

# IR-Untersuchungen an B-Tris(dimethylamino)boroxin und B-Tris[dimethylamino(d<sub>6</sub>)]boroxin

Von

A. Meller

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Techn. Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Juni 1967)

In B-Tri(dimethylamino)boroxin zeigt — im Gegensatz zum B-Trimethoxyboroxin — die B—O-Hauptbande nur geringe Kopplung mit CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen. Die B—N-Valenzbande tritt hingegen mit  $\delta_3$ CH<sub>3</sub> in Wechselwirkung, wodurch Banden mit gemischtem Schwingungscharakter entstehen. In der deuterierten Verbindung liegt  $\nu$ BN verkoppelt mit  $\nu$ BO bei 1461 cm<sup>-1</sup>.

In B-Tri(dimethylamino)boroxin coupling between the B—O ring stretching main-band and  $\delta$  CH<sub>3</sub> is weak in contrast to B-trimethoxyboroxine. Interference between  $\nu$ BN and  $\delta$ CH<sub>3</sub> leads to bands of mixed character, one of them is above 1500 cm<sup>-1</sup>. In [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NBO]  $\nu$ BN coupled with  $\nu$ BO is at 1461 cm<sup>-1</sup>.

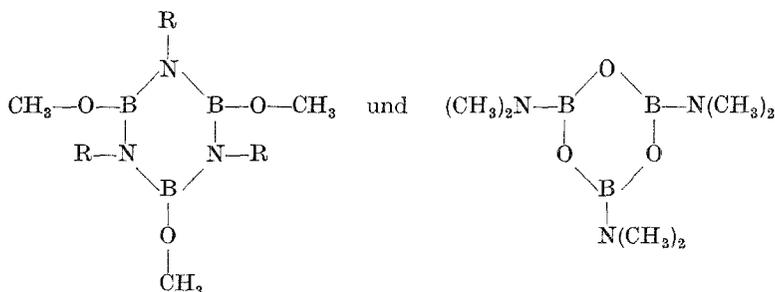
Nachdem kürzlich starke Wechselwirkungen zwischen BN-Ringschwingungen, B—O-Valenzschwingungen und CH<sub>3</sub>-Deformationsschwingungen in B-Methoxyborazinen und Trimethoxyboroxin festgestellt wurden<sup>1</sup>, war es von Interesse, derartige Wechselwirkungen in B-Tris(dimethylamino)boroxin zu untersuchen, also die Spektren der Systeme miteinander zu vergleichen. Symmetrisch substituierte Boroxine, die keine komplexen Substituenten tragen, wie z. B. die B-Trihalogenboroxine<sup>2-4</sup>, gehören mit Sicherheit zur Punktgruppe D<sub>3h</sub>, wobei für die

<sup>1</sup> A. Meller und E. Schaschel, Mh. Chem. **98**, 390 (1967).

<sup>2</sup> B. Latimer und J. P. Delvin, Spectrochim. Acta [London] **21**, 1437 (1965).

<sup>3</sup> H. D. Fisher, W. J. Lehmann und I. Shapiro, J. Physic. Chem. **65**, 1166 (1961).

<sup>4</sup> J. Goubeau und H. Keller, Z. anorg. allgem. Chem. **272**, 303 (1953).



neunatomigen Moleküle 21 Normalschwingungen zu erwarten sind. Von diesen bilden 14 doppelt degenerierte Paare, so daß im Schwingungsspektrum 14 Grundschiebungen auftreten:

- 3  $A_1'$  ( $\nu_{\text{BX}}$ ,  $\nu_{\text{BO}}$ ,  $\nu_{\text{BO}}$ ), polarisierte Ramanlinien
- 2  $A_2'$  ( $\delta_{\text{BX}}$ ,  $\delta_{\text{BO}}$ ), inaktiv
- 2  $A_2''$  ( $\gamma_{\text{BX}}$ ,  $\gamma_{\text{BO}}$ ), IR-aktiv
- 5  $E'$  ( $\nu_{\text{BO}}$ ,  $\nu_{\text{BO}}$ ,  $\nu_{\text{BX}}$ ,  $\delta_{\text{BO}}$ ,  $\delta_{\text{BX}}$ ), IR-aktiv, depolarisierte Ramanlinien
- 2  $E''$  ( $\gamma_{\text{BO}}$ ,  $\gamma_{\text{BX}}$ ), depolarisierte Ramanlinien.

Von diesen Schwingungen sind nur die 2 nichtebenen Deformationsschwingungen der Klasse  $A_2''$  und die 5 ebenen doppelt degenerierten Schwingungen der Klasse  $E'$  IR-aktiv. Von diesen 7 im IR-Spektrum zu erwartenden Schwingungen wird man jedoch 2 oder 3 außerhalb der NaCl-Region suchen müssen. Im Falle komplexer Substituenten kommen hiezu noch die inneren Schwingungen der Substituenten, d. h. im Falle der Dimethylaminogruppen also  $\text{CH}_3$ -Valenz- und -Deformationsschwingungen, C—N—C-Valenz- und -Deformationsschwingungen und  $\text{CH}_3$ -Pendelschwingungen.

Sowohl das IR-<sup>5</sup> als auch das Ramanspektrum<sup>4</sup> von B-Tris(dimethylamino)boroxin sind schon untersucht worden. Es konnten jedoch vor allem im Gebiet zwischen 1350 und 1550  $\text{cm}^{-1}$  infolge der vielen dort auftretenden Banden keine eindeutigen Zuordnungen gegeben werden.

Um die Wechselwirkungen zwischen  $\nu_{\text{BN}}$  bzw.  $\nu_{\text{BO}}$  und  $\delta_{\text{CH}_3}$ -Schwingungen besser erkennen zu können, wurde daher (C)-deutrieretes B-Tris(dimethylamino)boroxin hergestellt. Die Spektren der deutrieren und nicht-deutrieren Verbindung sind mit den sich ergebenden Zuordnungen in Tab. 1 zusammengefaßt.

Wie bei den Borazinen<sup>6</sup> tritt auch hier eine der beiden Ringschwingungen der Klasse  $E'$  als besonders starke Bande hervor, während die zweite — offenbar in manchen Derivaten weit schwächere, deren Lage zudem stark von den B-Substituenten abhängt — noch nicht mit Sicher-

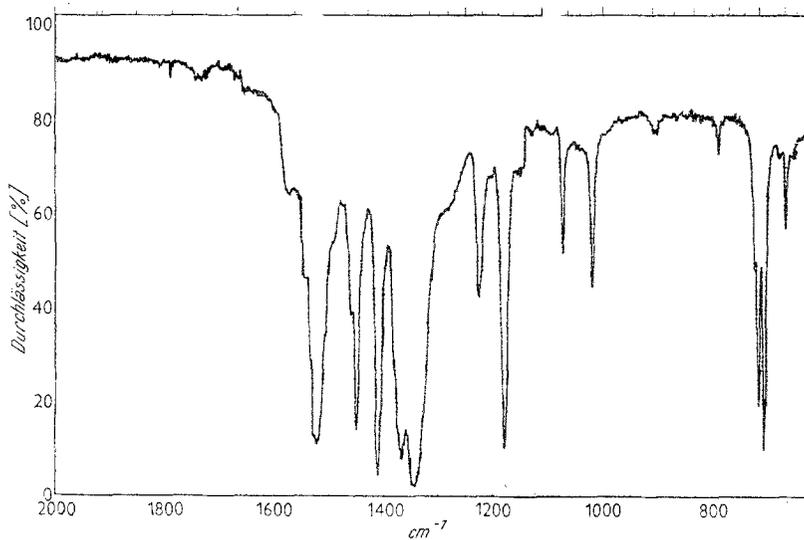
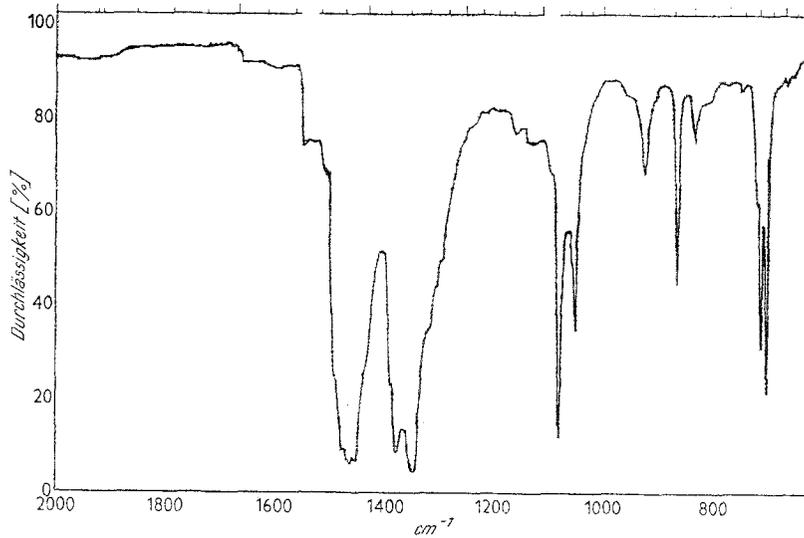
<sup>5</sup> D. W. Aubrey, M. F. Lappert und H. Pyszora, J. Chem. Soc. 1961, 1931.

<sup>6</sup> A. Meller, Organometall. Chem. Rev. 2, 34 (1967).

Tabelle 1

	$[(\text{CH}_3)_2\text{NBO}]_3$	$[(\text{CD}_3)_2\text{NBO}]_3$	
$\nu\text{CH}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 2985 \text{ w} \\ 2920 \text{ w} \\ 2875 \text{ m} \\ 2855 \text{ w} \\ 2790 \text{ w} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2240 \text{ w} \\ 2177 \text{ m} \\ 2135 \text{ w} \\ 2110 \text{ sh} \\ 2058 \text{ s} \end{array} \right.$	$\nu\text{CD}_3$
	1740 vw 1674 w	1643 w	
$\delta\text{CH}_3, \nu\text{BN}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1575 \text{ sh} \\ 1545 \text{ sh} \\ 1530 \text{ sh} \\ 1525 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1510 \text{ sh} \\ 1476 \text{ sh} \\ 1461 \text{ es} \\ 1455 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\nu\text{BN}$
$\delta\text{CH}_3$ $\nu\text{BN}, \delta\text{CH}_3$	1460 sh 1452 s 1412 ss		
$\nu\text{BO}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1370 \text{ s} \\ 1346 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1390 \text{ sh} \\ 1380 \text{ s} \\ 1349 \text{ es} \\ 1320 \text{ sh} \end{array} \right.$	$\nu\text{BO}$
$\rho\text{CH}_3$ $\nu_{\text{as}}\text{NC}_2$	1225 m 1180 s		
$\rho\text{CH}_3$	1075 m	1160 vw 1080 ss 1064 vw 1057 sh	$\nu_{\text{as}}\text{NC}_2$
	1021 m	1052 s 925 m	$\delta\text{CD}_3$ $\rho\text{CD}_3$
	905 vw 790 vw	868 s 835 w	$\rho\text{CD}_3$
$\gamma\text{N}_3(\text{BO})_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 734 \text{ sh} \\ 718 \text{ m} \\ 707 \text{ s} \\ 669 \text{ w} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 745 \text{ vw} \\ 720 \text{ sh} \\ 714 \text{ m} \\ 702 \text{ s} \\ 665 \text{ w} \end{array} \right.$	$\gamma\text{N}_3(\text{BO})_3$

heit zuzuordnen ist. Auffallend ist, daß im Gegensatz zum B-Trimethoxyboroxin<sup>1</sup> die Lage und Aufspaltung dieser Bande in B-Tris(dimethylamino)boroxin durch die C-Deuterierung weit weniger beeinflußt wird. Offenbar ist die B—O-Ringschwingung durch die Kopplung mit  $\nu\text{BN}$  so weit niederfrequent verschoben, daß ebenso wie z. B. bei der bei ähnlichen Wellenzahlen liegenden B—N-Bande im 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trijod-

Abb. 1. Tris(dimethylamino)boroxin in  $\text{CCl}_4/\text{CS}_2$ Abb. 2. Tris[dimethylamino( $d_6$ )]boroxin in  $\text{CCl}_4/\text{CS}_2$ 

borazin<sup>7</sup> die Wechselwirkung mit  $\delta\text{CH}_3$  nur gering ist. Die wohl im wesentlichen als  $\nu\text{BN}$  zuzuordnende Bande bei  $1460\text{ cm}^{-1}$  im  $[(\text{CD}_3)_2\text{NBO}]_3$  (Abb. 1) zerfällt in der nichtdeutერიerten Verbindung (Abb. 2) in ein

<sup>7</sup> A. Meller und M. Wechsberg, *Mh. Chem.* **98**, 513 (1967).

System von drei Banden bei 1412, 1452 und 1525  $\text{cm}^{-1}$ , von welchen die beiden höherfrequenten kräftige hochfrequente Schultern zeigen. Diese Struktur erinnert stark an das Spektrum von  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ <sup>8</sup> und kann daher entsprechend interpretiert werden. Die in Methylaminoboranen über 1500  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Banden scheinen also durchwegs aus der Wechselwirkung von  $\delta_s\text{CH}_3$  und  $\nu\text{BN}$  zu resultieren und stark gemischten Schwingungscharakter zu haben. Infolge der im allgemeinen frequenzerniedrigenden Tendenz, die die Kopplung mit  $\delta\text{CH}_3$  auf  $\nu\text{BN}$  in Methoxyboranen, Methoxyboroxin und Borazinen hat<sup>1, 7, 9, 10</sup> und die auch beim Vergleich der Spektren von Tris(dimethylamino)boran<sup>8</sup> ( $\nu_{\text{as}}\text{BN}_3$  1379  $\text{cm}^{-1}$ ) mit Tris[dimethylamin( $d_6$ )]boran<sup>11</sup> ( $\nu_{\text{as}}\text{BN}_3$  1404  $\text{cm}^{-1}$ ) deutlich wird, müßte man in  $[(\text{CH}_3)_2\text{NBO}]_3$  der Bande bei 1412  $\text{cm}^{-1}$  überwiegenden  $\nu\text{BN}$ -, der Bande bei 1525  $\text{cm}^{-1}$  überwiegenden  $\delta\text{CH}_3$ -Charakter zuordnen. Allerdings muß man beachten, daß in manchen Mono- und Diaminoboranen<sup>8, 12</sup>  $\nu\text{BN}$  bzw.  $\nu_{\text{as}}\text{BN}_2$  bei wesentlich höheren Wellenzahlen liegt als in Tris(amino)boranen<sup>8</sup> bzw. Borazinen<sup>6</sup> und daß in jenen Fällen, wo der Erwartungswert der BN-Valenzschwingung (in unverbundenem Zustand), der aus nicht N-Methyl-substituierten Aminoboranen abgeleitet werden kann, über jenem von  $\delta_s\text{CH}_3$  (jedenfalls  $< 1470 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt, eine Vertauschung der Zuordnungen angebracht sein wird: d. h., in diesen Fällen die hochfrequente Bande überwiegenden BN-Charakter besitzt. B-Tris(dimethylamino)boroxin dürfte ebenso wie das von *Becher* und *Baechle*<sup>8</sup> untersuchte Dimethylaminodichlorboran einen Grenzfall darstellen. Auffallend ist die starke Frequenzerniedrigung von  $\nu_{\text{as}}\text{NC}_2$  in der deuterierten Verbindung. Sicher kommt es — vor allem in Aminoboranen geringerer Symmetrie — auch zu starken Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Schwingungen gleicher Symmetrieklasse im Gebiet um 1100  $\text{cm}^{-1}$ , wo die CN-Valenzschwingungen beobachtet werden. Mangels differenzierten Vergleichsmaterials sind diese Wechselwirkungen derzeit jedoch noch nicht zu überblicken.

### Experimenteller Teil

B-Tris(dimethylamino)boroxin wurde nach den Angaben von *Goubeau* und *Keller*<sup>13</sup> aus  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{B}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  im Bombenrohr dargestellt; Schmp. 64°.

<sup>8</sup> *H. J. Becher* und *H. T. Baechle*, Z. Physik. Chem. [NF] **48**, 359 (1966).

<sup>9</sup> *A. Meller* und *R. Schlegel*, Mh. Chem. **95**, 382 (1964).

<sup>10</sup> *A. Meller* und *E. Schaschel*, Mh. Chem. **98**, 1358 (1967).

<sup>11</sup> *A. Meller*, unveröffentlicht.

<sup>12</sup> *J. W. Dawson*, *P. Fritz* und *K. Niedenzu*, J. Organometall. Chem. **5**, 13 (1966).

<sup>13</sup> *J. Goubeau* und *H. Keller*, Z. anorg. allgem. Chem. **267**, 17 (1951).

Dimethylamin(d<sub>6</sub>) [aus (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>Cl „Merck“, Darmstadt] wurde über metall. Na getrocknet und in Petroläther mit der 0,14molaren Menge BCl<sub>3</sub> zu Tris[dimethylamino(d<sub>6</sub>)]boran umgesetzt. [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>3</sub>B: Sdp. 140°,  $\nu_{as}BN_3$  1404 cm<sup>-1</sup>.

B-Tris[dimethylamino(d<sub>6</sub>)]boroxin wurde analog zur nicht deuterierten Verbindung<sup>8</sup> hergestellt und durch Sublimation im Vakuum gereinigt. Subl. Temp. 65°/0,001 T (Luftbadtemp.); Schmp. 64°.

C<sub>6</sub>D<sub>18</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 18,21. Gef. N 17,79.

Die IR-Spektren (Lösungen in CCl<sub>4</sub> bzw. CS<sub>2</sub>) wurden auf einem Perkin-Elmer-237-Gitterspektrographen registriert.

Der Autor dankt der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA), und Herrn Prof. Dr. V. Gutmann für die Förderung dieser Arbeit.