

Eine einfache Darstellung von Borsäure-trisamiden aus Bortrifluorid-ätherat

VON A. DORNOW UND H. H. GEHRT

Inhaltsübersicht

Trisamide der Borsäure des Typus $B(NR_1R_2)_3$ lassen sich in einfacher Weise aus dem leicht zu handhabenden Bortrifluorid-ätherat darstellen, wenn man ein Gemisch aus 3 Molen eines primären oder sekundären Amins und 1 Mol Bortrifluorid-ätherat mit einer beliebigen GRIGNARD-Verbindung umsetzt oder ein geeignetes Metallamid auf Bortrifluorid-ätherat einwirken läßt. Als Lösungsmittel sind Benzolkohlenwasserstoffe und Tetrahydrofuran geeignet.

Im Anschluß an Untersuchungen über das Verhalten der Additionsverbindungen aus Carbonsäureamiden und Borfluorid gegenüber Reduktionsmitteln und GRIGNARD-Reagenz fanden wir in der bisher noch nicht beschriebenen Reaktion von GRIGNARD-Verbindungen mit den Addukten aus primären oder sekundären Aminen und Bortrifluorid eine Synthese der Trisamide der Borsäure¹⁾ des Typs $B(NR_1R_2)_3$ ²⁾.

Während eine große Zahl von Bor-Verbindungen der Zusammensetzung $B(R)_3$ und $B(OR)_3$ sowie auch einige Verbindungen $B(SR)_3$ bekannt geworden sind, finden sich erst wenige Vertreter der Verbindungsklasse $B(NR_1R_2)_3$ beschrieben, so $B(N(CH_3)_2)_3$ ³⁾, $B(NH-C_6H_5)_3$ ⁴⁾, $B(NH-C_6H_4-CH_3)_3$ ⁵⁾ und $B(NH-C_6H_4-OCH_3)_3$ ⁶⁾, wobei stets Bortrichlorid als Ausgangsmaterial diente.

Lediglich in einer Arbeit von KRAUS und BROWN⁷⁾ wird die Umsetzung von in flüssigem Äthylamin gelöstem $BF_3 \cdot NH_2-C_2H_5$ mit Lithium-Metall erwähnt, wobei Lithiumfluorid, Wasserstoff und die leicht flüchtige, nicht näher untersuchte Verbindung

¹⁾ Vorläufige Mitteilung A. DORNOW u. H. H. GEHRT, *Angew. Chem.* **68**, 619 (1956).

²⁾ In der angelsächsischen Literatur werden diese Stoffe als Trisamino-bor und Trisamino-borin erwähnt. Der Name Bor-amid ist für die seit langem bekannte Verbindung $B(NH_2)_3$ gebräuchlich. A. JOANNIS, *C. R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **135**, 1106 (1902).

³⁾ E. WIBERG u. K. SCHUSTER, *Z. anorg. allg. Chem.* **213**, 77 (1933).

⁴⁾ R. G. JONES u. C. R. KINNEY, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 1378 (1939).

⁵⁾ C. R. KINNEY u. M. J. KOLBEZEN, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 1585 (1942).

⁶⁾ C. R. KINNEY u. C. L. MAHONEY, *J. org. Chem.* **8**, 526 (1943).

⁷⁾ CH. A. KRAUS u. E. H. BROWN, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 4414 (1930).

$B(NH-C_2H_5)_3$ erhalten wurde. Für den Ablauf der Reaktion wird angegeben, daß die Borfluorid-Additionsverbindung in flüssigem Äthylamin eine Ammonolyse erleidet und daß das dabei gebildete Äthylammoniumfluorid mit Lithium zu Lithiumfluorid und Wasserstoff reagiert. Ein gleiches Verhalten der Borfluorid-Dialkyl- und Monoalkylamine vorausgesetzt, steht diese Deutung im Gegensatz zu genauen Untersuchungen, wonach die Additionsverbindungen aus Borfluorid und Dialkylamin weder bei Zimmertemperatur noch bei 200–300° C mit überschüssigem Dialkylamin reagieren. Während Bortrichlorid und Bortribromid mit überschüssigem Amin unter Substitution zu reagieren vermögen, bildet das Borfluorid nur Additionsverbindungen⁸⁾. Von diesen wurde eine große Zahl dargestellt⁹⁾.

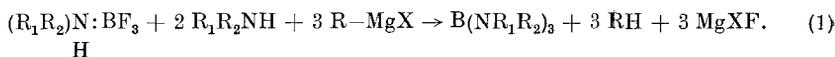
Das Bortrifluorid-dimethylätherat ist teilweise in die Komponenten dissoziiert¹⁰⁾ und setzt sich mit GRIGNARD-Reagenzien zu den entsprechenden Bor-trialkyl- bzw. triarylverbindungen um. Fügt man Bortrifluorid-dimethylätherat zu der Lösung eines Amins, so bildet sich unter Entweichen des Äthers die Borfluorid-Amin-Verbindung, deren Dissoziationsgrad kleiner ist als der des Ätherates und von der Basizität und sterischen Anordnung des Amins abhängt¹¹⁾.

Das Addukt mit dem tertiären Amin $(CH_3)_3N:BF_3$ konnten wir nach einstündigem Erhitzen mit Äthylmagnesiumbromid in Lösungsmitteln zum größten Teil unverändert zurückgewinnen.

In einer Komplexverbindung des Borfluorids mit einem sekundären Amin ist infolge der starken Polarisierung der B–N-Bindung $R_1R_2N:BF_3$ $\begin{matrix} (+) & (-) \\ & H \end{matrix}$

das am Stickstoffatom befindliche Wasserstoffatom gelockert, wie es in entsprechender Weise auch bei den Verbindungen $H_3N:BF_3$ ¹²⁾, $BF_3 \cdot CH_3OH$ ¹³⁾, $BF_3 \cdot H_2O$ ¹³⁾ und $BF_3 \cdot 2 H_2O$ ¹⁴⁾ festgestellt wurde. Die Komplexverbindung mit dem sekundären Amin reagiert daher sehr viel lebhafter mit Äthylmagnesiumbromid unter Äthanentwicklung als das freie Amin.

Nimmt man die Umsetzung in Gegenwart von 2 Mol freiem Amin vor, so entstehen in guten Ausbeuten die Trisamide nach der Gleichung (1):



⁸⁾ Vgl. J. GOUBEAU, Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946, Bd. 23, Teil 1, S. 220.

⁹⁾ N. N. GREENWOOD u. R. L. MARTIN, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 8, 2 (1954).

¹⁰⁾ H. C. BROWN u. R. M. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. 64, 2527 (1942).

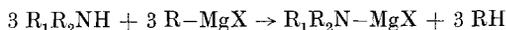
¹¹⁾ A. B. BURG u. A. A. GREEN, J. Amer. chem. Soc. 65, 1838 (1943); P. A. VAN DER MEULEN u. H. A. HELLER, J. Amer. chem. Soc. 54, 4404 (1932).

¹²⁾ J. GOUBEAU, Naturforsch. Med. Dtschl. 1939–1946, Bd. 23, Teil 1, S. 217.

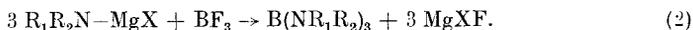
¹³⁾ H. MEERWEIN u. W. PANNWITZ, J. prakt. Chem. 141, 123 (1934); Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 411 (1933).

¹⁴⁾ L. J. KLINKENBERG u. J. A. A. KETELAR, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 54, 959 (1935); N. N. GREENWOOD u. R. L. MARTIN, J. chem. Soc. [London] 1951, 1915.

Formal läßt sich Gl. (1) zerlegen in:



und



Gemäß (2) führt auch die Umsetzung einer Metallamidverbindung, welche ein substituiertes Alkalimetallamid oder ein Magnesiumamid-halogenid sein kann, mit Bortrifluorid oder dem bequemer zu handhabenden Borfluorid-ätherat zu den Trisamiden. Nach diesem Weg lassen sich insbesondere bei der Verwendung schwächer basischer Amine gute Ausbeuten erzielen.

Nach beiden Wegen konnten Trisamide erhalten werden aus sekundären aliphatischen Aminen, primären und sekundären aromatischen Aminen, Heterocyclen der Carbazolreihe und von Pyrrolidin.

Der stufenweise Reaktionsverlauf der Substitution der Fluoratome im Bortrifluorid konnte noch nicht in Einzelheiten aufgeklärt werden. Bei Versuchen, Verbindungen der Zusammensetzung $R_1R_2N-BF_2$ und $(R_1R_2N)_2BF$ zu erhalten, erwiesen sich die erhaltenen Reaktionsprodukte als sehr empfindlich und veränderten sich bei den Versuchen zur Reindarstellung. Auch scheint bevorzugt die Bildung der tri-substituierten Produkte stattzufinden. Es sei bemerkt, daß alle Umsetzungen in üblichen Laborgeräten (Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter) durchgeführt wurden.

Aus den Klassen der Amino-borfluoride und der Bis-amino-borfluoride finden sich in der Literatur nur die Verbindungen $(CH_3)_2N-BF_2^{15)}$ und $((CH_3)_2N)_2BF^{16)}$ mit zum Teil voneinander abweichenden Angaben als sehr zersetzliche Verbindungen beschrieben, die in komplizierteren Apparaturen erhalten wurden.

Wir konnten in noch unreinem Zustand lediglich das Bispyrrolidino-bormonofluorid isolieren.

Borsäureester, die infolge der stärkeren innermolekularen Valenzbetätigung der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome nur noch geringe oder keine Neigung mehr zur Bildung von Additionsverbindungen mit Aminen besitzen¹⁷⁾, lassen sich nicht entsprechend der Gl. (2) zu Borsäure-trisamiden umsetzen.

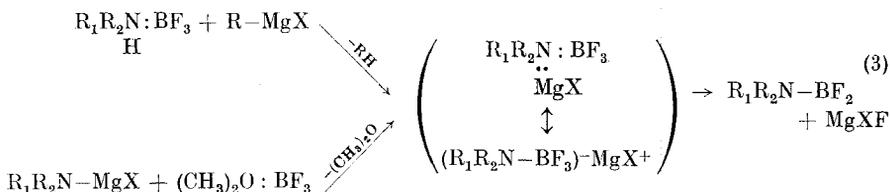
Bei längerem Erhitzen von Borsäure-tri-n-butylester mit dem sehr reaktionsfähigen Kaliummethylanilid, für das sich Tetrahydrofuran als geeignetes Lösungsmittel erwies, konnten nur die Ausgangsstoffe unverändert zurückerhalten werden.

¹⁵⁾ J. F. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1219 (1951).

¹⁶⁾ A. B. BURG u. J. BANUS, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3903 (1953).

¹⁷⁾ E. WIBERG, A. BOLZ u. P. BUCHEIT, Z. anorg. Chem. **256**, 285 (1948).

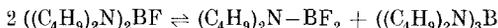
Vermutlich entsteht sowohl bei der Reaktion nach Gl. (1) als auch nach Gl. (2) als Zwischenprodukt eine Additionsverbindung des Borfluorids mit einem Magnesiumamidhalogenid, die auch als Fluoroborat formuliert werden kann. Diese ist nicht faßbar, sondern spaltet rasch $MgXF$ ab:



Ein entsprechender Zerfall wurde beim Quecksilber-methoxyfluoroborat beobachtet¹⁸⁾.

Die weitere Umsetzung eines nach Gl. (3) entstandenen Aminobordifluorids könnte je nach der Durchführung der Umsetzung nach Gl. (1) oder (2) in verschiedener Weise erfolgen, wobei Basizität und sterische Anordnung desamins von Einfluß sein dürften. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Bildung der Endprodukte über Disproportionierungen erfolgt, wie sie auch bei den Verbindungen $B(OH)F_2$ ¹⁹⁾, $B(OH)Cl_2$, $B(OH)_2Cl$ ²⁰⁾, $BRCl_2$ und BR_2Cl ²¹⁾ festgestellt wurden.

Wir hatten ein Reaktionsprodukt erhalten, das nach dem Siedepunkt als Bis-dibutylamino-bormonofluorid angesehen werden konnte, aber bei wiederholten Destillationen zur Reinigung stets erneut das Tris-dibutylamid und eine sich im Kühler abscheidende feste Substanz ergab, die aber wegen ihrer Empfindlichkeit nicht analysiert werden konnte. Es liegt nahe, eine Disproportionierung:



zu vermuten, wobei sich durch Dimerisierung des Dibutylamino-bordifluorids zu einem festen Produkt das Gleichgewicht zugunsten der Trisamidbildung verschoben hätte.

Soweit das qualitative Untersuchungen erkennen lassen, hydrolysieren die Borsäure-trisamide nicht so leicht wie die Borsäureester. Die auf Wasser schwimmenden Tropfen der flüssigen Trisamide aus sekundären aliphatischen Aminen sind erst nach einigen Tagen verschwunden. Rasch dagegen erfolgt die Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure. Bei der Alkoholyse entstehen Borsäureester. Durch räumlich

¹⁸⁾ L. A. O'LEARY u. H. H. WENZKE, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2177 (1933).

¹⁹⁾ H. MEERWEIN, J. prakt. Chem. **154**, 92 (1940).

²⁰⁾ E. WIBERG u. H. SMEDSRUD, Z. anorg. allg. Chem. **225**, 204 (1936).

²¹⁾ E. WIBERG u. W. RUSCHMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1583 (1937).

ausgedehnte Aminreste wird die Hydrolyse oder Alkoholyse der Borsäure-trisamide stark erschwert. Eine ähnliche sterische Behinderung der Hydrolyse wurde auch bei den Borsäureestern beobachtet²²⁾.

Während das Borsäure-tris-pyrrolidid von Wasser oder Alkohol rasch zerlegt wird, verläuft die Reaktion mit dem Borsäure-tris-diäthylamid wesentlich langsamer, indem hier — bei gleicher Kohlenstoffzahl — offensichtlich die frei bewegliche Kette eine Abschirmung des zentralen Boratoms bewirkt. Noch ausgeprägter sind die Unterschiede in der Reihe: Borsäure-tris-anilid — Borsäure-tris-(2,4,6-tribromanilid) — Borsäure-tris-methylanilid, von denen nur die erstgenannte Verbindung schnell Hydrolyse oder Alkoholyse erleidet. Durch die Besetzung aller Ortho-Stellen in Nachbarschaft zum Stickstoff mit räumlich ausgedehnten Bromatomen ist beim Borsäure-tris-(2,4,6-tribromanilid) der Angriff auf das Boratom sehr erschwert. Im Borsäure-tris-methylanilid ist das Boratom praktisch vollständig umhüllt. Die Verbindung ist außerordentlich beständig.

Ähnliches gilt für die Verbindungen des Bors mit Carbazol und hydrierten Carbazolen. Die Verhältnisse lassen sich gut an Kalottenmodellen veranschaulichen.

Auffallend unbeständig sind die Borsäure-trisamide aus α - und β -Naphthylamin.

Eine Reihe von Aminen mit größeren Resten, wie Diphenylamin, Dicyclohexylamin, Methyl- α -naphthylamin und Isopropylanilin ließen sich bei der unter gleichen Bedingungen wie bei anderen Aminen durchgeführten Reaktion nicht zu den entsprechenden Trisamiden umsetzen. Es bedarf noch der Untersuchung, ob dies allein auf sterische Gründe zurückzuführen ist.

Experimenteller Teil

Allgemeines zur Durchführung der Versuche. Es wurde eine einfache Apparatur, bestehend aus Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und DIMROTH-Kühler verwendet. Zur Fernhaltung von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff, der eine Dunkel-färbung der Lösungen der Amin-Metallverbindungen verursacht, wurden die Umsetzungen (und falls erforderlich die zur Reinigung der Reaktionsprodukte notwendigen Operationen) unter trockenem, sauerstofffreien Stickstoff durchgeführt.

Mittels eines auf den Rückflußkühler aufgesetzten Blasenzählers mit Dibutylphthalat als Sperrflüssigkeit konnte die Reaktion des Borfluorid-dimethylätherats am Entweichen des Dimethyläthers und die der GRIGNARD-Verbindung durch den entstehenden gasförmigen Kohlenwasserstoff beobachtet werden.

Die Trocknung der meist verwendeten Lösungsmittel, Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran, erfolgte durch längeres Erhitzen mit Kalium-Metall unter Rückfluß

²²⁾ P. D. GEORGE u. J. R. LADD, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1900 (1955); A. SCATTERGOOD, W. H. MILLER u. J. GAMMON jr., J. Amer. chem. Soc. **67**, 2150 (1945).

Der Gehalt der in üblicher Weise bereiteten ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumbromid wurde durch Zersetzen mit Wasser und Messen der entwickelten Gasmenge bestimmt.

Für die Umsetzung stärker basischer (aliphatischer) Amine erwies sich der Weg nach Gl. (1) vorteilhaft.

An verschiedenen Beispielen werden beide Möglichkeiten der Darstellung beschrieben.

Wie Borfluorid-dimethylätherat reagieren auch das Diäthylätherat und das Tetrahydrofuranat. Letzteres bildet sich quantitativ beim Hinzufügen von Borfluorid-ätherat zu trockenem Tetrahydrofuran. Es siedet bei $84^{\circ}\text{C}/10$ Torr und raucht im Gegensatz zu den vorgenannten Ätheraten nicht an der Luft.

I. Einwirkung von $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}-\text{BF}_3$ mit Äthylmagnesiumbromid. Zu der Lösung von 4,9 g (0,083 Mol) Trimethylamin in 50 ml Benzol wurde unter Eiskühlung die äquimolare Menge Bortrifluoridätherat in 25 ml Tetrahydrofuran hinzugefügt, wobei die Additionsverbindung als dicker Niederschlag ausfiel. Nach Zugabe der ätherischen Lösung von 0,083 Mol Äthylmagnesiumbromid wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten kristallisierten 6,8 g (65% d. Th.) der unveränderten Additionsverbindung in feinen Nadeln aus. Sie läßt sich gut aus Methanol und auch unzersetzt aus Wasser umkristallisieren. Schmp. $133/134^{\circ}\text{C}$ (138°C^{23}).

Bei der Aufarbeitung der Lösungsmittel konnte nur wenig Bortriäthyl nachgewiesen werden. Mit Hilfe der Farbreaktion von GILMANN und SCHULZE²⁴) konnte festgestellt werden, daß auch bei Zugabe von weniger GRIGNARD-Reagenz dieses stets im Überschuß im Reaktionsgemisch vorhanden war.

II. Borsäure-tris-dimethylamid. 80 ml einer benzolischen Lösung von 9 g (0,2 Mol) Dimethylamin wurden unter Eiskühlung und Rühren mit 7,6 g (0,066 Mol) Borfluorid-dimethylätherat versetzt, wobei unter erheblicher Erwärmung der Dimethyläther entwich. Bei dem anschließenden Eintropfen einer ätherischen Lösung von 0,2 Mol Äthylmagnesiumbromid entwickelte sich lebhaft Äthan, und bald fiel ein Niederschlag von Magnesiumsalzen aus. Das Reaktionsgemisch wurde noch 45 Minuten bei Zimmertemperatur gerührt, nach einigen Stunden die Lösung von den als zähe Masse abgesetzten Salzen abdekantiert, zunächst die Lösungsmittel über eine Füllkörperkolonne abdestilliert und die Reaktionsprodukte von den noch ausgefallenen Magnesiumsalzen durch Destillation abgetrennt.

Die Fraktionierung ergab neben niedriger siedenden Vorläufen 6,4 g des Borsäure-tris-dimethylamids vom Sdp. 147°C (147°C^3). Ausbeute 67%. Für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_3\text{B}$ ber.: C 50,38; H 12,69; N 29,36%; gef.: 50,56; 12,54; 29,57%.

Borsäure-tris-dimethylamid ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von aminartigem und gleichzeitig muffigem Geruch. Es brennt mit heller, grüner Flamme. Von Wasser wird es nur langsam angegriffen. Schneller zersetzt es sich beim Stehenlassen an der Luft, wobei nach einigen Tagen eine harzige Masse zurückbleibt. In aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie Äthern ist es leicht löslich.

III. Borsäure-tris-diäthylamid. Zur Darstellung gemäß Gl. (1) wurde, wie im Versuch II beschrieben, die Lösung von 8,6 g (0,118 Mol) Diäthylamin in 50 ml Benzol mit 4,5 g (0,039 Mol) Borfluorid-dimethylätherat und 0,118 Mol Äthylmagnesiumbromid

²³) J. R. BRIGHT u. W. C. FERNELIUS, J. Amer. chem. Soc. **65**, 735 (1943).

²⁴) H. GILMAN u. F. SCHULZE, J. Amer. chem. Soc. **47**, 2002 (1925).

in ätherischer Lösung umgesetzt. Die in gleicher Weise durchgeführte Aufarbeitung ergab 6,6 g Reaktionsprodukte, aus denen durch fraktionierte Destillation 5,5 g Borsäure-tris-diäthylamid vom Sdp.₁₁ 95° C erhalten wurden. Siedepunkt bei Normaldruck 220° C unzersetzt. Ausbeute 62%. Für C₁₂H₃₀N₃B ber.: C 63,50; H 13,32; N 18,50%; gef.: 63,74; 13,52; 18,76%. Die Verbindung gleicht in ihren Eigenschaften dem Trisdimethylamid.

Zur Darstellung gemäß (2) wurde in den gleichen Mengenverhältnissen wie im vorstehenden Versuch zuerst das Amin mit der GRIGNARD-Verbindung umgesetzt und dann das Borfluorid-dimethylätherat hinzugefügt, wobei erst gegen Ende des Eintropfens ein Niederschlag von Magnesiumsalz ausfiel. Die Aufarbeitung ergab 6,1 g Reaktionsprodukte, aus denen sich 5 g Borsäure-tris-diäthylamid gewinnen ließen. Ausbeute 56%.

IV. Borsäure-tris-dibutylamid. Wie im Versuch II beschrieben, wurde die Lösung von 11,6 g (0,09 Mol) Dibutylamin in 50 ml Benzol zunächst mit 3,42 g (0,03 Mol) Borfluorid-dimethylätherat und dann mit der ätherischen Lösung von 0,09 Mol Äthylmagnesiumbromid versetzt. Die Reaktionsprodukte wurden unter vermindertem Druck abdestilliert und ergaben bei der Fraktionierung 5,9 g Borsäure-tris-dibutylamid vom Sdp.₁₁ 198° C. Ausbeute 50%. Für C₂₄H₅₄N₃B ber.: C 72,88; H 13,74; N 10,62%; gef.: 73,00; 13,82; N 10,78%. Das Borsäure-tris-dibutylamid ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die bei +11° erstarrt und einen unangenehmen Geruch besitzt.

V. Borsäure-tris-N-methyl-stearylamin. Technisches N-Methyl-stearylamin der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, wurde durch Destillation gereinigt. Es siedet bei 218° C/18 Torr und schmilzt bei 41/45° C.

37,5 g (0,131 Mol) N-Methyl-stearylamin, in 60 ml Benzol gelöst, wurden mit der äquimolaren Menge einer ätherischen Äthylmagnesiumbromid-Lösung umgesetzt, anschließend 5 g (0,0436 Mol) Borfluorid-dimethylätherat hinzugefügt und das Reaktionsgemisch noch eine Stunde unter Rückfluß erwärmt. Nach 10 Stunden wurde die Lösung von den Magnesiumsalzen abdekantiert und eingeeengt, wobei das Reaktionsprodukt als weiche, wachsartige Paste erhalten wurde. Es ließ sich schlecht durch Absaugen mit Hilfe von Glasfritten oder Papierfiltern vom Lösungsmittel befreien. Die Reinigung gelang durch Umkristallisieren aus Tetrahydrofuran. Schmp. 155° C. Ausbeute zwischen 60 und 70%. Für C₅₇H₁₂₀N₃B ber.: C 79,63; H 14,10; N 4,89%; gef.: 79,58; 13,85; 7,74%.

Das Borsäure-tris-N-methyl-stearylamin ist löslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, unlöslich in Äther. In Methanol erwärmt, erleidet es Alkohololyse. Aus Tetrahydrofuran kristallisiert die Verbindung in feinen Nadeln, die sich beim Abfiltrieren zu silbrig glänzenden Blättchen verfilzen und sich fettig anfühlen.

VI. Borsäure-tris-methylanilid. Kalium-Metall wurde mit frisch destilliertem Methylanilin auf 170–180° C erwärmt. Die feine Verteilung des Metalls mittels eines Rührers beschleunigte die Umsetzung. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Amins blieb Kaliummethylanilid als gelbe Kristallmasse zurück, die sich bei Zutritt von Luftsauerstoff sofort dunkelbraun färbt. Das aus 5,48 g (0,14 g-Atom) Kalium erhaltene Methylanilid wurde in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst, zu der Lösung 6,6 g (0,047 Mol) Borfluorid-dimethylätherat zugetropft und das Reaktionsgemisch 30 Minuten unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen hatten sich 12,2 g Borsäure-tris-methylanilid kristallin abgeschieden. Es ließ sich aus Tetrahydrofuran oder Toluol umkristallisieren. Schmp. 210° C. Ausbeute 89%.

In entsprechender Weise wurde die Verbindung unter Verwendung des aus Methylanilin und Äthylmagnesiumbromid dargestellten Methylanilido-magnesiumbromids ge-

wonnen. Dabei wurden bei größeren Ansätzen (1,6 Mol Methylanilin) Ausbeuten bis 92% erzielt.

Da das Borsäure-tris-methylanilid auch von siedendem Wasser nicht merklich angegriffen wird, läßt sich das Reaktionsgemisch auch so aufarbeiten, daß nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel der Rückstand mit heißem Wasser zersetzt wird. Das abgeschiedene Trisamid wird nach einmaligem Umkristallisieren aus Toluol analysenrein erhalten. Für $C_{21}H_{24}N_3B$ ber.: C 76,66; H 7,35; N 12,76%; gef. 76,43; 7,61; 12,80%. Die Verbindung ist löslich in Anisol, Acetonitril und 1,2-Dichloräthan in der Wärme, sie ist unlöslich in Äther. Auch von siedendem Alkohol wird sie nicht zersetzt. Unter vermindertem Druck ist sie leicht sublimierbar.

An Stelle des Borfluorid-ätherates kann auch Bortribromid verwendet werden: 6,45 g (0,06 Mol) Methylanilin, in 10 ml Benzol gelöst, wurden mit der äquimolaren Menge einer ätherischen Äthylmagnesiumbromid-Lösung zu Methylanilin-magnesiumbromid umgesetzt und 5 g (0,02 Mol) Bortribromid, das in 20 ml Benzol gelöst war, hinzugefügt. So wurden 5,5 g (83%) Borsäure-tris-methylanilid vom Schmp. 210° C (Toluol) erhalten.

VII. Borsäure-tris-äthylanilid. Die Lösung von 10,9 g (0,09 Mol) Äthylanilin in 80 ml Benzol wurde mit der äquimolaren Menge einer ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumbromid bis zum Aufhören der Gasentwicklung unter Rückfluß erhitzt, 3,4 g (0,03 Mol) Borfluorid-dimethylätherat hinzugefügt und weitere 30 Minuten erwärmt.

Das Reaktionsprodukt fiel aus der zuvor eingeengten Lösung erst nach 30 Stunden in farblosen, stark lichtbrechenden, großen, würfelförmigen Kristallen aus. Nach Umkristallisieren aus Toluol Schmp. 164/165° C. Ausbeute 2,7 g = 25%. In ihren Eigenschaften ähnelt die Verbindung dem Tris-methylanilid. Für $C_{24}H_{30}N_3B$ ber.: C 77,59; H 8,14; N 11,32%; gef.: 77,72; 8,30; 11,49%.

VIII. Borsäure-tris-anilid. Die Lösung von 12 g (0,13 Mol) Anilin in 60 ml Benzol wurde bei Zimmertemperatur mit der ätherischen Lösung von 0,13 Mol Äthylmagnesiumbromid versetzt, nach 60 Minuten 6,15 g (0,0434 Mol) Bortrifluorid-diäthylätherat hinzugefügt und das Reaktionsgemisch noch 20 Minuten unter Rückfluß erwärmt. Aus der roten Lösung hatten sich nach 12 Stunden 7,5 g Borsäure-tris-anilid in derben Kristallen abgeschieden. Ausbeute 62%. Aus Benzol wurde die Verbindung in feinen Nadeln vom Schmp. 170° C erhalten. (166–169° C⁴). Für $C_{18}H_{18}N_3B$ ber.: N 14,60%; gef.: 14,61%. Die Verbindung wird von Wasser schnell zersetzt. Mit Alkohol reagiert sie unter Bildung von Borsäureester. Beim Erhitzen in Phenol entsteht Borsäure-triphenylester. Sie zersetzt sich langsam beim Aufbewahren.

IX. Borsäure-tris-(4-chloranilid). Entsprechend wie in VIII beschrieben, wurde die Verbindung aus 10,2 g (0,08 Mol) 4-Chloranilin in 35 ml Benzol, der berechneten Menge GRIGNARD-Reagenz und 3,04 g (0,0266 Mol) Borfluorid-dimethylätherat erhalten. Ausbeute 6,2 g = 60%. Nach Umkristallisieren aus Toluol Schmp. 210° C (geringes Erweichen ab 205° C). Für $C_{18}H_{15}N_3Cl_3B$ ber.: N 10,75%; gef.: 10,68%. Die Verbindung ist etwas beständiger als das Anilid.

X. Borsäure-tris-(2,4,6-tribromanilid). Wie bei der Darstellung des Borsäure-tris-anilids beschrieben, wurden 6 g (0,018 Mol) 2,4,6-Tribromanilin, in 40 ml Benzol gelöst, mit der berechneten Menge GRIGNARD-Reagenz und 0,7 g (0,006 Mol) Borfluorid-dimethylätherat umgesetzt. 3,5 g des Reaktionsproduktes wurden in rechteckigen farblosen Kristallen erhalten. Nach Umkristallisieren aus Toluol Schmp. 225° C (Erweichen ab 214° C). Ausbeute 59%. Für $C_{18}H_9N_3Br_3B$ ber.: N 4,21%; gef.: 4,58%. Die Verbindung wird von siedendem Wasser und siedenden Alkohol nur langsam zersetzt.

XI. Borsäure-tris- α -naphthylamid. 6 g (0,042 Mol) α -Naphthylamin, in 30 ml Benzol gelöst, wurden mit der äquimolaren Menge GRIGNARD-Reagenz und 1,6 g (0,014 Mol) Bortrifluorid-dimethylätherat umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol in feinen kristallinen Flocken erhalten. Schmp. unscharf von 160–190°C (Z). Rohausbeute 80%. Ber.: für $C_{30}H_{24}N_3B$ ber.: N 9,61%; gef.: 9,82%. Die Verbindung zersetzt sich schon nach einigen Tagen und ist ziemlich feuchtigkeitsempfindlich.

Ebenso wenig haltbar erwies sich das Umsetzungsprodukt, das bei der Verwendung von β -Naphthylamin in den oben angegebenen Mengenverhältnissen erhalten wurde. Es kristallisierte aus Tetrahydrofuran in feinnadligen pilzförmigen Kristallen. Schmp. um 257°C (Z).

XII. Borsäure-tris-pyrrolidid. Zu der Lösung von 10,5 g (0,145 Mol) Pyrrolidin in 60 ml Benzol wurden unter Eiskühlung 5,5 g (0,048 Mol) Borfluorid-dimethyl-ätherat hinzugefügt, nach 15 Minuten die ätherische Lösung von 0,145 Mol Äthylmagnesiumbromid eingetropt und das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die feinpulvrig ausgefallenen Magnesiumsalze wurden abfiltriert. Nach Entfernung der Lösungsmittel wurden die Reaktionsprodukte durch Destillation unter vermindertem Druck von noch abgeschiedenen Salzresten abgetrennt. Bei der anschließenden Fraktionierung destillierte nach Vorläufen von insgesamt 4,15 g beim Siedepunkt 164°C (13 Torr) das Borsäure-tris-pyrrolidid über, das bereits im Kühler erstarrte. Schmp. 49°C. Ausbeute 4,8 g = 45%. Für $C_{12}H_{24}N_3B$ ber.: C 65,16; H 10,94; N 19,00%; gef.: 65,22; 11,13; 19,18%. Borsäure-tris-pyrrolidid ist in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Mit Alkohol tritt unter Erwärmung sofortige Reaktion unter Bildung von Borsäureester ein. Unter Luftabschluß war die Substanz von kaltem Wasser in 60 Minuten zersetzt.

XIII. Bis-pyrrolidino-bormonofluorid. Bei der fraktionierten Destillation der Vorläufe zeigte sich, daß diese aus einem Gemisch stickstoffärmerer Verbindungen bestanden, die sich nicht sauber trennen ließen.

In der bei 110–115°C (11 Torr) siedenden Fraktion lag wahrscheinlich das Bis-pyrrolidino-bormonofluorid vor, das aber dem etwas abweichenden Stickstoffwert nach noch unrein war. Für $C_8H_{16}N_2BF$ ber.: C 56,50; H 9,49; N 16,49%; gef.: 56,82; 9,79; 14,93%. Als Beimengung käme das noch unbekanntes Pyrrolidino-äthylborfluorid, $C_4H_8N-B(C_2H_5)F$ in Frage, das bei der Umsetzung entstanden sein könnte. Der berechnete Stickstoffwert dieser Verbindung (10,85%) liegt erheblich tiefer.

XIV. Tris-N-carbazyl-bor (Borsäure-tris-N-carbazolid). Zur Darstellung nach Gl. (1) wurden 5 g (0,03 Mol) Carbazol in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und 1,14 g (0,01 Mol) Borfluorid-dimethyl-ätherat hinzugefügt, wobei im Gegensatz zu dem Verhalten der aliphatischen Amine nur ein langsames Entweichen von Dimethyläther eintrat. Nach 20 Minuten wurde die ätherische Lösung von 0,03 Mol Äthylmagnesiumbromid zugetropft und das Reaktionsgemisch noch 15 Minuten unter Rückfluß erwärmt. Der Niederschlag wurde aus Anisol umkristallisiert und dabei 3,95 g Tris-N-carbazyl-bor vom Schmp. 348°C erhalten. Ausbeute 79%. Für $C_{36}H_{24}N_3B$ ber.: C 84,88; H 4,76; N 8,25%; gef. 85,08; 5,00; 8,14%. Zur Darstellung nach Gl. (2) wurden 5 g (0,03 Mol) Carbazol, in 35 ml Tetrahydrofuran gelöst, mit der berechneten Menge Äthylmagnesiumbromid zu Carbazyl-magnesiumbromid umgesetzt und zu dieser Lösung 1,14 g (0,01 Mol) Borfluorid-dimethylätherat hinzugefügt. Nach dem Erwärmen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß begann sich nach etwa 5 Minuten das Tris-N-carbazyl-bor in feinen Kristallen abzuscheiden. Ausbeute 4,7 g = 91%. Nach Umkristallisieren aus Anisol Schmp. 348°C.

Das Tris-N-carbazyl-bor ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Tetrahydrofuran und kalten Benzolkohlenwasserstoffen. Bei längerem Erhitzen in siedendem Resorcin-dimethyläther tritt Zersetzung zu Carbazol ein. Von heißem Wasser und heißem Methanol wird die Verbindung nur langsam angegriffen.

XV. Tris-N-(1,2,3,4-tetrahydro-carbazyl)-bor. Die Lösung von 6 g (0,035 Mol) 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol²⁵⁾ in 30 ml Benzol wurde mit der äquimolaren Menge einer ätherischen Äthylmagnesiumbromid-Lösung versetzt und nach 15 Minuten Erwärmen 1,33 g (0,0116 Mol) Borfluorid-dimethylätherat zugetropft. Nach kurzem Erhitzen fiel das Reaktionsprodukt in feinen Kristallen aus. Es wurde aus Toluol und Benzol umkristallisiert. Ausbeute 5,7 g = 94%.

Nach Umkristallisieren aus Benzol schmilzt die Verbindung bei 338° C zu einer orange-gelben Flüssigkeit. Für $C_{36}H_{36}N_3B$ ber.: C 82,90; H 6,96; N 8,06%, gef.: 82,98; 7,00; 8,36%. Die Verbindung wird von siedendem Wasser und siedendem Methanol nicht zersetzt.

XVI. Tris-N-(1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-carbazyl)-bor. 5,25 g (0,03 Mol) 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-carbazol²⁶⁾, in 30 ml Benzol gelöst, wurden mit der äquimolaren Menge einer ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumbromid versetzt und das Reaktionsgemisch noch 60 Minuten unter Rückfluß erhitzt, wobei nach und nach die Abscheidung eines hellbraunen Niederschlages eintrat. Nach Hinzufügen von 1,14 g (0,01 Mol) Borfluorid-dimethylätherat wurde weitere 60 Minuten erwärmt. Nach etwa 30 Stunden hatte sich außer einem dunklen, amorphen Niederschlag das Reaktionsprodukt kristallin abgeschieden. Es wurde aus Toluol und Benzol umkristallisiert. Die Verbindung schmilzt bei 325° C zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Ausbeute 4,95 g = 92%. Für $C_{36}H_{48}N_3B$ ber.: C 81,03; H 9,07; N 7,88%; gef.: 80,85; 8,81; 7,79%.

Beim Umkristallisieren der Verbindung tritt eine geringe Zersetzung ein, wobei die Lösung (Benzol, Toluol und andere Lösungsmittel) eine blaue Farbe annimmt. Auch die mehrfach umkristallisierte Substanz war schwach blau gefärbt. Von Wasser und Methanol wird die Verbindung kaum angegriffen. Im Vergleich zu der wenig beständigen Ausgangsverbindung ist die Borverbindung besser haltbar.

XVII. Versuch der Umsetzung von Kaliummethylanilid mit Borsäure-tri-n-butylester. 3,5 g (0,09 g-Atom) Kalium wurden mit Methylanilin zur Kaliumverbindung umgesetzt und diese in 60 ml Tetrahydrofuran gelöst. Zu der unter Stickstoff filtrierten Lösung wurden 6,9 g (0,03 Mol) Borsäure-tri-n-butylester hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Tetrahydrofuran wurde abdestilliert, ohne daß ein Reaktionsprodukt dabei auskristallisierte. Im Hinblick auf die Beständigkeit des Borsäure-tris-methylanilids gegenüber Hydrolyse wurde der Kolbeninhalt mit eiskaltem Wasser vorsichtig zersetzt. Die Bildung von Borsäure-tris-methylanilid konnte nicht festgestellt werden.

XVIII. Versuch zur Darstellung von Bis-dibutylamino-bormonofluorid. Die Lösung von 18 g (0,14 Mol) Dibutylamin in 15 ml Benzol wurde mit 8 g (0,07 Mol) Borfluorid-dimethylätherat versetzt und nach einiger Zeit die ätherische Lösung von 0,14 Mol Äthylmagnesiumbromid eingetropft.

Bei der Destillation unter vermindertem Druck ging die Hauptmenge der Reaktionsprodukte zwischen 140–152° C (11 Torr) über. Im Destillationsaufsatz und im Kühler

²⁵⁾ Organic Synthesis Vol. 30, 90.

²⁶⁾ Dargestellt nach W. H. PERKIN jr. u. S. G. P. PLANT, J. chem. Soc. [London] **125**, 1503 (1924).

hatte sich dabei ein kristalliner Niederschlag abgesetzt. Dieser trat auch bei der zweiten Destillation auf, die eine Fraktion vom Siedepunkt 168–170° C (17 Torr) ergab, während im Kolben ein höher siedender Rückstand blieb. Bei einer dritten Destillation dieser Fraktion wurde ein Destillat vom Siedepunkt 152° C (11 Torr) aufgefangen, das aber noch nicht die Analysenwerte der erwarteten Substanz ergab. Gleichzeitig fand wiederum die Bildung eines Niederschlages und einer höher siedenden Substanz statt. Eine vierte Destillation bei einem Druck von 1 Torr verlief in gleicher Weise. Die beim Siedepunkt 126° C (1 Torr) aufgefangene Substanz ergab bei der N-Bestimmung den Wert für das Borsäure-tris-dibutylamid (ber.: 10,62; gef.: 10,81%).

Versuche, dimeres Dibutylamino-bordifluorid, das vermutlich in dem aufgetretenen Niederschlag in der Apparatur enthalten war, in reinem Zustand zu erhalten, scheiterten an der Empfindlichkeit der Substanz.

Dem Verband der Chemischen Industrie und der Degussa, insbesondere den Herren Direktor Dr. U. HOFFMANN und Dr. O. SCHWETZER, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Hannover, Techn. Hochschule, Institut für organische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. August 1957.