

Studien an Borazolderivaten

Von

A. Meller

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

(Eingegangen am 20. November 1962)

Die hydrolytische Beständigkeit des Borazolringes wird von den Substituenten — sowohl an den B- als auch an den N-Atomen — beeinflußt. Bei einigen Borazolen, die an den Ringstickstoffatomen nicht substituiert sind, zeigen sich nicht kontrollierbare Kondensationserscheinungen. Auch die Grignardalkylierung von B-Halogenborazolen wird durch die N-Substituenten beeinflußt.

B-Trichlorborazol hydrolysiert in der Kälte vollständig zu Borsäure und Ammoniumchlorid¹, N-Tri-p-tolyl-B-trichlorborazol nach *Kinney* und *Kolbenzen*² nur unvollständig zu einem Substanzgemisch. Auch das von *Jones* und *Kinney*³ beschriebene N-Triphenyl-B-trihydroxyborazol stellt nach eigenen Versuchen keine Reinsubstanz dar.

Seyferth und *Kögler*⁴ haben organosiliciumsubstituierte Borazole dargestellt und festgestellt, daß B-Tris-(trimethylsiloxy)-N-trimethylborazol durch Feuchtigkeit allmählich zersetzt wird. Nunmehr wurden auch B-Tris-(triphenylsiloxy)-borazol, B-Tris-(triphenylsiloxy)-N-trimethylborazol und B-Tris-(triphenylsiloxy)-N-triphenylborazol dargestellt. Ersteres wird durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt, das N-Trimethylderivat mit verdünnten wäßrigen Säuren und Basen hydrolysiert, während das B-Tris-(triphenylsiloxy)-N-triphenylborazol gegen kurzzeitiges Erhitzen mit Wasser und verdünnten Säuren beständig ist und erst durch Alkalihydroxide zerlegt wird.

¹ *C. A. Brown* und *A. W. Laubengayer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 3699 (1955).

² *C. R. Kinney* und *M. J. Kolbenzen*, *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 1584 (1942).

³ *R. G. Jones* und *C. R. Kinney*, *J. Amer. Chem. Soc.* **61**, 1378 (1939).

⁴ *D. Seyferth* und *H. P. Kögler*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **15**, 99 (1960).

B-Trichlorborazol tendiert schon bei Zimmertemperatur zur Eigenkondensation, deren Produkte nicht näher bekannt sind¹. Eine entsprechende Neigung zeigen auch einige hier dargestellte Borazole mit N—H-Bindung. So kondensiert sich das B-Tris-(triphenylsiloxy)-borazol beim Umlösen aus Dibutyläther oder Ligroin langsam zu unlöslichen Produkten. Ähnlich verhält sich das bei der Grignardalkylierung von Trichlorborazol erhaltene B-Dibutylmonochlorborazol. Bei der Hochvakuumdestillation bleibt ein großer Teil zurück. Das anfangs wasserhelle Destillat trübt sich bald unter Abscheidung von Kondensationsprodukten. Hingegen hat *Hawthorne*⁵ beim B-Tributylborazol keine und *Stock* und *Pohland*⁶ beim Borazol eine nur sehr langsame Eigenkondensation beschrieben.

Die Substitution der N-Atome des Borazols mit Alkyl- bzw. Arylresten übt auf die Grignardalkylierung der Bor-Atome einen offenbar sterischen Einfluß aus. Aus N-Trimethyl-B-trichlorborazol entsteht mit n-Butylmagnesiumbromid im Unterschuß ein Gemisch aller drei möglichen Substitutionsprodukte⁷. Bei der Alkylierung von B-Trichlor-N-triphenylborazol mit einem Äquivalent n-Butylmagnesiumbromid erhielt ich hauptsächlich B-Monobutyl-B-dichlor-N-triphenylborazol. Auch das B-Iso-propyl-B-dichlor-N-triphenylborazol ist analog leicht zugänglich. Beim Umsatz mit 2 Äquivalenten n-C₄H₉MgBr entsteht hauptsächlich B-Dibutyl-B-monochlor-N-triphenylborazol und als schwer abtrennbares Nebenprodukt B-Butyl-B-dichlor-N-triphenylborazol.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt.

B-Trichlorborazol: Das handelsübliche Trichlorborazol enthielt bis zu 70% in Äther unlösliche und schwer sublimierbare Anteile. Durch Umsublimieren im Hochvak. bei 75° Badtemp. in eine auf — 80° gekühlte Vorlage wurde ein mindestens 90proz. Produkt erhalten (Schmp. 87°).

N-Triphenyl-B-trichlorborazol: Die Angaben von *Jones* und *Kinney*⁴ konnten nicht reproduziert werden, während nach *Groszos* und *Stafiej*⁸ fast quantitativ. Ausb. erzielt wurden.

N-Trimethyl-B-trichlorborazol wurde nach der Vorschrift von *Hohnstedt* und *Haworth*⁹ in fast quantitativ. Ausb. erhalten. Es wurde nach Ende der HCl-Entwicklung (nach etwa 20stdg. Erhitzen) eine klare Lösung erhalten. Nach Einengen auf etwa 40% des ursprünglichen Volumens wurden die

⁵ *M. F. Hawthorne*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5836 (1959).

⁶ *A. Stock* und *E. Pohland*, Chem. Ber. **59**, 2215 (1926).

⁷ *G. E. Ryschkewitsch*, *J. J. Harris* und *H. H. Sisler*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4515 (1958).

⁸ *St. J. Groszos* und *St. F. Stafiej*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1357 (1958).

⁹ *L. F. Hohnstedt* und *D. T. Haworth*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 89 (1960).

Kristalle abgesaugt und mit Benzol und Petroläther in der Trockenkammer gewaschen (Schmp. 160—162°). Die Mutterlaugen wurden entsprechend aufgearbeitet.

Bei sorgfältigem Arbeiten erübrigt sich die von *Hohnstedt* angegebene Vakuumsublimation. Bei der von *Turner* und *Warne*¹⁰ beschriebenen Herstellung unter Verwendung von Triäthylamin ist die Sublimation allerdings notwendig, um ein ganz reines Produkt zu erhalten.

B-Tris-(triphenylsiloxy)-borazol: 8,17 g Triphenylsilanol wurden in 200 ml Äther unter trockenem N₂ und Rühren 24 Stdn. mit Na gekocht, in der Trockenkammer von den Natriumresten dekantiert und diese Lösung zu 1,9 g B-Trichlorborazol in 150 ml Äther in einem Guß zugegeben. Der Äther, der durch die Reaktionswärme leicht aufkocht, wird noch 30 Min. im Sieden gehalten und anschließend nach Filtrieren bis auf etwa 30 ml abdestilliert. B-Tris-(triphenylsiloxy)-borazol scheidet sich in farblosen Kristallen aus (Schmp. 164—167°, Ausb. 3,5 g). Bei weiterem Einengen wird das Produkt unrein. Umlösen aus Ligroin oder Di-n-butyläther bringt keinen Reinigungseffekt. Bei der Sublimation im Hochvak. trat Kondensation zu nichtflüchtigen Produkten ein.

C₅₄H₄₈B₃N₃O₃Si₃. Ber. C 70,14, H 5,36, N 4,65, B 3,59.
Gef. C 64,29,* H 5,24, N 4,1, B 3,84.

B-Di-n-butyl-monochlorborazol: Zu 36,8 g B-Trichlorborazol in 800 ml absol. Benzol wurde unter heftigem Rühren im Verlauf von 2 Stdn. eine Grignardlösung zugetropft, die aus 29 g n-Butylbromid und 6 g Magnesium in 500 ml Äther bereitet und von ungelöstem Magnesium abdekantiert war. Nach Ende der Zugabe wurde 20 Min. unter Rückfluß gekocht, der Äther abdestilliert und das Benzol unter vermindertem Druck verdampft. Während des Eindampfens wurde zur Entfernung des ausfallenden Mg-Salzes 2mal filtriert. Bei der anschließenden Vakuumdestillation wurden 14 g Dibutyl-monochlorborazol (Sdp. 91°) erhalten. Die glashelle, leichtbewegliche Flüssigkeit trübt sich schon nach wenigen Stdn. unter Abscheidung von Kondensationskörpern.

C₈H₂₁B₃ClN₃. Ber. C 42,29, H 9,32, B 14,28, Cl 15,61.
Gef. C 38,26,* H 8,66, B 14,41, Cl 14,8.

B-Tris-(triphenylsiloxy)-N-triphenylborazol: Analog dem B-Tris-(triphenylsiloxy)-borazol aus 4,12 g B-Trichlor-N-triphenylborazol und 8,25 g Triphenylsilanol (als Na-Silanolat). Nach Zugabe von 300 ml Benzol wurde 2 Stdn. gekocht, filtriert, langsam eingeeengt und aus Ligroin—Benzol umgelöst (Schmp. 234—235°).

C₇₂H₆₀B₃N₃O₃Si₃. Ber. C 76,40, H 5,34, B 2,86, N 3,79.
Gef. C 75,57, H 5,07, B 2,96, N 3,8.

B-Tris-(triphenylsiloxy)-N-trimethylborazol: 2,26 g N-Trimethyl-B-trichlorborazol und 8,25 g Triphenylsilanol (als Na-Triphenylsilanolat) wurden analog umgesetzt. Ausb. nach Umlösen aus Äther: 4,3 g (Schmp. 206°).

C₅₇H₅₄B₃N₃O₃Si₃. Ber. C 72,39, H 5,76, B 3,43, N 4,44.
Gef. C 70,05*, H 5,70, B 3,52, N 4,1.

* Die C-Werte substituierter Borazole werden oft um einige Prozent zu tief gefunden¹¹.

¹⁰ H. S. Turner und R. J. Warne, Chem. and Ind. 1958, 526.

¹¹ K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. Chem. Soc. 81, 3562 (1959).

B-Mono-n-butyl-dichlor-N-triphenylborazol und B-Monoisopropyl-dichlor-N-triphenylborazol: Zu einer Lösung von 20,5 g B-Trichlor-N-triphenylborazol in 500 ml Benzol wurde unter heftigem Rühren eine Lösung von 8,1 g (7,4 g) n-Butyl-magnesiumbromid (bzw. Isopropylmagnesiumbromid) in 250 ml Äther im Verlaufe einer Stde. zugetropft. Hierauf wurde 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und Äther mit Benzol abdestilliert. Nach zweifacher Kugelrohrdestillation bei 240° Badtemp. und $2 \cdot 10^{-3}$ Torr erstarrten übergehende hochviskose Öle zu farblosen Gläsern, die bei oberhalb 100 bzw. 150° erweichen und Kristallisationstendenz besitzen. Ausb. etwa 60%.

$C_{22}H_{24}B_3Cl_2N_3$. Ber. C 60,91, H 5,58, B 7,48, Cl 16,35.

Gef. C 61,05, H 5,66, B 7,69, Cl 14,1.

$C_{21}H_{22}B_3Cl_2N_3$. Ber. C 60,11, H 5,28, B 7,73, Cl 16,89.

Gef. C 58,58, H 5,13, B 7,75, Cl 16,1.

B-Dibutyl-monochlor-N-triphenylborazol: Wird analog dem entsprechenden Dichlorderivat durch Umsatz von 2 äquiv. Mengen n-C₄H₉MgBr mit B-Trichlor-N-triphenylborazol erhalten. Nach mehrfacher Kugelrohrdestillation erhält man die Verbindung als glasig erstarrtes, farbloses Öl. Sdp. 265° (Badtemp.) unter $1 \cdot 10^{-3}$ Torr.

$C_{26}H_{33}B_3ClN_3$. Ber. Cl 7,79, N 9,23. Gef. Cl 9,0, N 8,9.

Die Untersuchung wurde von Prof. Dr. V. Gutmann angeregt, dem ich für die Bereitstellung von Mitteln der Owens-Illinois-Glass-Company, Toledo/Ohio, USA, danke.