

Makrocyclische und lineare Borazin-Aromaten-Verbindungen

Anton Meller*, Hans-Jürgen Füllgrabe und Carl Dietrich Habben

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

Eingegangen am 30. Juni 1978

Oligomere, makrocyclische Kondensate, die alternierend aus 2,4-difunktionellen Borazinen und aromatischen 1,3-Dihydroxy-, 1,3-Diamino- oder 1-Amino-3-hydroxy-Verbindungen gebildet werden (1–4), sind weniger stabil als entsprechende Systeme, die nur aus O- oder NH-verbrückten Borazinen bestehen. Außer diesen Verbindungen, die ebenso wie die cyclischen Oligoborazine Pseudokäfigstruktur besitzen, wurden mehrere nicht cyclische oligomere Kondensate aus mono- oder difunktionellen Borazinen und di- bzw. monofunktionellen Phenolen, Thiophenolen bzw. aromatischen Aminen dargestellt (5–13). Die Verbindungen sind analytisch und durch ihre Massen- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert.

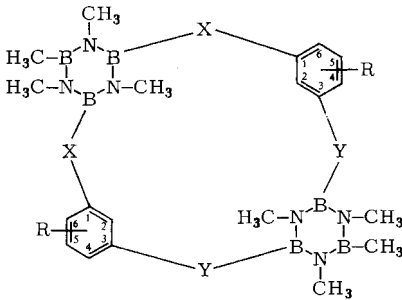
Macrocyclic and Linear Borazine-Arene Compounds

Macrocyclic oligomeric condensates formed by an alternate sequence of 2,4-difunctional borazines and aromatic 1,3-dihydroxy, 1,3-diamino, or 1-amino-3-hydroxy compounds (1–4) are less stable than corresponding systems formed by O- or NH-linked borazines only. Besides of these compounds which have a pseudocage structure like the cyclic oligoborazines, several non-cyclic oligomeric condensates have been prepared which exist of mono- or difunctional borazines and di- or monofunctional phenols, thiophenols, or aromatic amines (5–13). The substances are characterized by analyses, mass and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy.

Als Makrocyclen, gebildet aus verknüpften difunktionellen Borazinen, sind bisher drei Derivate des Cyclododecaborazans^{1,2)}, bei denen die Verknüpfung der Borazintringe über NH-Brücken erfolgt, und ein heptacyclisches Oxaborazinyl-Derivat³⁾, d. h. sechs über O-Brücken miteinander zu einem Makrocyclus verbundene Borazintringe, beschrieben worden. Eine hexacyclische Verbindung aus fünf NH-verbrückten Borazintringen wurde massenspektrometrisch nachgewiesen²⁾. Anhand von Molekülmodellen können diese Verbindungen nur als Pseudokäfigstrukturen vorliegen.

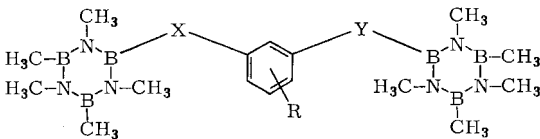
Es ist von Interesse zu untersuchen, welche Eigenschaften Makrocyclen besitzen, die durch Umsetzungen von *m*-difunktionellen Borazinen mit *m*-difunktionellen Aromaten zugänglich sein sollten. Kondensationsreaktionen eines 2,4-difunktionellen Borazins, nämlich des 2,4-Dichlor-1,3,5-tris(2,6-dimethylphenyl)borazins⁴⁾ bzw. von 2,4-Bis(diethylamino)-1,3,5-tris(2,6-dimethylphenyl)borazin⁵⁾ mit 1,3-Diaminobenzol sind bereits bekannt. Die Produkte (die allerdings nur schwach charakterisiert sind) werden als lineare oligomere Kondensate beschrieben. Der Raumbedarf der an den Borazin-N-Atomen gebundenen Gruppierung läßt cyclische Strukturen dieser Oligomeren auch kaum zu. Deshalb haben wir, wie bei unseren früheren Arbeiten^{1–3)}, wieder das 2,4-Dichlor-1,3,5,6-tetramethylborazin als Reaktionspartner für 1,3-difunktionelle aromatische Amine bzw. Phenole gewählt.

Tatsächlich konnten so die symmetrischen pentacyclischen Borazin-Aromaten-Verbindungen 1–3 und das unsymmetrisch mit O- und NH-verbrückte Derivat 4 dargestellt werden. Hingegen wurden mit den Systemen A–E keine sublimierbaren Makrocyclen erhalten.



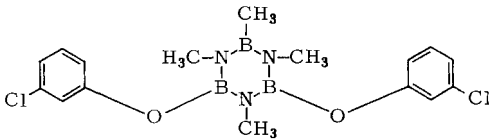
1-4 und A-E

	X	Y	R
1	O	O	
2	O	O	5-CH ₃
3	O	O	4,5-Benzo-Anelland
4	O	NH	
A	O	O	2-CH ₃
B	NH	NH	
C	S	NH	
D	S	S	
E	CH ₂	CH ₂	

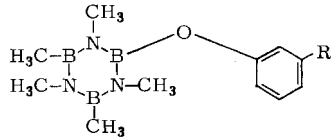


5-10

	X	Y	R
5	O	O	
6	O	O	2-CH ₃
7	O	O	5-CH ₃
8	S	S	
9	S	NH	
10	O	NH	



11



12: R = Cl

13: R = NH₂

Bemerkenswert sind die massenspektrometrischen Unterschiede zwischen reinen Borazin-Makrocyclen und diesen neu dargestellten Borazin-Aromaten-Makrocyclen: Letztere zeigen im Massenspektrum eine geringere Stabilität als erstere. Bei reinen Borazin-Makrocyclen beschränkt sich die Fragmentierung auf die successive Abspaltung von Methyl- bzw. Alkylgruppen und das Auftreten der entsprechend doppelt geladenen Ionen. Bei den Borazin-Aromaten-Makrocyclen hingegen wird der Makrocyclus gespalten, und es treten jeweils die Bruchstücke $[M - \text{Aromat}]^+$ und neben M^{2+} auch $M/2$ auf, was durch die darauf folgende Fragmentierung $[M/2 - \text{CH}_3]^+$ belegt werden kann. Bei den Ionen $[M - x\text{CH}_3]^+$ ist zu bemerken, daß nach der zuerst erfolgenden Abspaltung von CH_3 in der zweiten Stufe CH_4 eliminiert wird. Eine Eliminierung von CH_4 ist in der organischen Chemie ganz ungewöhnlich, bei Borazinderivaten aber von uns schon früher beobachtet worden. Diese Fragmentierung wurde durch den entsprechenden metastabilen Übergang bestätigt⁶⁾.

Tab. 1. Massenspektren der makrocyclischen Verbindungen 1–4 (70 eV), m/e -Werte (intensivste Spitzen der einzelnen Isotopenmuster), in Klammern rel. Int. in % des Basispeaks (jeweils M^+)

Verb.	$[M]^+$	$[M - xCH_2]^+$	$[M - \text{Aromat}]^+$	$[M - \text{Ar} - xCH_2]^+$	X^{++} bzw. Fragment von $M/2$
1	485	470 (14.8)	407 (6.5) $[M - C_6H_6]$	392 (3.5)	242.5 (14.0)
		454 (3.5)		330 (3.2)	235 (1.6)
		439 (2.2)		312 (4.3)	227 (5.6)
				267 (2.2)	210 (11.8)
				255 (4.8)	199 (3.8)
				193 (5.9)	
				185 (4.0)	
				168 (12.9)	
2	513	498 (10.0)	421 (3)	405 (2)	256.5 (12)
		482 (3)	329 (4) $[M - 2 C_6H_5CH_3]^+$	267 (4)	249 (1)
		467 (1)			242 (4)
3	585	570 (5)	457 (3) $[M - C_{10}H_8]^+$	442 (3)	292.5 (23)
		554 (3)			285 (1)
					277 (8)
					269.5 (1)
				262 (4) usw.	
4	483	468 (6)	327 (2) $[M - 2 C_6H_6]^+$		242 (7)
		451 (6)			234 (1)
					225 (4)

Vergleicht man die erfolglosen Versuche A–C, so scheint es nicht, als ob dieses Verhalten nur durch die an Molekülmodellen leicht zu ersehende geringere Starrheit der Borazin-Aromaten-Makrocyclen gegenüber den nur aus 1,3,5,6-Tetramethylborazin-2,4-ylen-Resten bestehenden Systemen bedingt ist. So ist es uns nicht gelungen, einen Borazin-Aromaten-Makrocyclen darzustellen, der an den aromatischen Resten in 2-Position eine Methylgruppe trägt.

Um vorab die Brauchbarkeit der aromatischen Reagenzien und der Reaktionsbedingungen zu überprüfen und um des weiteren vergleichbare spektroskopische Daten zu erhalten, wurden die verschiedenen Aromaten jeweils mit 2-Chlor-1,3,4,5,6-pentamethylborazin umgesetzt und die entsprechenden dreikernigen (5–11) und zweikernigen (12, 13) Borazin-Aromaten-Verbindungen dargestellt. Mit den Verbindungen 8 und 9 konnten hierbei die ersten (Arylthio)borazine erhalten werden.

Die chemischen Verschiebungen für die B-ständigen und die „inneren“ und „äußeren“ N-ständigen Methylgruppen der Borazininge zeigen keine Besonderheiten gegenüber den entsprechenden nur aus verbrückten Borazinen aufgebauten Makrocyclen^{1–3}). In der unsymmetrisch mit zwei O- und zwei NH-Gruppen verbrückten Verbindung 4 sind die Signale der B-ständigen und der „inneren“ N-ständigen CH_3 -Gruppe deutlicher aufgespalten als die Resonanzen der „äußeren“ N-Methylgruppen, was ebenfalls den chemischen Verschiebungen in den NH- bzw. O-verbrückten Borazin-Makrocyclen entspricht. Da jedoch in Verbindung 4 die Bandenaufspaltung nicht völlig symmetrisch erfolgt, ist trotz der Synthesemethode, die nur das angegebene Isomere liefern sollte, die Bildung

eines Nebenproduktes in geringen Anteilen wahrscheinlich. Infolge des sauberen Massenspektrums kann es sich dabei nur um das zu 4 isomere Ringsystem handeln, in welchem die NH- und O-Brücken alternierend angeordnet sind.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der makrocyclischen Verbindungen 1–4 (5proz. Lösung in 90% CCl_4 und 10% CH_2Cl_2 , TMS intern), δ -Werte, in Klammern rel. Int.

Verb	B–CH ₃	N–CH ₃	N–CH ₃	Ar–CH ₃	N–H	Ar–H
1	0.50 (3)	2.22 (3)	2.85 (6)			5.80 (1) 6.50 (2) 7.06 (1)
2	0.53 (3)	2.29 (3)	2.88 (6)	2.29 (3)		5.67 (1) 6.42 (2)
3	0.58 (3)	2.18 (3)	2.98 (6)			6.08 bis 8.02 (6)
4	0.48 } (3) 0.55 }	2.46 } (3) 2.52 }	2.87 } (6) 2.85 }		4.30 (2)	5.92 bis 7.07 (4)

Die IR-Spektren der Makrocyclen sind durch die Erniedrigung der lokalen Symmetrie viel bandenreicher als jene symmetrischer Borazinderivate (D_{3h})⁷⁾. Als weitere Schwierigkeit kommt die Überlagerung der mit $\delta_s\text{CH}_3$ verkoppelten B–N-Ringschwingungen mit den Aromaten-Ringschwingungen hinzu, so daß die IR-Spektren für eine sinnvolle Diskussion keine Anhaltspunkte bieten.

Tab. 3. Massenspektrometrische Fragmentierung (70 eV) der linearen Borazin-Aromaten-Verbindungen 5–8 und 10–13

Verb.	m/e M ⁺	rel. Int. (%)	Basispeak	andere charakteristische Fragmente	rel. Int. (%)
5	407	100	M ⁺	$[\text{M} - \text{CH}_3]^+$	16
6	421	100	M ⁺	$[\text{M} - (\text{CH}_3)_2\text{OB}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3]^+$ $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$	26 35
7	421	100	M ⁺	$[\text{M} - (\text{CH}_3)_2\text{OB}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3]^+$ $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$	78 28
8	439	46	315	Im MS verunreinigt mit M ⁺ = 315, Hydrolyseprodukt = Decamethylidi-(borazinyloxyd	
10	341	100	M ⁺	$[\text{M} - (\text{CH}_3)_2\text{OB}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3]^+$ $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$	14 6
11	388	67	$[\text{M} - \text{Cl}]^+$	$[\text{M} - \text{CH}_3]^+$	8
12	277	76	$[\text{M} - \text{Cl}]^+$	$[\text{M} - (\text{CH}_3)_2\text{OB}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_3]^+$ $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$	18 14
13	258	100	M ⁺	$[\text{M} - \text{CH}_3]^+$	32

Bemerkenswert ist, daß bei jenen Verbindungen, die an den Benzolringen keine funktionellen Substituenten tragen, das Isotopenmuster des Molekülpeaks jeweils die Basisspitze des Spektrums enthält, außer bei Verbindung 8, wo die Verbrückung über –S– erfolgt, was indiziert, daß ent-

sprechende S-verbrückte Derivate wohl nicht nur im geladenen Zustand infolge der relativ schwachen B–S-Bindung weit weniger stabil sind als O- oder NH-verbrückte Species. Das starke Auftreten von offenbar trotz großer Vorsicht partiell hydrolysierten Fragmenten im Massenspektrum (wie bei **8**) haben wir auch schon bei anderen mit S-Gruppen substituierten unsymmetrischen Borazinderivaten beobachtet⁸⁾. Infolge der großen Stabilität der Bis(borazinyloxyde und ihrer wesentlich größeren Flüchtigkeit sagt die Intensität des Isotopenmusters um $m/e = 315$ (Basispeak) nichts über die relative Konzentration des Hydrolyseproduktes aus, dessen Anteil offensichtlich weder bei den Analysen noch in den NMR-Spektren merkbar wird.

Tab. 4. ¹H-NMR-Spektren der linearen Verbindungen **5**–**13** (5proz. Lösung in 90% CCl₄ und 10% CH₂Cl₂, TMS intern), δ -Werte, in Klammern rel. Intensität

Verb.	B–CH ₃	N–CH ₃	N–CH ₃	Ar–CH ₃	NH ₂	Ar–H
5	0.46 (12)	2.70 (12)	2.88 (6)			6.25 (3) 6.90 (1)
6	0.48 (4)	2.72 (4)	2.92 (2)	2.18 (1)		6.12 bis 6.25 (1)
7	0.47 (4)	2.72 (4)	2.92 (2)	2.23 (1)		6.10 (1)
8	0.50 (12)	2.91 (12)	2.95 (6)			7.04 (3) 7.18 (1)
9	0.45 (6) 0.49 (6)	2.73 (6) 2.78 (6)	2.87 (3) 2.90 (3)		4.33 (1)	6.58 bis 7.00 (4)
10	0.45 (6) 0.47 (6)	2.73 (6) 2.77 (6)	2.90 (3) 2.93 (3)			6.13 bis 7.00 (4)
11	0.52 (3)	2.50 (3)	2.78 (6)			6.57 bis 7.18 (8)
12	0.48 (6)	2.73 (6)	2.92 (3)			6.57 bis 7.13 (4)
13	0.47 (6)	2.73 (6)	2.92 (3)		3.50 (2)	6.05 bis 6.92 (4)

Auch hier sind in den unsymmetrischen Derivaten **9** und **10** die B–CH₃- und N–CH₃-Resonanzen aufgespalten. Die ebenfalls registrierten IR-Spektren erlauben aus den bei den Verbindungen **1**–**4** erwähnten Gründen keinen tieferen Einblick in die vorliegenden Systeme.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Reindarstellung des für diese Reaktionen benötigten 2,4-Dichlor-1,3,5,6-tetramethylborazins bzw. des 2-Chlor-1,3,4,5,6-pentamethylborazins erfolgte nach *Toeniskoetter* und *Hall*⁹⁾ über die Reaktion von 2,4-Bis(diethylamino)-1,3,5,6-tetramethylborazin bzw. 2-Diethylamino-1,3,4,5,6-pentamethylborazin mit PCl₃.

Dinatrium-resorcinat: In 500 ml absol. Ethanol wurden 14.3 g (0.622 mol) oxidfreie Natriumstückchen gegeben und eine Lösung von 34.2 g (0.311 mol) Resorcin in 80 ml absol. Ethanol hinzugegeben. Nach 10 h Rühren bei Raumtemp. wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt, die Lösung auf 150 ml eingeeengt, filtriert und aus dem Filtrat das restliche Ethanol i. Vak. abdestilliert. Es verblieb das Dinatrium-resorcinat als hellbraun gefärbter feinpulveriger Feststoff.

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verb.	Reaktand A g (mmol)	Reaktand B g (mmol)	Rührzeit in h in 250 ml Benzol unter Rückfluß	Schmp. [°C]	Subl.-P. [°C bei 0,01 mbar]	g Produkt/ % Ausb. bezogen auf Reaktand	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Cl
9	8,46 (46)	6,72 (46)	5								
	CPMB	1-NH ₂ -3-SNa-C ₆ H ₄									
	25 (340) NEt ₃	8,46 (46) CPMB	10	98–103	--	2,9/15 B ₁	C ₁₆ H ₁₃ B ₆ N ₇ S (422,4)	Ber. 45,49 Gef. 45,84	8,35 8,13	15,35 14,20	23,21 22,03
10	11,1 (60)	7,88 (60)	5								
	CPMB	1-NH ₂ -3-ONa-C ₆ H ₄									
	25 (340) NEt ₃	11,1 (60) CPMB	12	125	200	15,8/65 B ₁	C ₁₆ H ₁₄ B ₆ N ₇ O (406,4)	Ber. 47,29 Gef. 46,26	8,68 8,91	15,96 16,61	24,13 23,88
11	5,8 (28)	8,46 (56)	5	viskoses Öl	Sdp. 210 (Badtemp.)	5,5/50	C ₁₆ H ₂₀ B ₃ Cl ₂ N ₃ O ₂ (389,7)	Ber. 49,32 Gef. 48,88	5,27 5,07	8,32 8,40	
	DCTMB	1-Cl-3-ONa-C ₆ H ₄									
12	11,1 (60)	9,04 (60)	10	hochviskos	Sdp. 95	5,6/34	C ₁₁ H ₁₉ B ₃ ClN ₃ O (277,2)	Ber. 47,67 Gef. 47,28	6,91 7,00	11,70 12,25	15,16 15,04
	CPMB	1-Cl-3-ONa-C ₆ H ₄									
13	15,8 (85)	11,2 (85)	5	40–70 ^{a)}	Sdp. 250 (Badtemp.)	4,4/20	C ₁₁ H ₂₁ B ₃ N ₄ O (257,8)	Ber. 51,26 Gef. 50,03	8,21 8,04	21,74 21,22	
	CPMB	1-NH ₂ -3-ONa-C ₆ H ₄									

a) Neigt zur Bildung unterkühlter Schmelzen.

Die Darstellung aller anderen umgesetzten Natriumsalze erfolgte in analoger Weise.

10,11,12,22,23,24,25,27-Octamethyl-2,8,14,20-tetraoxa-10,12,22,24,25,27-hexaaza-1,9,11,13,21,23-hexaborapentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacos-3,5,7(28),15,17,19(26)-hexaen (**1**): 8.0 g (39 mmol) NMR-spektroskopisch reines 2,4-Dichlor-1,3,5,6-tetramethylborazin und 5.15 g (33 mmol) Dinatrium-resorcinat wurden in 250 ml Benzol 21 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration der Lösung und Abdestillation des Benzols i. Vak. wurde mehrfach sublimiert und die bis 120°C sublimierenden Anteile verworfen. Durch Sublimation bei 150°C/0.01 mbar wurden 3.0 g (37%, bezogen auf das Resorcinat) **1** erhalten, Schmp. 205°C. Analyse s. Tab. 5.

Die Darstellung der Verbindungen **2** – **13** erfolgte in analoger Weise und wurde in Tab. 5 und 6 zusammengefaßt. Bei den Analysen werden in manchen Fällen etwas zu niedrige Werte durch Borcarbid- bzw. Bornitridbildung gefunden.

Die Verbindungen **1** – **4** sind farblose feinkristalline Feststoffe, die sich sehr gut in CCl₄ und etwas weniger gut in CH₂Cl₂ und Benzol lösen.

Tab. 6. Namen der Verbindungen **1** – **13**

1	10,11,12,22,23,24,25,27-Octamethyl-2,8,14,20-tetraoxa-10,12,22,24,25,27-hexaaza-1,9,11,13,21,23-hexaborapentacyclo[19.3.1.1 ^{3,7} .1 ^{9,13} .1 ^{15,19}]octacos-3,5,7(28),15,17,19(26)-hexaen
2	5,10,11,12,17,22,23,24,25,27-Decamethyl-2,8,14,20-tetraoxa-10,12,22,24,25,27-hexaaza-1,9,11,13,21,23-hexaborapentacyclo[19.3.1.1 ^{3,7} .1 ^{9,13} .1 ^{15,19}]octacos-3,5,7(28),15,17,19(26)-hexaen
3	4,5,6,20,21,22,34,36-Octamethyl-2,8,18,24-tetraoxa-4,6,20,22,34,36-hexaaza-3,5,7,19,21,23-hexaboraheptacyclo[23.7.1.1 ^{3,7} .1 ^{9,17} .1 ^{19,23} .0 ^{10,15} .0 ^{27,32}]-hexatriaconta-1(33),9,11,13,15,17(35),25,27,29,31-decaen
4	10,11,12,22,23,24,25,27-Octamethyl-2,20-dioxa-8,10,12,14,22,24,25,27-octaaza-1,9,11,13,21,23-hexaborapentacyclo[19.3.1.1 ^{3,7} .1 ^{9,13} .1 ^{15,19}]octacos-3,5,7(28),15,17,19(26)-hexaen
5	1,3-Bis(pentamethylborazin-2-yloxy)benzol
6	2-Methyl-1,3-bis(pentamethylborazin-2-yloxy)benzol
7	5-Methyl-1,3-bis(pentamethylborazin-2-yloxy)benzol
8	1,3-Bis(pentamethylborazin-2-ylthio)benzol
9	1-(Pentamethylborazin-2-ylamino)-3-(pentamethylborazin-2-ylthio)benzol
10	1-(Pentamethylborazin-2-ylamino)-3-(pentamethylborazin-2-yloxy)benzol
11	2,4-Bis(3-chlorphenoxy)-1,3,5,6-tetramethylborazin
12	2-(3-Chlorphenoxy)-1,3,4,5,6-pentamethylborazin
13	2-(3-Aminophenoxy)-1,3,4,5,6-pentamethylborazin

Literatur

- ¹ A. Meller und H. J. Füllgrabe, *Angew. Chem.* **87**, 382 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 359 (1975).
- ² A. Meller und H. J. Füllgrabe, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 156 (1978).
- ³ A. Meller und H. J. Füllgrabe, *Chem. Ber.* **111**, 819 (1978).
- ⁴ J. M. Turner, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 410.
- ⁵ J. M. Turner, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 415.
- ⁶ A. Meller und H. Egger, *Monatsh. Chem.* **97**, 790 (1966).
- ⁷ Vgl. *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.-Werk zur 8. Aufl., Bd. 23, Borverbindungen, Teil 5*, S. 121, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1975.
- ⁸ A. Meller, H. J. Füllgrabe und R. Siekmann, unveröffentlicht.
- ⁹ R. H. Toeniskoetter und F. R. Hall, *Inorg. Chem.* **2**, 29 (1963).