

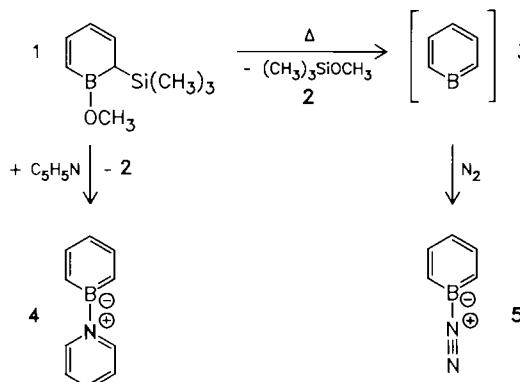
## Stickstoff-Fixierung durch Borabenzol\*\*

Von Günther Maier\*, Hans Peter Reisenauer,  
Jochem Henkelmann und Christine Kliche  
Professor Helmut Dörfler zum 60. Geburtstag gewidmet

Das freie Borabenzol **3** (Borinin<sup>[1]</sup>) ist noch unbekannt. Ihm am nächsten kommt das kürzlich von uns<sup>[2]</sup> nach der Methode von Paetzold<sup>[3]</sup> aus dem Boracyclohexadien **1** und Pyridin hergestellte Betain **4**. Es ist fraglich, ob hierbei zwischenzeitlich Borabenzol auftritt. Vermutlich wird Pyridin zunächst an das Bor-Atom im Edukt **1** gebunden, und erst dann wird in einer Folgereaktion der Ether **2** eliminiert.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen<sup>[4]</sup> zum Borabenzol<sup>[3]</sup> und Boraethen-Problem<sup>[5]</sup> haben wir die blitzthermolytische Fragmentierung von **1** (770°C; Kondensation der Produkte auf ein 10 K kaltes Fenster) außer mit Argon<sup>[3,4]</sup> auch mit Stickstoff als Trägergas studiert.

Beim Wechsel von Argon zu Stickstoff ist ein bemerkenswerter Effekt zu beobachten. Während sich bei der Blitzthermolyse von **1** im Argonstrom auf dem Matrixträger nur der Ether **2** nachweisen läßt<sup>[2-4]</sup>, registriert man beim Arbeiten im Stickstoffstrom einen Satz zusätzlicher IR-Banden, deren intensivste bei 2197.6 cm<sup>-1</sup> (Tabelle 1) liegt. Im UV-Spektrum des Kondensats sind Absorptionen bei 235, 240 und 361 nm zu entdecken. Die längstwellige Bande zeigt eine Schwingungsfeinstruktur mit Maxima bei 315, 337 und 361 nm.



Wir schreiben diese spektroskopischen Daten dem Addukt **5** von Stickstoff an Borabenzol **3** zu. Das Hauptargument hierfür ist die intensive IR-Bande bei 2197.6 cm<sup>-1</sup>. Sie verschiebt sich, wenn <sup>15</sup>N<sub>2</sub> als Trägergas verwendet wird, um 73.3 cm<sup>-1</sup> nach 2124.3 cm<sup>-1</sup><sup>[6]</sup> und ist daher der N≡N-Streckschwingung zuzuordnen (Tabelle 1). Die Zugehörigkeit der anderen in Tabelle 1 aufgeführten IR-Absorptionen zu **5** folgt aus ihrer mit dem Verschwinden der Diazonium-Bande synchronen Abnahme bei der Bestrahlung der Matrix mit 366-nm-Licht. Ob bei dieser Zersetzungsreaktion freies Borabenzol **3** entsteht, kann auf der Basis der bisher vorliegenden experimentellen Befunde nicht entschieden werden.

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H. P. Reisenauer, Dr. J. Henkelmann, cand. chem. C. Kliche

Institut für Organische Chemie der Universität Heinrich Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[\*\*] Hetero- $n$ -Systeme, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 14. Mitteilung: [5].

Nach der Theorie<sup>[7]</sup> ist Borabenzol **3** durch ein sehr tief liegendes, hauptsächlich am Bor-Atom lokalisiertes  $\sigma^*$ -MO gekennzeichnet. Die dadurch bedingte ausgeprägte Acceptor-Eigenschaft ist Ursache für den Stickstoff-Einfang. Aus MNDO-Rechnungen<sup>[8]</sup> geht hervor, daß dem Stickstoff-Addukt **5** ein Energieminimum zukommt und der Einfang von Stickstoff durch Borabenzol **3** exotherm (Reaktionsenthalpie  $\Delta H = -25.2$  kcal/mol) ist. Für die Reaktionen von **3** mit Pyridin ( $\Delta H = -39.6$  kcal/mol) und Kohlenmonoxid<sup>[9]</sup> ( $\Delta H = -73.6$  kcal/mol) liegen die Werte noch günstiger.

Tabelle 1. IR-Daten (10 K, N<sub>2</sub>-Matrices) von [<sup>14</sup>N<sub>2</sub>]-**5** und [<sup>15</sup>N<sub>2</sub>]-**5**.

$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] [ <sup>14</sup> N <sub>2</sub> ]- <b>5</b>	Int. (rel.)	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] [ <sup>15</sup> N <sub>2</sub> ]- <b>5</b>	Int. (rel.)
3048.0	(0.03)	3049.0	(0.03)
2197.6	(1.00)	2124.3	(1.00)
1529.3	(0.04)	1529.3	(0.03)
963.3	(0.08)	960.9	(0.08)
944.5	(0.13)	941.1	(0.37)
939.7	(0.11)	—	—
918.0	(0.09)	917.0	(0.09)
712.6	(0.22)	712.1	(0.28)
492.7	(0.04)	—	—

Die Stickstoff-Fixierung durch Borabenzol **3** erinnert an die  $N_{\alpha}N_{\beta}$ -Umlagerung von Diazoniumsalzen<sup>[10]</sup>, bei der das durch Desazotierung gebildete Phenyl-Kation (isoelektronisch zu **3**) den Stickstoff auf analoge Weise einzufangen vermag. Die geschilderten Beobachtungen zeigen, daß bei der Pyrolyse von **1** – wie erhofft – Borabenzol **3** gebildet wird. Im Argonstrom übersteht es die Thermolyse nicht, weil es wegen seiner extremen Lewis-Acidität an der Oberfläche des Pyrolyserohres adsorbiert wird und sich dort zerstetzt. Mit Stickstoff als Trägergas kann Borabenzol **3** in Konkurrenz zur Wandreaktion das stabilere Addukt **5** geben und auf diese Weise durch das heiße Rohr geschleust werden.

Eingegangen am 24. September 1987 [Z 2442]

CAS-Registry-Nummern:

1: 96911-15-8 / 3: 31029-61-5 / 5: 112375-15-2.

- [1] Nomenklatur: *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 409.
- [2] J. Henkelmann, *Dissertation*, Universität Gießen 1985.
- [3] R. Boese, N. Finke, J. Henkelmann, G. Maier, P. Paetzold, H. P. Reisenauer, G. Schmid, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1644.
- [4] Übersicht: G. Maier, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 95.
- [5] G. Maier, J. Henkelmann, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1065.
- [6] Im Benzoldiazonium-Ion (<sup>14</sup>N≡<sup>14</sup>N: 2302.1 cm<sup>-1</sup>; <sup>15</sup>N≡<sup>15</sup>N: 2227.5 cm<sup>-1</sup>) beträgt die entsprechende <sup>14</sup>N/<sup>15</sup>N-Isotopenverschiebung der N≡N-Streckschwingung 74.6 cm<sup>-1</sup>; L. S. Gray, Jr., V. A. Fassel, R. N. Kniseley, *Spectrochim. Acta* 16 (1960) 514.
- [7] a) G. Raabe, E. Heyne, W. Schleker, J. Fleischhauer, *Z. Naturforsch. A* 39 (1984) 678; b) G. Raabe, W. Schleker, E. Heyne, J. Fleischhauer, *ibid.* 42 (1987) 352.
- [8] QCPE-Programm Nr. 506. – Die ebenfalls berechneten IR-Spektren geben – unter der Voraussetzung, daß die errechneten Frequenzen um etwa 10% zu hoch liegen – für die erwähnte <sup>14</sup>N/<sup>15</sup>N-Isotopenverschiebung von **5** einen Wert von 79.5 cm<sup>-1</sup>.
- [9] Vorläufige Versuche zeigen, daß bei Verwendung eines Argon/CO-Gemisches als Trägergas auch das Addukt von CO an **3** matrixisoliert werden kann.
- [10] a) E. S. Lewis, R. F. Holliday, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 426; b) I. Szele, H. Zollinger, *ibid.* 100 (1978) 2811; Y. Hashida, R. G. M. Landells, G. E. Lewis, I. Szele, H. Zollinger, *ibid.* 100 (1978) 2816; siehe auch: D. M. A. Grieve, G. E. Lewis, M. D. Ravenscroft, P. Skabral, T. Sonoda, I. Szele, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1427.