

Peter I. Paetzold und Günter Stohr¹⁾

Borimide, III²⁾

Borimide als Dipolarophile bei der 1.3-dipolaren Cyclisierungsreaktion

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 8. März 1968)

Die monomer isolierbaren Borimide $C_6F_5B \equiv NC_6H_4-OCH_3$ -(*p*) (**1**) und $C_6H_5B \equiv NC_6F_5$ (**2**) reagieren bei -25° in Äther mit Benzonitril-*N*-oxid unter Ausbildung fünfgliedriger, die BN-Gruppierung des Borimids enthaltender Ringe (**3**, **4**). Mit Phenylazid bzw. mit 3.4-Dihydro-isochinolin-*N*-phenylimin als 1.3-dipolaren Agenzien reagiert **1** in entsprechender Weise erst bei höherer Temperatur zu **5** bzw. **6**.

Borimide $R'B \equiv NR$ wurden als nicht isolierbare Zwischenstufen bei der thermischen Zersetzung von Diphenylborazid ($C_6H_5)_2BN_3$ ³⁾, bei der Abspaltung von H_2 aus Boran-Aminen $BH_3 \cdot NRH_2$ ^{4,5)} und bei der Abspaltung von $HHal$ aus Boran-Aminen $R'BHal_2 \cdot NRH_2$ ²⁾ nachgewiesen, indem die gewöhnlich zu beobachtende Assoziation der Borimide zu dimeren, trimeren oder höher polymeren Produkten durch Zusatz 1.3-dipolarer Cyclisierungsagenzien verhindert wurde; es entstanden dabei Fünfring-Verbindungen, in die die BN-Gruppierung der Borimide eingebaut war. Bei der Auswahl des 1.3-dipolaren Reaktionspartners mußte den speziellen Reaktionsbedingungen, bei denen die Borimide intermediär erzeugt wurden, Rechnung getragen werden, und die Ausbeuten an Cyclisierungsprodukten waren — wie es bei Abfangreaktionen häufig der Fall ist — nicht sehr hoch.

Wir haben monomere Borimide, deren Darstellung unlängst gelungen ist⁶⁾, als Dipolarophile in 1.3-dipolare Cyclisierungsreaktionen eingesetzt. Da die uns zur Verfügung stehenden Arylbor-arylimide $Ar'B \equiv NAr$ aus sterischen und vielleicht auch aus elektronischen Gründen weniger reaktiv sind als vergleichsweise die als Zwischenstufen nachgewiesenen Borimide $HB \equiv NR$ ^{4,5)}, wurde zunächst versucht, die Borimide $Ar'B \equiv NAr$ mit einem recht reaktiven 1.3-dipolaren Agens umzusetzen.

Benzonitril-*N*-oxid als Dipol

Wir behandelten bei -25° Benzhydroxamsäurechlorid mit Triäthylamin in Äther. Das entstandene Benzonitril-*N*-oxid⁷⁾ reagierte bei dieser Temperatur nicht mit sich selbst, wohl aber mit stöchiometrischen Mengen Pentafluorphenylbor-*[p*-methoxy-

¹⁾ Teil der Diplomarb. von G. Stohr.

²⁾ II. Mittel.: P. I. Paetzold und H. Maisch, Chem. Ber. 101, 2870 (1968), vorstehend.

³⁾ P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 64 (1963).

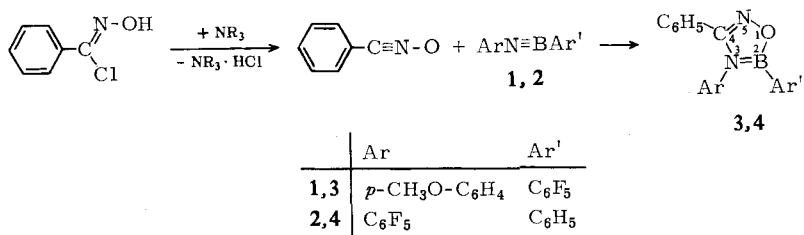
⁴⁾ N. N. Greenwood und J. H. Morris, J. chem. Soc. [London] 1965, 6205.

⁵⁾ J. H. Morris und P. G. Perkins, J. chem. Soc. [London] 1966, 576, 580.

⁶⁾ P. I. Paetzold und W. M. Simson, Angew. Chem. 78, 825 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 842 (1966).

⁷⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

phenylimid] (1) bzw. mit Phenylbor-pentafluorphenylimid (2). In praktisch quantitativer Ausbeute bildeten sich die erwarteten 1.3.5.2-Oxadiazaborole 3 und 4.



Eine derartige Reaktion tritt mit Pentafluorphenylbor-[2.4.6-trimethyl]-phenylimid] – offenbar aus sterischen Gründen – nicht ein.

Die Massenspektren der Cyclisierungsprodukte 3 und 4 sind durch die hohe Intensität der Molekül-Peaks charakterisiert. In beiden Spektren findet man auch die Peaks der ionisierten Cyclisierungsbestandteile. Den Massenzahlen im Spektrum von 3 (Abbild.) lassen sich mit der für 3 angenommenen Struktur zu vereinbarende Bruchstücke zuordnen (s. Formelblock).

In der Abbild. sind die durch die Isotope ¹⁰B und ¹³C verursachten Seitenpeaks vernachlässigt worden. Das Massenspektrum von 4 ist weniger übersichtlich, da offenbar sowohl die C₆F₅-Gruppe des Molekül-Ions als auch C₆F₅-haltige Bruchstücke Fluor abspalten und dadurch das Spektrum mit Bruchstücken wechselnden Fluorgehalts übersäen.

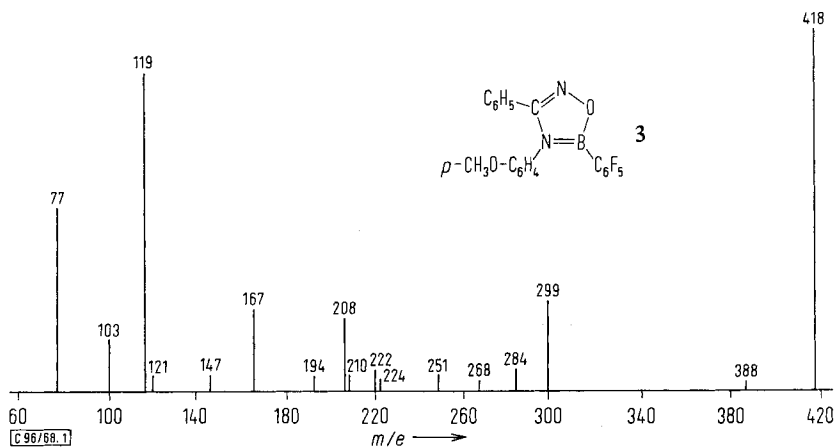
In den IR-Spektren von 3 und 4 ist die CN-Valenzschwingung des Nitriloxids bei etwa 2300/cm⁸) verschwunden; eine für die C≡N-Gruppierung charakteristische Ringschwingung läßt sich im Gewirr aromatischer Ringschwingungen nicht zuordnen.

Bei der Cyclisierungsreaktion war zu erwarten, daß sich das negative Dipolende am O-Atom von Benzonitril-*N*-oxid an das partiell positiv geladene B-Atom, das positive Dipolende am C-Atom des Dipols an das partiell negativ geladene N-Atom des Borimids anlagert. Diese Annahme wird durch die Art der Bruchstücke von 3 im Massenspektrum gerechtfertigt. Wieder einmal bestätigt sich die in der Bor-Stickstoff-Chemie häufig anzutreffende Erscheinung, daß der Ladungssinn von Formalladungen dem der wirklichen Partialladungen entgegengerichtet ist, denn bei der plausiblerweise anzunehmenden BN-Dreifachbindung in Borimiden kommt dem B-Atom eine negative, dem N-Atom eine positive Formalladung zu, Ar—N[⊕]≡B[⊖]—Ar', im Gegensatz zur Erfahrung.

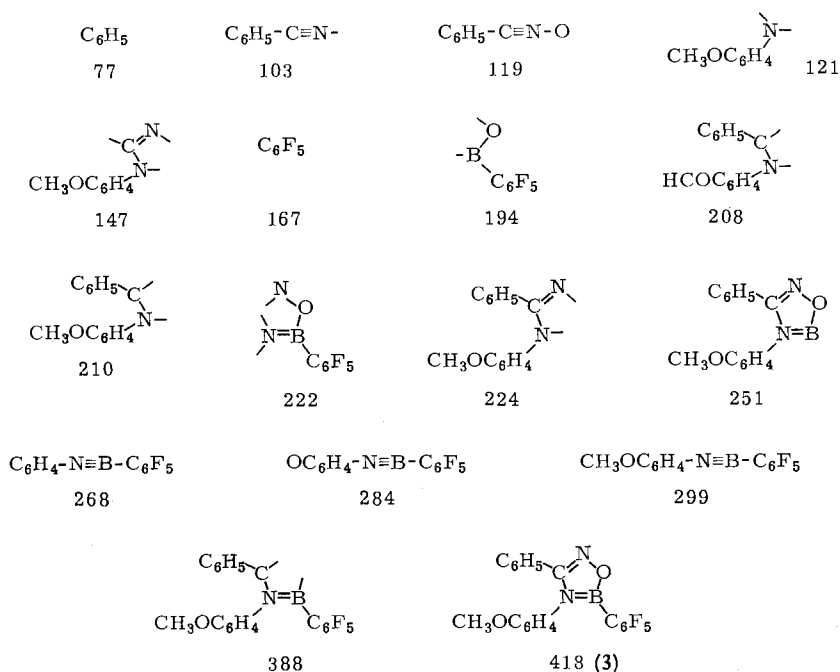
In Übereinstimmung mit dem großen Elektronegativitätsunterschied zwischen Bor und Stickstoff scheint die Elektronendichte der Dreifachbindung am Stickstoff wesentlich größer zu sein.

Die Oxadiazaborole 3 und 4 verfügen über 6π-Elektronen im vermutlich planaren Fünfringgerüst, die zu cyclischer Delokalisierung bereitstehen. Derartige Ringe,

⁸) C. Grundmann in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. X/3, S. 870, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.



Massenspektrum von 3; Massenspektrometer MAT CH 4, 70 eV Elektronenenergie

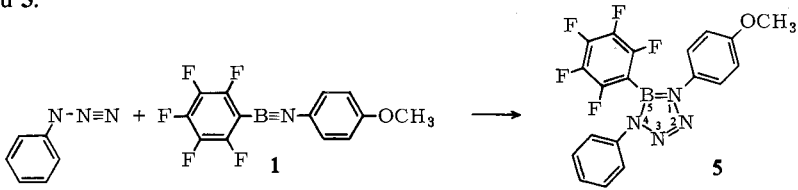


z.B. die Dewarschen Borazaro-Systeme^{8a)}, zeigen oft eine auffallende Resistenz gegen die Solvolyse der BN-Bindung. Eine solche Resistenz können wir auch für 3 und 4 konstatieren.

^{8a)} M. I. S. Dewar in Boron-Nitrogen Chemistry, Advances in Chemistry Series 42, Amer. Chem. Soc. 1964, 235.

Phenylazid als Dipol

Phenylazid ist ein weniger aktives 1,3-dipolares Agens als Benzonitril-*N*-oxid. Mit **1** reagiert es daher noch nicht bei -25° , wohl aber bei Raumtemperatur quantitativ zu **5**.



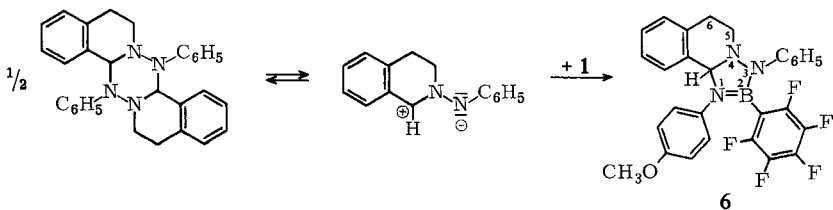
Das Tetrazaborolin **5** läßt sich bei 130° im Hochvakuum sublimieren, allerdings unter teilweiser Stickstoffabspaltung. Die Natur der nichtflüchtigen Zersetzungsprodukte ist noch nicht aufgeklärt.

Das Massenspektrum von **5** (30 eV Elektronenenergie) gibt den Peak des Molekülions bei $m/e = 418$. Etwa 1.4 mal so intensiv ist der um 28 Masseneinheiten kleinere Peak, entstanden durch N_2 -Abspaltung. Weitere intensive Peaks erscheinen bei m/e -Werten von 375 (Molekül - N_2 - CH_3), 299 ($C_6F_5B \equiv NC_6H_4OCH_3$), 269 ($C_6F_5B - NC_6H_5$), 121 ($N - C_6H_4OCH_3$) und 77 (C_6H_5). Bei 195 findet man den $m/2e$ -Wert des um die Masse 28 ärmeren Muttermoleküls. Das Bruchstück mit m/e 269 gibt die Orientierung der Cyclisierung wieder: Das α -N-Atom von Phenylazid muß sich an das B-Atom des Borimids addiert haben.

Im 1H -NMR-Spektrum (in Pentafluorobrombenzol) liegt das OCH_3 -Signal bei $\delta = -3.515$ ppm, die Signalgruppe der Phenylprotonen hat den Hauptpeak bei -7.10 ppm; das A_2B_2 -System der Methoxyphenylprotonen erscheint bei -6.47 , -6.62 und -7.00 ppm, das vierte A_2B_2 -Signal verschwindet in der C_6H_5 -Signalgruppe (aromat./aliph. Protonen = 3:1). Im ^{19}F -NMR-Spektrum (in Chlorbenzol gegen C_6F_6 als äußeren Standard) liegen die Verschiebungen der *o*-, *p*- und *m*-F-Atome bei -38.40 , -17.43 und -6.67 ppm.

3,4-Dihydro-isochinolin-*N*-phenylimin als Dipol

Der Dipol wurde aus seiner dimerisierten Form, einem Hexahydrotetrazin-Derivat, bei 70° in Freiheit gesetzt. Bei Zugabe des Borimids **1** entsteht **6**.



Wie schon bei den nur als Zwischenstufen auftretenden Borimiden, die mit dem gleichen Dipol ebenfalls zu Boratriazolidinen umgesetzt wurden²⁾, läßt sich auch das Boratriazolidin **6** erst nach mehrfacher Destillation als luftempfindliches Öl in der mäßigen Ausbeute von 37% als reines Produkt fassen. Im 1H -NMR-Spektrum von **6**

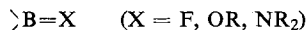
findet man das Methinproton bei -5.9 , die Methylenprotonen des Dihydroisochinolin-Molekülteils im Bereich von -3.2 , die aromatischen Protonen im Bereich von -6.8 und die OCH_3 -Protonen bei -3.7 ppm; das Intensitätsverhältnis $1 : 4 : 13 : 3$ entspricht der Erwartung.

Diazomethan als Dipol

Eine äquimolare Mischung von **1** und Diazomethan in Äther ergibt bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Stickstoff eine kristalline, bei 192° im Vakuum sublimierende Substanz der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{CH}_2]_n$, die nur in protonenaktiven Mitteln unter Zersetzung löslich ist. Auf Grund der Sublimationstemperatur erscheint der Wert $n = 2$ und als Struktur ein NBCNBC-Sechsring plausibel.

Diskussion der Ergebnisse

In der an ungewöhnlichen Bindungstypen reichen Borchemie stellen die Borimide ein Novum dar. Wenn auch die Unterteilung von Mehrfachbindungen von der Herkunft der Elektronen her in koordinative und nicht koordinative Mehrfachbindungen vom Standpunkt der theoretischen Beschreibung fertiger Bindungen aus irrelevant ist, so hat diese Unterteilung doch formale Vorzüge bezüglich der Klassifizierung. So stellen die experimentell nachweisbaren Doppelbindungen in Boranen vom Typ



koordinative Doppelbindungen dar, da ein Elektronenpaar der Doppelbindungen vom Liganden X stammt. In Borimiden lassen sich — ähnlich wie bei Alkinen — Dreifachbindungen $\text{—B}\equiv\text{N—}$ diskutieren, wenn man nämlich voraussetzt, daß die BN-Gruppe und ihre beiden Nachbaratome weitgehend linear angeordnet sind. Für eine solche Annahme sprechen spektroskopische Befunde⁹⁾. Formal setzt sich dann die BN-Dreifachbindung aus zwei nicht koordinativen und einer koordinativen Bindung zusammen, bei der das Elektronenpaar vom Stickstoff stammt. Nicht koordinative Doppelbindungen in isolierten Molekülen waren bisher nicht nur beim Element Bor sondern auch bei allen anderen metallischen und halbmethallischen Hauptgruppenelementen auf der linken Seite des Periodensystems unbekannt. Aus diesem Grunde verdienen die Borimide Beachtung, und der konstitutionellen Sicherung dieser Verbindungsklasse durch chemische Evidenz kommt eine entsprechende Bedeutung zu.

Den Borimiden $\text{Ar}'\text{BNAr}$ analytisch verwandte Substanzen wie Tetraaryldiazadiborete $(\text{Ar}'\text{BNAr})_2$ und Hexaarylborazole $(\text{Ar}'\text{BNAr})_3$ oder auch Boramide $\text{Ar}'\text{BCl}(\text{NHAr})$ und Bordinamide $\text{Ar}'\text{B}(\text{NHAr})_2$ reagieren bei Raumtemperatur nicht mit 1,3-dipolaren Agenzien⁹⁾. Diese Substanzen könnten auf Grund ihrer analytischen Verwandtschaft für Borimide gehalten werden bzw. sie kommen bei höherer Temperatur als Borimid-Quelle in Betracht. Da **1** und **2** ohne Bildung irgendwelcher Nebenprodukte mit Benzotriloxyd zu **3** und **4** reagieren, und zwar schon bei -25° , kann man schließen, daß **1** und **2** monomere Borimide sein müssen. Die Borimide eignen sich offensichtlich ganz allgemein als Dipolarophile in 1,3-dipolaren Cyclisierungs-

⁹⁾ Unveröffentl. Versuche von P. I. Paetzold und Mitarbeitern.

reaktionen. Insgesamt wurden bisher Vertreter so verschiedener 1,3-dipolarer Verbindungsklassen wie der Nitriloxide, Nitrilimine³⁾, Azomethinimine²⁾ und der Azide^{4,5)} mit isolierten Borimiden bzw. mit Borimiden als Zwischenstufen zu entsprechenden Fünfringverbindungen umgesetzt.

Weniger bereit sind die Borimide zur Cyclisierungsreaktion mit 1,3-Dienen. Unsere bisherigen Versuche in dieser Richtung waren erfolglos⁹⁾, wenn man von einem aus **1** und dem aus Tetrazindicarbonsäureester freiwerdenden 1,3-Dien gebildeten 1:1-Addukt absieht⁶⁾.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* hat diese Arbeit durch Sach- und Personalbeihilfen, die *Stiftung „Volkswagenwerk“* durch die Gewährung von Mitteln für ein Massenspektrometer gefördert. Wir danken beiden.

Beschreibung der Versuche

Für ¹H-NMR-Spektren stand ein Varian A 60- und für ¹⁹F-NMR-Spektren ein Varian HA 100-Spektrometer zur Verfügung.

Die Borimide wurden durch thermische Abspaltung von HCl aus Ar'BCl₂·NH₂Ar dargestellt⁶⁾; die Verfahrensweise wird in Bälde ausführlich beschrieben werden. Benzhydroxamsäurechlorid wurde durch Chlorierung von Benzaldoxim¹⁰⁾, Phenylazid und Diazomethan nach üblichen Verfahrensweisen¹¹⁾ dargestellt. Alle Reaktionen führten wir unter Ausschluß von Wasser und Sauerstoff durch. C-, H- und N-Analysen wurden durch mikroanalytische Verbrennung, B-Analysen flammenphotometrisch angefertigt.

4-Phenyl-2-pentafluorphenyl-3-[p-methoxy-phenyl]-1.3.5.2-oxadiazaborol (3): 0.517 g (3.34 mMol) *Benzhydroxamsäurechlorid* wurden bei -25° in 30 ccm Diäthyläther mit 0.338 g (3.34 mMol) *Triäthylamin* behandelt. Nach Abfiltrieren von Ammonsalzen in der Kälte wurde zum Filtrat bei -25° eine Lösung von 1.00 g (3.34 mMol) *Pentafluorphenylbor-[p-methoxy-phenylimid] (1)* in 25 ccm Äther getropft. Bei -25° wurde 2 Stdn. gerührt, dann noch 3 Stdn. bei Raumtemp. und die klare Lösung zur Trockne eingengt. Die entstehenden farblosen Kristalle fällte man aus Benzol/Pentan-Gemischen zweimal um. Die Mutterlaugen enthielten keine Produkte, die weniger flüchtig waren als das Solvens selbst; die Reaktion war also quantitativ verlaufen. Die bei 126–128° schmelzenden Kristalle waren analysenrein.

C₂₀H₁₂BF₅N₂O₂ (418.1) Ber. C 57.45 H 2.89 B 2.59 N 6.88
Gef. C 57.50 H 2.88 B 2.36 N 6.74

2,4-Diphenyl-3-pentafluorphenyl-1.3.5.2-oxadiazaborol (4): Aus 0.945 g (6.1 mMol) *Benzhydroxamsäurechlorid*, 0.616 g (6.1 mMol) *Triäthylamin* und 1.64 g (6.1 mMol) *Phenylbor-pentafluorphenylimid (2)* wie vorstehend. Farblose Kristalle mit Schmp. 110–112°.

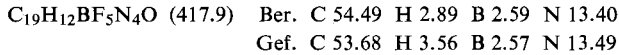
C₁₉H₁₀BF₅N₂O (388.1) Ber. C 58.80 H 2.60 B 2.79 N 7.22
Gef. C 55.47 H 3.21 B 2.92 N 7.23

4-Phenyl-5-pentafluorphenyl-1-[p-methoxy-phenyl]-tetrazaborolin (5): Zu einer Lösung von 1.00 g (8.4 mMol) *Phenylazid* in 40 ccm Diäthyläther tropfte man 1.06 g (3.52 mMol) *Pentafluorphenylbor-[p-methoxy-phenylimid]* in 20 ccm Äther. Es wurde 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, über Nacht stehengelassen und dann auf 5 ccm eingengt. Bei 4stdg. Stehenlassen bei -20° schieden sich farblose Kristalle ab, die filtriert und mit Petroläther gewaschen wurden.

¹⁰⁾ A. Werner und H. Bues, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2193 (1894).

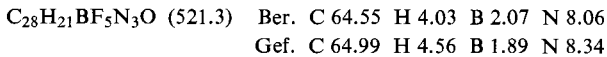
¹¹⁾ Organ. Synth. Coll. Vol. III, 710 und IV, 250.

Die äther. Mutterlauge ließ sich rückstandslos eindampfen, die eingesetzten Substanzen fanden sich also in den isolierten Kristallen wieder, die bei 128–130° unter Zersetzung schmelzen.

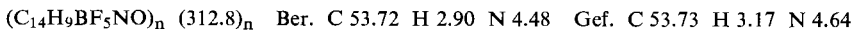


Das gleiche Produkt erhielt man in 90proz. Ausb. beim langsamen Zutropfen einer Lösung von 7.40 g *Pentafluorphenylbor-p-anisidid-chlorid* in 100 ccm Toluol zu einer Lösung von 2.24 g *Triäthylamin* und 5.05 g *Phenylazid* in 50 ccm Toluol bei 100°. Man rührte noch 4 Stdn. bei 100°, filtrierte vom ausgeschiedenen Ammonsalz und arbeitete wie vorstehend auf.

3-Phenyl-2-pentafluorphenyl-1-[p-methoxy-phenyl]-1.2.3.5.6.10b-hexahydro-1.2.4.3-triazaborolo[5.1-a]isochinolin (6): Zu 1.05 g (2.35 mMol) dimerem *3.4-Dihydro-isochinolin-N-phenylimin* in 50 ccm Toluol wurden bei 70° 1.41 g (4.7 mMol) *Pentafluorphenylbor-[p-methoxy-phenylimid] (1)* in 60 ccm Toluol getropft. Nach einstdg. Rühren und Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt bei 220° i. Hochvak. destilliert und dabei als zähes gelbes Öl (910 mg, 37.2%) erhalten.



Umsetzung von Pentafluorphenylbor-[p-methoxy-phenylimid] (1) mit Diazomethan: Zu 5.11 mMol *Diazomethan* in 50 ccm Äther wurde eine Lösung von 1.28 g (4.27 mMol) **1** in 50 ccm Äther getropft. 20 Min. wurde bei Raumtemp. gerührt, wobei farblose Kristalle ausfielen. Nach einstdg. Kochen unter Rückfluß wurde filtriert, der Niederschlag mit Pentan gewaschen und dann getrocknet. Ausb. 1.05 g, bei 192°/10⁻³ Torr sublimierbar.



[96/68]