

***B*-t-BUTYL-BORAZINE UND -DIAZADIBORETIDINE**

HOLGER-A. STEUER, ANTON MELLER und GERNOT ELTER*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. Juni 1985)

Summary

N-Organyl-*B*-t-butyl-borazines [$-\text{Bt-bu-NR}-$]₃ or diazadiboretidines [$-\text{Bt-bu-NR}'-$]₂ are obtained from the reaction of t-butyllithium and the corresponding *B*-fluoroborazines. The ring size of the products is controlled by the steric requirement of the *N*-substituents. *B*-tri-t-butyl-*N*-tri-*i*-propylborazine (which behaves as a fluxional Dewarborazine in solution) quantitatively gives the corresponding diazadiboretidine upon heating to 200°C. *B*-di-t-butyl-*N*-bis(trimethylsilyl)diazadiboretidine is made from the *B*-tri-fluoro-*N*(trimethylsilyl)borazine and t-butyllithium or by pyrolysis of t-bu(F)B-N(Sime₃)₂. The products are characterized by mass- and NMR- (¹H, ¹¹B, ¹³C, ²⁹Si) spectra and elemental analyses.

Zusammenfassung

N-Organyl-*B*-t-butyl-borazine [$-\text{B-t-bu-NR}-$]₃ oder -diazadiboretidine [$-\text{B-t-bu-NR}'-$]₂ werden durch Umsetzung der entsprechenden *B*-Fluorborazine mit t-Butyllithium erhalten. Die Ringgröße der Produkte wird durch die Raumerfüllung der Substituenten am Stickstoff bestimmt. *B*-tri-t-Butyl-*N*-tri-*i*-propylborazin (das sich in Lösung als fluktuierendes Dewarborazin erweist) ergibt beim Erhitzen auf 200°C quantitativ das entsprechende Diazadiboretidin. *B*-di-t-Butyl-*N*-bis(trimethylsilyl)diazadiboretidin kann aus *B*-trifluor-*N*-tris(trimethylsilyl)borazin und t-Butyllithium oder durch Pyrolyse von t-bu(F)B-N(Sime₃)₂ hergestellt werden. Die Produkte sind durch ihre Massen- und NMR- (¹H, ¹¹B, ¹³C, ²⁹Si) Spektren und elementaranalytisch charakterisiert.

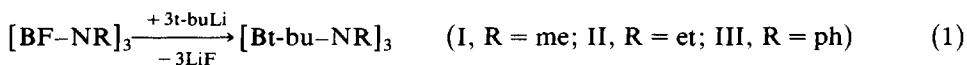
Einleitung

Das 2,4,6-Tris(t-butyl)borazin ist das einzige bisher bekannte *B*-t-Butylborazin [1,2]. Während 1,3,5-Triorganyl-2,4,6-tris(t-butyl)borazine bislang nicht beschrieben sind, wurde unlängst das 1,2,3,4,-Tetrakis(t-butyl)1,3-diaza-2,4-diboretidin als Dimeres von t-buB=N-tbu erhalten [3]. Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten über

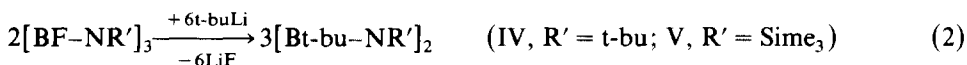
das 1,3,5-Tris(t-butyl)borazin [4] bzw. 1,3,5,7-Tetrakis(t-butyl)-1,3,5,7-tetraza-tetra-borocinderivate [5,6] schien es von Interesse, inwieweit das sechsgliedrige Ringsystem des Borazins unter zunehmender sterischer Belastung beständig sein würde oder ob sich unter den Bedingungen der Substitution am Bor durch die t-Butylgruppe Ringsysteme anderer Grösse ergeben würden, zumal thermisch induzierte Veränderungen der (BN)-Ringgrösse beim (BPh-N-i-bu)_n (n = 3, 4) [7] bzw. beim (Bme-N-t-bu)_n (n = 2, 4) [8,9] bekannt sind. Von den Halogenborazinen zeigen die B-Fluorderivate die geringste sterische Hinderung und sind so die einzigen, welche auch mit dem sperrigen t-Butylrest am Stickstoff als sechsgliedriger Ring vorliegen. Um eine durchgehende Vergleichsmöglichkeit der Ergebnisse zu haben, wurde deshalb in allen Fällen von den B-Fluorborazinen ausgegangen.

Ergebnisse und Diskussion

Nach Gl. 1 wurden bei den Umsetzungen von t-Butyllithium mit N-methyl-, N-Ethyl und N-Phenyl-B-fluorborazin

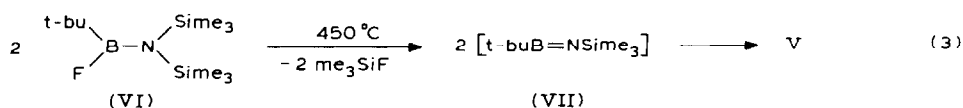


die entsprechenden 1,3,5-Triorganyl-2,4,6-tris(t-butyl)borazine I–III in Ausbeuten zwischen 89 und 71% erhalten. N-t-Butyl- und N-Trimethylsilyl-B-trifluorborazin führten dagegen nach Gl. 2 zu den entsprechenden Diazadiboretidinen IV und V.



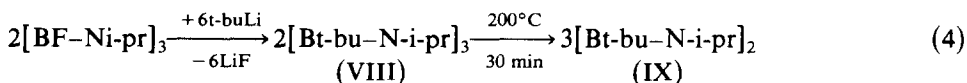
Die Ausbeuten liegen hier mit 61 bzw. 38% deutlich niedriger als bei den Borazinen I–III.

Hingegen konnte V durch Pyrolyse von Bis(trimethylsilyl)amino-t-butyl-(fluor)boran VI über das bei Raumtemperatur rasch dimerisierende monomere Imidoboran VII in 81% Ausbeute erhalten werden (Gl. 3).



Paetzold und Mitarbeiter [3] haben IV analog, ausgehend von t-Bu(Cl)B-N(Sime₃-t-bu), in 69%iger Ausbeute dargestellt.

Die Grenze der Beständigkeit des sechsgliedrigen Borazinringes liegt offenbar bei der an den B-Atomen mit t-Butyl- und an den N-Atomen mit i-Propylresten substituierten Verbindung, die nach Gl. 4 in 87% als Borazinderivat VIII anfällt, sich aber beim Erhitzen zur Schmelze quantitativ in das entsprechende Diazadiboretidin IX umwandelt:



Hierbei wurde erstmals ein thermisch induzierter Übergang eines Borazinringes in das entsprechende Diazadiboretidin beobachtet.

TABELLE 1

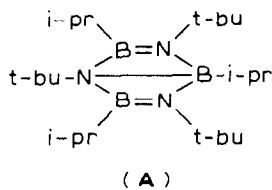
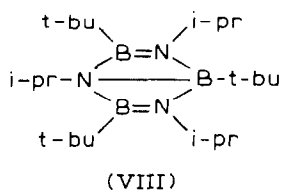
SPEKTROSKOPISCHE DATEN (NMR: ^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{14}N , ^{29}Si ; MS) DER VERBINDUNGEN I–VI, VIII und IX

Verbindung	NMR (δ in ppm) (J in Hz)				MS m/z M^+ /Int. [Basispeak]
	^1H	^{13}C	^{11}B	weitere [Kerne]	
I	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	1.15 (s)	30.51	38.5	291/2 [234] = $[M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ CH_3N	2.95 (s)	22.5 (br) 34.93		
II	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	1.12 (s)	30.74	40.0	333/2 [165] = $[2/3 M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ CH_3CH_2	0.96 (t) ($^3J(\text{HH})$ 7)	22.9 (br) 21.42		
	CH_3CH_2	3.50 (q)	39.27		
III	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ CN	0.69 (s)	30.86 23.8 (br) 145.7	40.5	477/26 [261] = $[2/3 M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$
	C_6H_5	7.2 (m)	128.60, 128.14, 124.11		
IV	$(\text{CH}_3)_3\text{CB}$	1.18 (s)	30.54	41.2	278/24 [263] = $[M - \text{CH}_3]^+$
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$ $(\text{CH}_3)_3\text{CN}$	1.32 (s)	18.8 (br) 33.91 49.60		
V	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	1.05 (s)	28.29	43.2	-5.47 [^{29}Si] 310/34 [295] = $[M - \text{CH}_3]^+$
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0.20 (s)	19.2 (br) 3.69	-263 [^{14}N]	
VI	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	0.22 (d) ($^3J(\text{HF})$ 0.8)	3.64 (d) ($^4J(\text{CF})$ 1.6)	40.5	+2.53 [^{29}Si] 247/1 [98] = $[\text{BNSi}(\text{CH}_3)_3]^+$
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	0.98 (d) ($^4J(\text{HF})$ 0.8)	27.20 (d) ($^3J(\text{CF})$ 2.2)	+107.5 [^{19}F]	
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$		21.8 (br)		
VIII	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	1.09 (s)	30.28	29.9 (bei 20°C)	375/100 (FI) [193] = $[2/3 M - \text{C}_4\text{H}_9]^+$
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$		20.7 (br)	35.9 } 2/1 13.1 / bei -50°C	
	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	1.22 (d) (3J 6.9)	25.39		
	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	3.81 (sept.)	44.33		
IX	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	1.09 (s)	28.61	45.8	250/100 (FI) [235] = $[M - \text{CH}_3]^+$
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	1.11 (d) (3J 7)	19.5 (br) 25.61		
	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	3.63 (sept.)	42.64		

Diskussion der Spektren

In den EI-Massenspektren (70 eV) zeigen bis auf VIII und IX alle Verbindungen den Molekülpeak, der im Borazinderivat III und den Diazadiboretidinen IV und V mit über 20% relativer Intensität auftritt. In den bezüglich der Ringgrösse labilen Verbindungen VIII und IX tritt der Molekülpeak nur in den FI-Spektren auf. In den EI-Spektren wird in VIII $[M - C_4H_9]^+$ bei 318 m/z (mit 25% rel. Int.), in IX $[M - CH_3]^+$ bei 235 m/z (Basisspitze) als Fragment mit der höchsten Masse gefunden.

In den ^{11}B -NMR-Spektren liegen die Signale der Borazinderivate I–III (mit $\delta(^{11}\text{B})$ um 40 ppm) im Erwartungsbereich für Hexaalkylborazine [11]. Bei den Diazadiboretidinen entspricht $\delta(^{11}\text{B})$ von IV mit 41.2 ppm dem von Paetzold [3] angegebenen Wert, während V mit $\delta(^{11}\text{B})$ 43.2 ppm bzw. IX mit 45.8 ppm etwas tieffeldverschoben liegen. Aus der Reihe fällt der Wert für das 1,3,5-Triisopropyl-2,4,6-tri-*t*-butylborazin VIII mit $\delta(^{11}\text{B})$ 29.9 ppm. Jedoch entspricht diese Verschiebung dem von Paetzold [10] für das 1,3,5-Tri-*t*-butyl-2,4,6-triisopropylborazin (A) gefundenen Wert (30.1 ppm). Für letztere Verbindung konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse in Festkörper die Struktur eines Dewarborazins nachgewiesen werden. In Lösung wird eine fluktuierende Dewarborazinstruktur vorgeschlagen, wobei der $\delta(^{11}\text{B})$ -Wert von 30 ppm als Mittelwert der Verschiebungen eines B-Atoms bei etwa 10 ppm und zweier B-Atome bei 40 ppm gedeutet werden. Da A jedoch bei -50°C aus den eingesetzten Lösungsmitteln auskristallisierte, gelang an dieser Verbindung der NMR-spektroskopische Beweis der einleuchtenden Hypothese von Paetzold nicht [10]. Hingegen bleibt VIII in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/1) bei -50°C gelöst und gibt hierbei zwei ^{11}B -Signale bei δ 35.9 und 13.1 ppm (2/1), so dass einerseits die fluktuierende Struktur eines Dewarborazins für VIII substantiiert ist, andererseits die in [10] für A aufgestellte Hypothese nunmehr für das Stellungs-isomere VIII eine schöne Bestätigung erfahren hat.



Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beschreibung der Versuche

Analysen und spektroskopische Messungen

C,H-Bestimmungen wurden im analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie ausgeführt. NMR-Spektren: Es wurden 15%ige Lösungen in CDCl_3 (für die Tieftemperaturmessung von VIII-5%ig-in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/1)) vermessen. Standards: Für ^1H , ^{13}C und ^{29}Si : TMS intern; für ^{11}B : $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ extern; für ^{14}N : MeNO_2 extern; für ^{19}F : C_6F_6 intern. Bruker-Spektrometer WP 80 SY (^1H , ^{11}B , ^{19}F), AM 250 (^{13}C , ^{14}N , ^{29}Si). Die Massenspektren E.I. (bei 70 eV) und F.I. wurden auf einem Varian-MAT CH 5-Spektrometer registriert.

Alle Versuche wurden unter trockenem Stickstoff in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt.

Von den Ausgangsverbindungen wurden die *B*-Trifluorborazinderivate $[\text{BF-NR}]_3$

TABELLE 2

PRÄPARATIVE UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I-VI, VIII UND IX (★ = Bad-Temp.)

Verbindung	Sdp. (a) oder Subl.-Pkt. (b) (°C/mbar)	Schmp. (°C)	Bruttoformel (Mol.-Masse)	Analytische Daten (gef. (ber.) (%))		Ausbeute (%)
				C	H	
I	80/0.01* (b)	91	C ₁₅ H ₃₆ B ₃ N ₃ (290.91)	61.40 (61.93)	12.21 (12.47)	83
II	75/0.01 (a)		C ₁₈ H ₄₂ B ₃ N ₃ (332.99)	65.12 (64.93)	12.86 (12.71)	89
III	125/0.01 (b)	132	C ₃₀ H ₄₂ B ₃ N ₃ (477.12)	74.86 (75.52)	8.82 (8.87)	71
IV	100/0.01* (b)	93	C ₁₆ H ₃₆ B ₂ N ₂ (278.10)	68.97 (69.10)	12.97 (13.05)	61
V	50/0.01* (b)	79	C ₁₄ H ₃₆ B ₂ N ₂ Si ₂ (310.25)	54.79 (54.20)	11.99 (11.70)	81 (Gl. 3) 38 (Gl. 2)
VI	29/0.01 (a)		C ₁₀ H ₂₇ BFNSi ₂ (247.314)	48.93 (48.57)	10.79 (11.01)	67
VIII	100/0.01* (b)	197	C ₂₁ H ₄₈ B ₃ N ₃ (375.069)	67.09 (67.25)	13.00 (12.90)	87
IX	50/0.01* (b)	85	C ₁₄ H ₃₂ B ₂ N ₂ (250.046)	67.31 (67.25)	12.79 (12.90)	100 (aus VIII)

(R = me, et, i-pr, t-bu, C₆H₅) durch HF-Abspaltung aus den BF₃-Aminaddukten hergestellt [12], während F₂BN(Sime₃)₂ durch Pyrolyse [BF-NSime₃]₃ lieferte [13]. Die präparativen Daten der einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Darstellung der Verbindungen

I: 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tri-t-butylborazin

II: 1,3,5-Triethyl-2,4,6-tri-t-butylborazin

III: 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tri-t-butylborazin

IV: 1,2,3,4-Tetrakis(t-butyl)-1,3-diaza-2,4-diboretidin

V: 1,3-Bis(trimethylsilyl)-2,4-di-t-butyl-1,3-diaza-2,4-diboretidin

VIII: 1,3,5-Tri-i-propyl-2,4,6-tri-t-butylborazin

Allgemeine Vorschrift. (s. Gl. (1), (2) und (4)) (Zahlenwerte siehe Tab. 3)

Zu x g (0.0 y mol) des entsprechenden 1,3,5-Triorganyl-2,4,6-trifluorborazins, gelöst in z ml Pentan, tropft man bei 0°C unter Rühren r (g) 15%ige Lösung von t-Butyllithium ($3 \times 0.0y$ mol) in Pentan und kocht anschliessend 3 h am Rückfluss. Nach Abziehen des Pentans bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck wird aus dem viskosen, gelbbraunen Rückstand das farblose bis leicht gelbliche Rohprodukt bei 0.01 mbar heraussublimiert (bei II herausdestilliert), wobei man das Ölbad bis auf s °C erhitzt. Die Resublimation erfolgt dann unter den in Tab. 2 angegebenen Bedingungen. Im Falle von VIII wird das feste Rohprodukt vor der Resublimation mit wenig Acetonitril gewaschen.

IX: 1,3-Di-i-propyl-2,4-di-t-butyl-1,3-diaza-2,4-diboretidin wird beim Erhitzen von VIII zum Schmelzen (nicht über 200°C!) unter Stickstoff nach 30 min in praktisch 100% Ausbeute erhalten.

TABELLE 3

ZAHLENWERTE ZUR VORSCHRIFT DER DARSTELLUNG FÜR DIE VERBINDUNGEN I-V und VIII

Verbindung	x (g)	0.0y (mol)	z (ml)	r (g)	s (°C)
I	5.3	3	50	38.4	140
II	6.6	3	50	38.4	130
III	7.3	2	100	25.6	180
IV	6.1	2	50	25.6	150
V	7.0	2	200	25.6	100
VIII	5.2	2	50	25.6	140

V: Darstellung nach Gl. 3

5 g (0.02 mol) VI werden bei 0.01 mbar durch gelindes Erwärmen verdampft und durch ein 30 cm langes Quarzrohr gezogen, das mit Quarzscherben gefüllt ist und auf 450°C gehalten wird. Die Reaktionsprodukte werden in einer auf -196°C gekühlten Falle gesammelt. Beim Auftauen verflüssigt sich der Falleninhalte bei 0°C, um nach etwa 20 min zu erstarren. Dabei dürfte monomere VII in V übergehen (siehe die Darstellung von IV in [3]). Nach dem Abziehen von Me₃SiF im Vakuum wird im Hochvakuum sublimiert.

VI: Bis(trimethylsilyl)amino-t-butyl(fluor)boran

Zu 10.5 g (0.05 mol) F₂BN(Sime₃)₂, gelöst in 100 ml Pentan, tropft man unter Rühren bei 0°C 21.3 g (0.05 mol) einer 15%igen Lösung von t-Butyllithium in n-Pentan und rührt eine Stunde bei Raumtemperatur. Nach Abziehen von Pentan unter vermindertem Druck wird VI bei 0.01 mbar aus dem Rückstand herausdestilliert.

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 833.
- 2 H. Nöth, Z. Naturforsch. B, 16 (1961) 618.
- 3 P. Paetzold, Ch. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber., 117 (1984) 1089.
- 4 A. Meller und E. Schaschel, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2 (1966) 41.
- 5 A. Meller und E. Schaschel, Inorg. Synth., 10 (1967) 144.
- 6 A. Meller, Fortschr. Chem. Forsch., 15 (1970) 146.
- 7 B.R. Currell, W. Gerrard und M. Khodabocus, Chem. Commun., (1966) 77.
- 8 W. Storch, 4th Internat. Meeting on Boron Chemistry, Salt Lake City (1979), Abstr. of Papers, p. 81.
- 9 K. Delpy, H.U. Meier, P. Paetzold und Ch. v. Plotho, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1696.
- 10 P. Paetzold, Ch. v. Plotho, G. Schmid und R. Boese, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1069.
- 11 H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Berlin-Heidelberg-New York (1978).
- 12 J.J. Harris und B. Rudner, Inorg. Chem., 8 (1969) 1258.
- 13 G. Elter, O. Glemser und W. Herzog, Chem. Ber., 105 (1972) 115.