

Substitutionsreaktionen an Bis(iminoborananen)

Von

A. Meller und W. Maringele

Institut für Anorganische Chemie der Techn. Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Dezember 1969)

2,2,4,4-Tetrachlorcyclodiborazane von Bis(iminoboran)-Typ geben in nicht-äther. Lösung mit Butylmagnesiumchlorid entsprechende 2,4-Dibutyl-2,4-dichlorverbindungen, mit Butyl-Li 2,2,4,4-Tetrabutylderivate. Die Azidierung von 2,2,4,4-Tetrahalogenocyclodiborazanen mit NaN_3 in CH_3CN führt zu den B-Tetrazidoverbindungen, jene von 2,4-Dihalogeno-2,4-dialkylcyclodiborazanen zu 2,4-Diazido-2,4-dialkylcyclodiborazanen. Bei großem Azidüberschuß können in 2,2,4,4-Tetraalkylcyclodiborazanen auch Halogenatome an den Iminkohlenstoffen azidiert werden. In einigen Fällen wurde Spaltung des Cyclodiborazans beobachtet.

Substitution Reactions of Bis(iminoboranes)

2,2,4,4-Tetrachlorocyclodiborazanes of bis(iminoboran) type can be alkylated in non-etheric solvents to yield the corresponding 2,4-dibutyl derivatives by $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ while $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ yields the tetrabutyl compounds. Reaction of 2,2,4,4-tetrahalogenocyclodiborazanes with NaN_3 in CH_3CN gives B-tetrazidocyclodiborazanes, while 2,4-dialkyl-2,4-dihalogenocyclodiborazanes lead to dialkyldiazido compounds. Upon full alkylation on the B-atoms also halogeno substituents on the imino C-atoms are substituted by N_3 using a large excess of NaN_3 . In some cases splitting of the cyclodiborazane ring was observed.

Substitutionsreaktionen an Bor—Stickstoffverbindungen mit dreibindigem Bor erfolgen im allgemeinen leicht. Über Substitution von derartigen Verbindungen, in denen das Bor tetrakoordiniert vorliegt, ist hingegen nur wenig bekannt¹. In vielen tetrakoordinierten Bor—Stick-

¹ Eine Zusammenfassung der Literatur findet sich in H. Steinberg und R. J. Brotherton, „Organoboron Chemistry“, Vol. 2, „The Chemistry of Boron-Nitrogen and Boron-Phosphorus Compounds“, Interscience, N. Y. 1966.

stoffverbindungen wird die B—N-Bindung bei Bedingungen, unter denen Substitution am koordinativ gesättigten Bor erfolgt, gelöst. Die einzigen tetrakoordinierten B—N-Verbindungen, an denen eine Mehrzahl von Substitutionsreaktionen durchgeführt wurde, sind die kürzlich beschriebenen Pyrazabole². Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten schien es uns von Interesse, die Reaktivität und Stabilität von hochhalogenierten Bis-(iminoborane)³⁻⁶ gegenüber Substitutionsreaktionen zu untersuchen.

Unsere Versuche verfolgten den Ersatz von B-Halogensubstituenten in den durch 1,2-Addition von Halogenboranen an die Nitrilgruppe von Halogencyanen, halogenierten Acetonitrilen bzw. Pentafluorbenzonitril leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen durch Alkylreste, Pseudohalogenreste und durch Umhalogenierung mittels anorganischer Fluoride. Gewisse Schwierigkeiten ergaben sich daraus, daß einerseits die koordinativ gesättigten B-Atome der hochhalogenierten Bis(iminoborane) nicht besonders reaktionsfreudig sind, andererseits aber die Ausgangsverbindungen ätherspaltend wirken.

Unter Beachtung dieser Tatsachen konnten in 1,3-Bis(dichlormethylen)-2,2,4,4-tetrachloreycloborazan zwei der vier (B)-Cl-Atome durch *n*-Butylgruppen aus Butylmagnesiumchlorid ersetzt werden, wenn das *Grignardreagens* als Suspension in *i*-Octan zugegeben wurde. Auch durch einen Überschuß an Butylmagnesiumchlorid war eine weitere Substitution nicht zu erzielen. Hingegen führte *n*-Butyllithium zur Substitution aller (B)-Cl-Gruppen (siehe S. 389).

Die Verbindungen **1** und **2** konnten auch direkt durch 1,2-Addition von Butylhalogenboranen an die (CN)-Gruppen von Chloreyan erhalten werden, Verbindung **2** allerdings nur in geringer Ausbeute, so daß hier der Substitutionsweg vorzuziehen ist.

Versuche, mit *t*-Butyllithium *t*-Butylgruppen in 1,3-Bis(dichlormethylen)-2,2,4,4-tetrachloreycloborazan einzuführen, führten zur Aufspaltung des B—N-Vierringes. Aber auch *n*-Butyl-Li kann in Abhängigkeit von den Substituenten Bis(iminoborane) spalten: So wurden bei Umsetzungen von 1,3-Bis(chlormethyl-chlormethylen)-2,2,4,4-tetrachloreycloborazan $[\text{ClCH}_2(\text{Cl})\text{C}=\text{N}-\text{BCl}_2]_2$ und 1,3-Bis(chlorbrommethylen)-2,2,4,4-tetrachloreycloborazan $[\text{Cl}(\text{Br})\text{C}=\text{N}-\text{BCl}_2]_2$ mit *n*-C₄H₉Li u. a. Tributylboran isoliert.

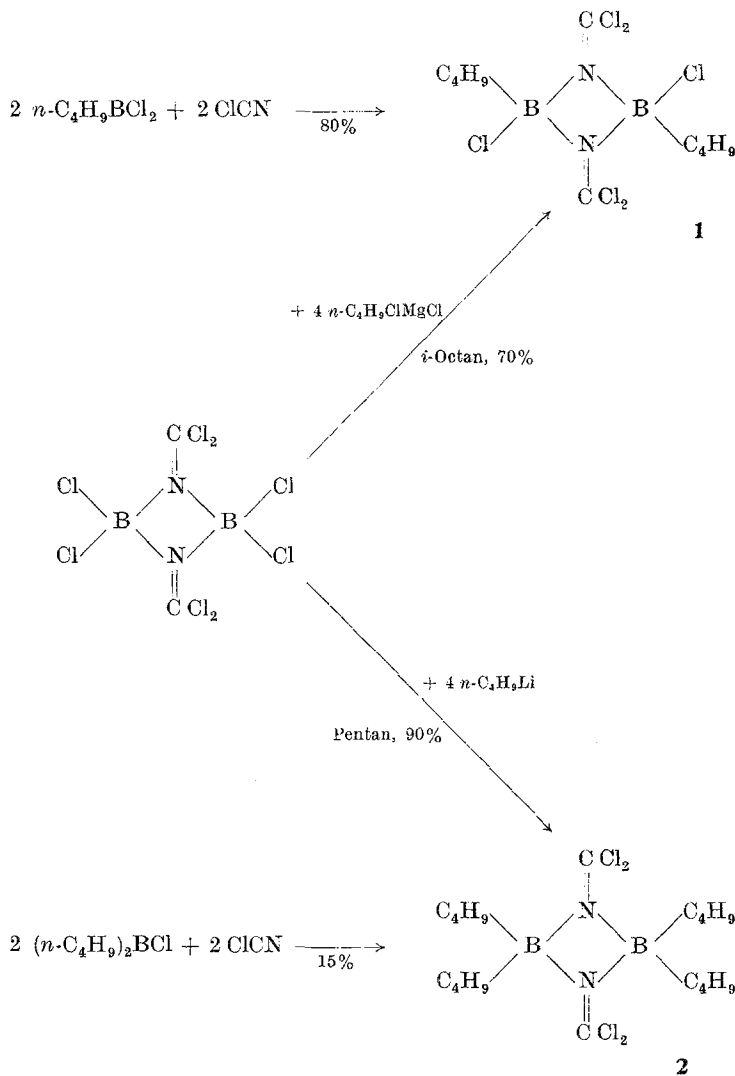
² S. Trofimenko, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3165 und 4948 (1967).

³ A. Meller und H. Marecek, Mh. Chem. **99**, 1355 (1968).

⁴ A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **99**, 1909 (1968).

⁵ A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **99**, 2504 (1968).

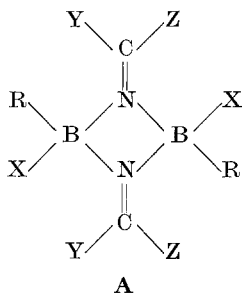
⁶ A. Meller und A. Ossko, Mh. Chem. **100**, 1187 (1969).



Versuche zum Ersatz der B-Halogenatome durch Pseudohalogenreste unter den in der Bor—Stickstoffchemie üblichen Bedingungen, führten nur im Falle der Umsetzung mit Azidionen zu Pseudohalogenobis(iminoborananen). Durch Umsetzung von verschiedenen Bis(iminoboranan)derivaten mit NaN_3 in Acetonitril konnten B-Di- bzw. B-Tetra-azidobis(iminoborane) erhalten werden (Tab. 1).

Diese Verbindungen kristallisieren in farblosen oder gelblich gefärbten perlmutterglänzenden Schuppen, die in mehreren Fällen bei

Berührung mit einem Hornspatel explodierten. Schmelz- und thermische Zersetzungspunkte wurden daher nicht ermittelt.



Die Handhabung der trockenen Substanzen muß wegen der latenten Explosionsgefahr jeweils in kleinsten Mengen mit entsprechendem Schutz des Experimentators erfolgen.

Auf eine Reinigung durch Hochvakuumsublimation mußte verzichtet werden, doch lassen sich die Verbindungen **3**—**13** gut aus Methylenchlorid umlösen. Da sie in Tetrachlorkohlenstoff wenig löslich sind, wurden die charakteristischen IR-Banden, von denen die Lage der antisymmetrischen N_3 -Valenzschwingung und der $(C=N)$ -Valenzbande in Tab. 1 angeführt sind, in Acetonitril oder Methylenchlorid registriert. Abb. 1 und Abb. 2 zeigen das IR-Spektrum von **3**.

Bei an den B-Atomen voll alkylierten Iminoboranen konnte in zwei Fällen dennoch eine Azidierung erzielt werden. Da eine Umlagerung nicht wahrscheinlich ist, nehmen wir in den Verbindungen **14** und **15** Azidierung an den C-Atomen an, wofür auch die hochfrequente Lage der $C=N$ -Valenzbande spricht.

Bei einer größeren Zahl von anderen hochhalogenierten Bis(iminoboranen) trat beim Versuch der Azidierung in Acetonitril Ringspaltung ein. In Fällen, in denen das IR-Spektrum der Reaktionslösung durch das Fehlen charakteristischer Banden ($\nu C=N$, ν Ring) eine Ringspaltung erkennen ließ, wurde wegen der hohen Explosivität des zu erwartenden Triazidoborans (bzw. Organodiazidoborans) auf die Aufarbeitung der Reaktionslösung verzichtet.

Die B-Chloratome in 1,3-Bis(dichlormethylen)-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan wurden durch NaF , CoF_3 , Na_2SiF_6 oder SbF_3 in Suspension in Acetonitril oder Benzol nicht substituiert. Bei Umsetzungen von 1,3-Bis(dichlormethylen)-2,2,4,4-tetrachloreycyclodiborazan mit $TiCl_4$, CoF_3 oder SbF_3 ohne Lösungsmittel bei $120^\circ C$ wurde ausschließlich Trifluorboran isoliert.

Tabelle 1. B-Azidobis(iminoborane) 3—13 und C-Azidobis(iminoborane) 14 und 15 [Formeltyp A]

Verb. Nr.	R	X	Y	Z	Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	Ausgangsverbindung (durch N_3 ersetztes Halogen)	Eingesetzte Menge NaN_3 (in Mol pro Mol)
3	N_3	N_3	Cl	Cl	2180 + 2160	Cl	8
4	N_3	N_3	Br	Br	2178 + 2158	Br	8
5	N_3	N_3	CH_2F	Br	2140 + 2120	Br	8
6	N_3	N_3	CH_2Cl	Br	2140	Br	8
7	N_3	N_3	CH_2Cl	Cl	2135	Cl	12
8	CH_3	N_3	CH_2F	Br	2155 + 2140	Br	4
9	CH_3	N_3	CH_2Cl	Br	2140	Br	4
10	CH_3	N_3	CH_2Br	Br	2140	Br	4
11	CH_3	N_3	CHCl_2	Br	2140	Br	4, 2
12	CH_3	N_3	CHBr_2	Br	2140	Br	4, 2
13	CH_3	N_3	C_6F_5	Br	2140	Br	4
14	CH_3	CH_3	CH_2F	N_3	1665 + 1645	Br	8
15	CH_3	CH_3	CH_2Cl	N_3	1680	Br	8
					2138	Br	
					2138	Br	

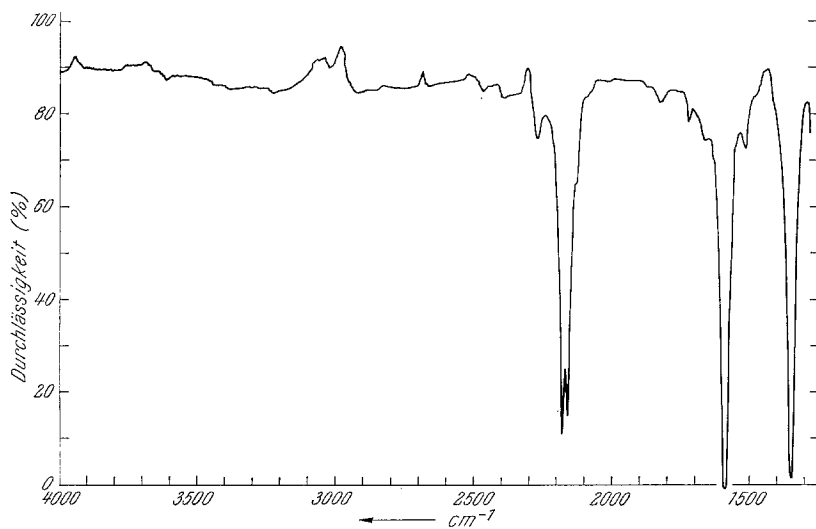


Abb. 1. IR-Spektrum von $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{N}-\text{B}(\text{N}_3)_2]_2$ (**3**) ($4000-1300\text{ cm}^{-1}$, in CH_2Cl_2)

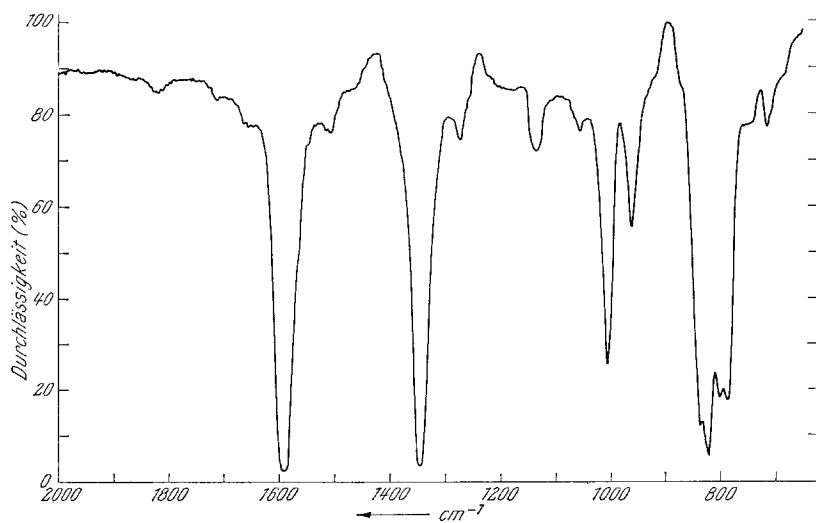


Abb. 2. IR-Spektrum von $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{N}-\text{B}(\text{N}_3)_2]_2$ (**3**) ($2000-650\text{ cm}^{-1}$, in CH_2Cl_2 bzw. CH_3CN)

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem N_2 ausgeführt. Die Herstellung der als Ausgangsverbindungen dienenden hochhalogenierten Bis(iminoborane) ist in früheren Arbeiten beschrieben⁴⁻⁶

Alkylierung von 1,3-Bis(dichlormethylen)-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan

A. Mit Butylmagnesiumchlorid

0,03 Mol $[Cl_2B-N=CCl_2]_2$ wurden in 1 l Hexan suspendiert und aus einem mit Motor und Mikrorührer versehenen Tropftrichter die Suspension von 0,12 Mol $n-C_4H_9MgCl$ in 500 ml Isooctan im Verlaufe einer Stde. zugeetzt. Nach 3stdg. Rühren bei 20° C wurde unter N_2 durch eine Drucknutsche filtriert und das Lösungsmittelgemisch unter vermind. Druck am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das verbleibende ölige Rohprodukt kristallisierte spontan und gab nach Umlösen aus CH_2Cl_2 farblose Kristalle, Schmp. 125—130° C, die bei 0,001 Torr bei 105° C Luftbadtemp. sublimierten. Die Ausb. beträgt etwa 80% d. Th.

1 ($C_{10}H_{18}N_2B_2Cl_6$). Ber. C 29,96, H 4,53, N 7,00, B 5,40, Cl 53,12.
Gef. C 30,16, H 5,32, N 6,90, B 5,29, Cl 52,75.

IR: $\nu C=N$ 1640 cm^{-1} .

B. Mit Butyllithium

Zu 0,03 Mol $[Cl_2B-N=CCl_2]_2$ in 700 ml Pentan wurde eine Lösung von 0,12 Mol $n-C_4H_9Li$ in 500 ml Pentan unter heftigem Rühren im Verlaufe einer Stde. zugetropft. Dabei erwärmte sich die Lösung fast zum Sieden und LiCl fiel aus. Nach 3stdg. Rühren bei 20° C wurde in der Drucknutsche unter N_2 filtriert. Nach Abdestillieren des Pentans am Rotationsverdampfer verblieb ein gelbliches viskoses Öl in annähernd theoret. Ausbeute. Das Rohprodukt zersetzte sich bei $> 100^\circ$ beim Versuch der Hochvakuumdestillation.

2 ($C_{18}H_{36}B_2N_2Cl_4$). Ber. C 48,68, H 8,18, B 4,88, N 6,31, Cl 31,96.
Gef. C 54,04, H 8,11, B 4,97, N 6,31, Cl 31,30.

IR: $\nu C=N$ 1645 cm^{-1} .

Umsetzungen von Chloreycan mit Butyldichlor- bzw. Dibutylchlorboran

Zu der gut gerührten Lösung von 0,2 Mol Chloreycan in 250 ml CCl_4 wurden 0,2 Mol $n-C_4H_9BCl_2$ [$(n-C_4H_9)_2BCl$] in 100 ml CCl_4 bei -10° C langsam zugetropft. Nach Abdestillieren von CCl_4 unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer verblieben **1** bzw. **2**, die sich auf Grund der physikalischen Eigenschaften, des IR-Spektrums und Testanalysen mit den durch Alkylierung erhaltenen Verbindungen als identisch erwiesen. Die Ausbeute betrug für **1** etwa 90%, für **2** nur 15% d. Th.

Azidierung von hochhalogenierten Bis(iminoboranen)

0,005 Mol des hochhalogenierten Bis(iminoborans) wurden in 150 ml CH_3CN suspendiert und die in Tab. 1 angeführte Menge NaN_3 (im allgemeinen das Doppelte der stöchiometrisch notwendigen Menge) NaN_3 zugeetzt. Ein zu großer Überschuß an Azid kann in einzelnen Fällen zur Ringspaltung führen. Die Reaktion ist leicht exotherm und auf Grund von IR-spektroskopischen Befunden meist schon nach 20 Min weitgehend beendet.

Um jedoch mit Sicherheit zu einheitlichen Produkten zu kommen, wurde noch 5 Stdn. bei 20° C gerührt, hierauf abdekantiert, CH₃CN im Vak. abgedampft und aus CH₂Cl₂ umgelöst. Nach 2maligem Umlösen erhält man die Substanzen als perlmutterglänzende Schuppen von hoher Explosivität.

Charakteristische IR-Banden der Verbindungen 3—15 sind in Tab. 1, die Analysenwerte in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Analysenwerte der Verbindungen 3—15

Verb. Nr.	Summenformel	% B ber. [gef.]	Ring-N ber. [gef.]	Hydrolysierbares (n/10 NaOH) Halogen (Val) ber. [gef.]	Azid (Val) ber. [gef.]
3	C ₂ B ₂ Cl ₄ N ₁₄	5,64 [5,90]		2,0 [2,1]	4,0 [3,9]
4	C ₂ B ₂ Br ₄ N ₁₄	3,86 [3,92]			
5	C ₄ H ₄ B ₂ Br ₂ F ₂ N ₁₄	4,63 [5,11]	5,98 [5,85]	2,0 [2,1]	2,0 [1,9]
6	C ₄ H ₄ B ₂ Br ₂ Cl ₂ N ₁₄	4,32 [4,69]			
7	C ₄ H ₄ B ₂ Cl ₄ N ₁₄	4,50 [4,80]		2,0 [2,0]	2,0 [2,0]
8	C ₆ H ₁₆ B ₂ Br ₂ F ₂ N ₈	5,23 [5,41]	6,77 [6,50]	2,0 [2,0]	2,0 [2,0]
9	C ₆ H ₁₀ B ₂ Br ₂ Cl ₂ N ₈	4,85 [5,05]	6,27 [6,15]	2,0 [2,0]	2,0 [2,0]
10	C ₆ H ₁₀ B ₂ Br ₄ N ₈	4,04 [4,03]	5,23 [4,89]	2,0 [1,9]	2,0 [2,1]
11	C ₆ H ₈ B ₂ Br ₂ Cl ₄ N ₈			2,0 [2,2]	2,0 [1,8]
12	C ₆ H ₈ B ₂ Br ₆ N ₈	3,12 [2,97]		2,0 [2,1]	2,0 [1,9]
13	C ₁₆ H ₆ B ₂ Br ₂ F ₁₀ N ₈	3,18 [3,17]		2,0 [2,1]	2,0 [1,9]
14	C ₈ H ₁₆ B ₂ F ₂ N ₈	7,62 [7,41]		0,0 [0,0]	2,0 [2,0]
15	C ₈ H ₁₆ B ₂ Cl ₂ N ₈	6,83 [6,78]	8,84 [8,50]	0,0 [0,0]	2,0 [2,0]

Analysenmethoden

Infolge der Brisanz der Verbindungen erfolgten die Einwaagen durch Eindampfen kleiner Mengen von Lösungen der Verbindungen in gewogenen Kölbchen (CH₂Cl₂ wurde im Vak. entfernt). Entnahmen mit dem Spatel wurden so vermieden.

B-Bestimmungen erfolgten nach alkal. Verseifung durch Kochen mit 25proz. NaOH durch Titration nach Mannitzusatz.

Ring-Stickstoff: Die mit etwas dest. H₂O angefeuchtete Verbindung wurde mit 3 ml konz. H₂SO₄ versetzt und nach Zugabe einer Spatelspitze Se-Katalysator bis zur Klärung der Lösung gekocht. Ring-N wurde nach *Kjeldahl* bestimmt.

Halogenbestimmungen

a) Hydrolysierbares Halogen: Die Substanz wurde mit $n/10$ -NaOH 20 Min. gekocht, dann mit HNO_3 angesäuert, 5 ml Eisenammoniumalaunlösung zugesetzt, mit $n/10$ - AgNO_3 in Überschuß versetzt und nach *Volhard* mit $n/10$ -KSCN zurücktitriert.

b) Gesamthalogen: Durch Kochen der Substanz mit 25proz. NaOH (15 Min.) wird alles Halogen erfaßt. Bestimmung wie bei a).

Azid + hydrolysierbares Halogenid

Die Substanz wurde mit $n/10$ -NaOH 10 Min. gekocht und mit $n/10$ - H_2SO_4 gegen Bromthymolblau als Indikator rücktitriert.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA).