

# N-Pentafluorphenylborazinderivate und einige neue perfluorarylsubstituierte Borazine

(Fluoralkyl- und Fluorarylborazinderivate, 3. Mitt.<sup>1, 2</sup>)

Von

**A. Meller, M. Wechsberg und V. Gutmann**

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

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Februar 1966)

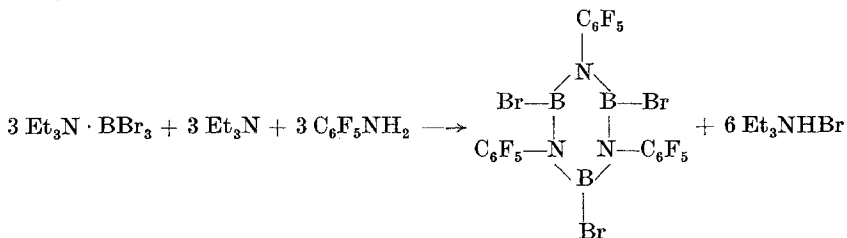
Über Synthese und Eigenschaften einiger neuer N-Pentafluorphenylborazinderivate wird berichtet. Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung des Triäthylamin—Trihalogenboran-komplexes mit Pentafluoranilin. Das chemische Verhalten einschließlich ihrer hydrolytischen Beständigkeit wird beschrieben und ihre IR-Spektren diskutiert. Frühere Literaturangaben über N-Triphenyl-B-trifluorborazin wurden nicht bestätigt.

The synthesis and properties of some new N-pentafluorophenylborazine derivatives are described. The preparation is carried out by reacting the complex made from triethylamine and boron(III) halide with pentafluoroaniline. Their reactions and hydrolytic stability is described. The IR-spectra have been recorded and are discussed. An earlier report on N-triphenyl-B-trifluoroborazine was not confirmed.

Nach der Synthese von 1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-trichlorborazin (**1**)<sup>2</sup> wurde analog 1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-tribromborazin (**2**) durch Umsetzung des aus Triäthylamin und Bor(III)-bromid entstehenden Adduktes mit Pentafluoranilin dargestellt.

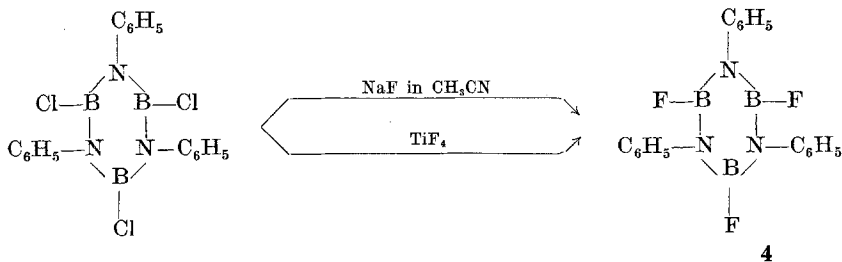
<sup>1</sup> 1. Mitt.: A. Meller, M. Wechsberg und V. Gutmann, Mh. Chem. **96**, 388 (1965).

<sup>2</sup> 2. Mitt.: A. Meller, V. Gutmann und M. Wechsberg, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1**, 79 (1965).



Die hydrolyseempfindliche, farblose Substanz schmilzt im Vak. bei 258—260°. Das Infrarotspektrum unterscheidet sich kaum von dem des entsprechenden Chlorborazinderivates (1), doch ist die B—N-Ringschwingung mit 1365 cm<sup>-1</sup> um 4 cm<sup>-1</sup> niederfrequent verschoben. *Nayar* und *Peacock*<sup>3</sup> beschrieben unlängst Darstellung und Eigenschaften von Pentafluorphenylaminodibromboran. Diese Substanz (Schmp. 23°, Sdp.<sub>9</sub> 100 bis 110°), in der die B—N-Absorptionsbande bei 1430 cm<sup>-1</sup> liegt, konnten wir auf dem angegebenen Weg nicht in 1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-tribromborazin überführen. Beim Versuch zur Abspaltung von Bromwasserstoff entstehen ebenso wie bei der entsprechenden Chlorverbindung<sup>2</sup> immer Substanzgemische, aus denen die gesuchte Verbindung nicht isoliert werden konnte. Dieses Ergebnis wird auch durch die in der zitierten Literatur angegebenen physikalischen Daten des Pyrolyseproduktes (Schmp. 118—120°, ν-BN 1380 cm<sup>-1</sup>) bestätigt, die sich von jenen der Reinsubstanz sehr deutlich unterscheiden (siehe oben).

Aus 1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-trichlorborazin wurde durch Umsetzung mit Titan(IV)-fluorid analog der von *Niedenzu*<sup>4</sup> für das B-Trifluorborazin beschriebenen Methode 1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-trifluorborazin (3) (Schmp. im Vak. 190°, ν-BN 1433 cm<sup>-1</sup>) dargestellt. Als spektroskopische Vergleichssubstanz wurde auf demselben Weg 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trifluorborazin (4) hergestellt.



1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trifluorborazin (4) stimmt weder im Schmp. (im Vak. 212°), noch im IR-Spektrum mit jener Substanz überein, die *Muszkat*

<sup>3</sup> V. S. V. *Nayar* und R. D. *Peacock*, *Nature* **207**, 630 (1965).

<sup>4</sup> K. *Niedenzu*, *Inorg. Chem.* **1**, 943 (1962).

und Mitarb.<sup>5</sup> als 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trifluorborazin bezeichnen und deren Schmp. bei 154° liegt.

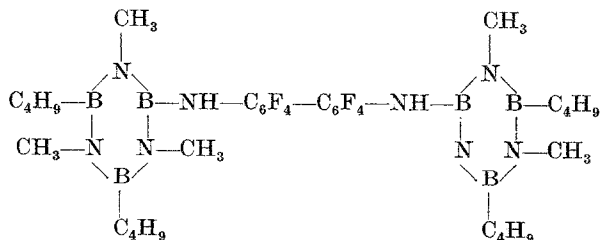
Reines 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trifluorborazin wurde jedoch auch durch Umsetzung des entsprechenden Chlorborazinderivates mit NaF in Acetonitril erhalten. Die Struktur der Verbindung ist durch das leicht zu interpretierende IR-Spektrum, die Elementaranalyse und die Aufnahme eines Massenspektrums gesichert.

1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-trichlorborazin (**1**) reagiert mit Grignardverbindungen zu den entsprechenden B-substituierten Produkten. Durch Umsetzung mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid wird Hexakis-(pentafluorphenyl)-borazin (**5**) (Schmp. 405°,  $\nu$ -BN 1388  $\text{cm}^{-1}$ ), mit Phenylmagnesiumbromid 1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-triphenylborazin (**6**) (Schmp. 376°,  $\nu$ -BN 1380  $\text{cm}^{-1}$ ) erhalten. Durch Reaktion von **1** mit Silbercyanat bzw. Silberthiocyanat in Benzol (analog zu der von *Lappert* und *Pyszora*<sup>6</sup> beschriebenen Methode) entstehen 1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-triisocyanatoborazin (**7**) (Schmp. im Vak. 156 bis 158°,  $\nu$ -BN 1373  $\text{cm}^{-1}$ ) bzw. 1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-triisothiocyanatoborazin (**8**, Schmp. im Vak. 219—221°,  $\nu$ -BN 1382  $\text{cm}^{-1}$ ). Aus **1** und Anilin bildet sich 1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-tris-(anilino)-borazin (**9**) (Schmp. im Vak. 240—243°,  $\nu$ -BN 1375  $\text{cm}^{-1}$ ).

Durch Umsetzung entsprechender B-Trichlorborazine mit Pentafluorphenol wurden 2,4,6-Tris-(pentafluorphenoxy)-borazin (**10**, Schmp. im Vak. 156°,  $\nu$ -BN 1462  $\text{cm}^{-1}$ ), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenoxy)-borazin (**11**) (Schmp. im Vak. 115°,  $\nu$ -BN 1407  $\text{cm}^{-1}$ ) und 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenoxy)-borazin (**12**, Schmp. im Vak. 221°,  $\nu$ -BN 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) dargestellt.

Ferner erhielten wir aus 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin und Pentafluoranilin 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(pentafluoranilino)-borazin (**13**) (Schmp. im Vak. 159—161°,  $\nu$ -BN 1399  $\text{cm}^{-1}$ ).

Aus 1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-chlorborazin und 4,4'-Diaminooctafluorodiphenyl entsteht 4,4'-Bis-(1,3,5-trimethyl-2,4-dibutylborazyl)-diaminooctafluorodiphenyl (**14**) (Schmp. 201°,  $\nu$ -BN 1404  $\text{cm}^{-1}$ )



14

<sup>5</sup> K. A. Muszkat, L. Hill und B. Kirson, Israel. J. Chem. **1**, 27 (1963).

<sup>6</sup> M. F. Lappert und H. Pyszora, J. Chem. Soc. [London] **1963**, 1744.

Tabelle 1. IR-Spektren der Verbindungen **1** und **2** in CCl<sub>4</sub>, **3** und **4** in CCl<sub>4</sub>/CS<sub>2</sub> und von Pentafluorphenylaminodibromboran als Flüssigkeit

1	2	3	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> NH · BBr <sub>2</sub>	4
			3375 s	3090 vw 3070 w 3035 w
			2660 w 2455 w 2087 vw	1958 vw 1938 vw 1862 vw 1785 vw 1652 vw 1600 m
1500 w	1500 m	1515 s	1520 es	1500 m
1472 s	1475 s	1482 ss	1485 m	1465 ss
1460 sh	1460 sh	1462 s		
1420 s	1420 s			
1390 sh	1385 s			
1375 sh	1372 sh	1441 sh		1440 sh
1369 es	1365 es	1433 es	1431 s	1425 es
		1410 w		1397 m
		1362 m	1374 w	1375 m
1318 s	1320 s	1320 m	1320 w 1268 s	1310 vw
	1220 m			1212 m
	1154 w	1173 w	1142 s	
1125 w	1120 w	1128 w		1077 vw
1040 w	1042 w 1032 w	1045 s		
		1005 ss	1018 sh 1000 es 985 sh	1032 m 1000 m
990 sh	990 sh			
977 s	973 ss 949 w	950 m		905 w
			885 m 852 s 781 w	830 vw 790 vw 752 s
		740 w 718 sh 710 w	728 m	728 m 720 m 698 s
655 w	678 w 658 w		660 m	668 vw

es = extrem stark; ss = sehr stark; s = stark; m = mittelstark;  
w = schwach; vw = sehr schwach; sh = Schulter; (b) breit

Analog wurde aus 1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-dichlorborazin mit 4,4'-Diaminooctafluorodiphenyl das entsprechende Polymere (15) ( $\nu$ -BN  $1398\text{ cm}^{-1}$ ) erhalten.



15

Alle beschriebenen Substanzen sind thermisch sehr stabil. Sie können mit Ausnahme von 7 und 8 sowie des Polymeren 15 unzersetzt im Hochvak-

Tabelle 2. IR-Spektren der Verbindungen 5 und 6 in KBr, 7 und 8 in  $\text{CCl}_4/\text{CS}_2$

5	6	7	8
	3070 vw		
	3050 vw		
	2920 w		
1651 m		2285 es	2032 es 1980 sh
	1605 w		
1519 ss	1515 ss	1510 s	1511 s
1487 s			1477 s
	1470 m	1473 s	
	1435 w	1455 sh 1420 s	1460 sh 1420 s 1400 sh 1390 sh
1389 es	1380 es	1373 ss	1382 ss
1311 w	1282 w	1320 m	1335 m
	1265 vw	1250 m (b)	1250 w (b)
1142 vw	1155 w	1142 w	1153 m
1095 s	1100 m 1070 vw		
	1020 vw	1045 m	1050 m
1005 s	995 ss	1001 s	1001 s
987 s	978 s		962 w 930 w 890 w
895 m	895 vw		
805 vw	820 w		
740 w	750 m 710 s	735 m 700 vw 680 vw	746 m 703 sh 692 m 659 m
668 w	660 w		

sublimiert werden. Jene Verbindungen, die exocyclische Bor—Stickstoff- oder Bor—Sauerstoff-Bindungen aufweisen, also die Verbindungen 9—15, das Isocyanat (7) und das Isothiocyanat (8), werden schon durch kaltes Wasser allmählich zersetzt. Das gleiche gilt in erhöhtem Maße für die B-Halogenborazinderivate (1 bis 4), die äußerst hydrolyseempfindlich sind. Die Verbindungen 5 und 6 sind hingegen gegen kochendes Wasser

stabil. Durch kochende 0,1*n*-NaOH wird **5** allmählich hydrolysiert, während **6** unter denselben Bedingungen weitgehend beständig ist. Dies

Tabelle 3. IR-Spektren der Verbindungen **9**, **10**, **11** und **12** in CCl<sub>4</sub>/CS<sub>2</sub>

9	10	11	12
3400 m	3430 s		
3300 w (b)			
2920 vw		2950 m (b)	3050 w
			3025 w
1600 m			1595 m
1580 sh			
1510 ss	1510 m	1510 s	1510 s
1500 w			1490 s
1478 m		1468 s	
		1460 s	
			1450 sh
1435 ss			
1400 sh			
1383 sh			1420 sh
1375 ss	1462 es (b)	1407 ss	1400 es (b)
	1390 vw		
1330 m	1345 w	1350 sh	
1320 w	1320 s	1320 s	1317 s
			1305 sh
			1290 w
1295 w			
1238 s			
	1182 s	1186 ss	1210 s
			1160 w
1173 vw			
1140 w	1104 s	1118 s	
1073 w			1077 w
			1044 ss
		1051 m	
1035 m			
1020 m	1020 sh		
997 ss	998 ss	995 ss	995 s
947 w			928 m
908 w	850 m (b)	840 w	
803 vw			
755 s			750 m
730 w		721 w	
700 s	698 m	710 m	710 sh
			698 s
640 w			

entspricht insoferne den Erwartungen, als die Bor—Kohlenstoff-Bindung in Pentafluorphenylborsäure hydrolytisch weniger stabil ist als jene in der Phenylborsäure<sup>7</sup>.

<sup>7</sup> A. G. Massey und A. J. Park, J. Organ. Chem., **2**, 245 (1964).

Die IR-Spektren der Verbindungen **1** bis **15** sowie von  $C_6F_5NH-BBr_2$  zeigen Tab. 1 bis 4; die Spektren der Verbindungen **2** bis **6** im Bereich von 2000 bis  $650\text{ cm}^{-1}$  die Abb. 1 bis 5.

Die B—N-Ringschwingung der N-Pentafluorphenylborazinderivate die ebenso wie in N-Triphenylborazin als mächtige, komplexe Bande

Tabelle 4. IR-Spektren der Verbindungen **13** und **14** in  $CCl_4/CS_2$ , **15** in  $CCl_4$

13	14	15
		3504 w
3420 s	3415 m	3415 m
2960 m	2950 s	2950 s
2900 m	2920 s	2920 s
	2870 m	2870 m
2840 w	2850 m	2850 m
1640 vw	1660 m	1660 m
1520 ss	1510 m	
1485 es	1475 ss (b)	1480 ss (b)
1460 m		
1433 s		
1399 s	1404 ss	1398 ss (b)
1380 sh	1392 sh	
1320 w		
	1290 w (b)	
1250 vw		1250 w (b)
1183 s	1180 m	1180 m
	1115 s	1110 s
1054 m	1050 w	1090 w
1010 s		
987 s		972 m (b)
950 w		943 m
	890 sh	
	870 m	
845 vw	840 vw	
790 vw		
740 sh	725 m	
712 sh	710 sh	
708 m		
	670 vw	

(Abb. 1, 2, 4, 5) auftritt, verschiebt sich bei Substitution an den B-Atomen wie bei den entsprechenden Verbindungen in anderen N-Organoborazinen von  $Br < Cl < NR < OR < F$  in höherfrequenter Richtung<sup>8</sup>. Bei der Substitution mit Organoresten am Bor ist der Einfluß der Elektronegativität der Substituenten besonders gut zu beobachten. Zum Beispiel liegt im Derivat **5** (Abb. 4) die  $\nu\text{-B—N}$ -Frequenz um  $6\text{ cm}^{-1}$  höher als in **6**

<sup>8</sup> A. Meller, nicht veröffentlichte Ergebnisse.

(Abb. 5). Eine ähnliche Beobachtung haben *Becher* und *Frick*<sup>9</sup> am N-Triphenylborazinderivaten gemacht.

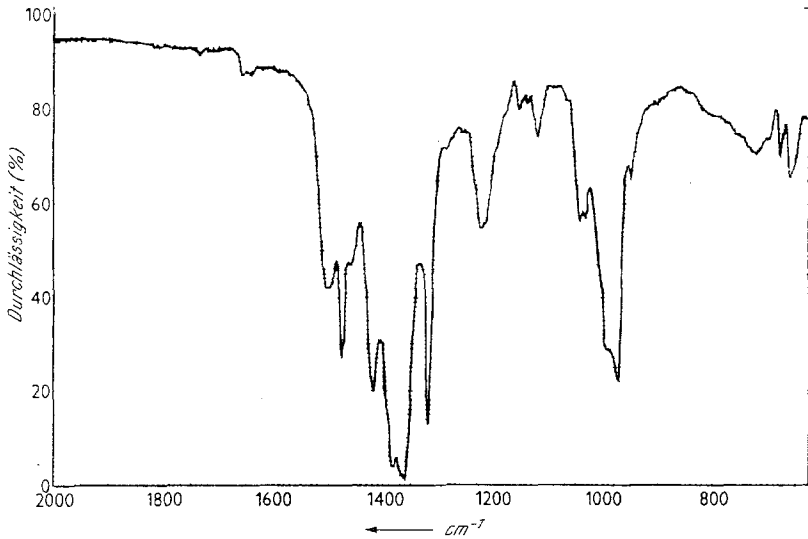


Abb. 1. 1,3,5-Tris-(pentafluorophenyl)-2,4,6-tribromborazin (2) in  $\text{CCl}_4$

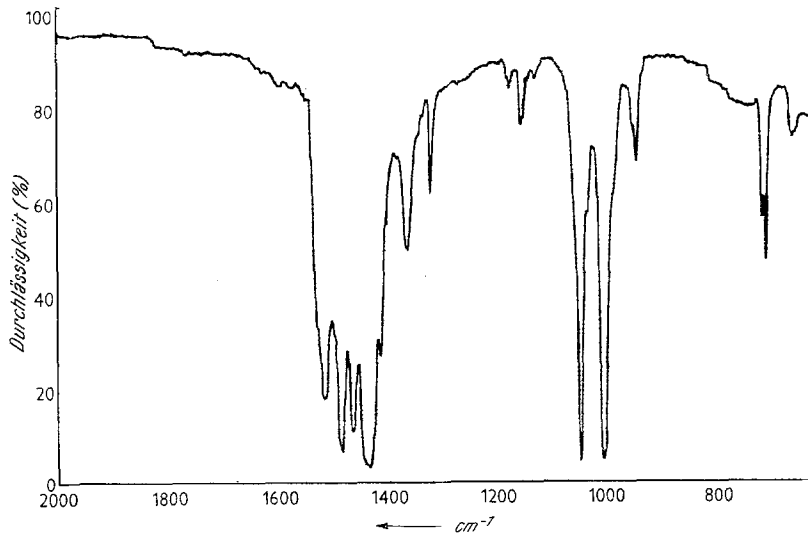


Abb. 2. 1,3,5-Tris-(pentafluorophenyl)-2,4,6-trifluorborazin (3) in  $\text{CCl}_4$

Bemerkenswert erscheint, daß die B—N-Ringschwingung in der Verbindung 3 (Abb. 3) etwas höher liegt als im N-Triphenyl-B-trifluorborazin (Abb. 4), was auf Kopplungseinflüsse zurückzuführen sein dürfte.

<sup>9</sup> H. J. Becher und S. Frick, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **295**, 83 (1958).



Die B—N-Hauptbanden der Verbindungen **10** bis **15** liegen im erwarteten Bereich.

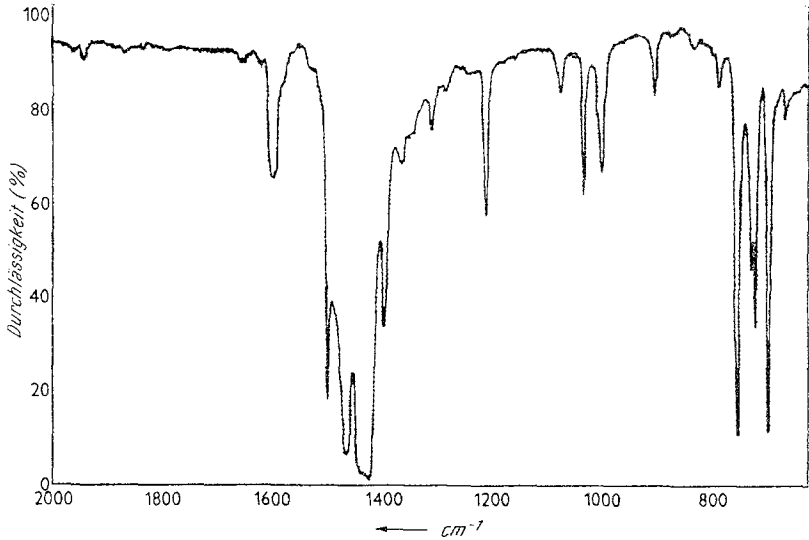


Abb. 3. 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trifluorborazin (4) in  $\text{CCl}_4/\text{CS}_2$

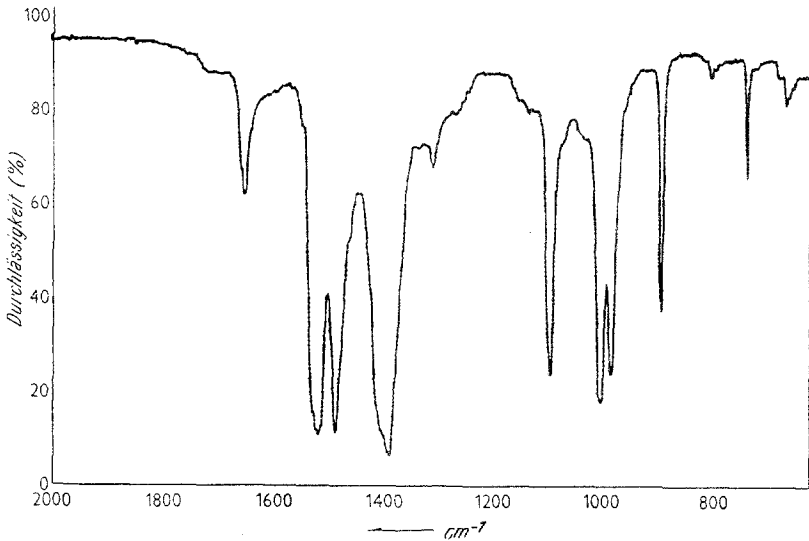


Abb. 4. Hexakis-(pentafluorphenyl)-borazin (5) in KBr

Von den übrigen Absorptionen liegen die  $\nu\text{-NH}$ - und  $\nu\text{-CH}$ -Frequenzen ebenso im Erwartungsbereich wie die Wellenzahlen der  $\text{—NCO}$ - und  $\text{—NCS}$ -Gruppen. Die Banden der Perfluorarylreste sind durch Spektrenvergleich leicht erkennbar, ihre Bedeutung wurde schon früher diskutiert<sup>1</sup>.

Out of plane-Schwingungen an den Boraziningen, wie sie vielfach im Bereich um  $700\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurden<sup>10</sup>, sind in N-Arylborazinen im allgemeinen nicht so charakteristisch wie in N-H- oder N-Alkylborazinderivaten, da sie einerseits meist von geringerer Intensität sind, andererseits durch die Aromatenschwingungen in diesem Bereich überlagert werden. Im N-Triphenyl-B-trifluorborazin (Abb. 3) treten allerdings relativ starke Banden bei  $728$  und  $720\text{ cm}^{-1}$  und eine schwache Bande bei  $668\text{ cm}^{-1}$  auf.

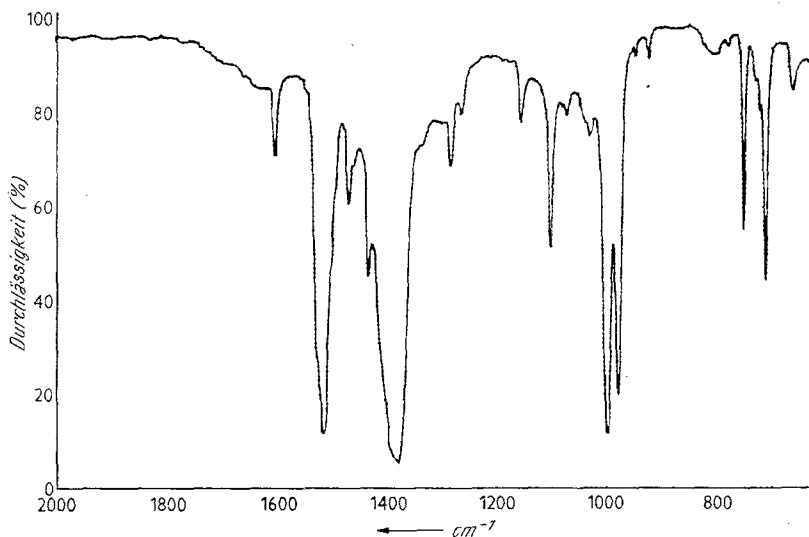


Abb. 5. 1,3,5-Tris-(pentafluorophenyl)-2,4,6-triphenylborazin (6) in KBr

Die B—O-Schwingungen in den Verbindungen **10** bis **12** liegen bei  $1320\text{ cm}^{-1}$ , also nur bei nur wenig niedriger Frequenz als z. B. im N-Triphenyl-B-tripropoxyborazin<sup>11</sup>.

In den Verbindungen **9**, **13**, **14** und **15**, die exocyclische B—N-Bindungen aufweisen, zeigen die B—N-Hauptbanden jeweils z. T. abgesetzte Verbreiterungen nach der niederfrequenten Seite hin, wie dies auch in anderen Aminoborazinderivaten beobachtet wurde<sup>12</sup>.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. AgCNO und AgCNS wurden aus äquimol. Mengen  $\text{AgNO}_3$  und KCNO bzw. KCNS in wäbr. Lösung gefällt, mit Wasser, Methanol, Aceton und Äther

<sup>10</sup> H. Beyer, J. B. Hynes, H. Jenne und K. Niedenzu, Adv. Chem. **42**, 266 (1964).

<sup>11</sup> A. Meller, R. Schlegel und V. Gutmann, Mh. Chem. **95**, 1564 (1964).

<sup>12</sup> V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **94**, 1071 (1963).

gewaschen und im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin und 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trichlorborazin<sup>12, 13</sup>, 1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-chlorborazin und 1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-dichlorborazin<sup>14</sup> wurden, wie in der Lit. beschrieben, dargestellt. 2,4,6-Trichlorborazin wurde durch Reinigung<sup>13</sup> eines handelsüblichen Produktes erhalten.

Schmelzpunkttemperaturen im Vak. wurden in zugeschmolzenen, evakuierten Röhren ( $10^{-3}$  Torr) bestimmt, um eine Zersetzung durch Feuchtigkeitzutritt vor dem Schmelzen hintanzuhalten.

#### 1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-tribromborazin (2)

In einem Reaktionskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden zu 50 g  $BBr_3$  in 250 ml Toluol unter Eiskühlung 40,4 g Triäthylamin zugefügt. Zu dem in exothermer Reaktion entstandenen Addukt wurden langsam 36,6 g Pentafluoranilin in 100 ml Toluol zugefügt und das Reaktionsgemisch 25 Stdn. bei starkem Rühren am Rückfluß gehalten, wobei die Farbe von anfangs dunkelbraun nach hellgelb umschlug. Nach dem Erkalten wurde filtriert und der Niederschlag mit 300 ml Benzol im Soxhletapparat 10 Stdn. lang extrahiert. Die aus der benzol. Lösung ausfallenden Kristalle sind nicht frei von Triäthylammoniumbromid, das auch durch Sublimation im Hochvak. nicht vollständig entfernbar ist. Durch Umkristallisieren aus Benzol ist es jedoch möglich, eine analysen- und spektralreine Substanz zu erhalten, die bei 258—260° im Vak. schmilzt und bei Feuchtigkeitzutritt leicht  $HBr$  abspaltet.

Subl. Temp. (Luftbadtemp.) 188° ( $10^{-3}$  Torr), Ausb. 40%.

$C_{18}B_3Br_3F_{15}N_3$ . Ber. C 26,51, Br 29,40, N 5,15.  
Gef. C 27,71, Br 28,50, N 5,65.

#### 1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-trifluorborazin (3)

Die fein pulveris. Mischung aus 3,4 g **1** und 0,6 g  $TiF_4$  (25% Überschuß) wurde in einem Kugelrohr 1 Stde. auf 200° und 30 Min. auf 250° erhitzt, wobei das entstehende  $TiCl_4$  laufend abdestilliert wurde. Im Hochvak. sublimiert **3** bei 148° (Luftbadtemp.,  $10^{-3}$  Torr) als farblose Substanz. Schmp. im Vak. 190°, Ausb. 47%.

$C_{18}B_3F_{18}N_3$ . Ber. C 34,17, N 6,64, Cl 0,00.  
Gef. C 34,37, N 7,21, Cl < 0,2.

#### 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trifluorborazin (4)

a) 8,25 g 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trichlorborazin wurden mit 2,48 g  $TiF_4$  wie unter **3** umgesetzt. Subl. Temp. (Luftbadtemp.) 186° ( $10^{-3}$  Torr), Schmp. im Vak. 212°, Ausb. 52%. Molgewicht massenspektrometrisch 363 (ber. 363).

$C_{18}H_{15}B_3F_3N_3$ . Ber. C 59,59, H 4,17, N 11,58, Cl 0,00.  
Gef. C 59,25, H 4,11, N 11,72, Cl < 0,2.

b) 20,4 g  $(C_6H_5NBCl)_3$  und 21 g  $NaF$  in 150 ml Acetonitril ( $P_2O_5$ -absolut) wurden 15 Stdn. am Rückfluß gehalten, die filtrierte Lösung abdestilliert und der feste Rückstand im Hochvak. sublimiert. Subl. Temp. (Luftbadtemp.) 186° ( $10^{-3}$  Torr), Schmp. im Vak. 212°, Ausb. 66%.

<sup>12</sup> A. Meller, Mh. Chem. **94**, 183 (1963).

<sup>14</sup> G. E. Ryschkewitsch, J. J. Harris und H. H. Sisler, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4515 (1958).

Die Substanz ist mit der nach a) erhaltenen identisch (IR-Spektrum, Mischschmp.).

*Hexakis-(pentafluorphenyl)-borazin (5)*

Zu einer äther. Lösung von Pentafluorphenylmagnesiumbromid<sup>15</sup> aus 2,5 g C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br wurden 2,3 g **1** in 150 ml Dioxan unter heftigem Rühren zutropft und kurzzeitig zum Sieden erhitzt. Der abfiltrierte Niederschlag sublimiert bei 250° (Luftbadtemp., 10<sup>-3</sup> Torr), Ausb. 73%. Die farblosen Kristalle (Schmp. 402—405°) sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Keine Hydrolyse mit Wasser, bei 1stdg. Kochen mit *n*/10-NaOH-quantitat. Zersetzung.

C<sub>36</sub>B<sub>3</sub>F<sub>30</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 40,16, N 3,90. Gef. C 39,60, N 4,35.

*1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-triphenylborazin (6)*

Eine äther. Lösung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr (aus 2 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br) wurde mit einer Lösung von 2,5 g **1** in 150 ml Dioxan zur Reaktion gebracht und analog zu **5** aufgearbeitet. Subl. Temp. (Luftbad) 284° (10<sup>-3</sup> Torr), Schmp. 376°, Ausb. 75%. Die in Wasser unlösliche, in organischen Lösungsmitteln schlecht lösliche farblose Substanz zeigte nach 2stdg. Kochen mit *n*/10-NaOH einen unveränderten Schmp.

C<sub>36</sub>H<sub>15</sub>B<sub>3</sub>F<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 53,58, H 1,87, N 5,21.  
Gef. C 53,22, H 2,19, N 5,31.

*1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-triisocyanatoborazin (7)*

6,8 g **1** wurden mit 4,5-fachem Überschuß an feinerriebenen AgCNO in benzol. Lösung 6 Stdn. am Rückfluß gehalten (stark rühren). Aus der heiß filtrierten Lösung und dem aus dem Niederschlag erhaltenen Extrakt kristallisierte beim Abkühlen **7**, das nochmals aus Benzol umkristallisiert wurde. Schmp. im Vak. 156—158°, Ausb. 45%. Die farblosen Kristalle zersetzen sich rasch an feuchter Luft.

C<sub>21</sub>B<sub>3</sub>F<sub>15</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 35,94, N 11,98. Gef. C 37,05, N 12,17.

*1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-triisothiocyanatoborazin (8)*

Analog zu **7** wurde **8** aus 10 g **1** mit 4,5-fachem Überschuß an AgCNS in sied. Benzol erhalten. Schmp. im Vak. 219—221°, Ausb. 55%; **8** zersetzt sich an feuchter Luft.

C<sub>21</sub>B<sub>3</sub>F<sub>15</sub>N<sub>6</sub>S<sub>3</sub>. Ber. C 33,63, N 11,21. Gef. C 32,38, N 10,14.

*1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-tris-(anilino)-borazin (9)*

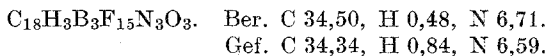
Zur gerührten Suspension von 5 g **1** in 100 ml Benzol wurden 2 g Anilin und 2,2 g Triäthylamin in 50 ml Benzol zugefügt und 30 Min. am Rückfluß gehalten. Die vom Hydrochlorid abfiltrierte Lösung wird eingedampft und der Rückstand am 3-Kugelrohr sublimiert. Subl. Temp. 236° (Luftbadtemp., 10<sup>-3</sup> Torr), Schmp. im Vak. 240—243°, Ausb. 68%.

C<sub>36</sub>H<sub>18</sub>B<sub>3</sub>F<sub>15</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 50,75, H 2,13. Gef. C 50,40, H 2,38.

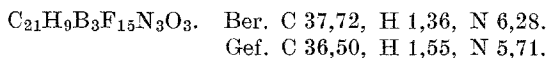
<sup>15</sup> U.S. Pat. 3 075 018 (1963).

*2,4,6-Tris-(pentafluorphenoxy)-borazin (10)*

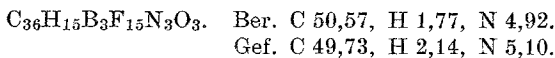
Beim Erhitzen von 2,76 g  $(\text{HNBCl})_3$  und 8,28 g Pentafluorphenol in 20 ml Toluol auf Rückflußtemp. setzt HCl-Entwicklung ein, die nach 10 Stdn. beendet ist. Das entstehende farblose Derivat **10** ist in Toluol gut löslich und geht nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei  $165^\circ$  (Luftbadtemp.,  $10^{-3}$  Torr) über; Schmp. im Vak.  $156^\circ$ , Ausb. 90%.

*1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenoxy)-borazin (11)*

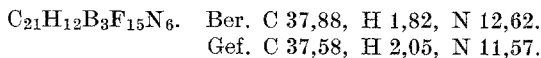
2,26 g  $(\text{CH}_3\text{NBCl})_3$  und 5,52 g  $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$  wurden wie bei **10** umgesetzt und aufgearbeitet. Farblose Substanz, Sdp.  $160^\circ$  (Luftbadtemp.,  $10^{-3}$  Torr), Schmp. im Vak.  $115^\circ$ , Ausb. 92%.

*1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenoxy)-borazin (12)*

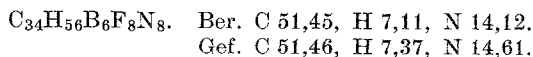
4,13 g  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NBCl})_3$  und 5,52 g  $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$  wurden wie bei **10** umgesetzt und aufgearbeitet. Farblose Substanz, Sdp.  $222^\circ$  (Luftbadtemp.,  $10^{-3}$  Torr), Schmp. im Vak.  $221^\circ$ , Ausb. 94%.

*1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(pentafluoranilino)-borazin (13)*

Zu einer Lösung von 7,54 g  $(\text{CH}_3\text{NBCl})_3$  und 10,1 g Triäthylamin in 150 ml Tetrahydrofuran wurden unter ständigem Rühren 18,3 g  $\text{C}_6\text{F}_5\text{NH}_2$  in 50 ml *THF* zugetropft und das Gemisch 2 Stdn. am Rückfluß gekocht, nach dem Erkalten filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Hochvak. destilliert. Sdp.  $208^\circ$  (Luftbadtemp.,  $10^{-3}$  Torr), Schmp. im Vak.  $159-161^\circ$ , Ausb. 68%.

*4,4'-Bis-(1,3,5-trimethyl-2,4-dibutylborazyl)-diaminooctafluorodiphenyl (14)*

Zur Lösung von 3,28 g  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{F}_4-\text{C}_6\text{F}_4-\text{NH}_2$  und 2,02 g Triäthylamin in 40 ml Toluol wurden während einer halben Stde. 5,38 g  $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  in 20 ml Toluol zugetropft und eine halbe Stde. auf Siedetemp. gehalten. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wurde die klare Lösung bei 10 Torr eingedampft und der farblose Rückstand destilliert. Sdp.  $294^\circ$  (Luftbadtemp.,  $10^{-3}$  Torr), Schmp. im Vak.  $201^\circ$ , Ausb. 73%. In der Kälte langsame, bei Siedetemp. rasche Hydrolyse.

*Poly-1,3,5-trimethyl-2-butyl-4,6-(4,4'-diaminooctafluorodiphenyl)-borazyl (15)*

4,95 g  $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$  in 30 ml Toluol wurden zur heftig gerührten Lösung von 6,54 g 4,4'-Diaminooctafluorodiphenyl und 4,04 g Triäthylamin in 80 ml Toluol bei  $80^\circ$  während einer halben Stde. zugetropft. Das Reaktions-

gemischt wurde eine weitere halbe Stde. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten vom Niederschlag (fast ausschließlich Triäthylammoniumchlorid) abfiltriert, die klare Lösung im Vak. eingengt und im Hochvak. 1 Stde. bei 276° gehalten. Das farblose Polymere zeigt ein Erweichungsintervall von 288—330°, wird durch Wasser in der Kälte langsam, in der Hitze rasch hydrolysiert. Ausb. 76%.

$(C_{19}H_{20}B_3F_8N_5)_n$ . Ber. C 45,38, H 4,01, N 13,93.  
Gef. C 45,68, H 4,77, N 15,07.

*Pentafluorphenylaminodibromboran*

$C_6F_5NHBBR_2$  wurde analog den Angaben von *Nayar* und *Peacock*<sup>3</sup> dargestellt und durch Destillation bei 100—110° (10 Torr) gereinigt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord 237 Doppelstrahl-Spektrophotometer aufgenommen.

Der Owens-Illinois Glass Company, Toledo/Ohio danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen. Herrn Dr. *H. Egger*, Org.-chem. Institut der Univ. Wien, danken wir für die Aufnahme eines Massenspektrums.