

KURT NIEDENZU, HASSO BEYER, JOHN W. DAWSON und HARRY JENNE

Bor-Stickstoff-Verbindungen, X¹⁾

Einige neue Aminoborane

Aus dem Department of Chemistry, Duke University, Durham, North Carolina, USA

(Eingegangen am 2. Mai 1963)

Unsymmetrisch substituierte Aminoborane wurden durch Kondensation von Aminen mit Borhalogeniden, durch Transaminierungsreaktionen oder durch Umsetzen von Amino-halogenboranen mit Grignard-Reagenz erhalten. Als neue Methode zur Darstellung organisch substituierteter Aminoborane wird der Substituenten-Austausch zwischen Triorganoboranen und Trisaminoboranen beschrieben.

Aminoborane, R_2N-BR_2 , sind isoelektronisch mit Olefinen und schon E. WIBERG²⁾ berichtete über weitgehende Analogien physikalisch-chemischer Konstanten beider Verbindungsklassen. Kürzlich wurde erstmals über die Darstellung *unsymmetrisch* substituierteter Aminoborane berichtet und dabei die Vermutung ausgesprochen, daß bei Aminoboranen *cis-trans*-Isomerie möglich sei³⁾. Voraussetzung hierfür ist eine weitgehende Beteiligung des freien Stickstoff-Elektronenpaares an der B—N-Bindung:



Tatsächlich ließ sich eine Behinderung der freien Drehbarkeit um die B—N-Achse auf Grund von π -Bindungen durch kernmagnetische Resonanzuntersuchungen wenig später nachweisen⁴⁾. Die Trennung rotationsisomerer Aminoborane ist bisher nicht gelungen.

Eine gewisse Aussage über den Bindungszustand in Aminoboranen, d. h. über den Anteil der π -Bindung im Molekül, läßt sich an Hand der Lage der IR-Absorption der B—N-Gruppe machen; die exakte mathematische Behandlung dieses Problems ist aber nur bei bekanntem B—N Abstand möglich⁵⁾. Dieser ist für Aminoborane experimentell bisher nicht bestimmt worden.

¹⁾ IX. Mittel.: K. NIEDENZU, H. BEYER und H. JENNE, Chem. Ber. **96**, 2649 [1963], vorstehend.

²⁾ Naturwissenschaften **35**, 182 [1948].

³⁾ K. NIEDENZU und J. W. DAWSON, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4223 [1960].

⁴⁾ G. E. RYSCHKEWITSCH, W. S. BREY, JR. und A. SAJI, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1010 [1961]; P. A. BARFIELD, M. F. LAPPERT und J. LEE, Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 421; K. NIEDENZU und Mitarbb., noch unveröffentlicht; vgl. auch W. S. BREY JR., M. E. FULLER II und G. E. RYSCHKEWITSCH sowie T. TOTANI, H. WATANABE, T. NAKAGAWA, O. OHASHI und M. KUBO, International Symposium on Boron-Nitrogen Chemistry, Duke University, Durham, N. C., USA, April 1963, Preprints of Papers, S. 1 und 241.

⁵⁾ K. NIEDENZU und J. W. DAWSON, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5553 [1959].

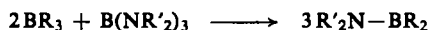
Aminoborane.

Methode	R	R'	R''	R'''	Sdp. (°C/Torr)
c	—[CH ₂] ₄ —		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	53/3
b	—[CH ₂] ₄ —CH(CH ₃)—		CH ₃	CH ₃	38/3
c	—[CH ₂] ₅ —		n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	93—94/2
c	—[CH ₂] ₄ —CH(CH ₃)—		n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	95/2
a	C ₆ H ₅ ·CH ₂	CH ₃	Cl	Cl	68/2
a	C ₆ H ₅ ·CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	123—127/3
b	C ₆ H ₅ ·CH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	64—65/5
b	C ₆ H ₅ ·CH ₂	CH ₃	C ₆ H ₅ ·CH ₂	C ₆ H ₅	170—180/3
a	c-C ₆ H ₁₁	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	108/3
b	c-C ₆ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	CH ₃	70/11
b	c-C ₆ H ₁₁	CH ₃	C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₁₁	102—124/3
a	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	Cl	Cl	83/30
a	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	Cl	94/4
b	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	124/4
b	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₄ ·Br(<i>p</i>)	C ₆ H ₅	152—154/3
b	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₄ ·Br(<i>p</i>)	C ₆ H ₄ ·Br(<i>p</i>)	195—196/3
d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₅ H ₁₁	n-C ₅ H ₁₁	82/3

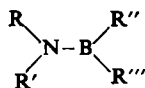
In der vorliegenden Arbeit wird über einige neue Aminoborane berichtet. Ziel der Untersuchung war die Darstellung solcher Verbindungen, die röntgenographische Strukturbestimmungen und eingehendere kernmagnetische Resonanzuntersuchungen sowie die Trennung von etwaigen *cis-trans*-Isomeren gestatten. Die Aminoborane wurden nach folgenden bekannten Methoden hergestellt:

a) Kondensation von Borhalogeniden mit sekundären Aminen in Gegenwart von Triäthylamin⁶⁾; b) Umsetzen von Amino-halogenboranen mit Grignard-Reagentien^{3, 5)}; c) Transaminierungsreaktionen von Aminoboranen⁷⁾.

Eine weitere Methode (d) zur Darstellung organisch substituierter Aminoborane bietet der Substituenten-Austausch von Triorganoboranen mit Trisaminoboranen. Die Reaktion verläuft nach



in guter Ausbeute. Als Nebenprodukt entstehen geringe Mengen Bisaminoboran, $\text{RB}(\text{NR}'_2)_2$.



Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Summenformel		Mol.-Gew.	C	H	B	N	Halogen
	79	C ₈ H ₁₈ BN	Ber.	139.0	69.1	13.1	7.8	10.1	
			Gef.	143	69.1	13.1	7.6	10.3	
	44	C ₈ H ₁₈ BN	Ber.	139.0	69.1	13.1	7.8	10.1	
			Gef.	134	69.3	13.4	7.5	10.0	
	93	C ₁₅ H ₃₂ BN	Ber.	237.2	76.0	13.6	4.6	5.9	
			Gef.		74.8	13.7	4.7	5.2	
	92	C ₁₆ H ₃₄ BN	Ber.	251.3	76.5	13.7	4.3	5.6	
			Gef.		74.7	13.8	4.7	5.1	
	68	C ₈ H ₁₀ BCl ₂ N	Ber.	201.8	47.6	5.4	5.4	7.0	35.1 (Cl)
			Gef.		47.5	5.2	5.3	6.7	34.9
	71	C ₁₄ H ₁₃ BCIN	Ber.	243.5	69.4	6.3	4.5	5.8	14.7 (Cl)
			Gef.		68.2	6.2	4.5	5.7	15.0
	65	C ₁₀ H ₁₆ BN	Ber.	161.1	74.4	10.2	6.7	8.7	
			Gef.	169	74.3	10.2	6.6	8.8	
	50	C ₂₁ H ₂₂ BN	Ber.	299.3	84.3	7.4	3.6	4.7	
			Gef.	295	84.3	7.5	3.7	4.5	
	78	C ₁₃ H ₁₈ BCIN	Ber.	234.6	66.3	8.1	4.6	5.9	15.1 (Cl)
			Gef.		66.3	8.4	4.7	5.8	14.8
	68	C ₉ H ₂₀ BN	Ber.	153.1	70.6	13.2	7.1	9.1	
			Gef.	151	70.8	13.7	6.7	9.5	
	59	C ₁₉ H ₃₀ BN	Ber.	283.3	80.0	11.4	3.7	4.9	
			Gef.		79.8	11.5	4.0	5.0	
	88	C ₆ H ₁₄ BCl ₂ N	Ber.	181.9	39.5	7.7	6.0	7.7	39.0 (Cl)
			Gef.		39.7	7.6	6.3	7.8	39.0
	80	C ₁₂ H ₁₈ BCIN	Ber.	222.6	64.3	8.6	4.8	6.3	15.9 (Cl)
			Gef.		63.9	8.8	5.1	6.7	15.8
86—87	84	C ₁₈ H ₂₄ BN	Ber.	265.2	81.5	9.1	5.0	5.3	
			Gef.		80.8	9.2	4.5	5.1	
64—66	73	C ₁₈ H ₂₃ BBrN	Ber.	344.1	62.8	6.7	3.2	4.1	23.3 (Br)
			Gef.		63.1	7.1	3.5	3.7	22.5
132—134	84	C ₁₈ H ₂₂ BBr ₂ N	Ber.	423.6	51.2	5.2	2.6	3.2	37.8 (Br)
			Gef.		51.4	5.2	2.6	3.2	37.5
	89	C ₁₄ H ₃₂ BN	Ber.	225.2	74.5	14.3	4.8	6.2	
			Gef.	231	74.1	14.4	4.7	6.2	

Über die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchungen der dargestellten Verbindungen wird an anderer Stelle berichtet. Hier sei vorweggenommen, daß sich Rotationsisomere mit Hilfe kernmagnetischer Resonanzuntersuchungen nur bei solchen Aminoboranen nachweisen lassen, die mindestens einen aromatischen Substituenten an der Grundstruktur $\text{N} \equiv \text{B}$ tragen. Man muß daher annehmen, daß die beobachtete chemische Verschiebung bei rotationsisomeren Aminoboranen im wesentlichen ein Effekt des induzierten diamagnetischen Ringstroms in den aromatischen Kernen ist. Die Aktivierungsenergie der Rotation in Aminoboranen ist demgemäß sehr gering und der Doppelbindungscharakter dieser B—N-Bindung ist nicht ohne weiteres mit dem der C—C-Doppelbindung von Olefinen vergleichbar.

Die vorliegende Arbeit wurde durch finanzielle Mittel des US ARMY RESEARCH OFFICE, Durham, ermöglicht.

⁶⁾ J. F. BROWN JR., J. Amer. chem. Soc. **74**, 1219 [1952].

⁷⁾ Siehe K. NIEDENZU, H. BEYER und J. W. DAWSON, Inorg. Chem. **1**, 738 [1962] und die dort zitierte Literatur.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Experimentelle Einzelheiten der vorstehend unter a—c) angeführten Methoden zur Darstellung von Aminoborane sind den Lit.-Zitaten zu entnehmen. Die bisher noch nicht beschriebene Umsetzung von Triorganoborane mit Trisaminoborane (Methode d) ist an einem typischen Beispiel beschrieben. Die Analysendaten und physikalisch-chemischen Konstanten der neu hergestellten Verbindungen zeigt die Tabelle.

Reaktion von Tri-n-amyloboran mit Tris(diäthylamino)-boran: 50.6 g Tris(diäthylamino)-boran (0.223 Mol) wurden unter Rühren zu 100 g Tri-n-amyloboran (0.445 Mol) gegeben und das Gemisch in Stickstoffatmosphäre bei Normaldruck rasch destilliert. Die Hauptmenge ging zwischen 115 und 135° über. Das Destillat wurde i. Vak. über eine 200-mm-Widmer-Kolonne fraktioniert. Ein geringer Vorlauf vom Sdp.₃ 36—38° wurde als *Bis(diäthylamino)-n-amyloboran* identifiziert.

$C_{13}H_{31}BN_2$ (226.2) Ber. C 69.0 H 13.8 B 4.8 N 12.4 Gef. C 68.7 H 13.7 B 4.7 N 12.4

Das gewünschte *Diäthylamino-di-n-amyloboran* ging bei 82°/3 Torr über.

Die Analysen wurden im SCHWARZKOPF MICROANALYTICAL LABORATORY, Woodside 77, N. Y. ausgeführt.

Die Mol.-Gewichte wurden an frisch dest. Substanzen kryoskop. in Benzol unter Stickstoff, die Schmp. (unkorr.) im Mel-Temp-Block in geschlossenen Kapillaren bestimmt. Die vorläufige Untersuchung der kernmagnetischen Resonanzspektren wurde mit einem Varian 4013-B-Spektrometer bei 60 MHz ausgeführt.
