

Umsetzungen von Metall- und Metalloidverbindungen mit mehrfunktionellen Molekülen, 2. Mitt.:

Reaktionsprodukte von Aminobenzonitrilen mit
Halogenboranen

Von

A. Meller, W. Maringgele und G. Maresch

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen,
Bundesrepublik Deutschland,
und dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien,
Österreich

(Eingegangen am 11. März 1974)

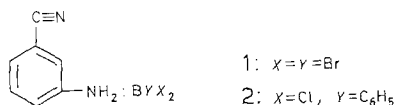
Reaction of Aminobenzonitriles with Halogenoboranes

Both 4-aminobenzonitrile and 3-aminobenzonitrile react with halogenoboranes to yield mainly the corresponding amine-halogenoboranes and further products derived from the latter by elimination of hydrogen halide. In contrast, reaction between halogenoboranes and 2-aminobenzonitrile leads to insertion of the nitrile group into one of the B-halogen bonds. Derivatives of the 1.3.2-diazaboranaphthalene ring result from reactions of the insertion products with the amino group with or without elimination of hydrogen halides.

Über Derivate des 1,3,2-Diazaboranaphthalins ist bisher noch wenig bekannt. Versuche von *Dewar* und Mitarb.¹ zur Darstellung solcher Verbindungen führten zu polykondensierten Produkten. *Dorokhov* und *Mikhailov*² haben aus Cyclohexenylamin- und Thioboranverbindungen mit Nitrilen organosubstituierte Abkömmlinge dieses Ringsystems erhalten. In Fortführung unserer Untersuchungen über 1,2-Additionen an Nitrile³ im allgemeinen bzw. der Umsetzung von 2-Aminobenzonitril mit Diboran⁴ im besonderen haben wir die Reaktionsprodukte von Aminobenzonitrilen mit Halogenboranen untersucht.

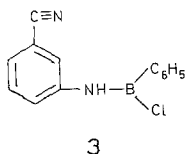
Hierbei zeigte sich, daß 3-Aminobenzonitril (und auch 4-Aminobenzonitril) grundsätzlich anders reagiert als 2-Aminobenzonitril. In 3-Aminobenzonitril, aber auch in 4-Aminobenzonitril, reagieren Halogenboranderivate nämlich vorwiegend mit der Aminogruppe, und, soweit auch die Nitrilgruppe in Reaktion tritt (im 4-Aminobenzonitril), bilden sich Nitril—Halogenboran-Addukte. Im 2-Aminobenzonitril hingegen

erfolgt in allen untersuchten Fällen bevorzugt Einschlebung der Nitrilgruppe in eine der Bor—Halogenbindungen. Dies ist zweifellos auf die elektronischen Effekte des elektronegativen Stickstoffatoms³ in der ortho-Position des Benzolringes zurückzuführen. Dabei kommt hier offenbar der auf das π -System des Ringes wirkende mesomere Effekt weniger zum Tragen als sonst, weshalb auch beim 4-Aminobenzonitril die Adduktbildung an der Aminogruppe überwiegt. So bildeten sich bei der Umsetzung von 3-Aminobenzonitril mit Tribromboran bzw. Phenyldichlorboran die Amin-Borane **1** und **2**:



Die IR-Spektren von **1** ($\nu \text{C}\equiv\text{N}$ 2240 cm^{-1}) und **2** ($\nu \text{C}\equiv\text{N}$ 2225 cm^{-1}) zeigen nur geringe Verschiebungen der ($\text{C}\equiv\text{N}$)-Valenzbande, die in 3-Aminobenzonitril bei 2220 cm^{-1} und im Hydrochlorid bei 2235 cm^{-1} liegt. Hingegen sind die (NH)-Valenzschwingungen um etwa 200 cm^{-1} niederfrequent verschoben. Die IR-Spektren zeigen außerdem eine Verunreinigung mit 3-Aminobenzonitril-Hydrohalogenid an, die nur unvollständig abgetrennt werden konnte; die Analyseergebnisse sind deshalb unbefriedigend.

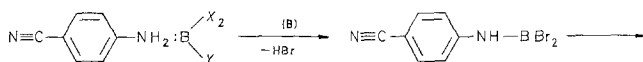
Aus **2** bildet sich bei Kochen in Benzol in ebenfalls unreiner Form das Aminoboranderivat **3**:



in welchem die (NH)-Valenzschwingung mit 3350 cm^{-1} nur um 30 cm^{-1} unter $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$ des 3-Aminobenzonitrils liegt. $\nu (\text{C}\equiv\text{N})$ ist mit 2225 cm^{-1} praktisch unverändert.

Aus 4-Aminobenzonitril und Halogenboranen bilden sich ebenfalls bevorzugt die entsprechenden Amin—Halogenborane, die jedoch sehr leicht Halogenwasserstoff abspalten und, sowohl aus diesem Grund als auch infolge von Verunreinigungen durch 2-Aminobenzonitril-Hydrochlorid und teilweise gebildetes Nitril—Halogenboran-Addukt, nicht in reiner Form isoliert werden konnten. Eine Ausnahme bildet hier die etwas weniger reaktionsfähige Verbindung **4**. Die durch Abspaltung von Halogenwasserstoff erhaltenen Aminoboranderivate reagieren teil-

weise weiter zu Koordinationspolymeren wie in folgendem Reaktionsschema angegeben:



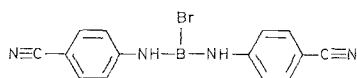
(A): $x=y=\text{Cl}$

(B): $x=y=\text{Br}$

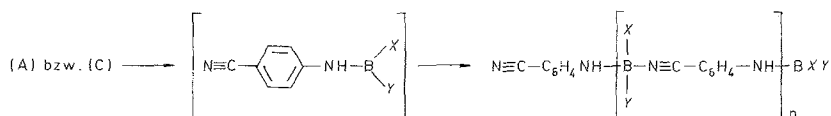
(C): $x=\text{Br}$, $y=\text{C}_6\text{H}_5$

4: $x=\text{Cl}$, $y=\text{C}_6\text{H}_5$

5



6

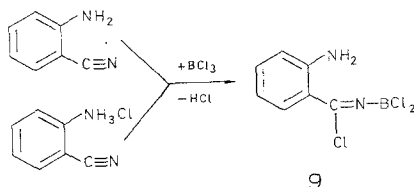


7: $x=y=\text{Cl}$

8: $x=\text{Br}$, $y=\text{C}_6\text{H}_5$

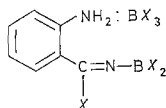
Die IR-Spektren zeigen, daß nur bei der Umsetzung von 4-Aminobenzonitril mit Tribromboran auch eine Adduktbildung an der Nitrilgruppe stattfindet. Gegenüber 4-Aminobenzonitril [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2200 cm^{-1}] liegt $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ um 80 cm^{-1} höher. Allerdings konnte dieses Addukt nicht in reiner Form isoliert werden. In den Aminoboranderivaten 5, 6, 7 und 8 liegt die (NH)-Valenzbande durchwegs zwischen 3300 und 3360 cm^{-1} . In den Koordinationspolymeren 7 und 8 findet man neben der starken (C≡N)-Valenzbande bei 2290 bzw. 2280 cm^{-1} , die den koordinierenden Nitrilgruppen zuzuordnen ist, auch eine schwächere Bande bei 2235 bzw. 2230 cm^{-1} , die von den endständigen Nitrilgruppen herrührt.

Setzt man 2-Aminobenzonitril mit einem Äquivalent Trichlorboran um, so kommt man zu Verbindung 9, die bemerkenswerterweise auch aus 2-Aminobenzonitril-Hydrochlorid mit der äquimolaren Menge BCl_3 unter Abspaltung von HCl entsteht:



9

9 zeigt im IR-Spektrum $\nu(\text{C}=\text{N})$ bei 1600 cm^{-1} und $\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$ bei 3460 cm^{-1} . Mit 2 Äquivalenten BCl_3 entsteht aus 2-Aminobenzonitril oder dessen Hydrochlorid die Verbindung **10**, aus 2-Aminobenzonitrilhydrochlorid mit 2 Äquivalenten BBr_3 Verbindung **11**:

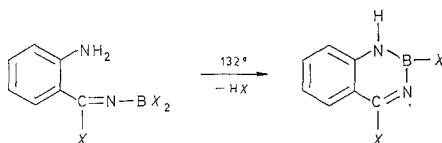


10: $x = \text{Cl}$

11: $x = \text{Br}$

Die (NH)-Valenzschwingungen liegen hier als breite Bande um 3160 cm^{-1} , die (C=N)-Valenzbande tritt bei 1620 cm^{-1} auf.

Aus **9** bzw. dem aus 2-Aminobenzonitril und Tribromboran entstehenden analogen Tribromboranderivat (**D**), das jedoch nicht in reiner Form isoliert wurde, entstehen beim Erhitzen in Chlorbenzol unter Eliminierung von Halogenwasserstoff offenbar die 1,3,2-Diazaboranaphthalinderivate **12** und **13**:



9: $x = \text{Cl}$

12: $x = \text{Cl}$

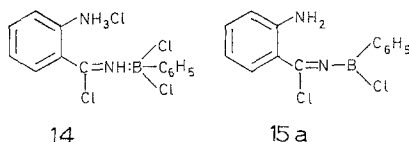
(**D**): $x = \text{Br}$

13: $x = \text{Br}$

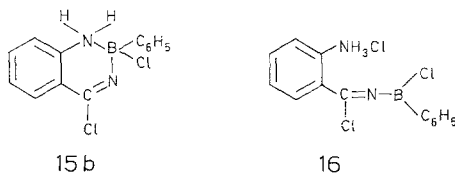
Im Gegensatz zu den weiter unten zu besprechenden Verbindungen von 2-Aminobenzonitril mit Organodihalogenboranen sind **12** und **13** nicht sehr gut zu charakterisieren. Trotz befriedigender Analysenergebnisse scheinen sie nicht einheitlich zu sein: Infolge ihrer Schwerlöslichkeit in nicht reagierenden Lösungsmitteln und Zersetzung beim Versuch einer Sublimation gelang eine weitere Reinigung jedoch nicht. Weitere Halogenwasserstoffabspaltung war weder durch Kochen in *n*-Nonan (151°) noch durch Zugabe von Triäthylamin zu erzielen. Triäthylamin spaltete die Verbindungen **12** und **13**, wobei neben Zersetzungsprodukten auch etwas Triäthylamin—Trihalogenboran-Addukt entsteht.

Hingegen gelingt es ohne Schwierigkeit das Substanzgemisch zu trennen, das bei der Umsetzung von 2-Aminobenzonitril mit Phenyldichlorboran entsteht: Von den gebildeten Substanzen ist das Ammoniumsalz der Koordinationsverbindung eines Chlorbenzaldimins mit Phenyldichlorboran **14** im Dichlormethan unlöslich. Beim Konzentrieren der

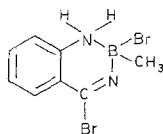
Mutterlauge fällt das Iminoboranderivat **15 a** aus, bei welchem die freie Aminogruppe im IR-Spektrum klar erkennbar ist [$\nu(\text{NH}_2)$ 3365 und 3310 cm^{-1}], während man beim Eindampfen zur Trockne das zum Ring koordinierte Derivat **15 b** erhält:



Bei thermischer HCl-Abspaltung im Vakuum (Lösung in 1-Chlornaphthalin) bildet sich neben **15 b**, das in 1-Chlornaphthalin löslich ist, noch das Ammoniumsalz **16**:



Mit Methyl-dibromboran ergibt 2-Aminobenzonitril in hoher Ausbeute Verbindung **17** — definierte Zwischenverbindungen konnten hier nicht gefaßt werden.



17

In den IR-Spektren treten die (C=N)-Valenzbanden in den Verbindungen **12**—**17** durchwegs im Bereich zwischen 1605 und 1625 cm^{-1} auf, während die NH_2 -Banden in den tetrakoordinierten Ringverbindungen als breite Banden um 3200 und 3100 cm^{-1} liegen.

Massenspektrometrische Untersuchungen

Infolge der leichten Zersetzlichkeit der vorbeschriebenen Verbindungen bei geringer Flüchtigkeit werden bei den meisten Produkten — soweit sie sich vom Trichlor- bzw. Tribromboran ableiten — nur Peaks für die Ausgangsverbindungen bzw. von deren Fragmenten erhalten.

Peaks höherer Massen, die nur geringe Intensität aufweisen, rühren von Zersetzungsprodukten her, die bei den Bedingungen der Aufnahme der Massenspektren gebildet werden. Bessere Ergebnisse brachte die Untersuchung jener Verbindungen, die aus 2-Aminobenzonitril und Organodihalogenboranen entstanden sind. Da jedoch auch hier der Bereich zwischen Verdampfung und Zersetzung im Massenspektrometer sehr eng ist, enthalten auch hier die Massenspektren Peaks, die sich von Zersetzungsprodukten ableiten. Für die im folgenden angegebenen Peaks ist die Zuordnung durch Überprüfung der Isotopenverteilung (und/oder) durch peak matching gesichert:

Verbindung 15: $C_{13}H_{11}BCl_2N_2 = M$ 276 (für ^{35}Cl , ^{11}B).

Aufnahmebedingungen: Ofenschleuse 80° , Ionenquelle 170° , Ionisierungsenergie 70 eV.

<i>m/e</i>	Zusammensetzung	<i>M</i> — <i>X</i>
240	$C_{13}H_{10}BClN_2$	<i>M</i> —HCl
205	$C_{13}H_{10}BN_2$	<i>M</i> —[HCl, Cl]

Verbindung 16: $C_{13}H_{12}BCl_3N_2 = M$ 312 (für ^{35}Cl , ^{11}B).

Aufnahmebedingungen: Ofenschleuse 80° , Ionenquelle 200° , Ionisierungsenergie 70 eV.

<i>m/e</i>	Zusammensetzung	<i>M</i> — <i>X</i>
240	$C_{13}H_{10}BClN_2$	<i>M</i> —2 HCl
205	$C_{13}H_{10}BN_2$	<i>M</i> —[2 HCl, Cl]
162	$C_7H_4BClN_2$	<i>M</i> —[2 HCl, C_6H_6]
127	$C_7H_4BN_2$	<i>M</i> —[3 HCl, C_6H_5]

Verbindung 17: $C_8H_9BBr_2N_2 = M$ 304.

Aufnahmebedingungen: Ofenschleuse 110° , Ionenquelle 180° , Ionisierungsenergie 70 eV.

<i>m/e</i>	Zusammensetzung	<i>M</i> — <i>X</i>
222	$C_8H_8BBrN_2$	<i>M</i> —HBr
158	$C_9H_{11}BN_2$	<i>M</i> —[HBr, Br]* + CH_3
143	$C_8H_8BN_2$	<i>M</i> —[HBr, Br]

Wie schon von anderen halogenhaltigen Iminoboranen bekannt⁵, treten keine Molekülpeaks auf. Die Spektren wurden auf einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer (Varian) SM-1 registriert, wofür wir Herrn Dr. K. Varmuza (Institut für Allgemeine Chemie, Technische Hochschule Wien) danken.

* Durch Disproportionierung der Probe, oder erst im Massenspektrum gebildet.

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

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in getrocknetem (P_2O_5) N_2 in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt.

2-Aminobenzonitril (Fa. Merck, Darmstadt), 3-Aminobenzonitril (Fluka AG, Buchs) und 4-Aminobenzonitril (Aldrich Chem. Co., Milwaukee) sind handelsübliche Substanzen, die über P_2O_5 getrocknet und an Hand ihrer IR-Spektren und Schmelzpunkte überprüft wurden.

Methyldibromboran wurde nach der Vorschrift von *Nöth* und *Fritz*⁶ Phenyldichlorboran sowie Phenyldibromboran nach *Niedenzu* und *Dawson*⁷ hergestellt.

Zum Teil treten bei den Analysen Schwierigkeiten auf, die durch die extreme Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen, den hohen Halogengehalt und die Bildung von Borcarbid und Bornitrid bei der herkömmlichen Mikroanalyse nach *Pregl* verursacht sind. Dies führte z. T. zu stark schwankenden Analysenwerten für dieselbe Substanz. Auf die sich ergebenden Abweichungen wird fallweise hingewiesen.

Darstellung der Verbindungen 1—3

Zu 0,03 Mol BBr_3 (bzw. $C_6H_5BCl_2$), gelöst in 200 ml C_6H_6 , werden unter Rühren 0,03 Mol 3-Aminobenzonitril in 300 ml C_6H_6 zugetropft. Nach 14stdg. Rühren bei 25° (und 1½stdg. Rückflußkochen) werden die Niederschläge am Druckfilter filtriert und bei 10^{-3} Torr getrocknet.

1: 3-Aminobenzonitril—Tribromboran

Gelbliches Pulver, Zers. über 100°, Ausb. 85%.

$C_7H_6BBr_3N_2$. Ber. C 22,80, H 1,64, N 7,60, B 2,93, Br 65,03.
Gef. C 21,45, H 1,80, N 7,18, B 3,19, Br 61,83*.

2: 3-Aminobenzonitril—Phenyldichlorboran

Farblose Festsubstanz, Zers. über 130°, Ausb. 30%.

$C_{13}H_{11}BCl_2N_2$. Ber. C 56,38*, H 4,00, N 10,11.
Gef. C 52,65*, H 4,20, N 11,61.

Wird die bei der Darstellung von 2 erhaltene Mutterlauge am Rotavapor unter vermindertem Druck bei 20° eingengt, erhält man:

3: 3-Cyanphenylaminophenylchlorboran

Farblose Festsubstanz, Schmp. 104—106° (Zers.).

$C_{13}H_{10}BClN_2$. Ber. C 65,06, H 4,20, N 11,67, Cl 14,57.
Gef. C 60,15*, H 4,63, N 10,20, Cl 12,58*.

* Die zu niedrigen C-Werte erklären sich aus der Bildung von Borcarbid bei der herkömmlichen Analyse nach *Pregl*, die zu niedrigen Halogenwerte aus der großen Hydrolyseempfindlichkeit der Substanzen.

4: 4-Aminobenzonitril—Phenyldichlorboran

Wurde analog zu **2** aus 4-Aminobenzonitril hergestellt.

Farblose Festsubstanz, Schmp. 165° (Zers.), Ausb. > 80%.

$C_{13}H_{11}BCl_2N_2$. Ber. C 56,38, H 4,00, N 10,11, B 3,91, Cl 25,60.

Gef. C 55,02, H 4,05, N 9,93, B 4,23, Cl 24,62.

Darstellung von 5, 6 und 7

Zu 0,05 Mol BBr_3 (bzw. BCl_3 oder $C_6H_5BCl_2$), gelöst in 450 ml C_6H_6 , werden unter Rühren 0,05 Mol 4-Aminobenzonitril in 200 ml C_6H_6 bei 6° zugetropft. Hierauf wird 4 Stdn. bei 25° gerührt (bzw. 1 ½ Stdn. unter Rückfluß gekocht). Danach wird unter N_2 am Druckfilter (heiß) filtriert. Die Niederschläge (N_5) und (N_7) werden bei 10^{-3} Torr getrocknet. Beide Niederschläge sind Substanzgemische, wobei die IR-Spektren zeigen, daß (N_5) aus einem Gemisch von 4-Aminobenzonitril-Hydrobromid und 4-Aminobenzonitril—Tribromboran besteht.

Wird die Mutterlauge von (N_5) am Rotavapor unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampft, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, bleibt am Filter:

5: 4-Cyanphenylaminodibromboran

Farblose Festsubstanz, Zers. über 200°, Ausb. 30% zurück.

$C_7H_5BBr_2N_2$. Ber. C 29,22, H 1,75, N 9,73, Br 55,54.

Gef. C 27,57, H 3,93*, N 9,00, Br 56,59.

Wird (N_5) in 500 ml Toluol suspendiert und 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, erhält man nach Filtration und Einengen:

6: Di-(4-cyanophenylamino)bromboran

Als farblose Festsubstanz, Zers. bei über 200°, Ausb. etwa 40%.

$C_{14}H_{10}BBrN_4$. Ber. C 51,74, H 3,10, N 17,24.

Gef. C 52,83, H 3,86*, N 15,76**.

Aus der Lösung nach (N_7) kristallisieren nach 2täg. Stehen gelbliche Kristalle von:

7: 4-Cyanphenylaminodichlorboran

Schmp. 170° (Zers.).

$C_7H_5BCl_2N_2$. Ber. C 42,27, H 2,53. Gef. C 42,27, H 3,43*.

Beim Eindampfen der Mutterlauge nach (N_7) fällt **7** sogleich polymer an; Ausb. etwa 50%.

8: 4-Cyanphenylaminophenylbromboran (polymer)

Zu 0,05 Mol Phenyldibromboran in 300 ml CH_2Cl_2 werden unter Rühren 0,05 Mol 4-Aminobenzonitril in 150 ml CH_2Cl_2 zugetropft und nach Beendigung des Zutropfens 1 ½ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die erhaltene Lösung wurde durch ein Druckfilter filtriert, wobei der Nieder-

* Die H-Werte werden bei hohem Halogengehalt oft zu hoch gefunden.

** Bildung von Bornitrid bei der herkömmlichen Verbrennungsanalyse.

schlag aus einem Gemisch von 4-Aminobenzonitril · HBr und polymerem **8** besteht. In der Mutterlauge enthaltenes **8** scheidet sich bei vorsichtigem Einengen unter vermindertem Druck in reiner Form als farbloser Feststoff ab. Schmp. 95—97°, Ausb. etwa 40%.

$C_{13}H_{10}BBrN_2$. Ber. C 54,80, H 3,54, N 9,83, B 3,80, Br 28,03.
Gef. C 50,89* H 4,13, N 7,79*, B 3,92, Br 29,69.

9: (2-Aminophenyl)-chlormethylenaminodichlorboran

Bei Zimmertemperatur wurden zu 0,1 Mol 2-Aminobenzonitril-Hydrochlorid, suspendiert in 200 ml CH_2Cl_2 (bzw. in die Lösung von 0,05 Mol 2-Aminobenzonitril) äquimolare Mengen BCl_3 unter Rühren langsam eingeleitet. Nach 8stdg. Rühren wurde die gebildete orangefarbige Festsubstanz am Druckfilter filtriert und bei 10^{-3} Torr getrocknet. Ausb. > 90%, Zers. > 175°.

$C_7H_6BCl_3N_2$. Ber. C 35,70, H 2,55, B 4,68, Cl 45,10, N 11,97.
Gef. C 34,48, H 3,15, B 4,89, Cl 45,01, N 11,84.

10: (2-Aminophenyl-Trichlorboran)-chlormethylenaminodichlorboran

Herstellung analog zu **9** unter Einleiten der doppelten molaren Menge BCl_3 . Orangefarbige Festsubstanz, Schmp. 140—145° (Zers.), Ausb. > 90%.

$C_7H_6B_2Cl_6N_2$. Ber. C 24,00, H 1,71, N 8,00, B 6,16, Cl 60,00.
Gef. C 23,33, H 1,72, N 7,94, B 6,12, Cl 59,57.

11: (2-Aminophenyl-Tribromboran)-brommethylenaminodibromboran

Herstellung analog zu **9** unter Zutropfen der doppelten Menge BBr_3 zur gerührten Suspension von 2-Aminobenzonitril · HCl, orangefarbige Festsubstanz, Schmp. 170° (Zers.), Ausb. > 80%.

$C_7H_6B_2Br_6N_2$. Ber. C 13,53, H 0,97, N 4,51, B 3,48.
Gef. C 16,57, H 3,27, N 4,68, B 3,57.

12: 2,4-Dichlor-1,3,2-diazaboranaphthalin

Entsteht beim 5stdg. Rückflußkochen der Suspension von 6 g von **9** in 400 ml Chlorbenzol; filtrieren, nachwaschen mit 100 ml Äther und trocknen bei 10^{-3} Torr, Ausb. > 90%, allmähliche Zers. > 150°.

$C_7H_5BCl_2N_2$. Ber. C 42,27, H 2,53, N 14,08.
Gef. C 44,07, H 3,55, N 13,56.

13: 2,4-Dibrom-1,3,2-diazaboranaphthalin

Zur Lösung von 0,1 Mol BBr_3 in 500 ml C_6H_6 wird unter Rühren die Lösung von 0,1 Mol 2-Aminobenzonitril in 100 ml C_6H_6 zuge tropft und anschließend 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird am Druckfilter filtriert und im Vak. getrocknet. 10 g des Niederschlages werden in 500 ml Chlorbenzol suspendiert und unter ständigem Rühren 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Filtration, Waschen mit 100 ml

* Bildung von Bornitrid und Borearbid.

CH_2Cl_2 und Trocknen bei 10^{-2} Torr wird **13** als ockerfarbene Festsubstanz erhalten. Allmähliche Zers. $> 140^\circ$.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{BBr}_2\text{N}_2$. Ber. C 29,21, H 1,75, N 9,73, B 3,76.
Gef. C 27,13, H 2,92, N 9,89, B 3,45.

Darstellung von **14**—**16**

Zu 0,077 Mol Phenyldichlorboran in 500 ml CH_2Cl_2 werden bei 25° unter Rühren 0,077 Mol 2-Aminobenzonitril in 200 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Anschließend wird 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird auf dem Druckfilter mit 2×200 ml CH_2Cl_2 gewaschen und im Vak. getrocknet.

Das ockergelbe

14: 2-Amino-chlorbenzaldimin—Phenyldichlorboran-Hydrochlorid

zersetzt sich bei über 170° zu einem tiefroten Produkt, das bei 183° schmilzt; Ausb. etwa 40%.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BCl}_4\text{N}_2$. Ber. C 44,63, H 3,73, B 3,09, N 8,00.
Gef. C 43,91, H 4,15, B 3,18, N 6,26.

Die Mutterlauge der Filtration von **14** wird am Rotavapor auf 100 ml eingedampft und der gebildete gelbe Niederschlag mit 2×50 ml CH_2Cl_2 gewaschen und im Vak. getrocknet.

15a: 2-Aminophenyl-chlormethylenaminophenylchlorboran

Zers. bei über 200° , Ausb. 11%.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BCl}_2\text{N}_2$. Ber. C 56,36, H 4,00, N 10,11, B 3,90.
Gef. C 55,38, H 4,33, N 8,94, B 4,52.

Nach Eindampfen der Mutterlauge im Vak., Aufnehmen des Rückstandes in 150 ml CCl_4 und Aufkochen verbleibt am Filter dunkelrotes

15b: Schmp. 183 — 184° (Zers.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BCl}_2\text{N}_2$. Ber. C 56,36, H 4,00, N 10,11, B 3,90.
Gef. C 54,81, H 4,54, N 9,95, B 4,04.

16: 2-Aminophenyl-chlormethylenaminophenylchlorboran-Hydrochlorid

bildet sich, wenn man 5 g **14** in 500 ml 1-Chlornaphthalin suspendiert und bei 12 Torr unter Rühren 4 Stdn. unter Rückfluß kocht. Das gelbe Produkt wird abfiltriert und mit 100 ml Äther gewaschen, Ausb. etwa 10%.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BCl}_3\text{N}_2$. Ber. C 49,88, H 3,86, N 8,95.
Gef. C 49,44, H 3,80, N 8,01.

Als Nebenprodukt scheint sich 2,4-Dichlor-2-phenyl-1,3,2-diazaboranaphthalin zu bilden, das in 1-Chlornaphthalin löslich ist.

17: 2,4-Dibrom-2-methyl-1,3,2-diazaboranaphthalin

Zu 0,05 Mol Methyl dibromboran in 500 ml CH_2Cl_2 werden unter Rückfluß unter Rühren während einer Stde. 0,05 Mol 2-Aminobenzonitril in 200 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Nach dem Erkalten wird am Druckfilter filtriert

und der zu über 90% gebildete gelbe Niederschlag mit 2×150 ml CH_2Cl_2 gewaschen. **17** zersetzt sich über 200° unter Dunkelfärbung.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{BBr}_2\text{N}_2$. Ber. C 31,60, H 2,98, B 3,23, Br 52,59, N 9,60.
Gef. C 31,64, H 3,07, B 2,92, Br 48,81, N 9,44.

Literatur

- ¹ S. S. Chissik, M. J. S. Dewar und P. M. Maitlis, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2708 (1961).
- ² V. A. Dorokhov und B. M. Mikhailov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **187**, 1300 (1969).
- ³ A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **101**, 753 (1970).
- ⁴ A. Meller und G. Beer, Mh. Chem. **104**, 1055 (1973), (1. Mitt. dieser Reihe).
- ⁵ A. Meller, Topics in Current Chem. **26**, 61 (1972).
- ⁶ H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 297 (1963).
- ⁷ K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4223 (1960).

*Prof. Dr. A. Meller
Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Göttingen
Postfach 725
D-3400 Göttingen
Bundesrepublik Deutschland*