

Isonitril-trihalogenborane und Hexahalogen-2,5-diboradihydropyrazine

Von

A. Meller und H. Batka

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 4. Juli 1969)

Isonitrile reagieren mit Trihalogenboranen über meist gut faßbare Isonitril-trihalogenboranaddukte zu Hexahalogen-2,5-diboradihydropyrazinderivaten. Die erhaltenen Verbindungen zeigen nur mäßige Beständigkeit. Die IR- und Massenspektren werden kurz diskutiert.

Isonitrile-trihalogenoboranes and Hexahalogeno-2.5-diboradihydropyrazines

Isonitriles and trihalogenoboranes react under formation of hexahalogeno-2.5-diboradihydropyrazines, of moderate stability. Some isonitrile-trihalogenoboranes which are formed immediately could be separated in a pure state. A short discussion of IR- and mass-spectra is given.

Bei der Umsetzung von Nitrilen mit Borhalogeniden bilden sich im allgemeinen Nitril—Trihalogenboran-addukte. Erst kürzlich konnte gezeigt werden, daß Halogenacetonitrile¹⁻³ und Halogenacyane⁴ mit Trichlor-, Tribrom- und Trijodboran glatt unter Einschiebung der Nitrilgruppe in die B-Halogenbindung zu Iminoboranderivaten reagieren; solche Iminoboranderivate werden bei diesen Umsetzungen immer dann erhalten, wenn das Nitril elektronenanziehende Substituenten trägt⁵. In keinem Fall konnte aber eine Einschiebung von Nitrilen in die B—F-

¹ J. Chatt, R. L. Richards und D. J. Newman, J. Chem. Soc. (A) **1968**, 126.

² A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **99**, 2504 (1968).

³ A. Meller und A. Ossko, Mh. Chem. **100**, 1187 (1969).

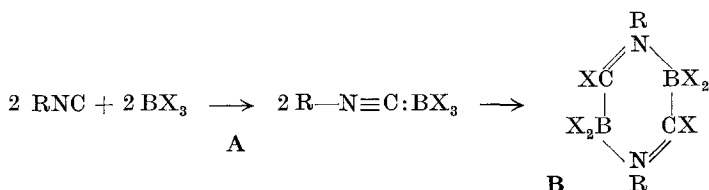
⁴ A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **99**, 1909 (1968).

⁵ A. Meller und W. Maringgele, unveröffentlichte Ergebnisse.

Bindung von Fluorboranderivaten erhalten werden. Es lag daher nahe, Umsetzungen von Trihalogenboranen mit den reaktionsfähigeren Isonitrilen zu untersuchen.

Es sei vorweggenommen, daß Isonitrile schon bei -78° in Lösung mit BF_3 reagieren. Auf Grund der IR-Spektren der erhaltenen Reaktionsprodukte dürften dabei wenigstens teilweise Hexafluoro-2,5-diboradihydropyrazinderivate entstehen, die jedoch ziemlich unbeständig sind und nicht in reiner Form isoliert werden konnten. Cyclohexylisonitril polymerisiert sich beim Zusatz geringster Mengen BF_3 zu einem Polymeren der Formel $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{C})_n$.

Bei der Umsetzung von Isonitrilen mit BCl_3 und BBr_3 erfolgt unter denselben Bedingungen mit Methyl-, Äthyl- und Cyclohexylisonitril die Bildung von Isonitrilboran-Addukten (A), die isoliert werden können.



A: 1: R = CH_3 , X = Cl

2: R = CH_3 , X = Br

3: R = C_2H_5 , X = Cl

4: R = C_2H_5 , X = Br

5: R = C_6H_{11} (cyclo), X = Cl

6: R = C_6H_{11} (cyclo), X = Br

B: 7: R = CH_3 , X = Cl

8: R = CH_3 , X = Br

9: R = C_2H_5 , X = Cl

10: R = C_2H_5 , X = Br

11: R = C_6H_{11} (cyclo), X = Cl

12: R = C_6H_5 , X = Cl

Diese lassen sich — mit Ausnahme von 6, dem Cyclohexylisonitriltribromboran, bei dem ein Ringschluß aus sterischen Gründen nicht erfolgen kann, — in die entsprechenden 2,5-Diboradihydropyrazinderivate (B) umlagern. Bei der Umsetzung von Phenylisonitril mit BCl_3 kann das Phenylisonitril-trichlorboran nicht gefaßt werden, es entsteht sofort das 1,4-Diphenyl-2,2,3,5,5,6-hexachlor-2,5-diboradihydropyrazin (12).

Die Verbindungen (sowohl des Typs A als auch des Typs B) sind durchwegs farblose kristalline Substanzen, die sich jedoch infolge allmählicher Zersetzung bald verfärben. Ihre Struktur ergibt sich aus den Analysen und den erhaltenen Hydrolyseprodukten, zusammen mit den IR- und Massenspektren. Die charakteristischen Daten der Verbindungen 1—12 sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Infolge der geringen Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln war eine Molekulargewichtsbestimmung in herkömmlicher Weise nicht möglich. Wir haben daher auch Alkylborhalogenide mit Isonitrilen umgesetzt, wobei die entstandenen Verbindungen bei der kryoskopischen Mol-

gewichtsbestimmung in Benzol das dem Typ **B** entsprechende (dimere) Molekulargewicht zeigen⁶.

Tabelle 1. Umsetzungsprodukte von Isonitrilen mit Trihalogenboranen

Verb. Nr.	Schmp., °C (Zers.)	Subl. Pkt., °C (Luftbadtemp.)
1	176	60
2	217	70
3	109	63
4	122	92
5	105	83
6	123	95
7	58	25
8	32	42
9	78	65/12 Torr
10	92	86
11	77	90
12	103	85

Die Verbindungen vom Typ **A** sind die ersten Isonitriltrihalogenborane. An Isonitriladdukten von Borverbindungen sind bisher nur *t*-Butylisonitril-trimethylboran⁷ und Addukte verschiedener Isonitrile mit Triphenylboran^{8, 9} beschrieben worden. Die Verbindungen vom Typ **B** stellen dimere Isonitrilhalogenididihalogenborane dar und entsprechen dem 2,5-Diboradihydropyrazin-Ringsystem, das auch durch Umsetzung von Isonitrilen mit Tri-organoboranen oder mit Diboran entsteht⁸⁻¹³. Jedoch sind die Hexahalogen-2,5-diboradihydropyrazinverbindungen bei weitem nicht so stabil als die entsprechenden organisch substituierten Ringsysteme. Die Vakuumsublimation ist meist nur unter großen Verlusten möglich. Die im Vergleich zu den Isonitril-trihalogenboranen niedrigen Sublimationspunkte deuten ebenso auf Monomerisierung der Verbindungen bei der Hochvakuumsublimation hin wie die Massenspektren. Hingegen sind die Isonitril-trihalogenborane **1**–**6** unter nur geringen Ver-

⁶ A. Meller und H. Batka, wird später veröffentlicht werden.

⁷ G. Hesse, H. Witte und G. Bittner, Ann. Chem. **687**, 9 (1965).

⁸ J. Casanova, Jr., und R. E. Schuster, Tetrahedron Letters **1964**, 405.

⁹ G. Hesse und H. Witte, Angew. Chem. **75**, 791 (1963).

¹⁰ G. Hesse und H. Witte, Ann. Chem. **687**, 1 (1965).

¹¹ J. Casanova, Jr., H. R. Kiefer, D. Kuwada und A. H. Boulton, Tetrahedron Letters **1965**, 703.

¹² S. Bresadola, G. Carraro, C. Pecile und A. Turco, Tetrahedron Letters **1964**, 3185.

¹³ J. Tanaka und J. C. Carter, Tetrahedron Letters **1965**, 329.

Tabelle 2. Analysenergebnisse und charakteristische IR-Banden der Verbindungen 1—12

Verb.	Summenformel	% C ber. [gef.]	% H ber. [gef.]	% B ber. [gef.]	% N ber. [gef.]	% Hal ber. [gef.]	ν (CN) cm ⁻¹
1	C ₂ H ₃ BCl ₃ N	15,18 [14,91]	1,91 [2,08]	6,84 [6,69]	8,85 [8,37]		2340 + 2355
2	C ₂ H ₃ BBr ₃ N	8,24 [8,91]	1,04 [1,30]	3,71 [3,63]	4,80 [4,48]		2340 + 2355 sh
3	C ₃ H ₅ BCl ₃ N	20,92 [20,94]	2,93 [3,11]		8,13 [8,32]		2320
4	C ₃ H ₅ BBr ₃ N	11,79 [11,15]	1,65 [1,95]		4,58 [4,84]	78,44 [77,26]	2320
5	C ₇ H ₁₁ BCl ₃ N	37,14 [36,34]	4,90 [4,99]	4,78 [4,82]	6,19 [6,08]	46,99 [45,12]	2317
6	C ₇ H ₁₁ BBr ₃ N	23,37 [22,88]	3,08 [3,14]	3,01 [3,11]	3,90 [4,06]		2310
7	C ₄ H ₆ B ₂ Cl ₆ N ₂	15,18 [14,97]	1,91 [2,16]	6,84 [6,75]	8,85 [8,45]		1665
8	C ₄ H ₆ B ₂ Br ₆ N ₂	8,24 [8,68]	1,04 [1,23]	3,71 [3,50]	4,80 [4,93]	82,21 [81,03]	1650
9	C ₆ H ₁₀ B ₂ Cl ₆ N ₂	20,92 [21,47]	2,93 [2,71]		8,13 [8,67]		1655
10	C ₆ H ₁₀ B ₂ Br ₆ N ₂	11,79 [12,44]	1,65 [2,05]		4,58 [4,65]	78,44 [78,09]	1615
11	C ₁₄ H ₂₂ B ₂ Cl ₆ N ₂	37,14 [36,84]	4,90 [5,13]		6,19 [6,53]		1675
12	C ₁₄ H ₁₀ B ₂ Cl ₆ N ₂	38,16 [38,23]	2,29 [2,28]	4,91 [4,98]	6,36 [6,28]	48,28 [48,42]	1615

lusten im Hochvak. sublimierbar. Bei einigen dieser Verbindungen tritt hierbei eine teilweise Umlagerung der entsprechenden Hexahalogen-2,5-diboradihydropyrazinverbindungen ein, während **5** und **6** unverändert sublimieren, wobei **5** erst beim Kochen in Methylenchlorid in Verbindung **11** übergeht.

Das ¹¹B-KMR-Spektrum von **12** zeigt eine scharfe Bande bei + 2,6 ppm, bez. auf Bortrifluoridätherat, wodurch die Tetraoordination am Bor bestätigt wird*.

* Für die Aufnahme des KMR-Spektrums danken die Autoren Herrn Prof. Dr. H. Nöth (Marburg).

Massenspektren: Massenspektren der Isonitriltrihalogenborane **1** und **5** zeigen u. a. folgende charakteristische Peakgruppen

1: <i>MZ</i> 156—163 $\text{CH}_3\text{NC} : \text{BCl}_3$	5: <i>MZ</i> 189—194 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC} : \text{BCl}_2$
115—122 BCl_3	115—122 BCl_3
80— 85 BCl_2	109 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}$
41 CH_3NC	

Ein Massenspektrum von **12** zeigt außer einem sehr schwachen Peak, der dem halben Molekulargewicht entspricht, Spitzen bei folgenden Massenzahlen: *MZ* 138/40 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CCl}$), *MZ* 102 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}$), 80—95 (BCl_2).

Infrarotspektren: Die (CN)-Valenzbanden der einzelnen Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Dabei zeigt es sich, daß die $\nu \text{C}\equiv\text{N}$ -Bande in den Isonitril-trihalogenboranaddukten bei etwa 2320 cm^{-1} wesentlich höherfrequent liegt als in den Isonitriltriorganoboranaddukten^{7, 8} wo sie um 2250 cm^{-1} gefunden wird. Die B—Cl-Valenzbanden findet man in den Addukten mit BCl_3 um $730 + 765 \text{ cm}^{-1}$, B—Br-Valenzbanden in den Addukten mit BBr_3 um $650 + 680 \text{ cm}^{-1}$.

Auch in den Hexahalogen-2,5-diboradihydropyrazinderivaten (**7—12**) liegen die $\nu(\text{CN})$ -Banden, die um 1650 cm^{-1} auftreten, wesentlich höherfrequent als in entsprechenden organisch substituierten Ringen¹⁰, wo sie durchwegs unter 1600 cm^{-1} gefunden werden.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in absol. Lösungsmitteln ausgeführt, Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Röhren bestimmt.

Methylisonitril¹⁴, Äthylisonitril¹⁵, Cyclohexyl- und Phenylisonitril¹⁶ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Herstellung der Isonitriltrihalogenborane

Bei -70° wurden unter Rühren zu 0,1 Mol des Isonitrils, gelöst in 250 ml CH_2Cl_2 , 0,1 Mol des Trihalogenborans, gelöst in 150 ml CH_2Cl_2 , zugetropft. Die klare Lösung verfärbt sich hierbei nach Braun. Nach Entfernen der Kühlung und Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. verblieben die Isonitriltrihalogenborane als bräunliche, kristallisierte Rückstände, die bei Sublimation (0,001 Torr) die farblosen bis gelblichen Reinprodukte (Ausb. etwa 70%) ergeben.

Herstellung der Hexahalogen-2,5-diboradihydropyrazine

a) Wird die vorbeschriebene Umsetzung bei Zimmertemp. ausgeführt und die Lösung anschließend 5 Stdn. am Rückfluß erhitzt, bilden sich die ent-

¹⁴ R. E. Schuster, J. E. Scott und J. Casanova, Jr., Org. Syntheses, Collect. Vol. **4**, 75 (1966).

¹⁵ H. L. Jackson und B. O. McKusick, Org. Syntheses **35**, 62 (1955).

¹⁶ I. Ugi und R. Meyer, Chem. Ber. **93**, 239 (1960).

sprechenden Hexahalogen-2,5-diboradihydropyrazine. Bei der Umsetzung von Phenylisonitril mit Trihalogenboranen entstehen (auch bei der Umsetzung unter Kühlung) sogleich die Ringverbindungen.

b) Durch 5stdg. Kochen der Isonitril-trihalogenborane in Lösung von CH_2Cl_2 . Die Reinigung der Hexahalogen-2,5-diboradihydropyrazinderivate erfolgt unter beträchtlichen Verlusten unter Bildung nicht identifizierter, polymerer Zersetzungsprodukte bei der Sublimation im Hochvak.

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