

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER BORAZIDE VIII*. THERMISCHER ZERFALL VON DIORGANYLBORAZIDEN

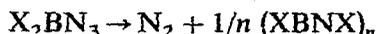
PETER I. PAETZOLD, PETER P. HABEREDER UND ROBERT MÜLLBAUER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 30. März 1966)

EINLEITUNG

Über die thermische Zersetzung der Borazide $(\text{Cl}_2\text{BN}_3)_3^1$, Ph_2BN_3^2 , $\text{Me}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}^3$, $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}^4$ und $\text{Pr}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}^4$ haben wir schon berichtet**. Wir beobachteten neben der Abspaltung von N_2 stets die Umlagerung eines der Bor-Liganden vom B- an das α -N-Atom der N_3 -Gruppe nach dem Muster des Curtiusschen Säureabbaus:



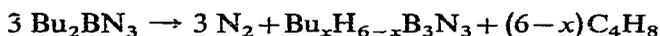
Der Wert von n war dabei im Falle der Zersetzung von $(\text{Cl}_2\text{BN}_3)_3$ und der Zersetzung der Pyridinate von Boraziden erwartungsgemäß gleich 3, d.h. Borazole waren entstanden. Dagegen fanden wir bei der Zersetzung von Ph_2BN_3 einen Wert von $n=2$ und schlossen aus der Natur der Hydrolyseprodukte, daß es sich beim Umlagerungsprodukt um ein 1,3,2,4-Diazadiboretan handeln müsse. Im folgenden wird über die thermische Zersetzung einer Reihe von Diorganylboraziden berichtet, deren Darstellung Gegenstand der vorausgehenden Mitteilung war.

THERMISCHER ZERFALL VON DIBUTYLBORAZID Bu_2BN_3

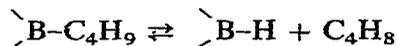
Die Zersetzung des einfachsten Diorganylborazids mit 2 aliphatischen Liganden, nämlich des Dimethylborazids Me_2BN_3 , konnten wir nicht untersuchen, da Me_2BN_3 unterhalb des Explosionspunkts nicht mit brauchbarer Geschwindigkeit in kontrollierbarer Weise zerfällt³. Dagegen herrscht keine Explosionsgefahr, wenn man Bu_2BN_3 zersetzt. Beim mehrstündigen Erhitzen auf 230–240° im Bombenrohr entsteht neben der berechneten Menge an N_2 als flüchtige Produktkomponente Buten in einer Menge, die mit der Zersetzungstemperatur und -zeit steigt. Als öliges Hauptprodukt erhält man ein Gemisch von Butylborazolen der allgemeinen Formel $\text{Bu}_x\text{H}_{6-x}\text{B}_3\text{N}_3$, wobei x bei einer Zersetzungstemperatur von 230° im wesentlichen gleich 5, bei einer Zersetzungstemperatur von 240° im wesentlichen gleich 4 ist. Das IR-Spektrum lehrt, daß die H-Atome sowohl an Ring-N-Atome [$\nu(\text{NH})$ bei 3400 cm^{-1}] als auch an Ring-B-Atome [$\nu(\text{BH})$ bei 2480 cm^{-1}] gebunden sind. Insgesamt genügt die Zersetzungsreaktion der Gleichung

* VII. Mitteilung, siehe vorstehenden Bericht!

** Zur Erläuterung der verwendeten Abkürzungen vgl. die Legende zu Tabelle 1 des vorstehenden Berichts!



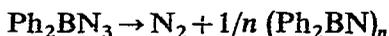
Die Abspaltung von Buten



ist ein Beispiel für die Umkehrung der Hydroborierungsreaktion⁵. Die im IR-Spektrum gefundenen NH-Bindungen können sich nur durch die Wanderung von Hydridionen vom B- an das N-Atom im Zuge der Zersetzung von Bu_2BN_3 gebildet haben.

THERMISCHER ZERFALL VON DIPHENYLBORAZID Ph_2BN_3

Den im Prinzip schon beschriebenen Zerfall von Ph_2BN_3 ² haben wir erneut studiert. Eine vollständige Abspaltung von N_2 nach



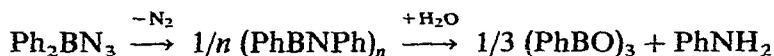
erhält man beim 2-stündigen Erhitzen von Ph_2BN_3 im Rohr auf 190° , doch ist die Abspaltung auch nach 2-stündigem Erhitzen auf 180° mit 97% der berechneten Menge an N_2 schon fast vollständig. Einstündiges Erhitzen auf 125° liefert 52% der berechneten N_2 -Menge.

Das feste Zerfallsprodukt, das gegen O_2 außerordentlich empfindlich ist, läßt sich zwischen 210° und 280° im Hochvakuum in eine Vorlage übertreiben, wo es glasig erstarrt. Eine kleine Menge eines dunkelbraunen Festkörpers erweist sich als nicht flüchtig. Das Destillat besteht im wesentlichen aus Tetraphenyl-1,3,2,4-diazadiboretan $(\text{PhBNPh})_2$ und Hexaphenylborazol $(\text{PhBNPh})_3$. Ersteres, das in reiner Form bei $210\text{--}220^\circ/0.001$ mm übergeht, ist bevorzugt im niedriger siedenden Destillationsanteil enthalten und kann an der charakteristischen Violettfärbung bei Zutritt feuchter Luft erkannt werden (s.u.). Borazol findet man bevorzugt im höher siedenden Destillationsanteil, da reines $(\text{PhBNPh})_3$ ⁶—wie wir fanden—bei $250\text{--}300^\circ/0.001$ mm als amorphes Sublimat erhalten wird. Ein Teil des Borazols bleibt als unlöslicher Bestandteil zurück, wenn man das gesamte Sublimat mit Petroläther behandelt. Den Hauptanteil im Destillat stellt das Diazadiboretan dar, wenn auch merkwürdigerweise das Verhältnis zwischen dimerem und trimerem Zersetzungsprodukt stark schwankt und zwar in einer Weise, die von den Zersetzungsbedingungen nicht in durchsichtiger Weise abhängt. Daß während der Zersetzungsreaktion eine Umformung von $(\text{PhBNPh})_2$ in $(\text{PhBNPh})_3$ stattfindet, kann man ausschließen, da sich reines $(\text{PhBNPh})_2$ beim Erhitzen im Rohr auf 200° nicht verändert, desgleichen geht $(\text{PhBNPh})_2$ auch beim Behandeln mit inerten Lösungsmitteln nicht in $(\text{PhBNPh})_3$ über. Daß im Destillat der Zersetzungsprodukte außer den dimeren und trimeren BN-Ringen noch andere Verbindungen in untergeordneter Menge enthalten sind, erscheint im Hinblick auf die weiter unten beschriebenen Hydrolyseprodukte nicht ausgeschlossen.

Will man reines $(\text{PhBNPh})_2$ gewinnen, so muß man Ph_2BN_3 10 Stunden lang am Rückfluß auf 110° , dann noch 1 Stunde auf 130° erhitzen und dabei den entstehenden Stickstoff ständig mit der Quecksilberdiffusionspumpe abziehen. Bei der anschließenden Destillation findet sich im Vorlauf noch wenig Ph_2BN_3 . Fast das gesamte Reaktionsgut geht bei $210\text{--}220^\circ/0.001$ mm als hellgelbes, leicht fluores-

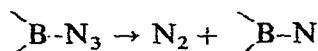
zierendes, glasig erstarrendes Öl über: Tetraphenyldiazadiboretan. Hexaphenylborazol findet sich bei dieser Versuchsführung weder im Destillat noch in der geringen Menge Rückstands.

Zersetzt man Ph_2BN_3 vollständig im Bombenrohr und verseift das gesamte feste Reaktionsgut mit methanolischer Kalilauge, so erhält man unter den Verseifungsprodukten Anilin gemäß der Gleichung



und zwar in $\sim 88\%$ der berechneten Menge. Ferner lassen sich 5–8% der möglichen Menge an NH_3 fassen, wenn man das Thermolysegut mit methanolischer Salzsäure verseift. Die Breite dieses Wertebereichs resultiert nicht aus einer Ungenauigkeit des Analyseverfahrens, sondern aus der mäßigen Reproduzierbarkeit der Thermolysevorgänge.

Das gefundene Ammoniak muß aus einer Atomgruppierung stammen, in der das betreffende N-Atom nur an B- oder H-Atome gebunden ist, da unter den gewählten Verseifungsbedingungen die dritte mögliche Bindungsorte, nämlich NC-Bindungen, nicht angegriffen wird und—wie sich in Sonderheit zeigen läßt—aus $(\text{PhBNPh})_2$ beim Verseifen kein NH_3 frei wird. Die Bildung derartiger Atomgruppierungen können wir nur verstehen, indem wir annehmen, daß im Zuge der thermischen Zersetzung gemäß



u.a. freies Nitren >B-N auftritt, das sich als energiereiche Zwischenstufe dadurch stabilisieren kann, daß es dem Reaktionsmedium H-Atome entreißt.

THERMISCHER ZERFALL VON DIORGANYLBORAZIDEN Ar_2BN_3 , ArPhBN_3 UND RPhBN_3

Beim mehrstündigen Erhitzen auf Temperaturen um 200° gehen die Diarylborazide Ar_2BN_3 und ArPhBN_3 unter Abgabe von Stickstoff in Gemische von Tetraaryldiazadiboretan und Hexaarylborazol über. Stets sind mehr als 80% des gesamten Thermolyseguts destillierbar und bestehen zum größten Teil aus Vierring-Verbindungen. Die in der Tabelle 2 wiedergegebenen analytischen Daten erhält man, wenn man den destillierten Anteil am Thermolysegut nicht in die Komponenten zerlegt, wobei insbesondere die Molekulargewichtsbestimmungen das Verhältnis von Vier- zu Sechsring widerspiegeln.

Zersetzt man anstelle der Diarylborazide deren Pyridinate, so erhält man als definierte Reaktionsprodukte Hexaarylborazole, die man aus den benzolischen Lösungen des weitgehend harzigen Thermolyseguts durch Zusatz von Cyclohexan zum Kristallisieren bringen kann. Nähere Angaben enthält die Tabelle 3.

Die Zersetzung der Alkylphenylborazide BuPhBN_3 und $(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{PhBN}_3$ verlief deutlich in 2 Stufen: Die Hälfte der erwarteten Menge an N_2 entstand bereits bei 200° nach kurzer Zeit, zur Abspaltung der zweiten Hälfte mußte wesentlich länger auf höhere Temperatur erhitzt werden. Bei der Verseifung der Thermolyseprodukte stellten wir fest, daß Anilin und n-Butylamin bzw. Cyclohexylamin jeweils im Verhältnis 1:1 entstanden waren. Da eine zufällig gleich große Wanderungstendenz der Phenylgruppe einerseits und des jeweiligen aliphatischen Bor-Liganden andererseits

unwahrscheinlich ist, folgern wir, daß die Alkylphenylborazide beim Erhitzen disproportionieren und zwar, bevor sie zerfallen:



Das im Azidgemisch jeweils enthaltene, instabilere Ph_2BN_3 spaltet schon bei 200°N_2 ab, das stabilere R_2BN_3 jedoch—in Übereinstimmung mit den beim Zerfall von Bu_2BN_3 angestellten Beobachtungen—erst bei höheren Temperaturen. Zwangsläufig ergibt sich so auch ein 1:1-Amin-Verhältnis bei der Verseifung.

Dagegen fällt das Methylphenylborazid MePhBN_3 beim Erhitzen nicht der Disproportionierung anheim, da weder die N_2 -Abspaltung in 2 Stufen verläuft noch die beiden Aminkomponenten beim Verseifen des Thermolyseprodukts im Verhältnis 1:1 anfallen; mit den gleichen Argumenten läßt sich übrigens auch zeigen, daß die Arylphenylborazide ArPhBN_3 beim Erhitzen nicht disproportionieren, was noch dadurch ganz besonders erhärtet wird, daß der Zerfall von ArPhBN_3 nach 1. Ordnung verläuft wie es bei Vorliegen eines Gemisches der disproportionierten Komponenten nicht der Fall sein dürfte. (Näheres über die Wanderungstendenzen der Borliganden und über kinetische Messungen enthält die nachfolgende Arbeit.)

Wegen seiner Explosivität muß MePhBN_3 bei 140° zersetzt werden, so daß um 97% der erwarteten Menge an N_2 zu erhalten, 62 Stunden erhitzt werden muß. Das Thermolyseprodukt enthält vorwiegend Borazol, in geringer Menge aber auch Vierringanteile, erkennbar an der charakteristischen Violettfärbung bei Zutritt feuchter Luft. Das Auftreten von Tetraaryldiazadiboretanen $(\text{ArBNAr})_2$ bei der thermischen Zersetzung von Diarylboraziden Ar_2BN_3 ist ungewöhnlich, stellen doch die Diazadiboretane eine dem Cyclobutadien verwandte Klasse von Verbindungen dar, deren erste Vertreter erst in jüngerer Zeit beschrieben worden sind^{2,7-10}.

Um die Zusammensetzung und die Molekülgröße zu sichern, haben wir den Grundkörper der Tetraaryldiazadiboretane, die Phenyl-Verbindung, wiederholt erfolgreich analysiert und der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in mehreren Lösungsmitteln unterzogen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Phenyl-Verbindung finden sich im typischen Feldbereich 2 gleich intensive, für Phenylreste charakteristische Signalgruppen, die sich allerdings teilweise überdecken; die Signalgruppe bei der höheren Feldstärke entspricht dabei der B-Phenylgruppe, die andere der N-Phenylgruppe. Im $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum* läßt sich ein Singulett bei -10 ppm [gegen $\text{B}(\text{OMe})_3$] beobachten, wie es für die Verbindung zu erwarten ist.

Was die Struktur der Tetraaryldiazadiboretane anbetrifft, so vermuten wir aus theoretischen Gründen, deren Diskussion hier zu weit führen würde, daß der BN-Vierring planar ist, daß die π -Bindungen zwischen den doppelt besetzten, "freien" N-Funktionen und den leeren B-Funktionen schwach sind und daß die Ring-Ligand-Bindungen etwas aus der Ringebene herausragen.

Die Oxydation der Tetraaryldiazadiboretane mit Sauerstoff

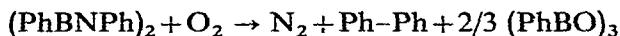
Bei der Solvolyse der Tetraaryldiazadiboretane unter Luftzutritt, sei es mit Methanol oder mit heißer Natronlauge, oder beim bloßen Stehenlassen der unge-

* Herrn Dr. K. NIEDENZU, US-Army Research Office in Durham, danken wir sehr für die Aufnahme des Spektrums.

lösten oder in unpolaren Mitteln gelösten Substanzen an der Luft macht sich alsbald eine violette Farbe bemerkbar, die jedoch ausbleibt, wenn die Solvolyse unter Ausschluß von O_2 vorgenommen wird. Bei längerem Stehenlassen, schneller beim Kochen derartiger violetter Lösungen verschwindet die Farbe wieder. Extraktions- und Destillationsversuche erlauben es nicht, eine definierte Verbindung zu isolieren, die für die violette Farbe verantwortlich ist.

Diese bei vereinigttem Einwirken von O_2 und protonenaktiven Mitteln beobachtbare Farbreaktion ist das augenfälligste Anzeichen für eine extreme Empfindlichkeit der Tetraaryldiazadiboretane gegen O_2 . Weitere Anzeichen sind etwa das Ausfallen farbloser Kristalle aus Lösungen der Substanzen in gesättigten Kohlenwasserstoffen oder auch das Verschwinden der hellgelben Farbe der glasigen ungelösten Substanzen und deren Auskristallisieren, wenn sie unter Zutritt von O_2 und Ausschluß von Wasser stehen gelassen werden. Weniger empfindlich gegen O_2 ist lediglich die *o*-Tolyl-Verbindung (*o*-TolBN-*o*-Tol)₂, die erst nach längerer Einwirkung von O_2 oxydativ zerstört wird. Offenbar schirmen die *o*-CH₃-Gruppen das BN-Ringgerüst vor dem Angriff von O_2 ab.

Unterzieht man die Phenyl-Verbindung (PhBNPh)₂ der gezielten, solvolysefreien Oxydation mit O_2 , so findet man als Produkt Triphenylboroxol (PhBO)₃ und Biphenyl Ph-Ph. Die naheliegende Vermutung, daß das Boroxol hydrolytisch entstanden sei, wird gegenstandslos, indem man strengsten Ausschluß von H₂O beobachtet. Das Schicksal der Ring-N-Atome kann durch Ausschluß aller anderen Möglichkeiten verfolgt werden: Da sich keine nitrosen Gase und PhN-Verbindungen wie Azobenzol, Azoxybenzol, Nitrosobenzol oder Nitrobenzol bilden, muß elementarer Stickstoff entstehen, der sich im O_2 -Strom nicht bequem direkt nachweisen läßt. Die Reaktionsgleichung lautet mithin:



Bei nicht vollständiger Oxydation lassen sich instabile N-haltige, ölige, destillierbare Zwischenstufen des oxydativen Abbaus fassen, die bei weiterer Einwirkung von O_2 in Ph-Ph und (PhBO)₃ übergehen. Die oben erwähnten, aus Lösungen von (PhBNPh)₂ in gesättigten Kohlenwasserstoffen bei Zutritt von O_2 ausfallenden Kristalle lassen sich als (PhBO)₃ identifizieren.

Neuere Versuche, Metallkomplexe von (PhBNPh)₂ herzustellen, haben u.a. ergeben, daß Biphenyl als Oxydationsprodukt auch erhalten wird, wenn man nicht O_2 , sondern gewisse Fe(III)- oder Pd(II)-Verbindungen als Oxydationsmittel benutzt. Diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Die mangelnde Resistenz des aryl-substituierten BN-Vierringsystems gegen Solvolyse und Oxydation zeigt, daß dieses Gerüst nicht durch besondere elektronische Verhältnisse, etwa "aromatischen Ringstrom", stabilisiert wird, ganz im Gegensatz zu gewissen BN-haltigen Carbocyclen, wie sie Dewar synthetisiert hat. Wie das Beispiel der recht beständigen *o*-Tol-Verbindung lehrt, scheinen sterische Effekte einen stabilisierenden Einfluß auszuüben. In diesem Sinne leuchtet auch die Resistenz der von Casanova *et al.*¹⁰ auf anderem Wege erhaltenen Verbindung *N*-Diphenyl-*B*-bis(triäthylmethyl)-1,3,2,4-diazadiboretan ein, da die sperrigen Triäthylmethyl-Gruppen eine starke Abschirmung gegen den Angriff von O_2 und H₂O gewähren; die Annahme, daß die Resistenz dieser Verbindung von einer starken Delokalisierung der π -Elektronen im Ringgerüst herrühre, teilen wir nicht.

EXPERIMENTELLES

Zerfall von Bu₂BN₃

Beim 6-stündigen Erhitzen von 9.83 mMol Bu₂BN₃ im Einschlußrohr ohne Lösungsmittel und unter Ausschluß von Luft auf 230° wurden 9.6 mMol N₂ erhalten, die mit der Töpferpumpe bestimmt wurden, während sich beim 12-stündigen Erhitzen von 20,3 mMol Bu₂BN₃ auf 240° 20.4 mMol N₂ bildeten. In einer Falle, die zwischen das geöffnete Bombenrohr und die Pumpe der Vakuumapparatur geschaltet war, wurde ein Gas ausgefrenen, das nach der Behandlung mit Brom in CH₂Cl₂ und nach der üblichen Aufarbeitung in 1,2-Dibrombutan übergeführt werden konnte; dieses wurde durch Vergleich seines IR-Spektrums mit dem einer unabhängig synthetisierten Probe identifiziert. Als flüssige Reaktionsprodukte entstand ein Gemisch von Butylborazolen Bu_xH_{6-x}B₃N₃, die durch Destillation im Hochvakuum nicht in die reinen Komponenten aufgetrennt werden konnten. Die in Tabelle 1 wiedergegebenen, mikroanalytisch ermittelten N-, C- und H-Werte und die Molekulargewichtsmessungen (kryoskopisch in Benzol) zeigen, daß es sich im wesentlichen um Pentabutylborazol (Zersetzung bei 230°) bzw. Tetrabutylborazol (Zersetzung bei 240°) handelte. Beim Verseifen der Borazole mit KOH wurde u.a. n-Butylamin frei, das gaschromatographisch identifiziert wurde. Im IR-Spektrum des Borazol-Gemisches wurde eine starke BN-Valenzschwingung bei 1410 cm⁻¹ gefunden.

TABELLE 1

PRODUKTE DER ZERSETZUNG VON Bu₂BN₃

	C (%)	H (%)	N (%)	Mol. gew.
Gef. bei 230°:	67.59	12.68	11.96	392
Gef. bei 240°:	63.74	12.60	13.66	333
Ber. für Bu ₅ B ₃ N ₃ :	69.25	12.97	10.08	416.43
Ber. für Bu ₄ HB ₃ N ₃ :	66.66	12.78	11.66	360.43
Ber. für Bu ₄ H ₂ B ₃ N ₃ :	63.02	12.56	13.78	304.95

Zerfall von Ph₂BN₃

Der Zerfall von Ph₂BN₃ im Bombenrohr wurde schon beschrieben². Zur Destillation der Thermolyseprodukte wurde der Bombenrohrinhalt unter Spülen mit reinem, O₂-freiem Stickstoff in Benzol gelöst, das vorher mit Stickstoff gesättigt worden war. Die Lösung wurde in eine Destillierblase gegeben, die bis zum absteigenden Ast erhitzt werden konnte. Zur Identifizierung von (PhBNPh)₃ im Destillat wurde dieses mit O₂-freiem Petroläther behandelt, von den ausfallenden Kristallen wurde unter N₂ filtriert, die Kristalle wurden getrocknet und der Schmelzpunkts-, bzw. Mischschmelzpunktsprobe mit einer authentischen Probe⁶ unterzogen.

Zur Darstellung von reinem (PhBNPh)₂ wurde Ph₂BN₃ in einer Destillationsblase erhitzt, deren absteigender Ast durch Drehen der Blase zunächst als Rückflußkühler fungierte. Das Abpumpen des während des Kochens von Ph₂BN₃ am Rückfluß entstandenen Stickstoffs besorgten 2 hintereinander geschaltete 3-stufige Quecksilberdiffusionspumpen. Wenn zu Beginn der Zersetzung die Temperatur wesentlich über 110° anstieg, fand gelegentlich eine schlagartige Zersetzung des Azids statt. Nach beendeter Zersetzung wurde (PhBNPh)₂ in einen Schlenk Kolben

destilliert. Bei der mikroanalytischen N-Bestimmung nach Dumas traten insofern Schwierigkeiten auf, als bei der Überführung des Wägeschiffchens in das Verbrennungsrohr der Zutritt von O₂ vermieden werden mußte; da beim Einwirken von O₂ auf (PhBNPh)₂ elementares N₂ entsteht, waren die N-Gehalte schon bei kurzer Berührung der Analysesubstanz mit Luft wesentlich zu klein. Dagegen brauchte bei der CH-Bestimmung der Ausschluß von O₂ weniger peinlich beachtet zu werden, da sich der CH-Wert wenig änderte, wenn in der Analysesubstanz N gegen O ausgetauscht wurde. Sowohl die Bestimmung von C, H und N als auch die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol oder Cyclohexan wurde wiederholt durchgeführt und lieferte, wenn O₂ jeweils ferngehalten wurde, eine Serie ausgezeichneter Werte.

Nach einem typischen Zersetzungsversuch von Ph₂BN₃ im Bombenrohr, bei dem die berechnete Menge an N₂ entstanden war, wurde der Bombenrohrinhalt unter Ausschluß von O₂ mit methanolischer Kalilauge behandelt, das dabei gebildete Anilin wurde zusammen mit dem Lösungsmittel abdestilliert, in einen Meßkolben überführt und die Menge an Anilin wurde gaschromatographisch bestimmt unter Benutzung eines isothermen Fraktometers von Perkin-Elmer mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor V116H und mit einer Apiezonssäule, Typ AM, Helium als Trägergas; die Höhe der als das Produkt aus Höhe und Halbwertsbreite ermittelten Peaks ergaben, mit den Peaks der Eichkurve verglichen, daß sich 88% der möglichen Menge an PhNH₂ gebildet hatten.

Bei anderen typischen Zersetzungsversuchen wurde der Bombenrohrinhalt mit methanolischer Salzsäure verseift und das Solvolysat in einen Kolben mit Rückflußkühler, auf den eine Destillationsbrücke mit Tropftrichter aufgesetzt war, befördert. Durch Zutropfen von konz. KOH wurde NH₃ entwickelt und im sanften N₂-Strom in vorgelegte Salzsäure getrieben. Nach Beendigung der NH₃-Entwicklung wurde zurücktitriert. In Testversuchen wurde gezeigt, daß NH₃ auf diesem Wege hinreichend genau bestimmt werden konnte und daß insbesondere kein PhNH₂ den Rückflußkühler passierte. Eine Variation der Zersetzungsbedingungen bezüglich der Temperatur und des Lösungsmittels (C₆H₁₂, CCl₄, kein Lösungsmittel) ergab NH₃-Werte von gleicher Breite, wie sie auch bei Zersetzungen unter gleichen Bedingungen erhalten wurde, nämlich 5–8%, hatte also auf die NH₃-Werte keinen wesentlichen Einfluß. Bei der Verseifung von reinem (PhBNPh)₂ wurde kein NH₃ beobachtet.

Zerfall von Ar₂BN₃, ArPhBN₃ und RPhBN₃

Die Azide wurden im Bombenrohr zersetzt, der entstandene Stickstoff mit der Töplerpumpe bestimmt und das gesamte Thermolysegut destilliert. Das Destillat wurde ohne weitere Reinigung der mikroanalytischen Bestimmung von N, C und H und der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol unterzogen, jeweils unter peinlichem Ausschluß von O₂. Die Natur der Bor-Liganden, die Mengen an eingesetztem Azid, die Thermolysebedingungen, die Menge an entwickeltem Stickstoff, der Temperaturbereich, bei dem im Vakuum von 0,1 mm ein Destillat erhalten wurde, die gefundenen und die für Diazadiboretane berechneten Analysen- und Molekulargewichtswerte sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Produkte der Zersetzung von BuPhBN₃ und (C₆H₁₁)PhBN₃ wurden nicht analysiert, sondern verseift, die dabei entstandenen Amine wurden isoliert

TABELLE 2
DIE ZERSETZUNG VON DIORGANYLBORAZIDEN

	Azid		Thermolyse		N ₂ (%)	Sdpt (°C)	N (%)		C (%)		H (%)		Mol. Gew.	
	(g)	(mMol)	(h)	(°C)			Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
<i>Ar in Ar₂BN₃</i>														
<i>o</i> -Tol	1.90	8.10	3	200	96	260-70	6.82	6.77	80.11	81.23	6.83	6.78	413	414
<i>p</i> -Tol	0.90	3.83	5	190	97	260-70	6.83	6.77	80.82	81.23	7.00	6.78	425	414
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	2.90	10.5	3	205	98	265-75	5.99	5.65	58.37	58.13	3.32	3.25	471	496
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	1.35	5.05	2	220	100	270-75	4.00	5.86	73.22	70.35	6.61	5.87	419	478
<i>Ar in ArPhBN₃</i>														
<i>o</i> -Tol	0.72	3.25	3	200	96	240-50	7.61	7.26	78.70	80.87	6.38	6.27	430	386
<i>p</i> -Tol	2.20	9.95	2	210	98	240-50	7.20	7.26	82.71	80.87	6.79	6.27	417	386
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	1.60	6.65	2	220	92	260-70	5.24	6.56	63.91	67.51	4.28	4.25	412	427
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	1.05	3.82	2	210	103	200-10	5.82	5.67					505	494
α -C ₁₀ H ₇	0.80	3.10	3	215	100	260-70	5.27	6.11					593	458
<i>R in RPhBN₃</i>														
Me	0.95	6.55	62	140	97	140-43	11.54	11.97	70.49	71.88	6.94	6.89	352	234
Bu	1.50	8.01	2	200	63									
Bu	1.30	6.95	6	220	97									
C ₆ H ₁₁	1.35	6.34	5	200	55									
C ₆ H ₁₁	1.00	4.70	63	240	100									

TABELLE 3

DIE ZERSETZUNG VON DIARYLBORAZID-PYRIDINATEN

Formel	Einges. Azid		Thermolyse		N ₂ (%)	Ausbeute an Borazol (%)	Schmp. (°C)	N (%)		C (%)		H (%)	
	(g)	(mMol)	(h)	(°C)				Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
<i>p</i> -Tol ₂ BN ₃	4.05	12.9	2	200	106	31	363-66	6.50	6.77	80.69	81.23	6.71	6.78
(<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₂ BN ₃	4.1	11.5	2	200	101	33	353-56	5.90	5.65	57.82	58.13	3.33	3.25
(<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₂ BN ₃	4.0	11.5	2	200	91	4	368-70	6.10	5.86	69.25	70.35	5.70	5.87
<i>p</i> -TolPhBN ₃	3.2	10.7	4	210	96	7	320-25	7.72	7.26	81.27	80.87	5.98	6.27

und gaschromatographisch getrennt; dabei wurde analog verfahren, wie es vorstehend für die gaschromatographische Bestimmung von PhNH_2 geschildert wurde. Die Amine BuNH_2 bzw. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ und PhNH_2 bildeten sich jeweils im Verhältnis 1:1.

Zerfall von $\text{Ar}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$

Die Verbindungen $\text{Ar}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ wurden im Bombenrohr unter eigenem Dampfdruck erhitzt. Das entwickelte N_2 wurde zur Umsatzkontrolle nach dem Töppler-Verfahren gemessen. Das bei der Thermolyse freigewordene Pyridin wurde abkondensiert und der teerartige Bombenrohrückstand in Benzol gelöst. Aus der benzolischen Lösung schieden sich helle Kristalle ab, die aus Benzol/Cyclohexan-Gemischen umgefällt wurden. Die luftbeständigen Hexaarylborazole entstanden nur in geringen Ausbeuten neben großen Mengen dunklen Harzes. Wegen der geringen Löslichkeit der Borazole führten wir eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung nicht durch; bei dem relativ gut löslichen Hexa-*p*-tolyl-borazol bestimmten wir das Molekulargewicht osmometrisch in CHCl_3 und erhielten den Wert 595, berechnet wurde 621. Umsätze, Thermolysebedingungen, Borazol-Ausbeuten und Borazol-Analysen sind in Tabelle 3 enthalten.

Oxydation von $(\text{PhBNPh})_2$

$(\text{PhBNPh})_2$ (13.9 mMol) wurde in trockenem Benzol gelöst. Durch die magnetisch gerührte Lösung wurde ein Strom von O_2 geleitet, der an $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ getrocknet worden war. An der Gasauslaß-Öffnung des Reaktionskolbens sicherte ein mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ gefülltes Rohr den Kolbeninhalt vor dem Zutritt von H_2O aus der Atmosphäre. Nach 5-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Durchleiten von O_2 beendet, das Benzol abgezogen und der Rückstand mit trockenem Petroläther wieder aufgenommen. Die zurückbleibenden farblosen Kristalle wurden unter H_2O -Ausschluß filtriert, aus Petroläther umgefällt und mittels Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe und Vergleich des IR-Spektrums mit dem der Vergleichsprobe als $(\text{PhBO})_3$ identifiziert.

Das Filtrat von $(\text{PhBO})_3$ wurde im Hochvakuum destilliert. Nach Abziehen des Lösungsmittels schieden sich schon knapp oberhalb Raumtemperatur in einer gekühlten Vorlage farblose Nadeln ab, die mittels Schmelzpunkts- und Mischschmelzpunktsprobe als Biphenyl Ph-Ph identifiziert wurden. Bei 130–140°/0.01 mm ging ein orangefarbenes Öl in einer Menge von etwa 3 g über, das neben Bor 5.02% N, 81.4% C und 6.39% H enthielt. Auch unter O_2 -Ausschluß war das Öl nicht lagerbeständig, sondern ging in Ph-Ph und $(\text{PhBO})_3$ über. Nach dem Öl sublimierten bei 180–230° noch Kristalle über, bei denen es sich um jene Menge an $(\text{PhBO})_3$ handelte, die sich beim Aufnehmen des Oxydationsprodukts in Petroläther in diesem gelöst hatte.

Es hatten sich aus der >NPh -Gruppierung von $(\text{PhBNPh})_2$ offenbar Ph-Ph und N_2 gebildet, wobei N_2 wegen der Schwierigkeiten seiner Abtrennung von großen Mengen an O_2 nicht direkt nachgewiesen wurde. Um die hypothetisch mögliche Bildung nitroser Gase aus der >NPh -Gruppierung auszuschließen, war zum Lösen dieser Gase hinter den zum Oxydationsversuch verwendeten Reaktionskolben eine Gaswaschflasche mit absolutem Alkohol, gekühlt auf -20° , geschaltet worden. Im Alkohol konnte bei der Aufarbeitung jedoch keine N-haltige Komponenten nachgewiesen werden, so daß die Bildung nitroser Gase ausgeschlossen werden kann.

Auch die Verbindungen $\text{PhN}=\text{NPh}$, $\text{PhN}=\text{N}(\text{O})\text{Ph}$, PhNO und PhNO_2 fanden wir nicht.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der thermischen Zersetzung von Di-n-butylborazid entsteht neben N_2 und Buten ein Borazol der Zusammensetzung $\text{Bu}_x\text{H}_{6-x}\text{B}_3\text{N}_3$, bei dem x umso kleiner ist, je höher die Zersetzungstemperatur gewählt wird. Diarylborazide Ar_2BN_3 liefern bei der Thermolyse als Hauptprodukt Tetraaryl-1,3,2,4-diazadiboretane $(\text{ArBNAr})_2$, und zu ähnlichen Produkten führt der Zerfall von Arylphenylboraziden ArPhBN_3 ; daneben treten in geringer Menge Hexaarylborazole als Zerfallsprodukte auf. Alkylphenylborazide RPhBN_3 disproportionieren in R_2BN_3 und Ph_2BN_3 , bevor sie zerfallen; eine Ausnahme bildet das explosive Methylphenylborazid MePhBN_3 , das beim Erhitzen nicht disproportioniert sondern im wesentlichen in ein entsprechendes Borazol übergeht. Die Tetraaryldiazadiboretane sind außerordentlich empfindlich gegen Oxydation. Bei der Behandlung von $(\text{PhBNPh})_2$ mit O_2 erhält man N_2 , Biphenyl Ph-Ph und Triphenylboroxol $(\text{PhBO})_3$. Die von der Wanderung eines organischen Rests vom B- an das α -N-Atom begleitete thermische Zersetzung der Diorganylborazide ist der Curtiusschen Umlagerung von Carbonsäureaziden verwandt.

SUMMARY

The thermal decomposition of di-n-butylboron azide Bu_2BN_3 gives N_2 , butene, and a borazene $\text{Bu}_x\text{H}_{6-x}\text{B}_3\text{N}_3$, where x decreases with increasing decomposition temperature. Tetraaryl-1,3,2,4-diazadiboretanes are formed as the main products when diarylboron azides are heated, and arylphenylboron azides can be decomposed to similar products; hexaarylborazenes are found as by-products. Alkylphenylboron azides disproportionate into R_2BN_3 and Ph_2BN_3 on heating, with the exception of methylphenylboron azide MePhBN_3 which gives a methylphenylborazene. The tetraaryldiazadiboretanes are extremely sensitive towards oxydation. N_2 , biphenyl Ph-Ph, and triphenylboroxene are recovered from the reaction of $(\text{PhBNPh})_2$ with oxygen. The formation of diazadiboretanes and borazenes by the thermal decomposition of diorganylboron azides involves the migration of an organic group from the boron to the α -nitrogen in a Curtius-type rearrangement.

LITERATUR

- 1 P. I. PAETZOLD, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 326 (1963) 47.
- 2 P. I. PAETZOLD, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 326 (1963) 53.
- 3 P. I. PAETZOLD UND H.-J. HANSEN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 345 (1966) 79.
- 4 P. I. PAETZOLD, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 326 (1963) 58.
- 5 R. KÖSTER, *Ann. Chem.*, 618 (1958) 31.
- 6 S. J. GROSZOS UND S. F. STAFIEJ, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1359.
- 7 M. F. LAPPERT UND M. K. MAJUMDAR, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 88.
- 8 P. GEYMEYER, E. G. ROCHOW UND U. WANNAGAT, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 499.
- 9 C. R. RUSS UND A. G. MCDIARMID, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 500.
- 10 J. CASANOVA JR., H. R. KIEFER, D. KUWADA UND A. H. BOULTON, *Tetrahedron Letters*, (1965) 703.
- 11 M. J. S. DEWAR, *Advan. Chem. Ser.*, 42 (1964) 227.