

Aminoborazole und ihre Kondensationsprodukte

Von

V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie
der Technischen Hochschule Wien

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Juli 1963)

Darstellung und Eigenschaften von N-Trimethyl-B-tris-(amino)-borazolen, Tetraalkyl-B,B'-diaminoborazolen, Pentaalkyl-B-monoaminoborazolen, Bis-Borazylaminen und Polydiaminoborazolen werden beschrieben. Wasserstoffatome an den exocyclischen Stickstoffatomen sind mit Lithiumalkyl metallierbar. IR-Spektren zeigen, daß Strukturen mit Doppelbindungscharakter zwischen exocyclischem Stickstoff und Bor einen bedeutenden Anteil an den denkbaren Grenzformen haben. In unsymmetrisch substituierten Borazolen ist die Elektronegativität der einzelnen Ringstickstoffatome verschieden. Die ν -NH-Frequenz von Brücken-NH-Gruppen in Polydiaminoborazolen liegt bei 3400 cm^{-1} . Die Auswertung der Spektren unsymmetrisch substituiert Borazole gestattet die Zuordnung bisher strittiger Frequenzen.

1. Darstellung und Eigenschaften

Trifunktionelle Aminoborazole sind mehrfach beschrieben worden¹⁻¹². Toeniskoetter und Hall¹³ haben N-Trimethyl-B,B'-dimethyl-B"-amino- und N-Trimethyl-B-methyl-B',B"-diaminoborazole dargestellt, während

¹ K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3561 (1959).

² K. Niedenzu und J. W. Dawson, Angew. Chem. **73**, 433 (1961).

³ K. Niedenzu, D. H. Harrelson und J. W. Dawson, Chem. Ber. **94**, 671 (1961).

⁴ M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc. [London] **1959**, 59.

⁵ D. W. Aubrey und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 2927.

⁶ M. F. Lappert und M. K. Majumdar, Proc. Chem. Soc. [London] **1961**, 425.

⁷ B. M. Mikhailov und A. F. Galkin, Isv. Akad. Nauk, Otd. Khim. Nauk **1961**, 371. Chem. Abstr. **55**, 19837 (1961).

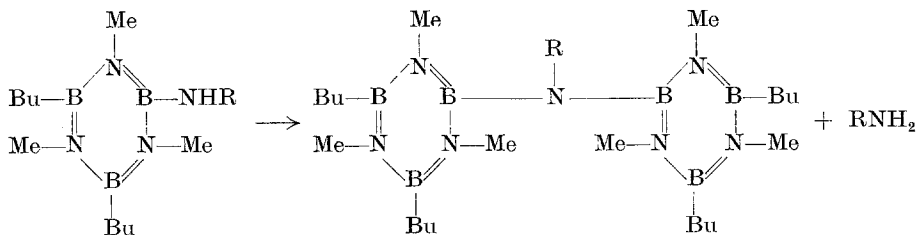
⁸ J. R. Gould, US Pat. 2 754 177 (1956).

Laubengayer und Mitarbeiter¹⁴ 2,4-Diaminoborazol bei der Crackingung von Borazol erhielten.

Wir haben nun eine Reihe von Mono-, Bis- und Tris-aminoborazolen hergestellt. Hiezu wurde von dem von *Ryschkewitsch*, *Harris* und *Sisler*¹⁵ beschriebenen N,N',N''-Trimethyl-B,B'-di-*n*-butyl-B''-chlorborazol und N,N',N''-Trimethyl-B-*n*-butyl-B',B''-dichlorborazol ausgegangen, die im Gegensatz zu B-Methylderivaten keine Austauschreaktionen der B-Alkylgruppen^{15, 16} geben. Durch Umsetzung mit flüssigem Ammoniak oder freiem Amin im Überschuß entstehen folgende Aminoborazole:

- N,N',N''-Trimethyl-B,B'-dibutyl-B''-aminoborazol* (I)
 N,N',N''-Trimethyl-B,B'-dibutyl-B''-dimethylaminoborazol (II)
 N,N',N''-Trimethyl-B,B'-dibutyl-B''-äthylaminoborazol (III)
 N,N',N''-Trimethyl-B,B'-dibutyl-B''-phenylaminoborazol (IV)
 N,N',N''-Trimethyl-B-butyl-B',B''-diaminoborazol (V)
 N,N',N''-Trimethyl-B-butyl-B',B''-bis(dimethylamino)borazol (VI)
 N,N',N''-Trimethyl-B-butyl-B',B''-di-(äthylamino)borazol (VII)
 N,N',N''-Trimethyl-B-butyl-B',B''-di-(phenylamino)borazol (VIII)

I bis VII sind bei Zimmertemperatur flüssig, VIII bildet farblose Kristalle; sie sind im Hochvakuum destillierbar; bei längerem Erhitzen



B = H, C₂H₅, C₆H₅

* Dieser lange Name wird weiter unten in „N-Trimethyl-B-dibutyl-aminoborazol“ abgekürzt, was aber natürlich kein korrekter Name dafür ist. Analoge Abkürzungen werden für II—XVIII verwendet.

⁹ R. S. Brotherton und H. Steinberg, *J. Org. Chem.* **26**, 4632 (1961).

¹⁰ J. J. Harris und B. Rudner, *J. Org. Chem.* **27**, 3848 (1962).

¹¹ L. F. Hohnstedt und A. M. Pellicciotto, US. Dept. Comm. Off. Tech. Serv. AD 256 420 (1962).

¹² W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, *J. Chem. Soc. [London]* **1962**, 113.

¹³ R. H. Toeniskoetter und F. R. Hall, *Inorg. Chem.* **2**, 29 (1963).

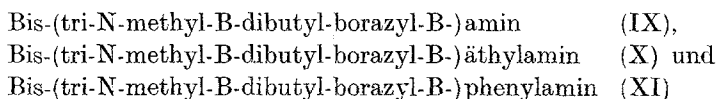
¹⁴ A. W. Laubengayer, P. C. Moews und R. F. Porter, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1337 (1961).

¹⁵ G. E. Ryschkewitsch, J. J. Harris und H. H. Sisler, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 4515 (1958).

¹⁶ H. C. Newson, W. G. Woods und A. L. McCloskey, *Inorg. Chem.* **2**, 36 (1963).

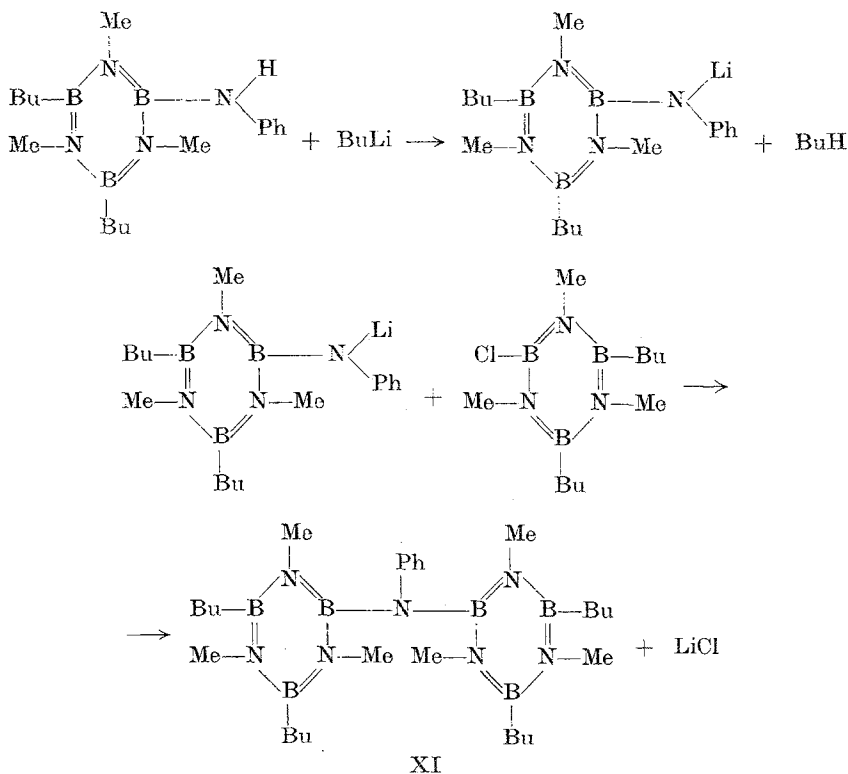
kondensieren die monofunktionellen Aminoborazole I, III und IV zu Bis-Borazylaminen.

Aus I, III und IV entstehen unter Abspaltung von Ammoniak oder freiem Amin



als tiefschmelzende Kristalle, die im Hochvakuum destillierbar und thermisch sehr stabil sind.

*Lappert*⁴⁻⁶ beschreibt ähnliche Substanzen als Zwischenprodukte bei der Kondensation trifunktioneller Aminoborazole, ohne sie näher zu charakterisieren. Das entsprechende Isopropylderivat wurde von *Brotherton* und *McCloskey*¹⁷ durch Umsetzung von N-Trimethyl-B-dibutyl-chlorborazol mit Isopropylamin und Triäthylamin erhalten.

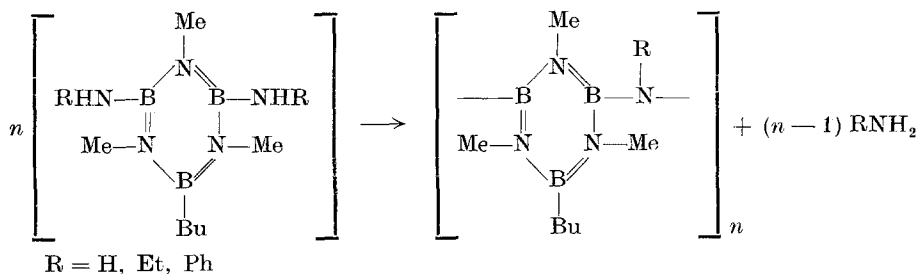


¹⁷ R. J. Brotherton und A. L. McCloskey, Internat. Sympos. on B-N-Chem., Durham 1963, Preprints of Papers, 11.

In weit besserer Ausbeute entstehen Bis-Borazylamine durch Umsatz von Chlorborazolen mit Aminoborazolen, bei welchen der Wasserstoff der exocyclischen Aminogruppe durch Lithium ersetzt ist. Die Metallierung erfolgt durch Umsatz des Aminoborazols mit Alkylolithium. Die Verbindung XI, die durch thermische Kondensation nur schlecht zugänglich ist, entsteht hiebei in fast quantitativer Ausbeute.

Bei der Umsetzung von III mit Butyllithium in Benzol und anschließender Reaktion mit Benzylbromid erhielten wir N-Trimethyl-B-dibutyl(benzyl-äthylamino-)borazol (XII), doch dürfte die Reaktion nicht ganz einheitlich verlaufen.

Durch thermische Kondensation von B-Diaminoborazolen entstehen Kettenpolymere, welche thermisch sehr stabil sind, aber durch heißes Wasser zersetzt werden. Aus V, VII und VIII entstehen Poly-(N-trimethyl-B-butyl-diamino)borazol (XIII), Poly-(N-trimethyl-B-butyl-di(äthylamino)borazol (XIV) und Poly-(N-trimethyl-B-butyl-di(phenylamino)borazol (XV) entsprechend:



Bei XIII läßt sich durch Vergleich der Intensität der ν -NH-Banden von Amino-end- und -brückengruppen mit den aus dem Monomeren (V) bzw. Bis-borazylamin (IX) erhaltenen Intensitäten die mittlere Kettenlänge nach 2stdg. Erhitzen auf 250° im Vak. zu etwa 6 Ringeinheiten abschätzen (Abb. 6).

Es wurden auch folgende trifunktionelle Aminoborazole dargestellt:

- N-Trimethyl-B-tris(äthylamino)borazol (XVI),
- N-Trimethyl-B-tris(phenylamino)borazol (XVII),
- N-Triphenyl-B-tris(äthylamino)borazol (XVIII),

ferner die von *Toeniskoetter*¹³ beschriebenen Derivate N-Trimethyl-B-triamino-borazol (Abb. 2), N-Trimethyl-B-tris-(dimethylamino)borazol und N-Triphenyl-B-triaminoborazol, welche ebenso wie N-Trimethyl-B-tributyl-borazol, N-Trimethyl-B-dibutyl-monochlorborazol, N-Trimethyl-B-monobutyl-dichlorborazol, N-Trimethyl-B-trichlorborazol (Abb. 1) und N-Triphenyl-B-trichlorborazol als spektroskopische Vergleichssubstanzen dienten.

2. Infrarotspektren

IR-Spektren an Borazolderivaten werden teilweise verschiedenartig interpretiert; besonders bei den Zuordnungen der Banden in N-Methylborazolen weichen die Angaben verschiedener Autoren voneinander ab. *Watanabe* und Mitarbeiter¹⁸ ordnen im N-Trimethyl-B-trichlorborazol (Abb. 1) die Bande bei 1087 cm^{-1} der N—CH₃ rocking-Schwingung und das Doublett bei $975\text{ (980 sh)}\text{ cm}^{-1}$ der B—Cl stretching-Schwingung zu. *Butcher* und Mitarbeiter¹⁹ tauschen diese Zuordnungen um. Aus dem Vergleich der Spektren von N-Trimethyl-B-trichlor-, —B-dichlormonobutyl- und —B-monochlordibutyl-borazol geht jedoch eindeutig hervor, daß die B—Cl-Schwingung bei 975 cm^{-1} und eine N—CH₃-Schwingung bei 1087 cm^{-1} liegt.

Watanabe^{18, 20} ordnet die stärkste Bande des Spektrums in N-Trimethyl-B-trichlor- (Abb. 1) und im N-Trimethylborazol der B—N-Ringschwingung zu, welche von *Butcher* und Mitarbeitern¹⁹ als symmetrische CH₃-Deformation gedeutet wird. Als B—N-Frequenz in N-Trimethylborazolderivaten wird konstant die Frequenz von etwa 1450 cm^{-1} angegeben, die *Watanabe*^{18, 20} der Überlagerung von CH₃-Deformationsfrequenzen zuordnet. Eine endgültige Entscheidung wird die Untersuchung eines C-deutierten N-Trimethylborazolderivates erbringen, an der wir gegenwärtig arbeiten. Neben den erwähnten Literaturangaben^{1, 4, 5} werden die IR-Spektren von Aminoborazolen besonders in den Arbeiten von *Gerrard*^{21, 22}, *Lappert*²³ und *Toeniskoetter*¹³ diskutiert.

Aus vorliegenden Untersuchungen ergeben sich folgende Befunde: Die ν -NH-Frequenzen der freien exocyclischen Aminogruppen liegen bei den N-Methylaminoborazolen (I) und (V) bei 3540 cm^{-1} für die asymmetrische und bei 3460 cm^{-1} für die symmetrische Schwingung. Die Brücken-NH-Frequenz im Bis-borazylamin (IX) und im Polydiaminoborazol (XIII) (Abb. 6) liegen dagegen bei 3400 cm^{-1} . Die relativ hohen Werte der NH-Valenzschwingungen, auf die schon *Niedenzu*³ hinweist (vergleichsweise ist die ν -NH bei p-Nitroanilin 3535 bzw. 3436 cm^{-1}), zeigen beträchtliche Beiträge der Grenzform (B):

¹⁸ *H. Watanabe, M. Narisada, T. Nakagawa* und *M. Kubo*, Spectrochim. Acta [London] **16**, 78 (1960).

¹⁹ *I. M. Butcher, W. Gerrard, E. F. Mooney, R. A. Rothenburry* und *H. A. Willis*, Spectrochim. Acta [London] **18**, 1487 (1962).

²⁰ *H. Watanabe, Y. Kuroda* und *M. Kubo*, Spectrochim. Acta [London] **17**, 454 (1961).

²¹ *W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, I. M. Stripp* und *H. A. Willis*, Spectrochim. Acta [London] **18**, 149 (1962).

²² *W. Gerrard, E. F. Mooney* und *H. A. Willis*, Spectrochim. Acta [London] **18**, 155 (1962).

²³ *D. W. Aubrey, M. F. Lappert* und *H. Pyszora*, J. chem. Soc. **1961**, 1931.

Hexamethyl-borazol bei 1066, 1087 und 1104 cm^{-1}) liegt im N-Trimethyl-B-tributylborazol zusammen mit Anteilen von Skelettschwingungen der Butylgruppen bei 1106 cm^{-1} und verschiebt sich in den Aminoborazolen zu höheren Frequenzen. In den N-Trimethyl-B-monoaminoborazolen, den Bis-Borazylaminen (Abb. 5) und Polydiamino-borazolen (Abb. 6) liegt sie bei $1110 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$. Im Diaminoborazolderivat (V) spaltet sie sich in eine Bande bei 1154 cm^{-1} und eine Restbande bei 1107 cm^{-1} , während im N-Trimethyl-B-triaminoborazol (Abb. 2) nur erstere auftritt. Ein ganz analoges Bild zeigen die Spektren der B-Phenylaminoborazole, bei denen die Frequenz von 1110 cm^{-1} mit zunehmender Zahl der Phenylaminoreste zugunsten einer neuen Bande bei 1130 cm^{-1} abgebaut wird. In den N-Trimethyl-B-(alkylamino)-borazolen ist diese Frequenz von anderen Banden gestört. Der schrittweise Abbau der einen und Aufbau der anderen Bande zeigt deutlich die verschiedene Elektronegativität der einzelnen Ringstickstoffatome in unsymmetrisch substituierten Borazolen. Die Frequenz von 1154 cm^{-1} scheint für eine rocking-Schwingung etwas hoch, geht jedoch sicher auf die N—CH₃-Gruppe zurück. Auch hier kann die CD₃-Verbindung eine endgültige Klärung bringen. Brücken-N—H-Gruppen üben nicht denselben Einfluß auf die Borazolringe aus wie freie NR₂-Gruppen, was auch aus der niedrigeren Frequenz der Brücken- ν -NH-Schwingung hervorgeht. Der Doppelbindungscharakter dürfte geringer, die Bindungsenergie niedriger und das freie Elektronenpaar mehr am Brücken-N lokalisiert sein. Hiefür sind wahrscheinlich sterische Einflüsse maßgebend.

In den Bis-Borazylaminen (Abb. 5) und Polyaminoborazolen (Abb. 7) ist die stärkste Bande des Spektrums bei etwa 1400 cm^{-1} gegenüber den entsprechenden Aminoborazolen an der niederfrequenten Seite stark verbreitert (ν -B—N-Schwingung). Auch die Frequenzzunahme um etwa 20 cm^{-1} , die beim N-Trimethyl-B-triaminoborazol (Abb. 2) gegenüber dem B-Trichlorderivat (Abb. 1) auftritt und der Frequenzverschiebung bei den entsprechenden N-Triphenylborazolderivaten analog ist, stützt diese Annahme. Es ist auch unwahrscheinlich, daß sich die Wellenzahl der Deformationsbande der N—CH₃-Gruppe ändern sollte, während die Ringfrequenz — und damit in erster Näherung auch die Elektronegativität des Ringstickstoffes — konstant bleibt. Zuordnungen im Bereich von 1350—1500 cm^{-1} bleiben jedoch problematisch, solange die beiden Hauptbanden (ν -BN- und CH₃-Deformation-) nicht endgültig feststehen.

Auffallend ist die über den Effekt der Borisotope weit hinausgehende starke Aufspaltung der B—N-Ringschwingung im N-Triphenyl-B-triaminoborazol; eine ähnliche Aufspaltung ist auch bei der Hauptbande in den N-Trimethyl-B-phenylaminoborazolen (Abb. 4) feststell-

bar und kann durch die Bindungsenergie­differenz der Gruppierungen Aryl—N—B und Alkyl—N—B erklärt werden.

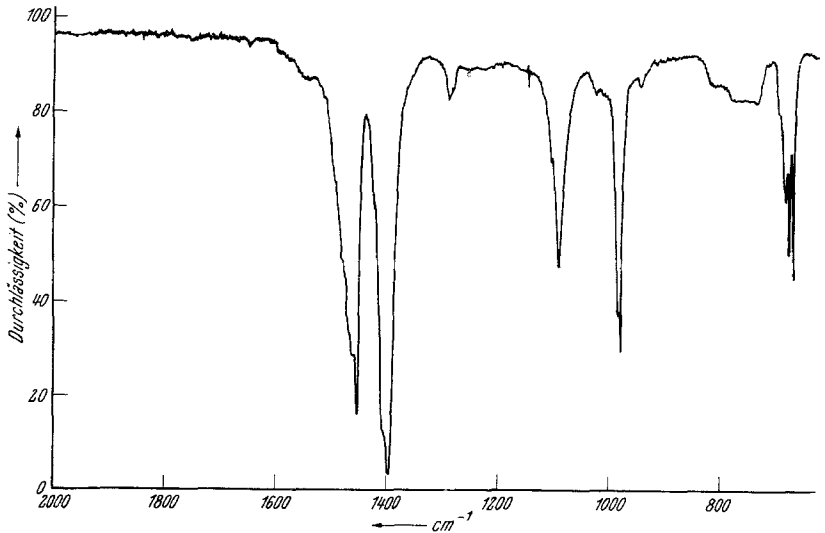


Abb. 1. IR-Spektrum von N-Trimethyl-B-trichlorborazol (in CCl_4)

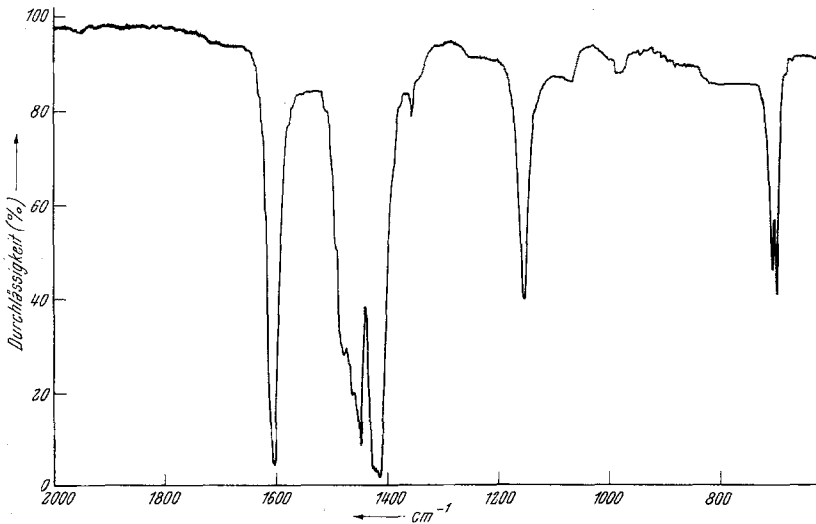


Abb. 2. IR-Spektrum von N-Trimethyl-B-triaminoborazol (in CCl_4)

Bei den N-Trimethyl-B-phenylaminoborazolen (IV), (VIII) (Abb. 4) und (XVII) tritt neben der Phenylbande (bei etwa 1605 cm^{-1}) eine Bande geringerer Intensität bei 1588 cm^{-1} auf, die nach *Bellamy*²⁴ als Anzeichen

²⁴ *L. J. Bellamy*, „Ultrarot-Spektrum und Chemische Konstitution“, deutsch von *R. Brügel*, Darmstadt 1955, S. 57.

für die Konjugation einer Doppelbindung mit der Phenylgruppe anzusehen ist. Im Bis-borazylamin (XI) ist diese Bande sehr abgeschwächt,

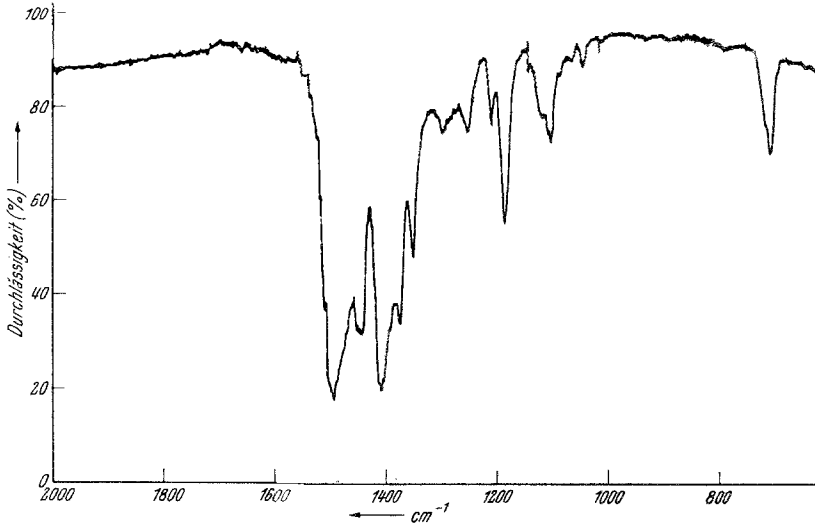


Abb. 3. IR-Spektrum von N-Trimethyl-B-monobutyl-di(äthylamino)-borazol (VII) (Fl. in kapillarer Schicht)

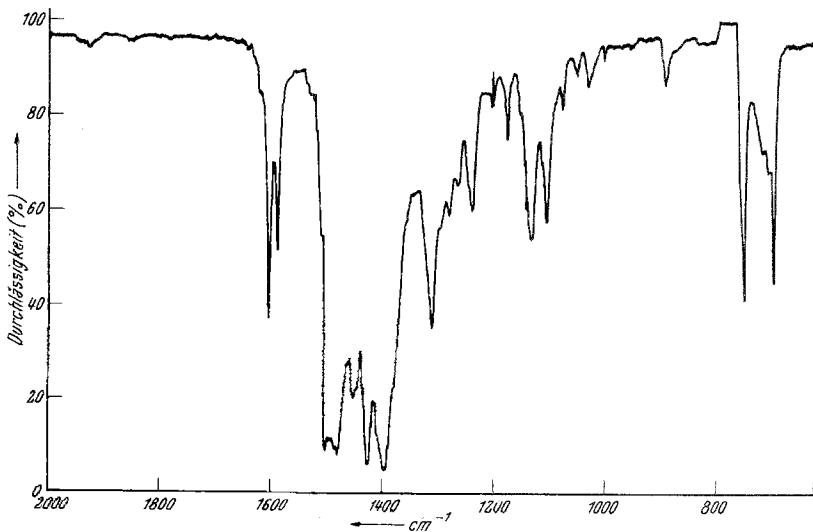


Abb. 4. IR-Spektrum von N-Trimethyl-B-monobutyl-di(phenylamino)-borazol (VIII) (in CCl₄)

im Polyaminoborazol (XV) (Abb. 7) nur mehr als Schulter der Bande bei 1600 cm⁻¹ festzustellen.

Die mit den Phenylgruppen zusammenhängenden Frequenzen sind erschöpfend behandelt worden^{25, 26}.

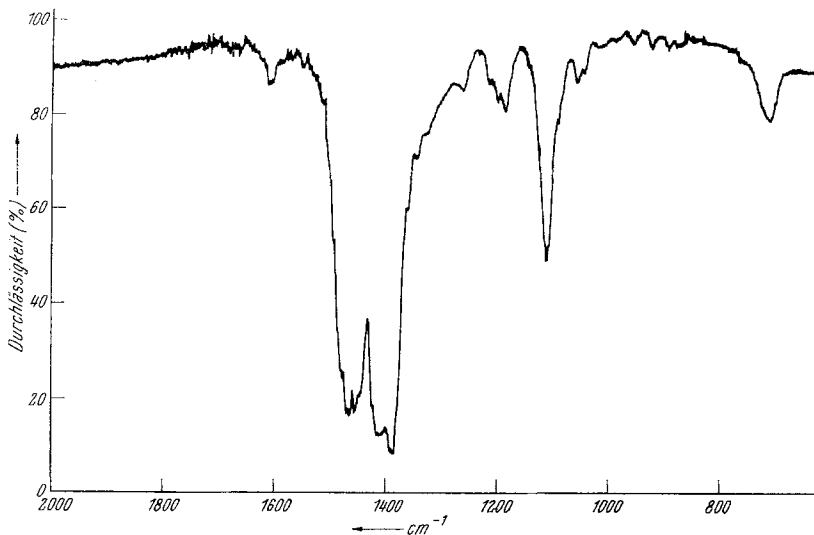


Abb. 5. IR-Spektrum von Bis-(N-trimethyl-B-dibutyl-borazyl-B-)amin (IX) (Fl. in kapillarer Schicht)

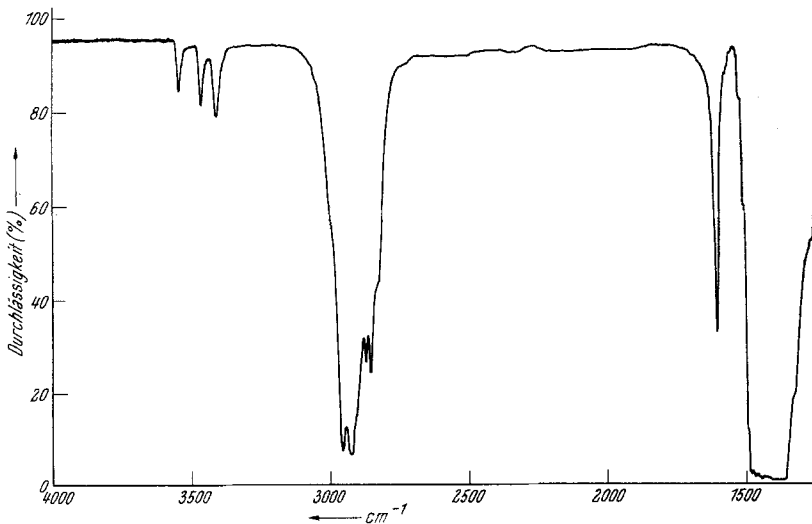


Abb. 6. IR-Spektrum von Poly-(N-trimethyl-B-monobutyl-diamino-borazol) (XIII) (in CCl₄)

Zur Erkennung von Borazolderivaten, die am Bor Substituenten mit freien Elektronenpaaren tragen, sind die Banden im Gebiet zwischen

²⁵ J. E. Burch, W. Gerrard, M. Goldstein, E. F. Mooney, D. E. Pratt und H. A. Willis, Spectrochim. Acta [London] **19**, 889 (1963).

²⁶ H. J. Becher und S. Frick, Z. anorg. allgem. Chem. **295**, 83 (1958).

750 und 650 cm^{-1} von Bedeutung, worauf erstmals *Lappert*⁴ hingewiesen und sie Deformationsschwingungen des Borazolgerüstes zugeordnet hat.

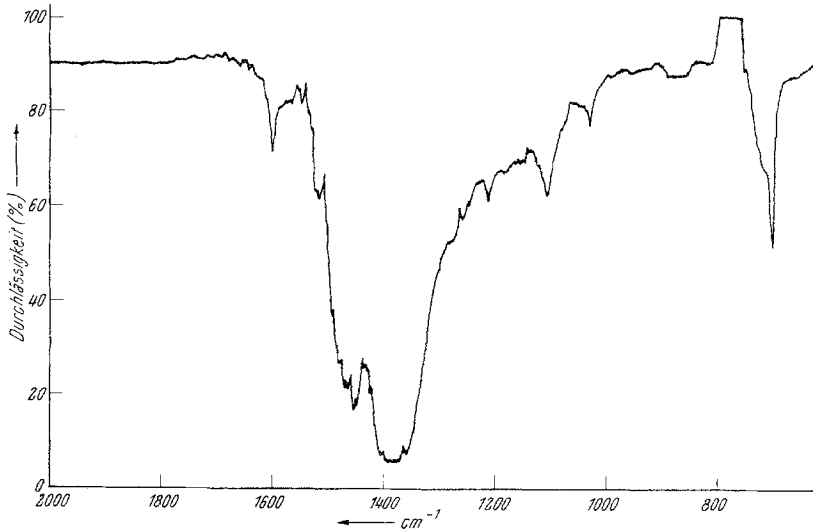


Abb. 7. IR-Spektrum von Poly-(N-trimethyl-B-di(phenylamino)-borazol) (XV) (in CCl_4)

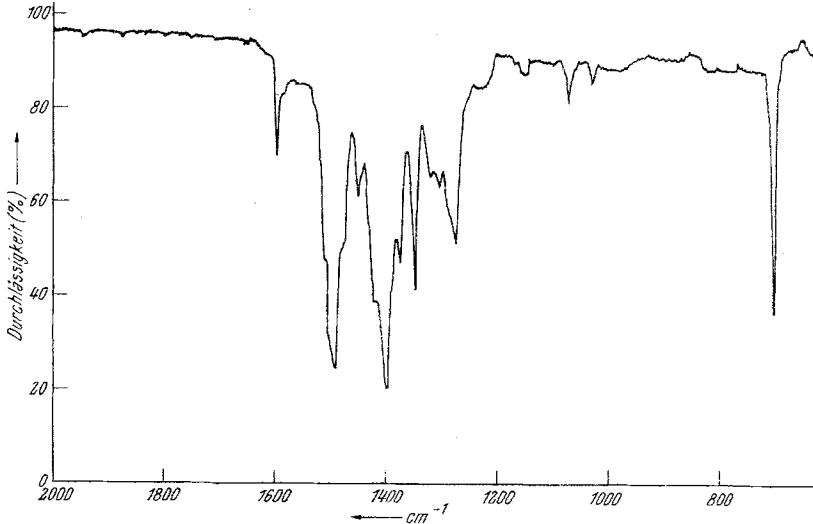


Abb. 8. IR-Spektrum von N-Triphenyl-B-tris(äthylamino)borazol (XVIII) (in CCl_4)

Wie aus den Tabellen hervorgeht, tritt diese Schwingung in allen B-Amino- und Alkylaminoborazolderivaten auf, in den di- und trifunktionellen Derivaten als Doppelbande. In den Phenylderivaten wird sie oft durch die um 700 cm^{-1} auftretende Bande des Phenylrestes überdeckt.

Ein wesentlicher Faktor bei Borazolspektren dürften sterische Einflüsse der Substituenten sein, die eine Verwerfung des Ringes und damit einen Abfall an koordinativer Aromatizität zur Folge haben können, besonders da, wo Doppelbindungsanteile zwischen exocyclischen Substituenten und Ringboratomen vorliegen.

Tabelle 1. IR-Spektren der N-Trimethyl-Aminoborazolderivate

$N_3(Me)_3B_3(NH_2)_3$	(I)	Derivat (IX)	(V)	(XIII)
3542 m	3542 m		3535 m	3545 m
3462 m	3462 m		3453 m	3470 w
		3400 w		3405 m
2955 msh	2955 s	2965 s	2945 s	2965 s
2910 m	2920 ss	2925 ss	2928 ss	2943 s
	2870 sh	2860 m	2870 m	2880 m
2835 m			2860 sh	2870 m
1608 ss	1613 s		1615 ss	1604 m
1478 m	1486 sh		1486 s	1485 sh
1465 sh	1463 s	1465 ss	1462 s	1465 ss
1450 s	1450 ss	1455 s	1448 s	1450 ss
1425 sh		1420 sh	1420 es	1420 sh
1415 es	1420 es	1390 es		1390 es
1392 sh	1370 sh	1370 sh	1370 sh	
1358 w	1348 sh	1348 sh	1360 sh	1348 sh
1340 sh		1332 sh		1332 sh
	1264 w	1263 w	1290 w	1267 m
	1220 m	1215 w	1212 w	1200 w
		1200 m		
	1180 w	1185 m		1180 w
1154 s	1154 w		1154 s	1155 s
	1112 s	1108 s	1107 s	1105 s
1060 w	1053 m	1052 w	1054 m	1052 w
				1023 w
710 m	703 m	707 m	708 sh	709 m
698 m			701 s	

w = schwach; m = mittel; s = stark; ss = sehr stark; es = extrem stark; sh = Schulter; b = breit

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. *N*-Trimethyl-*B*-trichlorborazol wurde nach *Hohnstedt* und *Haworth*²⁷ und neuen Erfahrungen²⁸ dargestellt.

N-Trimethyl-*B*-trichlorborazol wurde nach *Groszos* und *Stafiej*²⁹ erhalten.

N-Trimethyl-*B*-*di-n*-butyl-, chlor-borazol und *N*-Trimethyl-*B*-*n*-butyl-dichlorborazol wurden nach *Ryschkewitsch* et al.¹⁵ (nach Modifizierung) hergestellt.

²⁷ *L. F. Hohnstedt* und *D. T. Haworth*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 89 (1960).

²⁸ *A. Meller*, *Mh. Chem.* **94**, 183 (1963).

²⁹ *St. J. Groszos* und *St. F. Stafiej*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1357 (1958).

Durch größere Verdünnung, besonders langsame Zugabe der Grignardlösung, kräftige Rührung und Verwendung von nur 1,7 Äquivalenten C_4H_9MgBr pro Mol Trichlorderivat gelang es, den Anteil an unerwünschtem Tributyl-

Tabelle 2. IR-Spektren der N-Trimethyl-B-dimethylamino-borazolderivate

(II)	Derivat (VI)	$N_3Me_3B_3(NMe_2)_2$
2958 m	2960 m	2980 m
2925 m	2920 m	2900 m
	2900 m	
2870 sh	2860 m	2860 sh
2855 m	2840 m	2845 s
2790 w	2790 m	2795 m
1502 m	1502 s	1502 ss
1478 sh		1495 sh
1465 sh	1470 m	1472 m
1450 s	1454 s	1452 s
1415 sh	1418 m	1416 m
1397 ss	1390 ss	1387 ss
	1365 sh	1365 sh
		1350 s
		1300 sh
		1252 w
1215 w	1215 w	1222 w
1196 sh	1190 w	1193 m
1115 sh	1122 sh	1130 sh
	1112 w	1115 m
1099 m	1100 s	1103 s
	1072 w	1072 m
1055 w	1051 w	1045 w
	735 w	725 sh
715 w	720 m	720 s

derivat von 45% auf 15% zu senken. Beim Fraktionieren über eine verspiegelte Vigreux-Kolonne von 50 cm Länge wurden folgende Fraktionen erhalten:

	Sdp.-0,4	Ausb. (%), bez. auf Trichlorborazol
$N_3Me_3B_3BuCl_2$	108—110	35
$N_3Me_3B_3Bu_2Cl_2$	129—131	35
$N_3Me_3B_3Bu_3$	145—147	15
schwer destillierbarer Rückstand (Zersetzungs- produkte)		12
unverändertes N-Trimethyl-B-Trichlorborazol		3

Die von *Ryschkewitsch*¹⁵ angegebenen Siedepunkte entsprechen einem Druck von 0,1 Torr angelegten Vakuums.

Ammoniak wurde über Na getrocknet. Äthylamin und Dimethylamin wasserfrei (purum der Fluka A.G.) wurde direkt aus den vorgekühlten Am-

pullen in die Reaktionskolben eingebracht. Anilin (puriss. Merck) wurde über festem KOH gekocht und unter Abtrennung von 25% Vorlauf und 10% Nachlauf über eine 25 cm Füllkörperkolonne destilliert.

Die Reaktionen der Chlorborazole mit NH_3 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ wurden in einem mit KPG-Rührer, Tropftrichter — wechselweise mit einem Einleitrohr — und Trockeneiskühler versehenen Dreihalskolben ausgeführt, der mit Alkohol-Trockeneis gekühlt war. NH_3 flüssig bzw. eine äther. Lösung von

Tabelle 3. IR-Spektren der N-Trimethyl-B-äthylaminoborazolderivate

(III)	(X)	Derivat (VII)	(XIV)	(XVI)
3450 w		3446 w		3445 m
2958 ss	2958 ss	2958 ss	2958 ss	2963 ss
2925 ss	2925 ss	2925 ss	2925 ss	2918 m
2870 s	2870 s	2870 s	2870 s	2890 s
2858 s	2858 s	2858 s	2858 s	2867 s
1510 sh		1510 sh		1512 sh
1495 s		1492 ss		1495 es
1480 s	1475 sh		1476 s	
1450 s	1455 s	1455 s	1452 s	1445 s
1410 ss	1398 es	1410 ss	1410 es	1405 ss
1380 sh	1380 sh	1375 s	1378 s	1375 s
1358 m	1350 sh	1352 m		1350 s
1300 m	1300 sh	1300 m		1322 sh
1270 w	1280 w	1255 w		1280 m
1245 w				1240 w
	1215 w			
1210 m	1203 w	1210 w	1212 m	
1180 m	1185 w	1186 s	1195 m	1187 ss
1104 s	1108 s	1104 s	1088 s	1123 w
1050 w				1103 w
1030 w			1027 w	
703 m	706 m	708 s	712 m	715 sh
				708 s

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ wurden vorgelegt. Beim Umsatz mit Anilin wurde die Reaktion in Benzol ohne Kühlung durchgeführt.

N-Trimethyl-B-dibutyl, amino-borazol (I) und N-Trimethyl-B-butyl, diamino-borazol (V)

100 ml bzw. 150 ml NH_3 werden in den Kolben einkondensiert und unter Kühlung die äther. Lösung von 60 g $\text{N}_3(\text{CH}_3)_3\text{B}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ bzw. $(\text{N}_3(\text{CH}_3)_3\text{B}_3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2)$ in je 150 ml Äther unter Rühren langsam zutropft. Es bilden sich zwei flüssige Phasen, da Aminoborazol in Äther, NH_4Cl in Ammoniak löslich ist. Das nach Verdampfen des NH_3 ausgefallene NH_4Cl wird nach Einengen der äther. Lösung und Aufnehmen des Rückstandes in Benzol abfiltriert. Benzol wird im Vak. abdestilliert und Aminoborazol im Vak. destilliert.

(I): $\text{N}_3\text{Me}_3\text{B}_3\text{Bu}_2\text{NH}_2$: Ausb. 60%, Sdp._{0,05} 140°, $n_D^{20} = 1,4818$.

(V): $\text{N}_3\text{Me}_3\text{B}_3\text{Bu}(\text{NH}_2)_2$: Ausb. 40%, Sdp._{0,12} 134°, $n_D^{20} = 1,4924$.

N-Trimethyl-*B*-dibutyl-dimethylamino-borazol (II) und *N*-Trimethyl-*B*-butyl-, bis-(dimethylamino)-borazol (VI)

In 200 ml vorgekühltem Äther wurden 20 g (30 g) Dimethylamin eingebracht. 10 g $N_3Me_3B_3Bu_2Cl$ bzw. 10 g $N_3Me_3B_3BuCl_2$, in je 60 ml Äther gelöst, wurden unter Kühlung und guter Rührung zugetropft. Nach Verflüchtigung des überschüssigen Dimethylamins und Abdestillieren des Äthers

Tabelle 4. Infrarotspektren der *N*-Trimethyl-*B*-phenylamino-borazolderivate

(IV)	(XI)	Derivat (VIII)	(XV)	(XVII)*
3425 w		3435 w		3435 w
3040 w	3065 w	3080 w	3065 w	3080 vw
3015 w	3030 w	3050 w	3033 w	3045 w
		3020 w		3020 w
2955 s	2960 s	2955 m	2958 s	2960 w
2928 s	2930 s	2928 m	2930 s	2930 w
2870 m	2875 m	2870 m	2875 m	2890 w
2857 m	2857 m	2857 m	2857 m	2820 vw
1605 s	1600 m	1607 s	1601 m	1605 m
1588 m	1580 w	1589 m	1585 sh	1589 w
				1510 sh
1503 s	1515 s	1503 ss	1518 s	1500 sh
1481 s	1480 sh	1480 ss	1480 sh	1485 sh
			1465 s	
1453 s	1450 s	1453 s	1450 s	1450 m
1425 s	1425 sh	1427 ss	1425 sh	1428 ss
				1420 sh
				1405 sh
1403 ss	1390 es	1395 ss	1385 es	1390 sh
			1360 sh	1370 sh
1312 m		1312 s		1312 m
				1295 m
1270 w	1280 sh	1280 w	1280 sh	1280 s
		1265 sh	1260 w	1240 m
1240 w	1215 w	1240 m	1215 w	
1174 w	1180 w	1174 w		1175 w
				1142 sh
		1132 m		1130 m
1110 m	1108 s	1108 m	1110 m	
		1078 w		
	1032 w	1031 w	1031 w	980 vw
		890 w		
752 m	756 m	752 s	758 m	
720 sh	715 sh	720 sh	715 sh	715 wb
		708 sh		
698 m	705 s	698 s	704 s	698 s

* Wegen schlechter Löslichkeit in CCl_4 ist diese Verbindung nicht in vergleichbarer Konzentration aufgenommen.

Tabelle 5. IR-Spektren von N-Triphenyl-aminoborazolderivaten

Derivat		Derivat	
$N_3Ph_3B_3(NH_2)_3$	$N_3Ph_3B_3(NHEt)_3$	$N_3Ph_3B_3(NH_2)_3$	$N_3Ph_3B_3(NHEt)_3$
3527 m		1422 sh	1423 sh
3440 m	3420 m	1418 es	
3080 sh	3080 w	1400 es	1400 es
3060 w	3060 w	1372 m	1378 s
3035 w	3030 w	1346 sh	1350 s
	2965 m		1320 w
	2920 m		1310 w
	2865 w	1250 w	1275 s
1590 ss	1595 m	1225 w	1220 wb
	1510 sh	1072 w	1072 w
1490 m	1492 ss	1030 w	1030 w
	1476 sh	910 vw	
1452 w	1450 m	704 s	705 ss

wurde in Benzol aufgenommen, das Hydrochlorid abgenutscht und nach Abdestillieren des Benzols im Kugelrohr destilliert.

(II): $N_3Me_3B_3Bu_2NMe_2$: Sdp._{0,001} 130° (Luftbadtemp.), farblose Flüssigkeit, Ausb. 90%.

(VI): $N_3Me_3B_3Bu(NMe_2)_2$: Sdp._{0,001} 115° (Luftbadtemp.), farblose Flüssigkeit, Ausb. 90%.

N-Trimethyl-B-dibutyl, äthylaminoborazol (III) und N-Trimethyl-B-butyl-di-äthylaminoborazol (VII)

In 200 ml vorgekühltem Äther wurden 40 g bzw. 60 g Äthylamin eingebracht. 100 g $N_3Me_3B_3Bu_2Cl$ (bzw. 80 g $N_3Me_3B_3BuCl_2$), in je 150 ml Äther gelöst, wurden unter guter Rührung und fortgesetzter Kühlung langsam zugetropft. Nach Verflüchtigung des überschüssigen Amins und Abdestillieren des Äthers wurde in Benzol aufgenommen, das Hydrochlorid abgenutscht und die nach Abdestillieren des Benzols unter vermindertem Druck verbleibende wasserhelle, ölige Flüssigkeit im Hochvakuum destilliert.

(III): $N_3Me_3B_3Bu_2NHEt$: $d_4^{20} = 1,4813$, Sdp._{0,08} 134°, Ausb. 90%.

(VII): $N_3Me_3B_3Bu(NHEt)_2$: $d_4^{20} = 1,4876$, Sdp._{0,07} 128°, Ausb. 85%.

N-Trimethyl-B-dibutyl, phenylamino-borazol (IV) und N-Trimethyl-B-butyl-diphenylamino-borazol (VIII)

Zur gut gerührten Lösung von 21 g bzw. 45 g Anilin in 250 ml Benzol wurden 30 g $N_3Me_3B_3Bu_2Cl$ bzw. $N_3Me_3B_3BuCl_2$ in je 150 ml Benzol langsam zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion wird 10 Min. unter Rückfluß gekocht, filtriert, das Benzol abdestilliert und die Produkte jeweils aus einem großen 3-Kugelrohr im Hochvak. destilliert.

(IV): $N_3Me_3B_3Bu_2NHPh$: Sdp._{0,05} 180° (Luftbadtemp.), gelbliche Flüssigkeit, Ausb. 90%.

(VIII): $N_3Me_3B_3Bu(NHPh)_2$: Schmp. 85°, Sdp._{0,02} 210° (Luftbadtemp.), farblose Kristalle, Ausb. 90%.

Bis-(N-trimethyl-B-dibutyl-borazyl-B-)amin (IX), Bis-(N-trimethyl-B-dibutyl-borazyl-B-)äthylamin (X) und Bis-(N-trimethyl-B-dibutyl-borazyl-B-)phenylamin (XI)

Diese werden nach der Destillation der Verbindungen (I), (II) und (III) durch Destillation der hochsiedenden Rückstände im Hochvak. (Kugelrohr) erhalten. Reiner erhält man sie durch Erhitzen der reinen Aminoborazole im Vak. oder unter N_2 und anschließende HV-Destillation. Während (I) und (II) schon bei 3stdg. Erhitzen auf 200° fast quantitativ in (IX) und (X) übergehen, kann (III) auch durch 48stdg. Erhitzen auf 380° (70 Torr) nur zu 70% zu (XI) kondensiert werden.

(IX): $[N_3Me_3B_3Bu_2]_2NH$: Sdp._{0,1} $214-220^\circ$ (Luftbadtemp.), farblose Kristalle, $n_D^{20} = 1,4965$, Schmp. 30° .

(X): $[N_3Me_3B_3Bu_2]_2NEt$: Sdp._{0,08} 212° (Luftbadtemp.), farblose Kristalle, Schmp. 33° .

(XI): $[N_3Me_3B_3Bu_2]_2NPh$: Sdp._{0,05} (Luftbadtemp.) $250-260^\circ$, farblose Kristalle, Schmp. 62°

Metallierung von N-Trimethyl-B-dibutyl, phenylaminoborazol (IV) und Umsetzung mit N-Trimethyl-B-dibutyl, chlor-borazol zu Bis-(N-trimethyl-B-dibutyl-borazyl-B-)phenylamin (XI)

In einem 3-Halsrundkolben mit KPG-Rührer, Kühler mit KOH-Patrone und N_2 -Einleitrohr wurden 8,6 g (IV) in 150 ml Benzol mit der äquivalenten Menge benzol. Butyllithiumlösung versetzt. Die Lösung erwärmte sich, der Gilman-Test³⁰ fiel auf einen kaum erkennbaren Rest ab. Nun wurden 7,3 g $N_3Me_3B_3Bu_2Cl$ in 75 ml Benzol zugesetzt und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des fein verteilten LiCl wurde das Benzol abdestilliert und im Kugelrohr bei Hochvak. destilliert. Die Daten entsprechen vollkommen der vorbeschriebenen Verbindung (XI). Ausb. über 90%.

Poly-N-trimethyl-B-butyl, diaminoborazol (XIII), Poly-N-trimethyl-B-butyl, diäthylaminoborazol (XIV) und Poly-N-trimethyl-B-butyl, diphenylaminoborazol (XV)

entstehen aus den Diaminoborazolen (IV), (V) und (VI) durch Erhitzen im Vakuum als Destillationsrückstände oder unter N_2 unter den schon bei den Bis-borazyl-aminen angegebenen Bedingungen.

(XIII): $[N_3Me_3B_3BuNH]_n$: farbloses Harz, Erweichungspunkt 60° ,

(XIV): $[N_3Me_3B_3BuNEt]_n$: gelbliches Harz, Erweichungspunkt 60° ,

(XV): $[N_3Me_3B_3BuNPh]_n$: gelbes Harz, Erweichungspunkt 120° .

Metallierung von N-Trimethyl-B-dibutyl, äthylaminoborazol (III) und Umsetzung mit Benzylbromid zu N-Trimethyl-B-dibutyl, äthylbenzylaminoborazol (XII)

In einem 3-Halsrundkolben mit KPG-Rührer, Kühler mit KOH-Patrone und N_2 -Einleitrohr wurden 4 g von (III) in 100 ml Benzol mit der äquivalenten Menge benzol. Butyllithiumlösung (deren Gehalt titrimetrisch bestimmt war) in einem Schuß versetzt. Die Lösung erwärmte sich merklich, und die geringe Färbung der C_4H_9Li -Lösung verschwand sofort. Der Gilman-Test verlief im Vergleich zu einer entsprechend verdünnten Lösung von BuLi praktisch negativ. Nach kurzzeitigem Erwärmen auf 60° wurde ein geringer Überschuß von Benzylbromid zugesetzt und bei weiterem Erwärmen auf 70°

³⁰ H. Gilman und F. Schultze, J. Amer. chem. Soc. **42**, 2002 (1925).

fiel feinkristallines LiBr aus. Nach Aufkochen wurde filtriert, das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus einem Kugelrohr im Hochvak. destilliert. (XII): $N_3Me_3B_3Bu_2NEtCH_2Ph$: Sdp._{0,005} 170° (Luftbadtemp.), gelbliche Flüssigkeit.

N-Trimethyl-*B*-triäthylaminoborazol (XVI) und *N*-Trimethyl-*B*-triphenylaminoborazol (XVII)

wurden analog den Verbindungen (VII) bzw. (VIII) aus je 20 g $N_3Me_3B_3Cl_3$ und 40 g Äthylamin bzw. 50 g Anilin dargestellt.

(XVI): $N_3Me_3B_3(NHEt)_3$: Sdp._{0,01} 90° (Luftbadtemp.), farblose Flüssigkeit, Ausb. 90%.

Als Destillationsrückstand verbleibt ein farbloses Harz, offenbar ein 2dimensional vernetztes Polymeres, wie es von *Aubrey* und *Lappert*⁵ für ähnliche (trifunktionelle) Aminoborazole beschrieben wurde.

(XVII): $N_3Me_3B_3(NHPh)_3$: Sdp._{0,001} 255° (Luftbadtemp.), Subl. farblose Kristalle, Zers. bei über 260°.

N-Triphenyl-*B*-triäthylaminoborazol (XVIII)

Zu der wie vorbeschrieben gekühlten Lösung von 20 g Äthylamin in 300 ml Äther wurden 10 g $N_3Ph_3B_3Cl_3$, gelöst in etwa 1 l Toluol, langsam zugetropft, wobei stark gerührt wurde. Nach Verflüchtigung des überschüssigen Äthylamins und Abnutschen des Anilinhydrochlorids wurde unter vermindertem Druck eingengt, wobei (XVIII) in Form farbloser Kristalle ausfiel. Die Substanz wurde im Hochvak. umsublimiert.

(XVIII): $N_3Ph_3B_3(NHEt)_3$: Subl._{0,001} 225° (Luftbadtemp.), farblose Kristalle, Schmp. 225°, Zers.

N-Trimethyl-*B*-triaminoborazol, *N*-Trimethyl-*B*-tris-(dimethylamino)-borazol und *N*-Triphenyl-*B*-triaminoborazol

wurden analog zu den entsprechenden difunktionellen Derivaten (V), (VI) resp. zu (XVIII) mit flüssigem NH_3 hergestellt.

Die IR-Spektren wurden teils mit einem Beckman IR 4, teils mit einem Perkin-Elmer Infracord 237 Doppelstrahlspektrophotometer aufgenommen; Flüssigkeiten teils in kapillarer Schicht, teils als Lösungsaufnahmen in CCl_4 , feste Verbindungen in CCl_4 und für den Bereich von 650—1200 cm^{-1} auch in CS_2 , wenn keine Reaktion mit freien Aminogruppen zu erwarten war.

Die Spektren von: *N*-Trimethyl-*B*-trichlor- und *N*-Trimethyltriaminoborazol und den Derivaten (VII), (VIII), (IX), (XIII), (XV) und (XVIII) sind in Teilbereichen als Spektrogramme wiedergegeben. Die reproduzierten Aufnahmen sind durchwegs mit dem Infracord 237 hergestellt worden.

B wurde nach der Methode von *Hunter* et al.³¹ bestimmt. Die C-Werte substituierter Borazole wurden gelegentlich zu tief gefunden^{1, 28}.

Der Owens-Illinois Glass Company, Toledo/Ohio, USA, danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen, den Herren Dr. *O. Polansky*, Dr. *H. Schindlbauer* und Dr. *K. Utvary* für die Gelegenheit zur Diskussion der Ergebnisse.

³¹ *D. L. Hunter, L. L. Petterson* und *H. Steinberg*, Anal. Chim. Acta **21**, 523 (1959).

Tabelle 6. Analytische Befunde

Substanz	Summenformel		% C	% H	% B	% N
(I)	$C_{11}H_{29}B_3N_4$	ber.	52,88	11,70	12,99	22,43
		gef.	54,02	11,31	13,12	22,45
(II)	$C_{13}H_{33}B_3N_4$	ber.	56,18	11,97	11,68	20,16
		gef.	56,13	12,04	—	20,97
(III)	$C_{13}H_{33}B_3N_4$	ber.	56,18	11,97	11,68	20,16
		gef.	55,70	11,65	11,60	20,87
(IV)	$C_{17}H_{33}B_3N_4$	ber.	62,64	10,21	9,95	17,19
		gef.	63,36	9,61	9,81	18,42
(V)	$C_7H_{22}B_3N_5$	ber.	40,27	10,62	15,55	33,55
		gef.	43,31	10,81	15,48	30,80
(VI)	$C_{11}H_{30}B_3N_5$	ber.	49,88	11,42	12,26	26,45
		gef.	49,97	11,25	—	26,91
(VII)	$C_{11}H_{30}B_3N_5$	ber.	49,88	11,42	12,26	26,45
		gef.	51,12	11,28	12,07	25,48
(VIII)	$C_{19}H_{30}B_3N_5$	ber.	63,22	8,38	8,99	19,41
		gef.	59,45	8,21	9,26	20,85
(IX)	$C_{22}H_{55}B_6N_7$	ber.	54,74	11,49	13,45	20,32
		gef.	55,38	11,60	13,39	20,95
(X)	$C_{24}H_{59}B_6N_7$	ber.	56,44	11,65	12,71	19,20
		gef.	55,53	11,81	12,83	21,09
(XI)	$C_{28}H_{59}B_6N_7$	ber.	60,19	10,64	11,62	17,55
		gef.	60,12	10,34	—	18,49
(XII)	$C_{20}H_{39}B_3N_4$	ber.	65,26	10,68	8,82	15,22
		gef.	66,16	10,98	—	14,59
(XIII)	$C_7H_{19}B_3N_4$	ber.	43,85	9,99	16,93	29,23
		gef.	44,54	9,80	16,61	26,58
(XIV)	$C_9H_{23}B_3N_4$	ber.	49,19	10,52	14,77	25,49
		gef.	46,45	10,19	14,59	26,69
(XV)	$C_{13}H_{23}B_3N_4$	ber.	58,30	8,65	12,12	20,92
		gef.	54,92	7,84	12,26	19,94
(XVI)	$C_9H_{27}B_3N_6$	ber.	42,93	10,81	12,89	33,37
		gef.	42,59	10,65	—	32,07
(XVII)	$C_{21}H_{27}B_3N_6$	ber.	63,70	6,87	8,20	21,23
		gef.	—	—	8,30	21,03
(XVIII)	$C_{24}H_{33}B_3N_6$	ber.	65,81	7,59	7,41	19,19
		gef.	—	—	7,51	18,78