

B-Tetrafluorpropoxy- und unsymmetrische Propoxy-borazinderivate

Von

A. Meller, R. Schlegel und V. Gutmann

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Juli 1964)

Symmetrische und unsymmetrische Tetrafluorpropoxy- und n-Propoxyborazinderivate werden dargestellt, ihre Eigenschaften untersucht und die IR-Spektren interpretiert.

The preparation and properties of symmetrical and unsymmetrical tetrafluorpropoxy- and n-propoxy-borazine derivatives are described. Assignments for the IR spectra are given.

Während symmetrische B-Alkoxyborazinderivate* bekannt sind¹⁻⁷, sind Fluoroalkoxyborazine nicht beschrieben und unsymmetrische Alkoxyborazine⁶ nicht näher charakterisiert worden.

* Wir haben uns entschlossen, den von uns und anderen Autoren bisher verwendeten Namen Borazol zugunsten des im Ring-Index empfohlenen „Borazin“ aufzugeben.

¹ D. T. Haworth und L. F. Hohnstedt, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 842 (1959).

² M. J. Bradley, G. E. Ryschkewitsch und H. H. Sister, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2635 (1959).

³ M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc. [London] **1959**, 59.

⁴ D. W. Aubrey, M. F. Lappert und H. Pyszora, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1931.

⁵ K. Niedenzu, D. W. Harrelson und J. W. Dawson, Chem. Ber. **94**, 671 (1961).

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

⁷ W. Gerrard, H. R. Hudson und E. F. Mooney, J. chem. Soc. [London] **1962**, 113.

Durch Reaktion von Chlorborazinderivaten mit Natriumtetrafluorpropanolat, welches aus Tetrafluorpropanol und Natriumhydrid hergestellt wurde, wurden folgende Verbindungen dargestellt:

- 1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-tetrafluorpropoxyborazin (I);
- 1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-bis(tetrafluorpropoxy)-borazin (II);
- 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(tetrafluorpropoxy)-borazin (III);
- 2,4,6-Tris(tetrafluorpropoxy)borazin (IV).

(I) bis (III) sind farblose Flüssigkeiten, (IV) bildet farblose Kristalle.

Es wurden auch die entsprechenden nicht fluorierten Derivate als Vergleichssubstanzen dargestellt. Hiezu wurde Kaliumpropanolat, das sich in Benzol rasch und quantitativ aus Propanol und Kalium bildet, mit den entsprechenden Chlorborazinen umgesetzt. Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen gewonnen:

- 1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-n-propoxyborazin (V)
- 1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-di-n-propoxyborazin (VI)
- 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tri-n-propoxyborazin (VII) und
- 2,4,6-Tri-n-propoxyborazin (VIII).

(V), (VI) und (VIII) sind farblose Flüssigkeiten, (VII) bildet leicht gelbliche Kristalle. Das VII entsprechende 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris(tetrafluorpropoxy)-borazin konnte nicht in reiner Form isoliert werden, da es sich bei der Hochvakuumdestillation zersetzte.

Die thermische Beständigkeit der fluorierten Verbindungen entspricht etwa der der nicht fluorierten Derivate. Das N—H-Derivat (IV) ist jedoch thermisch stabiler als die entsprechende nicht fluorierte Verbindung VIII, die starke Tendenz zur Eigenkondensation zeigt. Frisch destilliertes VIII trübt sich bald unter Ausfallen von Kondensationsprodukten; die ν -NH-Bande bei 3450 cm^{-1} zeigt stufenförmig abfallende Schultern an der niederfrequenten Seite (kondensierte Anteile). Die hydrolytische Beständigkeit ist bei den fluorierten Alkoxyborazinen etwas besser als in den fluorfreien Analoga. Alle beschriebenen Verbindungen werden jedoch durch Wasser allmählich zu Alkohol, Amin (bzw. Ammoniak) und Borsäure zersetzt.

Die ν -NH-Frequenzen in den Derivaten IV und VIII liegen bei 3450 cm^{-1} nur unwesentlich höher als im Trichlorborazol (3442 cm^{-1}). Höhere Frequenzen — wie in der Literatur angegeben⁷ — konnten nicht bestätigt werden. Die ν -CH-Schwingungen zeigen keine Besonderheiten. In den Fluorpropoxygruppen liegen sie ziemlich hoch, wie dies auch in teilfluorierten Kohlenwasserstoffen^{8, 9} und teilfluorierten Halogenalka-

⁸ P. Klaboe und J. R. Nielsen, J. Chem. Phys. **32**, 899 (1960).

⁹ P. Klaboe und J. R. Nielsen, J. Chem. Phys. **33**, 1765 (1960).

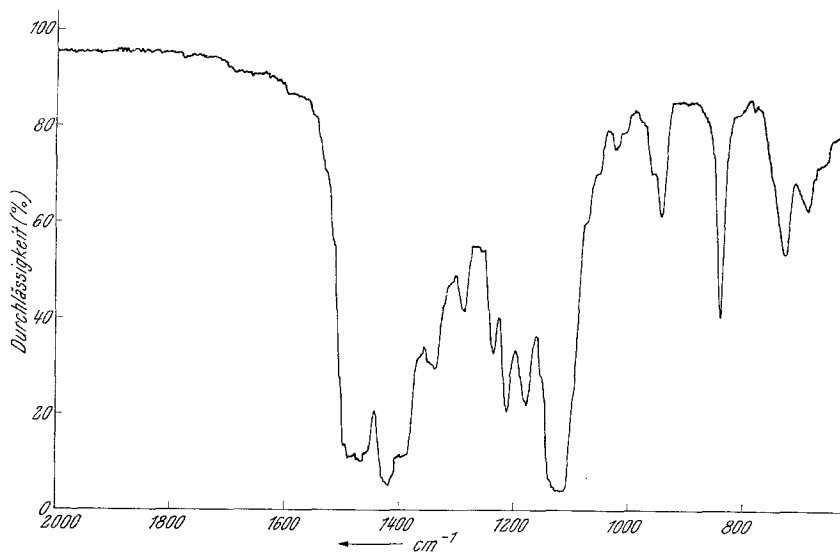


Abb. 1. IR-Spektrum von 1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-bis (tetrafluorpropoxy)-borazin ($625\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$)

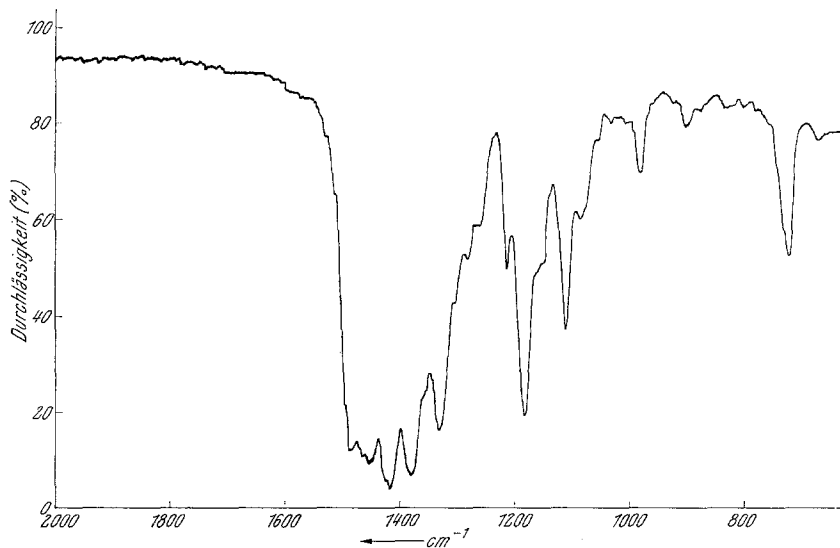


Abb. 2. IR-Spektrum von 1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-dipropoxy-borazin ($625\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$)

nen¹⁰ beobachtet wurde. Die B—N-Ringschwingungen liegen um etwa $30\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ höher als in den entsprechenden Chlorborazinen und damit auch etwas höher als in den analogen Aminoborazinen, was den geringeren

¹⁰ J. R. Nielsen, C. Y. Liang und D. C. Smith, J. Chem. Phys. **21**, 1060 (1953).

Doppelbindungscharakter der exocyclischen B—O-Bindung im Vergleich zur exocyclischen B—N-Bindung bestätigt. Die Differenzen in den B—N-Wellenzahlen der fluorierten bzw. nicht fluorierten Verbindungen liegen innerhalb der Fehlergrenzen des Spektrographen. Der Einfluß der Fluoratome an den β - und γ -C-Atomen wird hier kaum wirksam (Abb. 1 und Abb. 2).

Die δ -CH₃-Frequenzen in den N-Methylborazinen entsprechen jenen in anderen Borazinderivaten und wurden schon früher diskutiert^{11, 12}.

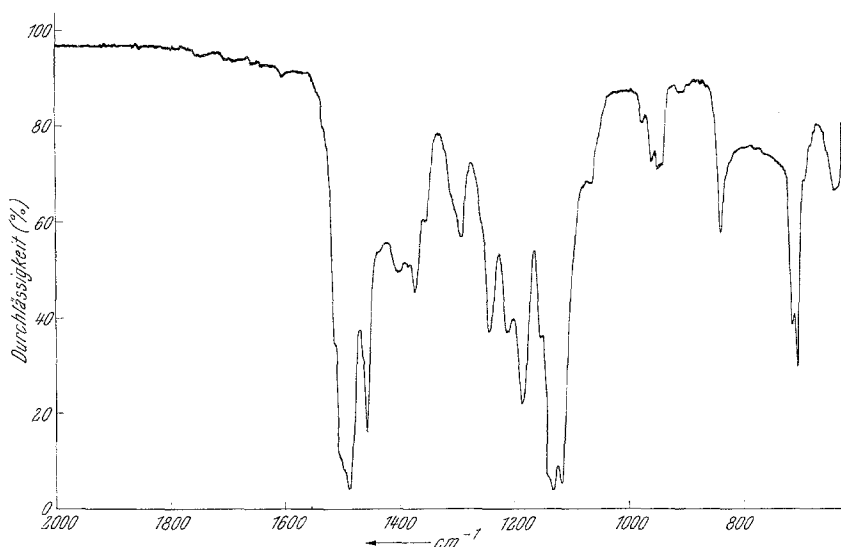


Abb. 3. IR-Spektrum von 2,4,6-Tris-(tetrafluorpropoxy)-borazin (625—2000 cm^{-1})

Die δ -CH₂-Schwingungen der Alkoxy- bzw. Fluoralkoxygruppen verhalten sich entsprechend den δ -(N)-Alkyl-Schwingungen in Alkylaminoborazinen^{11, 13}. Die CH₃-Gruppen in den Propoxyresten verhalten sich normal.

Die ν -B—O-Schwingungen liegen um 1350 cm^{-1} , die Bande ist meist von mittlerer Stärke und nicht sehr charakteristisch, zum Teil verfließt sie mit der niederfrequenten Seite der B—N-Ringschwingung und den δ -CH-Schwingungen unter 1400 cm^{-1} , ähnlich wie die B—N-Seitenketten-schwingungen in Aminoborazinen^{11, 14}. Eine sichere Unterscheidung von den δ -CH-Schwingungen ist nicht immer möglich.

Im Gebiet zwischen 1420 und 1100 cm^{-1} sind nicht nur die ν -C—F-Schwingungen, sondern auch δ -CH-Frequenzen der Fluoralkoxyreste zu

¹¹ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **94**, 1071 (1963).

¹² A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **95**, 382 (1964).

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

¹⁴ K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3561 (1959).

erwarten, wie sie z. B. auch im Tetrafluoräthan gefunden werden⁸. So sind in den Derivaten I bis III die Borazinbanden durch eine δ -CH-Schwingung niederfrequent stark verbreitert und nicht so scharf wie in V und VI bzw. im 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tripropoxyborazin. Die Banden

Tabelle 1. IR-Spektren der 1,3,5-Trimethyl-B-tetrafluorpropoxyborazolderivate

D e r i v a t			Zuordnung
I	II	III	
2960 s	2960 m	2955 m (b)	} ν -CH
2932 s	2928 s	2900 sh (b)	
2875 w	2875 sh		
2858 m	2858 m		
	1490 sh	1491 s	} δ -CH
1476 sh	1480 sh		
	1465 sh	1470 sh	
1459 ss	1456 ss	1450 s	
1407 ss	1415 ss (b)	1421 ss (b)	ν -B—N
1385 m	1382 ss (b)	1382 ss (b)	} δ -CH
1335 w	1340 sh	1350 sh	
			ν -B—O
1275 vw	1280 m	1285 m	ν -C—F
1255 vw			
1225 vw	1230 w	1230 m	ν -C—F
1203 m	1207 s	1204 ss	δ -CH(F ₂)
1190 sh	1174 m	1185 sh	ν -C—O
1112 ss	1120 ss	1118 es	ν -CF, δ -CH, CH ₃ -rock.
1048 w	1020 vw	1014 w	
946 vw	947 sh	950 sh	
932 vw	935 w	933 m	ν -C—C
833 w	832 m	831 m	ν -C—C
720 w	720 m	720 m	out of plane deform.
	685 vw	684 w	

Tabelle 2. IR-Spektrum von B-Tetrafluorpropoxyborazol (in CCl₄)

3450 m	ν -NH	1237 m	ν -CF
2990 sh		1205 m	δ -CH(F ₂)
2970 sh	} ν -CH	1180 s	ν -C—O
2950 w		1145 sh	
2880 sh		1127 ss	δ -CH
1505 sh		1110 s	ν -CF
1495 sh	} ν -B—N	1068 vw	
1484 ss		1056 w	
1458 s	δ -CH	950 sh	
1402 sh	δ -CH(F ₂)	940 m	ν -C—C
		832 m	ν -C—C
1373 m	} δ -CH	705 sh	} out of plane deform.
1352 sh		ν -B—O	
1290 m	ν -CF	633 m	

Tabelle 3. IR-Spektren der 1,3,5-Trimethyl-B-propoxyborazinderivate

D e r i v a t		$(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Zuordnung
v	VI		
2960 s	2966 s	2968 s	} v-CH
2935 s	2938 s	2940 s	
2880 m	2880 m	2880 m	
2860 m	2865 sh		
		1678 w	} δ -CH
1476 sh	1481 s	1485 s	
1456 ss	1460 sh	1462 vw	
	1445 ss	1442 s	
	1420 sh		} v-B—N
1413 es	1413 ss	1411 ss	
1380 s	1375 ss	1375 ss	δ -CH
1325 ss	1324 ss	1322 s	v-B—O
	1278 sh	1272 sh	} v-N—C(H ₃)
1255 w	1256 sh	1253 w	
1207 m	1208 m		} v-C—O
1192 sh	1176 ss	1178 ss	
	1143 sh		} N—CH ₃ rock.
1110 m	1104 m	1145 sh	
		1100 vw	
		1080 w	
1088 sh	1077 vw	1037 vw	} out of plane deform.
		1006 w	
974 w	973 w	977 m	
890 w	894 vw	895 vw	
		831 vw	} out of plane deform.
710 w	713 m	722 m	
		658 w	

Tabelle 4. IR-Spektrum von B-Trippropoxyborazin

3450 m	} v-NH	1179 vs	} v-C—O
3430 sh		1140 m	
3405 sh			
2955 s	} v-CH	1098 w	} out of plane deform.
2930 s		1065 w	
2870 s		1020 w	
1510 sh	} v-B—N	998 m	
1500 sh		970 vw	
1492 ss			
1463 ss	δ -CH	893 w (b)	} out of plane deform.
1385 ss (b)	δ -CH	713 sh	
1340 sh (b)	v-B—O	703 s	
1295 w		640 m	
1250 w			

bei 1280 cm^{-1} und 1115 cm^{-1} dürften v-C—F-Schwingungen zukommen, doch sind diese Zuordnungen bei der großen Anzahl der auftretenden

Tabelle 5. IR-Spektrum von 1,4,5-Triphenyl-B-tripropoxyborazin (in CCl₄ bzw. in CS₂)

3630 vw	oc	1327 ss	v-B—O
3090 sh		1285 sh	v-C—N
3060 w	v-CH arom.	1250 w	
3032 w			
2962 s			
2935 m	v-CH	1228 m	δ-CH arom.
2876 m		1170 vw	v-C—O
1600 s	v-C=C arom.	1111 s	δ-CH arom.
1495 ss	v-C=C arom.	1070 w	δ-CH arom.
1485 sh		1029 vw	δ-CH arom.
1463 vw	δ-CH	750 m	γ-CH arom.
1450 w			
1418 ss	v-B—N	725 sh	out of plan. deform.
		720 m	
1378 sh	δ-CH	699 s	γ-CH arom.
1365 ss			

es = extrem stark, ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, (b) = breit, oc = Oberton bzw. Kombinationsbande.

Banden nicht als ganz gesichert anzusehen. So scheint sich die mächtige Bande um 1170 cm⁻¹ aus v-CF-, δ-CH- und in den N-Methylborazinderivaten auch aus der N—CH₃-rocking-Schwingung zusammensetzen. In IV ist diese Bande durch den Wegfall der letzteren Schwingung gut aufgegliedert.

In den Propoxyborazinen werden die sehr intensiven C—O-Schwingungen bei 1170 cm⁻¹ gefunden, in Übereinstimmung mit der entsprechenden Zuordnung von *Lappert*⁴ für das 1,3,5-Triäthyl-2,4,6-tributoxyborazin. In den Tetrafluorpropoxyderivaten ist diese Bande infolge der geringeren Polarität der Bindung schwächer.

Die Banden bei 930 cm⁻¹ und 830 cm⁻¹ sind den v-C—C-Schwingungen der Tetrafluorpropoxyreste zuzuordnen. Out of plane-Schwingungen des Borazinringes finden sich bei allen Derivaten um 710 cm⁻¹ in Übereinstimmung mit der kürzlich von *Niedenzu* und Mitarbeitern¹⁵ gegebenen Zusammenstellung.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit, die Reaktionen unter trockenem N₂ durchgeführt. Die verwendeten Chlorborazine wurden, wie früher beschrieben¹¹, dargestellt.

Natriumtetrafluorpropanolat: Eine 50proz. NaH-Paraffinölsuspension wurde mit Petroläther ölfrei gewaschen und in der 100fachen Menge Benzol aufgeschlämmt. Die berechnete Menge 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol wurde unter

¹⁵ *H. Beyer, J. B. Hynes, H. Jenne und K. Niedenzu*, Internat. Sympos. on B—N-Chemistry, Durham 1963, Preprints of Papers, 98.

Rühren zugetropft, wobei H_2 entwich und das Natriumtetrafluorpropanolat als in Benzol schwerlösliche weiße Suspension anfiel. Es wurde 1 Stde. bei Zimmertemp. gerührt und schließlich kurz zum Sieden erhitzt.

Die Chlorborazine reagieren schon bei Zimmertemp. mit dem Natriumtetrafluorpropanolat. Die N-Alkylderivate wurden in benzol. Lösung unter Rühren zum Alkoholat zugetropft. Wird jedoch 2,4,6-Trichlorborazin umgesetzt, muß das Alkoholat zur Lösung des Borazins getropft werden, da sonst weitgehende Zersetzung (NH_3 -Entwicklung) eintritt. Nach 1stdg. Rühren wurde ausgefallenes NaCl durch Zentrifugieren abgetrennt, Benzol im Vak. abgedampft und der Rückstand im 3-Kugelrohr im Hochvak. destilliert. Die Ausbeuten an destillierbarer Substanz betragen durchwegs gegen 80%, an reinem Fluoralkoxyderivat etwa 50%. Als Rückstände verblieben feste Polymere, die B—O—B-Bindungen enthielten. So konnten bei der Aufarbeitung des Derivates I etwa 15% $[(CH_3)_3N_3B_3(C_4H_9)_2]_2O^{16}$ isoliert werden.

1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-tetrafluorpropoxyborazin (I): Na-Tetrafluorpropanolat (aus 2,9 g NaH/Öl-Suspension und 5,75 g Tetrafluorpropanol) wurden mit 11,85 g $(CH_3)_3N_3B_3(C_4H_9)_2Cl$ umgesetzt und wie angegeben aufgearbeitet. Sdp.: 150° (Luftbadtemp.) bei 0,02 Torr.

$C_{14}H_{30}B_3F_4N_3O$. Ber. C 46,08, H 8,29, N 11,52.
Gef. C 49,24, H 8,96, N 11,72.

1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-bis(tetrafluorpropoxy)-borazin (II) aus 5,34 g NaH/Öl, 14,7 g Tetrafluorpropanol und 13,7 g $(CH_3)_3N_3B_3(C_4H_9)Cl_2$; Sdp. 130° (Luftbadtemp.) bei 0,02 Torr.

$C_{13}H_{24}B_3F_8N_3O_2$. Ber. C 35,58, H 5,51, N 9,58.
Gef. C 35,88, H 5,86, N 9,32.

1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(tetrafluorpropoxy)-borazin (III) aus 6,51 g NaH/Öl, 18 g Tetrafluorpropanol und 10,25 g $(CH_3)_3N_3B_3Cl_3$. Sdp. 110° (Luftbadtemp.) bei 0,02 Torr.

$C_{12}H_{18}B_3F_{12}N_3O_3$. Ber. C 28,11, H 3,54, N 8,20.
Gef. C 29,32, H 4,29, N 8,95.

2,4,6-Tris(tetrafluorpropoxy)-borazin (IV) aus 8,87 g NaH/Öl, 24,4 g Tetrafluorpropanol und 11,3 g Trichlorborazin. Sdp. 130° (Luftbadtemp.) bei 0,1 Torr, Schmp. $51-53^\circ$.

$C_9H_{12}B_3F_{12}N_3O_3$. Ber. C 22,97, H 2,57, B 6,90.
Gef. C 22,17, H 3,13, B 6,78.

Kaliumpropanolat: n-Propanol wird in der 100fachen Menge Benzol mit der äquivalenten Menge K unter Rühren gekocht, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, d. h. das K verbraucht ist. Die weiße Suspension von C_3H_7OK wird in der bei den Tetrafluorpropoxyderivaten angegebenen Weise umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls wie vorherbeschrieben. Die Ausbeuten an reiner Substanz liegen zwischen 60% (N— CH_3 -Deriv.) und 15% (N—H-Deriv.).

1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-propoxyborazin (V) aus 2,60 g K, 4 g Propanol und 18 g $(CH_3)_3N_3B_3(C_4H_9)_2Cl$. Sdp. 140° (Luftbadtemp.) bei 0,08 Torr.

$C_{14}H_{34}B_3N_3O$. Ber. C 57,41, H 11,70, N 14,35.
Gef. C 58,14, H 11,95, N 15,51.

¹⁶ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **95**, 314 (1964).

1,3,5-*Trimethyl-2-butyl-4,6-dipropoxyborazin* (VI) aus 3,36 g K, 5,15 g Propanol und 10,6 g $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$. Sdp. 120° (Luftbadtemp.) bei 0,04 Torr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 52,95, H 10,94, N 14,25.
Gef. C 53,03, H 10,75, N 14,42.

1,3,5-*Trimethyl-2,4,6-tripropoxyborazin* aus 6,64 g K, 10,2 g Propanol und 12,8 g $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3\text{Cl}_3$. Sdp. 100° (Luftbadtemp.) bei 0,03 Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. C 48,55, H 10,19, N 14,16.
Gef. C 49,03, H 10,16, N 14,08.

1,3,5-*Triphenyl-2,4,6-tripropoxyborazin* (VII) aus 3,20 g K, 4,91 g Propanol und 11,2 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3\text{B}_3\text{Cl}_3$. Sdp. 220° (Luftbadtemp.) bei 0,02 Torr.

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. B 6,72, N 8,70. Gef. B 6,81, N 8,37.

2,4,6-*Tripropoxyborazin* (VIII) aus 8,19 g K, 12,5 g Propanol und 13 g Trichlorborazin. Sdp. 130° (Luftbadtemp.) bei 0,2 Torr.

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{N}_3\text{B}_3\text{O}_3$. Ber. B 12,74. Gef. B 12,57.

Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer Infracord 237 aufgenommen. Die Spektren von I, II, III, V, VI und VIII wurden in kapillarer Flüssigkeitsschicht, das von IV in CCl_4 aufgenommen, weshalb bei letzterem keine Aussagen über den Bereich von $820\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ gemacht werden können.

Der Owens-Illinois Glass Company, Toledo/Ohio (USA), danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen und Herrn Dr. E. L. Muetterties für die Überlassung des Tetrafluorpropanols.