

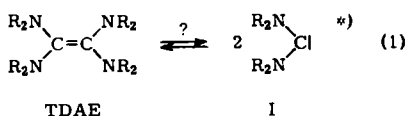
NILS WIBERG und JOHANN W. BUCHLER¹⁾Tetrakis(dimethylamino)-äthylen, V²⁾**Die Reaktion von Tetrakis(dimethylamino)-äthylen mit Lewis-Säuren**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

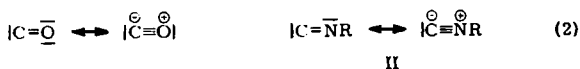
(Eingegangen am 25. Mai 1963)

Tetrakis(dimethylamino)-äthylen (TDAE) steht nicht im Gleichgewicht mit Bis(dimethylamino)-carben, da das Äthylen mit Lewis-Säuren BX_3 ($X = F, H$) zu Salzen $[TDAE \cdot BX_2]^+ BX_4^-$ reagiert, nicht aber zu Addukten $(R_2N)_2C \cdot BX_3$ ($R = CH_3$). Die Struktur der Salze $[TDAE \cdot BX_2]^+ BX_4^-$ konnte geklärt werden.

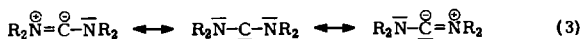
Spaltet Tetrakis(dimethylamino)-äthylen (TDAE) im Zuge eines Gleichgewichtes

in zwei Carbenhälften $|C(NR_2)_2$ auf?

Für die Berechtigung dieser Frage sprach die Existenz der altbekannten Molekeln $|C=\bar{O}$, $|C=\bar{N}^\ominus$ und $|C=\bar{N}R$, deren Beständigkeit durch Mesomeriestabilisierung erklärt wird:



Ersetzt man in den Isonitrilen (II) den doppelt gebundenen Imino-Rest NR durch zwei einfach gebundene Dimethylaminogruppen NR_2 , so gelangt man zu dem eingangs erwähnten Carben I. Dieses sollte, da es sogar durch drei mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden muß, wesentlich stabiler als II sein:



Die Existenz von TDAE beweist jedoch, daß sich der Sachverhalt durch Mesomeriebetrachtungen allein nicht erklären läßt. Immerhin war es denkbar, daß TDAE wenigstens zu einem geringen Bruchteil in Form von I vorläge.

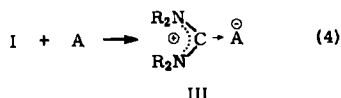
Wir bemühten uns, durch geeignete chemische Methoden das Vorhandensein auch geringer Konzentrationen an I in TDAE nachzuweisen.

*) Hier und folgend ist $R = CH_3$.

1) Aus der Dissertat. von J. W. BUCHLER, Univ. München 1963.

2) IV. Mitteil.: N. WIBERG und J. W. BUCHLER, Z. Naturforsch., im Druck.

Falls das oben erwähnte Gleichgewicht (1) vorliegt, sollte das Carben I mit Aczeptoren A zu „Carbenylen“ (III) gemäß



reagieren.

TDAE setzt sich bei Raumtemperatur mit den Lewis-Säuren BX_3 ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$), AlCl_3 und ZnCl_2 so heftig um, daß die Reaktion bei -20° in inertem Lösungsmittel durchgeführt werden muß. Es scheidet sich in allen Fällen eine farblose bis gelbliche Substanz ab, die sich im Falle von AlCl_3 sowie BCl_3 rasch dunkel färbt. $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ reagiert entgegen den Erwartungen nicht.

Einen Überblick über das Ergebnis der genannten Umsetzungen vermittelt Tabelle 1.

Tab. 1. Umsetzungsprodukte von TDAE mit Lewis-Säuren

Lewis-Säure	TDAE ²⁺ (%)	Reaktionsprodukte	
		Amide	Addukte
AlCl_3	?	Harze	—
BCl_3	~50	$\text{R}_2\text{N}-\text{BCl}_2$ neben Harzen	—
BF_3	13	—	$\text{TDAE} \cdot 2 \text{BF}_3$
ZnCl_2	<13	—	$\text{TDAE} \cdot \text{ZnCl}_2$
$(\text{BH}_3)_2$	—	—	$\text{TDAE} \cdot 2 \text{BH}_3$
$\text{B}(\text{CH}_3)_3$	—	—	—

Überraschenderweise tritt, wie man aus der Tabelle 1 entnimmt, mit Lewis-Säuren in wechselndem Maße *Oxydation von TDAE zu TDAE²⁺* (Octamethyl-oxamidinium-Kation, vgl.³⁾) ein, und zwar scheint der Anteil der Oxydation mit der Stärke der Lewis-Säure zuzunehmen. Diese eigenartige Reaktion erinnert etwas an die Umsetzung von TDAE mit Brönsted-Säuren²⁾, bei der ebenfalls immer in ungeklärter Weise ~20% TDAE²⁺ anfielen.

Mit zunehmender Stärke der Lewis-Säure wächst der Anteil an gebildeten *Amiden*. So führt die Einwirkung von BCl_3 zur Abspaltung einer Dimethylaminogruppe des eingesetzten TDAE in Form von $\text{R}_2\text{N}-\text{BCl}_2$ ⁴⁾.

In Übereinstimmung mit der Erwartung (III) bildet TDAE mit BF_3 und $(\text{BH}_3)_2$ *Addukte* der analytischen Zusammensetzung $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C} \cdot \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{H}$). Die Frage, warum sich ZnCl_2 nicht ebenfalls im Verhältnis 2:1 und $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ bei Raumtemperatur überhaupt nicht mit TDAE umsetzt, wurde nun wie folgt durch eingehendere Untersuchung der Verbindungen $\text{TDAE} \cdot 2 \text{BF}_3$ und $\text{TDAE} \cdot 2 \text{BH}_3$ geklärt⁵⁾.

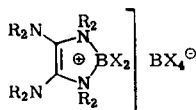
³⁾ N. WIBERG und J. W. BUCHLER, Angew. Chem. 74, 490 [1962].

⁴⁾ Die Zersetzung von TDAE mit Brönsted-Säuren wurde über eine primäre Abspaltung von Dimethylamin formuliert²⁾. Dieser hypothetische Mechanismus wird durch das Auftreten von $\text{R}_2\text{N}-\text{BCl}_2$ gestützt.

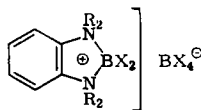
⁵⁾ Kurzmitteil.: N. WIBERG und J. W. BUCHLER, J. Amer. chem. Soc. 85, 243 [1963].

ZUR STRUKTUR DER VERBINDUNGEN TDAE · 2 BX₃ (X = H, F)

Sämtliche spektroskopischen Daten und chemischen Reaktionen kennzeichnen die Verbindungen TDAE · 2 BX₃ als Salze, deren Kationen die Struktur eines cyclischen „Borazylammonium“-Ions (IV) besitzen:



IV: X = H, F



V: X = H, F

In die Untersuchungen zur Klärung der Struktur IV wurden die Verbindungen BDAB · 2 BX₃ (V), die aus *o*-Bis(dimethylamino)-benzol (BDAB) und BX₃ entstehen⁶⁾, mit einbezogen, da für BDAB eine Spaltung in Carbene ausgeschlossen ist.

Sowohl TDAE · 2 BX₃ als auch BDAB · 2 BX₃ (X = F, H) tauschen in geeigneten Lösungsmitteln die BX₄[−]-Gruppierung gegen PF₆[−] bzw. B(C₆H₅)₄[−] aus. Tabelle 2 enthält eine Übersicht der von uns dargestellten Salze.

Tab. 2. „Borazylammonium“-Salze [(N)₂BX₂]⁺Y[−]

Kation	Anion Y	Zers.-P. °C	Kristallform	Umkristallisiert aus
	BF ₄	217	Nadeln	Methanol
	PF ₆	225	Nadeln	Wasser
	B(C ₆ H ₅) ₄	199	Quadrat. Plättchen	Aceton/Methanol
	BH ₄	> 200	Pulver	—
	BF ₄	262	Nadeln	Methanol
	PF ₆	263	Nadeln	Acetonitril/Methanol
	B(C ₆ H ₅) ₄	223	Quadrat. Plättchen	Aceton/Methanol
	BF ₄	214	Nadeln	Aceton/Äthanol
	PF ₆	212	Pulver	Acetonitril/Äther
	B(C ₆ H ₅) ₄	224	Prismen	Aceton/Methanol
	BH ₄	> 300	Pulver	—
	PF ₆	244	Pulver	Acetonitril/Äther
	B(C ₆ H ₅) ₄	226	Prismen	Acetonitril/Äthanol

¹⁹F-, ¹¹B- und ¹H-Kernresonanzspektren

Die BF₂-Gruppe der Kationen [TDAE · BF₂]⁺ und [BDAB · BF₂]⁺ liefert das geforderte ¹¹B-Triplett und ¹⁹F-Quartett⁷⁾; die Kopplungskonstante ist erwartungsgemäß

⁶⁾ Die Reaktionen sind nicht so heftig wie im Falle von TDAE.

⁷⁾ J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill Book Co., New York 1959.


in beiden Fällen gleich groß ($J_{B-F} = 25-27$ Hz). Dieses Ergebnis zeigt, daß die fraglichen Kationen sehr ähnlich gebaut sein müssen. Die Integralverhältnisse der Anionen- (BF_4^- bzw. PF_6^-) und Kationenresonanzen stehen überdies in Einklang mit den ermittelten Summenformeln.

Über die *Dimethylaminogruppen* gibt das 1H -Resonanzspektrum Auskunft: Das $[TDAE \cdot BF_2]^+$ -Kation liefert ein scharfes und ein stark verbreitertes Signal (Halbwertsbreite $B_{1/2} = 6$ Hz) im geforderten Verhältnis 1 : 1. Ersteres ordnen wir den freien Dimethylaminogruppen, letzteres der $(-^+NR_2)_2^+BF_2$ -Gruppierung zu, da beim Kation $[BDAB \cdot BF_2]^+$ nur ein Signal ($B_{1/2} = 6$ Hz) aufgefunden wird und zudem die Halbwertsbreite der ähnlich gebauten Verbindung $R_3N^+ - BF_3$ ebenfalls 6 Hz beträgt. Die Ursache für ein derart breites Signal dürfte in einer Kopplung der Methylprotonen mit den Bor- und Fluorkernen zu suchen sein. Ersetzt man nämlich in $[TDAE \cdot BF_2]^+$ die Fluoratome durch Wasserstoff, so sinkt die Halbwertsbreite auf 2 Hz ab, da Protonen eine geringere Aufspaltung verursachen als Fluorkerne. Die geringe chemische Verschiebung zwischen beiden Signalen von nur etwa 0.05 ppm im Falle der Verbindung $[TDAE \cdot BF_2]^+$ ist ebenso überraschend wie ihre relative Lage: die am positiv geladenen Stickstoff gebundenen Methylgruppen erscheinen besser abgeschirmt als die mit neutralem Stickstoff verknüpften.

Tab. 3. Übersicht über die 1H (Varian, 60.05 MHz)-, ^{19}F (56.4 bzw. 15.08 MHz)- und ^{11}B -Kernresonanzen (15.08 MHz) der Salze $[TDAE \cdot BX_2]^+Y^-$ und $[BDAB \cdot BF_2]^+Y^-$.

Für die chemische Verschiebung ($10^6(H_{ref}-H)/H_{ref}$ (ppm)) diente $(CH_3)_4Si$ (TMS) als innerer Standard ($H_{TMS} = H_{ref}$) im Falle der 1H -Resonanz, $CFCl_3$ bzw. $NaBO_2/H_2O$ als äußerer Standard im Falle der ^{19}F - und ^{11}B -Resonanz. Die Präparate wurden in Acetonitril vermessen. Zum Vergleich seien die 1H -Resonanzsignale von TDAE und BDAB angegeben: TDAE 2.33 ppm; BDAB 2.29, 6.47 ppm.

Die Integralverhältnisse der Signale stimmten in jedem Falle gut mit der Erwartung überein.

Resonanz	Gruppe	$[TDAE \cdot BF_2]^+$			$[TDAE \cdot BH_2]^+$		$[BDAB \cdot BF_2]^+$		
		BF_4^-	PF_6^-	$B(C_6H_5)_4^-$	PF_6^-	$B(C_6H_5)_4^-$	BF_4^-	PF_6^-	$B(C_6H_5)_4^-$
1H	$-NR_2$	2.60	—	2.52	2.60	2.56	—	—	—
1H	$\diagup \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \diagdown$ $^+NR_2$	2.56	—	2.46	2.58	2.52	2.97	—	2.83
1H	$B(C_6H_5)_4^-$	—	—	6.93	—	6.68	—	—	6.68
1H		—	—	—	—	—	7.58	—	7.47
$B_{1/2}$	$\diagup \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \diagdown$ $^+NR_2$	6	—	5	1.8	1.7	6.3	—	4
^{19}F	Kation	Quartett: 161 ± 2			—	—	Quartett: 155		
^{19}F	Anion	153	Dublett 74	—	—	—	150	Dublett 71.2	—
^{11}B	Kation	Triplet: -0.3 bis -0.6			—	—	Triplet: -2.5 bis -2.9		
^{11}B	Anion	3.1	—	7.6	—	—	3.65	—	8
^{19}F	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} J_{B-F}(\text{Hz})$	27	27	27	—	—	25	30	—
^{11}B		25	25	26	—	—	28	28	25—30

Die *Ringprotonen* in der Verbindung $[\text{BDAB} \cdot \text{BX}_2]^{\oplus}$ ergeben ein symmetrisches ^1H -Multipllett, wie es die Theorie⁷⁾ für ein A_2B_2 -System fordert. Es zeigt eine Molekülsymmetrieebene an.

Die *Protonen am Bor* ($\text{X} = \text{H}$) finden sich wegen ihrer geringen Anzahl relativ zu den übrigen, wahrscheinlich auch wegen der Überlappung mit den Methylprotonen, im Kernresonanzspektrum nicht; ihre Anwesenheit folgt aber eindeutig aus dem IR-Spektrum (s. unten).

In Tabelle 3 sind die Daten der Kernresonanzspektroskopie zusammengestellt.

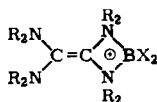
IR- und Raman-Spektren

Aus den bandenreichen Spektren sei nur eine bei $[\text{TDAE} \cdot \text{BF}_2]^{\oplus}$ auftretende, uns besonders wichtig erscheinende Bande herausgegriffen: IR: 1705/cm mittelstark; Raman: 1712/cm sehr stark. Sie ist der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung zuzuschreiben und beweist, daß das zentrale Kohlenstoffgerüst von TDAE im Kation erhalten bleibt. Beachtenswert ist, daß die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung bei sehr hoher Wellenzahl absorbiert.

Im IR-Spektrum der Salze $[\text{TDAE} \cdot \text{BH}_2]^{\oplus}\text{Y}^{\ominus}$ und $[\text{BDAB} \cdot \text{BH}_2]^{\oplus}\text{Y}^{\ominus}$ erscheint das Dublett der BH_2 -Gruppe bei 2496 und 2512 bzw. 2500 und 2545/cm.

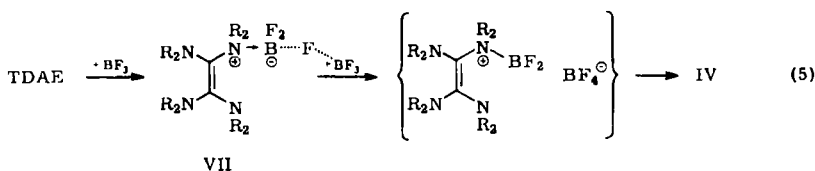
DISKUSSION

Tetrakis(dimethylamino)-äthylen und *o*-Bis(dimethylamino)-benzol reagieren mit BF_3 und $(\text{BH}_3)_2$ zu chemisch und spektroskopisch nahe verwandten Salzen mit cyclischem „Borazylammonium“-Kation (IV und V). Eine Vierring-Struktur des Kations $[\text{TDAE} \cdot \text{BX}_2]^{\oplus}$ (VI, $\text{X} = \text{F}, \text{H}$) ist deshalb wenig wahrscheinlich.



VI

Die Bildung des Kations IV (und ebenso V) läßt sich am besten über die Zwischenstufe eines Adduktes $\text{TDAE} \cdot \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{H}$) (VII) erklären:



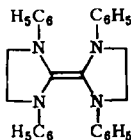
(Analoges gilt für die Umsetzung von BDAB mit BX_3). Im Falle der Einwirkung von ZnCl_2 auf TDAE ist das Addukt analog VII stabil und isolierbar. Ein bei tiefen Temperaturen mit BCl_3 sich bildendes Addukt zersetzt sich bei Raumtemperatur unter Abspaltung von $\text{R}_2\text{N}-\text{BCl}_2$. Für $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ist eine Spaltung nach $2 \text{B}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \text{B}(\text{CH}_3)_2^{\oplus} + \text{B}(\text{CH}_3)_4^{\ominus}$ („asymmetrische Spaltung“ von Borverbindungen $(\text{BX}_3)_2$ ^{8,9)}) nicht sehr wahrscheinlich; $[\text{TDAE} \cdot \text{BR}_2]^{\oplus}\text{BR}_4^{\ominus}$ ist hier als Reaktionsprodukt somit

⁸⁾ Das klassische Vorbild der „asymmetrischen Spaltung“ ist die Reaktion von $(\text{BH}_3)_2$ mit NH_3 ⁹⁾, die zum Grundkörper der „Borazylammonium“-Verbindungen $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]^{\oplus}\text{BH}_4^{\ominus}$ führt.

⁹⁾ R. W. PARRY und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 80, 4 [1958].

nicht zu erwarten. Die zu VII analoge Additionsverbindung ist zudem wegen ihrer leichten Dissoziation in die Komponenten nicht isolierbar¹⁰⁾ (auch der ZnCl_2 -Komplex zerfällt leicht wieder in die Ausgangsstoffe, wie man schon daran ersieht, daß er nach TDAE riecht und an der Luft die für TDAE typische Lumineszenzerscheinung¹¹⁾ zeigt).

Für das Vorliegen von Bis(dimethylamino)-carben (I) im Gleichgewicht mit TDAE wurden keine Anzeichen gefunden. Die Ansicht, es existiere wohl ein solches Gleichgewicht, nur reagiere TDAE mit BF_3 und $(\text{BH}_3)_2$ auf andere Weise schneller ab, als sich das Gleichgewicht einstelle, wird durch das reaktionsträge Verhalten des Bortrimethyls gegenüber TDAE widerlegt. Auch bei den schon beschriebenen Umsetzungen mit BRÖNSTED-Säuren²⁾ oder mit Oxydationsmitteln³⁾ reagiert TDAE bei Raumtemperatur nicht als Carben¹²⁾.



VIII

Dies ist umso überraschender, als sich die Reaktionen des sehr ähnlich gebauten, von H.-W. WANZLICK¹³⁾ aufgefundenen Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)] (VIII) zwanglos über ein vorgelagertes Gleichgewicht (Äthylen \rightleftharpoons 2 Carben) erklären lassen. Immerhin erfolgen die meisten Reaktionen mit VIII erst bei Temperaturen oberhalb 100°. Ob im Falle von VIII ein Spaltungsgleichgewicht schon bei Raumtemperatur vorliegt, scheint noch nicht geklärt.

Für die Anfertigung und die Interpretation des Raman-Spektrums sind wir Herrn Dr. H. J. BECHER (Techn. Hochschule Stuttgart) zu herzlichem Dank verpflichtet. Herrn Dr. W. BRÜGEL (Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen) und Herrn Dr. G. ENGLERT (Institut für Elektrowerkstoffe, Freiburg/Brs.) danken wir für ihre große Mühe bei der Aufnahme der Fluor- und Bor-Kernresonanzspektren sowie für ihre wertvollen Hinweise.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tetrakis(dimethylamino)-äthylen wurde nach einer früher beschriebenen Methode¹¹⁾ dargestellt.

Tetrakis(dimethylamino)äthylen-difluorbor-tetrafluorborat [$\text{TDAE} \cdot \text{BF}_2$]⁺ BF_4 ⁻: Zu 8.50 g (42.40 mMol) TDAE in absol. Äther ließ man unter N_2 und Rühren bei -20° im Verlauf 1 Stde. 195.00 mMol frisch dest. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ tropfen, worauf sich eine nur sekundenlang orangefarbene, dann gelbliche Substanz ausschied. Man rührte noch 30 Stdn., wobei das Reaktionsgemisch auftaute, entfernte den Äther und überschüss. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (Verbrauch ~ 2.6 mMol/mMol TDAE) i. Hochvak. und trennte das Rohprodukt durch fraktionierte

¹⁰⁾ Für die Abspaltung der Dimethylaminogruppe (Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ in Analogie zur Reaktion mit BCl_3) ist $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ anscheinend zu schwach sauer. Borazenebildung erfolgt hier erst bei 150° .

¹¹⁾ III. Mitteil.: N. WIBERG und J. W. BUCHLER, Z. Naturforsch., im Druck.

¹²⁾ Ganz aus diesem Rahmen fallen die Reaktionen mit Sauerstoff bei Raumtemperatur¹¹⁾ und mit Wasser bei 160° ²⁾, die zur Spaltung der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung führen (es entsteht $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O}$ bzw. $\text{R}_2\text{N}-\text{CH}=\text{O}$). Doch erscheint auch hier eine direkte Reaktion mit TDAE, ohne vorherige Spaltung in Carbene, viel wahrscheinlicher.

¹³⁾ Angew. Chem. 74, 130 [1962]; Chem. Ber. 96, 1208 [1963].

Kristallisation aus absol. Methanol in schwerer lösliches $\text{TDAE}(\text{BF}_4)_2^{14)}$ (Schmp. 273°, Ausb. 13% d. Th.) und leichter lösliches $[\text{TDAE} \cdot \text{BF}_2]^+ \text{BF}_4^-$ (Schmp. 217°, Ausb. 66% d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BF}_2\text{N}_4]\text{BF}_4$ (336.0) Ber. C 35.76 H 7.20 N 16.68 Gef. C 35.73 H 7.10 N 16.77 Mol.-Gew. 314 (ebullioskop. in Acetonitril; Ionenbildung führt zu kleinerem Mol.-Gew. als es der Theorie entspricht; bei den im folgenden beschriebenen Substanzen wurde daher auf die Bestimmung des Mol.-Gew. verzichtet).

$[\text{TDAE} \cdot \text{BF}_2]^+ \text{BF}_4^-$ lieferte in Wasser mit NH_4PF_6 bzw. $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ die Salze $[\text{TDAE} \cdot \text{BF}_2]^+ \text{PF}_6^-$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BF}_2\text{N}_4]\text{F}_6\text{P}$ (394.1) Ber. C 30.48 H 6.14 N 14.22 Gef. C 30.81 H 6.02 N 14.78) und $[\text{TDAE} \cdot \text{BF}_2]^+ \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BF}_2\text{N}_4]\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (568.4) Ber. C 71.80 H 7.81 N 9.87 Gef. C 71.87 H 7.95 N 9.25). Vgl. Tab. 2.

o-Bis(dimethylamino)-benzol-difluorbor-tetrafluorborat $[\text{BDAB} \cdot \text{BF}_2]^+ \text{BF}_4^-$: Zu 5.44 g (34.40 mMol) *o*-Bis(dimethylamino)-benzol in 60 ccm absol. Äther ließ man bei -20° 72.00 mMol $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ tropfen. Nach Dekantieren wurde der Niederschlag (=BDAB \cdot HBF_4 ; über die Herkunft des Wasserstoffs sind wir noch im Ungewissen) mit Äther gewaschen und mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 172–174°, Ausb. 26% d. Th.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_2]\text{BF}_4$ (252.1) Ber. C 47.64 H 6.80 N 11.11 Gef. C 48.34 H 7.02 N 11.33

Den dekantierten Äther ließ man z. Tl. verdunsten. Nach einigen Tagen hatte sich ein farbloses Pulver abgesetzt. Umkristallisation aus Aceton/Äthanol ergab $[\text{BDAB} \cdot \text{BF}_2]^+ \text{BF}_4^-$ (Schmp. 214°, Ausb. 66% d. Th.).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BF}_2\text{N}_2]\text{BF}_4$ (299.9) Ber. C 40.05 H 5.38 N 9.34 Gef. C 40.09 H 5.35 N 9.52

$[\text{BDAB} \cdot \text{BF}_2]^+ \text{BF}_4^-$ lieferte in Wasser mit NH_4PF_6 bzw. $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ die Salze $[\text{BDAB} \cdot \text{BF}_2]^+ \text{PF}_6^-$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BF}_2\text{N}_2]\text{F}_6\text{P}$ (358.0) Ber. C 33.54 H 4.50 N 7.82 Gef. C 34.56 H 4.60 N 8.38) und $[\text{BDAB} \cdot \text{BF}_2]^+ \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BF}_2\text{N}_2]\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$ (532.3) Ber. C 76.72 H 6.82 N 5.27 Gef. C 77.56 H 6.79 N 5.61). Vgl. Tab. 2.

$[\text{TDAE} \cdot \text{BH}_2]^+ \text{BH}_4^-$ und $[\text{BDAB} \cdot \text{BH}_2]^+ \text{BH}_4^-$: 22.00 mMol TDAE (5.70 mMol BDAB) wurden in absol. Äther gelöst. Man leitete unter Rühren bei -20° so lange Diboran ein, bis die Lösung beim Unterbrechen der Diboranentwicklung nicht mehr in das Einleitungsrohr zurückstieg (Diboran wurde aus NaBH_4 und $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in Diäthylenglykoldimethyläther hergestellt). Das während der Reaktion ausgefallene farblose, von B_2H_6 und Äther befreite Pulver ließ sich nicht weiter reinigen (kein definierter Schmp.). Es lieferte in Wasser (stürmische Wasserstoffentwicklung, verursacht durch die Boranatgruppe) mit $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, NH_4PF_6 bzw. NaBF_4 schwerlösliche Salze:

Salze	Summenformel	Mol.-Gew.	C	H	N
$[\text{TDAE} \cdot \text{BH}_2]^+ \text{BF}_4^-$	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{BN}_4]\text{BF}_4$	300.0	Ber. 40.04 Gef. 40.29	8.74 8.46	18.68 18.62
$[\text{TDAE} \cdot \text{BH}_2]^+ \text{PF}_6^-$	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{BN}_4]\text{F}_6\text{P}$	356.1	Ber. 33.54 Gef. 33.85	7.32 7.13	15.64 16.16
$[\text{TDAE} \cdot \text{BH}_2]^+ \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{BN}_4]\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$	532.4	Ber. 76.70 Gef. 76.59	8.71 8.67	10.52 10.67
$[\text{BDAB} \cdot \text{BH}_2]^+ \text{PF}_6^-$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BN}_2]\text{F}_6\text{P}$	322.1	Ber. 37.29 Gef. 38.34	5.63 5.71	8.70 9.30
$[\text{BDAB} \cdot \text{BH}_2]^+ \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{BN}_2]\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{B}$	496.3	Ber. 82.28 Gef. 82.94	7.72 7.60	5.67 6.05

(Über weitere Eigenschaften dieser Salze vgl. Tab. 2).

¹⁴⁾ Analysen und chemische Charakterisierung finden sich in der VI. Mitteil., N. WIBERG und J. W. BUCHLER, Chem. Ber., im Druck.

Umsetzung von TDAE mit Bortrimethyl: Auf 1.52 g (7.60 mMol) TDAE wurden 1.15 g (20.60 mMol) $B(CH_3)_3$ aufkondensiert. Bei Raumtemperatur erfolgte keine Reaktion. $B(CH_3)_3$ und TDAE ließen sich durch fraktionierte Kondensation vollständig wiedergewinnen. Hierauf wurde das Gemisch in einem Bombenrohr 4 Stdn. auf 100°, anschließend 20 Stdn. auf 120° und zuletzt 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Hierbei bildete sich eine geringe Menge dunklen Harzes, die überstehende Flüssigkeit blieb gelbgrün und leicht beweglich. Die fraktionierte Kondensation der Flüssigkeit ergab bei -180° 18.10 mMol (88% der eingesetzten Menge) $B(CH_3)_3$, bei -100° 1.90 mMol Tetramethylborazen, bei -76° eine Spur borhaltiger Substanz, die nicht näher charakterisiert wurde, und bei -20° 5.34 mMol (70% der eingesetzten Menge) TDAE. Im Rohr verblieben 0.40 g Harze.

Umsetzung von TDAE mit Bortrichlorid: Auf 0.84 g (4.20 mMol) TDAE in 25 ccm absol. alkenfreiem Pentan wurden unter Rühren bei -76° sehr langsam 0.41 g (4.80 mMol) BCl_3 kondensiert. Es fiel ein flockiger gelber Niederschlag aus, der i. Hochvak. getrocknet wurde. Schon bei Raumtemperatur verfärbte er sich langsam nach Grün, stellenweise nach Braun, und die Analyse zeigte bereits starke Zers. an.

Analyse für $TDAE \cdot BCl_3$:

$C_{10}H_{24}BCl_3N_4$ (317.5) Ber. B 3.4 Cl 33.6 Gef. B 2.6 Cl 38.5

Bei einem zweiten Ansatz (5.25 mMol TDAE, 107.00 mMol BCl_3) wurde lösungsmittelfrei gearbeitet und zur Vervollständigung der Zersetzungsreaktion auf 95° erhitzt. Hierbei entstand eine teils braune (Harze), teils farblose, körnige Masse. Die fraktionierte Kondensation der flüchtigen Bestandteile ergab bei -180° 93.40 mMol BCl_3 (entsprech. einer BCl_3 -Aufnahme von 13.60 mMol), bei -86° 4.00 mMol Dimethylaminobordichlorid. Aus dem zwischen 175 und 220° unter ständiger Zers. schmelzenden Rückstand ließ sich $TDAE^{29}$ als Hexafluorophosphat (Schmp. 278°)¹⁴⁾ isolieren.

Umsetzung von TDAE mit Zinkchlorid: Zu 2.50 (12.50 mMol) TDAE in 50 ccm absol. Äther ließ man 1.75 g (12.80 mMol) bei 140° i. Hochvak. getrocknetes $ZnCl_2$ in Äther unter Rühren bei -20° tropfen. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der unter N_2 (l) abfiltriert, mehrmals mit Äther gewaschen, i. Hochvak. getrocknet und in Ampullen gebracht wurde. Die Analyse des krümeligen, gelbstichigen, nach TDAE riechenden Pulvers wies auf die Zusammensetzung $TDAE \cdot ZnCl_2$ hin.

$C_{10}H_{24}Cl_2N_4Zn$ (336.6) Ber. Cl 21.07 Zn 19.42 Gef. Cl 21.6 Zn 21.2

An der Luft wird $TDAE \cdot ZnCl_2$, wenn gut gekühlt wird, zu ZnO und $TDAECl_2$ ¹⁴⁾ oxydiert. Ohne Kühlung zersetzt sich die Verbindung an der Luft unter starker Erwärmung, wobei die charakteristische Lumineszenz von TDAE zu beobachten ist⁽¹¹⁾.

Umsetzung von TDAE mit Aluminiumchlorid: Läßt man zu TDAE unter Rühren bei -20° $AlCl_3$ in Äther tropfen, so fällt zunächst ein farbloser Niederschlag aus, der sich jedoch rasch verfärbt und schließlich zu einer roten Schmiere zerfließt. Von einer Aufarbeitung wurde abgesehen.