

Die Reaktion von Halogenboranen mit Chloreyan, Bromcyan und Isocyaniddichloriden

Von

A. Meller und W. Maringgele

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 7. Mai 1968)

BCl_3 , BBr_3 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ reagieren mit ClCN und BrCN zu hochhalogenierten Bis(methylenaminoboranen). Isocyaniddichloride vom Typ RNCCl_2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ und C_2H_5) bilden mit BCl_3 und BBr_3 Addukte. Die IR-Spektren der Cyclodiborazanderivate werden zugeordnet. BF_3 reagiert nicht.

BCl_3 , BBr_3 and $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ react with ClCN and BrCN to yield bis(methyleneaminoboranes). $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCCl}_2$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCCl}_2$ give adducts with BCl_3 and BBr_3 . Frequencies in the IR-spectra of the cyclodiborazane derivatives are assigned. No reactions are observed with BF_3 .

Vor kurzem wurden 1,3-Bis(dichlorcarbo)-2,4-bis(dihalogen)-cyclodiborazane sowohl durch Chlorierung von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin¹, als auch aus Trichlorrhodan und Trihalogenboranen² dargestellt. *Chatt* und Mitarbeiter³ haben durch Reaktion von Trifluoracetonitril mit Trihalogenboranen Verbindungen mit demselben Ringsystem erhalten.

Vor mehr als 100 Jahren hat *Martius*⁴ die Umsetzung von Chloreyan mit Trichlorboran beschrieben und das Produkt dieser Reaktion als $\text{ClCN} \cdot \text{BCl}_3$ formuliert. Im Hinblick auf die vorerwähnten Ergebnisse¹⁻³ haben wir diese Reaktion wiederholt. Die Untersuchung des dabei entstandenen Produktes zeigte, daß tatsächlich Einlagerung⁵ unter Bildung

¹ A. Meller und A. Ossko, Mh. Chem. **99**, 1217 (1968).

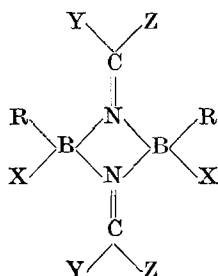
² A. Meller und H. Marecek, Mh. Chem. **99**, 1355 (1968).

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

⁴ C. A. Martius, Ann. Chem. **33**, 79 (1859).

⁵ Eine Zusammenfassung über Einlagerungsreaktionen geben M. F. Lappert und B. Prokai in „Adv. Organometal. Chem.“, F. G. A. Stone und R. West, Ed., Academic Press N. Y., Vol. 5, 225 ff. (1967).

der Verbindung A erfolgt. Auch Bromcyan reagiert entsprechend. Außer A wurden durch Umsetzung mit BCl_3 , BBr_3 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ die Verbindungen 1 bis 5 erhalten:



- A: $\text{R} = \text{X} = \text{Y} = \text{Z} = \text{Cl}$
 1: $\text{R} = \text{X} = \text{Y} = \text{Z} = \text{Cl}, \text{Z} = \text{Br}$
 2: $\text{R} = \text{X} = \text{Y} = \text{Z} = \text{Br}$
 3: $\text{R} = \text{X} = \text{Y} = \text{Br}, \text{Z} = \text{Cl}$
 4: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{X} = \text{Y} = \text{Z} = \text{Cl}$
 5: $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{X} = \text{Y} = \text{Cl}, \text{Z} = \text{Br}$

1 bis 5 sind farblose, kristallisierte Verbindungen, die sich durch Sublimation im Hochvak. oder Umlösen aus CCl_4 (unter Verlusten) reinigen lassen. Während die B—Cl-Verbindungen nicht sehr feuchtigkeitsempfindlich sind, hydrolysieren die B—Br-Verbindungen ziemlich rasch unter Bildung von Borsäure, Halogenwasserstoff und Halogencyan bzw. dessen Folgeprodukten.

Von den neun möglichen substitutionsisomeren mit Cl und Br substituierten Bis(perhalogen-methylen-aminoborane) sind hier bisher fünf erhalten worden. Wie Tab. 1 zeigt, ist es nicht möglich, alle neun Verbindungen auf dieselbe Art herzustellen.

Tabelle 1. Die neun substitutionsisomeren Bis(perhalogen-methylen-aminoborane) mit Cl und Br und Möglichkeiten zu ihrer Darstellung

R	Substituenten			Darstellungsmöglichkeit					bereits erhalten
	X	Y	Z	A	B	C	D	E	
Cl	Cl	Cl	Cl	+		+		+	+
Cl	Cl	Cl	Br				+		+
Cl	Cl	Br	Br						
Cl	Br	Br	Br						
Br	Br	Br	Br				+		+
Br	Br	Br	Cl			+			+
Br	Br	Cl	Cl					+	+
Br	Cl	Cl	Cl		+				
Cl	Br	Cl	Br						

A = Chlorierung von N-Trimethyl-B-trichlorborazin

B = Chlorierung von N-Trimethyl-B-tribromborazin

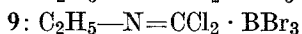
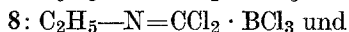
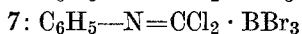
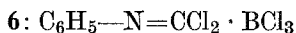
C = Einlagerung von BX_3 in ClCN

D = Einlagerung von BX_3 in BrCN

E = Umsetzung von ClSNCCl_2 mit BX_3

Von den drei Verbindungen, für die in Tab. 1 kein Syntheseweg angegeben ist, könnte $R=X=Cl$, $Y=Z=Br$ vielleicht durch Umsetzung der noch unbekannten Verbindungen $BrSNCBr_2$ oder $ClSNCBr_2$ mit BCl_3 entstehen, während die Synthese von $R=Cl$, $X=Y=Z=Br$ und $R=Y=Cl$, $X=Z=Br$ nur schwer zu realisieren sein dürfte.

Hingegen werden aus Phenylisocyaniddichlorid und Äthylisocyaniddichlorid Anlagerungsverbindungen⁶ erhalten, nämlich:



6 bis 9 sind farblose, kristallisierte, äußerst feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen; 6 kann bei 760 Torr unzersetzt sublimiert werden, 8 sublimiert im Hochvak., während 7 und 9 sich beim Versuch der Sublimation zersetzen. Mit Wasser wird Borsäure und das entsprechende Isocyaniddichlorid erhalten. Trifluorboran reagiert weder mit Halogeneyan noch mit Isocyaniddichloriden.

IR-Spektren

Die in Tab. 2 wiedergegebenen Spektren der Verbindungen 1 bis 5 bestätigen die für A und $R=X=Br$, $Y=Z=Cl$ früher angegebenen Zuordnungen². Durch das größere Vergleichsmaterial ist es jedoch möglich, allgemeine Bereiche für die einzelnen IR-aktiven Banden anzugeben: demnach liegt die z. T. aufgespaltene $C=N$ -Valenzbande zwischen 1650 und 1600 cm^{-1} , wobei der Intensitätsschwerpunkt des Bandensystems in den Chlorverbindungen deutlich bei höheren Wellenzahlen liegt als in den Bromverbindungen. Eine $B-N$ -Ringschwingung findet sich zwischen 1050 und 985 cm^{-1} , $\nu_{as}CCl_2$ knapp über 900 cm^{-1} , $\nu_{as}BCl_2$ mit Isotopenaufspaltung zwischen 895 und 870 cm^{-1} , $\nu_{as}BBr_2$ mit Isotopenaufspaltung zwischen 820 und 790 cm^{-1} . Infolge Erniedrigung der für A und wahrscheinlich auch für 2 und $R=X=Br$, $Y=Z=Cl$ anzunehmenden Symmetriegruppe D_{2h} und der Möglichkeit des Auftretens von Stellungsisomeren in den anderen Derivaten gelten die für D_{2h} bestimmenden Auswahlregeln dort nicht mehr und die Zahl der IR-aktiven Banden nimmt zu. Da außerdem starke Kopplungen zwischen den gleichrassigen Schwingungen angenommen werden müssen², sind die Möglichkeiten für eindeutige Zuordnungen in diesen Derivaten begrenzt.

⁶ Eine Übersicht über Addukte von Stickstoffverbindungen mit Trihalogenboranen findet sich bei K. Niedenzu und J. W. Dawson, „Boron-Nitrogen Compounds“, Springer-Verlag, Berlin 1965, S. 27 ff.

Tabelle 2. IR-Spektren der Verbindungen 1—5
(im Bereich von 2000—625 cm⁻¹)

1	2	3	4	5
1615 es	1600 es	1603 es	1635 es	1630 es
1560 sh (b)	1550 sh (b)	1550 sh (b)		
			1605 s	1606 s
			1495 m	1495 s
			1445 s	1445 s
				1435 w
			1380 sh	1380 sh
			1368 ss	1368 ss
			1347 es	1350 es
			1310 s	1312 s
			1260 m	
				1212 m
			1185 s	1180 m
				1100 w
			1090 m	1090 m
				1030 m
1040 sh	1015 sh	1045 sh	1040 m	1020 sh
1032 es	987 ss	1035 ss	1020 ss	1010 s
1015 m		1010 s (b)		
980 w				992 m
			930 w	915 sh
		900 sh		
890 s		890 sh	892 s	890 m
870 ss		867 sh	860 m	
855 sh	862 s	855 s		
	807 m	810 s		810 m
	790 s	790 s		
760 vw			760 m	760 w
	750 m			
			748 m	745 w
				720 w
			708 ss	705 ss
	700 m	730 w		
			682 w	690 vw

es = extrem stark
w = schwach

ss = sehr stark
vw = sehr schwach

s = stark
sh = Schulter

m = mittel
(b) = breit

In den Spektren der Verbindungen 6 bis 9 zeigen sich bei den Addukten mit BBr₃ geringe hochfrequente Verschiebungen der C=N-Valenzschwingung, ferner treten in den Addukten mit BCl₃ über 900 cm⁻¹, in jenen mit BBr₃ über 800 cm⁻¹ neue Banden auf, die mit den in dieser Gegend liegenden CCl₂-Valenzschwingungen koppeln, was zu stärkeren Aufspaltungen bzw. Verschiebungen der Banden in diesem Bereich führt. In den BCl₃-Addukten treten hiedurch auch Banden bei etwa 1050 cm⁻¹

auf. Sonst entsprechen die Spektren weitgehend jenen der entsprechenden Isocyaniddichloride⁷.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Phenyldichlorboran wurde nach den Angaben von *Niedenzu* und *Dawson*⁸ hergestellt, Phenyl- und Äthyl-isocyaniddichlorid durch Chlorierung der entsprechenden Isothiocyanate⁷.

Die Umsetzung von Chloreyan (Stahlflasche Fa. Fluka AG.) bzw. Bromcyan (Fluka AG.) mit den Borhalogeniden wurden in Mehrhalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter, Kühler mit Trockenpatrone und — bei den Umsetzungen mit ClCN — mit Gaseinleitrohr durchgeführt. Es wurden jeweils 0,2 Mole des Halogenborans in 100 ml CCl₄ gelöst (BCl₃ bei — 10°) und hierauf bei 0° zu der gut gerührten Lösung von 0,2 Mol Halogencyan in 200 ml CCl₄ zugetropft. Die Umsetzungen erfolgen quantitativ und die Reaktionsprodukte fallen aus der Lösung in feiner Verteilung aus. Nach etwa 4stdg. Rühren bei Zimmertemp. wurde das CCl₄ bei 11 Torr am Rotationsverdampfer abgezogen und die erhaltenen Rohprodukte durch Sublimation im Hochvak. oder (und) Umlösen aus CCl₄ gereinigt. Bei den Reinigungsoperationen treten größere Verluste auf. Schmelzpunkte bzw. Zersetzung- und Analysenergebnisse der Verbindungen 1 bis 5 sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3. Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte und Analysenergebnisse der Verbindungen 1 bis 5

Verb.	Schmp. (Zers.)*	Subl. Pkt. (0,001), Luftbadtemp.	Formel	% C ber. (gef.)	% N ber. (gef.)	% H ber. (gef.)
1	140—145*	95°	C ₂ B ₂ Br ₂ Cl ₆ N ₂	5,38 (6,07)	6,27 (6,37)	
2	185*	100°	C ₂ B ₂ Br ₈ N ₂	3,37 (3,90)	3,93 (3,65)	
3	195*	100°	C ₂ B ₂ Br ₆ Cl ₂ N ₂	3,85 (4,64)	4,49 (4,69)	
4	170	135°	C ₁₄ H ₁₀ B ₂ Cl ₆ N ₂	38,92 (38,64)	6,43 (6,30)	2,26 (2,25)
5	160—165	140°	C ₁₄ H ₁₀ B ₂ Br ₂ Cl ₄ N ₂	31,80 (32,15)	5,31 (4,91)	2,04 (2,46)

* Zersetzen sich bei den angegebenen Temperaturen, ohne zu schmelzen.

Die Umsetzungen der Isocyaniddichloride mit BCl₃ bzw. BBr₃ erfolgten durch Zutropfen der Isocyaniddichloride (0,2 Mol in 200 ml CCl₄) zu der auf — 20° gekühlten, gut gerührten Lösung der Halogenborane (0,22 Mol in 300 ml CCl₄). Die Verbindungen fallen schon während der Umsetzung bzw.

⁷ E. Kühle, B. Anders und G. Zumach, Angew. Chem. **79**, 663 (1967).

⁸ K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4223 (1960).

beim Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck in kristalliner Form an und werden in Druckfiltern unter N_2 von der Mutterlauge getrennt. Die BCl_3 -Addukte können durch Sublimation bei 11 Torr (6 auch bei 760 Torr) weiter gereinigt werden. Je nach der Vorbehandlung zeigen die Verbindungen etwas wechselnde Schmelz- und Zersetzungspunkte, die jedoch jeweils in engen Temperaturgrenzen liegen. Diese sind, zusammen mit den analytischen Ergebnissen, in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4. Schmelzpunkte (Zers.) und Analysen der Verbindungen
6 bis 9

Verb.	Schmp. (Zers.*)	Formel	% C ber. (gef.)	% H ber. (gef.)	% N ber. (gef.)	% Hal. ber. (gef.)
6	132—145	$C_7H_5BCl_5N$	28,87 (29,26)	1,73 (2,22)	4,81 (5,34)	60,88 (60,4)
7	88—90*	$C_7H_5BBr_3Cl_2N$	19,80 (21,30)	1,19 (1,99)		
8	92—100*	$C_3H_5BCl_5N$	14,81 (13,94)	2,02 (2,33)	5,76 (4,35)	
9	ca. 70*	$C_3H_5BBr_3Cl_2N$	9,56 (9,66)	1,34 (2,24)	3,71 (3,75)	

Die IR-Spektren der Verbindungen 1 bis 9 wurden in Lösungen (in CCl_4 und CS_2) registriert.

Der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA), danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen, Herrn Prof. *Gutmann* für die fördernde Anteilnahme.