

Beiträge zur Chemie der Bor-Azide. III¹⁾

Zur Kenntnis der Pyridinate einiger Bor-Azide

Von PETER I. PAETZOLD

Inhaltsübersicht

Die Verbindungen $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ (I), $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ (II) und $\text{PhB}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Py}$ (III) können durch Azidierung der entsprechenden Chloride mit NaN_3 in Pyridin dargestellt werden; ganz analog kann mit LiN_3 als Azidierungsmittel $\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{Py}$ (IV) erhalten werden. Beim thermischen Zerfall von I und II entstehen in einer dem CURTIUS-Abbau organischer Säureazide analogen Reaktion unter anionischer Wanderung von Phenyl- bzw. Propylresten die entsprechenden Borazole. Beim thermischen Zerfall von III bilden sich keine definierten, Bor-haltigen Produkte.

Summary

The compounds $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{pyr}$ (I), $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{BN}_3 \cdot \text{pyr}$ (II), and $\text{PhB}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{pyr}$ (III) can be prepared from the corresponding chlorides with NaN_3 in pyridine; an analogous reaction with LiN_3 gives $\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{pyr}$. The thermal decompositions of I and II proceed similarly to CURTIUS reactions with migration of anionic phenyl or propyl groups, yielding borazoles. The thermal decomposition of III leads to no well-defined compounds.

Darstellung und Eigenschaften der Borazid-Pyridinate

Die Pyridinate $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ (I)²⁾, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ (II)²⁾, $\text{PhB}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Py}$ (III) und $\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{Py}$ (IV) lassen sich durch mehrstündiges Rühren der entsprechenden Chloride in Pyridin bei 70° mit NaN_3 bzw. — bei IV — mit LiN_3 als Azidierungsmittel in brauchbaren Ausbeuten darstellen. I wird aus Benzol in Form farbloser quadratischer Tafeln erhalten, die an der Luft einige Zeit beständig sind, sich beim längeren Lagern an der Luft aber braun färben; beim Erhitzen zersetzen sie sich, bevor sie schmelzen. In abgeschlossenen Gefäßen ist I beliebig lange haltbar. Wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigt, ist I identisch mit der aus Ph_2BN_3 in Cyclohexan durch Zusatz von Pyridin dargestellten und genau analysierten Verbindung¹⁾. Das Dipolmo-

¹⁾ H. Mitt., vgl. P. I. PAETZOLD, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 53 (1963).

²⁾ Aus der Dissertation P. I. PAETZOLD, Universität München 1961.

ment von I liegt mit einem Wert von $6,42 \pm 0,13$ Debye in einem für Boran-Amin-Additionsverbindungen typischen Wertebereich. Im außerordentlich linienreichen IR-Spektrum läßt sich außer einigen Phenylbanden nur die intensive Azid-Valenzschwingung bei 2110 cm^{-1} zuordnen.

II stellt ein bei 90° am Hochvakuum unzersetzt destillierbares, farbloses Öl dar, das sich an der Luft langsam dunkel färbt, in abgeschlossenen Ampullen aber gut haltbar ist. Die Azid-Valenzschwingung liegt im linienreichen IR-Spektrum bei 2110 cm^{-1} .

III läßt sich bei 140° am Hochvakuum destillieren; in der Vorlage erstarrt die Verbindung zu einer blendend weißen, kristallinen Masse. An die Luft gebracht, macht sich sofort der stechende Geruch nach HN_3 neben dem Geruch nach Pyridin bemerkbar, und die Substanz färbt sich gelb. In abgeschlossenen Glasampullen ist sie unzersetzt haltbar. Die intensive Azid-Valenzschwingungsbande im linienreichen IR-Spektrum ist in zwei Spitzen von 2090 und 2120 cm^{-1} aufgespalten; da in der Verbindung III mit tetraedrisch koordiniertem Boratom keine Symmetrieeoperation existiert, die die beiden Azidgruppen zur Deckung bringt; ist eine solche Aufspaltung zu erwarten. Durch Chromatographie einer Lösung von III in Benzol an saurem Al_2O_3 läßt sich kein Pyridin abspalten.

Unerwarteterweise läßt sich auch das Trisazid IV am Hochvakuum bei 130° unzersetzt destillieren. Das Destillat, ein farbloses schweres Öl, ist extrem hydrolyseempfindlich. Zum Lagern bestimmte Ampullen dürfen unter keinen Umständen abgeschmolzen werden, da sich beim Abschmelzen von Ampullen, die nur wenige Milligramm an IV enthalten, Explosionen von solcher Brisanz ereignen können, daß sie in entfernten Teilen des Instituts noch mit Besorgnis wahrgenommen werden. IV ist in Benzol, CCl_4 und CS_2 unlöslich, in Pyridin und CH_2Cl_2 gut löslich. Das IR-Spektrum zeigt nur in seinem höher frequenten Teile ausgeprägte Banden; beim Aufnehmen der zweiten Hälfte des Spektrums hat sich die als Kapillarfilm zwischen NaCl-Fenster eingebettete Substanz so stark hydrolytisch zersetzt, daß nur noch eine einzige, wenig differenzierte Absorption aufgenommen wird. Die breite, intensive asymmetrische Azid-Valenzschwingung liegt um 2150 cm^{-1} . Durch Chromatographie einer Lösung von IV in CH_2Cl_2 an saurem Al_2O_3 kann Pyridin nicht abgespalten werden, die von WIBERG und MICHAUD beschriebenen Kristalle $\text{B}(\text{N}_3)_3$ ³⁾ können auf diesem Wege nicht erhalten werden. Bei IV wurde wegen der Explosionsgefahr ein kontrollierter thermischer Zerfall nicht untersucht.

³⁾ E. WIBERG u. H. MICHAUD, Z. Naturforsch. **9b**, 497 (1954).

Thermischer Zerfall von Diphenylborazid-Pyridin²⁾

Beim zweistündigen Erhitzen von I im Bombenrohr auf 200° entstehen 3 Produkte, nämlich Hexaphenylborazol, Pyridin und Stickstoff, dieser in einer Menge von 1 Mol pro Mol Azid:



Der thermische Zerfall von I führt also zu einem anderen Hauptprodukt als der des Pyridin-freien Diphenylborazids¹⁾. Er beinhaltet neben der Pyridin- und der N₂-Abspaltung eine anionische Phenylwanderung und stellt damit eine Reaktion dar, die dem CURTIUSSchen Abbau von Carbonsäureaziden RCON₃ analog verläuft, wo unter N₂-Abspaltung und Wanderung von Alkylanion Isocyanate RNCO gebildet werden. Allerdings ist das den Isocyanaten analoge Umlagerungsprodukt Phenylborphenylimid PhB=NPh nicht beständig und trimerisiert sich zu Hexaphenylborazol. Der thermische Zerfall von I bereichert die Chemie der anionischen Umlagerungen am Boratom um ein weiteres Beispiel⁴⁾. Der Mechanismus dieser Reaktion wird in der folgenden Mitteilung diskutiert⁵⁾.

Bei der zweitägigen Bestrahlung einer Lösung von I in Benzol mit UV-Licht bei Raumtemperatur entwickelt sich kein Stickstoff.

Thermischer Zerfall von Di-n-propylborazid-Pyridin²⁾

Die Verbindung II ist thermisch beständiger als I. Dreistündiges Erhitzen von II im Rohr auf 200° ergibt nur 0,455 Mol N₂ pro Mol Azid. Beim zweistündigen Erhitzen auf 245° bilden sich 0,955 Mol N₂, also fast die erwartete Menge. Neben Pyridin wird als Zerfallsprodukt ein zwischen 120° und 140° im Hochvakuum übergehendes Öl erhalten. Der Annahme, daß dieses Öl in Analogie zum Produkt der thermischen Zersetzung von I Hexapropylborazol darstellt, widersprechen schwache, aber scharfe NH- und BH-Valenzschwingungsbanden im IR-Spektrum bei 3440 und 2540 cm⁻¹. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung lehren, daß es sich um ein Gemisch von Pentapropylborazol als Hauptmenge neben Borazolen niedrigerer Propylierungsstufe handelt, daß also die thermische Zersetzung von einer partiellen Propen-Abspaltung begleitet ist. Alken-Abspaltungen aus Boralkyl-Verbindungen sind — z. B. bei der Thermolyse von Bortrialkylen oberhalb 100°⁶⁾ — gut bekannt; dagegen ist eine Spaltung von Stickstoffalkyl-Bindungen bei 245° kaum anzunehmen. Es folgt, daß die Propen-Abspaltung am Boratom entweder des unzersetzten Azids oder des Borazols stattge-

⁴⁾ P. I. PAETZOLD, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 47 (1963) (I. Mitt.).

⁵⁾ P. I. PAETZOLD, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 64 (1963) (IV. Mitt.).

⁶⁾ R. KÖSTER, Liebigs Ann. Chem. **618**, 31 (1958).

funden hat. Die vom IR-Spektrum angezeigten NH-Bindungen müssen demnach durch Hydridwanderung vom B- an das N-Atom im Zuge des thermischen Zerfalls entstanden sein. Die breite, intensive BN-Valenzschwingungsbande des „Pentapropylborazols“ liegt bei 1420 cm^{-1} . Die bei der Bildung des Borazols auftretende Propyl- und Wasserstoff-Wanderung vom B- an das N-Atom stellt ein weiteres Beispiel für eine anionische Umlagerung am B-Atom dar.

Thermischer Zerfall von Phenylbordiaxid-Pyridin

Beim dreistündigen Erhitzen von III im Bombenrohr auf 200° bilden sich 1,328 Mol N_2 pro Mol Diazid, zwölfstündiges Erhitzen auf 290° liefert 1,91 Mol und zwölfstündiges Erhitzen auf $350\text{--}400^\circ$ 2,57 Mol N_2 bei maximal möglichen 3 Mol N_2 pro Mol Diazid. Außer N_2 finden sich unter den flüchtigen Thermolyseprodukten Pyridin und Benzol. Das Benzol stammt offenbar von der Phenylgruppe von III; woher der zur Benzolbildung nötige Wasserstoff genommen wurde, ist unbekannt. Als nichtflüchtiges Thermolyseprodukt entsteht ein brauner bis schwarzer, amorpher Festkörper, aus dem sich weder durch Extraktions-, noch durch Sublimations-, noch durch Chromatographieversuche definierte Verbindungen isolieren lassen.

Experimenteller Teil

1. Diphenylborazid-Pyridin. Käufliches NaN_3 wurde durch zwölfstündiges Erhitzen auf 110° im Hochvakuum getrocknet. Die Darstellung von Ph_2BCl wurde schon beschrieben¹⁾. Zu 5,5 g NaN_3 , das in 130 ml absolutem Pyridin aufgeschlämmt war, wurden unter Eiskühlung 9,47 g Ph_2BCl getropft. Das Gemisch wurde 12 Stunden bei 70° unter Spülung mit trockenem N_2 magnetisch gerührt. An einer Umkehrfritte wurde unter N_2 filtriert. Aus dem nach VOLHARD bestimmten Chlorgehalt des getrockneten Salzurückstandes folgte ein Azidierungsumsatz von 96%. Aus dem Filtrat wurde durch Abziehen von Pyridin im Hochvakuum 12,35 g rohes $\text{Ph}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$ gewonnen, d. i. 91,5% d. Th.; beim Umfällen aus einem Benzol/Cyclohexan-Gemisch wurden 11,0 g der reinen Verbindung erhalten, d. i. 85,5% d. Th. Aus einer Lösung von I in wenig Benzol fielen nach mehrtägigem Stehen in der Kälte Kristalle von quadratisch-plattenförmigem Habitus mit einer Kantenlänge von mehreren Millimetern aus. Die azotometrische N-Analyse nach DUMAS ergab 19,2%, ber. 19,55%. Das IR-Spektrum — wie alle in dieser Mitteilung erwähnten Spektren mit einem PERKIN-ELMER-Spektrometer Modell 21 aufgenommen — diente zur weiteren Identifizierung.

1,182 g der Verbindung I wurden in einem evakuierten Bombenrohr 2 Stunden auf 200° erhitzt. Dann wurde das Rohr im Hochvakuum geöffnet und der gebildete Stickstoff mit der TÖPLER-Pumpe bestimmt: 98,7% einer Abspaltung von 1 Mol N_2 pro Mol Azid. Das nach dem Abziehen von Pyridin im Rohr zurückbleibende Hexaphenylborazol wurde aus Cyclohexan umkristallisiert; Fp. 410° (Literaturwert: $413\text{--}415^\circ$)²⁾. Der N-, C- und H-Gehalt wurde durch mikroanalytische Verbrennungsmethode bestimmt.

²⁾ S. J. GROSZOS u. S. F. STAFIEJ, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1359 (1958).

Ergebnisse:	N	gef.: 7,35%;	ber.: 7,82%
	C	gef.: 79,67%;	ber.: 80,50%
	H	gef.: 5,88%;	ber.: 5,63%.

Hexaphenylborazol ist an der Luft beständig. In heißer Natronlauge löst sich die Verbindung nach einiger Zeit; aus der Lösung läßt sich mit Äther Anilin extrahieren und als Acetanilid (Fp. 114°, Literaturwert: 114°) identifizieren. Die BN-Valenzschwingung liefert im linienarmen IR-Spektrum die stärkste Bande, und zwar bei 1369 cm^{-1} .

2. Di-*n*-propylborazid-Pyridin. $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$ wurde durch Komproportionierung von $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{B}$ und BCl_3 nach einem Verfahren gewonnen, das McCusker und Mitarbeiter für die *n*-Butyl-Verbindung beschrieben haben⁸⁾; Tri-*n*-propylbor war dabei wie üblich aus Borfluorid-Ätherat nach dem GRIGNARD-Verfahren dargestellt worden; reines $(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$ ging — unter einer N_2 -Atmosphäre von Barometerdruck — bei 124–126° über. Die Darstellungsbedingungen für II waren völlig dieselben wie für I. Die Chlorbestimmung im Salzzückstand sprach für 98proz. Azidierungsumsatz. Das nach Abziehen von Pyridin erhaltene Öl wurde im Hochvakuum destilliert und die Fraktion 80–95° wieder destilliert; von der dabei anfallenden Fraktion 89–92° wurden 4,45 g erhalten, d. i. 59% d. Th. bei einem Einsatz von 4,55 g Dipropylborchlorid. Zur B-Analyse wurde nach Verseifung der Substanz in heißer alkalischer H_2O_2 -Lösung und nach Verkochen des H_2O_2 das Mannit-Verfahren herangezogen, die N-Analyse wurde azotometrisch nach DUMAS durchgeführt und das Molekulargewicht kryoskopisch in Cyclohexan bestimmt.

Ergebnisse:	B	gef.: 4,29%;	ber.: 4,96%
	N	gef.: 25,2%;	ber.: 25,69%
	Mol.-Gew.	gef.: 203;	ber.: 218,12.

1,617 g der Verbindung II wurden im Bombenrohr 2 Stunden auf 245° erhitzt und das Rohr dann unter Vakuum geöffnet. 95,5% der erwarteten N_2 -Menge waren entstanden. Bei Raumtemperatur im Hochvakuum flüchtige Produkte, Pyridin und Propen, wurden abgezogen und das zurückbleibende Öl im Hochvakuum destilliert. Die Hauptmenge ging zwischen 120° und 140° über, ohne daß sich bei wiederholter Destillation das Siedeintervall einengen ließ. Die N-Analyse des Öls wurde azotometrisch nach DUMAS, die Molekulargewichtsbestimmung kryoskopisch in Cyclohexan durchgeführt.

Ergebnisse:	N	Mol.-Gew.
gef.	15,1%	282
ber. für Hexapropylborazol	12,62%	333,03
ber. für Pentapropylborazol	14,45%	290,96
ber. für Tetrapropylborazol	16,89%	248,86.

Mithin handelt es sich bei dem nicht konstant siedendem Öl um ein Gemisch von Pentapropylborazol als Hauptkomponente und Borazolen niedrigerer Propylierungsstufe.

3. Phenylbordiaxid-Pyridin. PhBCl_2 wurde aus BCl_3 durch Phenylierung mit SnPh_4 dargestellt⁹⁾. Zur Darstellung von III wurde genauso verfahren wie zur Darstellung von I und II, nur wurde 25 Stunden anstatt 12 Stunden gerührt. Das nach Abziehen von Pyridin erhaltene Öl ging im Hochvakuum konstant bei 140° über und verfestigte sich in der Vorlage. An festem Produkt wurden 9,6 g erhalten, d. i. 79% d. Th. bei einem Einsatz von 7,65 g PhBCl_2 . Brauchbare Werte bei der mikroanalytischen Bestimmung von N, C

⁸⁾ P. A. McCUSKER, G. F. HENNION u. E. C. ASHBY, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5192 (1957).

⁹⁾ K. NIEDENZU u. J. W. DAWSON, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4224 (1960).

und H wurden erst erzielt, als die wegen der Hydrolyseempfindlichkeit schwer einwägbare Substanz zur Einwaage frisch destilliert und Teile der Schmelze unter starker Spülung mit trockenem N_2 in gewogene Glasröhrchen kapillaren Ausmaßes eingezogen wurden. Ähnlich wurde auch bei der Einwaage zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol verfahren.

Ergebnisse:	N	gef.: 38,0%;	ber.: 39,05%
	C	gef.: 54,22%;	ber.: 52,62%
	H	gef.: 4,03%;	ber.: 4,015%
	Mol-Gew.	gef.: 260;	ber.: 251,08.

Die Thermolyseversuche im Rohr bei 200°, 290° und 350–400° wurden wie üblich ausgeführt. Der Anteil an Hochvakuum-flüchtigen Produkten, Benzol und Pyridin, wurde gewogen und betrug beim 1. Versuch 0,700 g bei 2,239 g Einwaage, beim 2. Versuch 0,675 g bei 1,634 g Einwaage und beim 3. Versuch 0,371 g bei 2,210 g Einwaage an III. Der Nachweis von Benzol und Pyridin wurde beim 2. und 3. Versuch gaschromatographisch geführt; beim 2. Versuch war das Verhältnis Pyridin:Benzol etwa 1:1, beim 3. Versuch etwa 1:3. Bei hoher Temperatur war offenbar ein Großteil des Pyridins den reaktiven Partnern nicht gewachsen und wurde zersetzt.

4. Bortrisazid-Pyridin. 5,5 g BCl_3 und 15 g trockenes LiN_3 ⁴⁾ wurden 24 Stunden in 100 ml trockenem Pyridin bei 70° magnetisch gerührt. Da sich die Salze $LiCl$ und LiN_3 von Pyridinlösungen schlecht filtrieren lassen und z. T. in Pyridin löslich sind, wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen und das zurückbleibende Gemenge mit trockenem CH_2Cl_2 behandelt. Jetzt wurde an einer Umkehrfritte unter H_2O -Ausschluß filtriert. Das Filtrat wurde am Hochvakuum eingengt, bis ein bei Raumtemperatur nichtflüchtiges, braunes Öl zurückblieb. Dieses Öl wurde jeweils bei Bedarf in Portionen von etwa 0,5 ml im Hochvakuum bei 130° destilliert. Das farblose Destillat war die reine Verbindung IV. Sie fiel in ungefähr 50proz. Ausbeute, bezogen auf BCl_3 , an. Zur analytischen Einwaage der extrem hygroskopischen und daneben noch explosiven Substanz wurde IV in einen Kolben mit Ansatzrohr zur N_2 -Spülung destilliert, dessen Schliff unter N_2 -Spülung gut entfettet und durch einen gewogenen Gummistopfen ersetzt wurde; jetzt wurde der ganze Kolben gewogen, hierauf der Kolbeninhalt mit vorgelegter Natronlauge verseift und in einen Meßkolben gespült, der Destillierkolben getrocknet und zurückgewogen. HN_3 wurde zunächst acidimetrisch (Indikator: Bromthymolblau), dann jodometrisch nach FEIGL bestimmt; der B-Gehalt wurde nach saurem Verkochen von HN_3 nach dem Mannitverfahren ermittelt.

Ergebnisse:	N_3^- (acidimetrisch)	gef.: 56,5%;	ber.: 58,37%
	N_3^- (jodometrisch)	gef.: 58,9%;	ber.: 58,37%
	B	gef.: 4,8%;	ber.: 5,01%.

München, Institut für Anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1963.