

# Die BN-Hauptbande in den IR-Spektren von N—H-Borazinderivaten

(Kurze Mitteilung)

Von

A. Meller, H. Marecek und H. Batka

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 18. Juli 1967)

Die Lage der BN-Hauptbande in den IR-Spektren verschiedener N—H-Borazinderivate wird diskutiert.

The position of the BN-main-band in the IR-spectra of several N—H-borazines is discussed.

Unlängst konnte gezeigt werden, daß die Lage der stärkeren der beiden IR-aktiven Ringschwingungen in N-organosubstituierten Borazinderivaten durch die Substituenten an den B-Atomen in charakteristischer Weise beeinflußt wird<sup>1-3</sup>. Für N—H-Borazine fehlten jedoch mehrere Vergleichswerte<sup>1</sup>. Um auch für N—H-Borazine eine einheitliche Übersicht zu erhalten, wurden nun IR-Spektren von B-Trijodborazin, B-Triazidoborazin, B-Triisocyanatoborazin, B-Triisothiocyanatoborazin, B-Tris(trimethylsiloxy)-borazin und B-Tris(methylamino)borazin in Lösung aufgenommen. Die erhaltenen Werte sind zusammen mit bereits bekannten Daten in Tab. 1 enthalten.

Im Vergleich zu den Spektren der N-Organoborazine zeigen sich in der Reihenfolge gewisse Verschiebungen. Einerseits liegt im B-Triaminoborazin

---

<sup>1</sup> A. Meller, „IR-Spektren organischer BN-Verbindungen“, Organometal. Chem. Rev. **2**, 37 (1967).

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

<sup>3</sup> A. Meller und M. Wechsberg, Mh. Chem. **98**, 690 (1967).

Tabelle 1. Die BN-Hauptbande im IR-Spektrum von Borazin-derivaten (HNBX)<sub>3</sub>

X	$\nu_{\text{BN}}(\text{cm}^{-1})$	IR-Lit.
F	1510	*
NH <sub>2</sub>	1480	*
H	1465	*
OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1464	
CN	1458	*
N <sub>3</sub>	1452	
NCS	1445	4
Cl	1442	*
Br	1431	*
NCO	1426	4a
J	1421	
NHCH <sub>3</sub>	1497 + 1426	

die BN-Hauptbande ungewöhnlich hochfrequent, was die Ansicht *Bechers*<sup>5</sup> bestätigt, daß die Lage dieser Bande in N—H-Borazinen wesentlich durch die Kopplung mit  $\delta_{\text{NH}}$  beeinflusst wird. Es ist anzunehmen, daß die Schwingungen der exocyclischen NH<sub>2</sub>-Gruppen analog mit den Ringschwingungen koppeln wie jene der Ring-NH-Gruppen. Daß bei derartigen Kopplungen vielfach kein Unterschied zwischen cyclischen und exocyclischen Substituenten am Borazinring besteht, ist bekannt<sup>6</sup>. Andererseits liegt die BN-Hauptbande im B-Triisothiocyanato- und besonders im B-Triisocyanatoborazin in der Reihe tiefer als in N-Organoborazinen<sup>2, 3</sup>, was vielleicht durch eine besonders starke Ausbildung von Resonanzstrukturen der exocyclischen Gruppen in den NH-Borazinen erklärt werden kann. Im B-Tris(methylamino)borazin entstehen durch die Wechselwirkung von  $\nu_{\text{BN}}$  und  $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$  zwei Banden mit gemischtem Schwingungscharakter bei 1497 und 1426  $\text{cm}^{-1}$ , während  $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$  bei 1454  $\text{cm}^{-1}$  gefunden wird. Da auch die Lage der BN-Hauptbande bei exocyclischer (B)—O-Substitution interessierte, B-Trihydroxyborazin jedoch nicht stabil genug ist, um eine IR-Aufnahme durchführen zu können, und in den meisten B-Alkoxyborazinen Kopplungen der BN-Bande mit Deformationsschwingungen der  $\alpha$ -ständigen CH-Gruppen auftreten, wurde B-Tris(trimethylsiloxy)borazin als Vergleichssubstanz gewählt. Wechselwirkungen zwischen BN-Valenz- und CH-Deformationsschwingungen treten hier nicht auf. Vergleiche mit B-Trimethylsiloxy-N-organoborazinen sind

\* Siehe Literaturzusammenfassung bei <sup>1</sup>.

<sup>4</sup> M. F. Lappert und H. Pyszora, J. Chem. Soc. A **1967**, 854.

<sup>4a</sup>  $\nu_{\text{BN}}$  wird mit 1460  $\text{cm}^{-1}$  angegeben (Nujolanreibung).

<sup>5</sup> H. J. Becher und S. Frick, Z. anorg. allgem. Chem. **295**, 83 (1958).

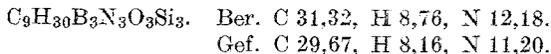
<sup>6</sup> A. Meller und E. Schaschel, Mh. Chem. **98**, 390 (1967).

allerdings nicht möglich, da bei letzteren die sterische Hinderung bereits bemerkbar wird.

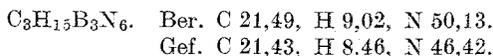
### Experimentelles

Die Aufnahmen wurden in Lösung mit  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel ausgeführt, lediglich B-Triazidoborazin wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Die meisten Verbindungen wurden nach bekannten Methoden hergestellt und entsprechen in ihren Eigenschaften den Literaturangaben<sup>7</sup>. Von diesen Verbindungen polymerisiert sich B-Triisocyanatoborazin sehr rasch; da jedoch das Monomere wesentlich besser in  $\text{CCl}_4$  löslich ist als die Polymeren, sind brauchbare Aufnahmen möglich. B-Trijodborazin wurde durch Spaltung von Hexamethyldisilazan mit  $\text{BJ}_3$  erhalten<sup>8</sup>, wobei  $\text{CCl}_4$  als Lösungsmittel verwendet wurde. Bei der Herstellung von B-Triazidoborazin explodierte die Substanz sofort nach dem Abdampfen des Lösungsmittels (Acetonitril) im Vakuum, wie es schon früher<sup>9</sup> beschrieben wurde. Wir haben daher B-Triazidoborazin aus B-Trichlorborazin und einem 20fachen Überschuß von  $\text{LiN}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hergestellt und nach Filtration vom  $\text{LiCl}$  und überschüssigem  $\text{LiN}_3$  das Spektrum aufgenommen, ohne die Substanz zu isolieren. Das Spektrum zeigt selbst bei großer Konzentration und Schichtdicke keine Banden, die B-Chlorborazinderivaten zugeschrieben werden können.

B-Tris(trimethylsiloxy)borazin wurde aus B-Trichlorborazin und Na-Trimethylsilanolat in Äther dargestellt. Farblose Flüssigkeit, Sdp.<sub>0,001</sub> 78° (Luftbadtemp.).



B-Tris(methylamino)borazin wurde aus B-Tris(dimethylamino)borazin durch Umaminierung mit Methylamin erhalten. Schmp. 54°; Sdp.<sub>0,001</sub> 80° (Luftbadtemp.).



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

<sup>7</sup> H. Steinberg und R. J. Brotherton, Organoboron Chemistry, Vol. 2, „Boron-Nitrogen and Boron-Phosphorus-Compounds“, Intersc. N. Y. 1966, S. 175 ff.

<sup>8</sup> H. Nöth, Z. Naturforsch. **16 b**, 618 (1963).

<sup>9</sup> K. A. Muszkat, L. Hill und B. Kirson, Israel J. Chem. **1**, 27 (1963).