

# IR-Spektren von 2,4,6-Tris(dimethylamino)- und 2,4,6-Tris[dimethylamino( $d_6$ )]-borazinderivaten

Von

A. Meller und E. Schaschel

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Januar 1967)

Der Vergleich der Spektren von B-Dimethylaminoborazinen mit jenen der entsprechenden B-Hexadeuterodimethylaminoborazine zeigt starke Wechselwirkungen zwischen  $\nu$ BN- und  $\delta$ CH<sub>3</sub>-Schwingungen, die ebenso wie in anderen N- und O-Methylborazinen zu einer Frequenzminderung der B—N-Hauptbande führen.

By comparison of the IR-spectra of B-dimethylaminoborazines with those of their hexadeuterodimethylamino analogous shows strong interactions of  $\nu$ BN and  $\delta$ CH<sub>3</sub>-frequencies.  $\nu$ BN frequencies are decreased like in other O- and N-methylborazines.

Deformationsschwingungen von über —N— und —O— an Boratome gebundenen Methylgruppen führen zu starken Wechselwirkungen mit B—N- und B—O-Valenzschwingungen, wie unlängst gezeigt wurde<sup>1, 2</sup>. Ebenso wie die B—N-Ringschwingungen in B-Methoxyborazinen bei niedrigeren Wellenzahlen gefunden werden als jene in anderen B-Alkoxyborazinen, findet man auch in B-Methyl- bzw. B-Dimethylaminoborazinen die stärkere der beiden IR-aktiven Ringschwingungen bei ungewöhnlich niedrigen Wellenzahlen, wenn man z. B. die für die entsprechenden 1,3,5-Trimethylborazinderivate (CH<sub>3</sub>NBX)<sub>3</sub> [X = NHCH<sub>3</sub> bzw. N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

<sup>1</sup> H. J. Becher und H. T. Baechle, Z. Physik. Chem. [Frankfurt] **48**, 359 (1966).

<sup>2</sup> A. Meller und E. Schaschel, Mh. Chem. **98**, 390 (1967).

veröffentlichten Spektren<sup>3, 4</sup> zuordnet. Die Frequenzwerte für die BN-Hauptbande der B-Methyl- bzw. B-Dimethylaminoderivate liegen dabei sogar tiefer als jene in den entsprechenden B-Chlorborazinen<sup>5, 6</sup> (Tab. 1).

Tabelle 1. Die B—N-Hauptbande in Borazinderivaten  $(YNBX)_3$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

X \ Y	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
NH <sub>2</sub>	1415	1480	1400
NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1405		
N(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1402	1482	(1430 + 1290)
Cl	1392	1442	1373
NHCH <sub>3</sub>	1390		1403
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1383	1434 + 1513	(1393 + 1292)

Der Ersatz der CH<sub>3</sub>- durch CD<sub>3</sub>-Gruppen führt indes zu einer Frequenzerhöhung der B—N-Hauptbande. In Tab. 2 sind Teilzuordnungen für stärkere Banden in  $[(\text{CH}_3)\text{NBN}(\text{CH}_3)_2]_3$  und  $[(\text{CH}_3)\text{NBN}(\text{CD}_3)_2]_3$  angegeben.

Die Spektren von  $[\text{HNBN}(\text{CH}_3)_2]_3$  und  $[\text{HNBN}(\text{CD}_3)_2]_3$  sind in Tab. 3 einander gegenübergestellt. Hier sind die Verhältnisse nicht so leicht zu überblicken. Infolge der wesentlich höheren Frequenzlage der B—N-Ringschwingung in N—H-Borazinen im Vergleich zu N-Organoborazinen<sup>7</sup> kommt es hier im Dimethylderivat zur Ausbildung von Banden mit stark gemischtem Schwingungscharakter zwischen etwa 1400 und 1500  $\text{cm}^{-1}$ , ebenso wie z. B. im Dimethylaminodichlorboran<sup>1</sup>. Wir stützen uns bei den Zuordnungen im  $[\text{HNBN}(\text{CH}_3)_2]_3$  auf die von *Becher* und *Baechele*<sup>1</sup> für das  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  gegebenen Zuordnungen, die durch Untersuchung des  $\text{Cl}_2^{10}\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  bestätigt sind. Das Spektrum von  $[\text{HNBN}(\text{CD}_3)_2]_3$  zeigt, daß die von *Gerrard* und Mitarbeitern<sup>8, 9</sup> für  $[\text{HNBN}(\text{CH}_3)_2]_3$  gegebenen Zuordnungen nur teilweise zutreffen. Jedenfalls ist die Bande bei 1100  $\text{cm}^{-1}$  eine CH<sub>3</sub>-Pendelschwingung, während auf Grund der Frequenzverschiebung beim Übergang CH<sub>3</sub> → CD<sub>3</sub> die Bande bei 1305  $\text{cm}^{-1}$  eher  $\nu_{\text{as}} \text{NC}_2$  (verkoppelt mit BN) sein dürfte. Die Bande bei 1400  $\text{cm}^{-1}$  in  $\text{HNBN}(\text{CD}_3)_2$

<sup>3</sup> R. H. Toeniskoetter und F. R. Hall, *Inorg. Chem.* **2**, 27 (1963).

<sup>4</sup> V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, *Mh. Chem.* **94**, 1076 (1963).

<sup>5</sup> H. Watanabe, M. Narisada, T. Nakagawa und M. Kubo, *Spectrochim. Acta* [London] **16**, 78 (1960).

<sup>6</sup> A. Meller und R. Schlegel, *Mh. Chem.* **95**, 382 (1964).

<sup>7</sup> A. Meller, IR-Spektren organischer Bor-Stickstoffverbindungen, *Organomet. Chem. Rev.* **2**, 34 (1967).

<sup>8</sup> W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, I. M. Stripp und H. A. Willis, *Spectrochim. Acta* [London] **18**, 149 (1962).

<sup>9</sup> W. Gerrard, E. F. Mooney und H. A. Willis, *Spectrochim. Acta* [London] **18**, 155 (1962).

Tabelle 2. IR-Spektren von N-Trimethyl-B-tris (dimethylamino)-borazinderivaten in  $\text{CCl}_4$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Zuordnung	$[(\text{CH}_3)\text{NBN}(\text{CH}_3)_2]_3$	$[(\text{CH}_3)\text{NBN}(\text{CD}_3)_2]_3$	Zuordnung
$\nu \text{CH}_3$	2976 m	2945 m	$\nu \text{CH}_3$
	2897 m	2900 m	
	2860 sh	2860 w	
	2837 s		
	2786 m		
	1740 vw	2230 m	$\nu \text{CD}_3$
		2160 w	
		2105 w	
		2049 s	
$\delta \text{CH}_3$	1501 s	1481 m	$\delta \text{CH}_3$
	1471 m	1440 sh	
	1452 s		
	1415 m		
$\nu \text{BN}$	1392 sh	1410 sh	$\nu \text{BN}$
	1383 es	1402 es	
$\nu \text{BN} (2 \cdot \text{E}') (?)$	1350 s	1343 s	$\nu \text{BN} (2 \cdot \text{E}') (?)$
	1250 vw	1232 s	
	1219 w	1210 w	
	1193 m	1183 w	
	1145 w		
$\rho \text{CH}_3$		1120 vw	$\delta \text{CD}_3$
	1112 m		$\delta \text{CD}_3$
	1103 ss		
	1070 w	1060 s	
	1043 w		
	953 w	980 w	
		912 w	
	885 vw	899 vw	$\rho \text{CD}_3$
		840 w	
		830 vw	$\rho \text{CD}_3$
$= \text{N}_3 (\text{BN})_3 \text{ def.}$	726 sh	724 w	$= \text{N}_3 (\text{BN})_3 \text{ def.}$
	718 s	714 m	
	665 w		

entspricht sicher der zweiten IR-aktiven Ringschwingung der Klasse  $\text{E}'$ , die von *Niedenzu* et al.<sup>10</sup> im Borazin bei  $1406 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet wurde. Noch völlig ungeklärt ist die Zuordnung der Bande um  $1370 \text{ cm}^{-1}$ , die in vielen N—H-Borazinderivaten auftritt.

Wegen der starken Kopplungen in der Fingerprintregion sind eindeutige Zuordnungen schwer zu geben, zumal einzelne Banden nur durch

<sup>10</sup> K. Niedenzu, W. Sawodny, H. Watanabe, J. W. Dawson, T. Totani und W. Weber, *Inorg. Chem.* **2** (1967), im Druck.

Tabelle 3. IR-Spektren von B-Trisdimethylaminoborazinen in  $\text{CCl}_4$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Zuordnung	$[\text{HNBN}(\text{CH}_3)_2]_3$	$[\text{HNBN}(\text{CD}_3)_2]_3$	Zuordnung			
$\nu$ NH	3475 m	3475 m	$\nu$ NH			
$\nu$ $\text{CH}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 2975 \text{ m} \\ 2920 \text{ m} \\ 2873 \text{ s} \\ 2798 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2230 \text{ m} \\ 2170 \text{ w} \\ 2130 \text{ w} \\ 2055 \text{ s} \end{array} \right.$	$\nu$ $\text{CD}_3$			
				1745 vw	1755 vw	
				1625 vw	1580 vw	
	$\delta$ $\text{CH}_3$ , $\nu$ BN	$\left\{ \begin{array}{l} 1550 \text{ sh} \\ 1530 \text{ sh} \\ 1513 \text{ es} \end{array} \right.$				
$\delta$ $\text{CH}_3$	1465 s	$\left. \begin{array}{l} 1510 \text{ sh} \\ 1500 \text{ sh} \\ 1482 \text{ es} \end{array} \right\}$	$\nu$ BN			
		1450 sh				
$\nu$ BN, $\delta$ $\text{CH}_3$	1434 s					
$\delta$ $\text{CH}_3$	1419 m					
$\nu_{\text{as}}\text{NC}_2$ verk.	1374 s	1400 m—s	$\nu$ BN (2 · E')			
	1320 vw	1370 m—s				
	1306 m	1283 m—s	$\nu_{\text{as}}\text{NC}_2$ verk.			
		1235 vw				
$\rho$ $\text{CH}_3$	1197 w	1195 vw				
	1160 ss	1060 m (b)	$\delta$ $\text{CD}_3$			
	978 m	1011 m				
$= \text{N}_3$ (BN) $_3$ def.		918 w (b)	$\rho$ $\text{CD}_3$			
		859 m		$\rho$ $\text{CD}_3$		
	$\left\{ \begin{array}{l} 702 \text{ sh} \\ 697 \text{ m} \\ 686 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 701 \text{ sh} \\ 696 \text{ m} \\ 684 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 667 \text{ w} \end{array} \right.$		$= \text{N}_3$ (BN) $_3$ def.	

Kopplung intensiviert werden ( $\delta$  NH), aber keine charakteristischen Gruppenfrequenzen darstellen. Analoge Erscheinungen sind auch im 1,3,5-Trimethylborazin durch Kopplung mit  $\delta$  BH zu beobachten<sup>11</sup>.

Die Spektren der N-Phenyllderivate,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NBN}(\text{CH}_3)_2]_3$  und  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NBN}(\text{CD}_3)_2]_3$ , zeigen ein von den meisten anderen Phenylborazinen völlig verschiedenes Bild. Es treten zwei etwa gleich starke, breite Banden mit BN-Charakter bei etwa  $1400 \text{ cm}^{-1}$  und  $1300 \text{ cm}^{-1}$  auf. Ein ganz

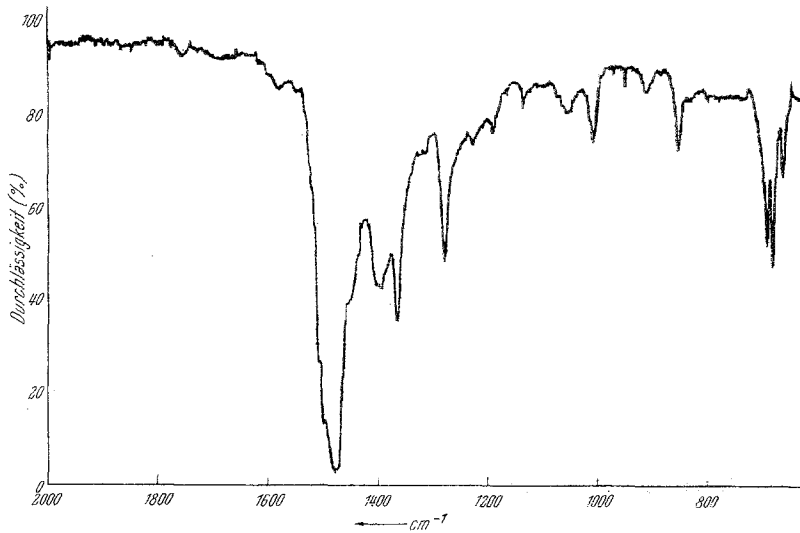
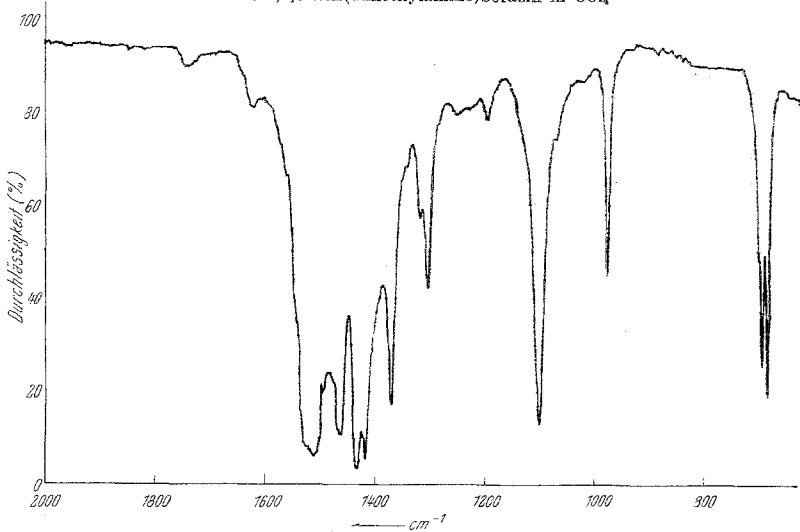
<sup>11</sup> A. Meller und M. Wechsberg, *Mh. Chem.* **98**, 690 (1967).

Tabelle 4. IR-Spektren von N-Triphenyl-B-tris (dimethylamino)-borazinderivaten in CCl<sub>4</sub> (cm<sup>-1</sup>)

Zuordnung	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NBN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NBN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	Zuordnung
ν CH <sub>ar</sub>	{ 3060 w 3020 w 2985 w }	{ 3080 w 3060 w 3027 m }	ν CH <sub>ar</sub>
ν CH <sub>3</sub>	{ 2915 m 2865 s 2790 m }	2960 vw	
		{ 2240 w 2170 m 2140 w 2057 s }	ν CD <sub>3</sub>
ar	1598 m	1730 vw 1598 m	ar
δ CH <sub>3</sub> + ar	1510 w		
δ CH <sub>3</sub>	1494 s	1493 m	ar
	1452 m	1452 w	
ν BN	{ 1410 sh 1393 es (b) }	{ 1430 es (b) 1400 sh (b) }	ν BN
	1360 sh	1340 m (b)	
ν BN verk.	1310 sh		
	1292 ss (b)	1290 ss (b)	ν BN verk.
	1223 s	1220 s	
	1197 m		
	1145 w	1190 w 1130 w	
ar	1070 m	1080 w	ar
		1050 m	δ CD <sub>3</sub>
ar	1030 w	1030 w	ar
		1000 vw	
		970 w	
		920 w	
		840 w	ρ CD <sub>3</sub>
ar	698 s	698 s	ar
	665 w	667 w	

analoges Spektrum gibt auch das (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NBN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>12</sup>. Dies läßt auf eine starke Störung der Symmetrie dieser Verbindungen durch die sperrigen Dimethylaminogruppen schließen. Einige Aromatenbanden sind eindeutig festzulegen. Weitergehende Zuordnungen in der Fingerprintregion sind indes derzeit nicht möglich.

<sup>12</sup> A. Meller und M. Wechsberg, unveröffentlicht.

Abb. 1. 2,4,6-Tris(dimethylamino)borazin in  $\text{CCl}_4$ Abb. 2. 2,4,6-Tris[dimethyl( $d_3$ )amino]borazin in  $\text{CCl}_4$ 

Die Daten der Dimethylaminoverbindungen und ihre Darstellung sind in der Literatur<sup>3, 13, 14</sup> beschrieben. Die Hexadeuterodimethylaminoborazine wurden analog dargestellt und zeigen dieselben Daten.

Der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA) danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen, Herrn Prof. Dr. V. Gutmann für seine große Hilfsbereitschaft.

<sup>13</sup> K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3561 (1959).

<sup>14</sup> W. Gerrard, H. R. Hudson und E. F. Mooney, J. Chem. Soc. [London] **1962**, 113.