

Fluoralkyl- und Fluorarylborazinderivate, 1. Mitt.

Von

A. Meller, M. Wechsberg und V. Gutmann

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Dezember 1964)

N-Fluoralkyl- und B-Fluorarylborazinderivate wurden dargestellt und charakterisiert. Die IR-Spektren werden angegeben und teilweise zugeordnet.

N-Fluoroalkyl- and B-Fluoroarylborazines have been prepared. The IR-spectra are recorded and partially assigned.

Während Fluorarylverbindungen von Borazinen überhaupt nicht bekannt waren*, sind einige Fluoralkylborazinderivate beschrieben worden. *Lagowski* und *Thompson*¹ studierten die Umsetzung von Heptafluorpropyllithium mit 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trichlorborazin, konnten aber keine definierten Verbindungen isolieren. *Leffler*² erhielt 1,3,5-Tris(β -trifluoräthyl)-borazin aus Diboran und Trifluoracetonitril bzw. Trifluoräthylamin. Kurz vor Abschluß unserer Untersuchungen erschien eine Arbeit von *Gridina*, *Klebanskiy* und *Bartashev*³, in der eine Verbindung als 1,3,5-Tris(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin aufgefaßt wird, sowie das 1,3,5-Triphenyl-2-mono- γ -trifluorpropylborazin beschrieben ist.

Bei der Darstellung von 1,3,5-Tris(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin (I) aus β -Trifluoräthylammoniumchlorid und Bor(III)-chlorid in Chlorbenzol mußten wir feststellen, daß das entstandene Produkt nicht mit dem von *Gridina*, *Klebanskiy* und *Bartashev*³ beschriebenen ident ist.

* Nach Abschluß des Manuskriptes erschien eine Arbeit von *A. G. Massey* und *A. J. Park*, *J. Organometall. Chem.* **2**, 461 (1964), in der B-Tris(pentafluorophenyl)borazin beschrieben ist.

¹ *J. J. Lagowski* und *P. G. Thompson*, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 301.

² *A. J. Leffler*, *Inorg. Chem.* **3** (1), 145 (1964).

³ *V. F. Gridina*, *A. L. Klebanskiy* und *V. A. Bartashev*, *J. Obsch. Khim.* **34** (5), 1401 (1964).

Das von uns erhaltene (I) hat einen Schmelzpunkt von 33—35° und ist in aromatischen Lösungsmitteln und Tetrachlorkohlenstoff gut löslich; das Massenspektrum zeigt das Molekulargewicht bei Massenzahl 429 an. Im IR-Spektrum sind alle Hauptbanden eindeutig zuzuordnen. Gridina et al.³ geben hingegen einen Schmelzpunkt von 250° und ein völlig anderes Löslichkeitsverhalten an.

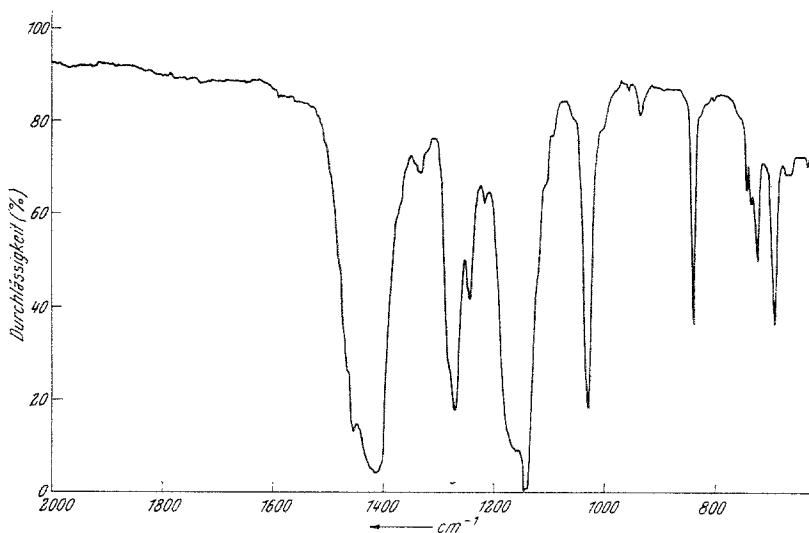


Abb. 1. IR-Spektrum von 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin (625—2000 cm^{-1})

Mit 3 Äquivalenten Pentafluorphenylmagnesiumjodid reagiert (I) zu 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (II), farblosen Kristallen, die bei 185° schmelzen.

Mit 3 Äquivalenten Phenylmagnesiumbromid wird 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-triphenylborazin (III, Schmp. 140°) erhalten.

Bei der Umsetzung von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin mit 3 Äquivalenten Pentafluorphenylmagnesiumjodid entsteht in guter Ausbeute 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (IV, Schmp. 275°). Analog ergibt 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trichlorborazin mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (V), farblose Kristalle vom Schmp. 340°.

Bei der Reaktion von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin mit 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmagnesiumbromid bzw. -jodid konnte das bekannte 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trifluorborazol^{4, 5}, Schmp. 90,5°, abgetrennt werden. Infolge der geringen eingesetzten Mengen wurden bei der destillativen

⁴ K. Niedenzu, H. Beyer und H. Jenne, Chem. Ber. **96**, 2649 (1963).

⁵ E. Wiberg und G. Horeld, Z. Naturforsch. **6 B**, 338 (1951).

Trennung des Reaktionsgemisches keine weiteren Reinsubstanzen erhalten. Die IR-Spektren und analytischen Ergebnisse machen es wahr-

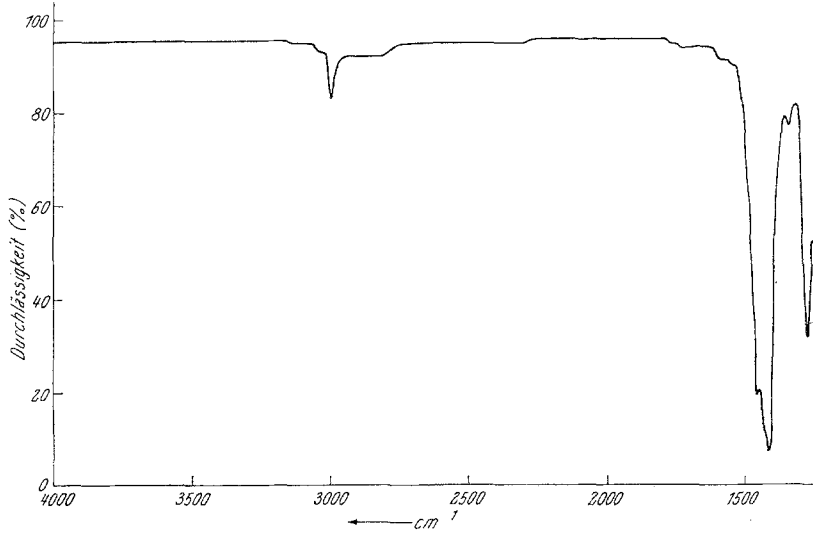


Abb. 2. IR-Spektrum von 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin (2000—4000 cm^{-1})

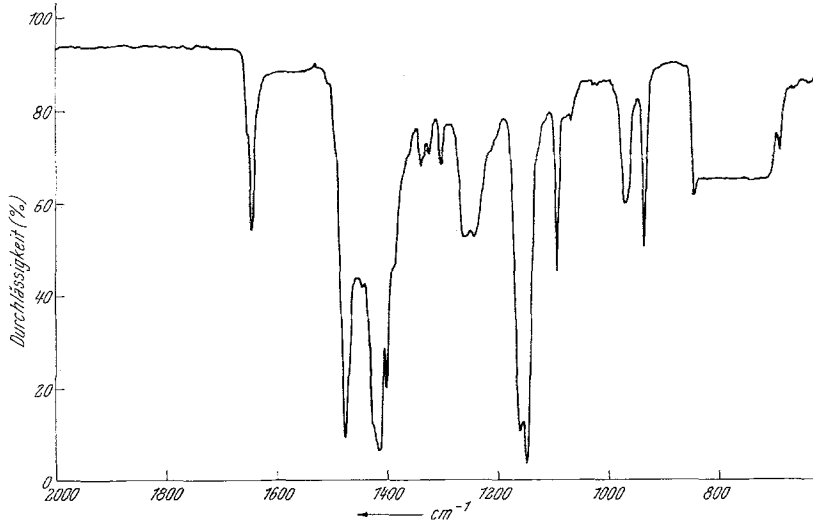


Abb. 3. IR-Spektrum von 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin in CCl_4 (625—2000 cm^{-1})

scheinlich, daß die höher siedenden Anteile 1,3,5-Trimethylborazinderivate sind, die an den B-Atomen Tetrafluorpropylgruppen, Chlor und Fluor tragen.

Die IR-Spektren der erhaltenen Verbindungen zeigen die B—N-Ringschwingungen durchwegs zwischen 1390 und 1419 cm^{-1} . Im 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin (I) (Abb. 1 und 2) wurden alle stärkeren Banden eindeutig zugeordnet (Tab. 1). Die γ -CH-Schwingun-

Tabelle 1. IR-Spektren von 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin (I) und 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (II)

Zuordnung	(I)	(II)	Zuordnung
ν -CH ₂	2990 w	2984 w 1647 m	ν -CH ₂ C ₆ F ₅ Ring str.
δ -CH ₂	1457 s	1480 ss 1449 m	C ₆ F ₅ (Art?) δ -CH ₂
B—N-Ringschw.	{ 1422 sh 1412 es	{ 1430 sh 1419 es } 1404 m	B—N-Ringschw. C ₆ F ₅ (ν -CF sym.?)
	1337 w	1342 w 1328 vw 1307 w	
ν -CF } δ -CH ₂ }	{ 1268 s 1240 m	{ 1265 m 1247 m }	{ ν -CF δ -CH ₂
ν -CF	{ 1155 ss 1140 es	{ 1162 ss 1150 es }	ν -CF C ₆ F ₅ (ν -CF)
	1090 vw		
ν -B—Cl	1036 ss	972 m 939 m	C ₆ F ₅ (ν -CF)
	931 w		
ν -C—C	836 m	839 m	ν -C—C
out of plane Def.	{ 740 w 732 w 719 m 686 s	693 s	

Relative Intensitäten: vw = sehr schwach; w = schwach; m = mittel; s = stark; ss = sehr stark; es = extrem stark; sh = Schulter.

gen der CH₂-Gruppe liegen — wie auch in anderen Fluoralkylverbindungen^{6, 7} — ziemlich hoch, die ν -CF-Schwingungen ähnlich wie in halogenierten Trifluoräthanderivaten^{6, 7}; eine sichere Unterscheidung von den oft sehr starken CH₂-Deformationsfrequenzen, die bei derartigen Verbindungen im selben Bereich liegen, ist nicht immer möglich. Die ν -B—Cl-Schwingung findet sich in (I) bei 1036 cm^{-1} , also höher als in 1,3,5-Tri-

⁶ J. R. Nielsen, C. N. Liang und D. C. Smith, J. Chem. Physics **21**, 1060 (1953).

⁷ J. R. Nielsen und R. Theimer, J. Chem. Physics **27**, 891 (1957).

methyl-2,4,6-trichlorborazin ^{8, 9}, was auf einen stärkeren π -Bindungscharakter zwischen B und Cl in (I) infolge der β -Trifluoräthylgruppe am

Tabelle 2. IR-Spektren von 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris(pentafluorphenyl)-borazin (V) und 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-triphenylborazin (III)

Zuordnung	(V)	(III)	Zuordnung		
oc	3620 w				
arom. ν -CH u. oc	$\left\{ \begin{array}{l} 3065 \text{ w} \\ 3038 \text{ w} \\ 2955 \text{ w} \\ 2922 \text{ w} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 3100 \text{ sh} \\ 3075 \text{ w} \\ 3050 \text{ w} \\ 3005 \text{ w} \end{array} \right\}$	arom. ν -CH u. oc		
				2965 w	γ -CH ₂
				1958 vw	oc C ₆ H ₅ —
				1885 vw	
	1822 vw				
C ₆ F ₅ Ring str. arom. C=C	1650 m 1592 m	1598 m 1495 w	arom. C=C		
C ₆ F ₅ (Art?)	1480 es				
	1452 w	1440 w	δ -CH ₂		
B—N-Ringschw.	$\left\{ \begin{array}{l} 1401 \text{ sh} \\ 1390 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 1418 \text{ sh} \\ 1410 \text{ es} \end{array} \right\}$	B—N-Ringschw.		
				1345 vw	
		1315 m			
ν -C—N	1280 vw				
	1175 w	1252 s	ν -CF		
		1168 ss	ν -CF		
		1152 ss			
		1110 s	δ -CH arom.		
C ₆ F ₅ (ν -CF)	$\left\{ \begin{array}{l} 1090 \text{ s} \\ 1070 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 1070 \text{ vw} \\ 1012 \text{ m} \end{array} \right\}$	δ -CH arom.		
				967 m	
γ -CH arom.	918 w	916 vw	γ -CH arom.		
	899 w				
		830 m	ν -C—C		
		756 m	γ -CH arom.		
		740 w	Borazin out of plane Def.		
		728 w			
γ -CH arom.	698 m	701 ss	γ -CH arom.		
		656 vw			

oc bezeichnet Oberton bzw. Kombinationsfrequenzen.

Wegen geringer Löslichkeit in CCl₄ treten im Spektrum von (V) nur die dominierenden Banden hervor.

⁸ H. Watanabe, M. Narisada, T. Nakagawa und M. Kubo, Spectrochim. Acta [London] **16**, 78 (1960).

⁹ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **94**, 1071 (1963).

Stickstoff schließen läßt. Die für Borazinverbindungen charakteristischen out of plane-Schwingungen am Borazinring¹⁰⁻¹² finden sich zwischen 680 und 740 cm⁻¹. In den B-Pentafluorphenyl-borazinderivaten sind Teilzuordnungen für die Schwingungen der Borazinkomponente^{9, 13} leicht zu geben, während Zuordnungen für die Banden der Pentafluorphenylreste trotz der grundlegenden Arbeiten von *Long* und *Steele*^{14, 15} nur schwer

Tabelle 3. IR-Spektren von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenylborazin) (IV)

Zuordnung	cm ⁻¹	cm ⁻¹	Zuordnung	
ν -CH ₃	{	3000 sh	1332 w (sh)	ν -C—N
		2960 w	1280 w	
		2920 sh		
		2840 vw	1130 ss	
C ₆ F ₅ Ring str.	1650 m	1080 m	N—CH ₃ rock. —C ₆ F ₅	
C ₆ F ₅ (Art?)	1480 vs	972 s	C ₆ F ₅ (ν -CF)	
δ -CH ₃	1453 m (sh)	675 w	C ₆ F ₅ (ν -CF)	
B—N-Ring str.	{	1418 sh		
		1411 es		

gemacht werden können. Die Pentafluorphenylverbindungen sind in Tetrachlorkohlenstoff nur wenig, in Schwefelkohlenstoff fast gar nicht löslich, sodaß die Spektren der Verbindungen (II), (IV) und (V) in Tetrachlorkohlenstoff in 1 mm Schichtdicke registriert wurden. Über die Bereiche von 1610 bis 1500 cm⁻¹ und 840 bis 720 cm⁻¹ kann daher nichts ausgesagt werden. Dies gilt in diesen Verbindungen vor allem für die out-of plane-Schwingungen an den Borazinringen, die aromatischen γ -CH-Frequenzen und die kräftige Ringschwingung, die sonst in C₆F₅-Derivaten bei 1530 cm⁻¹ gefunden wird^{14, 15}. Dafür findet sich in den B-Pentafluorphenylborazinverbindungen eine starke Bande um 1480 cm⁻¹, über deren Natur vorerst noch keine Klarheit besteht. *Long* und *Steele*^{14, 15} ordnen in C₆F₆ in dieser Gegend eine sym. ν -CF-Schwingung zu, die jedoch in anderen Pentafluorphenylverbindungen meist stark niederfrequent verschoben ist.

¹⁰ M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc. **1959**, 59.

¹¹ D. W. Aubrey, M. F. Lappert und H. Pyszora, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 1931.

¹² H. Beyer, H. Jenne, J. B. Hynes und K. Niedenzu, Boron-Nitrogen Chemistry, Advances in Chem. Ser. **42**, 266, 1964.

¹³ A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **95**, 382 (1964).

¹⁴ D. A. Long und D. Steele, Spectrochim. Acta [London] **19**, 1947 (1963).

¹⁵ D. A. Long und D. Steele, Spectrochim. Acta [London] **19**, 1955 (1963).

Experimenteller Teil

Bei allen Versuchen ist Feuchtigkeit auszuschließen.

Ausgangsprodukte

β -Trifluoräthylammoniumchlorid wurde aus Trifluoressigsäure nach Angaben von *Gilman* und *Jones*¹⁶ und *McKay* und *Vavasour*¹⁷ hergestellt, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin und 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trichlorborazin wie früher beschrieben^{9, 18} dargestellt.

2,2,3,3-Tetrafluorpropylbromid (VI) wurde durch Spaltung des p-Toluolsulfonsäureesters von $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ mit KBr in Diäthylenglykol bei 170° und Reinigung durch Destillation erhalten. Sdp. 72°, farblose Flüssigkeit.

2,2,3,3-Tetrafluorpropyljodid (VII) analog (VI). Sdp. 95°, farblose Flüssigkeit, die unter Lichteinwirkung Jod ausscheidet.

(VI): $\text{C}_3\text{H}_3\text{BrF}_4$. Ber. C 18,48, H 1,55, Br 40,99.
Gef. C 21,94, H 2,91, Br 40,52.

(VII): $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_4\text{J}$. Ber. C 14,89, H 1,25, J 52,45.
Gef. C 16,27, H 1,55, J-50,88.

Analoge Reaktionen sind in der Literatur beschrieben^{19, 20}.

1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-tri-chlorborazin (I)

Nach Einleiten der entsprechenden Menge BCl_3 zu 50 g $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ in 350 ml Chlorbenzol wurde 60 Stdn. am Rückfluß gekocht und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende ölige Produkt ergab bei der Destillation über eine *Vigreux*-Kolonne als Hauptfraktion eine klare Flüssigkeit, die bei 112—114° und 9 Torr übergang und beim Abkühlen zu farblosen, sehr hygroskopischen Kristallen erstarrte. Schmp. 33—35°, Ausb. 70%. Molgew. massenspektroskopisch 429 (ber. 429).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{B}_3\text{Cl}_3\text{F}_9\text{N}_3$. Ber. C 16,76, H 1,41, Cl 24,74, N 9,77.
Gef. C 17,03, H 1,68, Cl 25,15, N 9,46.

1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (II)

Zu einer äther. Lösung von Pentafluorphenylmagnesiumjodid²¹ aus 8 g Pentafluorphenyljodid wurden 3,5 g (I) in 20 ml Äther zugetropft, kurzzeitig zum Sieden erhitzt und die halbe Äthermenge abdestilliert. Der ausgeschiedene Kristallbrei wurde im Hochvak. sublimiert. Subl. Temp. (Luftbadtemp.) 150° (0,03 Torr). Schmp. 185°, Ausb. 45%.

$\text{C}_{24}\text{H}_6\text{B}_3\text{F}_{24}\text{N}_3$. Ber. C 34,95, H 0,73, N 5,10.
Gef. C 34,90, H 1,05, N 5,16.

¹⁶ *H. Gilman* und *R. G. Jones*, *J. Amer. Chem. Soc.* **65**, 1458 (1943).

¹⁷ *A. F. McKay* und *G. R. Vavasour*, *Canad. J. Chem.* **32**, 639 (1954).

¹⁸ *A. Meller*, *Mh. Chem.* **94**, 183 (1963).

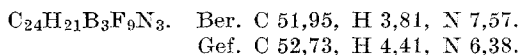
¹⁹ *P. D. Faurote* und *J. G. o'Rear*, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4999 (1956).

²⁰ *W. F. Edgell* und *L. Parts*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 4899 (1955).

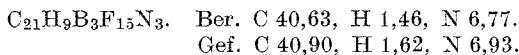
²¹ *E. Nield*, *R. Stephens* und *J. C. Tatlow*, *J. Chem. Soc. [London]* **1959**, 166.

1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-triphenylborazin (III)

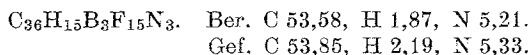
Phenylmagnesiumbromid (aus 3,9 g Brombenzol) wurde mit 3,0 g (I) in Äther zur Reaktion gebracht. Sdp. (Luftbadtemp.) 215° (9 Torr), Schmp. 1140°, 58% Ausb.

*1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (IV)*

Zur äther. Lösung von Pentafluorphenylmagnesiumjodid (aus 16 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}$) wurden 3,4 g $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3\text{Cl}_3$ in 100 ml Äther zugetropft. Reinigung durch Sublimation bei 245° (Luftbadtemp., 9 Torr); Schmp. 275°, 70% Ausb.

*1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (V)*

Zur äther. Lösung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}^{22}$ (aus 8 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$) wurden 3,6 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3\text{B}_3\text{Cl}_3$ in 250 ml Toluol gefügt. Subl. Temp. (Luftbad) 308° (9 Torr), Schmp. 340°, Ausb. 60%.



Umsetzung von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazol mit Tetrafluorpropyl-grignardverbindungen

$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ (in Tetrahydrofuran) und $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{MgJ}$ (in Äther) wurden mit 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin umgesetzt. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels sublimierte im Kugelrohr bei 70° (9 Torr) $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3\text{F}_3$; Schmp. 90,5°.

Bei 115° und 160° (9 Torr) wurden weitere Fraktionen von 1,3,5-Trimethylborazinderivaten gesammelt, die beim Kühlen teilweise erstarrten, aber nicht analytisch rein abgetrennt werden konnten.

Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord 237 Gitterspektrographen aufgenommen, wobei (I) in kapillarer Flüssigkeitsschicht, (II), (IV), (V) und (VI) in CCl_4 und (III) im Bereiche von 625—1280 cm^{-1} in CS_2 und von 1280—4000 cm^{-1} in CCl_4 registriert wurden.

Der Owens-Illinois Glass Company, Toledo/Ohio, USA danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen, Professor *R. N. Haszeldine* (Manchester) und Dr. *E. I. Muetterties* (Wilmington/Del.) für die Überlassung von Pentafluorjodbenzol bzw. Tetrafluorpropanol sowie Herrn Dozent Dr. *G. Spitteller* für die Aufnahme des Massenspektrums.

²² U.S. Pat. 3 075 018 (1963).