

Umsetzung von Halogenboranen mit Halogenacetonitrilen

Von

A. Meller und A. Ossko

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 25. März 1969)

Halogenacetonitrile reagieren mit Halogenboranderivaten zu Bis(iminoboranen), welche mit den entsprechenden monomeren Iminoboranen oder mit Nitril-borane im Gleichgewicht stehen, wie aus den IR-Spektren hervorgeht.

Reaction of Halogeno-boranes with Halogeno-acetonitriles

Halogenated acetonitrile and halogenoborane derivatives react under insertion to yield bis(iminoboranes) which in part form equilibria with the corresponding monomeric iminoboranes or with nitrile-boranes according to IR-spectra.

Während bis vor kurzem als Produkte der Umsetzung von Halogenboranen mit Nitrilen nur die entsprechenden Nitril-borane¹ bekannt waren, konnten unlängst Bis(iminoborane) als Reaktionsprodukte von Halogenboranen mit Halogencyanen², Trifluoracetonitril³ und Pentafluorbenzonitril nachgewiesen werden. Monomere hochhalogenierte Iminoborane, z. T. im Gleichgewicht mit ihren Dimeren, konnten als Produkte der Umsetzung von Blausäure bzw. Trichloracetonitril mit Halogenboranderivaten nachgewiesen werden⁴.

Wie die folgenden Untersuchungen zeigen, entstehen bei der Reaktion zwischen Halogenboranderivaten und Halogenacetonitrilen durchwegs Iminoborane, gleichgültig ob die Acetonitrilkomponente voll oder partiell halogeniert ist, wenn F, Cl oder Br als Halogensubstituenten stehen.

¹ Eine Zusammenfassung der Literatur findet sich in K. Niedenzu und J. W. Dawson, „Boron-Nitrogen Chemistry“, Springer-Verlag, Berlin 1965.

² A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **99**, 1909 (1968).

³ J. Chatt, R. L. Richards und D. J. Newman, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 126.

⁴ A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **99**, 2504 (1968).

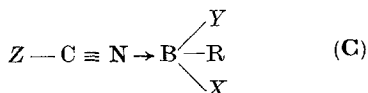
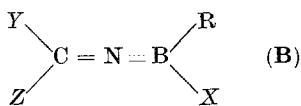
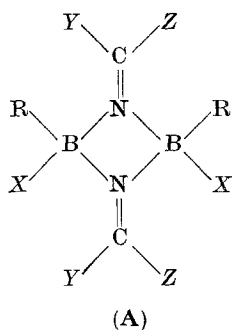
Tabelle 1. Umsetzungsprodukte von Halogenacetonitrilen und Halogenboranderivaten

Verb. Nr.	entspricht Formel	R	Substituenten X Y Z			Schmp. (Zers.), °C	Sublim.Pkt. (Luftbadtemp.) °C/Torr	besondere Eigenschaften
1	A	Cl	Cl	Cl	CH ₂ F	150	130/0,001	
2	A	Br	Br	Br	CH ₂ F	190	170/0,001	
3	A	CH ₃	Br	Br	CH ₂ F	132		
4	A	CH ₃	CH ₃	Br	CH ₂ F	138	130/0,001	
5	A	Cl	Cl	Cl	CH ₂ Cl	120	60/0,001	geht bei Sublim. teilweise in (C) über
6	A	Br	Br	Br	CH ₂ Cl	145	(Zers.)	
7	A	J	J	J	CH ₂ Cl	langsame Zersetzung bei 20°		im Gleichgewicht mit wenig (C)
8	A	CH ₃	Br	Br	CH ₂ Cl	105		
9	A + B	CH ₃	CH ₃	Br	CH ₂ Cl	langsame Zersetzung bei 20°, wobei u. a. (CH ₃) ₃ B und (C) entstehen; nur wenig (B) im Gleichgewicht (OCl ₄ -Lösung)		
10	A	Cl	Cl	Cl	CHCl ₂	120	110/12	
11	A	Br	Br	Br	CHCl ₂	150—160	90/0,001	geht bei Sublim. teilweise in (C) über
12	A	J	J	J	CHCl ₂	langsame Zersetzung bei 0°		
13	A	CH ₃	Br	Br	CHCl ₂	160		
14	A	CH ₃	CH ₃	Br	CHCl ₂	120	70/0,001	geht bei Sublim. teilweise in (C) über
15	B	J	J	J	CCl ₃	langsame Zersetzung bei 0°		
16	A	Cl	Cl	Cl	CH ₂ Br	110	120/11	geht bei Sublim. teilweise in (C) über
17	A	Br	Br	Br	CH ₂ Br	145		

Fortsetzung Tabelle I.

Verb. Nr.	entspricht Formel	R	Substituenten			Schmp. (Zers.), °C	Sublim.-Pkt. (Luftbadtemp.) °C/Torr	besondere Eigenschaften
18	A	CH ₃	Br	Br	CH ₂ Br	147	110/0,001	
19	A	CH ₃	CH ₃	Br	CH ₂ Br	145	95/0,001	
20	A	Cl	Cl	Cl	CHBr ₂	140		
21	A + B	Br	Br	Br	CHBr ₂	Gleichgew. fest—flüssig bei 20°		
22	A	CH ₃	Br	Br	CHBr ₂	180	110/0,001	
23	A	CH ₃	CH ₃	Br	CHBr ₂	134	85/12	Gleichgewicht (A) + (B)
24	A	Cl	Cl	Cl	CBr ₃	140	110/0,001	
25	A + B	Br	Br	Br	CBr ₃	80		wenig (B) in Gleichgewicht mit (A)
26	B + A	CH ₃	Br	Br	CBr ₃	Gleichgew. fest—flüssig bei 20°		etwas (A) in Gleichgewicht mit (B)
27	B + A	CH ₃	CH ₃	Br	CBr ₃	Gleichgew. fest—flüssig bei 20°		etwas (A) in Gleichgewicht mit (B)
28	C + A	Cl	Cl	Cl	CH ₂ J	langsame Zersetzung bei 20°		etwas (A) in Gleichgewicht mit (C)
29	C + A	Br	Br	Br	CH ₂ J	langsame Zersetzung bei 20°		etwas (A) in Gleichgewicht mit (C)
30	C	J	J	J	CH ₂ J	langsame Zersetzung bei 20°		

Bei der Umsetzung von Jodacetonitril entstehen mit BCl_3 und BBr_3 vorwiegend die Nitril-boranaddukte (Formeltyp **C**) neben wenig Bis-(iminoboranderivat) (**A**). Mit BJ_3 bildet Jodacetonitril ausschließlich das Addukt (**C**). In mehreren Fällen bilden sich auch monomere Iminoborane (Formeltyp **B**), die zum Teil im Gleichgewicht mit der entsprechenden dimeren Form (**A**) stehen. Einige Bis(iminoboranderivate) (**A**) gehen bei der Sublimation im Vakuum z. T. in Nitril-boranaddukte (**C**) über.



Die Umsetzungen wurden mit Fluoracetonitril, Chloracetonitril, Dichloracetonitril, Trichloracetonitril, Bromacetonitril, Dibromacetonitril, Tribromacetonitril und Jodacetonitril als Nitrilkomponente und den Halogenboranderivaten BCl_3 , BBr_3 , BJ_3 , CH_3BBr_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ ausgeführt. Tab. 1 gibt eine Zusammenfassung der erhaltenen Produkte und ihrer Eigenschaften (Verbindung **1** bis **30**).

Zum Teil zersetzen sich die Produkte beim Versuch der Vakuumsublimation und der Destillation. Die Verbindungen sind durchwegs hydrolyseempfindlich, besonders die mit Tribrom- bzw. Trijodboran erhaltenen Produkte und die in monomerer Form vorliegenden Iminoboranderivate (**B**).

Da Nitril-trijodborane bisher nicht beschrieben wurden, haben wir als Vergleichssubstanz auch Acetonitril-trijodboran (**31**) hergestellt.

Aus Trifluorboran und Halogenacetonitrilen, wie Trichloracetonitril oder Bromacetonitril, lassen sich bei Zimmertemperatur keine Nitrilboranaddukte oder Iminoboranderivate erhalten; bei Absaugen des Lösungsmittels (CCl_4) im Hochvakuum werden die Ausgangssubstanzen unverändert zurückerhalten. Mit Jodacetonitril bildet sich das Nitriltrifluorboran ($\nu \text{C}\equiv\text{N}$ 2320 cm^{-1}). Addukte bilden sich auch aus Diphenylacetonitril mit BCl_3 (Schmp. 119° , $\nu \text{C}\equiv\text{N}$ 2332 cm^{-1}) und BBr_3 **32** (Schmp. 146° , $\nu \text{C}\equiv\text{N}$ 2320 cm^{-1}) und bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ mit Chloracetonitril, Dibromacetonitril und Jodacetonitril, doch wurden diese Verbindungen mit Ausnahme von **31** und **32** nicht analysiert.

Die Gleichgewichte zwischen den einzelnen Formeltypen lassen sich unschwer aus den IR-Spektren erkennen⁴, wobei zu beachten ist, daß die Nitril-boranderivate (C) in CCl₄ praktisch unlöslich sind, während die Spektren der Iminoborane sowohl in der monomeren Form (B) als auch in der dimeren Form (A) in Lösung registriert wurden. Charakteristische IR-Banden (Gruppenfrequenzen) der einzelnen Verbindungen sind zusammen mit den Analysenwerten in Tab. 2 enthalten.

Bei den Bis(iminoboranderivaten) (A) liegen die (CN)-Valenzbanden durchwegs zwischen 1580 und 1670 cm⁻¹, in den monomeren Iminoboranderivaten (B) zwischen 1780 und 1850 cm⁻¹ und in den Nitrilboranen (C) zwischen 2310 und 2330 cm⁻¹. Bemerkenswert ist, daß in den Reaktionsprodukten zwischen Nitrilen und Methylborhalogeniden die $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Bande knapp über 1300 cm⁻¹ erhalten bleibt, wie dies für B—CH₃-Gruppen charakteristisch ist. Die Reaktion erfolgt daher auch in Alkylborhalogeniden mit der B—Halogenbindung.

In Bis(iminoboranderivaten), die >B(Hal)_2 -Gruppen enthalten, tritt als BX_2 als charakteristische Gruppenfrequenz mit deutlicher Isotopenaufspaltung auf. In anderen Fällen scheint diese Schwingung jedoch mit C—Halogen-Valenzschwingungen zu koppeln. Eine starke Bande, die auf Grund von Ergebnissen an einfacheren Verbindungen^{2, 5} wahrscheinlich B—N-Charakter hat, liegt in den meisten Verbindungen um 1100 cm⁻¹, ist jedoch in den Reaktionsprodukten der Halogenacetonitrile infolge von Kopplungseinflüssen kaum als charakteristische Gruppenfrequenz anzusprechen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in absol. Lösungsmitteln durchgeführt. Die Schmelzpunkte (Zersetzungspunkte, die etwas von der Aufheizgeschwindigkeit abhängen) wurden im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt.

Die eingesetzten Nitrile bzw. Halogennitrile sind zum Teil handelsübliche Substanzen. Folgende Halogennitrile wurden nach Literaturangaben hergestellt:

Fluoracetonitril aus Fluoracetamid⁶, Dichloracetonitril aus Dichloracetylchlorid über Dichloracetamid⁷, Bromacetonitril aus Bromessigsäure über Bromacetamid^{8, 9}, Tribromacetonitril aus Tribromessigsäure über Tribrom-

⁵ A. Meller und H. Marecek, *Mh. Chem.* **99**, 1666 (1968).

⁶ F. Swartst, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **31**, 364 (1922).

⁷ W. Steinkopf und L. Bohrmann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 1638 (1907).

⁸ C. A. Bischoff, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **30**, 2311 (1897).

⁹ W. Steinkopf, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **41**, 2542 (1908).

Tabelle 2. Analysenergebnisse und (bzw.) charakteristische IR-Banden der Verbindungen 1—30

Verbin- dung	Summenformel	% C ber. [gef.]	% H ber. [gef.]	% B ber. [gef.]	% N ber. [gef.]	ν (CN)	charakterist. IR-Banden (Gruppenfrequenzen) δ_s [B]—(CH ₃)	andere
1	C ₄ H ₄ B ₂ Cl ₆ F ₂ N ₂	13,63 [13,66]	1,14 [1,28]		7,95 [7,78]	1650		ν_{as} BCl ₂ 857 + 878
2	C ₄ H ₄ B ₂ Br ₆ F ₂ N ₂	7,76 [7,29]	0,65 [0,69]		4,52 [4,48]	1631		ν_{as} BBBr ₂ 787 + 804
3	C ₆ H ₁₀ B ₂ Br ₄ F ₂ N ₂	14,72 [14,57]	2,06 [1,90]		5,72 [5,80]	1665	1312	
4	C ₈ H ₁₆ B ₂ Br ₂ F ₂ N ₂	26,71 [26,04]	4,48 [4,78]		7,79 [7,65]	1675	1305	
5	C ₄ H ₄ B ₂ Cl ₈ N ₂	12,47 [12,62]	1,05 [1,20]	5,62 [5,90]	7,26 [7,15]	1648	[+ 2342]	ν_{as} BCl ₂ 860 + 885
6	C ₄ H ₄ B ₂ Br ₆ Cl ₂ N ₂			3,32 [3,41]	4,30 [4,86]	1632		ν_{as} BBBr ₂ 792 + 807
7	C ₄ H ₄ B ₂ Cl ₂ J ₆ N ₂	5,14 [5,74]	0,43 [0,91]			1580	[+ 2310 w]	
8	C ₆ H ₁₀ B ₂ Br ₄ Cl ₂ N ₂	14,12 [14,68]	1,93 [2,15]		5,36 [4,72]	1657	1310	
9	C ₈ H ₁₆ B ₂ Br ₂ Cl ₂ N ₂	infolge Zersetzung nur durch IR-Spektren charakterisiert				1668	[+ 1820 w]	
10	C ₄ H ₂ B ₂ Cl ₁₀ N ₂	10,58 [11,39]		4,76 [4,95]		1650		ν_{as} BCl ₂ 876 + 898
11	C ₄ H ₂ B ₂ Br ₄ Cl ₄ N ₂	6,66 [7,14]			3,89 [3,64]	1610		ν_{as} BBBr ₂ 790 + 806
12	C ₄ H ₂ B ₂ Cl ₄ J ₆ N ₂	infolge Zersetzung nur durch IR-Spektren charakterisiert				1576		
13	C ₆ H ₈ B ₂ Br ₄ Cl ₄ N ₂	12,46 [12,43]	1,40 [1,47]			1650	1315	
14	C ₈ H ₁₄ B ₂ Br ₂ Cl ₄ N ₂	20,82 [21,45]	2,18 [3,20]			1662	1310	
15	C ₂ BCl ₃ J ₃ N	infolge Zersetzung nur durch IR-Spektrum charakterisiert				1830		

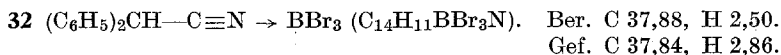
16	$C_4H_4B_2Br_2Cl_6N_2$	10,13 [11,04]	0,84 [1,26]	4,56 [4,67]	5,91 [5,98]	1646	
17	$C_4H_4B_2Br_8N_2$	6,45 [6,89]	0,54 [1,15]	2,92 [3,04]	3,78 [3,58]	1630	$\nu_{as}BBr_2$ 790 + 807
18	$C_6H_{10}B_2Br_6N_2$	11,79 [11,54]	1,65 [1,32]			1655	1312
19	$C_8H_{16}B_2Br_4N_2$	19,95 [19,32]	2,51 [2,58]	4,49 [4,29]		1660	1315
20	$C_4H_2B_2Br_4Cl_6N_2$	7,60 [7,84]	0,32 [0,45]	3,42 [3,50]	4,43 [4,38]	1643	$\nu_{as}BCl_2$ 872 + 892
21	$C_4H_2B_2Br_{10}N_2$	5,32 [5,61]	0,23 [0,2]	2,41 [2,53]		1625	+ 1815 $\nu_{as}BBr_2$ 790
22	$C_6H_4B_2Br_8N_2$	9,37 [9,79]	1,05 [1,26]	%Br [84,0]	$\left\{ \begin{array}{l} 83,1 \\ [84,0] \end{array} \right.$	1634	1312
23	$C_3H_{14}B_2Br_6N_2$	15,03 [14,93]	1,26 [2,18]			1644	1303
24	$C_4B_2Br_6Cl_6N_2$	5,95 [6,23]		2,75 [2,94]		1623	
25	$[C_2BBrcN]_2$	4,55 [4,45]		%Br [90,74 [87,15]	$\left\{ \begin{array}{l} 90,74 \\ [87,15] \end{array} \right.$	1575	[+ 1790 w]
26	$C_3H_3BBr_5N$			2,73 [2,52]	3,02 [2,87]	1830	+ 1645 w
27	$C_4H_6BBr_4N$	12,05 [13,10]	1,51 [1,87]	2,65 [2,93]		1820	+ 1650
28	$C_4H_4B_2Cl_6J_2N_2$			3,82 [3,84]		1580	+ 2330
29	$C_4H_4B_2Br_6J_2N_2$					1590	+ 2305
30	$C_2H_2BJ_4N$					2310	

acetamid⁹⁻¹¹, Jodacetonitril aus Chloracetonitril¹², Methyl dibromboran und Dimethylbromboran wurden aus BBr_3 und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ ^{13, 14} dargestellt.

Die Umsetzungen der Acetonitrilderivate mit den Halogenboranen (bzw. Alkylhalogenboranen) wurden wie folgt durchgeführt:

Bei -10° wurden zu 0,04 Mol des Acetonitrilderivates, gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 oder CCl_4 , unter Rühren 0,04 Mol der Halogenboranverbindung, gelöst in 25 ml desselben Lösungsmittels, zugetropft. Bei geringer Löslichkeit des Produktes wurde das Lösungsmittel vom Reaktionsprodukt abdekantiert und dieses im Vak. getrocknet; wenn das Reaktionsprodukt gut löslich war, wurde das Lösungsmittel direkt im Vak. abgedampft. Meist tritt bei einer anschließenden Vakuumsublimation oder -destillation mindestens teilweise Zersetzung ein, ein Reinigungseffekt konnte nur bei den aus Fluoracetonitril entstandenen Produkten beobachtet werden. Hingegen können die meisten Iminoboranderivate gut aus CCl_4 oder CH_2Cl_2 umgelöst werden. Analysenergebnisse und charakteristische Gruppenfrequenzen der IR-Spektren der Verbindungen **1** bis **30** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Nitrilboranderivate **31** und **32** ergaben folgende Analysen:



Die IR-Spektren wurden als Lösungsspektren (CCl_4 , CS_2) und (oder) als Mull in Poly(chlortrifluoräthylen)öl und Nujol auf Perkin-Elmer-Geräten Mod. 237 und 457 registriert.

Der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA), danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen.

¹⁰ C. Broche, J. prakt. Chem. [2] **47**, 304 (1893).

¹¹ C. Broche, J. prakt. Chem. [2] **50**, 98 (1894).

¹² R. Scholl, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 2416 (1896).

¹³ H. Nöth und P. W. Fritz, Z. anorg. allgem. Chem. **322**, 297 (1963).

¹⁴ W. Gerrard, E. F. Mooney und P. G. Rees, J. Chem. Soc. [London] **1964**, 740.