	$\Delta\varepsilon_{1,2}$	$\Delta_D n^2_{1,2}$		
0.001872	- 0.00120	0.06830	0.0000	a	= 40.500
0.003093	- 0.00155	0.12521	0.0001	b	= 0.055
0.002154	- 0.00114	0.09420	0.000	c	= 0.000
				$P_{2\infty}$	= 629.49
				DPE	= 34.27

$$\mu_{15\%} = 5.37 \pm 0.04 D$$

N-Mono-tert.-butyl-B-monochlor-borazan

x_2	$\Delta\rho_{1,2}$	$\Delta\varepsilon_{1,2}$	$\Delta_D n^2_{1,2}$		
0.001161	- 0.00043		0.000	a	= 40.000
0.002565	- 0.00015			b	= 0.526
0.002152	- 0.00009	0.08855	0.000	c	= 0.000
0.001282		0.05754	0.000	$P_{2\infty}$	= 627.34
0.000921		0.04019	0.000	DPE	= 33.91

$$\mu_{15\%} = 5.37 \pm 0.05 D$$

GEORG JAYME und KNUT KRINGSTAD

Über eine kristalline Dimannuronsäure

Aus dem Institut für Cellulosechemie mit Holzforschungsstelle
der Technischen Hochschule in Darmstadt

(Eingegangen am 2. Juni 1960)

Durch partielle Hydrolyse von Alginsäure mit Oxalsäure und Trennung der entstehenden Oligomannuronsäuren mit Hilfe kontinuierlicher Elektrophorese konnte kristallisierte α -Mannopyranosidurono- β -1.4-mannopyranosiduronsäure isoliert werden.

W. L. NELSON und L. H. CRETCHER¹⁾ sowie G. LUNDE, H. KRINGSTAD, E. HEEN und E. ÖY²⁾ fanden, daß Alginsäure als eine Polymannuronsäure aufzufassen ist, in der die Mannuronsäure-Einheiten in β -1.4-glykosidischer Bindung vereinigt sind. Es sollte daher möglich sein, durch partielle Hydrolyse der Alginsäure u. a. auch das dimere Spaltstück zu finden.

¹⁾ Science [New York] 67, 537 [1928]; J. Amer. chem. Soc. 52, 2130 [1930].

²⁾ Kolloid-Z. 83, 196 [1938].