

Beiträge zur Chemie des Bors, 155¹⁾**N-Borylierte Borazine**

Heinrich Nöth*, Peter Otto und Wolfgang Storch*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

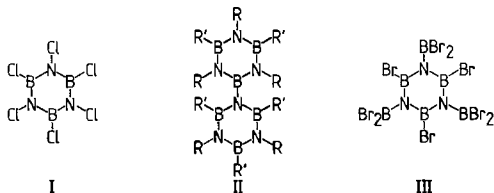
Eingegangen am 13. August 1984

Doppelte Stannazanspaltung von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**1**) mit CH_3BBR_2 (1:1) führt zu $[(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}=\text{BCH}_3]_3$ (**4a**). Analog dazu erhält man aus $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (**2**) mit 2 mol CH_3BBR_2 bzw. BCl_3 die *N,N',N''*-borylierten Borazine $[(\text{CH}_3)\text{BrB}-\text{N}=\text{BCH}_3]_3$ (**4b**) und $[\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}=\text{BCl}]_3$ (**4c**). Letzteres liefert bei der Umhalogenierung mit Bortribromid $[\text{Br}_2\text{B}-\text{N}=\text{BBR}]_3$ (**4d**). — Aus den NMR- und IR-Spektren erkennt man, daß die Borylgruppen in **4a–d** orthogonal oder sehr stark verdreht zur Borazin-Ringebene stehen. Die massenspektrometrische Fragmentierung erfolgt sowohl unter Abspaltung eines Radikals (CH_3 , Br), als auch unter Eliminierung von BX_3 (bzw. RBX_2), borylierten Iminoboranen bzw. Diazadiboretiden.

Contributions to the Chemistry of Boron, 155¹⁾**N-Borylated Borazines**

Double stannazane cleavage of $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**1**) by CH_3BBR_2 (1:1) yields $[(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}=\text{BCH}_3]_3$ (**4a**). In analogy, $\text{N}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_3$ (**2**) reacts with 2 mols of CH_3BBR_2 and BCl_3 to give the *N,N',N''*-borylated borazines $[(\text{CH}_3)\text{BrB}-\text{N}=\text{BCH}_3]_3$ (**4b**) and $[\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}=\text{BCl}]_3$ (**4c**), respectively. The latter on transhalogenation by BBR_3 gives access to $[\text{Br}_2\text{B}-\text{N}=\text{BBR}]_3$ (**4d**). — NMR and IR spectra of **4a–d** are in accord with the presence of boryl groups oriented orthogonally or strongly twisted to the borazine ring. Mass spectroscopic fragmentation patterns are characterized by the formation of radicals (CH_3 , Br) as well as by the elimination of BX_3 (or RBX_2), borylated iminoboranes, and finally diazadiboretidines.

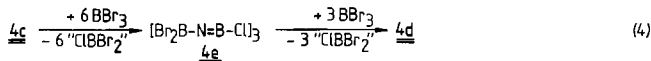
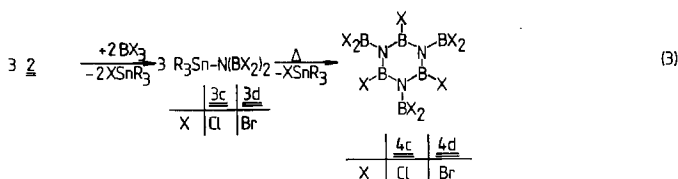
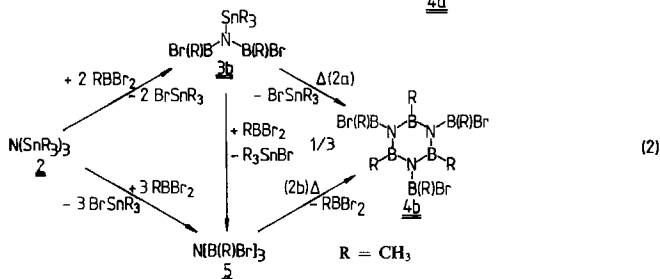
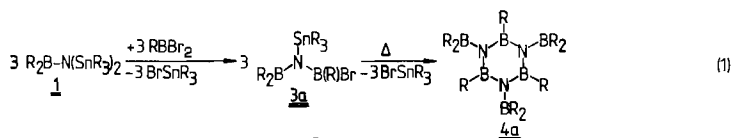
Trotz der Vielzahl bekannter Borazine²⁾ gibt es vergleichsweise wenige *N*-funktionell substituierte Borazine. Beschrieben wurde neben *N*-silylierten Derivaten $[\text{XB}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ ³⁾ noch das Hexachlorderivat $(\text{ClB}=\text{NCl})_3$, **I**⁴⁾. Unter *N*-borylsubstituierten Borazinen findet man außer BN-verknüpften Borazinylborationen **II**⁵⁾ das kürzlich beschriebene perbromierte **III**⁶⁾.



Im Zusammenhang mit Untersuchungen an Tris(dihalogenboryl)aminen⁷⁾ interessierten uns Verbindungen vom Typ **III**, denn Tris(dihalogenboryl)trihalogenborazine kann man als cyclische Triborylamine auffassen. Diese Verbindungen sind auch bindungstheoretisch interessant: aus sterischen Gründen könnten die exocyclischen Borylgruppen bei allplanarer Geometrie π -Elektronendichte über BN(pp) π -Wechselwirkungen ($-M$ -Effekt) aus dem Borazin-Ring abziehen und damit möglicherweise zu einer Destabilisierung des Borazin-Systems beitragen. Nachfolgend werden Darstellung, Stabilität und spektroskopische Eigenschaften von *N,N',N''*-triborylierten Borazinen beschrieben.

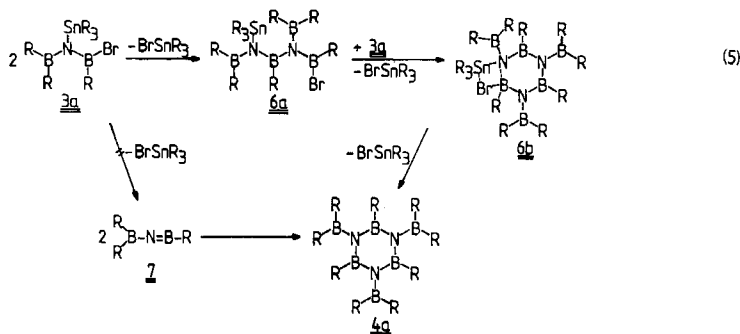
Darstellung

Wir synthetisierten die *N*-borylierten Borazine **4a–d** durch Stannazanspaltung nach (1)–(3) und erhielten **4d** durch Halogenaustausch zwischen **4c** und BBr_3 nach (4).



Die Stannazanspaltung, bewährt bei der Darstellung einer Reihe peralkylierter⁸⁾, per(organylthio)-⁹⁾ und perhalogenierter⁷⁾ Triborylamine, führt von (Dimethylboryl)bis(trimethylstannyl)amin (**1**) und Methylbordibromid über zwei Stufen gemäß (1) zu *N,N',N''*-Tris(dimethylboryl)-*B,B',B''*-trimethylborazin (**4a**). **1** wird bereits bei ca. -70°C quantitativ in das Diborylamin **3a** übergeführt, wie die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion lehrt. Ab -40°C tritt in der

Reaktionslösung langsam, bei Raumtemperatur schnell, eine Reihe neuer ^{11}B -Kernresonanzsignale auf, die den Aufbau von BN-Kettenverbindungen wie **6a**, **b** durch Reaktion von zwei bzw. drei Molekülen **3a** gemäß (5) nahelegen. Die NMR-Spektren geben keinen Hinweis auf die Bildung eines monomeren Borazins (Iminoborans) **7** in Lösung, das sich, wie von Iminoboranen $\text{RB}\equiv\text{NR}$ bekannt¹⁰⁾, zu **4a** trimerisieren könnte. Daher nehmen wir an, daß sich **4a** über **6b** durch intramolekulare Cyclokondensation bildet. Analoges gilt für **4b** bzw. **4c** gemäß (2a) bzw. (3)*).



Bei den Reaktionen nach (1), (2a) und (3) verbleiben nach der destillativen Abtrennung von **4a–c** (29–62% Ausbeute) zähflüssige Öle im Rückstand, deren ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung auf das Vorliegen höherkondensierter Produkte hinweist.

Die Tendenz zur Bildung höherkondensierter Verbindungen nimmt bei der Umsetzung nach (3) drastisch zu. Auf diesem Wege ist daher das perbromierte borylierte Borazin **4d** nicht zugänglich. Es läßt sich jedoch in 70–80proz. Ausbeute aus **4c** durch Umhalogenieren mit BBr_3 nach (4) darstellen. Nach massenspektrometrischer Untersuchung der Reaktionsprodukte führt die Umsetzung bei Raumtemperatur zu **4e**, d. h. es erfolgt zunächst überwiegend ein Austausch der Cl-Atome der Dichlorborylgruppen gegen Br-Atome. Das nicht isolierte **4e** reagiert in fünf Tagen in siedendem BBr_3 vollständig zu **4d** ab. Über die Fluorierung von **4c** berichten wir an anderer Stelle.

Quantitative Umsetzung zu **4b** erfolgt bei 6stündigem Erhitzen des Triborylamins **5** auf 70°C nach (2b). **5** erhält man in glatter Reaktion aus **2** und einem Überschuß an CH_3BBr_2 . Die höhere Wanderungstendenz von Brom im Vergleich mit CH_3 -Gruppen führt ebenso wie bei der Zersetzung von partiell halogenierten Diborylaminen¹¹⁾ zur Abspaltung von CH_3BBr_2 und nicht von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$.

Nach kryoskopisch und massenspektrometrisch bestimmten Molmassen zeigen die borylierten Borazine keine Tendenz zur Assoziation. **4a–d** sind sublimierbare, kristalline, äußerst hydrolyseempfindliche Verbindungen. Sie zersetzen sich bei mehrstündigem Erhitzen auf $200–220^\circ\text{C}$ nur geringfügig.

* In diesem Fall sind Zwischenstufen im ^{11}B -NMR-Spektrum nur durch Schulter und Signalverbreiterungen erkennbar.

Spektroskopische Untersuchungen

Die *NMR-Daten* von **4a–d**, in Tab. 1 mit Vergleichsverbindungen zusammengefaßt, belegen Dreifachkoordination an Bor- und Stickstoffatomen. Allen vier borylierten Borazinen gemeinsam ist die außergewöhnlich geringe Abschirmung der Methylprotonen sowie der Borkerne der exocyclischen Borylgruppen. Wie die Vergleichsverbindungen zeigen, gibt es keine $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^1\text{H}$ -Werte für Borylgruppen, die bei vergleichbarem Strukturelement NBX_2 bei noch tieferem Feld liegen. Damit übertreffen die Borylgruppen von **4a–d** die entsprechenden Borylgruppen von Triborylaminen^{7,8)}. Die Abschirmungsverluste $\Delta^{11}\text{B}$ von **4a, b** gegenüber den Aminoboranan $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Br}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ betragen 30.1 bzw. 27.5 ppm, und für die Dihalogenborylgruppen in **4c, d** im Vergleich zu $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Br}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 17 bzw. 20.8 ppm, d. h. die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der X_2B -Gruppen von **4a–d** entsprechen nahezu denen der entsprechenden Dimethyl- und Monomethylborhalogenide bzw. den Bortrihalogeniden.

Die Ring-Stickstoffatome tragen somit nicht zur Erhöhung der Elektronendichte an den Borylgruppen über $\text{BN}(\text{pp})\pi$ -Bindungen bei¹²⁾. In **4a–d** liegen chemisch und magnetisch äquivalente R_2B -, $\text{R}(\text{Br})\text{B}$ - bzw. X_2B -Substituenten an Borazin-Ringen¹³⁾ vor. Bis zu -60°C wird in den ^1H -NMR-Spektren von **4a, b** keine Aufspaltung von Signalen der CH_3B -Gruppen beobachtet.

Die ^{11}B -NMR-Signale der exocyclischen Borylgruppen sind deutlich von jenen des Borazin-Rings abgesetzt und zeichnen sich durch größere Linienbreiten aus. Die Ring-Boratome erfahren im Vergleich mit Borazinen $(\text{XB}=\text{NH})_3$ ($\text{X} = \text{CH}_3$, Cl , Br) eine geringe, aber signifikant bessere Abschirmung ($\Delta^{11}\text{B}$: 2–4 ppm). Da die Abschirmung der Borkerne in erster Näherung linear mit der π -Ladungsdichte am Boratom korreliert¹²⁾, steht diesen in den Verbindungen **4a–d** offensichtlich mehr π -Elektronendichte über $\text{BN}(\text{pp})\pi$ -Bindungen zur Verfügung als in den Vergleichsborazinen. Dies müßte zu einem stärkeren Entzug von π -Elektronendichte an den N-Atomen in **4a–d** führen und damit zu einem Abschirmungsverlust der ^{14}N -Kerne relativ zu den Vergleichsverbindungen. Dies ist tatsächlich der Fall, doch übertrifft $\Delta^{14}\text{N}$ den Anteil, den man qualitativ als Folge stärkerer $(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Bor- und Stickstoffatomen erwarten kann. Die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte nähern sich jenen der Triborylamine^{7,9)}. Somit beeinflusst der Boryl-Substituent offenbar auch über σ -Effekte die Abschirmung am Stickstoff nicht unbeträchtlich.

Da Chloratome besser als Bromatome ein Elektronendefizit am Boratom durch schwache $\text{ClB}(\text{pp})\pi$ -Bindungen ausgleichen können, fällt der Abschirmungsverlust $\Delta^{14}\text{N}$ mit 41.5 ppm in **4c** am geringsten aus. Für den Abschirmungsverlust $\Delta^{14}\text{N}$ und den Abschirmungsgewinn $\Delta^{11}\text{B}$ der Ringatome in **4d** ist u. a. auch der Anisotropieeffekt der Bromatome mit verantwortlich, da die Br -Substituenten des Borazin-Rings den jeweils flankierenden Br_2B -Gruppen räumlich eng benachbart sind.

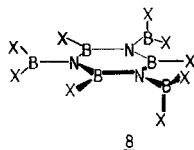
Die kernresonanzspektroskopischen Daten entsprechen einer Struktur **8**, die durch eine sehr starke Verdrillung der exocyclischen Borylgruppen gegen die Borazin-Ringebene charakterisiert ist. Wahrscheinlich stehen sie sogar orthogonal zu

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten von *N*-borylierten Borazinen (4a–d) und von Vergleichsverbindungen (Standards: $\text{cBF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, 1 M NaNO_3 , iTMS)

	Verbindung	^1H δ (ppm)	^{11}B δ (ppm)	h (Hz) ^{a)}	^{14}N δ (ppm)	h (Hz) ^{a)}	Lösungs- mittel
4a	^a ^b $[\text{H}_3\text{C}-\text{B}=\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_3$	<i>a</i> : 0.30 <i>b</i> : 0.82	33.2 74.7	204 246	–218.0	148	d, e)
4b	$[\text{H}_3\text{C}-\text{B}=\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}]_3$ ^{b)}	<i>a</i> : 0.51 <i>b</i> : 1.20	33.5 65.3	302 362	–221.5	150	d, e)
4c	$[\text{Cl}-\text{B}=\text{N}-\text{BCl}_2]_3$	<i>a</i> : <i>b</i> :	28.6 47.8	170 181	–238.5	144	e)
4d	$[\text{Br}-\text{B}=\text{N}-\text{BBr}_2]_3$	<i>a</i> : <i>b</i> : 0.35 ^{d2)}	24.8 46.5	235 324	–222.0	157	e)
	$[\text{H}_3\text{C}-\text{B}=\text{N}-\text{H}]_3$		34.5 ^{d2)}		–290 ^{d5)}	225	f)
	$[\text{Cl}-\text{B}=\text{N}-\text{H}]_3$		30.3 ^{d5)}		–280 ^{d5)}	197	f)
	$[\text{Br}-\text{B}=\text{N}-\text{H}]_3$		28.6 ^{d5)}		–274 ^{d5)}		f)
	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.25 ^{d2)}	44.6 ^{d6)}		–296 ^{d7)}	156	
	$\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.74	37.8 ^{d6)}		–280 ^{d8)}	189	
	$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$		30.8 ^{d6)}		–297 ^{d8)}	215	
	$\text{Br}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$		25.7 ^{d6)}		–259 ^{d8)}	305	
	$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$		43.6				d, g)
	$\text{N}[\text{B}(\text{CH}_3)_2]_3$	0.76	61.5 ^{g)}		–185 ^{g)}		d, e)
5	$\text{N}[\text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}]_3$	1.30	51.8		–193		d, e)
	$\text{N}(\text{BCl}_2)_3$		40.0 ^{h)}		–218 ^{h)}		d, e)
	$\text{N}(\text{BBr}_2)_3$		37.1 ^{h)}		–196 ^{h)}		d, e)
	$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{B}-\text{NC}_{12}\text{H}_8$ ^{e)}		73.6 ¹⁴⁾		–		e)

a) Halbhöhenbreite. — ^{b)} $\delta^{13}\text{C}$: 5.9 (BCH₃-Ring), 19.7 (BCH₃-exocycl.). — ^{c)} NC_{12}H_8 = Carbazolyl-Gruppe. — ^{d)} CH_2Cl_2 . — ^{e)} C_6D_6 . — ^{f)} C_6H_6 . — ^{g)} CDCl_3 .

ihr, wodurch (pp) π -Wechselwirkungen zwischen den Boratomen der Borylgruppen und den Ring-Stickstoffatomen fehlen. Dieses Modell hat *Dehnicke*⁶⁾ bereits für **4d** vorgeschlagen. Bestätigt wird diese Interpretation durch die mit der in **4c** vergleichbaren Abschirmung des Borkerns im $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, dessen Si_2NB -Ebene fast orthogonal zur NBCl_2 -Ebene stehen muß, bzw. durch die mit **4a** fast übereinstimmende $\delta^{11}\text{B}$ -Verschiebung in $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$ -carbazol; der Carbazol-Ring muß aus sterischen Gründen senkrecht zur C_2BN -Ebene stehen¹⁴⁾.

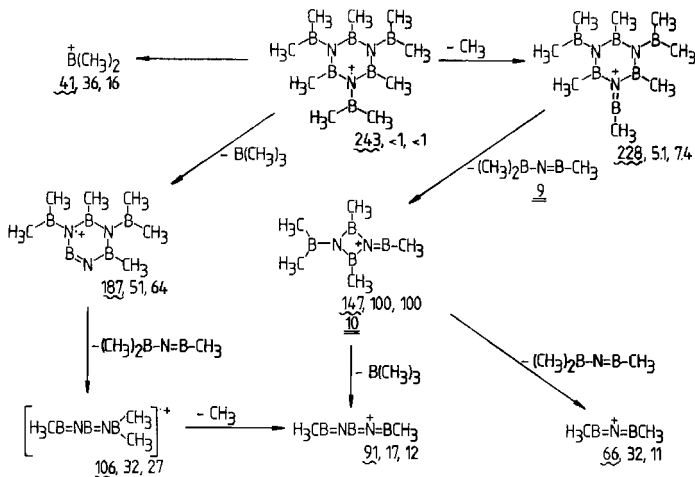


Massenspektren

Auch die elektronenstoßinduzierte Fragmentierung der Borazine **4a–d** bestätigt das Strukturmodell **8**. Die Schemata I bis IV interpretieren die beobachteten Peaks, deren Isotopenmuster gut mit den berechneten übereinstimmen.

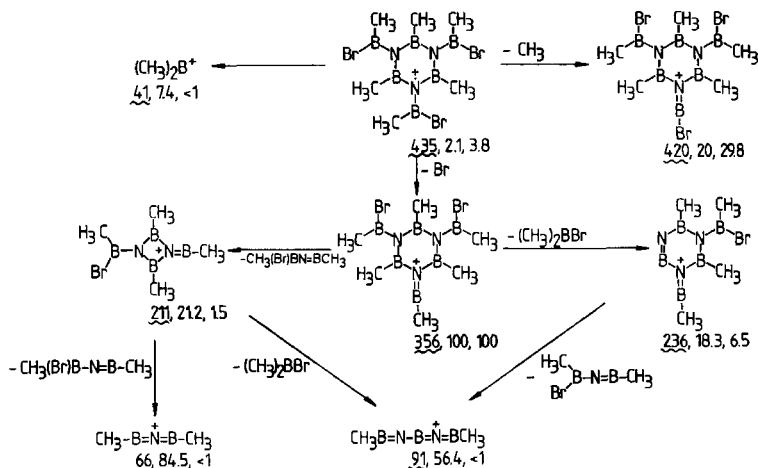
In allen Fällen ist das Molekül-Ion das Ion mit der höchsten Masse. Im Gegensatz zu den Massenspektren einfacher Borazine, etwa von $(\text{HN}=\text{BX})_3$ mit $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}^{15)}$, ist bei **4a–d** der Molekülpeak nicht Basispeak. Molekül-Ionen treten nur mit geringer Intensität auf; eine Ausnahme bildet M^+ von **4c** bei 15 eV, eine Folge der besseren Stabilisierung des Kations durch Chlor-Substituenten bei Ionisierung aus einem π -Niveau. Die Rolle des Basispeaks übernehmen bei den bromsubstituierten Borazinen **4b, d** die Fragmente $(\text{M} - \text{Br})^+$, während ein erster Schritt beim Abbau von **4a** unter Verlust einer Methylgruppe nur zu einem Ion $(\text{M} - \text{CH}_3)^+$ mit relativ geringer Intensität führt. Hieraus spaltet sich das Iminoboran **9** zum Diazadiboretidin-Ion **10** ab. **10** bildet den Basispeak.

Schema 1. Massenspektrometrische Fragmentierung von **4a** (m/e , rel. Intensität bei 70 bzw. 15 eV). Weitere Angaben im Versuchsteil

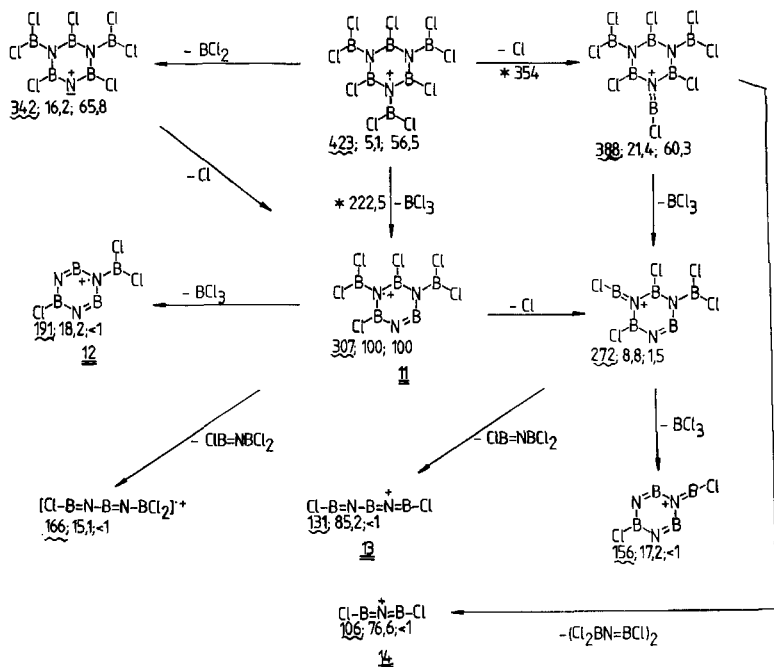


Einen vergleichbaren Abbau findet man auch bei **4b**, wobei M^+ wegen der relativ schwachen BrB-Bindung keine Methylgruppe, sondern zuerst ein Br-Atom verliert. Im Gegensatz

Schema 2. Massenspektrometrische Fragmentierung von **4b** (m/e , rel. Intensität bei 70 bzw. 15 eV). Weitere Angaben im Versuchsteil



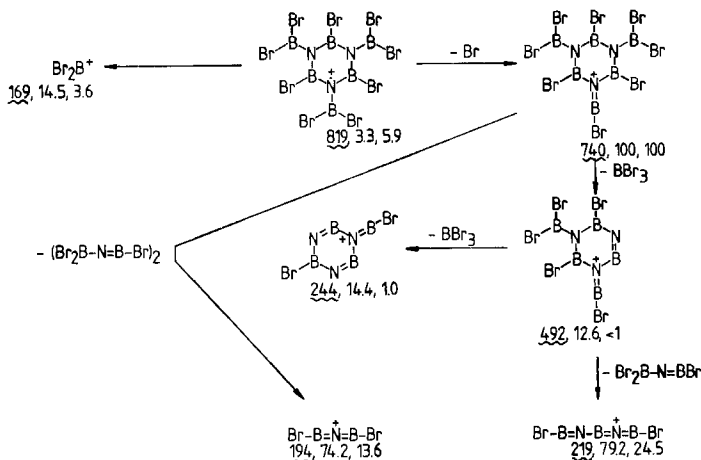
Schema 3. Massenspektrometrische Fragmentierung von **4c** (m/e , rel. Intensität bei 70 bzw. 15 eV). Weitere Angaben im Versuchsteil



dazu entstehen beim Abbau der perhalogenierten Derivate **4c, d** keine Diazadiboretidin-Fragmente. Vielmehr bleibt deren Borazin-Gerüst so lange erhalten, bis nach zweimaligem Eliminieren von BX_3 bei **4c** bzw. bei einmaligem im Fall von **4d** nichtcyclische Fragmente die Ladung übernehmen können. So führt in einem Einstufenprozeß die durch einen me-

tastabilen Übergang belegte Eliminierung von BCl_3 aus dem Molekül-Ion von **4c** zum Radikalkation **11**, das nach mehrfacher BCl_3 -Abspaltung unter Ringerhalt das Radikalkation **12** bildet.

Schema 4. Massenspektrometrische Fragmentierung von **4d** (m/e , rel. Intensität bei 70 bzw. 15 eV). Weitere Angaben im Versuchsteil



Das bei der Darstellung von **4d** nach (4) als Zwischenstufe auftretende gemischt halogenierte Borazin **4e** kann im Massenspektrum der Reaktionsprodukte eindeutig auf Grund des $(\text{M} - \text{BX}_2\text{Y})^+$ -Peaks ($\text{X} = \text{Br}$, $\text{Y} = \text{Cl}$) und dem Isotopenmuster der Fragment-Ionen nachgewiesen werden¹⁶⁾.

Dem Abbau der Borazine **4a–d** gemeinsam ist somit die Bildung stabiler Ionen durch Eliminierung von BR_3 bzw. BX_3 sowie von N -borylierten Iminoboranen. Sowohl durch Ringverengung als auch durch BX_3 -Eliminierung entstehen Fragment-Ionen, in denen die exocyclischen Boryl-Substituenten Koplanarität mit dem BN -Ringsystem leichter als im Ausgangssystem erreichen und dadurch zur Stabilität der Fragment-Ionen beitragen. Besondere Stabilität kommt u. a. den Bruchstück-Ionen vom Typ **13** und **14** zu. **14** tritt auch beim Abbau von Diboryl- und Triborylaminen⁷⁾ in hoher relativer Intensität auf. Wir nehmen an, daß sie z. B. unter Eliminierung von Diazadiboretidenen aus $(\text{M} - \text{X})^+$ entstehen.

Die Intensität vergleichbarer *doppelt* geladener Fragment-Ionen ist unterschiedlich und nimmt bei 70 eV in der Reihe **4a** < **4b** < **4d** < **4c** zu. Dies werten wir als Indiz für die in dieser Reihe zunehmende Stabilisierung der positiven Ladung durch das Borazin-Ringsystem, da die Chlor-Substituenten mesomer und induktiv die Ladung im Ringsystem stabilisieren. Beleg hierfür ist das Auftreten des Radikalkations $\text{B}_5\text{N}_3\text{Cl}_5^{2+}$ beim Abbau von **4c** in ungewöhnlich hoher Intensität (22.9%). Entsprechende Fragmente findet man naturgemäß beim Zerfall des Br-Derivats **4d** nur in untergeordnetem Maße und bei **4a** und **4b** nicht. Dieser Befund steht in Einklang mit dem Verhalten carboaromatischer Ringsysteme unter gleichen Bedingungen¹⁷⁾. Die weniger zur Stabilisierung der Ladung beitragenden Methyl-Substituenten in **4a, b** dürften eine der Ursachen für den bevorzugten Abbau der Tochter-Ionen unter Ringkontraktion bzw. unter Bildung offenkettiger Fragmente sein. Somit unterscheidet sich die Fragmentierung von **4a–d** beträchtlich von derjenigen, die für die einfachen Borazine¹⁸⁾ gefunden wurden. Sie ist bedingt durch die Gegenwart der Borylgruppen, die eine BX_3 -Eliminierung begünstigen.

Für die IR-Spektren der Verbindungen **4a–d** kann man anhand von Vergleichsspektren einfacher Borazine bzw. Aminoborane^{6,19)} die Bandenzuordnung der Tab. 2 vorschlagen.

Tab. 2. Infrarotspektroskopische Daten der borylierten Borazine **4b–d** und Zuordnungsvorschläge

	4b	4d	4c
vCH ₃	2980 m (Sch) 2945 mst 2900 m (Sch)		
δCH ₃ , vBN	1455 m	1450 m	—
Ring-ν ¹⁰ BN	1385 st (Sch)	1375 sst	1390 sst, br
CH ₃ ν ¹¹ BN	1350 sst 1310 st 1240 m	1345 sst	1360 sst
vBC	1175 Sch 1165 st	1205 s	1260 s
vBN		1120 1055 Sch 1040 sst 1010 s	1115 Sch 1100 Sch 1078 st
ν _{as} BCl ₂		965 8	988 mst 945 st
qCH ₃	875		
vBBr ₂		865 m 835 sst 805 sst	878 s, br 830
vBCl			808
vBBr	728 m	718 m, br	
γBNX	644	650 Sch 646 m 640 m	670 Sch 670 m 662 m
δN ₂ BX		480 m	475 m

Die IR-Spektren der Borazine **4b–d** zeichnen sich durch je eine starke Bande im Bereich von 1390–1345 cm⁻¹ aus, die der „antisymmetrischen“ BN-Valenzschwingung des Borazin-Rings zuzuordnen ist. Typisch für diese Bande ist eine deutlich erkennbare ¹⁰BN-Schulter bei höherer Wellenzahl. Wenig intensiv ist hingegen die zweite, zweifach entartete vBN-Schwingung bei 1450 cm⁻¹⁶⁾. In Anlehnung an die Beschreibung des Schwingungsspektrums für **4d**⁶⁾ ordnen wir den exocyclischen BN-Schwingungen Banden bei 1025 bis 1080 cm⁻¹ zu. Während die Banden der BN-Ringschwingungen nur geringe Verschiebungen zu kleineren Wellenzahlen im Vergleich mit jenen der Borazine des Typs (HNBX)₃¹⁹⁾ erfahren, zeigen die BN-Schwingungen der X₂BN-Einheit eine drastische langwellige Verschiebung, die sie in den Bereich der BN-Einfachbindungen, z. B. von Amino-Boranen, H₃N · BX₃²⁰⁾, rückt. Da diese Bandenlage⁶⁾ auch in den IR-Spektren von **4a–d** gefunden wird, unterstützt dieser Befund das aus NMR-Daten abgeleitete Bindungsmodell **8**.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*. Frau Dr. H. Prigge sind wir für die Aufnahme von zahlreichen ¹¹B-NMR-Spektren zu Dank verpflichtet, Frau E. Schneider für präparative sowie Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für analytische Arbeiten. Frau D. Ewald nahm die Massenspektren auf.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in sorgfältig ausgeheizten und mit N₂-Schutzgas gespülten Apparaturen durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet. BCl₃ und BBr₃ standen als handelsübliche Produkte zur Verfügung. CH₃BBr₂²⁰⁾ wurde aus Sn(CH₃)₄ und BBr₃ dargestellt. N[Sn(CH₃)₃]₃ (**2**) erhielt man aus (CH₃)₃SnCl und NaNH₂ nach einem modifizierten Verfahren²¹⁾, (Dimethylboryl)bis(trimethylstannyl)amin (**1**) aus **2** und (CH₃)₂BBr⁸⁾. Reaktionsverläufe sowie einzelne Schritte bei der Aufarbeitung wurden ¹¹B-NMR-spektroskopisch verfolgt (Multikernresonanzspektrometer, Bruker WP 200). Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Varian CH-7-Gerät, für IR-Spektren ein Perkin-Elmer 325 IR-Spektrometer (Nujol- bzw. Hostaflon-Suspension).

N,N',N''-Tris(dimethylboryl)-B,B',B''-trimethylborazin (4a): Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 11.4 g (30 mmol) (Dimethylboryl)bis(trimethylstannyl)amin (**1**) in 15 ml CH₂Cl₂ tropfte man unter Rühren 2.85 ml (30 mmol) CH₃BBr₂ in 25 ml CH₂Cl₂. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wurde alles bei 100 Torr flüchtige abkondensiert. Durch fraktionierende Destillation des Rückstands über eine 10-cm-Vigreuxkolonne erhielt man 14.5 g (89%) (CH₃)₃SnBr, Sdp. 40°C/4 Torr, δ¹H = 0.73²⁴⁾, sowie 1.7 g (29%) **4a** bei 70°C/2 Torr. **4a** kristallisierte in der Vorlage aus, Schmp. 51°C. Im Rückstand verblieben 0.73 g einer hochviskosen Flüssigkeit.

C₉H₂₇B₆N₃ (242.2) Ber. C 44.64 H 11.23 B 26.77 N 17.34

Gef. C 44.21 H 11.17 B 26.63 N 17.32

Molmasse 243 (MS, ¹¹B); 259 (kryoskop. in C₆H₆)

Massenspektrum siehe Schema 1; weitere Peaks: B₅N₃(CH₃)₇⁺ 202, 22, <1; B₃N(CH₃)₅⁺ 122, 16, 11; B₃N(CH₃)₄⁺ 107, 9.5, 4.5; B₄N₂(CH₃)₄⁺ 66, 1.8, <1.

¹¹B-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung

δ ¹¹ B	Integralverhältnis	T (°C)
68.7, 37.8	1:1	-60
74.0, 68.5, 64.0, 44.7, 38.3, 34.0	2:1:2:2:1:2	-20
74.5, 64.0, 38.3, 33.0	1:0.2:0.2:1	+20

δ¹¹B-Daten des Rückstands nach Lösen in CH₂Cl₂: 74.0, 32.3 (sehr breit); Verhältnis 1:15.

Die ¹¹B-NMR-Daten bei -60°C entsprechen dem Diborylamin Br(CH₃)B-N[Sn(CH₃)₃]-B(CH₃)₂ (δ¹H 1.0, 0.79, 0.45 (1:2:3); δ¹¹⁹Sn 19). Die bei -20°C zusätzlich auftretenden ¹¹B-NMR-Signale weisen auf das Vorliegen folgender Strukturelemente hin: Me₂BN (74.0), Me₂BNSn (68.5), Me₂BN (64.0), MeB(N₂)₂ (44.7), MeBrBN (38.3) und (B)₂N (34.0), Me = CH₃.

N,N',N''-Tris(brommethylboryl)-B,B',B''-trimethylborazin (4b)

a) Umsetzung von CH₃BBr₂ mit Tris(trimethylstannyl)amin (**2**) im Molverhältnis 2:1: 4.0 ml (13.2 mmol) **2** in 10 ml CH₂Cl₂ versetzte man bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit 2.5 ml (26.4 mmol) CH₃BBr₂ in 10 ml CH₂Cl₂. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei 10-10⁻¹ Torr destillierten aus dem viskosen

Rückstand bei $140^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 1.2 g **4b** (62%) als farblose, äußerst hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, die in der Vorlage kristallisierte, Schmp. 34°C .

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_6\text{Br}_3\text{N}_3$ (436.8) Ber. C 16.50 H 4.15 B 14.85 Br 54.99 N 9.62
 Gef. C 15.61 H 3.86 B 14.2 Br 55.17 N 9.32
 Molmasse 435 (MS, ^{11}B , ^{79}Br); 389 (kryoskop. in C_6H_6)

Weitere Peaks im Massenspektrum: $\text{B}_6\text{N}_3\text{Br}(\text{CH}_3)_6^{2+}$: 138.5, 20, < 1.

b) *Thermische Zersetzung von 5*: 1.0 g **5** wurde 6 h bei 70°C zersetzt, wobei 0.45 g CH_3BBr_2 , verunreinigt mit $\approx 5\%$ $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$, abdestillierten, $\delta^{11}\text{B}$ 61.9; Lit.²²⁾: 62.5. Die fraktionierende Destillation des viskosen Rückstands i. Vak. erbrachte 0.32 g **4b**. Die spektroskopischen Daten waren identisch mit denen einer authentischen Probe: $\delta^{11}\text{B}$ 33.5, 65.0.

Tris(brommethylboryl)amin (5): Zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von 15 ml (150.7 mmol) CH_3BBr_2 in 10 ml CH_2Cl_2 tropften unter Rühren 10 ml (31.6 mmol) **2** in 20 ml CH_2Cl_2 . Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Abziehen alles Flüchtigen bei 100 Torr destillierten bei $50^{\circ}\text{C}/5$ Torr 17 g (73%) $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ ab. Bei $76^{\circ}\text{C}/4$ Torr gingen 2.3 g (22%) **5** als farblose, an Luft rauchende Flüssigkeit über, das laut ^1H -NMR-Spektrum mit $\approx 5\%$ $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}$ verunreinigt war. Aus dem viskosen Rückstand destillierten bei $144^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 2.1 g (48%) **4b**, Schmp. 36°C , dessen spektroskopische Daten mit den oben erhaltenen übereinstimmten (vgl. Tab. 1). Durch Redestillation von **5** bei $40^{\circ}\text{C}/3$ Torr konnte der $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ -Anteil auf ca. 3% gesenkt werden.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_3\text{Br}_3\text{N}$ (331.3) Ber. C 10.88 H 2.74 B 9.79 Br 72.36 N 4.23
 Gef. C 12.76 H 3.25 B 8.62 Br 71.97 N 4.10
 Molmasse 328 (MS, ^{11}B , ^{79}Br)

*B,B',B''-Trichlor-N,N',N''-tris(dichlorboryl)borazin (4c)*²³⁾: Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 128 ml (42.4 mmol) **2** in 150 ml Pentan wurde unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer auf -10°C gekühlten Lösung von 6.95 ml (84.8 mmol) BCl_3 in 100 ml Pentan versetzt, wobei sich ein farbloser Niederschlag von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ($\delta^1\text{H} = 0.65$; Lit.²⁴⁾: 0.61) bildete. Die nach langsamem Erwärmen klare Lösung wurde bei 100 Torr von Pentan und bei 0.1 Torr vom $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ (21.1 g, 84%) befreit. Bei $70^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimierten 2.7 g $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ im Gemisch mit $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ ab und bei $120^{\circ}\text{C}/10^{-1}$ Torr 2.3 g (39%) **4c** in farblosen, äußerst hydrolyseempfindlichen Kristallen vom Schmp. 43°C . Im Rückstand verblieben 2.1 g eines farblosen, bis 400°C nicht schmelzenden Feststoffs, der in siedendem Toluol löslich ist.

$\text{B}_6\text{Cl}_9\text{N}_3$ (425.9) Ber. B 15.23 Cl 74.91 N 9.86 Gef. B 15.07 Cl 74.60 N 9.78
 Molmasse 423 (MS, ^{11}B , ^{35}Cl)

Weitere Peaks im Massenspektrum: $\text{B}_6\text{N}_3\text{Cl}_7^{2+}$ 176.5, 2.5, < 1; $\text{B}_5\text{N}_3\text{Cl}_6^{2+}$ 153.5, < 1, < 1; $\text{B}_5\text{N}_3\text{Cl}_5^{2+}$ 136.0, 22.9, < 1; $\text{B}_5\text{N}_3\text{Cl}_4^{2+}$ 118.5, 3.5, < 1; BCl_2^+ 81, 12.8, < 1.

Rückstand: Gef. B 17.1 Cl 53.2.

$\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Cl_2): 30.5; 47.5; Intensitätsverhältnis 10:1; $\delta^1\text{H} = 0.1$.

B,B',B''-Tribrom-N,N',N''-tris(dibromboryl)borazin (4d): 0.52 g (1.2 mmol) **4c** wurden bei Raumtemp. mit 1.40 g (14.4 mmol) BBr_3 versetzt und anschließend 5 d unter Rückfluß gekocht. Danach destillierte man bei $50-85^{\circ}\text{C}/720$ Torr eine farblose, rauchende Flüssigkeit ab, die ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 42.0$ (ClBBR_2), 44.5 (Cl_2BBr) und 38.9 (BBR_3) (Verhältnis 1:5:0.5) zeigte. Bei der Sublimation des festen Rückstands i. Vak. erhielt man

bei 180°C/10⁻³ Torr 0.76 g (76%) **4d** in farblosen, äußerst hydrolyseempfindlichen Kristallen, die sich am Licht schnell bräunlich verfärbten; Schmp. (unter Zersetzung) 220°C.

B₆Br₉N₃ (826.1) Ber. B 7.85 Br 87.06 N 5.09 Gef. B 8.13 Br 86.83 N 5.01
Molmasse 819 (MS, ¹¹B, ⁷⁹Br)

Weitere Peaks im Massenspektrum: B₆N₃Br₇⁺ 330.5, 12.2, < 1; B₅N₃Br₇⁺ 650, < 1, 1.3; B₅N₃Br₆⁺ 571, < 1, < 1.

- ¹⁾ 154. Mitteil.: H. Nöth und S. Weber, Chem. Ber. **118**, 2144 (1985).
- ²⁾ Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Borverbindungen, Teil 4, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1975.
- ³⁾ G. Elter, O. Glemser und W. Herzog, Chem. Ber. **105**, 115 (1972); G. Elter, H. J. Kùlps und O. Glemser, Angew. Chem. **87**, 741 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 709 (1975).
- ⁴⁾ J. G. Hassnoot und W. L. Groeneveld, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 597 (1976).
- ⁵⁾ R. J. Wagner und J. L. Bradford, Inorg. Chem. **1**, 93, 99 (1962).
- ⁶⁾ K. Dehnicke und V. Fernandez, Chem. Ber. **109**, 488 (1976).
- ⁷⁾ ^{7a)} Th. Gasparis, H. Nöth und W. Storch, Angew. Chem. **91**, 358 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 326 (1979). — ^{7b)} R. Lang, H. Nöth, P. Otto und W. Storch, Chem. Ber. **118**, 86 (1985).
- ⁸⁾ W. Storch und H. Nöth, Angew. Chem. **88**, 231 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 235 (1976); Chem. Ber. **110**, 1636 (1977).
- ⁹⁾ H. Nöth, R. Staudigl und W. Storch, Chem. Ber. **114**, 3024 (1981).
- ¹⁰⁾ P. Paetzold und Th. von Bennigsen-Mackiewicz, Chem. Ber. **114**, 298 (1981).
- ¹¹⁾ Nach K. Barlos, Dissertation, Univ. München 1977, zersetzt sich CH₃N[B(CH₃)Br]₂ bei 60°C in CH₃BBr₂ und (CH₃NBCH₃)₃.
- ¹²⁾ J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 416 (1973).
- ¹³⁾ Das von uns beobachtete ¹¹B-NMR-Spektrum von **4d** entspricht nicht dem in Lit.⁶⁾ beschriebenen ($\delta^{11}\text{B} \approx 0$, breit).
- ¹⁴⁾ H. Prigge, Dissertation, Univ. München 1984.
- ¹⁵⁾ A. W. Laubengayer, K. Walteson, D. R. Bidinosti und R. F. Porter, Inorg. Chem. **3**, 519 (1963).
- ¹⁶⁾ Berechnung mit dem Programm MASFIT von F. Bachmann.
- ¹⁷⁾ Q. N. Porter und J. Baltas, Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, J. Wiley Interscience, London 1971.
- ¹⁸⁾ R. H. Cragg und A. F. Weston, J. Organomet. Chem. **67**, 161 (1974).
- ¹⁹⁾ K. E. Blick, K. Niedenzu, W. Sawodny, M. Takasuka, T. Totani und H. Watanabe, Inorg. Chem. **10**, 1133 (1971).
- ²⁰⁾ P. Paetzold und W. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 79 (1966).
- ²¹⁾ K. Sizio und S. Kozima, J. Organomet. Chem. **29**, 90 (1964).
- ²²⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **12**, 23 (1968).
- ²³⁾ Auch bei der Darstellung von N(BCl₂)₃ können aus den Rückständen 10–15% **4c** isoliert werden (s. Lit.⁸⁾).
- ²⁴⁾ V. S. Petrosyan, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **11**, 115 (1977).
- ²⁵⁾ B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. **109**, 3480 (1976).
- ²⁶⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).
- ²⁷⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 3089 (1974).
- ²⁸⁾ W. Becker, W. Beck, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972).

[250/84]