

2,4,6-Tribrom-1,3,5-tris(dibromoboryl)borazin

Kurt Dehnicke* und Vicente Fernández

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn,
D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

Eingegangen am 13. Juni 1975

Die Titelverbindung **1** entsteht durch Umsetzung von *N*-Chlorvanadinitridtrichlorid, Cl_3VNCl , mit überschüssigem Bortribromid. Die Verbindung wird spektroskopisch charakterisiert.

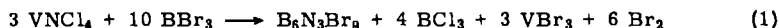
2,4,6-Tribromo-1,3,5-tris(dibromoboryl)borazine

The title compound can be obtained by the reaction of *N*-chlorovanadium nitride trichloride, Cl_3VNCl , with excess boron tribromide. The compound is characterized by its spectra.

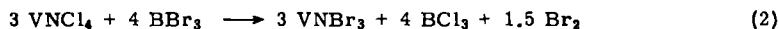
N-Chlorvanadinitridtrichlorid, $\text{Cl}_3\text{V}\equiv\text{N}-\text{Cl}$, enthält nach schwingungsspektroskopischen¹⁾ und röntgenographischen²⁾ Befunden eine gestreckte VNCl -Gruppe mit einer Vanadin-Stickstoff-Dreifachbindung, die nach dem Mikrowellenspektrum³⁾ auch in der Gasphase erhalten bleibt. Die Ungewöhnlichkeit einer solchen Gruppierung läßt eine außergewöhnliche Reaktionsfähigkeit erwarten, die durch die in dem Molekül enthaltenen zwei verschiedenen polarisierten Chlor-Spezies besonderen Reiz erhält. Da Cl_3VNCl nunmehr auch präparativ in einfacher Weise zugänglich ist⁴⁾, können seine Reaktionen eingehender untersucht werden. Über die Umsetzung mit Bortribromid wird im folgenden berichtet.

1. Darstellung von $\text{B}_6\text{N}_3\text{Br}_9$

Läßt man überschüssiges Bortribromid unter Rückflußbedingung (etwa 91°C) mehrere Stunden auf *N*-Chlorvanadinitridtrichlorid einwirken, dann vollziehen sich im wesentlichen die beiden folgenden Reaktionen:



1



Durch Anwendung eines hinreichend großen Überschusses an Bortribromid wird die Umsetzung gemäß Gleichung (1) begünstigt. Nach Abtrennung aller im Vakuum flüchtigen Anteile läßt sich $\text{B}_6\text{N}_3\text{Br}_9$ **1** durch Sublimation (10^{-4} Torr, 100°C) in Form

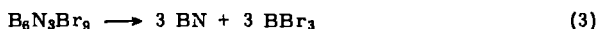
¹⁾ J. Strähle und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **338**, 287 (1965).

²⁾ J. Strähle und H. Bärnighausen, Z. Anorg. Allg. Chem. **357**, 325 (1968).

³⁾ H. Oberhammer und J. Strähle, Z. Naturforsch., Teil A **30**, 296 (1975).

⁴⁾ V. Fernández und K. Dehnicke, Naturwissenschaften **62**, 181 (1975).

weißer, sehr hygroskopischer Kristalle isolieren. Die Vakuumsublimation läßt sich nicht gänzlich ohne Zersetzung durchführen; bei der Thermolyse hinterbleibt Bornitrid, während Bortribromid abgespalten wird, so daß sich die thermische Zersetzung gemäß Gleichung (3) formulieren läßt:



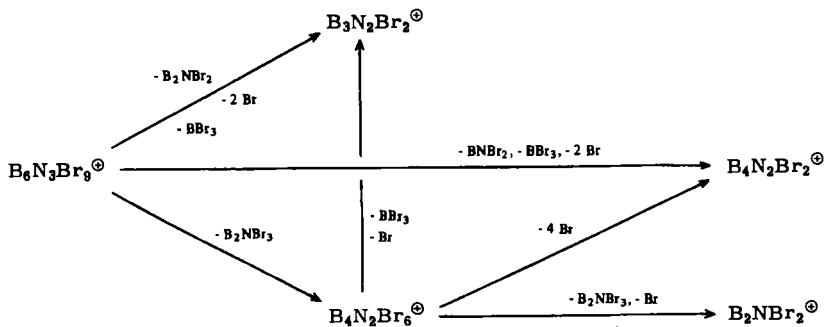
1

Aus diesem Grund konnte für 1 auch kein kongruenter Schmelzpunkt ermittelt werden.

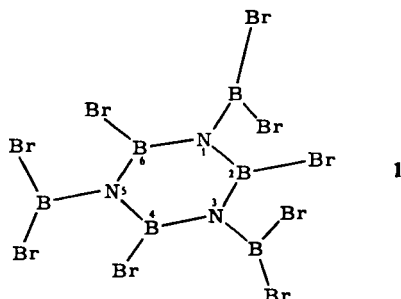
1 ist in Benzol und Toluol nur wenig löslich, besser löst es sich in Methylenchlorid. Die Lösungen sind nicht unbegrenzt haltbar; bereits nach 2 Tagen beobachtet man eine Trübung, die wir auf eine schrittweise Abspaltung von Bortribromid und eine dadurch bedingte Ausscheidung polymerer Produkte nach dem Bruttoschema von Gleichung (3) zurückführen.

2. Spektroskopische Untersuchungen

Im Massenspektrum lassen sich neben dem Molekülpeak $\text{B}_6\text{N}_3\text{Br}_9^\oplus$ als wichtigste Fragmentierungsprodukte $\text{B}_4\text{N}_2\text{Br}_6^\oplus$, $\text{B}_2\text{NBr}_3^\oplus$, BBR_3^\oplus , $\text{B}_4\text{N}_2\text{Br}_2^\oplus$, $\text{B}_3\text{N}_2\text{Br}_2^\oplus$, $\text{B}_2\text{NBr}_2^\oplus$, BNBr_2^\oplus sowie Br^\oplus identifizieren, jeweils als Multipletts, die durch die verschiedenen Isotope ^{10}B , ^{11}B und ^{79}Br , ^{81}Br hervorgerufen werden. Hieraus resultiert im wesentlichen die Abbaufolge des Schemas:



Die Ergebnisse des Massenspektrums stehen für 1, ebenso wie die Befunde des Schwingungsspektrums (s. u.), im Einklang mit der Struktur eines Borazinderivats:



Die relativ großen Intensitäten des Peaks BBr_3^\oplus und diejenigen der Ringfragmente, insbesondere von $\text{B}_3\text{N}_2\text{Br}_2^\oplus$, stehen im Einklang mit einer Bindungsvorstellung von 1, wonach die B–N-Bindungen der terminalen BBr_2 -Gruppen nur σ -Bindungen sind; die Br-Atome dieser Gruppen sollten daher senkrecht zur B_3N_3 -Ringebeane angeordnet sein. Dies führt für das unbesetzte p_z -Orbital des terminalen Boratoms zu einer Lage parallel zur Ringebeane, so daß keine (p_x - p_x)-Überlappung mit dem besetzten p_z -Orbital des benachbarten Ringstickstoffs möglich ist.

Tab. 1. Schwingungsspektrum von 1 (Symmetrie D_{3h})

IR		Raman		Zuordnung
cm^{-1}	Int. *)	cm^{-1}	Int.	(Rasse)
1450	s, br.	1450	ss	$\nu_{as}\text{BN-Ring}$ (E')
1348	st	1345	s	$\nu_{as}\text{BN-Ring}$ (E')
		1245	s	$\nu_s\text{N-B}$ (A_1')
1040	sst	1050	m	$\nu_{as}\text{N-B}$ (E')
920	ss			
880	m			$\nu\text{B-Br}$ (E')
850	st	860	ss	$\nu_{as}\text{BBr}_2$
820	st	810	m, br.	$\nu_s\text{BBr}_2$
750	s, br.			$\gamma\text{N-B}$ (A_2'')
		720	m, br.	$\nu_s\text{BN-Ring}$ (A_1')
640	ss			$\gamma\text{B-Br}$ (A_2'')
		570	ss	$\nu\text{B-Br}$ (A_1')
		550	ss	$\gamma\text{N-B}$ (E'')
485	ss, Sch	478	sst	$\delta_s\text{BN-Ring}$ (A_1')
470	s			
430	ss	420	ss	$\delta\text{N-B}$ (E')
		262	m	$\gamma\text{BN-Ring}$ (E'')
		224	st	$\delta\text{B-Br}$ (E')
		211	sst	δBBr_2
		145	ss	
		128	m	} $\omega, \gamma, \tau\text{-BBr}_2$
		98	ss	

*) sst = sehr stark; st = stark; m = mittel; ss = sehr schwach; s = schwach; Sch = Schulter; br. = breit.

Im Schwingungsspektrum sind für das 18-atomige Molekül 1 insgesamt 48 Grundschwingungen zu erwarten. Nach allen spektroskopischen Erfahrungen kann man jedoch davon ausgehen, daß für die drei terminalen BBr_2 -Gruppen keine Schwingungskopplung besteht, so daß das Erwartungsspektrum von 1 aus den Molekülfragmenten $(\text{BrBNB})_3$ und den Schwingungen nur einer der BBr_2 -Ligandengruppen besteht, denen die lokale Symmetrie C_{2v} zukommt. Dafür kennzeichnend sind die miteinander im IR- und Raman-Effekt koinzidierenden BBr_2 -Valenzschwingungen bei 855 und 815 cm^{-1} (Mittelwerte von IR und Raman). Unter dieser Voraussetzung erniedrigt sich die Anzahl der Grundschwingungen auf die Summe von 30 [für $(\text{BrBNB})_3$] + 6 [für $-\text{BBr}_2$]. Von den 6 Schwin-

gungen der $-BBr_2$ -Gruppe sind 2 Valenzschwingungen und 4 Deformationen, jeweils eine vom δ -, ω -, τ - und ρ -Typ. Da von den 30 Schwingungen des $(BrBNB)_3$ -Gerüsts bei Vorliegen der Punktgruppe D_{3h} 10 Schwingungen zweifach entartet sowie 3 Schwingungen der Rasse A_2' weder im IR- noch im Raman-Spektrum erlaubt sind, lassen sich somit insgesamt $17 + 6 = 23$ Schwingungen erwarten. Tab. 1 zeigt, daß diese Erwartung mit der Anzahl der beobachteten Bandenmaxima hinreichend übereinstimmt. Man entnimmt der Tab. 1 auch, daß das für die Punktgruppe D_{3h} für 1 zu fordernde teilweise Alternativgebot erfüllt ist, wonach die Schwingungen der Rassen A_1' (4) und E'' (3) nur im Raman-Effekt, die der Rasse A_2'' (3) nur im IR-Spektrum und die der Rasse E' (7) in beiden spektroskopischen Effekten beobachtbar sind. Damit ist die Zuordnung der Banden zu den einzelnen Schwingungsrassen unproblematisch (vgl. Tab. 1).

Für die in Tab. 1 im einzelnen vorgeschlagenen Zuordnungen verwendeten wir als spektroskopisches Vergleichsmaterial die von Gayoso⁵⁾ sorgfältig getroffenen Zuordnungen verschieden substituierter Borazine sowie die umfangreichen Informationen von Blick et al.⁶⁾, deren Zuordnungen Normalkoordinatenanalysen zugrundeliegen.

Danach können als charakteristisch für Borazinderivate die beiden zweifach entarteten BN-Ringvalenzschwingungen bei 1450 und 1345 cm^{-1} angesehen werden, die in ihrer Lage nur wenig von Substituenteneinflüssen abhängen. Für die Festlegung der N-B-Valenzschwingungen des terminalen Typs mit Gleichtaktcharakter (A_1') bei 1245 cm^{-1} bzw. Gegentaktcharakter (E') bei 1045 cm^{-1} spricht einerseits die Erfahrung, daß in diesem Bereich keine Ringschwingungen des Borazingerüsts auftreten, andererseits der Vergleich mit der Lage der N-C-Valenzschwingungen mit σ -Bindungscharakter. So wird z. B. für *B*-Tribrom-*N*-trimethylborazin die N-C-Valenzschwingung der Rasse E' bei 1076 cm^{-1} zugeordnet; sie ist zudem von den Substituenten an den Boratomen der Borazingerüste weitgehend unabhängig⁵⁾. Die B-N-Valenzschwingungen der terminalen BBr_2 -Gruppen liegen damit in einem Bereich, in dem BN-Einfachbindungen zu erwarten sind. Zudem müßte eine π -Bindungsbeteiligung an dem besetzten p_z -Orbital des Borazinstickstoffs, die Koplanarität der BBr_2 -Gruppen mit dem B_3N_3 -Ring bedeuten würde, zu einer langwelligen Verschiebung der Ringschwingungen führen, was nicht beobachtet wird.

Im ¹¹B-Kernresonanzspektrum beobachtet man nur ein sehr breites, unaufgelöstes Absorptionssignal bei etwa 0 ppm, bezogen auf Bortrifluorid-ätherat. Die Lage dieses Signals ist somit als Mittel der beiden verschiedenen Boratomspezies des Borazingerüsts und der terminalen Boratome zu verstehen. Die ¹¹B-Kernresonanzsignale von Borazinen liegen im allgemeinen im Bereich von etwa -30 ppm, während die Werte für Bortrihalogenide etwas stärker schwanken, z. B. Bortrifluorid -9.4 ppm, Bortrijodid $+7.8$ ppm; die Werte scheinen zudem deutlich lösungsmittelabhängig zu sein⁷⁾.

⁵⁾ M. Gayoso, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1963.

⁶⁾ K. E. Blick, K. Niedenzu, W. Sawodny, M. Takasuka, T. Totani und H. Watanabe, Inorg. Chem. **10**, 1133 (1971).

⁷⁾ W. G. Henderson und E. F. Mooney in Annual Review of NMR Spectroscopy (Ed. F. F. Mooney), Bd. 2, S. 219, Academic Press, London und New York 1969.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter sorgfältig von Feuchtigkeit befreitem Stickstoff ausgeführt; die verwendeten Glasgeräte und Küvetten wurden entsprechend behandelt. Für das IR-Spektrum stand das Perkin-Elmer-Gerät Typ 225 (gemessener Wellenzahlenbereich $4000-200\text{ cm}^{-1}$) zur Verfügung; es kamen CsJ-Fenster sowie Nujol- bzw. Hostaflonöl-Verreibungen zur Anwendung. Das Raman-Spektrum wurde mit Hilfe des Gerätes Cary 83 ausgeführt, Laser-Anregung 5145 Å . Massenspektren: CH-4-Gerät der Atlas-Werke, 70 eV . ^{11}B -Kernresonanzspektrum: HA-100-Gerät von Varian, Lösungsmittel CH_2Cl_2 , externer Standard BF_3 -Diäthylätherat.

2,4,6-Tribrom-1,3,5-tris(dibromboryl)borazin (1): Auf 2.0 g (1 mmol) $\text{VNCl}_4^{4)}$ werden unter Kühlung (0°C) 10.0 g (4 mmol) BBr_3 aufdestilliert und durch langsames Anwärmen zur Lösung gebracht. Anschließend läßt man die Lösung etwa 5 h unter Rückfluß sieden ($\approx 91^\circ\text{C}$). Das gemäß Gleichung (1) entstehende Br_2 entfernt man mittels eines langsamen N_2 -Gasstromes, den man durch die Lösung leitet. Man erkennt so das Ende der Umsetzung. Anschließend entfernt man unumgesetztes BBr_3 i. Vak. und sublimiert **1** unter Verwendung eines mit CO_2 gefüllten Kühlfingers bei $100-110^\circ\text{C}/10^{-4}\text{ Torr}$. Ausb. 0.91 g (0.11 mmol).

$\text{B}_6\text{Br}_9\text{N}_3$ (826.0) Ber. B 7.38 Br 87.46 N 5.16 Gef. B 7.32 Br 86.90 N 5.68

[257/75]