

Umsetzungen von Metall- und Metalloidverbindungen mit mehrfunktionellen Molekülen, 1. Mitt.:

Die Reaktion von Diboran mit 2-Aminobenzonitril und
2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonsäurenitril

Von

A. Meller und G. Beer

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Wien, Österreich

(Eingegangen am 26. Februar 1973)

The Reaction of Diborane with 2-Aminobenzonitrile and 2-Amino-1-cyano-1-cyclopentene

The reaction of 2-aminobenzonitrile with diborane yielded 2-cyano-phenylamine-borane, bis(2-cyanophenylamino)borane, 2,3'-bis(1.3.2-diazabora-3.4-dihydronaphthalene) and at elevated temperatures 5,8.13.16.21.24-hexahydro-borazino[2.1—b : 4.3—b' : 6.5—b'']tris[1.3.2]diazaboranaphthalene. This borazine compound and 2,3'-bis(1.3.2-diazaboradihydronaphthalene) were also obtained from 2-aminobenzylamine-borane.

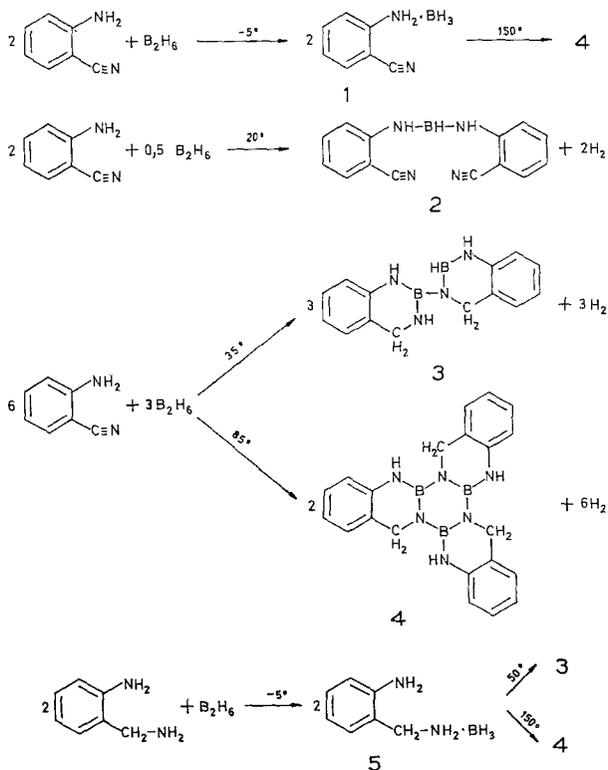
Analogous reactions with 2-amino-1-cyano-1-cyclopentene only led to bis(2-cyano-1-cyclopentenylamino)-borane and to polymeric products. Structures were established by analyses, i.r.- and n.m.r.-spectroscopy and by mass-spectrometric fragmentation.

Während Additionen von Verbindungen von Metallen und Metalloiden an einfache, ungesättigte Verbindungen in den letzten Jahren vielfach untersucht wurden (Zusammenfassungen siehe u. a.^{1, 2}), werden Reaktionen von Verbindungen der Metalle und Metalloide mit mehrfunktionellen Molekülen nur selten beschrieben, vor allem, wenn die reaktiven Zentren nicht gleichartig sind. Der Grund hierfür liegt darin, daß bei derartigen Reaktionen mit Molekülen, die verschiedene reaktive Gruppen enthalten, oft — zum Teil in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen — eine Vielzahl von Reaktionsprodukten, vielfach in polymerer Form auftreten, wodurch eine klare Beschreibung des Reaktionsverlaufs erschwert wird.

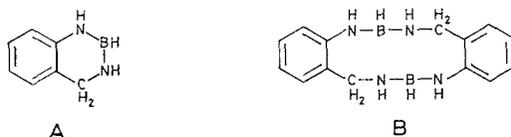
Auf Grund der Ergebnisse der Umsetzungen von Phthalodinitril mit Borverbindungen³ lag es nahe, auch die Reaktionen von 2-Aminobenzonitril mit Borderivaten zu untersuchen, wobei hier über die Umsetzungsprodukte von 2-Aminobenzonitril mit Diboran berichtet

wird. Diese Reaktion ist bereits von *Dewar* und Mitarb.⁴ untersucht worden, doch konnten damals keine definierten Reaktionsprodukte erhalten werden. Diese Autoren⁴ gelangten bei der Umsetzung von 2-Aminobenzonitril mit in situ bereitetem Diboran bzw. mit Trimethylamin-Boran in kochendem Xylol oder hochsiedenden Alkangemischen nur zu polymeren Produkten ungeklärter Struktur, nicht aber zu den erhofften Chinazolinanalogen.

Ausgehend von der Überlegung, daß die thermische Stabilität solcher Verbindungen nur beschränkt sein wird, daß solche Chinazolinanalogue Bor—Stickstoff-Verbindungen jedenfalls nur Zwischenprodukte sein werden, die sich weiter kondensieren können, und weiters, daß infolge der hohen Polarität der B—N-Bindung ionische Reaktionsabläufe bevorzugt sein werden, haben wir nun Umsetzungen zwischen 2-Aminobenzonitril und Diboran bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt. Um unkontrollierbare Nebenreaktionen hintanzuhalten, wurde reines Diboran eingeleitet, also nicht in situ bereitet. In Abhängigkeit von den molaren Verhältnissen der Reaktionspartner und der bei der Aufarbeitung gewählten Temperatur wurden folgende Produkte erhalten:

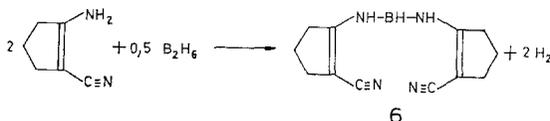


Die Verbindungen **1** (Zers. $> 60^\circ$), **2** (Schmp. 198° Zers.), **3** (Zers. bei $> 117^\circ$), **4** (Schmp. 302°) bilden farblose Kristalle und konnten in reiner Form isoliert werden. Zweifellos entstehen aber in Lösung auch andere, wasserstoffreichere Reaktionsprodukte, worauf sowohl die kernresonanzspektroskopische Untersuchung der Reaktionslösungen als auch einzelne Peaks in den Massenspektren der Rohprodukte hinweisen. Hierbei deuten diese Untersuchungen auf ein dimeres Produkt **B**, nicht aber auf das monomere Tetrahydro-1,3,2-diazaboranaphthalin **A**; **B** konnte



jedoch nicht in reiner Form erhalten werden, da es offenbar sehr leicht unter Wasserstoffabspaltung in **3** übergeht. **3** wurde auch unabhängig aus 2-Amino-benzylamin-Boran **5** erhalten. Das Borazinderivat **4** kann aus **3** unter den von uns angewandten Bedingungen nicht direkt erhalten werden, wohl aber reagiert **3** in Lösung mit anderen primären Reaktionsprodukten von 2-Aminobenzonitril (wie **1** und **2**) zu **4**. Dieses Borazinderivat **4** erhält man jedoch am einfachsten und in guter Ausbeute, wenn man das ursprüngliche Reaktionsgemisch aus 2-Aminobenzonitril und Diboran in Dimethoxyäthan auf 85° erhitzt.

Bei der Umsetzung von Diboran mit 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonsäurenitril konnte nur **6** (farblose Krist., Schmp. $166\text{--}168^\circ$ [Zers.]) in reiner Form isoliert werden. Durch die Doppelbindung als zusätzliche reaktive Gruppe sind hier die Möglichkeiten zu weiteren Additionen bzw. zur Polymerisation stark erhöht.



Spektroskopische Untersuchungen

In Tab. 1 sind die Banden des 2-Aminobenzonitrils und der Verbindungen **1**—**4** und **6** im Bereich von $3500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ einander gegenübergestellt. Infolge der schlechten Löslichkeit der Verbindungen **1**—**4** in nichtreagierenden Lösungsmitteln handelt es sich dabei um die Spektren von Emulsionen in Poly-(chlortrifluoräthylen)-Öl. In diesen Feststoffanreibungen kommt es zu Wechselwirkungen, die zu Bandenaufspaltungen führen. So ist etwa die NH-Valenzbande in **4** bei einer

Tabelle 1. IR-Banden von 2-Aminobenzonitril und den Verbindungen 1—4, sowie 6, im Bereiche von 3500—1400 cm^{-1} [Emulsionen in Poly(chlorfluoräthylen)-Öl]

Zuordnung	1	2	3	4	6	Zuordnung
2-Amino- benzonitril						
$\nu_{\text{as}} \text{NH}_2$	3450 s	3435 s				
$\nu_{\text{s}} \text{NH}_2$	3360 s	3200 ss				
		3342 sh 3335 s	3442 w 3425 w 3403 m	3460 sh 3448 w 3415 m	3320 s	νNH
νCH	3020 vw	3010 vw	3000 vw 2860 vw	3000 vw 2840 vw	2960 sh 2910 w 2855 w	$\nu \text{CH}, \text{CH}_2$
νBH_3		2380—2280 br, es	2570 m (br) 2520 m		2580 m	νBH
$\nu \text{C}\equiv\text{N}$	2205 ss	2210 s	2210 s		2180 s	$\nu \text{C}\equiv\text{N}$
δNH_2 verk.	1623 es	1620 s			1615 ss	$\nu \text{C}=\text{C}$
arom. verk.	1570 s	1580 s	1610 m 1598 sh	1610 s 1600 sh		arom.
arom.	1493 ss	1495 ss	1525 sh 1508 ss	1520 sh 1497 ss	1515 sh 1502 s	νBN (verkoppl. arom.)
			1478 ss 1462 s	1468 ss		arom. verk. νBN
arom.	1460 s	1460 s	1445 s	1445 s	1460 m	δCH_2
			1415 ss		1425 w	

Aufnahme, die vom selben Produkt in Lösung (in Dichlormethan) erfolgte, nicht aufgespalten. Die Spektren zeigen deutlich die für die einzelnen Verbindungen zu erwartenden Gruppenfrequenzen. Im Bereich um 1500 cm^{-1} kommt es in den Verbindungen 2—4 zu Kopplungen zwischen B—N-Valenzschwingungen und der dort liegenden Aromatenbande. Tab. 2 korreliert die Spektren von 2-Aminobenzylamin und 2-Aminobenzylamin-Boran. Die Koordination des BH_3 -Restes an die aliphatische Aminogruppe ergibt sich direkt aus dem Vergleich der

Tabelle 2. IR-Banden von 2-Aminobenzylamin und 2-Aminobenzylamin-Boran (5) im Bereich von $3500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$
[Emulsionen in Poly(chlortrifluoräthylen)-Öl]

Zuordnung	2-Aminobenzylamin	5
		3390 ss
$\nu\text{ NH}_2$ arom.	3395 ss	3330 s
	3350 s	3285 m
	3270 s	3240 m
$\nu\text{ NH}_2$	3200 m	3120 sh
		3060 ss (br)
$\nu\text{ CH}$ arom.	3015 m	3015 sh
	2919 w	2910 sh
$\nu\text{ CH}_2$	2880 m	2880 sh
	2835 w	2840 sh
$\nu\text{ BH}_3$		2390—2260 es (br)
$\delta\text{ NH}_2$	1640 ss	1625 sh
	1603 s	1615 s
arom.	1580 m	1590 m
arom.	1498 s	1502 s
$\nu_{\text{as}}\text{ CH}_2$	1460 s	1462 s

Spektren von 1 und 5 mit jenen von 2-Aminobenzonitril und 2-Aminobenzylamin.

Tab. 3 gibt die massenspektrometrische Fragmentierung der Verbindungen 2—4 und 6 an, wobei nur Spitzen bei über 100 m/e und relat. Intensitäten von $> 10\%$ angegeben sind. Die Zuordnungen wurden weitgehend durch Feinauflösungsaufnahmen verifiziert.

Das Protonenkernelnresonanzspektrum des Borazinderivates, gelöst in Octadeuterodioxan, zeigt ein Multiplett, zentriert bei $-6,73\text{ ppm}$ ($\text{C}_6\text{H}_4<$), und je ein Singulett, zentriert bei $-5,59\text{ ppm}$ (ziemlich breit, $>\text{NH}$) und bei $-4,52\text{ ppm}$ ($>\text{CH}_2$). Die Integration ergab in Übereinstimmung hiezu ein Protonenverhältnis von 4 : 1 : 2. Das ^{11}B -Kern-

Tabelle 3. Massenspektrometrische Fragmentierung der Verb. 2-4 und 6

2		3		4		6		
<i>m/e</i>	rel. Int.	Fragment ⁺	<i>m/e</i>	rel. Int.	Fragment ⁺	<i>m/e</i>	rel. Int.	Fragment ⁺
247	34	M $[M-H]$	263	17	M $[M-H]$ $[M-H]$	226	28	$M, [M-H]$
246	97		262	100		390	66	
245	100		261	82		389	100	
244	63		260	23		388	70	224
221	19	$[M-CN]$	182	49	$[M/2 + H]$ $[M/2]$	198	15	$[M-CN] \rightarrow 2H$
220	82		131	42		386	17	
130	18	$[CN-C_6H_4-NHBH(o-)]$	235	10	$C_{12}H_{13}B_2N_4$	119	23	$HBNH-C_5H_6CN$
129	92		234	27		118	8	
128	45		233	8				
119	34	$[CN-C_6H_4-NH_2(o)]$	194,5	9	M^{++}	107	100	$NCC_5H_6NH_2$ NCC_5H_6NH
118	97		194	15		106	25	
117	16		193,5	11		105	22	
			193	9				

resonanzsignal für **3** in Dichlormethan liegt bei $\delta = -22,6$ ppm ($\pm 0,6$ ppm, bezogen auf BF_3 -Ätherat).

Für die Aufnahme von ^{11}B -Kernresonanzspektren danken wir Herrn Prof. Dr. *H. Nöth*, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, für die Aufnahme von Massenspektren Herrn Prof. Dr. *G. Spitteller*, Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen, und Herrn Dr. *K. Varmuza*, Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, der die erforderlichen Mittel unter der Projekt-Nummer 1329 zur Verfügung gestellt hat.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter P_2O_5 -getrocknetem N_2 ausgeführt.

2-Aminobenzonitril (E. Merck, Darmstadt) und 2-Amino-1-cyclopenten-1-carbonsäurenitril (für dessen kostenlose Überlassung wir der BASF danken) sind Industrieprodukte.

2-Aminobenzylamin wurde durch Reduktion von 2-Aminobenzonitril mit LiAlH_4 entsprechend einer allgemeinen Methode⁵ dargestellt. Nach Abdest. des Äthers aus der über KOH getrockneten Lösung verblieb ein gelbliches Öl, das sich bald zu farblosen Kristallen, Schmp. $56-59^\circ$, verfestigte (Literaturschmp.⁶ $57-59^\circ$). Das Rohprodukt, das sich bei Versuchen zu weiterer Reinigung leicht unter NH_3 -Abspaltung zersetzt, wurde direkt weiter zu **5** umgesetzt.

Diboran wurde, entsprechend der Reaktionsgleichung $3 \text{LiBH}_4 + 4 \text{BF}_3 \rightarrow 2 \text{B}_2\text{H}_6 + 3 \text{LiBF}_4$, wie folgt bereitet:

In einem 1-l-Vierhalskolben mit Rührer, Gaseinleitrohr mit Fritte, Tropftrichter und Rückflußkühler, wurden entsprechend der herzustellenden Menge Diboran (z. B. 0,065 Mol) unter trockenem N_2 frisch gepulvertes LiBH_4 (z. B. 0,08 Mol) in 500 ml Diäthylenglykoldimethyläther suspendiert. Bei sehr langsamem Durchleiten von N_2 wurde bei 20° unter Rühren die entsprechende Menge BF_3 (z. B. 0,105 Mol), gelöst in Diäthylenglykoldimethyläther, zugetropft. Nach erfolgter Zugabe des BF_3 -Addukts wurden letzte Reste von Diboran durch Erhitzen auf 110° und andauerndes Durchperlen von Inertgas in die über das Ende des Kühlers angeschlossene Reaktionsapparatur übergetrieben.

2-Cyan-anilin-Boran (**1**)

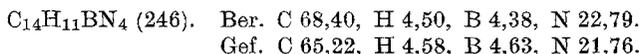
Bei -5° wurden in eine Lösung von 5,07 g (0,043 Mol) 2-Aminobenzonitril in 200 ml Dimethoxyäthan 0,043 Mol Diboran eingeleitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei 11 Torr im Rotationsverdampfer verblieb **1** als gelblicher Feststoff, der sich bei über 60° zu zersetzen beginnt; Ausb. 95%.



Bis(2-cyanphenyl-amino)boran (**2**)

In eine Lösung von 17,7 g (0,15 Mol) 2-Aminobenzonitril in 300 ml Dimethoxyäthan wurden bei 20° unter Rühren 0,038 Mol Diboran einge-

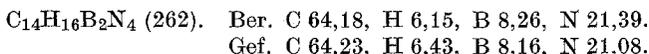
leitet. Schon während des Einleitens bildeten sich farblose Kristalle, die am Druckfilter unter N_2 mit 30 ml Dimethoxyäthan gewaschen und bei 10 Torr getrocknet wurden; Schmp. (Zers.) 198° , Ausb. 45%.



Molgewicht: Massenspektroskopisch Gef. 246.

2,3'-Bis(1,2,3-diazaborna-3,4-dihydronaphthalin) (3)

Bei 0° wurde zu 11,7 g (0,1 Mol) 2-Aminobenzonitril in 250 ml Dimethoxyäthan 0,1 Mol Diboran unter Rühren eingeleitet. Nach Rühren über Nacht wurde bei 35° im Vakuumrotationsverdampfer bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Das im Kühlschrank auskristallisierte farblose Produkt wurde unter N_2 in der Drucknutsche abfiltriert, mit Dimethoxyäthan gewaschen und bei 0,001 Torr getrocknet; Schmp. (Zers.) $> 117^\circ$.

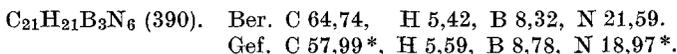


Molgewicht: Massenspektroskopisch Gef. 262.

3 wird auch durch 90 Min. Rückflußkochen einer Lösung von 2-Aminobenzylamin-Boran (**5**) in Dimethoxyäthan erhalten.

5,8,13,16,21,24-Hexahydro-borazino[2,1—b : 4,3—b' : 6,5—b'']tris[1,3,2]-diazaboranaphthalin (4)

In eine Lösung von 8,8 g (0,075 Mol) 2-Aminobenzonitril in 150 ml Dimethoxyäthan wurden 0,075 Mol Diboran bei 0° im Verlauf von 4 Stdn. unter Rühren eingeleitet. Dabei bildete sich anfangs ein farbloser Niederschlag (**2**), der sich in der Folge wieder löste. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 6 Stdn. bei 0° gerührt und anschließend $\frac{1}{2}$ Stde. auf 85° erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Kristallisation wurde (nach Beendigung der Kristallisation bei 5°) im Druckfilter filtriert und mit Dimethoxyäthan gewaschen. Nach Trocknen bei 10^{-3} Torr wurden farblose Nadeln, Schmp. (Zers.) 302° , erhalten; Ausb. etwa 80%.



Molgewicht: Massenspektroskopisch Gef. 390.

Beim Erhitzen von 2-Cyan-phenylamin-Boran **1** und 2-Amino-benzylamin-Boran **5** ohne Lösungsmittel auf 150° bildete sich ebenfalls **4**, das durch Kurzwegsublimation bei 0,001 Torr von hochkondensierten Rückständen abgetrennt wurde.

2-Amino-benzylamin-Boran (5)

Bei -5° wurden in eine Lösung von 3,2 g (0,026 Mol) 2-Aminobenzylamin in 200 ml Dimethoxyäthan 0,013 Mol Diboran eingeleitet. Dimethoxyäthan wurde bei 11 Torr im Rotationsverdampfer abdestilliert, wobei **5** als farbloses zerfließliches Produkt in nahezu quant. Ausb. erhalten und bei 10^{-3} Torr getrocknet wurde.



* Bei der Verbrennung Bildung von Bornitrid und Borcarbid.

Bis(2-cyan-1-cyclopentenyldamino)boran (6)

wurde analog zu **2** aus 8,65 g (0,08 Mol) 1-Amino-1-cyan-1-cyclopenten und 0,040 Mol Diboran in 200 ml Dimethoxyäthan hergestellt. Farblose Kristalle; Schmp. (Zers.) 166—168°.

$C_{12}H_{15}BN_4$ (226). Ber. C 63,60, H 6,80, B 4,78, N 24,75.

Gef. C 59,90, H 6,93, B 4,88, N 22,83.

Molgewicht: Massenspektroskopisch Gef. 226.

Literatur

- ¹ *M. F. Lappert und B. Prokai*, Adv. Organomet. Chem. (*F. G. A. Stone und R. West*, Hrsg.), **5**, S. 225. 1967.
- ² *A. Meller*, Topics in Current Chem. **26**, 37 (1972).
- ³ *A. Meller und A. Ossko*, Mh. Chem. **103**, 150 (1972).
- ⁴ *S. S. Chissick, M. J. S. Dewar und P. M. Maillis*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2708 (1961).
- ⁵ *L. H. Amundsen und L. S. Nelson*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 242 (1951).
- ⁶ *N. Kornblum und D. C. Iffland*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2137 (1949).