

Peter I. Paetzold und Hartmut Maisch<sup>1)</sup>

Borimide, II<sup>2)</sup>

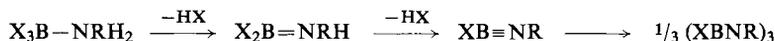
## Borimide als Zwischenstufen bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Boran-Aminen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 8. März 1968)

Die bei der thermischen Abspaltung von 2 Mol Halogenwasserstoff aus Boran-Aminen  $R'BHal_2 \cdot H_2NR$  gebildeten Borimide  $R'B=NR$  reagieren mit 3.4-Dihydro-isochinolin-N-phenylimin (1) als 1.3-dipolarem Agens zu den entsprechenden 3-Bora-1.2.4-triazolidinen (Hexahydro-1.2.4.3-triazaborolo[5.1-a]isochinolin) (2–5).

Im Rahmen ihrer Untersuchungen über die Isosterie der BN- mit den CC-Bindungen studierten *Wiberg* und Mitarbb.<sup>3–6)</sup> die Bildung von Borazolen  $(XBNR)_3$  aus Boran-Aminen  $X_3B-NRH_2$  durch thermische Abspaltung von HX (X = H, R, Cl):



Die dabei auftretenden Boramide  $X_2B=NRH$ , die *Wiberg* wegen ihrer Isosterie mit den Alkenen „Borazene“ nannte, wurden isoliert, während die Borimide  $XB=NR$ , wegen ihrer Isosterie mit den Alkinen als „Borazine“ bezeichnet, als Zwischenstufen postuliert wurden.

Den ersten experimentellen Nachweis eines Borimids lieferte eine Abfangreaktion: Das bei der thermischen Zersetzung von Diphenylborazid durch Phenylwanderung gebildete Phenylborphenylimid  $C_6H_5B=NC_6H_5$  reagierte als Dipolarophil mit Benzonnitril-N-phenylimin (Diphenylnitrilimin) als 1.3-dipolarem Agens unter Bildung eines entsprechenden Fünfring-Produkts<sup>7)</sup>. Mit Hilfe der 1.3-dipolaren Cyclisierungsreaktion wurde unlängst<sup>8,9)</sup> auch das *Wibergsche* Borimid-Postulat für den Fall der Abspaltung von 2 Mol  $H_2$  aus  $H_3B-NRH_2$  (R =  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ ) bestätigt: Mit Aziden  $R'N_3$  (R' =  $CH_3$ ,  $C_6H_5$ ) als 1.3-dipolaren Agentien gingen intermediär gebildete Borimide  $HB=NR$  Cyclisierungsreaktionen ein, die zu hohen Ausbeuten an Tetraza-borolinen führten. Bestimmte aromatische Reste R und R' gestatteten indes auch die Isolierung von Borimiden in Substanz<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Teil der Diplomarb. von H. Maisch.

<sup>2)</sup> I. Mitteil.: P. I. Paetzold und W. M. Simson, *Angew. Chem.* **78**, 825 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 842 (1966).

<sup>3)</sup> E. Wiberg und A. Bolz, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **73**, 209 (1940).

<sup>4)</sup> E. Wiberg und K. Hertwig, *Z. anorg. Chem.* **255**, 141 (1947).

<sup>5)</sup> E. Wiberg, K. Hertwig und A. Bolz, *Z. anorg. Chem.* **256**, 177 (1948).

<sup>6)</sup> E. Wiberg und K. Hertwig, *Z. anorg. Chem.* **257**, 138 (1948).

<sup>7)</sup> P. I. Paetzold, *Z. anorg. allg. Chem.* **326**, 64 (1963).

<sup>8)</sup> N. N. Greenwood und J. H. Morris, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 6205.

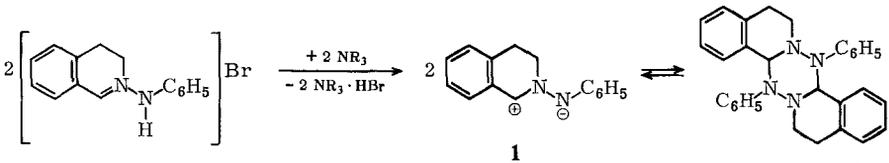
<sup>9)</sup> J. H. Morris und P. G. Perkins, *J. chem. Soc. [London]* **1966**, 576, 580.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Überprüfung, ob bei der Abspaltung von 2 Mol  $\text{HHal}$  aus Boran-Aminen  $\text{R}'\text{BHal}_2 \cdot \text{H}_2\text{NR}$  Borimide auftreten und sich mittels der 1.3-dipolaren Cyclisierungsreaktion abfangen lassen.

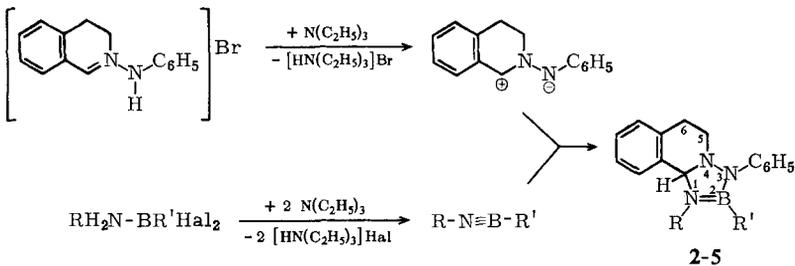
Den Namen „Borimid“ für Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{XBNR}$  ziehen wir vor allem deshalb dem Namen „Borazin“ vor, um Verwechslungen mit den Borazolen  $(\text{XBNR})_3$  zu vermeiden, die – Vorschriften des „Ring Index“ entsprechend – neuerdings vielfach als „Borazine“ bezeichnet werden. Der Namensteil „imid“ dient uns zur Angabe der Konstitution, soll aber keine Vorstellungen über Bindigkeit und Struktur beinhalten.

### Reaktion von Boran-Aminen mit 3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-phenylimin

Die Abspaltung von  $\text{HHal}$  aus Boran-Aminen  $\text{R}'\text{BHal}_2 \cdot \text{H}_2\text{NR}$  läßt sich thermisch oder mittels tertiärer Basen als  $\text{HHal}$ -Akzeptoren bewerkstelligen. Das 1.3-dipolare Agens, mit dessen Hilfe Borimide abgefangen werden sollen, muß daher entweder thermisch und gegen  $\text{HHal}$  unempfindlich oder aber gegenüber tertiären Basen inert sein. Bei sterisch anspruchsvollen Resten  $\text{R}$  und  $\text{R}'$  sollte es zudem noch eine hohe Cyclisierungsaktivität haben. Wir wählten als ein allen Ansprüchen genügendes 1.3-dipolares Agens das 3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-phenylimin (**1**), das sich aus seinem Hydrobromid in Gegenwart tertiärer Basen bildet und mit seinem Dimeren im Gleichgewicht steht<sup>10</sup>:



Da das Gleichgewicht bei 90° weitgehend auf der Seite des Dipols liegt, tropften wir zu einer Lösung des Dipol-Hydrobromids in Chlorbenzol in Gegenwart eines Überschusses an Triäthylamin bei 90° eine Suspension des Boran-Amins in Chlorbenzol. Dabei traten Cyclisierungsreaktionen nach folgendem Schema ein:



	R	R'	Hal	%Ausb.
2	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_3$	Br	39
3	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_6\text{H}_5$	Cl	30
4	2.6- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	$\text{CH}_3$	Br	38
5	2.4.6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	Cl	41

<sup>10</sup> R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 565 (1963).

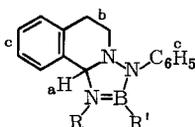
Die Cyclisierungsprodukte **2–5** sind gegen Sauerstoff und protonenaktive Stoffe empfindlich. Da sie durchweg als hochsiedende gelbe Öle anfallen, gelingt ihre Isolierung nur durch verlustreiche wiederholte Hochvakuumdestillation. Die oben angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die spektrenreinen Produkte, geben aber keinesfalls das viel höhere Ausmaß der Reaktion nach obigem Schema wieder.

Wir versuchten auch, die durch HCl-Abspaltung aus  $C_6H_5BCl_2 \cdot H_2NR$  ( $R = CH_3$ , tert.- $C_4H_9$ ,  $p$ - $H_3C-C_6H_4$ ,  $p$ - $CH_3O-C_6H_4$ , 2,4- $(CH_3)_2C_6H_3$ ) bzw. durch HBr-Abspaltung aus  $CH_3BBr_2 \cdot H_2NCH_3$  entstehenden Borimide mit dem Dipol **1** umzusetzen. Es entstanden offensichtlich zu **2–5** analoge Verbindungen, die aber von Nebenprodukten nicht getrennt werden konnten und daher keine befriedigenden Analysenwerte ergaben.

### Kernresonanz- und Massenspektren der Produkte

Die  $^{11}B$ -NMR-Signale liegen bei  $-30.5$  (**2**),  $-32.8$  (**3**),  $-31.2$  (**4**) und  $-31.9$  ppm (**5**) (in  $CCl_4$  gegen  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  als äußeren Standard). In diesem Bereich sind die  $^{11}B$ -NMR-Signale von Verbindungen mit Bordiamid-Struktur zu erwarten<sup>11)</sup>.

Schlüssige Konstitutionsaussagen gestatten die Intensitätsverhältnisse der  $^1H$ -NMR-Signale. Von der 1,3-dipolaren Komponente her stammen die aromatischen Protonen



$c$  und die Methylenprotonen  $b$ , die wenig differenzierte Multipletts um  $-7$  bzw.  $-3$  ppm liefern, während das Methinproton  $a$  scharf bei folgenden Werten erscheint:

<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
-5.26	-4.90	-5.60	-4.90 ppm

Die  $N$ - $n$ -Butylgruppen ergeben das  $CH_3$ -Triplet  $d$ , das  $CH_2$ -Multiplett  $e$  und  $N$ - $CH_2$ -Signale  $b'$ , die das Multiplett  $b$  verstärken.  $B$ - und  $N$ -gebundene Arylreste aus der Borimidkomponente liefern Signale ( $c'$ ), die von  $c$  nicht unterschieden werden können. Die  $B$ - $CH_3$ -Protonen  $f$  von **2** und **4** verursachen ein scharfes Signal bei  $-0.53$  bzw.  $-0.40$  ppm. Die Xylyl- $CH_3$ -Protonen  $g$  von **4** erscheinen — stark aufgespalten — bei  $-1.50$  und  $-2.25$  ppm, während die Mesityl- $CH_3$ -Protonen  $g$  von **5** ein nur andeutungsweise im Verhältnis der  $o$ - und  $p$ - $CH_3$ -Gruppen aufgelöstes Signal bei  $-2.06$  ppm liefern. Die gefundenen Intensitäten entsprechen dabei ganz den erwarteten:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{2}: & a : (b+b') : c : d : e : f = 1 : 6 : 9 : 3 : 4 : 3 \\
 \mathbf{3}: & a : (b+b') : (c+c') : d : e = 1 : 6 : 14 : 3 : 4 \\
 \mathbf{4}: & a : b : (c+c') : f : g = 1 : 4 : 12 : 3 : 6 \\
 \mathbf{5}: & a : b : (c+c') : g = 1 : 4 : 16 : 9
 \end{aligned}$$

Die Massenspektren der Substanzen **2–5** sind durch die Abspaltung von H-Atomen aus den Molekül-Ionen und ihren Bruchstücken gekennzeichnet. Stets liefern das Molekül-Ion und seine um ein oder mehrere H-Atome ärmeren Bruchstücke die

<sup>11)</sup> H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

intensivsten Massenpeaks. Von beträchtlicher Intensität ist in allen vier Spektren noch jeweils die Massenzahl der 1,3-dipolaren Cyclisierungskomponente. Von Bedeutung ist bei **2** das Bruchstück  $\text{CH}_3\text{BNC}_6\text{H}_5$  und bei **3** das Bruchstück  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BNC}_6\text{H}_5$ , da sich in diesen Bruchstücken die Orientierung der Cyclisierungsreaktion dokumentiert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln. Der *Stiftung „Volkswagenwerk“* verdanken wir die Ermöglichung massenspektrometrischer Messungen.

## Beschreibung der Versuche

*Spektren:* Für die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stand ein Varian A 60-, für die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren ein Varian HA 100-Gerät, für die Massenspektren ein MAT  $\text{CH}_4$ -Massenspektrometer zur Verfügung.

*Methylbordibromid* wurde aus Tetramethylzinn und Bortribromid ohne Lösungsmittel<sup>12)</sup>, *Phenylbordichlorid* aus Tetraphenylzinn und Bortrichlorid<sup>13)</sup> in Benzol dargestellt, *N-Anilino-3,4-dihydro-isochinoliniumbromid* entstand aus *o*-[ $\beta$ -Brom-äthyl]-benzaldehyd und Phenylhydrazin in Äthanol<sup>14)</sup>. Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Wasser und Sauerstoff durchgeführt.

*Darstellung der Cyclisierungsprodukte 2–5:* Zu 7.58 g (25 mMol) *N-Anilino-3,4-dihydro-isochinoliniumbromid* und 10.1 g (100 mMol) *Triäthylamin* in 350 ccm Chlorbenzol wurde im Verlauf von 2 Stdn. bei  $90-100^\circ$  unter energischem Rühren eine Suspension des entsprechenden *Boran-Amins* getropft (hergestellt durch Zusammengeben von 17 mMol Methylbordibromid bzw. Phenylbordichlorid und 17 mMol *n*-Butylamin bzw. 2,6-Xylidin bzw. Mesidin bei  $-80^\circ$  in 50 ccm Chlorbenzol). Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde von den Triäthylamin-Salzen und von dem aus überschüss. 1,3-dipolarer Komponente gebildeten Hexahydro-tetra-*z*-Derivat abfiltriert und das Filtrat eingengt. Die Produkte **2–5** wurden durch dreimalige Destillation i. Hochvak. gewonnen (s. Tab.).

Analytische Daten der dargestellten Triazaborolo-isochinoline **2–5**

1.2.3.5.6.10b-hexahydro- 1.2.4.3-triazaborolo[5.1-a]isochinolin	Sdp.-0.001	Ausb.	Mol.-Gew. <sup>a)</sup>	C	Analysen <sup>b)</sup>		
					H	B	N
2-Methyl-1-butyl- 3-phenyl- ( <b>2</b> )	140–145°	6.4 mMol 39%	Ber. 319.3 Gef. 309	75.24	8.21	3.39	13.16
				76.22	7.94	3.10	12.90
1-Butyl-2,3-diphenyl- ( <b>3</b> )	165–170°	5.0 mMol 30.5%	Ber. 381.3 Gef. 389	78.74	7.40	2.84	11.02
				79.52	7.53	2.67	10.76
2-Methyl-3-phenyl- 1-[2,6-dimethyl-phenyl]- ( <b>4</b> )	165–170°	6.5 mMol 38%	Ber. 367.3 Gef. 349	78.48	7.14	2.95	11.44
				77.48	7.12	2.91	11.25
2,3-Diphenyl-1-[2,4,6- trimethyl-phenyl]- ( <b>5</b> )	160–165°	7.0 mMol 41%	Ber. 443.4 Gef. 440	81.26	6.82	2.44	9.48
				81.23	6.86	2.17	8.93

<sup>a)</sup> Kryoskopisch in Benzol. <sup>b)</sup> C, H, N durch mikroanalytische Verbrennungsmethoden, B flammenphotometrisch.

<sup>12)</sup> H. Nöth und P. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 304 (1963).

<sup>13)</sup> K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4224 (1960).

<sup>14)</sup> P. Laur, Dissertat., Univ. München 1962.