

IR-Spektren von N-Tri-[methyl(d_3)]- und N-Trimethylborazolderivaten

Von

A. Meller und R. Schlegel

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Januar 1964)

Zuordnungen für die IR-Spektren von N-Tri-[methyl(d_3)]-B-trichlor- und N-Tri-[methyl(d_3)]-B-triamino-borazol werden angegeben.

Vor kurzem¹ wurde die Darstellung und spektroskopische Untersuchung von N-Tri-[methyl(d_3)]-borazolderivaten angekündigt, um eine endgültige Zuordnung der Hauptbanden in N-Trimethylborazolen vornehmen zu können.

Es wurden nun N-Tri-[methyl(d_3)]-B-trichlorborazol* (I) und N-Tri-[methyl(d_3)]-B-triaminoborazol (II) dargestellt und IR-spektroskopisch untersucht.

Es ergibt sich daraus, daß in den untersuchten N-Trimethylborazolderivaten¹ die zwischen 1385 und 1420 cm^{-1} liegende Bande einer B—N-Ringschwingung zukommt. In den hier untersuchten N-Tri-[methyl(d_3)]-borazolderivaten (I) und (II) liegt diese Bande um jeweils 13 cm^{-1} höher als in den entsprechenden nicht deuterierten Borazolen. Dieser Befund bestätigt frühere Zuordnungen von *Becher* und *Frick*² für das N-Tri-methyl-B-triphenylborazol, von *Kubo* und Mitarbeitern^{3, 4} für N-Tri-

* Diese und ähnliche Namen sind inkorrekt, werden aber der Kürze halber in dieser Arbeit laufend verwendet.

¹ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **94**, 1071 (1963).

² H. J. Becher und S. Frick, Z. anorg. allgem. Chem. **295**, 83 (1959).

³ H. Watanabe, Y. Kuroda und M. Kubo, Spectrochim. Acta [London] **17**, 454 (1961).

⁴ H. Watanabe, N. Narisada, T. Nakagawa und M. Kubo, Spectrochim. Acta [London] **16**, 78 (1960).

methyl-, N-Trimethyl-B-trichlor- und Hexamethyl-borazol und eigene Angaben¹.

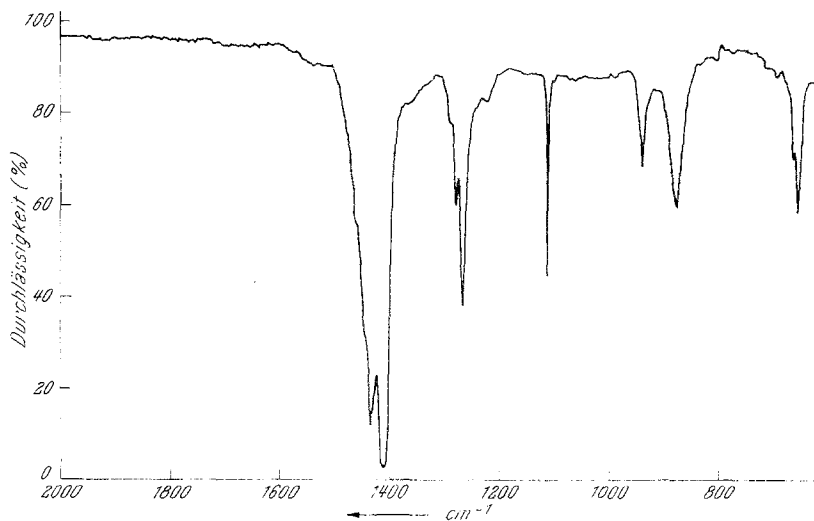


Abb. 1. IR-Spektrum von N-Tri-(methyl(d_3))-B-trichlor-borazol (625—2000 cm^{-1})

Die starke Bande, die in N-Trimethylborazolen ziemlich konstant um 1450 cm^{-1} gefunden wird und die starke Schultern an der höher-

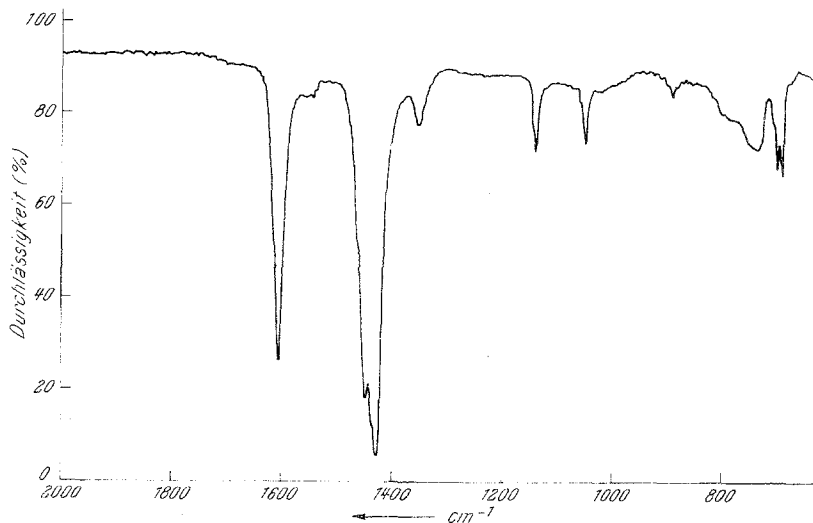


Abb. 2. IR-Spektrum von N-Tri-(methyl(d_3))-B-triamino-borazol (625—2000 cm^{-1})

frequenten Seite zeigt, dürfte aus CH_3 -Deformations- und B—N-Schwingungen zusammengesetzt sein. In den N-[Methyl(d_3)]-borazolderivaten

(I) und (II) vereinigen sich die B—N-Schwingungen dieser Bande mit der B—N-Hauptbande (bei 1412 bzw. 1427 cm^{-1}) zu einer breiten Doppelbande, die in ihrem Aussehen stark an die B—N-Ringschwingung in den entsprechenden N-Triphenylborazolderivaten erinnert (Abb. 1 und 2). Die Frequenzerhöhung der B—N-Hauptbande beim B-Aminoborazol beträgt gegenüber dem entsprechenden B-Chlorderivat jeweils 15—20 cm^{-1} .

Im N-Tri-[methyl(d_3)]-B-trichlorborazol (Abb. 1) liegt die C—N-Valenzschwingung mit 1265 cm^{-1} etwas tiefer als im nicht deuterierten

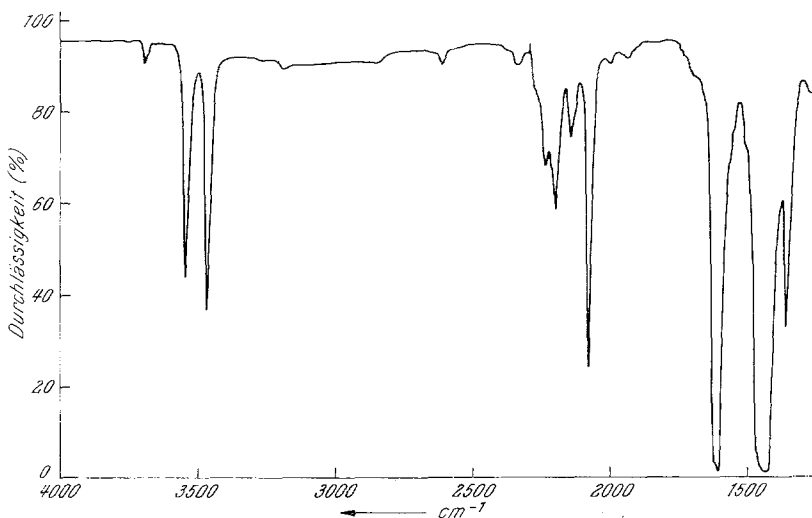


Abb. 3. IR-Spektrum von N-Tri-[methyl(d_3)]-B-triamino-borazol (2000—4000 cm^{-1})

Derivat, tritt aber besonders kräftig hervor. Der CD_3 -Deformation kann eine einzige Bande bei 1115 cm^{-1} zugeordnet werden. Die B—Cl-Valenzschwingung liegt bei 942 cm^{-1} , die CD_3 -rocking-Frequenz bei 880 cm^{-1} . Die Frequenzänderung bei der Deuterierung ist in guter Übereinstimmung mit entsprechenden Frequenzänderungen beim Methylamin⁵.

Im N-Tri-[methyl(d_3)]-B-triaminoborazol (Abb. 2) ist eine Zuordnung der Banden zwischen 1200 und 800 cm^{-1} nicht mit gleicher Sicherheit möglich. Wahrscheinlich sind die Banden bei 1141 und 1050 cm^{-1} CD_3 -Deformationsschwingungen und die schwache Bande bei 890 cm^{-1} der CD_3 -rocking-Frequenz zuzuordnen. Eine Zuordnung der Frequenz bei 1141 cm^{-1} zur C—N-Valenzschwingung scheint jedoch ebenfalls möglich. Die schwache Bande bei 1356 cm^{-1} könnte der exocyclischen B—N-Schwingung zukommen.

⁵ Ellen L. Wu, G. Zerbi, S. Califano und B. Crawford jr., J. Chem. Physics 2060 (1961).

Die NH-Valenz- und Deformationsschwingungen im Derivat (II) entsprechen etwa den Frequenzen im nicht deuterierten N-Trimethyl-B-Triaminoborazol. Die CD-Valenzschwingungen in den Derivaten (I) und (II) liegen im erwarteten Frequenzbereich (Abb. 3). Die out-of-plane-Schwingung des Borazolringes (um 700 cm^{-1}) liegt in den deuterierten N-Methylborazolen um etwa 10 cm^{-1} tiefer als in den Methylborazolen (Abb. 1 und 2).

Tabelle 1. IR-Spektren von N-Tri-[methyl(d_3)]-borazolderivaten

Derivat		Zuordnung
(I)	(II)	
	3545 s	NH ₂ str.
	3470 s	NH ₂ str.
2235 w	2235 w	CD ₃ str.
2160 vw	2198 m	
2138 w	2143 w	
2095 m	2078 s	
	1615 sh	NH ₂ def.
	1605 ss	
1460 sh	1460 sh	B—N-Ringschwingung
1445 sh		
1437 s	1448 s	
1420 sh	1435 sh	
1412 es	1427 es	
	1356 m	B—N exocyclisch [?]
1280 m		C—N str.
1265 s		
	1141 m	CD ₃ def. (C—N str. [?])
1115 m		CD ₃ def.
	1050 m	CD ₃ def.
947 sh		B—Cl str.
942 m		
880 s	890 w	CD ₃ rocking
720 w	702 w	out of plane def.
710 m	692 m	

Experimenteller Teil

N-Tri-[methyl(d_3)]-B-trichlorborazol (I) wurde aus einem kommerziell erhältlichen Methyl(d_3)aminhydrochlorid, das etwas NH₄Cl enthielt, nach der Methode von Hohnstedt und Haworth⁶ hergestellt und durch Sublimation im Hochvak. und Umlösen aus Benzol vom hartnäckig anhaftenden B-Tri-chlorborazol abgetrennt. Das reine Produkt (Schmp. 161°) zeigte keine NH-Bande bei 3442 cm^{-1} mehr. Auch bei hoher Konzentration konnte im IR

⁶ L. F. Hohnstedt und D. T. Haworth, J. Amer. chem. Soc. **82**, 89 (1960).

keine Andeutung einer CH-Valenzschwingung festgestellt werden. Die Ausgangssubstanz war isotopenmäßig sehr rein.

$C_3B_3Cl_3D_9N_3$. Ber. C 15,33, D 7,72, N 17,88.
Gef. C 15,72, D 8,22, N 17,88.

N-Tri-[methyl(d_3)]-B-triaminoborazol (II) wurde analog dem nicht deuterierten Derivat¹ durch Umsetzung einer äther. Lösung von I mit flüssigem NH_3 erhalten. Es kann unter Verlusten durch Sublimation im Hochvak. gereinigt werden. Schmp. 89°.

Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord 237-Gitterspektrographen aufgenommen, das B-Chlorborazolderivat (I) im Bereich von 625—1280 cm^{-1} in CS_2 und von 1280—4000 cm^{-1} in CCl_4 , das Aminoborazolderivat (II) in CCl_4 . Die wiedergegebenen Abbildungen wurden bei gleichbleibender Schichtdicke von 0,2 mm (Abb. 1 und 2 bei einer Konzentration von ca. 5 Mol%/l, Abb. 3 bei etwa 15 Mol%/l) aufgenommen. Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

Der Owens-Illinois Glass Company, Toledo/Ohio, USA, wird für die Unterstützung der Untersuchungen, Herrn Dr. K. Utvary für die Gelegenheit zur Diskussion der Ergebnisse gedankt.