

Umsetzung von Halogenboranen mit Halogenacetonitrilen

Von

A. Meller und A. Ossko

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 25. März 1969)

Halogenacetonitrile reagieren mit Halogenboranderivaten zu Bis(iminoboranen), welche mit den entsprechenden monomeren Iminoboranen oder mit Nitril-boranen im Gleichgewicht stehen, wie aus den IR-Spektren hervorgeht.

Reaction of Halogeno-boranes with Halogeno-acetonitriles

Halogenated acetonitrile and halogenoborane derivatives react under insertion to yield bis(iminoboranes) which in part form equilibria with the corresponding monomeric iminoboranes or with nitrile-boranes according to IR-spectra.

Während bis vor kurzem als Produkte der Umsetzung von Halogenboranen mit Nitrilen nur die entsprechenden Nitril-borane¹ bekannt waren, konnten unlängst Bis(iminoborane) als Reaktionsprodukte von Halogenboranen mit Halogencyanen², Trifluoracetonitril³ und Pentafluorbenzonnitril nachgewiesen werden. Monomere hochhalogenierte Iminoborane, z. T. im Gleichgewicht mit ihren Dimeren, konnten als Produkte der Umsetzung von Blausäure bzw. Trichloracetonitril mit Halogenboranderivaten nachgewiesen werden⁴.

Wie die folgenden Untersuchungen zeigen, entstehen bei der Reaktion zwischen Halogenboranderivaten und Halogenacetonitrilen durchwegs Iminoborane, gleichgültig ob die Acetonitrilkomponente voll oder partiell halogeniert ist, wenn F, Cl oder Br als Halogensubstituenten stehen.

¹ Eine Zusammenfassung der Literatur findet sich in K. Niedenzu und J. W. Dawson, „Boron-Nitrogen Chemistry“, Springer-Verlag, Berlin 1965.

² A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **99**, 1909 (1968).

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

⁴ A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **99**, 2504 (1968).

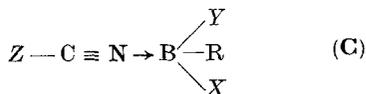
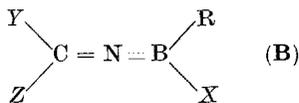
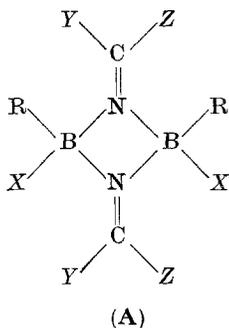
Tabelle 1. Umsetzungsprodukte von Halogenacetonitrilen und Halogenboranderivaten

| Verb. Nr. | entspricht Formel | Substituenten | | | Schmp. (Zers.), °C | Sublim.Pkt. (Luftbadtemp.) °C/Torr | besondere Eigenschaften |
|-----------|-------------------|-----------------|-----------------|-----|---|------------------------------------|--|
| | | R | X | Y Z | | | |
| 1 | A | Cl | Cl | Cl | 150 | 130/0,001 | |
| 2 | A | Br | Br | Br | 190 | 170/0,001 | |
| 3 | A | CH ₃ | Br | Br | 132 | | |
| 4 | A | CH ₃ | CH ₃ | Br | 138 | 130/0,001 | |
| 5 | A | Cl | Cl | Cl | 120 | 60/0,001 | geht bei Sublim. teilweise in (C) über |
| 6 | A | Br | Br | Br | 145 | (Zers.) | |
| 7 | A | J | J | J | langsame Zersetzung bei 20° | | im Gleichgewicht mit wenig (C) |
| 8 | A | CH ₃ | Br | Br | 105 | | |
| 9 | A + B | CH ₃ | CH ₃ | Br | langsame Zersetzung bei 20°, wobei u. a. (CH ₃) ₃ B und (C) entstehen; nur wenig (B) im Gleichgewicht (CCl ₄ -Lösung) | | |
| 10 | A | Cl | Cl | Cl | 120 | 110/12 | |
| 11 | A | Br | Br | Br | 150—160 | 90/0,001 | geht bei Sublim. teilweise in (C) über |
| 12 | A | J | J | J | langsame Zersetzung bei 0° | | |
| 13 | A | CH ₃ | Br | Br | 160 | | |
| 14 | A | CH ₃ | CH ₃ | Br | 120 | 70/0,001 | geht bei Sublim. teilweise in (C) über |
| 15 | B | J | J | J | langsame Zersetzung bei 0° | | |
| 16 | A | Cl | Cl | Cl | 110 | 120/11 | geht bei Sublim. teilweise in (C) über |
| 17 | A | Br | Br | Br | 145 | | |

Fortsetzung Tabelle I.

| Verb. Nr. | entspricht Formel | R | Substituenten | | | Schmp. (Zers.), °C | Sublim.-Pkt. (Luftbadtemp.) °C/Torr | besondere Eigenschaften |
|-----------|-------------------|-----------------|-----------------|----|--------------------|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| | | X | Y | Z | | | | |
| 18 | A | CH ₃ | Br | Br | CH ₂ Br | 147 | 110/0,001 | |
| 19 | A | CH ₃ | CH ₃ | Br | CH ₂ Br | 145 | 95/0,001 | |
| 20 | A | Cl | Cl | Cl | CHBr ₂ | 140 | | |
| 21 | A + B | Br | Br | Br | CHBr ₂ | Gleichgew. fest—flüssig bei 20° | | Gleichgewicht (A) + (B) |
| 22 | A | CH ₃ | Br | Br | CHBr ₂ | 180 | 110/0,001 | |
| 23 | A | CH ₃ | CH ₃ | Br | CHBr ₂ | 134 | 85/12 | |
| 24 | A | Cl | Cl | Cl | CBr ₃ | 140 | 110/0,001 | |
| 25 | A + B | Br | Br | Br | CBr ₃ | 80 | | wenig (B) in Gleichgewicht mit (A) |
| 26 | B + A | CH ₃ | Br | Br | CBr ₃ | Gleichgew. fest—flüssig bei 20° | | etwas (A) in Gleichgewicht mit (B) |
| 27 | B + A | CH ₃ | CH ₃ | Br | CBr ₃ | Gleichgew. fest—flüssig bei 20° | | etwas (A) in Gleichgewicht mit (B) |
| 28 | C + A | Cl | Cl | Cl | CH ₂ J | langsame Zersetzung bei 20° | | etwas (A) in Gleichgewicht mit (C) |
| 29 | C + A | Br | Br | Br | CH ₂ J | langsame Zersetzung bei 20° | | etwas (A) in Gleichgewicht mit (C) |
| 30 | C | J | J | J | CH ₂ J | langsame Zersetzung bei 20° | | |

Bei der Umsetzung von Jodacetonitril entstehen mit BCl_3 und BBr_3 vorwiegend die Nitril-boranaddukte (Formeltyp **C**) neben wenig Bis-(iminoboranderivat) (**A**). Mit BJ_3 bildet Jodacetonitril ausschließlich das Addukt (**C**). In mehreren Fällen bilden sich auch monomere Iminoborane (Formeltyp **B**), die zum Teil im Gleichgewicht mit der entsprechenden dimeren Form (**A**) stehen. Einige Bis(iminoboranderivate) (**A**) gehen bei der Sublimation im Vakuum z. T. in Nitril-boranaddukte (**C**) über.



Die Umsetzungen wurden mit Fluoracetonitril, Chloracetonitril, Dichloracetonitril, Trichloracetonitril, Bromacetonitril, Dibromacetonitril, Tribromacetonitril und Jodacetonitril als Nitrilkomponente und den Halogenboranderivaten BCl_3 , BBr_3 , BJ_3 , CH_3BBr_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ ausgeführt. Tab. 1 gibt eine Zusammenfassung der erhaltenen Produkte und ihrer Eigenschaften (Verbindung **1** bis **30**).

Zum Teil zersetzen sich die Produkte beim Versuch der Vakuumsublimation und der Destillation. Die Verbindungen sind durchwegs hydrolyseempfindlich, besonders die mit Tribrom- bzw. Trijodboran erhaltenen Produkte und die in monomerer Form vorliegenden Iminoboranderivate (**B**).

Da Nitril-trijodborane bisher nicht beschrieben wurden, haben wir als Vergleichssubstanz auch Acetonitril-trijodboran (**31**) hergestellt.

Aus Trifluorboran und Halogenacetonitrilen, wie Trichloracetonitril oder Bromacetonitril, lassen sich bei Zimmertemperatur keine Nitrilboranaddukte oder Iminoboranderivate erhalten; bei Absaugen des Lösungsmittels (CCl_4) im Hochvakuum werden die Ausgangssubstanzen unverändert zurückerhalten. Mit Jodacetonitril bildet sich das Nitriltrifluorboran ($\nu \text{C} \equiv \text{N}$ 2320 cm^{-1}). Addukte bilden sich auch aus Diphenylacetonitril mit BCl_3 (Schmp. 119° , $\nu \text{C} \equiv \text{N}$ 2332 cm^{-1}) und BBr_3 **32** (Schmp. 146° , $\nu \text{C} \equiv \text{N}$ 2320 cm^{-1}) und bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ mit Chloracetonitril, Dibromacetonitril und Jodacetonitril, doch wurden diese Verbindungen mit Ausnahme von **31** und **32** nicht analysiert.

Die Gleichgewichte zwischen den einzelnen Formeltypen lassen sich unschwer aus den IR-Spektren erkennen⁴, wobei zu beachten ist, daß die Nitrilboranderivate (C) in CCl₄ praktisch unlöslich sind, während die Spektren der Iminoborane sowohl in der monomeren Form (B) als auch in der dimeren Form (A) in Lösung registriert wurden. Charakteristische IR-Banden (Gruppenfrequenzen) der einzelnen Verbindungen sind zusammen mit den Analysenwerten in Tab. 2 enthalten.

Bei den Bis(iminoboranderivaten) (A) liegen die (CN)-Valenzbanden durchwegs zwischen 1580 und 1670 cm⁻¹, in den monomeren Iminoboranderivaten (B) zwischen 1780 und 1850 cm⁻¹ und in den Nitrilboranen (C) zwischen 2310 und 2330 cm⁻¹. Bemerkenswert ist, daß in den Reaktionsprodukten zwischen Nitrilen und Methylborhalogeniden die $\delta_s(\text{CH}_3)$ -Bande knapp über 1300 cm⁻¹ erhalten bleibt, wie dies für B—CH₃-Gruppen charakteristisch ist. Die Reaktion erfolgt daher auch in Alkylborhalogeniden mit der B—Halogenbindung.

In Bis(iminoboranderivaten), die >B(Hal)_2 -Gruppen enthalten, tritt als B-X_2 als charakteristische Gruppenfrequenz mit deutlicher Isotopenaufspaltung auf. In anderen Fällen scheint diese Schwingung jedoch mit C—Halogen-Valenzschwingungen zu koppeln. Eine starke Bande, die auf Grund von Ergebnissen an einfacheren Verbindungen^{2, 5} wahrscheinlich B—N-Charakter hat, liegt in den meisten Verbindungen um 1100 cm⁻¹, ist jedoch in den Reaktionsprodukten der Halogenacetonitrile infolge von Kopplungseinflüssen kaum als charakteristische Gruppenfrequenz anzusprechen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in absol. Lösungsmitteln durchgeführt. Die Schmelzpunkte (Zersetzungspunkte, die etwas von der Aufheizgeschwindigkeit abhängen) wurden im zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt.

Die eingesetzten Nitrile bzw. Halogennitrile sind zum Teil handelsübliche Substanzen. Folgende Halogennitrile wurden nach Literaturangaben hergestellt:

Fluoracetonitril aus Fluoracetamid⁶, Dichloracetonitril aus Dichloracetylchlorid über Dichloracetamid⁷, Bromacetonitril aus Bromessigsäure über Bromacetamid^{8, 9}, Tribromacetonitril aus Tribromessigsäure über Tribrom-

⁵ A. Meller und H. Marecek, *Mh. Chem.* **99**, 1666 (1968).

⁶ F. Swartst, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **31**, 364 (1922).

⁷ W. Steinkopf und L. Bohrmann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **40**, 1638 (1907).

⁸ C. A. Bischoff, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **30**, 2311 (1897).

⁹ W. Steinkopf, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **41**, 2542 (1908).

Tabelle 2. Analyseergebnisse und (bzw.) charakteristische IR-Banden der Verbindungen 1—30

| Verbin- dung | Summenformel | % C ber. [gef.] | % H ber. [gef.] | % B ber. [gef.] | % N ber. [gef.] | ν (CN) | charakterist. IR-Banden (Gruppenfrequenzen) | δ_s [B]—(CH ₃) | andere | |
|-----------------|---|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------|--|-----------------------------------|---|--|
| 1 | C ₄ H ₄ B ₂ Cl ₆ F ₂ N ₂ | 13,63 [13,66] | 1,14 [1,28] | | 7,95 [7,78] | 1650 | | | $\nu_{\text{as}}\text{BCl}_2$ 857 + 878 | |
| 2 | C ₄ H ₄ B ₂ Br ₆ F ₂ N ₂ | 7,76 [7,29] | 0,65 [0,69] | | 4,52 [4,48] | 1631 | | | $\nu_{\text{as}}\text{BBr}_2$ 787 + 804 | |
| 3 | C ₆ H _{1,0} B ₂ Br ₄ F ₂ N ₂ | 14,72 [14,57] | 2,06 [1,90] | | 5,72 [5,80] | 1665 | | 1312 | | |
| 4 | C ₈ H _{1,6} B ₂ Br ₂ F ₂ N ₂ | 26,71 [26,04] | 4,48 [4,78] | | 7,79 [7,65] | 1675 | | 1305 | | |
| 5 | C ₄ H ₄ B ₂ Cl ₈ N ₂ | 12,47 [12,62] | 1,05 [1,20] | 5,62 [5,90] | 7,26 [7,15] | 1648 | [+ 2342] | | $\nu_{\text{as}}\text{BCl}_2$ 860 + 885 | |
| 6 | C ₄ H ₄ B ₂ Br ₆ Cl ₂ N ₂ | | | 3,32 [3,41] | 4,30 [4,86] | 1632 | | | $\nu_{\text{as}}\text{BBr}_2$ 792 + 807 | |
| 7 | C ₄ H ₄ B ₂ Cl ₂ J ₆ N ₂ | 5,14 [5,74] | 0,43 [0,91] | | | 1580 | [+ 2310 w] | | | |
| 8 | C ₆ H _{1,0} B ₂ Br ₄ Cl ₂ N ₂ | 14,12 [14,68] | 1,93 [2,15] | | 5,36 [4,72] | 1657 | | 1310 | | |
| 9 | C ₈ H _{1,6} B ₂ Br ₂ Cl ₂ N ₂ | infolge Zersetzung nur durch IR-Spektren charakterisiert | | | | | 1668 | [+ 1820 w] | 1310 | |
| 10 | C ₄ H ₂ B ₂ Cl ₁₀ N ₂ | 10,58 [11,39] | | 4,76 [4,95] | | 1650 | | | $\nu_{\text{as}}\text{BCl}_2$ 876 + 898 | |
| 11 | C ₄ H ₂ B ₂ Br ₆ Cl ₄ N ₂ | 6,66 [7,14] | | | 3,89 [3,64] | 1610 | | | $\nu_{\text{as}}\text{BBr}_2$ 790 + 806 | |
| 12 | C ₄ H ₂ B ₂ Cl ₄ J ₆ N ₂ | infolge Zersetzung nur durch IR-Spektren charakterisiert | | | | | 1576 | | | |
| 13 | C ₆ H ₃ B ₂ Br ₄ Cl ₄ N ₂ | 12,46 [12,43] | 1,40 [1,47] | | | 1650 | | 1315 | | |
| 14 | C ₈ H _{1,4} B ₂ Br ₂ Cl ₄ N ₂ | 20,82 [21,45] | 2,18 [3,20] | | | 1662 | | 1310 | | |
| 15 | C ₂ BCl ₃ J ₃ N | infolge Zersetzung nur durch IR-Spektrum charakterisiert | | | | | 1830 | | | |

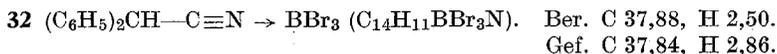
| | | | | | | | | | |
|----|------------------------|--|----------------|----------------|---------------------|------|----------------------------|----------------------|--|
| 16 | $C_4H_4B_2Br_2Cl_6N_2$ | 10,13 [11,04] | 0,84 [1,26] | 4,56 [4,67] | 5,91 [5,98] | 1646 | | | |
| 17 | $C_4H_4B_2Br_8N_2$ | 6,45 [6,89] | 0,54 [1,15] | 2,92 [3,04] | 3,78 [3,58] | 1630 | $\nu_{as} BBr_2$ 790 + 807 | | |
| 18 | $C_6H_{10}B_2Br_6N_2$ | 11,79 [11,54] | 1,65 [1,32] | | | 1655 | 1312 | | |
| 19 | $C_8H_{16}B_2Br_4N_2$ | 19,95 [19,32] | 2,51 [2,58] | | 4,49 [4,29] | 1660 | 1315 | | |
| 20 | $C_4H_2B_2Br_4Cl_6N_2$ | 7,60 [7,84] | 0,32 [0,45] | 3,42 [3,50] | 4,43 [4,38] | 1643 | $\nu_{as} BCl_2$ 872 + 892 | | |
| 21 | $C_4H_2B_2Br_{10}N_2$ | 5,32 [5,61] | 0,23 [0,2] | 2,41 [2,53] | | 1625 | + 1815 | $\nu_{as} BBr_2$ 790 | |
| 22 | $C_6H_8B_2Br_8N_2$ | 9,37 [9,79] | 1,05 [1,26] | %Br | { 83,1 [84,0]} | 1634 | 1312 | | |
| 23 | $C_8H_{14}B_2Br_6N_2$ | 15,03 [14,93] | 1,26 [2,18] | | | 1644 | 1303 | | |
| 24 | $C_4B_2Br_6Cl_6N_2$ | 5,95 [6,23] | | 2,75 [2,94] | | 1623 | | | |
| 25 | $[C_2BBr_6N]_2$ | 4,55 [4,45] | | %Br | { 90,74 [87,15]} | 1575 | [+ 1790 w] | | |
| 26 | $C_3H_3BBr_5N$ | | | 2,73 [2,52] | 3,02 [2,87] | 1830 | + 1645 w | 1310 | |
| 27 | $C_4H_6BBr_4N$ | 12,05 [13,10] | 1,51 [1,87] | 2,65 [2,93] | | 1820 | + 1650 | 1303 | |
| 28 | $C_4H_4B_2Cl_6J_2N_2$ | | | 3,82 [3,84] | | 1580 | + 2330 | | |
| 29 | $C_4H_4B_2Br_6J_2N_2$ | infolge Zersetzung nur durch IR-Spektrum charakterisiert | | | | | 1590 | + 2305 | |
| 30 | $C_2H_2BJ_4N$ | infolge Zersetzung nur durch IR-Spektrum charakterisiert | | | | | 2310 | | |

acetamid⁹⁻¹¹, Jodacetonitril aus Chloracetonitril¹², Methyl dibromboran und Dimethylbromboran wurden aus BBr_3 und $Sn(CH_3)_4$ ^{13, 14} dargestellt.

Die Umsetzungen der Acetonitril-derivate mit den Halogenboranen (bzw. Alkylhalogenboranen) wurden wie folgt durchgeführt:

Bei -10° wurden zu 0,04 Mol des Acetonitril-derivates, gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 oder CCl_4 , unter Rühren 0,04 Mol der Halogenboran-Verbindung, gelöst in 25 ml desselben Lösungsmittels, zutropft. Bei geringer Löslichkeit des Produktes wurde das Lösungsmittel vom Reaktionsprodukt abdekantiert und dieses im Vak. getrocknet; wenn das Reaktionsprodukt gut löslich war, wurde das Lösungsmittel direkt im Vak. abgedampft. Meist tritt bei einer anschließenden Vakuumsublimation oder -destillation mindestens teilweise Zersetzung ein, ein Reinigungseffekt konnte nur bei den aus Fluoracetonitril entstandenen Produkten beobachtet werden. Hingegen können die meisten Iminboranderivate gut aus CCl_4 oder CH_2Cl_2 umgelöst werden. Analysenergebnisse und charakteristische Gruppenfrequenzen der IR-Spektren der Verbindungen **1** bis **30** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Nitrilboranderivate **31** und **32** ergaben folgende Analysen:



Die IR-Spektren wurden als Lösungsspektren (CCl_4 , CS_2) und (oder) als Mull in Poly(chlorotrifluoräthylen)öl und Nujol auf Perkin-Elmer-Geräten Mod. 237 und 457 registriert.

Der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA), danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen.

¹⁰ C. Broche, J. prakt. Chem. [2] **47**, 304 (1893).

¹¹ C. Broche, J. prakt. Chem. [2] **50**, 98 (1894).

¹² R. Scholl, Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 2416 (1896).

¹³ H. Nöth und P. W. Fritz, Z. anorg. allgem. Chem. **322**, 297 (1963).

¹⁴ W. Gerrard, E. F. Mooney und P. G. Rees, J. Chem. Soc. [London] **1964**, 740.