

B,B'-Bis(borazyl)- und B,B'-Polyborazylenderivate

Von

V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel*

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 20. November 1963)

B-Chlorborazole reagieren mit Alkalimetallen unter Kondensation. Aus Monochlorborazolderivaten entstehen so B,B'-Biborazyle, aus Dichlorborazolen B,B'-Polyborazylene und aus Trichlorborazolen vernetzte Polymere von guter thermischer Beständigkeit.

Während B—N'-Biborazylderivate durch *Laubengayer*¹, *Harris*² sowie *Wagner* und *Bradford*³ bekannt sind, wurden B,B'-Biborazyle und entsprechende Polymere bisher nicht beschrieben^{3a}.

Nöth und Mitarb.^{4,5} sowie *Brotherton*, *McCloskey* und Mitarb.⁶ haben gezeigt, daß Diborverbindungen, in welchen jedes Boratom wenigstens einen Stickstoff als Substituenten trägt, überraschend stabil sind. Es lag daher nahe, Versuche über die Verknüpfbarkeit in Borazolringen über B—B-Bindungen auszuführen. Durch Reaktion von B-Chlorborazolen mit Kalium in Benzol oder einer Natrium—Kalium-Legierung in *n*-Pentan konnten Kondensationsprodukte mit B—B-Bindungen dargestellt werden.

* Herrn Prof. Dr. F. Halla zum 80. Geburtstag gewidmet.

¹ A. W. *Laubengayer*, P. C. *Moews* und R. F. *Porter*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1337 (1961).

² J. J. *Harris*, J. org. Chem. **26**, 2155 (1961).

³ R. I. *Wagner* und J. B. *Bradford*, Inorg. Chem. **1**, 99 (1962).

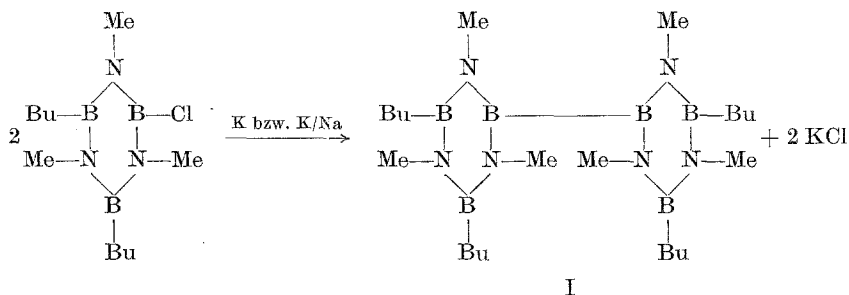
^{3a} Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen erhielten wir Kenntnis von dem U. S. Patent 3 101 369 (*R. J. Brotherton* und *A. L. McCloskey*, Chem. Abstr. **60**, 547 [1964]), in welchem B,B-Biborazylverbindungen beschrieben werden.

⁴ H. *Nöth* und W. *Meister*, Chem. Ber. **95**, 515 (1961).

⁵ H. *Nöth* und P. *Fritz*, Z. anorg. allgem. Chem. **324**, 129 (1963).

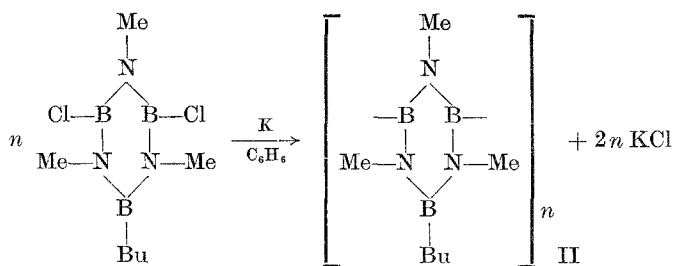
⁶ R. J. *Brotherton*, A. L. *McCloskey*, L. L. *Petterson* und H. *Steinberg*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6242 (1960).

Aus N-Trimethyl-B-di-*n*-butyl-mono-chlorborazol entsteht N-Trimethyl-B-dibutyl-biborazyl (I),



farblose Kristalle vom Schmp. 53°, die gegen die atmosphärische Feuchtigkeit stabil sind, aber durch kochendes Wasser zu Methylamin, Borsäure und Wasserstoff hydrolysiert werden.

Aus N-Trimethyl-B-*n*-butyl-dichlorborazol wird Poly-(N-trimethyl-B-butyl)-borazylen (II)



als gelblich gefärbtes Polymeres erhalten, das nach einer Kondensationszeit von 24 Std. in siedendem Benzol im Mittel sechs Ringglieder enthält und bei 110 bis 120° erweicht. Das Polymere ist in Benzol löslich, bis etwa 400° stabil und wird durch kochendes Wasser allmählich zersetzt, wobei ebenfalls Wasserstoff entwickelt wird.

Bei der Reaktion von N-Trimethyl-B-trichlorborazol mit Kalium in Benzol entsteht ein unschmelzbares Polymeres, das sich bei über 400° unter Dunkelfärbung zersetzt.

B,B'-Borazyle entstehen — allerdings in weniger reiner Form — bei der Reaktion von Chlorborazolen mit Lithium oder Magnesium in Äthern. Als hartnäckig anhaftende Verunreinigungen dürften Borazyloxyde³ in Betracht kommen.

Das IR-Spektrum von N-Trimethyl-B-dibutyl-biborazol (I) (Abb. 1) ähnelt stark dem Spektrum von N-Trimethyl-B-tributylborazol. Vom Spektrum der Ausgangssubstanz $[\text{N}_3(\text{CH}_3)_3\text{B}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]$ (Abb. 2) unterscheidet es sich besonders durch die Lage der N—CH₃-rocking-Frequenz (1104 bzw. 1083 cm⁻¹), das Fehlen der B—Cl-Schwingung bei 975 cm⁻¹

und eine B—N-out-of-plane-Schwingung (um 710 cm^{-1}) geringerer Intensität. Beim Bis-(N-Trimethyl-B-dibutyl-borazyl-B)-oxyd (III) (Abb. 3)

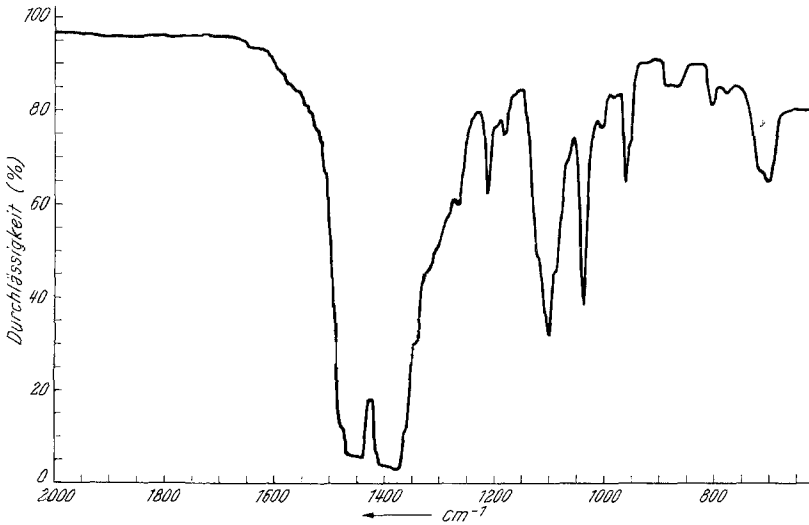


Abb. 1. IR-Spektrum von N-Trimethyl-B-dibutyl-borazyl (I)

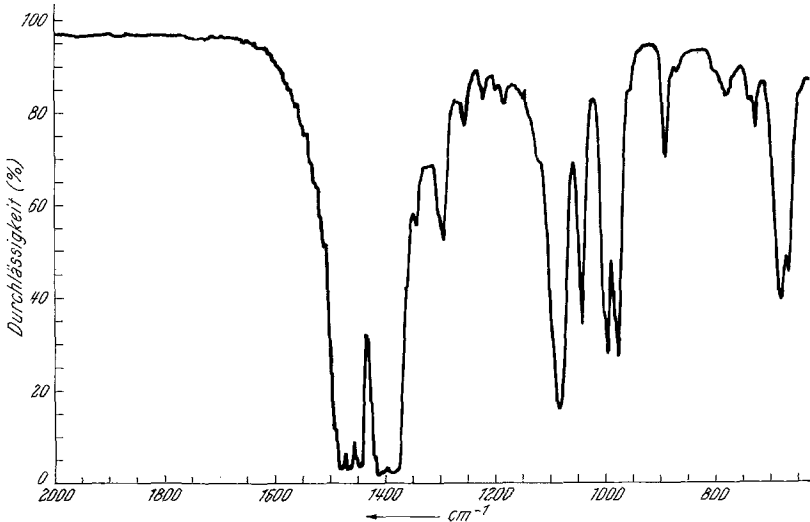


Abb. 2. IR-Spektrum von N-Trimethyl-B-dibutyl-chlorborazol

sind die Banden bei 1040 und 960 cm^{-1} stark abgeschwächt. Das Spektrum von III ist im Bereich von 1150 — 650 cm^{-1} mit dem Spektrum von Bis-(N-trimethyl-B-dibutyl-borazyl-B)-amin⁷ praktisch ident. Die

⁷ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **94**, 1071 (1963).

Spektren wurden vor der Kristallisation der Substanzen I und III in kapillarer Flüssigkeitsschicht aufgenommen.

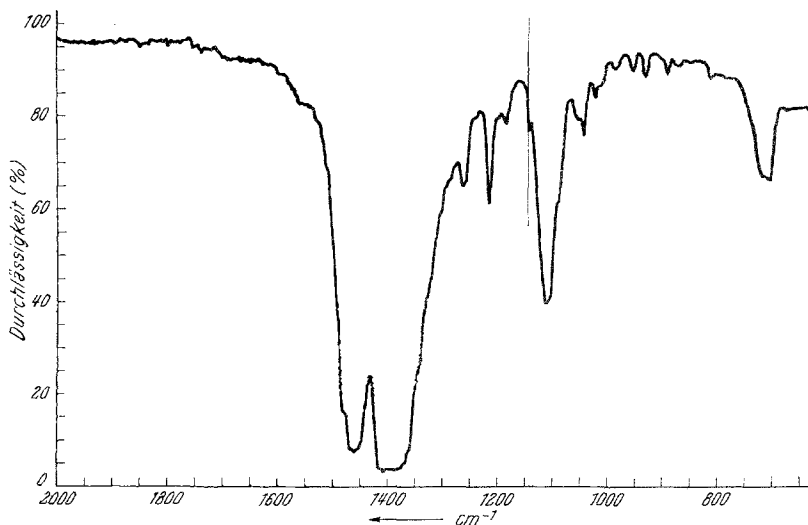


Abb. 3. IR-Spektrum von Bis(N-trimethyl-B-dibutyl-borazyl-B)-oxyd

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt. Die Umsetzungen der Chlorborazolderivate mit Metallen wurden unter Reinstickstoff vorgenommen.

N-Trimethyl-B-di-*n*-butyl-biborazyl (I)

a) Zu einer Suspension von 2,5 g K in 200 ml Benzol wurden unter heftigem Rühren 12,8 g $N_3(CH_3)_3B_3(C_4H_9)_2Cl$ zugesetzt. Es wurde 24 Stdn. unter Rühren am Rückfluß gekocht, wobei die K-Suspension intensiv blau wurde. Nach dem Erkalten wurde filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und zweimal im Hochvakuum im Kugelrohr destilliert. Sdp. 210° Luftbadtemp. bei $1 \cdot 10^{-3}$ Torr. Farblose Kristalle, Schmp. 53° . Ausb. 65%.

$C_{22}H_{54}B_6N_6$. Ber. C 56,50, H 11,64, N 17,98, B 13,88.

Gef. C 55,52, H 11,59, N 17,64, B 13,82.

Molgewicht ebullioskopisch in Benzol: gef. 471 (ber. 468).

b) In 200 ml *n*-Pentan wurde aus 2 g K und 0,5 g Na eine Legierung bereitet, zu der 10 g $N_3(CH_3)_3B_3(C_4H_9)_2Cl$ zugesetzt wurden. Es wurde analog zu a) verfahren.

Ausb. 80%. Die entstandene Verbindung war mit der nach a) erhaltenen identisch.

Poly-(*N*-trimethyl-B-butyl)-borazylen (II)

Zu einer Suspension von 6 g K in 350 ml Benzol wurden 15 g $N_3(CH_3)_3B_3(C_4H_9)_2Cl_2$ zugegeben und, wie oben beschrieben, verfahren. Das

Polymere verblieb bei 330° Luftbadtemp. und $1 \cdot 10^{-3}$ Torr als Destillationsrückstand. II ist ein gelbliches Harz, Ausb. 70%. Erweichungstemp. 110—120°.

$C_7H_{18}B_3N_3$. Ber. C 47,58, H 10,27, B 18,32, N 23,78.
Gef. C 50,25, H 9,67, B 18,02, N 21,02.

Molgewicht ebullioskopisch in Benzol 1100 (ber. pro Ring 177).

Bis-N-trimethyl-B-dibutylborazyl-B-oxyd (III)

Es wurde analog der Vorschrift von *Wagner* und *Bradford*³ aus 11 g $N_3(CH_3)_3B_3(C_4H_9)_2Cl$ hergestellt. Die Verbindung destilliert im Kugelrohr bei 225° (Luftbadtemp.) und $1 \cdot 10^{-3}$ Torr. Schmp. 75—78°.

$C_{22}H_{54}B_6N_6O$. Ber. C 54,63, H 11,25, B 13,42, N 17,38.
Gef. C 53,61, H 10,85, B 13,16, N 17,57.

Die Chlorborazolderivate $N_3(CH_3)_3B_3(C_4H_9)_2Cl$ und $N_3(CH_3)_3B_3(C_4H_9)Cl_2$ wurden nach *Ryschkewitsch* et al.⁸ bzw. eigenen Erfahrungen⁷ hergestellt. N-Trimethyl-B-trichlorborazol wurde wie früher beschrieben⁹ dargestellt.

Die in Teilbereichen wiedergegebenen IR-Spektren wurden auf einem Perkin Elmer Infracord 237 aufgenommen.

Der Owens-Illinois Glass Company, Toledo/Ohio, USA, danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen.

⁸ *G. E. Ryschkewitz, J. J. Harris* und *H. H. Sisler*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4515 (1958).

⁹ *A. Meller*, Mh. Chem. **94**, 183 (1963).