

Hydroborierung von Isonitrilen

Von

A. Meller und H. Batka

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 24. Dezember 1969)

Durch Umsetzung von Isonitrilen mit Diboran bzw. Disiamylboran entstehen Derivate des 2,5-Diboradihydropyrazins, die sich thermisch entweder in Diborapiperazinderivate oder in andere Verbindungen umlagern lassen. Infolge der hohen Reaktivität der Isonitrile wirken auch Borazine hydroborierend, wobei symmetrische und unsymmetrische B-Carbiminoborazine entstehen. Mit Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) erfolgt Einschiebung der Isonitrilgruppe in die B—B-Bindung, die zu Derivaten des Iminobis(diaminoboryl)methans führt.

Hydroboration of Isonitriles

Isonitriles react with diborane or disiamylborane resp. to yield 2,5-diboradihydropyrazines, which rearrange upon thermal treatment to yield diborapiperazines or other compounds. Due to the high reactivity isonitriles are hydroborated even by borazine B—H-groups yielding B-carbiminoborazines. The isonitrile group also inserts into the B—B bond of tetrakis(dimethylamino)diboran(4) leading to derivatives of iminobis(diaminoboryl)methane.

Während die Hydroborierung von Nitrilen, die zumeist zu N-Organoborazinen führt, von vielen Arbeitskreisen eingehend bearbeitet wurde^{1, 2}, ist die Hydroborierung von Isonitrilen nur wenig untersucht worden³⁻⁵. Als Produkte der Umsetzung von Phenylisonitril mit Diboran wurde hiebei einerseits³ 1,4-Diphenyl-2,5-diborapiperazin (A) mit dreibindigem

¹ Eine Zusammenfassung der Literatur bis 1963 findet sich in H. Steinberg und R. J. Brotherton, „Organoboron Chemistry“, Vol. 2, Chemistry of Boron-Nitrogen and Boron-Phosphorus Compounds, Wiley, N. Y. 1966.

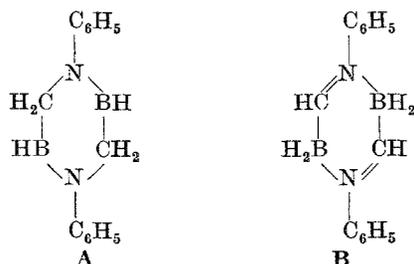
² Eine Zusammenfassung der Literatur bis 1969 findet sich bei A. Meller, Preparative Aspects of Boron-Nitrogen-Ring Compounds, Fortschr. d. Chem. Forschung, im Druck.

³ J. Tanaka und J. C. Carter, Tetrahedron Letters **1965**, 329.

⁴ S. Bresadola, F. Rosetto und G. Puosi, Tetrahedron Letters **1965**, 4775.

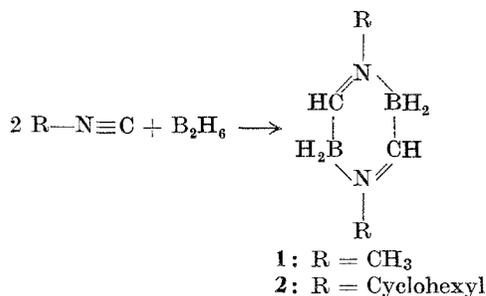
⁵ S. Bresadola, F. Rosetto und G. Puosi, Gazz. Chim. Ital. **96**, 1397 (1966).

Bor, andererseits 1,4-Diphenyl-2,5-diboradihydropyrazin (**B**) mit tetrakoordiniertem Bor beschrieben^{4, 5}.



Die hohe Reaktivität, die Isonitrile gegenüber Triorganoboranen⁷⁻⁹ und Trihalogenboranen¹⁰ zeigen, wobei fast durchwegs die entsprechenden 2,5-Diboradihydropyrazinderivate entstehen, ließ es wünschenswert erscheinen, die Reaktionen von Isonitrilen mit Bor—Wasserstoff-Verbindungen im allgemeinen und mit wenig reaktiven B—H-Gruppen im besonderen zu studieren.

Durch Umsetzung von Alkylisonitrilen mit Diboran in Äther entstehen in glatter Reaktion 1,4-Dialkyl-2,5-diboradihydropyrazinderivate analog der von *Bresadola* und Mitarb.⁴ beschriebenen Phenylverbindung (**B**),



von denen wir 1,4-Dimethyl-2,5-diboradihydropyrazin (**1**) und 1,4-Dicyclohexyl-2,5-diboradihydropyrazin (**2**) dargestellt haben.

Die Struktur der Verbindungen **1** und **2** ergibt sich aus den Analysen, den Massenspektren und den IR-Spektren, wobei in den Massenspektren — im Gegensatz zu den Spektren der entsprechenden Hexahalogenverbindung¹⁰ — die Molekülonen starke Peak-Gruppen ergeben. Eine Monomerisierung, wie bei den Hexahalogen-2,5-diboradihydropy-

⁶ D. E. Hyatt, D. A. Owen und L. S. Todd, Chem. Commun. **1965**, 503.

⁷ G. Hesse und H. Witte, Ann. Chem. **687**, 1 (1965).

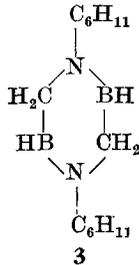
⁸ G. Hesse, H. Witte und G. Bittner, Ann. Chem. **687**, 9 (1965).

⁹ J. Casanova, Jr., H. F. Kiefer, D. Kuwada und A. H. Boulton, Tetrahedron Letters **1965**, 703.

¹⁰ A. Meller und H. Batka, Mh. Chem. **100**, 1823 (1969).

azinen¹⁰, ist nicht zu beobachten, vielmehr erfolgt, wie die auftretenden Peak-Gruppen zeigen, unter Erhaltung des B—N—C-Sechseringes, zunächst Abbau der N-Alkylgruppen. Als Folge der erhöhten Beständigkeit des Diboradihydro-pyrazinringes in den Verbindungen **1** und **2** und des Fehlens der Monomerisierung (in hochreaktive Carbiminoborane) sind diese Verbindungen wesentlich stabiler; ihre Siedepunkte liegen höher als die der entsprechenden Hexahalogenverbindungen, die im Vakuum in die Monomeren zerfallen.

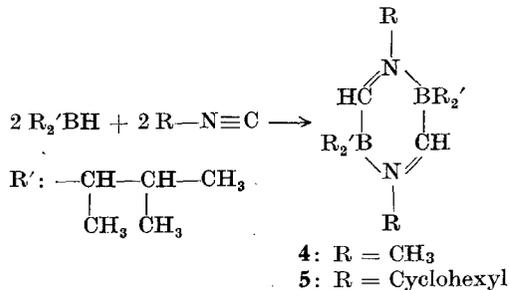
Die IR-Spektren zeigen die (CN)-Doppelbindungen bei 1740 cm^{-1} ; die tetrakoordinierten BH_2 -Gruppen führen zu sehr starken Banden um 2400 cm^{-1} , wie sie für diese Gruppierung charakteristisch sind. 1,4-Dicyclohexyl-2,5-diboradihydro-pyrazin (**2**) lagert sich bei wiederholter Vakuumsublimation in das etwas leichter flüchtige 1,4-Dicyclohexyl-2,5-diborapiperazin (**3**) um.



Diese Umlagerung läßt sich IR-spektroskopisch gut verfolgen: In **3** fehlt die (CN)-Doppelbindungsbande, die B—H-Valenzschwingung liegt entsprechend der sp^2 -Hybridisierung am Bor bei 2478 cm^{-1} und eine starke Ringschwingung mit (BN)-Valenzcharakter tritt bei 1497 cm^{-1} auf.

1,4-Dimethyl-2,5-diboradihydro-pyrazin (**1**) lagert sich bei der Vakuumdestillation nicht um. Beim Erhitzen in Dimethoxyäthan können umgelagerte Produkte isoliert werden, unter welchen jedoch das entsprechende Piperazinderivat nicht ist.

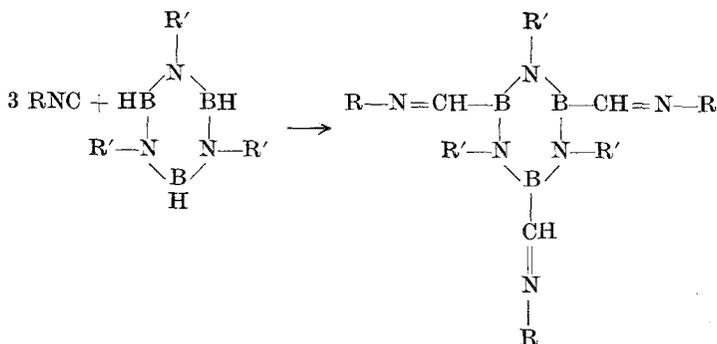
Auch mit Disiamylboran reagieren Isonitrile zu entsprechenden 1,4-Dialkyl-2,5-tetrasiamyldiboradihydro-pyrazinen



Es wurden so 1,4-Dimethyl-2,5-tetrasiamyl-2,5-diboradihydropyrazin (4) und 1,4-Di(cyclohexyl)-2,5-tetrasiamyl-2,5-diboradihydropyrazin (5) erhalten.

Die IR-Spektren der Verbindungen 3 und 4 zeigen die (CN)-Doppelbindungsbanden, bedingt durch die Alkylsubstitution an den B-Atomen, bei 1610 cm^{-1} .

Hydroborierungsreaktionen mit Borazinen waren bisher noch nicht bekannt. Unter forcierten Bedingungen konnten jedoch auch die B—H-Gruppen von Borazinen mit Isonitrilen zur Reaktion gebracht werden. So entstanden bei der Umsetzung von Phenyl- bzw. Cyclohexylisonitril mit symmetrisch und unsymmetrisch substituierten N-Organoborazinen bei $160\text{--}170^\circ$ im Bombenrohr die entsprechenden B-Carbiminoborazine. Mit Methylisonitril trat unter den Versuchsbedingungen Verharzung ein. Folgende Verbindungen wurden erhalten:



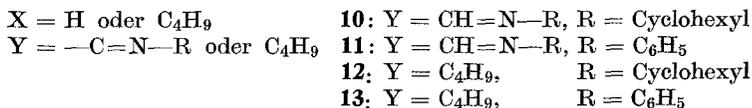
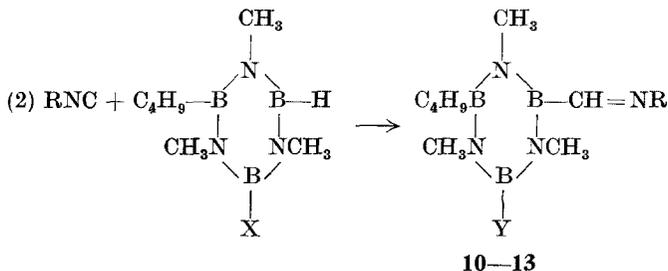
- 6: R = Cyclohexyl, R' = CH₃
 7: R = Cyclohexyl, R' = C₆H₅
 8: R = C₆H₅, R' = CH₃
 9: R = C₆H₅, R' = C₆H₅

- 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(carbimino-N-cyclohexyl)borazin (6)
 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris(carbimino-N-cyclohexyl)borazin (7)
 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(carbimino-N-phenyl)borazin (8)
 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris(carbimino-N-phenyl)borazin (9)

Die Verbindungen 6—9 sind nicht ohne Zersetzung sublimierbar, können jedoch leicht aus unpolaren Lösungsmitteln umgelöst werden. Die IR-Spektren zeigen neben den Banden, welche für N-Methyl- bzw. N-Phenylborazinderivate charakteristisch sind¹¹, (CN)-Doppelbindungsbanden mittlerer Intensität um 1640 cm^{-1} .

¹¹ A. Meller, Organometal. Chem. Rev. 2, 1 (1967).

Durch Umsetzung von 1,3,5-Trimethyl-2-butylborazin bzw. 1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutylborazin konnten auch unsymmetrisch substituierte B-Carbiminoborazine erhalten werden.



1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-bis(carbimino-N-cyclohexyl)borazin (**10**)

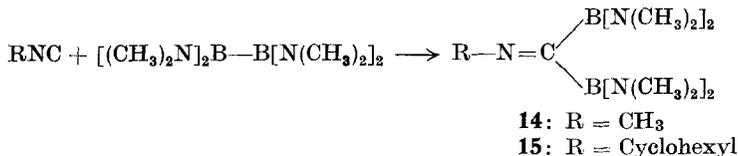
1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-bis(carbimino-N-phenyl)borazin (**11**)

1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-(carbimino-N-cyclohexyl)borazin (**12**)

1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-(carbimino-N-phenyl)borazin (**13**)

Die Verbindungen **12** und **13**, farblose viskose Öle, können im Gegensatz zu den Bis- und Tris(carbimino)borazinen im Hochvakuum destilliert werden. Die Substanzen **6—13** haben (CN)-Doppelbindungen in Konjugation zum Borazinring und sind die ersten bisher isolierten B-Carbiminoborazine.

Mit Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) reagieren Isonitrile unter Einschiebung in die B—B-Bindung unter Bildung von Derivaten des Imino-bis(diaminoboryl)methans.



Methylimino-bis[bis(dimethylamino)boryl]methan (**14**)

Cyclohexylimino-bis[bis(dimethylamino)boryl]methan (**15**).

Beim Versuch der Vakuumdestillation zersetzen sich die Verbindungen **14** und **15**. Ihre IR-Spektren zeigen die C=N-Valenzschwingung bei 1660 cm⁻¹, im übrigen entsprechen sie weitgehend den Spektren des Tetrakisdimethylaminodiborans(4) (zuzüglich der Banden der Iminoalkylgruppe).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Schutzgasatmosphäre von trockenem N_2 ausgeführt. Nach Literaturangaben wurden hergestellt: Methylisonitril¹², Cyclohexylisonitril¹³ und Phenylisonitril¹⁴, 1,3,5-Trimethylborazin¹⁵, 1,3,5-Triphenylborazin¹⁶, 1,3,5-Trimethyl-2-butyloborazin¹⁷, 1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyloborazin¹⁷ und Tetraakis(dimethylamino)diboran-(4)¹⁸.

1,4-Dialkyl-2,5-diboradihydropyrazine (1 und 2)

In einem 500 ml Dreihalskolben (mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit N_2 -Ballon, Einleitrohr) wurden zu 0,1 Mol des Isonitrils in 250 ml Äther 0,05 Mol B_2H_6 (mit N_2 1:6 verdünnt) bei -80° eingeleitet. Nach 1stdg. Rühren wurde die klare Lösung auf 25° gebracht und der Äther im Vak. abgedampft. Der verbleibende farblose Rückstand wurde im Hochvak. destilliert. Die Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu quantitativ.

1: Schmp. 28° , Sdp._{0,001} $50-60^\circ$ (Luftbadtemp.).

$C_4H_{12}B_2N_2$. Ber. C 43,76, H 11,02, N 25,52.
Gef. C 43,49, H 11,00, N 25,18.

2: Schmp. 91° , Sdp._{0,001} $95-100^\circ$ (Luftbadtemp.).

$C_{14}H_{28}B_2N_2$. Ber. C 68,35, H 11,47, N 11,39, B 8,79.
Gef. C 68,36, H 11,58, N 11,30, B 8,74.

2 lagert sich bei wiederholter Sublimation in 3 um:

3: 1,4-Dicyclohexyl-2,5-diborapiperazin, Schmp. (Zers.) $117-119^\circ$.

$C_{14}H_{28}B_2N_2$. Ber. C 68,35, H 11,47. Gef. C 68,07, H 11,07.

1,4-Dialkyl-2,5-tetrasiamyl-diboradihydropyrazine (4 und 5)

2-Methyl-2-buten wurde in Diglyme bei 0° mit Diboran im molaren Verhältnis 6:1 umgesetzt. Nach Abdampfen von überschüss. 2-Methyl-2-buten im Vak. wurde die äquimolare Menge Isonitril in Diglyme zugetropft und 24 Std. bei 20° belassen. Das Diglyme wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand im Hochvak. destilliert.

4: Farblose Flüssigkeit, Sdp._{0,001} 80° (Luftbadtemp.).

$C_{24}H_{52}B_2N_2$. Ber. C 73,85, H 13,43, N 7,18.
Gef. C 73,56, H 12,72, N 7,15.

5: Farbl. Flüssigkeit, Sdp._{0,001} 120° (Luftbadtemp.).

$C_{34}H_{68}B_2N_2$. Ber. C 77,55, H 13,02, N 5,32.
Gef. C 76,95, H 12,60, N 5,13.

¹² R. E. Schuster, J. E. Scott und J. Casanova, Org. Synth. **46**, 75 (1966).

¹³ J. Ugi und R. Meyr, Angew. Chem. **70**, 702 (1958).

¹⁴ Ch. Grundmann, Chem. Ber. **91**, 1380 (1958).

¹⁵ G. W. Schaeffer und E. R. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2143 (1949).

¹⁶ J. H. Smalley und S. F. Stafiej, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 582 (1959).

¹⁷ R. Schäffer, M. Steindler und L. F. Hohnstedt, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3303 (1954).

¹⁸ H. Nöth und W. Meister, Chem. Ber. **94**, 509 (1961).

B-Carbiminoborazine (6—13)

Zu 0,03 Mol des Borazinderivates in einem mit N₂ gefüllten Bombenrohr wurde die ber. Menge Isonitril gegeben. Das zugeschmolzene Bombenrohr wurde im Schüttelschießofen langsam auf 165° erhitzt und nach 6 Stdn. erkalten gelassen. Die erstarrten Reaktionsprodukte wurden mit CH₂Cl₂ gelöst und die erhaltenen Rohprodukte durch Umlösen aus Gemischen von Hexan, CCl₄ und CHCl₃ gereinigt. Die Ausbeuten liegen durchwegs um 70% d. Th.

6: Gelbliche Kristalle, Schmp. 116—118°.

C₂₄H₄₅B₃N₆. Ber. C 64,04, H 10,08, N 18,67, B 7,21.
Gef. C 63,41, H 10,13, N 18,53, B 7,28.

7: Gelbliche Kristalle, Schmp. 140—141°.

C₃₉H₅₁B₃N₆. Ber. C 73,61, H 8,08, N 13,21, B 5,10.
Gef. C 72,46, H 7,97, N 13,04, B 5,19.

8: Gelbliche Kristalle, Schmp. 71—72°.

C₂₄H₂₇B₃N₆. Ber. C 66,73, H 6,30, N 19,46.
Gef. C 66,44, H 6,93, N 19,27.

9: Gelbliche Kristalle, Schmp. 65—66°.

C₃₉H₃₃B₃N₆. Ber. C 75,77, H 5,38, N 13,60.
Gef. C 75,32, H 5,69, N 14,04.

10: Gelbliche Kristalle, Schmp. 149°.

C₂₁H₄₂B₃N₅. Ber. C 63,52, H 10,66, N 17,64.
Gef. C 63,02, H 10,27, N 17,30.

11: Gelbliche Kristalle, Schmp. 122°.

C₂₁H₃₀B₃N₅. Ber. C 65,52, H 7,86, N 18,19.
Gef. C 64,91, H 7,62, N 18,40.

12: Farblose, viskose Flüssigkeit, Sdp._{0,005} 80° (Luftbadtemp.).

C₁₈H₃₉B₃N₄. Ber. C 62,85, H 11,43, N 16,29.
Gef. C 63,61, H 11,02, N 16,23.

13: Farblose, viskose Flüssigkeit, Sdp._{0,005} 75° (Luftbadtemp.).

C₁₈H₃₃B₃N₄. Ber. C 63,97, H 9,84, N 16,58.
Gef. C 63,83, H 10,11, N 16,49.

Derivate des Imino-bis(diaminoboryl)methans (14 und 15)

Äquimolare Mengen von Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) und Isonitril wurden in der 20fachen Gewichtsmenge CCl₄ bis zum Verschwinden des Isonitrilgeruches (etwa 36 Stdn.) gekocht. Nach Abdestillieren des CCl₄ verbleiben gelbliche Öle, die sich beim Versuch der Hochvakuumdestillation zersetzen.

14: C₁₀H₂₇B₂N₅. Ber. C 50,25, H 11,39, N 29,30.
Gef. C 49,75, H 10,87, N 29,17.

15: C₁₅H₃₅B₂N₅. Ber. C 58,66, H 11,49, N 22,80.
Gef. C 56,12, H 11,03, N 21,92.

Für die Förderung der Arbeit wird der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA), und Herrn Professor Dr. V. Gutmann aufrichtig gedankt.