

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER BORAZIDE VII*. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON DIORGANYL- BORAZIDEN

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

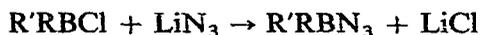
(Eingegangen den 30. März 1966)

EINLEITUNG

Nachdem es Leffler und Todd² und einem von uns³ unabhängig voneinander gelungen war, Dimesitylborazid Mes_2BN_3 bzw. Diphenylborazid Ph_2BN_3 darzustellen und bei der thermischen Zersetzung dieser Verbindungen die Wanderung einer aromatischen Gruppe vom B- an das α -N-Atom zu beobachten, interessierten wir uns für die systematischen Zusammenhänge zwischen Struktur und thermischer Stabilität der Diorganylborazide. Während über die Produkte und über die Kinetik der thermischen Zersetzung in den beiden nachfolgenden Mitteilungen die Rede ist, wird im vorliegenden Bericht über die Darstellung und die Eigenschaften von Diorganylboraziden mit aliphatischen und mit aromatischen Gruppen referiert.

DARSTELLUNG VON DIORGANYLBORAZIDEN

Diorganylborazide $\text{R}'\text{RBN}_3$ erhält man aus den entsprechenden Chloriden $\text{R}'\text{RBCl}$ und LiN_3 in Benzol:



Die Natur von R und R', die Reaktionsumsätze, die Ausbeuten an $\text{R}'\text{RBN}_3$, die Siedepunkte, die Analysendaten und die Lage der intensiven asymmetrischen N_3 -Valenzschwingung gehen aus Tabelle 1 hervor. Da die zur Darstellung von $\text{R}'\text{RBCl}$ zunächst nötige Einführung der organischen Liganden R und R' an das Boratom über Ligand-Metall-Verbindungen, vorzugsweise über Grignard-Reagentien, erfolgt, dürfen die Liganden keine protonenaktiven und keine gegen Reduktion empfindlichen Gruppen enthalten wie NH_2 , COOH , COOR , CN , NO_2 , etc. Dadurch wird die Auswahl an aromatischen Resten Ar für die Darstellung von Ar_2BN_3 sehr eingeschränkt. Zur Darstellung von Diorganylborchloriden geeignete Verfahren sind in der Literatur schon beschrieben, und zwar lassen sich entweder Diorganylboralkoxide $\text{R}'\text{RB(OR)''}$ mit PCl_5 oder Tetraaryldiboroxide $(\text{Ar}_2\text{B})_2\text{O}$ mit BCl_3 zu entsprechenden Chloriden $\text{R}'\text{RBCl}$ oder Ar_2BCl chlorieren. Mit diesen bekannten Verfahren erhielten wir eine ganze Reihe noch nicht beschriebener, von uns zur Azidierung benötigter Diorganylborchloride.

* VI. Mitteilung, siehe Literaturzitat 1.

** Aus der Dissertation von P. P. Habereder.

*** Aus der Zulassungsarbeit von R. Müllbauer.

TABELLE 1
CHARAKTERISIERUNG DER DIORGANYLBORAZIDE R¹RBN₃

R ⁰	R ¹	Einges. R ¹ RBN ₃		Ausbeute (%)	Sdpt (°C/10 ⁻⁴ mm)	N (%)		C (%)		H (%)		ν _{as} (N ₃) (cm ⁻¹)
		(θ)	(mMol)			Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	
Bu	Bu	23.5	146.5	53	30	24.99	25.12	55.73	57.48	10.33	10.79	2175
Me	Ph	12.4	89.5	52	50-55	28.64	28.98	58.24	57.99	5.77	5.56	2120
Bu	Ph	12.0	66.5	59	79-80	22.24	22.48					2140
C ₆ H ₁₁	Ph	10.2	49.5	71	80-82	19.19	19.72					2140
o-Tol	Ph	12.1	56.5	86	95-98	18.33	19.01	69.21	70.62	5.64	5.47	2135
p-Tol	Ph	11.5	53.5	56	105-7	18.91	19.01	70.55	70.62	5.38	5.47	2130
p-ClC ₆ H ₄	Ph	14.5	61.5	53	100-04	17.35	17.40	58.17	59.68	3.72	3.76	2135
m-CF ₃ C ₆ H ₄	Ph	12.4	46.2	80	80-82	15.24	15.28	^b				2150
Naph	Ph	3.8	15.1	93	^c	15.85	16.73					2140
o-Tol	o-Tol	14.0	61.5	52	75-80	17.18	17.88	74.55	71.55	6.52	5.97	2140
p-Tol	p-Tol	22.0	96.5	90	95-96	18.28	17.88	73.09	71.55	6.03	5.97	2125
p-ClC ₆ H ₄	p-ClC ₆ H ₄	19.2	71.2	92	100-05	15.42	15.23	52.48	52.23	3.06	2.92	2135
p-MeOC ₆ H ₄	p-MeOC ₆ H ₄	11.9	45.5	74	120-25	16.21	15.74	62.33	62.97	6.60	5.25	

^a Verwendete Abkürzungen: Me = Methyl, Pr = n-Propyl, Bu = n-Butyl, Ar = Aryl, Ph = Phenyl, Tol = Toluyl, Naph = α-Naphthyl, Py = Pyridin. ^b Die C/H-Werte waren nicht reproduzierbar, eine Erscheinung, die erfahrungsgemäss bei der mikroanalytischen C/H-Bestimmung fluorhaltiger Borverbindungen auftreten kann. ^c Die Substanz konnte nicht ohne Zersetzung destilliert werden, da der Siedepunkt zu hoch liegt.

EIGENSCHAFFEN VON DIORGANYLBORAZIDEN

Bei den Diorganylboraziden handelt es sich in der Regel um farblose Flüssigkeiten, bei Raumtemperatur fest sind MePhBN_3 (Schmp. 25–28°), $p\text{-Tol}_2\text{BN}_3$ (Schmp. 38–40°), $(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{BN}_3$ (Schmp. 58–60°) und $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{BN}_3$ (Schmp. 95–99°). Wenn man längere Zeit O_2 einwirken läßt, färben sie sich dunkel, besonders empfindlich gegen O_2 ist $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{BN}_3$. In unpolaren organischen Solventien lösen sich die Diorganylborazide sehr gut, mit protonenaktiven Mitteln tritt Solvolyse ein; demgemäß macht sich beim Stehen an der Luft sofort der Geruch nach HN_3 bemerkbar. Die Dipolmomente liegen mit 1.75 D für Ph_2BN_3 und 1.34 D für MePhBN_3 im erwarteten Bereich.

In abgeschlossenen Gefäßen sind die Diorganylborazide bei Raumtemperatur beliebig lange haltbar. Beim Erhitzen oder beim Bestrahlen mit UV-Licht läßt sich eine langsame, gut kontrollierbare Entwicklung von Stickstoff beobachten. Eine schlagartige, unkontrollierbare Zersetzung ist im allgemeinen nicht zu befürchten. Die Verbindung MePhBN_3 explodiert jedoch regelmäßig, wenn eine Temperatur von 150° überschritten wird. Auch bei der thermischen Zersetzung von Ph_2BN_3 bei 180° im Bombenrohr tritt gelegentlich ein schlagartiger Zerfall ein, der—im Gegensatz zur brisanten Explosion von MePhBN_3 —so wenig heftig ist, daß das Rohr unversehrt bleibt; erkennbar ist dieser Zerfall gegenüber dem kontrollierbaren (vgl. nachstehende Mitteilung) dadurch, daß nicht 1 Mol sondern knapp 1.5 Mole Stickstoff pro Mol Azid freiwerden und daß sich schwarze, widerlich riechende Harze bilden. Auch beim Destillieren von Ph_2BN_3 im Hochvakuum tritt bei 120° gelegentlich eine schlagartige, aber wenig heftige Zersetzung ein, in deren Gefolge meist nur der Schliffstopfen der Destillationsbrücke als Sachschaden zu beklagen ist.

Im *IR-Spektrum* der Diorganylborazide finden sich erwartungsgemäß zahlreiche Banden. Besonders charakteristisch sind die $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Schwingungen, die durchweg zwischen 2120 und 2170 cm^{-1} liegen; ein Zusammenhang zwischen den relativ feinen Verschiebungen dieser Bande und den abgeschätzten elektronischen oder sterischen Effekten der Borliganden läßt sich nicht erkennen. Eine Zuordnung aller Banden haben wir nur im Falle der einfachen Verbindung Me_2BN_3 versucht¹.

BASENADDITIONSVERBINDUNGEN

Der für Verbindungen mit dreibindigem Boratom obligate lewissaure Charakter des Boratoms gibt sich außer in der erwähnten Solvolysebereitschaft der Diorganylborazide auch in deren Tendenz zu erkennen, tertiäre Amine zu addieren. Bei den aus Diorganylboraziden und Pyridin entstehenden Verbindungen handelt es sich um wohldefinierte 1:1-Additionsverbindungen, die sich meist aus Benzol/Cyclohexan-Gemischen umkristallisieren lassen. Sie sind bequemer zu handhaben als die basenfreien Azide, da sie gegen Sauerstoff und protonenaktive Mittel wenigstens kurze Zeit beständig sind. Explosionsgefahr ist nicht zu befürchten. Günstiger als aus den Aziden R'RBN_3 und Pyridin lassen sich die Verbindungen $\text{R'RBN}_3 \cdot \text{Py}$ aus R'RBCl und NaN_3 in Pyridin als Lösungsmittel darstellen. Stöchiometrische und analytische Daten einiger auf diese Weise gewonnenen Verbindungen gibt die Tabelle 2 wieder. Die $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Schwingung wurde stets bei 2120 cm^{-1} gefunden.

TABELLE 2

CHARAKTERISIERUNG DER DIORGANYLBORAZID-PYRIDINATE $R'RBN_3 \cdot Py$

R	R'	Einges.		Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	N (%)		C (%)		H (%)	
		R'BCl (g)	(mMol)			Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
<i>o</i> -Tol	Ph	15.0	70.0	49	170-72	17.67	18.67	73.10	72.02	5.90	5.71
<i>p</i> -Tol	Ph	19.6	91.5	41	126-29	18.19	18.67	71.62	72.02	5.85	5.71
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	Ph	14.1	60.0	42	115-17	15.98	17.48	66.32	63.70	4.65	4.38
<i>p</i> -Tol	<i>p</i> -Tol	12.0	52.5	47	155-57	17.55	17.83	72.60	72.63	5.96	6.10
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	10.0	37.2	76	130-32	15.80	15.78	56.73	57.51	4.31	3.69
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	11.7	45.0	40	159-61	15.97	16.18	66.08	65.91	5.67	5.53

EXPERIMENTELLES

Organylphenylborchloride RPhBCl

Für die im Prinzip schon von Mikhailov *et al.*⁴⁻⁶ beschriebene Darstellung von RPhBCl aus RPhB(OBu) und PCl₅ wurde folgende Verfahrensweise gewählt: Zu einer Lösung von RPhB(O-*n*-Bu) in trockenem CH₂Cl₂ wurde unter magnetischer Rührung und unter N₂-Atmosphäre eine Suspension der stöchiometrischen Menge PCl₅ in CH₂Cl₂ eingetragen und zwar portionsweise, bis sich die zugegebene Menge jeweils gelöst hatte. Die exotherme Umsetzung war von Aufsieden des Lösungsmittels begleitet. Zum Schluß wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch einige Minuten am Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels und der niedrig siedenden Reaktionsprodukte BuCl und POCl₃ wurden die Borchloride durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt. Als Vorlauf traten dabei Organylborchloride auf. Zur Darstellung von RPhB(OBu) wurde B(OBu)₃ auf dem üblichen Wege stufenweise mit entsprechenden Grignardreagentien behandelt. Stöchiometrische und analytische Angaben enthält die Tabelle 3. Die Verbindungen RPhBCl mit R=C₆H₁₁ und R=*m*-CF₃C₆H₄ sind noch nicht beschrieben worden.

TABELLE 3

CHARAKTERISIERUNG DER ORGANYLPHENYLBORCHLORIDE RPhBCl

R	Einges. Butoxid		Ausbeute (%)	Sdpt. (°C/mm)	Cl (%)	
	(g)	(mMol)			Gef.	Ber.
Me	45	260	42	54-56/12	25.1	25.6
Bu	62	280	50	69-72/2	19.8	19.7
C ₆ H ₁₁	46	190	56	80-83/2	16.9	17.2
<i>o</i> -Tol	75	300	64	106-9/0.1	16.7	16.6
<i>p</i> -Tol	65	260	42	100-5/0.1	16.6	16.6
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	65	240	60	105-7/0.1	15.1	15.1
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	58	190	24	60-61/0.1	13.0	13.2

Diarylborchloride Ar₂BCl

Zur Darstellung von Ar₂BCl gingen wir von den Diarylbor-β-aminoäthoxiden Ar₂B(OCH₂CH₂NH₂) aus, deren Darstellung bekannt ist^{7,8}. Diese wurden zunächst in die Tetraaryldiboroxide übergeführt⁷, zu deren Chlorierung die von

Abel *et al.* für Ph_2BCl angegebene Vorschrift⁹ in folgender Modifizierung angewendet wurde: $(\text{Ar}_2\text{B})_2\text{O}$ wurde in CH_2Cl_2 gelöst und in die Lösung bei -80° BCl_3 in stöchiometrischer Menge einkondensiert. Über Nacht—bei der *p*-Anisyl-Verbindung im Verlauf von 2 Tagen—wurde aufgetaut, das Solvens abgezogen und Ar_2BCl durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum gereinigt. Als Vorlauf wurde jeweils eine geringe Menge an ArBCl_2 erhalten.

Die auf diesem Wege dargestellten Chloride sind farblose und—mit Ausnahme von *o*- ToI_2BCl —kristalline Substanzen, empfindlich gegen Hydrolyse, wenig empfindlich gegen Luftoxydation. $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{BCl}$ ist jedoch auch gegen O_2 sehr empfindlich und verfärbt sich bei der Berührung mit Luft violett; bei der Darstellung dieser Verbindung muß daher strengster Luftausschluß beobachtet werden; auch war wegen der Gefahr einer Ätherspaltung am Anisylrest durch BCl_3 vorsichtiges Auftauen und die Vermeidung eines Überschusses an BCl_3 nötig. Analytische und stöchiometrische Daten gehen aus der Tabelle 4 hervor.

TABELLE 4
CHARAKTERISIERUNG DER DIARYLBORCHLORIDE Ar_2BCl

R	Einges. Aminoäthoxid		Ausbeute (%)	Sdpt. (°C/0.1 mm)	Schmp. (°C)	Cl (%)	
	(g)	(mMol)				Gef.	Ber.
<i>o</i> -Tol	76	300	73	108–10		15.5	15.5
<i>p</i> -Tol	79	310	50	120–24	63–65	15.4	15.5
<i>p</i> - ClC_6H_4	128	440	45	140–41	84–86	13.3	13.2
<i>p</i> - MeOC_6H_4	30	105	48	150–60	80–85	12.8	13.6

Dibutylborchlorid Bu_2BCl

Bu_2BCl wurde nach dem Verfahren von McCusker *et al.* dargestellt¹⁰.

Diorganylborazide $\text{R}'\text{RBN}_3$

Zur Trocknung wurde LiN_3 in einem Rundkolben 6 Stunden auf 95° erhitzt und dabei mittels eines Magnetrührstabes staubfein zermahlen. Eine Lösung von $\text{R}'\text{RBCl}$ in Benzol wurde zugesetzt und die dabei erhaltene Suspension 15 Stunden bei Raumtemperatur unter einer N_2 -Atmosphäre gerührt; bei der Synthese von Bu_2BN_3 und $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{BN}_3$ wurde die Suspension während des Rührens auf 55° erhitzt. Unter N_2 wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und das zurückbleibende Rohazid in einem von zwei Quecksilberdiffusionspumpen hergestellten Vakuum von 10^{-4} Torr destilliert. Stöchiometrische und analytische Angaben finden sich in der Tabelle 1.

Diorganylborazid-Pyridinate $\text{R}'\text{RBN}_3\cdot\text{Py}$

$\text{R}'\text{RBCl}$ wurde in Pyridin gelöst und ein Überschuß von NaN_3 in der Lösung suspendiert. Die Suspension wurde 20 Stunden bei 80° gerührt. Dann wurde die filtrierte Lösung eingengt, bis Kristalle zurückblieben, die aus Gemischen von Benzol und Cyclohexan umkristallisiert wurden. Einen Überblick über die Umsätze und über analytische Daten vermittelt Tabelle 2.

Weitere Bemerkungen

Zur Bestimmung des C-, H- und N-Gehalts der beschriebenen Verbindungen dienten die üblichen mikroanalytischen Verbrennungsmethoden. Zur Cl-Bestimmung wurden die Substanzen alkalisch verseift und Cl nach Volhard titriert. Die Dipolmomente wurden mit einem Dipolmeter des Typs DMO 1 (Wiss.-Techn. Werkstätten, Weilheim/Obb.) und einem Abbé-Refraktometer bei 25° in Benzol gemessen, die Auswertung dreier unabhängiger Meßreihen wurde nach der Methode von Guggenheim und Smith vorgenommen. Die mitgeteilten $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Banden sind IR-Spektren entnommen, die mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, im NaCl-Bereich aufgenommen worden waren.

DANK

Wir danken Herrn Professor Dr. EGON WIBERG für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Darstellung und einige Eigenschaften von Diorganylboraziden $\text{R}'\text{RBN}_3$ mit folgenden organischen Resten

R:	Bu	Me	Bu	Bu	C_6H_{11}	<i>o</i> -Tol	<i>p</i> -Tol	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	Naph
R':	Bu	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph
						<i>o</i> -Tol	<i>p</i> -Tol	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	
						<i>o</i> -Tol	<i>p</i> -Tol	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	

und von Diorganylborazid-Pyridinaten $\text{R}'\text{RBN}_3 \cdot \text{Py}$ mit den organischen Resten

R:	<i>o</i> -Tol	<i>p</i> -Tol	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -Tol	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄
R':	Ph	Ph	Ph	<i>p</i> -Tol	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄

werden beschrieben.

SUMMARY

The preparation and some properties of diorganylboron azides $\text{R}'\text{RBN}_3$ and of some of their pyridinates $\text{R}'\text{RBN}_3 \cdot \text{Py}$ with the organic ligands mentioned above are described.

LITERATUR

- 1 P. I. PAETZOLD UND H.-J. HANSEN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 345 (1966) 79.
- 2 J. E. LEFFLER UND L. J. TODD, *Chem. Ind. (London)*, (1961) 512.
- 3 P. I. PAETZOLD, Dissertation Univ. München 1961, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 326 (1963) 53, 58.
- 4 B. M. MIKHAILOV UND P. M. ARONOVICH, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 1254.
- 5 B. M. MIKHAILOV UND N. S. FEDOTOV, *Zh. Obshch. Khim.*, 29 (1959) 2244.
- 6 B. M. MIKHAILOV, T. V. KOSTROMA UND N. S. FEDOTOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1957) 589.
- 7 R. L. LEISINGER UND I. SKOOG, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2491.
- 8 T. P. POVLOCK UND W. T. LIPPINCOTT, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5409.
- 9 E. W. ABEL, S. H. DANDÉGAONKER, W. GERRARD UND M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc.*, (1956) 4697.
- 10 P. A. McCUSKER, G. F. HENNION UND E. C. ASHBY, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5192.