

Das IR-Spektrum von ^{10}B -markiertem 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin

Von

A. Meller

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 2. März 1967)

Das IR-Spektrum von mit ^{10}B angereichertem N-Trimethyl-B-trichlorborazin zeigt starke Isotopenverschiebungen für alle Hauptbanden im Bereich von 1500 bis 400 cm^{-1} im Vergleich zum Spektrum derselben Verbindung mit natürlicher Isotopenverteilung. Dadurch werden sehr starke Kopplungen und Vermischungen des Schwingungscharakters in N-Methylborazinderivaten bestätigt.

The IR-Spektrum of ^{10}B -enriched N-trimethyl-B-trichlorborazine shows strong isotope shifts of all main bands between 1500 and 400 cm^{-1} by comparison to the spectrum of the same compound with the natural isotope-ratio. This confirms strong coupling between these bands in N-methylborazines.

Untersuchungen an C-deutierten N-Methylborazinderivaten^{1, 2} haben starke Kopplungen zwischen der B—N-Hauptbande und δCH_3 -Schwingungen aufgezeigt. Die Beobachtung, daß in vielen Fällen eine eindeutige Zuordnung von B—X-Valenzschwingungen nicht möglich war, sondern vielmehr mit Änderung des Substituenten X an den B-Atomen eine Verschiebung der meisten stärkeren Banden in den N-Methylborazinderivaten beobachtet wurde², führte darüber hinaus zur Annahme einer starken Vermischung des Schwingungscharakters all dieser Absorptionen. Zur Überprüfung wurde nun mit ^{10}B angereichertes 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin (II) [$^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} = 85 : 15$] dargestellt. Einen Vergleich des IR-Spektrums dieser Substanz mit jenem derselben Verbindung mit natürlicher Isotopenverteilung (I) [$^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} = 19 : 81$] zeigt Tab. 1.

¹ A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **95**, 382 (1964).

² A. Meller und M. Wechsberg, Mh. Chem. **98**, 513 (1967).

³ K. Niedenzu, W. Sawodny, H. Watanabe, J. W. Dawson, T. Totani und W. Weber, Spectrochim. Acta **23 A**, 799 (1967).

Tabelle 1. IR-Spektren von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin in CCl_4CS_2 ; 1 [$^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} = 19 : 81$]; 2 [$^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} = 85 : 15$]

1	2	$\Delta\nu$		Zuordnung	
		cm^{-1}	%	vorwiegender Schwingungschar.	verkoppelt mit
2955 m } 2920 w } 2860 w } 2820 sh } 1500 sh 1472 sh 1466 sh 1460 sh	2955 m } 2920 w } 2850 vw } 2830 vw } 1507 sh 1496 sh 1472 sh			νCH_3	
1452 ss 1422 sh 1403 sh 1399 sh	1466 es	14	0,96	δCH_3	νBN
1392 es 1282 m } 1275 sh }	1406 es } 1298 m } 1289 sh } 1262 vw	14 16	1,0 1,3	νBN $\nu \text{BN (Lit.}^3)$	δCH_3 νNC
1100 sh } 1085 s }	1109 sh } 1091 s } 1025 vw	6	0,55	ρCH_3	νBX
985 sh } 979 sh } 974 s }	1000 sh } 991 ss } 987 m } 799 m(b) 750 vw 735 vw 705 vw	12 13	1,3	νNC	νBX
676 m } 669 m } 661 s }	688 sh } 682 ss } 675 m } 480 vw 460 vw	12 13 14	1,9	$\text{X}_3 [\text{BN}]_3 \text{ def.}$	$\nu \text{BX (?)}$
367,5 w 323,0 s	366,7 w 322,4 s	0,8 0,6	0,22 0,19		

Aus Tab. 1 wird die starke Kopplung der IR-aktiven Banden im Bereich von 1500 bis 400 cm^{-1} sichtbar. Es zeigt sich, daß beide B—N-Ringschwingungen der Klasse E' bei 1400 und 1280 cm^{-1} geringere Verschiebungen zeigen, als man auf Grund der Isotopenaufspaltung in Borhalogeniden* erwarten sollte. Dafür zeigen auch die mit $\nu \text{B—N}$ verkoppelten δCH_3 -Schwingungen eine kräftige Verschiebung. Auch in

* Siehe Zusammenfassung².

aliphatischen Borsäureestern⁴⁻⁷ ist entsprechend die Verschiebung von $\nu_{\text{as}}\text{BO}_3$ geringer, was man analog durch Kopplungen zwischen νBO und δCH erklären kann⁸. Dies wird durch das Spektrum von mit ^{10}B -angereichertem Triphenoxyboran [$^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} = 85 : 15$] bestätigt, in dem das Maximum von $\nu_{\text{as}}\text{BO}_3$ bei 1400 cm^{-1} liegt, während es in Triphenoxyboran mit natürlicher Isotopenverteilung um 1350 cm^{-1} auftritt^{9, 10}. $\Delta \nu$ beträgt also hier ebenso wie beim Übergang von $^{10}\text{BF}_3 : ^{11}\text{BF}_3$ etwa 50 cm^{-1} . Werner und O'Brien⁹ haben diese Isotopenaufspaltung nicht beachtet. Auffallend ist beim Vergleich der Spektren von **1** und **2**, daß sich die δCH_3 und νBN -Schwingungsbanden als ganzes verschieben und kaum Änderungen ihrer Struktur (Schultern) zeigen; lediglich bei der B—N-Hauptbande entfallen die hochfrequenten Schultern — da man eigentlich einen Wechsel des hochfrequenten in einen niederfrequenten Schulterabfall erwarten sollte. Die Bandenstruktur wird also eher durch die Kopplung als durch die Isotopenverteilung geprägt. Die Kopplung der Schwingungen ist in 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin auch stärker als z. B. in Dimethylaminodichlorboran¹¹, wo die CH_3 -Pendelschwingungen nicht mitverkoppelt sind, während ρCH_3 in **2** eine kräftige Verschiebung im Vergleich zu **1** zeigt. Die νNC zuzuordnende Schwingung bei 980 cm^{-1} zeigt eine starke Isotopenabhängigkeit, wobei sich hier zugleich die Bandenkontur ändert (hochfrequente Schulterbande in **1**, niederfrequente in **2**). Dies bestätigt, wie schon angedeutet¹, starke Verkopplung mit νBCl . Die stärkste prozentuelle Isotopenverschiebung zeigt die Bandengruppe um 700 cm^{-1} , wobei auch hier eine Änderung der Bandenstruktur zu beobachten ist. Für beide Möglichkeiten der Zuordnung² — $\delta X_3[\text{BN}]_3$ (verkoppelt mit νBX) Schwingungsklasse E', als auch $\gamma X_3[\text{BN}]_3$, Schwingungsklasse A₂'', ist etwa die gemessene Isotopenabhängigkeit der Schwingungsfrequenz zu erwarten. Kürzlich wurden Spektren von B-Trihalogenborazinen im langwelligen IR veröffentlicht¹². Unabhängig von den dort gegebenen Zuordnungen¹² ist festzustellen, daß im Bereich unter 400 cm^{-1} demnach keine einigermaßen stärkere Bande auftritt — eine solche wäre aus Analogiegründen zu erwarten —, die $\gamma [\text{BN}]_3$ zugeordnet werden

⁴ H. J. Becher, Z. physik. Chem. [NF] **2**, 276 (1954).

⁵ R. R. Servoss und H. M. Clark, J. Chem. Phys. **26**, 1179 (1957).

⁶ W. J. Lehmann, T. P. Onack und I. Shapiro, J. Chem. Phys. **30**, 1215 und 1219 (1959).

⁷ W. J. Lehmann, H. G. Weiss und I. Shapiro, J. Chem. Phys. **30**, 1222 und 1226 (1959).

⁸ A. Meller und E. Schaschel, Mh. Chem. **98**, 390 (1967).

⁹ R. L. Werner und K. G. O'Brien, Austral. J. Chem. **8**, 355 (1955).

¹⁰ R. M. Washburn, E. Lewens, C. F. Albright und F. A. Billig, Adv. in Chem. Ser. **23** (1959), 129.

¹¹ H. J. Becher und H. T. Baechle, Z. physik. Chem. [NF] **48**, 359 (1966).

¹² P. G. Davies und M. Goldstein, J. organometal. Chem. **6**, 323 (1966).

könnte. Die Banden, die in **1** bei 367 und 323 cm^{-1} auftreten, zeigen kaum Isotopenverschiebungen*, können also nicht Schwingungen zugehören, an denen B-Atome wesentlich beteiligt sind. Da es sich einerseits gezeigt hat, daß infolge der sehr verschiedenen Kopplungen analoge Zuordnungen zwischen N—H- und N-alkylsubstituierten Borazinen nur begrenzt möglich sind, andererseits auch die Berechnungen¹³ für N—H-Borazine auf Grund neuerer Untersuchungen³ richtiggestellt werden müssen, wurden die Zuordnungen von *Davies* und *Goldstein*¹² für das langwellige IR nicht übernommen. Es entsteht die Frage, inwieweit die Vermischung des Schwingungscharakters infolge der ungewöhnlich starken Kopplungen mit den inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen in N-Methylborazinen über die Grenzen der vom Borazinmolekül übernommenen Schwingungsklasseneinteilung hinausgeht. Die Klärung dieses Punktes bleibt künftigen Untersuchungen vorbehalten.

Experimentelles

$^{10}\text{BCl}_3$ wurde aus mit ^{10}B angereicherter Borsäure [$^{10}\text{B} : ^{11}\text{B} = 85 : 15$] nach dem von *Becher* und *Baechle*¹¹ beschriebenen Verfahren, über Triphenoxyboran [$\nu_{\text{as}}^{10}\text{BO}_3$ 1400 cm^{-1} , Schmp. 90—93°, Sdp. 221°/15 mm] mit Aluminiumchlorid, hergestellt und daraus nach der Vorschrift von *Hohnstedt* und *Haworth*¹⁴ **2** erhalten. **2** entsprach nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt dem aus kommerziell erhältlichem BCl_3 dargestellten **1**¹⁴.

Die Spektren von **1** und **2** wurden im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} auf einem Perkin-Elmer Infracord 337 in CCl_4 bzw. CS_2 -Lösungen in unmittelbarer Folge registriert, um möglichst exakte $\Delta \nu$ -Werte zu erhalten. Die Aufnahmen im Bereich von 400 bis 200 cm^{-1} erfolgten in Cyclohexanlösung auf einem Perkin-Elmer 225 bzw. Beckman IR 12-Gerät.

Für die Förderung der Arbeit wird der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA), und Herrn Prof. Dr. *V. Gutmann* aufrichtig gedankt.

* Für die Spektren im Bereich von 400 bis 200 cm^{-1} dankt der Autor den Herren Doz. Dr. *J. Derkosch* (Institut für Organ. Chem., Univ. Wien) und Dr. *H. Schindlbauer* (Institut für Organische Technol., Techn. Hochschule Wien).

¹³ *H. Watanabe, M. Nawisada, T. Nakagawa* und *M. Kubo*, Spectrochim. Acta **16**, 78 (1960).

¹⁴ *L. F. Hohnstedt* und *D. T. Haworth*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 89 (1960).