

Peter I. Paetzold und Hartmut Maisch¹⁾

Borimide, II²⁾

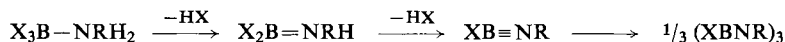
Borimide als Zwischenstufen bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Boran-Aminen

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.^{3–6)} 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-Produkts⁷⁾. Mit Hilfe der 1.3-dipolaren Cyclisierungsreaktion wurde unlängst^{8,9)} auch das *Wibergs*che 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 Substanz²⁾.

¹⁾ Teil der Diplomarb. von H. Maisch.

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

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

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

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

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

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

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

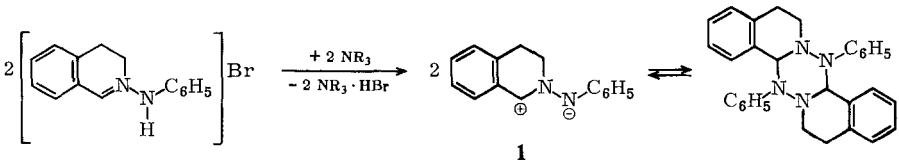
⁹⁾ J. H. Morris und P. G. Perkins, *J. chem. Soc. [London]* **1966**, 576, 580.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Überprüfung, ob bei der Abspaltung von 2 Mol 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.

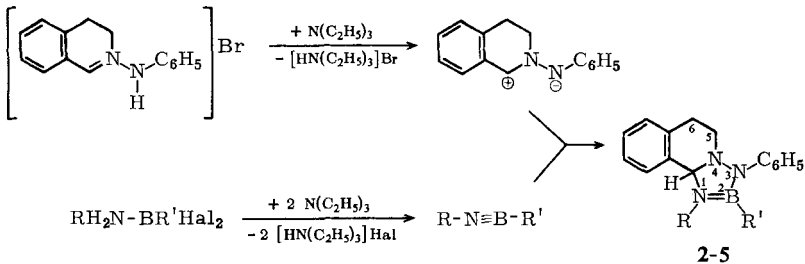
Den Namen „Borimid“ für Verbindungen der Zusammensetzung XBNR ziehen wir vor allem deshalb dem Namen „Borazin“ vor, um Verwechslungen mit den Borazolen $(\text{XBNR})_3$ zu vermeiden, die – Vorschriften des „Ring Index“ entsprechend – neuerdings vielfach als „Borazine“ bezeichnet werden. Der Namensteil „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 HHal aus Boran-Aminen $\text{R}'\text{BHal}_2 \cdot \text{H}_2\text{NR}$ läßt sich thermisch oder mittels tertiärer Basen als HHal -Akzeptoren bewerkstelligen. Das 1.3-dipolare Agens, mit dessen Hilfe Borimide abgefangen werden sollen, muß daher entweder thermisch und gegen HHal unempfindlich oder aber gegenüber tertiären Basen inert sein. Bei sterisch anspruchsvollen Resten R und 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 steht¹⁰:



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	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	Br	39
3	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	C_6H_5	Cl	30
4	2.6- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	CH_3	Br	38
5	2.4.6- $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$	C_6H_5	Cl	41

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

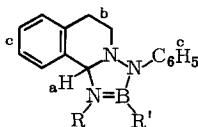
Die Cyclisierungsprodukte **2–5** sind gegen Sauerstoff und protonenaktive Stoffe empfindlich. Da sie durchweg als hochsiedende gelbe Öle anfallen, gelingt ihre Isolierung nur durch verlustreiche wiederholte Hochvakuumdestillation. Die oben angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die spektrenreinen Produkte, 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 erwarten¹¹⁾.

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:

2	3	4	5
-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

¹¹⁾ 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 CH_4 -Massenspektrometer zur Verfügung.

Methylbordibromid wurde aus Tetramethylzinn und Bortribromid ohne Lösungsmittel¹²⁾, *Phenylbordichlorid* aus Tetraphenylzinn und Bortrichlorid¹³⁾ in Benzol dargestellt, *N-Anilino-3,4-dihydro-isochinoliniumbromid* entstand aus *o*-[β -Brom-äthyl]-benzaldehyd und Phenylhydrazin in Äthanol¹⁴⁾. 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° 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° in 50 ccm Chlorbenzol). Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde von den Triäthylamin-Salzen und von dem aus überschüss. 1,3-dipolarer Komponente gebildeten Hexahydro-tetrazin-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. ^{a)}	C	Analysen ^{b)}		
					H	B	N
2-Methyl-1-butyl- 3-phenyl- (2)	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- (3)	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]- (4)	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]- (5)	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

^{a)} Kryoskopisch in Benzol. ^{b)} C, H, N durch mikroanalytische Verbrennungsmethoden, B flammenphotometrisch.

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

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

14) P. Laur, Dissertat., Univ. München 1962.