

Studien zur 1,2-Addition von Halogenboranen an die Nitrilgruppe

Von

A. Meller und W. Maringgele

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 12. Dezember 1969)

Durch Umsetzung von verschiedenartig substituierten Nitrilen mit Trihalogen-, Organodihalogen- und Diorganohalogenboranen wird gezeigt, daß Nitrile, in denen die CN-Gruppen elektronenanziehende Substituenten tragen, mit entsprechend aktiven Halogenboranderivaten unter Einschlebung in die B-Halogenbindung zu monomeren oder dimeren Iminoborane reagieren. Nitrile mit weniger elektronegativen Substituenten geben Nitril-Halogenborane.

1,2-Addition of Halogenoboranes to Nitrile Groups

By reacting variously substituted nitriles with trihalo-, organodihalo- and diorgano-haloboranes it is shown that insertion into B-halogeno bonds occurs if CN-groups are carrying electron attracting substituents. No insertion is observed with trifluoroborane and some organohaloboranes of diminished reactivity. Nitriles substituted by groups of low electronegativity yield nitrile-haloborane adducts.

Während noch vor zwei Jahren 1,2-Additionen von Halogenboranen an Nitrile unbekannt waren und als Reaktionsprodukte der Umsetzung von Nitrilen und Halogenboranen nur Nitrilborane beschrieben wurden¹, sind in letzter Zeit eine größere Zahl von hochhalogenierten Iminoboranen durch 1,2-Addition von Halogenboranen an die CN-Dreifachbindung erhalten worden²⁻⁵. Es konnte gezeigt werden, daß bei Chlor- und Bromcyan³, ebenso wie in Mono-, Di- und Trihalogenacetonitrilen (Halogen = F, Cl, Br), 1,2-Addition von Halogenboranen (Halogen: Cl, Br, J) an die Nitrilgruppe stattfindet^{2, 4, 5}. Analog verhält sich Penta-

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

² J. Chatt, R. L. Richards und D. J. Newman, J. Chem. Soc. A 1968, 126.

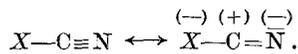
³ A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. 99, 1909 (1968).

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

⁵ A. Meller und A. Ossko, Mh. Chem. 100, 1187 (1969).

fluorbenzonnitril⁴, während bei Jodacetonitril sowohl Bildung des Nitrilboran-adduktes als auch von Iminoboranen beobachtet wurde⁵. Gewöhnliche Alkyl- ebenso wie sehr verschieden substituierte Arylcyanide bilden hingegen mit den oben erwähnten Trihalogenboranen ausschließlich Donor—Akzeptor-Komplexe vom Typ der Nitril—trihalogenborane. Mit Trifluorboran wurden bisher mit allen untersuchten Nitrilen nur Nitril—trifluorboranaddukte bekannt — soweit die Donoreigenschaften der Nitrile zur Bildung stabiler Addukte mit Trifluorboran ausreichen.

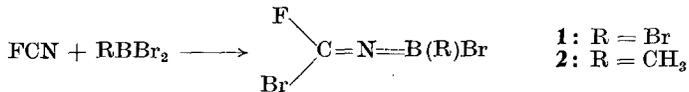
Wesentlich für die Bildung von Iminoboranen scheinen dabei die Bindungsverhältnisse in den Nitrilen zu sein. Wie in der Folge gezeigt wird, tritt 1,2-Addition von Halogenboranen an die CN-Dreifachbindung immer dann ein, wenn die Nitrilgruppe mit elektronenanziehenden Gruppen substituiert ist, wenn also Grenzformen vorgebildet sind, die eine 1,2-dipolare Addition begünstigen:



Andererseits hängt die Möglichkeit der Addition auch von der Bindungsstärke der B—Halogenbindung ab, so daß eine Einschlebung der (CN)-Gruppierung z. B. in die B—F-Bindung unterbleibt. Untersuchungen über die Bildung von Nitril—Boran-Addukten aus Jodacetonitril und Trijodboran wieder legen nahe, daß offenbar nicht nur energetische, sondern auch kinetische Faktoren für diese Reaktionen maßgebend sind, für welche eine intermolekulare Halogenübertragung anzunehmen ist⁶.

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen zeigen eindeutig die Bedeutung der elektronegativen Substitution am Nitril für die 1,2-Addition von Halogenboranen an die (CN)-Dreifachbindung:

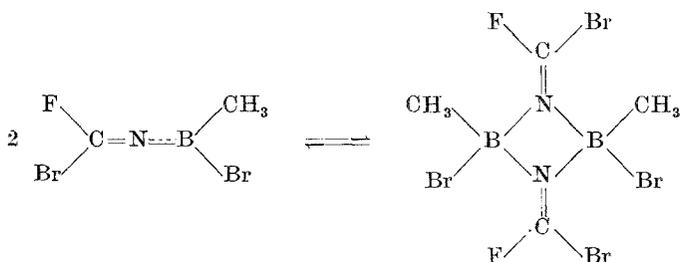
Wie im Falle von Chlorecyan und Bromcyan³ bilden sich auch bei der Reaktion von Fluorecyan mit Halogenboranen Iminoborane, die allerdings monomer vorliegen, wenn die Einschlebung der Nitrilgruppe in die B—Br-Bindung erfolgt:



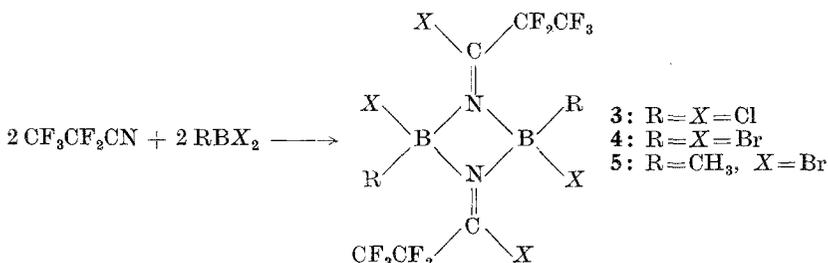
Im Falle von **2** liegt ein Gleichgewicht mit dem entsprechenden Bis(iminoboran) vor.

Die Verbindungen **1** und **2** sind äußerst hydrolyseempfindlich und auch thermisch nur wenig stabil. Bei Temperaturerhöhung (über 25°) zersetzen sie sich rasch unter Bildung polymerer Produkte. Hierbei tritt vermutlich Verschiebung des Fluors vom Kohlenstoff zum Bor ein.

⁶ A. Meller und A. Ossko, unveröffentlicht.

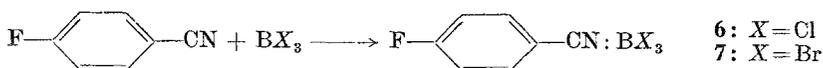


Pentafluorpropionitril reagiert analog Trifluoracetonitril² mit Halogenboranen unter Bildung dimerer Iminoborane:

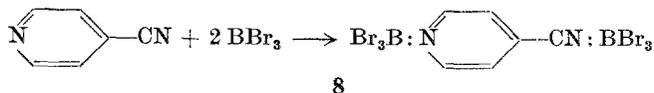


Bei Verbindung **5** steht die dimere Form im Gleichgewicht mit dem entsprechenden monomeren Iminoboran.

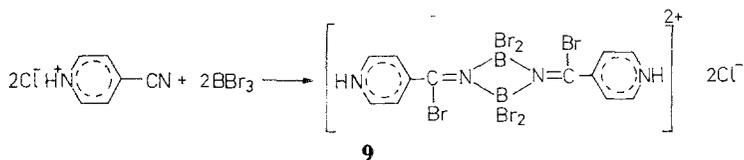
Während Pentafluorbenzonitril mit Tribromboran und Methyl-dibromboran dimere Iminoborane ergibt⁴, reicht die Elektronegativität des 4-Fluorphenylrestes nicht aus, um eine 1,2-Addition von Halogenboranen an 4-Fluorbenzonitril zu bewirken, es bilden sich nur die entsprechenden Nitrilborane:



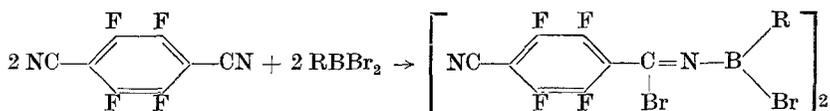
Ebenso bildet sich aus 4-Cyanpyridin selbst mit einem Überschuß von Tribromboran nur das Nitril-Boran-addukt



während 4-Cyanpyridinhydrochlorid glatt unter Bildung des salzartigen Bis(iminoboran)derivates **9** reagiert:



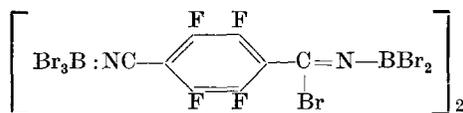
Tetrafluoroterephthalodinitril gibt mit je einem Äquivalent Tri-bromboran bzw. Methyl dibromboran ebenfalls Bis(iminoborane):



10: R = Br

11: R = CH₃

Mit je 2 Äquivalenten Tribromboran bzw. Methyl dibromboran bilden sich Verbindungen, denen wir auf Grund der Analysen und IR-Spektren die dimeren bzw. polymeren Strukturen **12** und **13** zuschreiben.



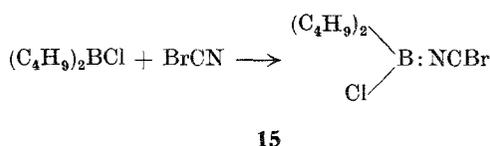
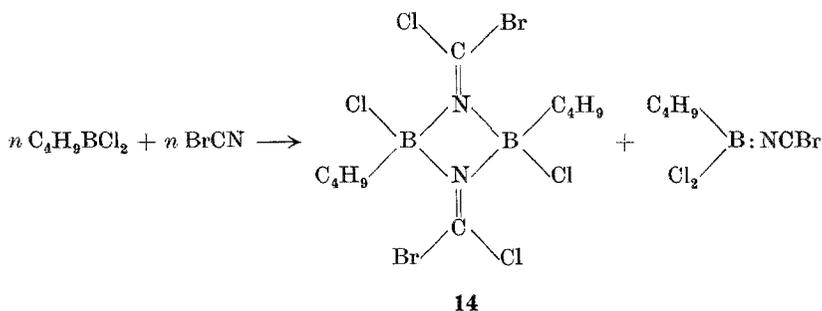
12



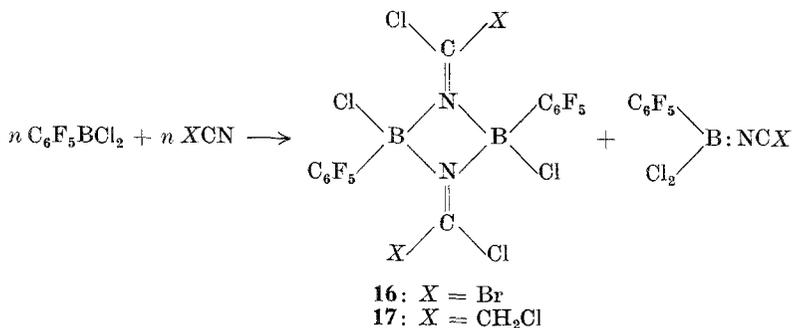
13

Im Gegensatz zu den meisten anderen Bis(iminoboran)derivaten, die bisher dargestellt wurden, zersetzt sich die salzartige Verbindung **9** beim Versuch der Sublimation im Hochvakuum, und die Verbindungen **10**—**13** zerfallen beim Erhitzen im Hochvakuum in die Ausgangssubstanzen. Die Iminoboranstruktur ist also in den Terephthaloderivaten ähnlich labil wie in den Bis(iminoboranen), welche sich von Pentafluorbenzonitril und Bromboran ableiten, und bei der Hochvakuumsublimation reversibel in die entsprechenden Pentafluorbenzonitril—Bromboranaddukte umlagern⁴. Mit Trichlorboran und Dimethylbromboran reagiert Tetrafluoroterephthalodinitril unter vergleichbaren Bedingungen überhaupt nicht.

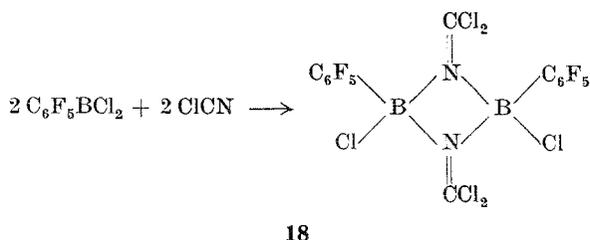
Weniger übersichtlich sind die Verhältnisse, wenn man die Substituenten der Borankomponente variiert. Im allgemeinen lassen sich Nitrilgruppen in die B—Br-Bindung leichter einschieben als in die B—Cl-Bindung. Ferner nimmt die Bereitschaft zur 1,2-Addition mit zunehmender organischer Substitution, also in der Reihe Trihalogenborane $\text{BX}_3 > \text{Organodihalogenborane } \text{RBX}_2 > \text{Diorganohalogenborane } \text{R}_2\text{BX}$ ab, wie folgende Umsetzungen zeigen:

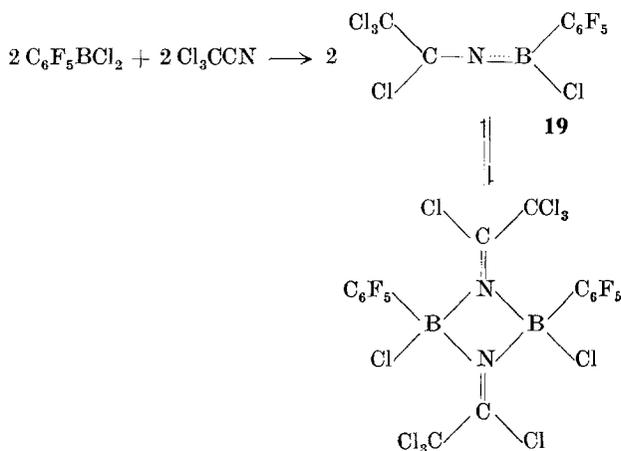


Ähnliche Gleichgewichte, wie sie z. B. bei Verbindung **14** mit dem entsprechenden Nitrilboranaddukt beobachtet werden, findet man auch bei Umsetzungsprodukten von Pentafluorphenyldichlorboran mit Bromcyan und mit Chloracetonitril:



Die Reaktion von Pentafluorphenyldichlorboran mit Chloreyan bzw. Trichloracetonitril führt hingegen ausschließlich zu entsprechenden Iminboranderivaten:





Während sich mit Chloreyan das Bis(iminoboran) **18** bildet, erhält man mit Trichloracetonitril das monomere Iminoboran **19**, das jedoch bei Zimmertemperatur mit der dimeren Form im Gleichgewicht steht. Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zum Pentafluorphenyldichlorboran Phenyldichlorboran mit Trichloracetonitril in Lösung nicht reagiert.

Die Verbindungen **1**—**19** sind durchwegs farblos und, bis auf **15** und **19**, fest. Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte und Sublimations- bzw. Siedepunkte sind — soweit bestimmbar — in Tab. 1 zusammengefaßt. Tab. 1 gibt auch die Lage der für die einzelnen Formen: Nitrilboran und monomeres bzw. dimeres Iminoboran charakteristischen (CN)-Mehrfachbindungsbanden an.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter trockenem N_2 durchgeführt, Schmelz- bzw. Zersetzungsprodukte in abgeschmolzenen Röhren bestimmt.

Fluoreyan wurde durch thermische Monomerisierung⁷ aus Cyanurfluorid erhalten, Cyanurfluorid aus Cyanurchlorid mit NaF in Tetramethylsulfon hergestellt⁸.

Butyldichlorboran und Dibutyldichlorboran wurden durch Umsetzung von Tributylboran mit BCl_3 im Bombenrohr dargestellt⁹.

Pentafluorphenyldichlorboran wurde aus CH_3HgJ über $\text{CH}_3\text{HgC}_6\text{F}_5$ erhalten¹⁰.

⁷ F. S. Fawcett und R. D. Lipscomb, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2576 (1964).

⁸ C. W. Tullock und D. D. Coffman, J. Org. Chem. **25**, 2016 (1960).

⁹ V. W. Buls, O. L. Davis und R. I. Thomans, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 337 (1957).

¹⁰ R. D. Chambers, G. E. Coates, J. G. Livingstone und W. K. R. Musgrave, J. Chem. Soc. **1962**, 4367.

Tabelle 1. Schmelz-, Sublimationspunkte und Lage der (CN)-Valenzbanden der Verbindungen 1—19

Verb.	Schmp. (Zers.) °C	Sublim. Pkt. Siedepunkt (Luftbadtemp. °C/0,001 Torr)	ν (CN) cm^{-1}	Bemerkungen
1	*	80 (teilw. Zers.)	1815 + 1785	* Allmähliche Zersetzung
2	**	75 (teilw. Zers.)	1815 + 1785 + 1630	** Allmähliche Zers., Gleichgewicht (monomer, dimer)
3	80	90	1660	
4	114	110	1638	
5	75	80	1850 + 1645	In Gleichgewicht mit monomerer Form
6	151	90	2302	
7	ca. 175	95	2300	
8	ca. 200	Zersetzung	2315	
9	ca. 180	Zersetzung	1650 + 1623	
10	ca. 200	Zersetzung	1658 + 1650	ν C \equiv N der freien Nitrilgruppe 2250 cm^{-1}
11	ca. 180	Zersetzung	1665 + 1645	ν C \equiv N der freien Nitrilgruppe 2255 cm^{-1}
12	ca. 230	Zersetzung	2318, 1660 + 1630	
13	ca. 185	Zersetzung	1665 + 1645	
14	†	100	2285 + 1620	† Nicht bestimmbar, da im Gleichgewicht mit Nitrilboran
15	††	Zersetzung	2275	†† Flüssig bei Zimmertemp.
16	255	130	2300 + 1620	} Gleichgewichtige Bis(iminoboran) \rightleftharpoons Nitrilboran
17	101	80	2260 + 1650	
18	140	80	1600 + 1640 (breit)	}††† Gleichgewicht monomer \rightleftharpoons dimer, flüssig bei Zimmertemp.
19	†††	80°/10 mm	1870 + 1650	

Tabelle 2. Analysenergebnisse der Verbindungen 1—19

Verb.	Summenformel	% C ber. [gef.]	% H ber. [gef.]	% B ber. [gef.]	% N ber. [gef.]
1	CBBr ₃ FN	4,05 [5,28]	0,0 [0,9]		4,73 [4,82]
2	C ₂ H ₃ BBr ₂ FN	10,38 [10,50]	1,30 [1,63]		6,06 [6,20]
3	C ₆ B ₂ Cl ₆ F ₁₀ N ₂ *	13,73 [13,82]		4,13 [4,20]	5,34 [5,00]
4	C ₆ B ₂ Br ₆ F ₁₀ N ₂ **	9,10 [9,21]		2,74 [3,03]	3,54 [3,97]
5	C ₈ H ₆ B ₂ Br ₄ F ₁₀ N ₂	14,52 [14,50]	0,91 [1,23]		4,24 [4,40]
6	C ₇ H ₄ BCl ₃ FN			4,54 [4,66]	5,88 [5,36]
7	C ₇ H ₄ BBr ₃ FN			2,91 [3,05]	3,77 [3,62]
8	C ₆ H ₄ B ₂ Br ₆ N ₂	11,90 [13,47]	0,67 [1,27]	3,59 [3,42]	4,63 [5,09]
9	C ₁₂ H ₁₀ B ₂ Br ₆ Cl ₂ N ₄	18,41 [16,07]	1,28 [1,04]	2,77 [2,90]	7,16 [6,51]
10	C ₁₆ B ₂ Br ₆ F ₈ N ₄			2,40 [2,34]	6,22 [6,55]
11	C ₁₈ H ₆ B ₂ Br ₄ F ₈ N ₄			2,81 [3,01]	7,26 [7,12]
12	C ₁₆ B ₄ Br ₁₂ F ₈ N ₄	13,69 [14,02]		3,08 [2,82]	3,99 [3,77]
13	C ₂₀ H ₁₂ B ₄ Br ₈ F ₈ N ₄	21,00 [22,17]	1,06 [1,41]	3,79 [3,96]	4,90 [4,93]
14	C ₁₀ H ₁₈ B ₂ Br ₂ Cl ₄ N ₂			4,42 [4,50]	5,72 [6,02]
15	C ₉ H ₁₈ BBrClN			4,06 [4,20]	5,26 [5,40]
16	C ₁₄ B ₂ Br ₂ Cl ₄ F ₁₀ N ₂				3,95 [4,20]
17	C ₁₆ H ₄ B ₂ Cl ₆ F ₁₀ N ₂			3,34 [3,50]	4,32 [4,51]
18	C ₁₄ B ₂ Cl ₆ F ₁₀ N ₂	27,08 [27,57]			4,54 [4,22]
19	[C ₈ BCl ₅ F ₅ N] ₂				3,55 [3,40]

* *MG* ber. 524; gef. kryoskop. in C₆H₆: 516.

** *MG* ber. 791; gef. kryoskop. in C₆H₆: 793.

Pentafluorpropionitril (Columbia Organic Chem. Co., Columbia S. C.) und Tetrafluoroterephthalodinitril (Imperial Smelting Corp., Bristol) sind handelsübliche Produkte.

Darstellung der Verbindungen 1—19

Die Verbindungen **1—8** und **15** wurden durch Umsetzung der Nitrile und Halogenboranderivate in CCl_4 , die Verbindungen **10—13** in CH_2Cl_2 bei -20°C , durch mehrstdg. Rühren bei 20°C und folgendes Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck hergestellt, wie wir es für ähnliche Verbindungen früher im Detail beschrieben haben^{3, 4}.

Bei den Verbindungen **14** und **16—19** erfolgten auch die Umsetzungen bei Zimmertemp. Bei Verbindung **9** wurde nach dem Rühren noch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt.

Eine Reinigung wurde — soweit sie möglich war (s. Tab. 1) — durch Sublimation bzw. Destillation der Verbindungen im Hochvak. vorgenommen. Die Verbindungen **16—18** können auch gut durch Umlösen aus CH_2Cl_2 gereinigt werden.

Die Ausbeuten sind bei **1** und **2** etwa 50%, die Verbindungen **3—13** werden fast in theoret. Ausbeute erhalten und **14—19** zu 60 bis 80%.

Analysenergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA) danken wir für die Förderung dieser Arbeit.