

Monomere und dimere hochhalogenierte Iminoborane

Von

A. Meller und W. Maringele

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8. August 1968)

Hochhalogenierte monomere Iminoborane bilden sich bei der Reaktion von HCN mit BBr_3 und von Trichloroacetonitril mit Trihalogen- bzw. Organohalogen-boranen. Die Verbindungen liegen teilweise im Gleichgewicht mit den entsprechenden tetra-koordinierten Dimeren vor. Aus Pentafluorbenzonnitril und $RBBR_2$ ($R = Br, CH_3$ oder C_6H_5) gebildete Bis(iminoborane) ergeben bei der Vakuumsublimation die Addukte $C_6F_5CN \cdot B(R)Br_2$. Aus Halogenocyanen und $(CH_3)_2BBr$ gebildete Bis(iminoborane) geben bei der Destillation monomere Iminoborane, welche sich wieder dimerisieren, wie IR-Spektren und Molekulargewichtsbestimmungen zeigen.

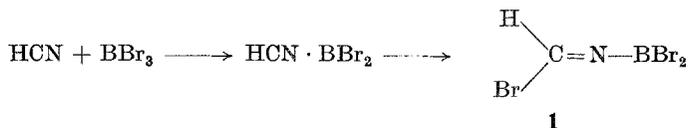
Monomeric highly halogenated iminoboranes result from the reaction of HCN with BBr_3 or from trichloroacetonitrile with trihalogeno- and organohalogeno-boranes, respectively. The compounds partly are in equilibrium with the corresponding tetra-coordinated dimers. Bis(iminoboranes) resulting from C_6F_5CN and $RBBR_2$ ($R = Br, CH_3$ or C_6H_5) on sublimation in vacuo, yield adducts $C_6F_5CN \cdot B(R)Br_2$ while bis(iminoboranes) from halogenocyanides and $(CH_3)_2BBr$ yield monomeric iminoboranes on distillation. According to IR spectra and molecular weight determinations the latter redimerize on standing.

Hochhalogenierte Bis(iminoborane) entstehen bei der Reaktion von Halogenboranen mit Chlorcyan bzw. Bromcyan¹. Wie im folgenden gezeigt wird, können bei derartigen Einlagerungsreaktionen auch monomere Iminoborane, entweder als einziges Reaktionsprodukt oder im Gleichgewicht mit entsprechenden dimeren Verbindungen, entstehen. Erste Bei-

¹ A. Meller und W. Maringele, Mh. Chem. 99, 1909 (1968).

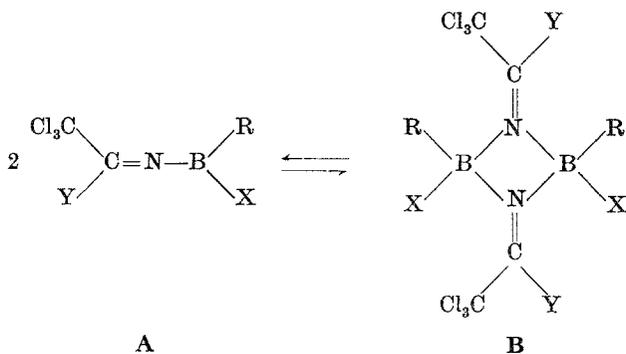
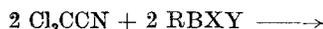
spiele für ähnliche Verbindungen sind das kürzlich von *Wade* und *Mit-*arb.² beschriebene Diphenylketiminodiphenylboran, das von *Dorokhov* und *Lappert*³ beschriebene *tert.* Butylaldiminodibutylboran sowie in Lösung monomer vorliegende schwefelorganische Iminborane⁴. Die monomeren hochhalogenierten Iminborane sind in allen Fällen weit hydrolyseempfindlicher als die hochhalogenierten Bis(iminborane) mit tetrakoordiniertem Bor¹.

Bei der thermischen Zersetzung des nur bei tiefer Temperatur beständigen kristallinen Reaktionsproduktes von wasserfreier Blausäure mit Tribromboran — das nach *Pohland*⁵ ein Addukt darstellt —



entsteht **1** nur in geringer Menge. Die farblose, flüssige Verbindung ist überaus hydrolyseempfindlich.

Hingegen können durch Umsetzung von Halogenboranen mit Trichloracetonitril entsprechende Iminborane in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten werden. Im einzelnen wurden folgende Derivate hergestellt:



- 2:** R = X = Y = Cl
3: R = X = Y = Br
4: R = C₆H₅, X = Y = Br
5: R = X = C₆H₅, Y = Br
6: R = CH₃, X = Y = Br
7: R = X = CH₃, Y = Br

² *J. R. Jennings, I. Pattison, C. Summerford, K. Wade und B. K. Wyatt*, Chem. Commun. **1968**, 250.

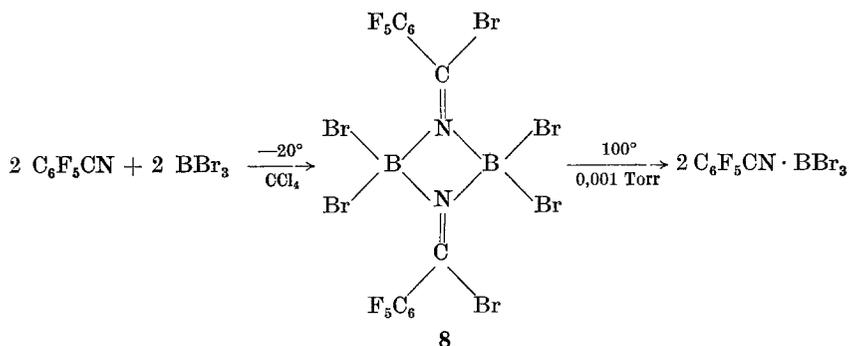
³ *V. A. Dorokhov und M. F. Lappert*, Chem. Commun. **1968**, 250.

⁴ *B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov und I. P. Yakovlev*, Isvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1966**, 332; Chem. Abstr. **64**, 17 623 g (1966).

⁵ *E. Pohland*, Z. Anorg. Allgem. Chem. **201**, 282 (1931).

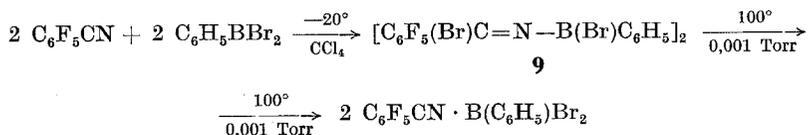
Im Gegensatz zu den früher erhaltenen hochhalogenierten Bis(iminoboranen)¹ sind diese Verbindungen — mit Ausnahme von **2** und **3** — flüssig und liegen in der monomeren Form (**A**) vor. Die Verbindungen **2** und **3** sind bei Zimmertemperatur fest und liegen im festen Zustand auch dimer vor, während sie in Lösung (CCl₄) teilweise dissoziieren. In benzolischer Lösung dürfte allerdings die dimere Form (**B**) überwiegen, wie kryoskopische Molgewichtsbestimmungen zeigen. Ein Vergleich der Sublimationspunkte im Vakuum mit den Siedepunkten der übrigen Verbindungen läßt darauf schließen, daß **2** und **3** in der Gasphase monomer sind.

Wie *Chatt* und Mitarb.⁶ gezeigt haben, sind die Umsetzungsprodukte von Trifluoracetonitril mit Trihalogenboranen durchwegs dimere Bis(iminoborane). Ein überraschendes Verhalten zeigt indes das Reaktionsprodukt aus Pentafluorbenzonitril und Tribromboran: Bei der Umsetzung in CCl₄ entsteht vorerst das cyclische Bis(iminoboran) **8** quantitativ in reiner Form:



Bei der Sublimation im Hochvakuum zerfällt jedoch die Ringverbindung und es bildet sich das Addukt C₆F₅CN · BBr₃, das absublimiert und deshalb als einziges Reaktionsprodukt beschrieben wurde⁶. Die Verbindung **8** ist in CCl₄ mäßig löslich und etwas weniger hydrolyseempfindlich als das in CCl₄ fast unlösliche Addukt.

Ganz analog verläuft die Umsetzung von Pentafluorbenzonitril mit Phenyldibromboran — auch hier zerfällt die primär gebildete Verbindung **9** bei der Vakuumsublimation



weitgehend in das Addukt C₆F₅CN · B(C₆H₅)Br₂.

⁶ *J. Chatt, R. L. Richards und D. J. Newman, J. Chem. Soc. (A) 1968, 126.*

3: farbl. Krist., Subl. Pkt._{0,001} 75—80° (Luftbadtemp.); Schmp. ca. 120° (Zers.).

(C₂BBr₃Cl₃N)₂. Ber. C 6,08, B 2,73, Br 60,7, Cl 26,9, N 3,55.
Gef. C 5,98, B 2,87, Br 58,5, Cl 26,1, N 3,33.

Molgew. ber. für monomer: 395, für dimer: 790; gef. kryosk. in C₆H₆: 646.

4: gelbl. Flüssigkeit, Sdp.₁₁ 105° (Luftbadtemp.).

C₈H₅BBr₂Cl₃N. Ber. C 24,50, H 1,28, B 2,76, Br 41,8, Cl 27,8.
Gef. C 22,02, H 1,58, B 2,65, Br 42,8, Cl 28,6.

5: rötl.-gelbe Flüssigkeit. Nicht unzersetzt destillierbar.

C₁₄H₁₀BBrCl₃N. Ber. C 43,30, H 2,58, B 2,85.
Gef. C 43,88, H 2,66, B 2,07.

6: farbl. Flüssigkeit, Sdp.₁₂ 70—75° (Luftbadtemp.).

C₃H₃BBr₂Cl₃N. Ber. C 10,90, H 0,91, B 3,27, N 4,08.
Gef. C 11,41, H 1,72, B 2,84, N 4,24.

7: farbl. Flüssigkeit, Sdp.₁₁ 105° (Luftbadtemp.).

C₄H₆BBrCl₃N. Ber. C 18,13, H 2,26, B 3,77, N 5,31.
Gef. C 18,46, H 1,77, B 3,22, N 5,24.

Die Umsetzung von Pentafluorbenzonitril mit Tribromboran bzw. Organodibromboranen

Zu der Lösung von 0,05 Mol C₆F₅CN in 120 ml CCl₄ wurde unter Rühren bei —20° die Lösung von 0,05 Mol BBr₃ (bzw. C₆H₅BBr₂, oder CH₃BBr₂) in 100 ml CCl₄ zugetropft und wie folgt verfahren:

C₆F₅CN + BBr₃: nach 1stdg. Rühren bei Zimmertemp. wurde CCl₄ unter vermindertem Druck abgedampft, wobei eine farbl. krist. Masse verblieb; Schmp. 173—175°

8: (C₇BBr₃F₅N)₂. Ber. C 18,95, N 3,16. Gef. C 19,38, N 3,20.

Molgew. ber.: 887, gef. kryosk. in C₆H₆: 920.

Bei der Sublimation im Hochvak. (100° Luftbadtemp.) ergibt sich das Addukt C₆F₅CN · BBr₃; Schmp. 162°, das mit den Literaturdaten⁶ völlig übereinstimmt.

C₆F₅CN + C₆H₅BBr₂: nach beendeter Zugabe wurde allmählich erwärmt und noch 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des CCl₄ verblieb eine leicht rötlich gefärbte, feinkrist. Masse, die bei 0,001 Torr getrocknet wurde; Schmp. 120—123°.

9: (C₁₃H₅BBr₂F₅N)₂. Ber. C 35,35, H 1,14, N 3,17.
Gef. C 35,64, H 1,63, N 3,37.

Molgew. ber.: 881, gef. kryosk. in C₆H₆: 919.

Bei 0,005 Torr sublimierten bei 100° Luftbadtemp. farbl. Krist., Schmp. 125°, die auf Grund des IR-Spektrums (Abb. 3) das Addukt C₆F₅CN · B(C₆H₅)Br₂ sind.

C₆F₅CN + CH₃BBr₂: es wurde wie bei 9 verfahren. Farbl. Krist., Schmp. etwa 100° (Zers.).

10: (C₈H₃BBr₂F₅N)₂. Ber. C 25,18, H 0,79, N 3,69.
Gef. C 25,68, H 1,41, N 3,69.

vate — eine eindeutige Interpretation zu ermöglichen. Dies ist durch starke Kopplungen und das Auftreten von *cis*—*trans*-Isomeren zu erklären. Es gibt jedoch auch Anzeichen dafür, daß z. B. in den Verbindungen **11** und **12** vielleicht noch andere als die hier diskutierten Formen in geringeren Mengen im Gleichgewicht vorliegen könnten.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit in absol. Lösungsmitteln durchgeführt, Schmelzpunkte in zugeschmolzenen Röhren bestimmt.

Methyldibromboran und *Dimethyldibromboran* wurden durch Umsetzung von BBr_3 mit $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ nach *Nöth* und *Fritz*¹⁰ bzw. *Gerrard* und Mitarbeitern¹¹ hergestellt.

Phenyldibromboran und *Diphenyldibromboran* wurden ebenfalls aus BBr_3 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Sn}$ entsprechend den Angaben von *Niedenzu* und *Dawson*¹² erhalten.

Die Umsetzung von HCN mit BBr_3

Eine Lösung von 100 g BBr_3 in 500 ml CCl_4 wurde bei -20° unter heftigem Rühren zu einer Emulsion von 10,8 g wasserfr. HCN in 1 l CCl_4 zugetropft. Hierbei scheidet sich ein weißer, krist. Niederschlag aus, der beim Erwärmen auf Zimmertemp. unter Braunfärbung zerfließt. Es wurde allmählich auf 45° erwärmt und bei dieser Temp. 30 Min. gerührt. Nach Abdestillieren des CCl_4 unter vermindertem Druck verblieb ein dunkel gefärbter, sirupöser Rückstand, der mit wenig CCl_4 extrahiert wurde. Der Extrakt wurde nach Abdampfen des CCl_4 im Dreikugelrohr destilliert. **1** geht bei 65 — 70° (Luftbadtemp.) bei 11 Torr als farbl. Flüssigkeit über, verfärbt sich aber bald gelb. Ausb. etwa 1 g.

CHBBBr_3N (277,5). Ber. N 5,04. Gef. N 4,36.

Molgew. gef. kryosk. in C_6H_6 : 274.

Der Gehalt an *hydrolysierbarem* Br entspricht zwei Br-Atomen.

Die Umsetzung von Trichloracetonitril mit Halogen- bzw. Organohalogenboranen

Zu 0,05 Mol Trichloracetonitril in 100 ml CCl_4 wurden unter Rühren 0,05 Mol des Trihalogenborans (Organohalogenborans) in 50 ml CCl_4 bei -20° zugetropft und anschließend 3 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Bei den Umsetzungen mit den Arylbromboranen mußte noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht werden, um die Reaktion zu Ende zu führen. Nach Abdestillieren des CCl_4 wurden folgende Verbindungen isoliert:

2: farbl. Krist., Subl. Pkt. 0,001 70 — 75° (Luftbadtemp.); Schmp. 79 — 81° .

$(\text{C}_2\text{BCl}_6\text{N})_2$. Ber. C 9,18, B 4,13, Cl 81,2, N 5,36.

Gef. C 9,79, B 4,11, Cl 79,6, N 5,21.

Molgew. ber. für monomer: 261,8, für dimer: 523,6; gef. kryosk. in C_6H_6 : 510.

¹⁰ *H. Nöth* und *P. W. Fritz*, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **322**, 297 (1963).

¹¹ *W. Gerrard*, *E. F. Mooney* und *R. G. Rees*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 740.

¹² *K. Niedenzu* und *J. W. Dawson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4223 (1960).

Tabelle 1. C=N bzw. C≡N-Valenzbanden in den IR-Spektren der Verbindungen 1—12
und der Addukte C₆F₅CN · B(R)Br₂

Verbindung	Flüssigkeit (kap)	ν CN bei Aufnahme als Lösung in CCl ₄	Mullin (—CIFC—CF ₂ —) _n
1	1820 ss, 1760 sh		
2		1880 w, 1825 w, 1760 w, 1635 m	1820 w, 1640 ss
3		1840 ss(b), 1620 m	1610 ss
4	1842 es		
5	1840 es		
6	1835 es, 1680 w, 1620 w		
7	1840 ss, 1597 m		
8		1645 ss	
9			1650 s
10		1650—1660 ss	
11		2240 w, 1648 ss	2280 w, 1800 w, 1650 es
11 (dest. b. 11 T.)	2280 vw, 1810 ss, 1780 m, 1635 s		
12		2280 w, 1840 w, 1740 w, 1635 ss	2280 m, 1750 m, 1640 es
12 (dest. b. 11 T.)		2280 m, 1815 s, 1780 m	
C ₆ F ₅ CN · B(C ₆ H ₅)Br ₂			2330 s, 1620 m
C ₆ F ₅ CN · B(C ₆ H ₅)Br ₂	2335 ss		

es = extrem stark, ss = sehr stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, (b) = breit

denen eine Allen-artige Bindungsanordnung vorliegt³, durch Kopplung mit der BN-Bande. Vergleichsweise liegt die BN-Valenzschwingung in Monoaminoboranen (mit Ausnahme mancher Arylaminoborane) über 1400 cm^{-1} ⁷, während die C=N-Valenzbande in dimeren Bis(iminoboranen)^{1, 2, 6, 8} um 1600 cm^{-1} auftritt (Abb. 2). Letztlich liegt die C≡N-Valenzbande in den Addukten um 2300 cm^{-1} (Abb. 3).

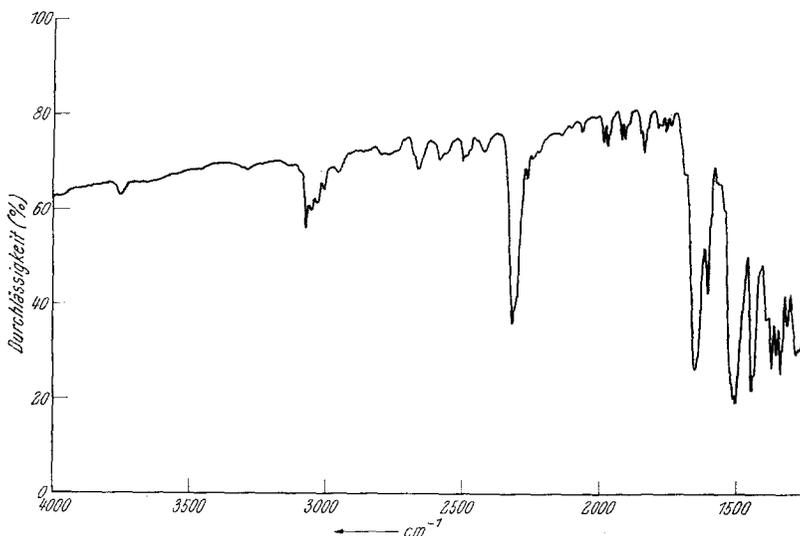


Abb. 3. IR-Spektrum von $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}_2$ ($4000\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, Anreicherung in $[-\text{ClFC}-\text{CF}_2-]_n$)

Wie Tab. 1 zeigt, liegen die Verbindungen 2 und 3 im festen Zustand (Anreicherungen) dimer, im gelösten Zustand (CCl_4) teilweise monomer vor. Die flüssigen Verbindungen 1 und 4–7 sind monomer, die Verbindungen 8, 9 und 10 dimer; in den Verbindungen 8–10 koppelt übrigens die C=N-Valenzbande mit der knapp über 1500 cm^{-1} liegenden Bande des C_6F_5 -Ringes. Die C≡N-Valenzschwingungen in den Addukten von Pentafluorbenzonnitril mit Halogenboranen ist gegenüber $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ ($\nu\text{ C}\equiv\text{N}$ 2245 cm^{-1}) hochfrequent verschoben, wie dies durch die Festlegung dreier Elektronenpaare in den bindenden Orbitalen zwischen C und N in Nitrilboranen allgemein beobachtet wird⁹. Die Verbindungen 11 und 12 liegen vor der Destillation überwiegend dimer, nachher vorwiegend monomer vor. In der finger-print-Region sind die Spektren zu verwickelt um — ohne Studium der Ramanspektren und Spektren isotop markierter Deri-

⁷ A. Meller, *Organometal. Chem. Rev.* **2**, 19 (1967).

⁸ A. Meller und H. Marecek, *Mh. Chem.* **99**, 1666 (1968).

⁹ W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora und J. W. Wallis, *J. Chem. Soc.* **1960**, 2182.

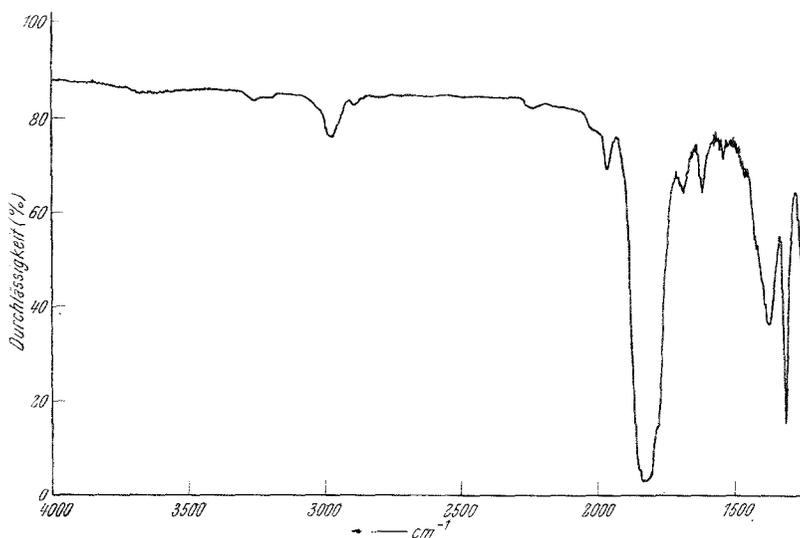


Abb. 1. IR-Spektrum von **6**, $\text{Br}(\text{CCl}_3)\text{C}=\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ ($4000-1250\text{ cm}^{-1}$, kap. Flüssigkeitsschicht)

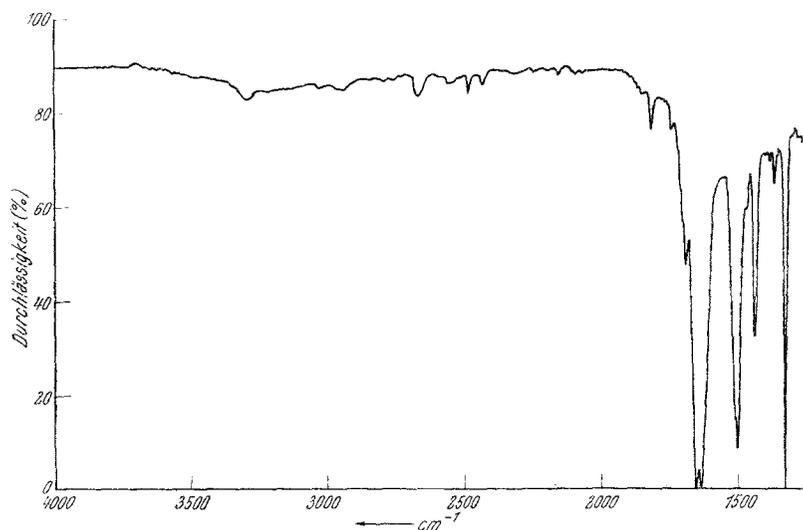
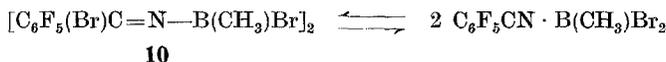


Abb. 2. IR-Spektrum von **8**, $[\text{Br}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{C}=\text{N}-\text{BBr}_2]_2$ ($4000-1250\text{ cm}^{-1}$, in CCl_4)

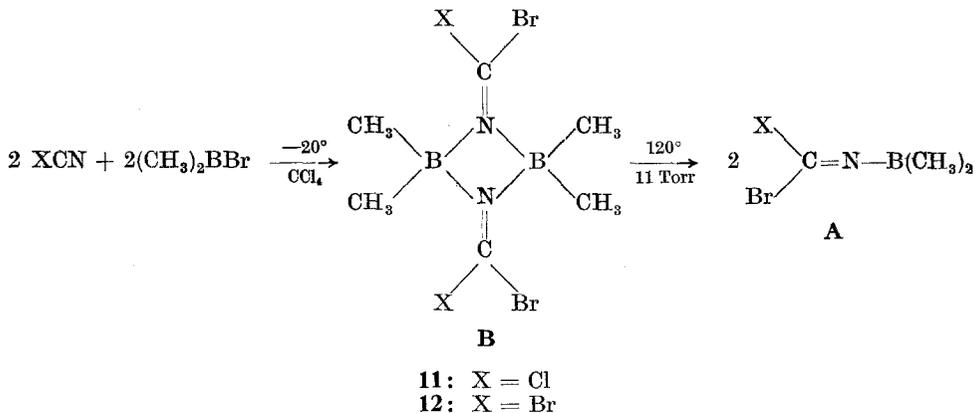
tetrakoordinierten Dimeren (**B**) fehlt, andererseits durch die hochfrequente Verschiebung der $\text{C}=\text{N}$ -Valenzbande um etwa 200 cm^{-1} auf über 1800 cm^{-1} in den linear aufgebauten² monomeren Verbindungen **A** (Abb. 1), in

Die Umsetzung von Methyl dibromboran mit Pentafluorbenzonnitril führt ebenfalls zu einem Bis(iminoboran) (10),



das in CCl_4 gut löslich ist, neben geringen Mengen des entsprechenden Adduktes. Beim Erhitzen im Hochvakuum zersetzt sich **10** teilweise unter Bildung kondensierter Produkte, während sich ein leichtflüchtiges Destillat in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle sammelt. Bei Zimmertemperatur erstarrt das Destillat im Verlauf von etwa einer Stunde. IR-Untersuchungen zeigen, daß sich hierbei das flüssig anfallende Addukt $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN} \cdot \text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}_2$ unter Erstarren in das Bis(iminoboran) **10** umlagert.

Wieder anders verhalten sich die Umsetzungsprodukte von Dimethylbromboran mit Chloreyan bzw. Bromcyan:



Diese liegen nach der Umsetzung in festem Zustand überwiegend als cyclische Dimere (**B**) vor, in Lösung (CCl_4) tritt teilweise Aufspaltung in die monomeren Formen (**A**) ein. Beim Erhitzen im Wasserstrahlvakuum spalten sich die dimeren Formen auf und die flüssigen Destillationsprodukte liegen überwiegend monomer in Form **A** vor. Im Laufe der Zeit nimmt jedoch Form **B** im Destillat wieder zu, was sich u. a. in einer teilweisen Verfestigung äußert. Im Hochvakuum kann **11** in der dimeren Form sublimiert werden; **12** zersetzt sich hierbei teilweise, wobei u. a. das entsprechende Nitrilboran und Cyanurbromid entstehen.

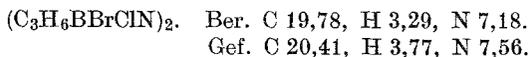
Bei der großen Hydrolyseempfindlichkeit — vor allem der monomeren Formen — sind Molgewichtsbestimmungen etwas problematisch. Eine Unterscheidung der monomeren Form (**A**), der dimeren Form (**B**) und der Addukte $\text{RCN} \cdot \text{BX}_3$ ist aber durch die IR-Spektren möglich. Und zwar einerseits durch das Auftreten einer starken (verkoppelten) BN-Valenzbande unter 1400 cm^{-1} in den Verbindungen des Typs **A**, die in den

Im Hochvak. destilliert bei 80° (Luftbadtemp.) eine farbl. Flüssigkeit in die mit fl. Luft gekühlte Falle, die auf Grund des IR-Spektrums (s. Tab. 1) das Addukt $C_6F_5CN \cdot B(CH_3)Br_2$ darstellt. Beim Erstarren (nach ca. 1 Stde.) hat sich das Nitril-boranderivat wieder zur Gänze in **10** umgelagert.

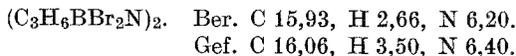
Die Umsetzung von Dimethylbromboran mit Chlorcyan und Bromcyan

Zu 0,1 Mol des Halogenacyans, gelöst in 150 ml CCl_4 , wurde bei — 20° 0,1 Mol $(CH_3)_2BBr$ in 100 ml CCl_4 zugetropft. Nach 3stdg. Rühren bei Zimmertemp. wurde CCl_4 unter vermind. Druck abdestilliert, wobei die Produkte als farbl. feinkrist. Rückstände verblieben.

11: Schmp. ca. 100°, Subl. Pkt._{0,001} 60—65° (Luftbadtemp.), Sdp.₁₁ 120—130° (Luftbadtemp.) unter teilw. Zersetzung. Das Destillat stellt überwiegend die monomere Form dar (s. Text) und verfestigt sich nach Tagen unter Rückbildung von **11** (dimer).



12: Schmp. 90—100° (Zers.), Subl. Pkt._{0,001} 70° (Luftbadtemp., teilw. Zers.), Sdp.₁₁ 110° (Luftbadtemp., teilw. Zers.). Das Destillat stellt überwiegend die monomere Form dar, die sich langsam unter Erstarren zu **11** dimerisiert.



Der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio, USA, danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen, Herrn Prof. Dr. V. Gutmann für die stete Förderung.