

Ein heptacyclisches Oxaborazinyl-Derivat mit Pseudokäfigstruktur

Anton Meller* und Hans-Jürgen Füllgrabe

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

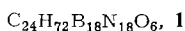
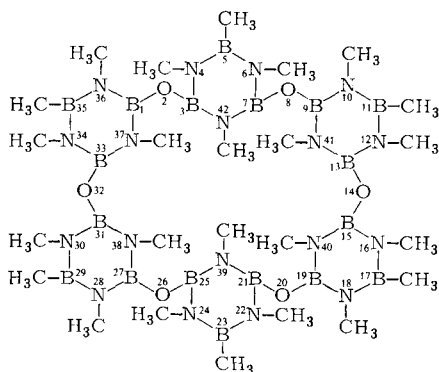
Eingegangen am 8. August 1977

A Heptacyclic Oxaborazinyl Derivative with a Pseudocage Structure

The reaction of the difunctional 2,4-dichloro-1,3,5,6-tetramethylborazine with *N,N*-dimethylformamide and dimethylamine leads to a macrocyclic polyborazine with six borazine rings linked by O-bridges (I).

Als Makrocyclus, gebildet aus verknüpften difunktionellen Borazinen, ist bisher nur ein Derivat des Cyclododecaborazans¹⁾ beschrieben worden. Die Verknüpfung erfolgt dort über NH-Brücken. Deshalb liegt es nahe, die Darstellung eines analogen Systems mit Verknüpfung über O-Atome zu versuchen. Dabei zeigt es sich, daß hierbei ein noch größeres makrocyclisches System entsteht.

Durch Umsetzung von 2,4-Dichlor-1,3,5,6-tetramethylborazin mit *N,N*-Dimethylformamid und Dimethylamin analog der Vorschrift von *Toeniskoetter* und *Killip*²⁾, die auf diese Weise O-verbrückte lineare Polyborazine erhielten, konnten wir nun erstmals ein Ringsystem **I** darstellen, in dem sechs Borazininge in 2,4-Position durch O-Brücken miteinander zu einem 36gliedrigen Ring verbunden sind.



¹⁾ A. Meller und H. J. Füllgrabe, *Angew. Chem.* **87**, 382 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 359 (1975).

²⁾ R. H. Toeniskoetter und K. A. Killip, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 690 (1964).

Das nur in 4% Ausbeute entstandene Produkt, eine farblose kristalline Verbindung vom Schmp. (Erw.) 350°C, die bei 350°C/10⁻² Torr in merkbaren Mengen sublimiert, hat aufgrund des Massenspektrums (300°C, 70 eV) die relative Molmasse 903.

m/e-Werte (intensivste Spitzen der einzelnen Isotopenmuster): M = 903 (100%); M - CH₃ = 888 (34%); M - 2CH₃ = 873 (10%); M - 3CH₃ = 858 (3%); M - 4CH₃ = 843 (1%); doppelt geladene Ionen: 451.5 (18%); 444 (2%); 436.5 (1.8%); 429 (1.6%); 421.5 (1.5%).

Weiterhin sind geringe Anteile offenkettiger sauerstoffverknüpfter Polyborazine zu erkennen: 917 = [B₃N₃(CH₃)₅-O-][-B₃N₃(CH₃)₄-O-]₄[-B₃N₃(CH₃)₅]; 917 - 150 = 767; 767 - CH₃ = 752; 767 - 2CH₃ = 737. Die Masse 150 entspricht der Borazinyloxy-Einheit -B₃N₃-(CH₃)₄-O-. Oberhalb von *m/e* = 80 treten keine Bruchstücke des B-N-Gerüsts in auswertbaren Intensitäten auf, die Fragmentierung beschränkt sich in diesem Bereich auf die Abspaltung von Methylgruppen. Die Analysen, die Intensitätsverteilung der Peakgruppen und ein Hochauflösungsmassenspektrum (Varian MAT 731) des intensivsten Signals von M⁺ stehen in Übereinstimmung mit der Summenformel C₂₄H₇₂B₁₈N₁₈O₆.

Im ¹H-NMR-Spektrum (5proz. Lösung in C₆H₆, TMS intern) beobachtet man 3 Singuletts (rel. Intensität, Zuordnung) bei δ = 2.85 (2, NCH₃), 2.61 (1, NCH₃), 0.51 (1, BCH₃). Diese Befunde passen auf das Ringsystem I.

Im Schwingungsspektrum lassen sich manche Banden anhand der Spektren von Methylborazinen zuordnen³⁾. Durch die Erniedrigung der lokalen Symmetrie ist das Spektrum aber viel bandenreicher als jenes symmetrischer Borazinderivate (D_{3h}). Als Banden im IR-Spektrum findet man: 2985 Sch + 2955 st + 2920 st + 2850 m (νCH), 1465 Sch + 1445 sst (δCH₃), 1400 Sch + 1375 sst (ν(BN)), 1315 Sch (δ_s(B-CH₃)), 1275 Sch + 1260 st (ν(BN)), 1238 s, 1208 m, 1175 st, 1110 st (ρ(N-CH₃)), 1050 m (ν(NC)), 1020 s, 950 m, 880 m (ρ(B-CH₃)), 815 s, 710 st + 695 st (γ(BNO)).

Betrachtungen am Molekülmodell zeigen, daß das Ringsystem von I auf jeden Fall in gefalteter Form vorliegen muß. Die sterisch günstigste Anordnung mit der geringsten Behinderung der Methylgruppen untereinander ist eine kronenartige Konfiguration mit 3zähliger Symmetrieachse.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr. *Remberg*, Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, für die Aufnahme eines Hochauflösungsmassenspektrums.

Experimenteller Teil

Für die Reproduzierbarkeit der Darstellung solcher makrocyclischer Systeme ist die Reinheit der verwendeten difunktionellen Borazine ausschlaggebend. Die Reindarstellung des für diese Reaktion benötigten 2,4-Dichlor-1,3,5,6-tetramethylborazins erfolgte nach *Toeniskoetter* und *Hall*⁴⁾ über die Reaktion von 2,4-Bis(diethylamino)-1,3,5,6-tetramethylborazin mit PCl₃. Das Produkt enthielt laut NMR-Spektrum noch etwa 5% 2-Chlor-1,3,4,5,6-pentamethylborazin. Diese Verunreinigung führt schließlich zu den offenkettigen O-verknüpften Polyborazinen.

4,5,6,10,11,12,16,17,18,22,23,24,28,29,30,34,35,36,37,38,39,40,41,42-Tetracosamethyl-2,8,14,20,26,32-hexaoxa-4,6,10,12,16,18,22,24,28,30,34,36,37,38,39,40,41,42-octadecaaza-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25,27,29,31,33,35-octadecaborahaptacyclo[31.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}.1^{21,25}.1^{27,31}]dotetracontan (I): 6.5 g (0.032 mol) 2,4-Dichlor-1,3,5,6-tetramethylborazin wurden mit 20 g (0.27 mol, Überschuß) *N,N*-Dimethylformamid (durch azeotrope Destillation mit Wasser und Benzol getrocknet) und 6.6 g (0.15 mol, Überschuß) Dimethylamin versetzt und 2 h bei 25°C (Rückflußkühler -30°C) gerührt, die flüchtigen Bestandteile i. Vak. bei Raumtemp. abdestilliert, der Rückstand in 30 ml

³⁾ A. Meller und M. Wechsberg, *Monatsh. Chem.* **98**, 513 (1967).

⁴⁾ R. H. Toeniskoetter und F. R. Hall, *Inorg. Chem.* **2**, 29 (1963).

Benzol aufgenommen, abfiltriert, mehrmals mit Benzol gewaschen und das Benzol i. Vak. entfernt. Aus dem erhaltenen farblosen Rückstand wurde durch 2-tägiges Erhitzen im Luftbad auf $350^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 1.0 g Rohprodukt als Sublimat erhalten. Bei mehrfacher erneuter Sublimation wurde durch die größere thermische Stabilität der ringförmigen Verbindung der Anteil an offenkettigen Polymeren ähnlicher Molmasse, erkennbar im Massenspektrum und an verbreiterten Signalen bei geringfügig höherem Feld im NMR-Spektrum, jeweils geringer. Schließlich wurde so **1** in praktisch reiner Form erhalten. Ausb. 190 mg (4%), Schmp. (Erw.) 350°C .

$\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{B}_{18}\text{N}_{18}\text{O}_6$ (903.7) Ber. C 31.90 H 8.03 N 27.90 Gef. C 30.46 H 8.19 N 25.94

Die Substanz ist sehr schwer verbrennbar, Reste von C und N verbleiben im Rückstand als Borcarbid bzw. Bornitrid.

[275/77]