

Die Synthese von 1,3-Bis(dichlorcarbo)- 2,4-bis(dihalogen)cyclo-diborazanen

Von

A. Meller und H. Marecek

Mit 1 Abbildung

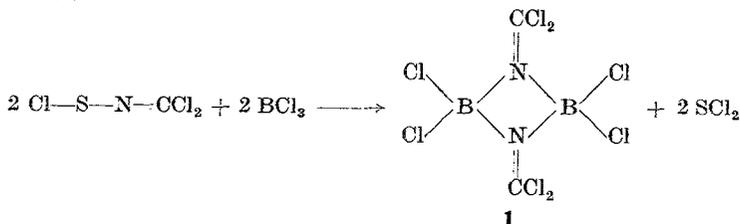
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 2. Februar 1968)

1,3-Bis(dichlorcarbo)-2,4-bis(dihalogen)cyclodiborazane wurden durch Umsetzung von Rhodantrichlorid mit Trihalogenboranen dargestellt. Die Massenspektren und IR-Spektren bestätigen die Struktur der Verbindung, für welche die Punktgruppe D_{2h} angenommen wird.

From the reaction of thiocyanogen trichloride with trihaloboranes 1,3-bis(dichlorcarbo)-2,4-bis(dihalogeno)cyclodiborazanes have been obtained. IR and mass spectra confirm the structure of these compounds, for which a D_{2h} symmetry is proposed.

Bei der Umsetzung schwefelhaltiger Heterocyclen mit Borverbindungen kommt es vielfach zur Eliminierung von Schwefel — er fällt z. B. bei der Umsetzung mit Diboran in Form von Schwefelwasserstoff¹ an. Es war daher naheliegend, zur Synthese von hochchlorierten B—N—C-Verbindungen die Reaktion von Rhodantrichlorid mit Trichlorboran zu untersuchen. Tatsächlich entsteht bei dieser Umsetzung unter Abspaltung von SCl_2 in guter Ausbeute eine neue Verbindung, die auf Grund der folgenden Untersuchungen 1,3-Bis(dichlorcarbo)-2,4-bis(dichlor)cyclodiborazan (**1**) ist:

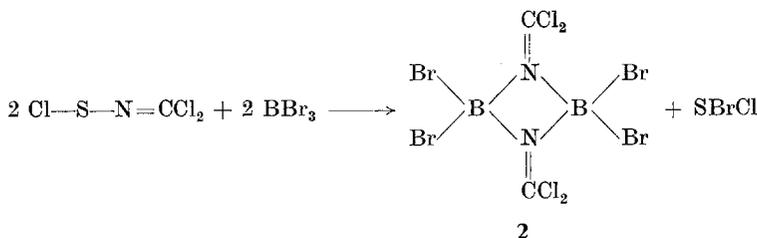


¹ A. Meller, unveröffentlichte Ergebnisse.

Die farblosen Kristalle dieser Verbindung schmelzen bei 186°, sind im Vak. unzersetzt sublimierbar und werden von Wasser nur langsam hydrolysiert. Diese Eigenschaften entsprechen denen des durch Chlorierung von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin erhaltenen Reaktionsproduktes². Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung ergab ein Molgewicht von 351 (ber. 357).

Während der Abfassung des vorliegenden Manuskriptes erschien eine Arbeit von *Chatt, Richards* und *Newman*³, in welcher aus Trifluoracetonitril und Trichlorboran bzw. Tribromboran ebenfalls die Bildung von Cyclodiborazanverbindungen mit exocyclischen Doppelbindungen beschrieben wird.

Bei der Umsetzung von Rhodantrichlorid mit Tribromboran haben wir 1,3-Bis(dichlorcarbo)-2,4-bis(dibrom)cyclodiborazan (**2**) erhalten:



Die Aufnahme des Massenspektrums⁴ von **1** ergab die in Tab. 1 angegebenen Bruchstücke (s. S. 1357).

Die Aufnahme wurde auf einem Atlas CH 4 bei kalter Ionenquelle und Elektronenenergie von 45 eV durchgeführt. Bei den einzelnen Peak-Gruppen ist der Chlorgehalt der Fragmente aus der Isotopenverteilung leicht abzulesen⁴. Infolge des Massenunterschiedes von zwei Masseneinheiten bei den Cl-Atomen stört dabei der Borgehalt nur wenig, da sich die Borisotopen nur um *eine* Masseneinheit unterscheiden. Eine metastabile Spitze bei *MZ* 210 bestätigt den Übergang $321 \xrightarrow{210} 262$.

Der erste Schritt des Zerfalles ist demnach die Abspaltung eines Chlors aus dem Molekülion, die so rasch erfolgt, daß das Molekülion selbst massenspektroskopisch nicht faßbar ist. Die Peak-Gruppe um *MZ* 322 kann als Molekülion ausgeschlossen werden, da alle Untersuchungen auf eine hochsymmetrische Verbindung hinweisen. Das um *MZ* 322 beobachtete Fragment zerfällt dann weiter unter Abspaltung von ClC=N

² A. Meller und A. Ossko, Mh. Chem. **99**, 1217 (1968).

³ J. Chatt, R. L. Richards und D. J. Newman, J. Chem. Soc. [London] (A) **1968**, 126.

⁴ Für die Aufnahme des Massenspektrums danken wir dem Institut für Organische Chemie der Techn. Hochschule München (Direktor Prof. Dr. F. Weygand).

Tabelle 1. Größere Fragmente im Massenspektrum von 1,3-Bis-(dichlorcarbo)-2,4-bis(dichlor)cyclodiborazan

Hauptpeaks um <i>MZ</i>	Fragment +	Zahl der Cl-Atome auf Grund der Iso- topenverteilung	Borgehalt
322		7	+
287		6	+
261		6	+
190		4	+
143	Cl ₂ B—N=CCl	3	+
117	BCl ₃	3	+
107	Cl—B—N=CCl	2	+
81	BCl ₂	2	+
71—74	ClCNB	1	+
61—63	Cl—C≡N	1	—

(321—61 = 260). Andererseits tritt um *MZ* 286 eine Peak-Gruppe auf, die einer hochstabilen Anordnung zukommen muß, da bei 142,5 bzw. 143,5 starke halbzahlige Peaks auftreten.

Die anderen Fragmente ergeben sich zwanglos aus der Abspaltung der auch einzeln beobachteten Bruchstücke. Das Auftreten von Trichlorboran ist durch eine Anlagerung von Chlor an BCl₂⁺ zu erklären. Jedenfalls spricht das Auftreten der Bruchstücke Chloreyan und BCl₂⁺ eindeutig für eine Struktur einer Verbindung, in welcher einerseits CN-Mehrfachbindungen, andererseits BCl₂-Gruppen vorliegen.

Die IR-Spektren von 1 (Abb. 1) und 2 zeigen im NaCl-Bereich nur wenige stärkere Banden. Dies läßt auf eine hochsymmetrische Struktur schließen. Da auf Grund des wahrscheinlichsten Reaktionsablaufes, der kryoskopischen Molgewichtsbestimmung, der Analyse und des Massen-

spektrums die oben angegebene Struktur der Verbindung **1** anzunehmen ist, kann man schon aus dem sich hierfür ergebenden Hybridisierungszustand auf einen ebenen Ring und die Symmetrie D_{2h} schließen. In

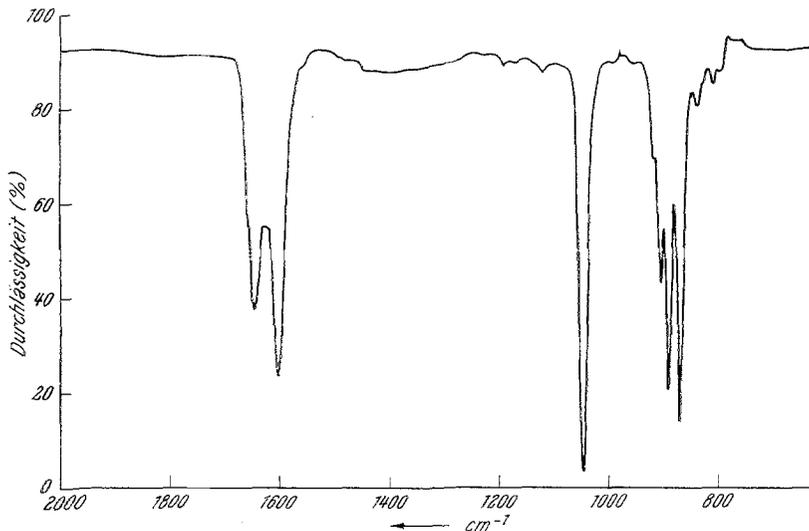


Abb. 1. 1,3-Bis(dichlorocarbo)-2,4-bis(dichlor)cyclodiborazan in CCl_4/CS_2

dieser Punkt-Gruppe sind nur die antisymmetrischen Schwingungen der Klassen B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} IR-aktiv, während jene der Klassen A_g , A_u , B_{1g} , B_{2g} und B_{3g} inaktiv bleiben. Da im NaCl-Bereich nur die Valenzschwingungen erfaßt werden, sind die in Tab. 2 angeführten Zuordnungen wahrscheinlich.

Tabelle 2. Die IR-Spektren von **1** und **2** in CCl_4/CS_2

Zuordnungen	1 (cm^{-1})	2 (cm^{-1})
$\nu C=N$	{ 1648 s 1602 ss	{ 1655 sh 1605 ss
νBN	1047 es	1048 es 1010 m
$\nu_{as}BX_2 + \nu_{as}CCl_2$	{ 908 m 892 s 877 s 840 w 810 w	{ 905 m 890 w 850 w 815 m 790 w 730 w

⁵ Vgl. K. Biemann, Mass spectrometry, Organic Chemical Applications, McGraw-Hill, N. Y., 1962, S. 66.

Aufspaltungen der C=N-Valenzschwingung in Isocyanid-dihalogeniden sind bereits mehrfach beobachtet worden⁶. In Anbetracht der hohen Symmetrie der vorliegenden Verbindungen und des Fehlens einer (intensitätsentsprechenden) Isotopenaufspaltung der als Ringschwingung zugeordneten Bande deutet sie hier auf eine starke Verkopplung der einzelnen Schwingungen hin.

Das ¹¹B-Kernresonanzspektrum von **1** zeigt ein einziges, scharfes Signal mit einer Verschiebung von — 5 ppm bezogen auf BF₃O(C₂H₅)₂⁷, was eindeutig auf tetracoordiniertes Bor hinweist^{3, 8, 9}.

Experimenteller Teil

Rhodantrichlorid wurde nach der von *Anders*^{6, 6a} angegebenen Methode durch Chlorierung von Trimethylsilylisothiocyanat dargestellt.

*Trimethylsilylisothiocyanat*¹⁰ wurde durch Umsetzung von Trimethylchlorosilan mit Bleirhodanid erhalten.

1,3-Bis(dichlorcarbo)-2,4-bis(dichlor)cyclodiborazan

Zu 13 g Rhodantrichlorid in 100 ml CCl₄ wurden bei — 20° 9,5 g BCl₃ eingeleitet. Dabei fallen farblose Kristalle aus. Das Lösungsmittel wurde im Vak. abgezogen und der Rückstand bei 80°/0,001 Torr (Luftbadtemp.) im Dreikugelrohr sublimiert. Ausb. (nach dreimaliger Sublimation): 35%, Schmp. 186° (im abgeschmolzenen Röhrchen). Molgew. ber. 357, gef. (kryosk.) 351.

C₂B₂Cl₈N₂. Ber. C 6,72, B 6,06, Cl 79,38, N 7,84.
Gef. C 6,73, B 6,29, Cl 78,67, N 7,85.

1,3-Bis(dichlorcarbo)-2,4-bis(dibrom)cyclodiborazan

11 g Rhodantrichlorid und 17,2 g BBr₃ wurden wie oben umgesetzt. Die erhaltene Substanz sublimiert bei 95°/0,001 Torr (Luftbadtemp.). Schmp. (Zers.) > 160°, Ausb. (nach doppelter Sublimation): etwa 20%.

C₂B₂Br₄Cl₄N₂. Ber. C 4,49, N 5,23. Gef. C 4,59, N 5,52.

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

⁶ *E. Kühle, B. Anders und G. Zumach*, *Angew. Chem.* **79**, 675 ff. (1967).

^{6a} *Lit.* ⁸⁰ in ⁴.

⁷ Für das ¹¹B-NMR-Spektrum danken wir Herrn Prof. Dr. *H. Nöth*, Inst. für Anorg. Chemie der Universität Marburg.

⁸ *H. Nöth und H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **99**, 1049 (1966).

⁹ *H. S. Turner und R. J. Warne*, *Adv. in Chem. Ser.* **42**, 296 (1964).

¹⁰ *B. N. Dolgov und M. G. Voronkov*, *Zhur. Obsh. Khim.* **24**, 1082 (1954).