

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER BORAZIDE IX*. WANDERUNGSTENDENZEN, KINETIK UND MECHANISMUS DER THERMISCHEN DIORGANYLBORAZID-UMLAGERUNG

PETER I. PAETZOLD UND PETER P. HABEREDER

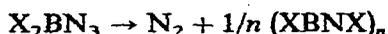
Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 30. März 1966)

EINLEITUNG

Wir interessieren uns für den Zusammenhang zwischen Struktur und Stabilität von Aziden YN_3 , bei denen die N_3 -Gruppe kovalent an einen Molekülteil Y gebunden ist. Unter "Stabilität" wollen wir dabei die Stabilität gegenüber dem kontrollierten thermischen Zerfall und unter "Struktur" den Inbegriff der sterischen und elektronischen Einflüsse seitens des Molekülteils Y auf die Stabilität der Azide verstanden wissen. Pauschale Zusammenhänge dieser Art sind bekannt; z.B. weiß man, daß die Stabilität von Aziden R_3EN_3 mit Elementen E der 4. Hauptgruppe vom Si zum Pb sinkt¹ oder daß Carbonsäureazide—*cum grano salis*—weniger stabil sind als Alkylazide. Borazide X_2BN_3 und $[X_3BN_3]^-$ scheinen uns passende Modelle zur feineren Beschreibung jener Zusammenhänge zu liefern, da die Azidgruppe einerseits an elektronisch so verschiedene B-Atome wie das drei- oder vierbindige gebunden sein kann und da sich andererseits die Borliganden X drastisch variieren lassen. Wir berichten im folgenden über die Stabilität von Boraziden X_2BN_3 mit organischen Liganden X, während wir auf unsere Untersuchungen zur Stabilität von Boraziden mit anorganischen Liganden X (X=Hal, OR, NR_2) an anderer Stelle eingehen werden.

Naturgemäß stellen kinetische Messungen die wichtigste Methode für unsere Untersuchungen dar. Da die thermische Zersetzung der Diorganylborazide—wie in der vorstehenden Mitteilung berichtet—weitgehend von der Umlagerung eines organischen Liganden X vom B- an das N-Atom begleitet ist,



stellen die Wanderungsverhältnisse der Liganden X und X' bei der Zersetzung gemischt substituierter Borazide $X'XBN_3$ einen weiteren Gegenstand zweckmäßiger Untersuchungen dar, der Einblicke in die Abhängigkeit der Zersetzungsreaktion von den Bor-Liganden erwarten läßt.

WANDERUNGSVERHÄLTNISSE BEI DER BORAZID-UMLAGERUNG

Wir untersuchten die Wanderungsverhältnisse bei allen von uns dargestellten Aziden des Typs $XPhBN_3$ ** , indem wir den durch die Gleichung

* VIII. Mitteilung, siehe vorstehenden Bericht!

** Die Bedeutung der Abkürzungen ist die gleiche wie in den beiden vorstehenden Mitteilungen!



definierten, dimensionslosen Quotienten x/y , die "relative Wanderungstendenz", bestimmten. Die Phenylgruppe lieferte mithin jenen Standard, mit dem die Wanderungstendenz aller anderen organischen Liganden X verglichen werden konnte. Zur quantitativen Produktanalyse wurde das Thermolyseprodukt verseift, die dabei entstandenen Amine XNH_2 und $PhNH_2$ wurden destilliert und gaschromatographisch getrennt. Da die gaschromatographische Trennung des sehr flüchtigen Methylamins $MeNH_2$ von Anilin $PhNH_2$ im Falle der Verbindung $MePhBN_3$ schwierig ist, wurde hier das Thermolyseprodukt nicht verseift, sondern in CCl_4 gelöst, und zur Bestimmung der Wanderungstendenz wurden die integrierten 1H -NMR-Signale der Lösung herangezogen, wobei weniger die breiten Ph - 1H -Signale als die deutlich voneinander abgetrennten NCH_3 - und BCH_3 - 1H -Signale bei 2.89 ppm und im Bereich um 0.40 ppm (gegen TMS) aufschlußreich waren; beim vergleichbaren $(MeBNMe)_3$ liegen entsprechende Werte bei 2.89 und 0.45 ppm. Die Frage nach der Abhängigkeit der Wanderungsverhältnisse von dem bei der Thermolyse verwendeten Reaktionsmedium untersuchten wir, indem wir die Verbindung *o*-TolPhBN₃ als Prototyp eines Azids PhBN₃ in verschiedenen Lösungsmitteln zersetzten und die Wanderungsverhältnisse bestimmten. Bei jeweils 18-stündigem Erhitzen auf 160° ergaben sich dabei folgende relative Wanderungstendenzen der *o*-Tol-Gruppe:

Relative Wanderungstendenz:	1.9	1.9	1.9	1.9	2.7	2.7
Lösungsmittel:	ohne PhCl		PhCF ₃	C ₂ H ₅ Br	C ₆ H ₆	C ₆ H ₁₂

Man sieht, daß die Wanderungstendenzen in polaren und unpolaren Mitteln recht verschieden sind, dagegen sind die Wanderungstendenzen in den 4 angeführten polaren Mitteln—die ungelöste Substanz als polares Medium angesehen—weniger differenziert, als wir mit unserer recht groben Methode messen konnten. Wir glaubten daher, keine allzu großen Verfälschungen der Meßwerte zu erhalten, wenn wir die zur Ermittlung der Wanderungsverhältnisse nötigen thermischen Zersetzungen ohne Lösungsmittel durchführten.

Bedenklicher erscheint es schon, daß wir die Zersetzungsversuche bei verschiedener Temperatur ausführen mußten, da wir einerseits $MePhBN_3$ nicht höher als auf 140° erhitzen durften, andererseits aber die Zersetzung mancher Azide erst bei wesentlich höherer Temperatur mit experimentell brauchbarer Geschwindigkeit stattfindet. Den Einfluß der Zersetzungstemperatur und der Zersetzungszeit auf die Wanderungstendenz testeten wir wieder mit der Verbindung *o*-TolPhBN₃, wobei sich als relative Wanderungstendenz des *o*-Tol-Rests für verschiedene Zeit- und Temperaturbedingungen ergab:

Relative Wanderungstendenz:	1.6	1.8	1.9
Zersetzungstemp. (°C):	210	180	160
Zersetzungszeit (h):	2	5	18

Ein derartiger Gang der Wanderungstendenzen war zu erwarten, da bei beliebig hoher Temperatur die für Unterschiede in den Wanderungstendenzen verantwortlichen Energieparameter—wie Rotationsschwellen, Pressung der Wirkungsradien, u.ä.—klein werden gegen die zur Verfügung stehende thermische Energie.

Die aus experimentellen Gründen nötige Verschiedenartigkeit der Zerset-

zungstemperatur schränkt den quantitativen Wert der verglichenen Wanderungstendenzen ein. Immerhin sind die gewählten Zersetzungstemperaturen in den meisten Fällen nicht sehr voneinander verschieden, die gefundenen Unterschiede in den Wanderungstendenzen aber immerhin so deutlich, daß wir an der qualitativen Gültigkeit der gefundenen Wertereihe nicht zweifeln.

Die gefundenen relativen Wanderungstendenzen der Liganden X und die dazugehörige Zersetzungszeit und -temperatur sind in der Tabelle 1 zusammengestellt:

TABELLE 1
WANDERUNGSVERHÄLTNISSE BEI DER BORAZID-UMLAGERUNG

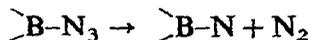
Ligand	Rel. Wand.-tend.	Zers.-temp. (° C)	Zers.-zeit (h)
<i>m</i> -CF ₃ C ₆ H ₄	3.1	210	2
<i>o</i> -Tol	1.6	210	2
Naph	1.4	215	3
Ph	1.00		
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	0.7	220	2
Me	0.4	140	62
<i>p</i> -Tol	0.3	210	2

Bei der Zersetzung der Azide BuPhBN₃ und (C₆H₁₁)PhBN₃ fanden wir nach der Verseifung des Thermolyseguts jeweils gleiche Mengen an aliphatischem Amin und Anilin. Wegen der Unwahrscheinlichkeit einer zufällig gleich großen Wanderungstendenz der 3 Gruppen Bu, C₆H₁₁ und Ph und wegen der bei der Zersetzung angebotenen, im vorstehenden Bericht beschriebenen Beobachtungen schließen wir, daß die gefundenen Amin-Verhältnisse kein Wanderungsverhältnis repräsentieren, sondern eine natürliche Folge einer der Zersetzung vorausgegangenen Disproportionierung der Azide RPhBN₃ in R₂BN₃ und Ph₂BN₃ darstellen. Eine teilweise und im Ausmaß unterschiedliche Disproportionierung auch derjenigen Borazide, die 2 verschiedene aromatische Liganden enthalten, würde die gefundenen Werte der Wanderungstendenzen verfälschen. Eine solche Disproportionierung konnten wir jedoch durch kinetische Messungen ausschließen, wenigstens für die Verbindungen *o*-TolPhBN₃ und *p*-TolPhBN₃, und von diesen Aziden schließen wir bezüglich der mangelnden Disproportionierungstendenz auch auf die anderen zur Untersuchung der Wanderungstendenz eingesetzten Azide. Die kinetischen Messungen ergaben nämlich, daß die beiden genannten Azide streng nach 1. Ordnung zerfallen (s.u.), während der Zerfall eines Gemisches der disproportionierten Komponenten eine gebrochene Reaktionsordnung ergeben müßte².

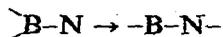
INTERPRETATION DER WANDERUNGSVERHÄLTNISSE

Der starke Unterschied in der Wanderungstendenz des *o*-Tolyl- und des *p*-Tolyl-Rests fällt auf. Wie von der elektrophilen aromatischen Substitution des *o*- und *p*-H-Atoms von Toluol bekannt ist, verhalten sich die *o*- und die *p*-Position elektronisch ungefähr gleichwertig, und ausgeprägte Unterschiede im chemischen Verhalten sind sterischen Faktoren zuzuschreiben.

Bei der Interpretation dieses sterischen Effekts stellt sich die Frage nach dem Mechanismus der Borazid-Umlagerung: Verläuft die Reaktion in 2 Stufen, indem zunächst unter Abspaltung von N_2 ein Nitren

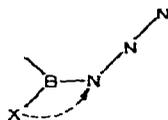


gebildet wird, das sich dann durch Umlagerung



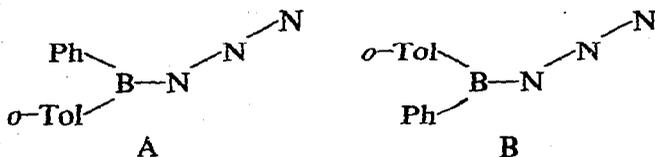
stabilisiert (Nitrenmechanismus), oder verlaufen die N_2 -Abspaltung und die Umlagerung gleichzeitig (Synchronmechanismus)?

Eine plausible Deutung für den von uns gefundenen sterischen Effekt beim Nitrenmechanismus zu finden, dürfte schwerfallen. Anders beim Synchronmechanismus: Hier kann der abspaltende Stickstoff nur von solchen Liganden aus dem Molekülverband "abgedrängt" werden, die aus der *trans*-Stellung zur Azidgruppe heraus wandern:



Dabei entspricht das Bild des "Abdrängens" oder auch das bei ähnlichen Umlagerungen gern gebrauchte Bild der "Nachbargruppenhilfe", die etwa ein wandernder Ligand einem sich abspaltenden Molekülteil, hier N_2 , erteilt, dem physikalischen Sachverhalt, daß der Zerfall nach einem Zweistufenmechanismus einen höher aktivierten Übergangszustand beansprucht als der Zerfall nach einem Synchronmechanismus.

Die sterisch und damit auch thermodynamisch günstigere Grundkonfiguration ist im vorliegenden Falle jene, bei der der sperrigere der beiden Borliganden die *trans*-Stellung zur Azidgruppe einnimmt,



d.h. die Konfiguration A beim gewählten Beispiel. Selbst bei höherer Temperatur, etwa bei der Zersetzungstemperatur der Borazide, wird immer noch eine Konfiguration vom Typ A die bevorzugte sein. Unser sterischer Effekt beweist mithin das Vorliegen eines Synchronmechanismus mit ausgeprägter Nachbargruppenhilfe. (Übrigens bedient man sich einer ähnlichen Argumentation, um die sterischen Verhältnisse bei der Schmidt-Umlagerung von Ketonen zu deuten³.)

Kalottenmodelle der Phenylarylborazide lehren, daß *m*- und *p*-ständige Substituenten am Ph-Rest keinen sterischen Einfluß ausüben, so daß es nur der *o*-Tolyl- und der Naphthyl-Rest sind, deren Stellung in der Tabelle 1 von sterischen Parametern diktiert wird. Die übrigen Liganden der Tabelle 1 sind in durchsichtiger Weise nach elektronischen Gesichtspunkten geordnet: Die "elektronenziehende" Wirkung der Liganden nimmt von links nach rechts ab, wobei in den Begriff "elek-

tronenziehend" elektrostatische und π -Bindungs-Effekte ohne nähere Spezifizierung einbezogen sein sollen. Am meisten bevorzugt bei der Wanderung ist der *m*-CF₃C₆H₄-Rest; die elektronenziehende Wirkung der CF₃-Gruppe ist bekannt. Keine große Wanderungstendenz hat dagegen der *p*-Tolyl-Rest, dessen "elektronendrückende" Wirkung mit der Bereitschaft der Me-Gruppe parallel geht, die elektrophile aromatische Zweitsubstitution in die *o*- und *p*-Stellung zu lenken.

Dieser Sachverhalt läßt sich in folgender Weise zwanglos begründen: Das dreibindige, ungesättigte B-Atom wirkt elektronenziehend, das mit einem freien Elektronenpaar versehene N-Atom dagegen elektronendrückend. Entsprechend sind Bindungen des B-Atoms mit elektronendrückenden und Bindungen des N-Atoms mit elektronenziehenden Liganden stärker als im umgekehrten Fall. Von zwei Liganden am Bor, die um die Wanderung konkurrieren, wird daher jener die schwächere Bindung zum B-Atom und die stärkere Bindung zum N-Atom aufweisen, der den stärkeren elektronenziehenden Effekt besitzt. Dieser Ligand wandert bevorzugt vor dem anderen, denn ohne Zweifel sind die Stärke der bei der Wanderung sich lösenden und die der sich bildenden Bindung Parameter, die die Wanderungstendenz determinieren. Diese Interpretation des gefundenen elektronischen Effekts läßt allerdings Schlußfolgerungen bezüglich der beiden oben dargestellten mechanistischen Alternativen nicht zu, da die gegebene Begründung für beide Mechanismen zutrifft.

Auch bei der Pinakol-Umlagerung gemischt arylierter Pinakole wurde eine Abhängigkeit der Wanderungstendenzen von elektronischen Effekten beobachtet, doch mit weitgehend umgekehrtem Einfluß elektronischer Parameter, denn elektronendrückende Arylreste wandern bevorzugt⁴:

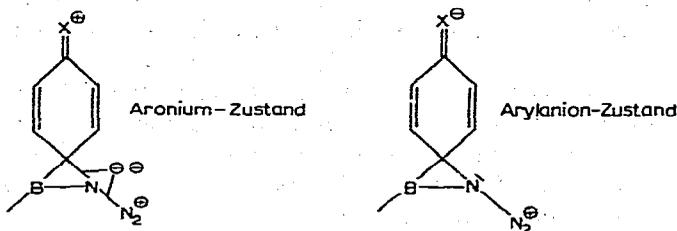
Wandernde Gruppe:	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	<i>p</i> -Tol	<i>p</i> -PhC ₆ H ₄	Ph	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄
Rel. Wand.-tend.:	500	16	12	1	0.7	0.3

Daß die Unterschiede in den Wanderungstendenzen bei der Pinakol-Umlagerung ausgeprägter sind, mag damit zusammenhängen, daß die Pinakol-Umlagerung bei wesentlich tieferer Temperatur verläuft als die Borazid-Umlagerung. Auch die sich nicht in beide Reihen einpassende Stellung des *p*-ClC₆H₄-Rests verwundert nicht (ebensowenig natürlich die zufällige Gleichheit der Zahlenwerte der relativen Wanderungstendenz), da beim Cl-Rest der induktive und der mesomere Effekt gegensinnig gerichtet sind, so daß der insgesamt wirksame elektronische Effekt des Cl-Rests jeweils schwankt. Zweifellos stellen Unterschiede in den Bindungsstärken —ganz im Gegensatz zur Borazid-Umlagerung—keine Parameter dar, die die Wanderungstendenz der Arylreste diktieren, da die Arylreste vor und nach der Wanderung je an ein vierbindiges C-Atom gebunden sind. Vielmehr diskutiert man zur Begründung der Wanderungsverhältnisse bei der Pinakol-Umlagerung die Mesomeriestabilisierung, die die aus Analogiegründen vermutete Aronium-Zwischenstufe durch elektronendrückende Reste erfährt, während der beobachtete sterische Effekt, d.i. die geringe Wanderungstendenz der *o*-MeOC₆H₄-Gruppe, durch sterische Hinderung im Übergangszustand plausibel gedeutet werden kann.

Für uns erhebt sich die Frage, ob Aronium-Zustände bei der Borazid-Umlagerung auftreten, ob dieselben Zwischenstufen darstellen, d.h. in einem Minimum des Energieprofils der Umlagerung liegen, und ob sie den Reaktionsablauf wesentlich determinierende Parameter darstellen. Wir vermuten—rein gefühlsmäßig—, daß

die oben diskutierten Unterschiede in den Bindungsstärken bei der Borazid-Umlagerung mit wesentlich stärkeren Energien korrespondieren, als es die unterschiedliche Stabilisierung von Aronium-Zwischenstufen ausmacht, d.h. ein Aronium-Zwischenstufen-Effekt, der die gefundenen Wanderungsverhältnisse bei der Borazid-Umlagerung umkehren sollte, wird gegebenenfalls überkompensiert.

Allerdings ist es sehr die Frage, ob die Arylreste wirklich nucleophil über Aronium-Zustände oder aber ob sie elektrophil über Arylanion-Zustände wandern:



Angesichts der Zusammenballung negativer Ladung am α -N-Atom im Aronium-Zustand erscheint uns bei der Borazid-Umlagerung eine elektrophile Aryl-Wanderung wahrscheinlicher zu sein als eine nucleophile, obwohl die nucleophile Aktivität benzolischer Systeme bekanntermaßen der elektrophilen überlegen ist. Durch Delocalisierung von Elektronen in verschiedenem Ausmaß stabilisierte Arylanion-Zwischenstufen könnten zur Deutung unserer Wanderungsverhältnisse postuliert werden, doch vertrauen wir der weniger vagen Begründung mit unterschiedlichen Bindungsstärken mehr.

KINETISCHE MESSUNGEN BEIM ZERFALL VON DIORGANYLBORAZIDEN

Der Zerfall von 8 Diorganylboraziden in inertem Medium wurde im Temperaturbereich 160–210° durch volumetrische Messung der entwickelten Stickstoffmenge bei jeweils 3 Temperaturen kinetisch verfolgt. Alle untersuchten Azide zerfielen nach 1. Ordnung, was auch in Analogie zum Zerfall von Alkyl-, Aryl- und Carbonsäureaziden erwartet worden war⁵⁻⁷. Die erhaltenen k_1 -Werte sind genügend genau und reproduzierbar. So betrug beim Zerfall von *p*-Tol₂BN₃ bei 180°, der zur Anfertigung einer Fehlerrechnung herausgegriffen wurde, der arithmetische Mittelwert aus 7 unabhängigen k_1 -Messungen $k_1 = 7.82 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, der mittlere Fehler der Einzelmessung berechnete sich zu $\pm 0.16 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, der mittlere Fehler des Meßergebnisses zu $\pm 0.06 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$; der Fehler des Meßergebnisses betrug $\pm 0.75\%$, die größte beobachtete Abweichung $\pm 3.5\%$.

Die Konstanten k_1 , die zugehörigen Halbwertszeiten $t_{1/2}$, die Arrhenius'schen Aktivierungsparameter E_A und $\log A$ und die Eyringschen Aktivierungsparameter ΔH^* und ΔS^* sind in die Tabelle 2 eingetragen. Die Aktivierungsgrößen beziehen sich dabei auf 180° als Reaktionstemperatur. Für Bu₂BN₃ und (*p*-MeOC₆H₄)₂BN₃ wurden die für 180° angegebenen Werte durch Extrapolation erhalten.

Bildet man aus den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Azide vom Typ Ar₂BN₃ die Quotienten k_1/k_1^0 , wobei k_1^0 der k_1 -Wert für Ph₂BN₃ sein soll, und setzt man diesen Quotienten in die Hammettgleichung ein, so erhält man —gleichgültig ob man für die aromatischen Substituenten Me, Cl und MeO die be-

TABELLE 2

KINETISCHE DATEN FÜR DEN ZERFALL VON DIORGANYLBORAZIDEN

Azid	Zerfalls- temp. (°C)	$10^4 k_1$ (sec^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	E_A (kcal)	$\log A$	ΔH^* (kcal)	ΔS^* (Clausius)
<i>o</i> -Tol ₂ BN ₃	160	4.14	5.3	33.3	13.4	32.0	-1.0
	170	9.11					
	180	21.8					
Ph ₂ BN ₃	170	4.54	10.3	28.2	10.6	27.4	-12.4
	180	11.2					
	190	17.9					
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄) ₂ BN ₃	170	5.02	10.7	29.1	11.1	28.6	-9.8
	180	10.8					
	190	22.0					
<i>o</i> -TolPhBN ₃	160	2.89	11.9	25.7	9.4	24.6	-18.9
	170	5.05					
	180	9.73					
<i>p</i> -Tol ₂ BN ₃	170	3.52	14.8	29.1	11.0	27.5	-12.7
	180	7.82					
	190	15.05					
<i>p</i> -TolPhBN ₃	170	3.42	16.2	29.1	10.9	27.9	-12.3
	180	7.13					
	190	14.5					
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄) ₂ BN ₃	180	0.513	22.5	42.5	16.2	41.4	+12.4
	190	1.56					
	200	4.05					
	210	10.5					
Bu ₂ BN ₃	180	0.263	43.9	33.6	11.7	32.6	-8.4
	190	0.611					
	200	1.30					

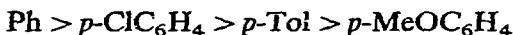
kannten σ - oder die σ^+ -Werte einsetzt⁸—keinen konstanten ρ -Wert. Eine lineare Freie-Energie-Beziehung von der einfachen Form der Hammettgleichung besteht also für den thermischen Zerfall der Diarylborazide nicht. Bei der hohen Reaktionstemperatur braucht das nicht zu überraschen, da die kinetischen Energieeffekte groß und den von der Hammettgleichung beschriebenen potentiellen Energieeffekten wohl nicht proportional sind⁴.

INTERPRETATION DER KINETISCHEN MESSUNGEN

In der Tabelle 2 sind die Borazide nach fallenden k_1 -Werten geordnet. Zunächst fällt die Spitzenstellung von *o*-Tol₂BN₃ auf. Weiter oben haben wir aus der bevorzugten Wanderungstendenz der *o*-Tol- im Vergleich zur Ph-Gruppe geschlossen, daß die Abspaltung von N₂ und die Wanderung der *o*-Tol-Gruppe synchron stattfinden. Hier kommen wir auf Grund einer anderen Argumentation zum gleichen Ergebnis: Da *p*-Tol₂BN₃ im Gegensatz zu *o*-Tol₂BN₃ kinetisch stabiler ist als Ph₂BN₃, sind es sterische Faktoren, die die Instabilität von *o*-Tol₂BN₃ bedingen, d.h. bei der Bildung des Übergangszustandes sind sterische Faktoren von Bedeutung. Der Nitrenmechanismus sollte gegenüber sterischen Einflüssen unempfindlich sein.

Dagegen erfahren die beiden *o*-Tol-Gruppen im Falle eines Synchronmechanismus bei der Bildung des Übergangszustandes eine empfindliche Erleichterung für ihre gepreßten Wirkungsradien. Dafür spricht auch der relativ wenig negative ΔS^* -Wert für den Zerfall von *o*-Tol₂BN₃, während vom Standpunkt der relativ großen Aktivierungsenthalpie aus diese Verbindung—in Übereinstimmung mit dem elektronen-drückenden Effekt der Me-Gruppe—stabiler sein sollte als Ph₂BN₃. Den gleichen Effekt auf die Stabilität wie die Pressung der Wirkungsradien hat auch eine sterische Mesomeriehemmung, die im Übergangszustand aufgehoben wird.

Die Abnahme der k_1 -Werte für Borazide in der Reihenfolge der Liganden



steht in auffallender Parallele zum Gang der Wanderungstendenzen in Tabelle 1: Der elektronen-drückende Effekt nimmt von links nach rechts zu. Ein solcher Gang der k_1 -Werte ist zu erwarten, wenn bei Bildung des Übergangszustandes eine BC-Bindung gelöst und eine NC-Bindung gebildet wird und zwar mit dem gleichen Einfluß der Aryl-Substituenten, den wir oben beschrieben haben. Da eine ähnlich plausible Deutung der k_1 -Werte im Falle des Vorliegens eines Nitrenmechanismus nicht gefunden werden kann, stellen die kinetischen Messungen eine starke Stütze für die Annahme eines Synchronmechanismus mit starker Nachbargruppenhilfe dar.

Einen Hinweis, daß Diorganylborazide nicht nach dem Nitrenmechanismus zerfallen, sehen wir auch in den hohen Ausbeuten an Umlagerungsprodukten. Wird die Zersetzung durch Kochen der ungelösten Azide am Rückfluß oder durch Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln durchgeführt, so können außer Umlagerungsprodukten keine weiteren Produkte gefaßt werden. Werden die Azide dagegen im Bombenrohr bei einem Druck bis zu 10 atm zersetzt, so scheinen Nitrene in untergeordnetem Maße aufzutreten; denn—wie im vorstehenden Bericht schon erläutert—entsteht NH₃ in 5–8%iger Menge, wenn man die Produkte der thermischen Zersetzung von Ph₂BN₃ verseift,—offenbar entzieht Ph₂BN dem Reaktionsmedium H-Atome; in ähnlich geringer Ausbeute läßt sich Ph₂BN abfangen, indem man Ph₂BN₃·Py im Überschuß von NHMe₂ 6 Stunden auf 240–260° erhitzt und anschließend Ph₂BNH·NMe₂ in 4.4%iger Ausbeute isoliert⁹. Diesen letzten Versuch haben wir früher⁹ wohl zu vorschneil als Beweis dafür angesehen, daß Ph₂BN₃ ausschließlich nach dem Nitrenmechanismus zerfällt. Auch wenn man Ph₂BN₃ in Medien zersetzt, an die sich Nitrene unter Umständen leicht addieren können, nämlich in Cyclohexen, 2,3-Dimethylbutadien, Cyclohexadien und Diäthylsulfid, so isoliert man aus dem Bombenrohr als definierte borhaltige Verbindungen stets nur Umlagerungsprodukte¹⁰.

Von einigen Ausnahmen—wie den Aktivierungsgrößen von Ph₂BN₃ und *o*-Tol₂BN₃—abgesehen, ist der Gang der Aktivierungsgrößen in Tabelle 2—ganz im Gegensatz zu den k_1 -Werten—wenig durchsichtig. Der stark positive ΔS^* -Wert für (*p*-MeOC₆H₄)₂BN₃, der wenig positive H^* -Wert für *o*-TolPhBN₃ sowie andere Relationen der Tabelle 2 sind unverständlich. Offenbar handelt es sich bei der thermischen Borazid-Umlagerung um eine Reaktion, bei der nicht alle aus der Theorie des Übergangszustandes abgeleiteten Folgerungen zutreffen.

EXPERIMENTELLES

Wanderungsverhältnisse

Die Zersetzung der Organylphenylborazide $XPhBN_3$ wurde im Bombenrohr unter den in Tabelle 1 wiedergegebenen Bedingungen durchgeführt. Die zersetzten Produkte wurden unter Ausschluß von O_2 mit wenig methanolischer Kalilauge verseift und die gebildeten Amine zusammen mit dem Lösungsmittel in eine zur Vermeidung von Verlusten gekühlte Vorlage destilliert. Zur gaschromatographischen Trennung der Amine diente ein isothermes Fraktometer von Perkin-Elmer mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor V116H und mit einer Apiezonssäule, Typ AM, Helium als Trägergas. Zur Festlegung der Peaks diente das Produkt aus Höhe und Halbwertsbreite, zur Eichung verwendeten wir kommerzielle Amine. Zur Aufnahme des 1H -NMR-Spektrums der Zersetzungsprodukte von $MePhBN_3$ benutzten wir das Gerät A60 von Varian.

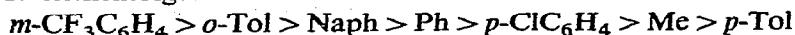
Kinetische Messungen

Als Reaktionsgefäß wurde ein ca. 80 ml fassender modifizierter Kjeldahlkolben verwendet. Er besaß einen mit Normschliff versehenen seitlichen Ansatz zum Einfüllen der Azide und ein seitlich angesetztes, nach Biegung in die Senkrechte kapillar verengtes Rohr zur Gasableitung. Auf dem Kölbchen war ein wassergekühlter KPG-Rührer mit feststehendem fünfstrahligen Flügelrührer befestigt, dessen Kanten zur besseren Wirbelbildung angeschliffen waren und der mit trockenem Paraffinöl geschmiert war. Gerührt wurde mit einem über einen Regeltrafo geschalteten 100-Watt-Motor bei möglichst genau 1000 U/min, wobei zur Kontrolle der Tourenzahl eine Stroboskopscheibe mit Glimmlampe diente. Wegen der hohen Reaktionstemperatur von 160–210° wurde das entwickelte Gas zur Vorkühlung durch ein mit Kühlmantel versehenes Kapillarrohr geleitet. Der Mantel der 50 ml fassenden Meßbürette und der Vorkühler wurden unter Zuhilfenahme eines Umwälzthermostaten mit Wasser von 22° durchströmt. Als Sperrflüssigkeit in der Meßbürette, die eine 0.1-ml-Graduierung aufwies, diente reines Quecksilber. Das Niveaugefäß konnte an einem selbstsperrenden Zahnstangenstativ bequem verschoben werden. Zur exakten Niveaueinstellung diente ein oberhalb der Nullmarke des Azotometers seitlich angebrachtes, U-förmiges Feinmanometer. Als Lösungsmittel diente Sinarol II der Farbwerke Hoechst, ein Gemisch hochsiedender Kohlenwasserstoffe, frei von Olefinen und Halogen, das über Na-Draht getrocknet und durch Auskochen am Vakuum und Sättigen mit N_2 von O_2 befreit wurde. Vor Beginn der Messung wurde die gesamte Apparatur 5 min mit trockenem N_2 gespült. Das Reaktionsgefäß wurde in einen Tauchthermostaten mit 1 kW-Heizung, gesteuert über ein Hg-Relais, gebracht. Als Heizbad diente Siliconöl AP 150 der Fa. Wacker, das Messungen bis 210° gestattete. Die Temperaturschwankung betrug $\pm 0.7^\circ$, vor allem bedingt durch die Trägheit des Relais. Sinarol (50 ml) wurde im Reaktionsgefäß bei geöffnetem Azotometerhahn 30 min unter Rühren thermostatisiert. Dann wurde durch den seitlichen Schliffansatz ca. 1 ml flüssigen Azids mittels einer medizinischen Spritze eingespritzt, deren Kanüle bis in Höhe des Rührers reichte. Feste Azide wurden in sinarolischer Lösung eingespritzt; die Verbindungen $(p-ClC_6H_4)_2BN_3$ und $(p-MeOC_6H_4)_2BN_3$ lösten sich dabei nur in warmem Sinarol. Nach zehnmütigem Thermostatisieren begann die Messung. Zur Erzielung reproduzierbarer RG-Konstanten

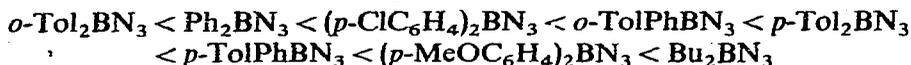
erwies sich eine möglichst gute Konstanz der Rührgeschwindigkeit als notwendig. Die Zeitabhängigkeit der entwickelten Stickstoffmenge wurde mindestens 3 Halbwertszeiten abgelesen. Die in Tabelle 2 wiedergegebenen Werte wurden durch graphische Auswertung der Meßergebnisse unter Zuhilfenahme der einschlägigen Gleichungen gewonnen.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Wanderungstendenz organischer Gruppen X, die bei der thermischen Zersetzung von Boraziden $XPhBN_3$ vom B- zum α -N-Atom wandern, fanden wir folgende Reihenfolge:



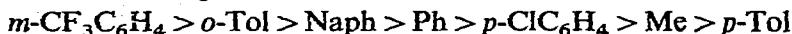
Die thermische Stabilität der Diorganylborazide nimmt zu in der Reihenfolge:



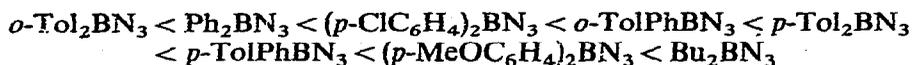
Den Versuchsdaten läßt sich entnehmen, daß die Diorganylborazide unter Nachbargruppenhilfe nach einem Synchronmechanismus zerfallen. Die Nachbargruppenhilfe durch die organischen Liganden ist umso stärker, je sperriger sie sind und je mehr sie Elektronen anziehen.

SUMMARY

We found the following series of migration aptitudes of organic groups X migrating from the B- to the α -N-atom as a result of the thermal decomposition of boron azides $XPhBN_3$:



The thermal stability of diorganylboron azides increases according to:



We conclude from the experimental data that diorganylboron azides decompose in a synchronous process with anchimeric assistance by the organic ligands. The anchimeric assistance increases with the electron-attracting forces and the bulky character of the ligands.

LITERATUR

- 1 W. T. REICHEL, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 402.
- 2 A. G. FROST UND R. G. PEARSON, *Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1964.
- 3 E. R. ALEXANDER, *Principles of Ionic Organic Reactions*, Wiley, New York, 1953, p. 71.
- 4 E. S. GOULD, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1962.
- 5 W. H. SAUNDERS UND J. C. WARE, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3328.
- 6 G. MÜLLER, Dissertation, Univ. München, 1962.
- 7 R. HUISGEN UND H. BLASCHKE, *Tetrahedron Letters*, (1964) 1409.
- 8 H. H. JAFFE, *Chem. Rev.*, 53 (1953) 191.
- 9 P. I. PAETZOLD, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 326 (1963) 64.
- 10 P. I. PAETZOLD UND G. MAIER, unveröffentlichte Versuche.