

Die IR-Spektren von B-Methoxy- und B-Trideuteromethoxyborazinen und -boroxinen und Tri[methoxy(d₃)]boran

Von

A. Meller und E. Schaschel

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Dezember 1966)

In Methoxyverbindungen des Bors tritt eine Verminderung der Frequenz der B—O-Valenzschwingung gegenüber den entsprechenden Trideuteromethoxyverbindungen auf. Dies wird durch zufällige Entartung von ν B—O und δ CH₃ erklärt, die zu einer Abstoßung und zur Vermischung des Schwingungscharakters dieser beiden Schwingungen führt. Hiedurch werden die B—O-Valenzschwingungen zu tieferen und die CH₃-Deformationsschwingungen zu höheren Wellenzahlen verschoben. Ähnliche Erscheinungen sind auch in Methoxyborazinen durch Wechselwirkung von ν BN und δ CH₃ zu beobachten. Diese Deutung gibt auch Hinweise für Zuordnungen in den Spektren von N-Methylborazinderivaten.

In methoxy substituted boron compounds bands arising from B—O stretching and (O)-CH₃ deformation modes show accidental degeneracy. The frequency of the δ CH₃ absorption is increased whereas ν BO is decreased compared to the corresponding CD₃-compounds. The spectra of B-methoxyborazines show similar effects between ν BN and δ (O)-CH₃ bands, which is analogous to interference between ν BN and δ (N)-CH₃ in N-methylborazines.

Bei der systematischen Betrachtung der IR-Spektren von Borazinen, die an den B-Atomen Alkoxy-^{1, 2}, Alkylamino-^{3, 4} oder Dialkylaminogrup-

¹ M. J. Bradley, G. E. Ryschkewitsch und H. H. Sisler, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2635 (1959).

² A. Meller, R. Schlegel und V. Gutmann, Mh. Chem. **95**, 1564 (1964).

³ R. H. Toeniskoetter und F. R. Hall, Inorg. Chem. **2**, 29 (1963).

⁴ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **94**, 1071 (1963).

pen^{3,4} tragen, fällt auf, daß in den Derivaten mit Methoxy-, Methylamino- und Dimethylaminogruppen an den B-Atomen die stärkere der beiden IR-aktiven Ringschwingungen (Klasse E') bei um etwa 20 cm⁻¹ niedrigerer Frequenz liegt als in den entsprechenden Verbindungen mit anderen N-Alkylresten. Da es sich bei den meisten der bisher beschriebenen Verbindungen um N-Methylborazinderivate handelt, bei denen die Zuordnung der zitierten B—N-Ringschwingung lange unsicher erschien⁵⁻⁸, ist es indes zur Erkennung dieser Tatsache vorerst nötig, die in einigen Arbeiten^{1,3,8} gegebenen Zuordnungen entsprechend neueren Untersuchungen⁹ richtigzustellen.

Ein Grund für die Unsicherheit bei der Zuordnung der B—N-Hauptbande in N-Methylborazinen war die im Vergleich zu den N—H und auch zu den anderen N-Alkylborazinen unerklärbar niederfrequente Lage der B—N-Hauptbande. Sowohl die Untersuchung von N-Methyl(d₃)-borazinen⁹ als auch neuere Ergebnisse¹⁰ zeigen jedoch eine starke Kopplung zwischen δ CH₃ und ν BN in N-Methylborazinen. Auch in Aminoboranen wurde kürzlich eine solche Kopplung beschrieben¹¹. Die Kopplung wird um so stärker, je höherfrequent die B—N-Ringschwingung zufolge der Substituenten an den Boratomen in den N-Methylborazinen liegt, je näher sie also an die δ CH₃-Bande, die um 1460 cm⁻¹ auftritt, herankommt¹². Von den bisher untersuchten N-Methylborazinen ist diese Kopplung im [CH₃NBF₃]₃ (ν BN 1436 cm⁻¹, δ CH₃ 1485 cm⁻¹) und im [CH₃NBH₃]₃ (ν BN 1411 cm⁻¹, δ CH₃ 1470 cm⁻¹) am stärksten. Die Kopplung führt einerseits zu einer Frequenzminderung der B—N-Hauptbande gegenüber dem Erwartungswert, andererseits zu einer Frequenzerhöhung und Intensitätszunahme der δ CH₃-Bande. In den N-Trideuteromethylborazinderivaten, in denen δ CD₃ um mehr als 300 cm⁻¹ niederfrequenter liegt als die B—N-Hauptbande, ist diese Kopplung aufgehoben und die Wellenzahl der B—N-Hauptbande entspricht jener in anderen N-Alkylborazinen, wie die folgende Tabelle zeigt.

Es ist nun von Interesse zu untersuchen, ob δ CH₃ von exocyclischen, über —N— oder —O— an die Borazin-B-Atome gebundenen Methyl-

⁵ H. J. Becher und S. Frick, Z. anorg. allgem. Chem. **295**, 83 (1959).

⁶ H. Watanabe, N. Narisada, T. Nakagawa und M. Kubo, Spectrochim. Acta **16**, 78 (1960).

⁷ H. Watanabe, Y. Kuroda und M. Kubo, Spectrochim. Acta **17**, 454 (1961).

⁸ I. M. Butcher, W. Gerrard, E. F. Mooney, R. A. Rothenburry und H. A. Willis, Spectrochim. Acta **18**, 1487 (1962).

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

¹⁰ K. Niedenzu, Duke Univ. and US Army Research Office. Durham/N. C. Private Mitteilung.

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

¹² A. Meller und M. Wechsberg, wird in Mh. Chem. veröffentlicht werden.

Die B—N-Hauptbande in verschiedenen N-Alkylborazinen
[RNBR']₃ (cm⁻¹)

R' \ R	CH ₃	CD ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₄
H	1411	1438	1442	1439	1442
Cl	1392	1412	1412	1417	1417
NH ₂	1415	1427	1432		

gruppen ähnlich mit der B—N-Hauptbande koppelt, wie δ CH₃-Schwingungen der N_{Ring}-Methylgruppen; ferner, ob solche Kopplungen nicht auch zwischen B—O-Valenz- und CH₃-Deformationsschwingungen in Methoxyboroxinen und Methoxyboranen* auftreten. Hiezu wurden die Lösungs- bzw. Flüssigkeitsspektren folgender Substanzen im Bereich von 4000 bis 625 cm⁻¹ aufgenommen: 2,4,6-Trimethoxyborazin (1)¹³, 2,4,6-Tri[methoxy(d₃)]borazin (2), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trimethoxyborazin (3)¹, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tri[methoxy(d₃)]borazin (4), 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trimethoxyborazin (5), 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tri[methoxy(d₃)]borazin (6) Trimethoxyboroxin (7)¹⁴⁻¹⁷, Tri[methoxy(d₃)]boroxin (8), Trimethoxyboran (9)¹⁸⁻²¹ und Tri[methoxy(d₃)]boran (10). Von diesen Substanzen sind 1, 3, 7 und 9²² bekannt. Die IR-Spektren von 3¹, 7¹⁷ und 9¹⁸⁻²¹ sind bereits diskutiert worden. Die erhaltenen Spektren von 3, 7 und 9 entsprechen weitgehend den Literaturangaben, lediglich die Angaben von Werner et al.²⁰ über 9 können nicht bestätigt werden. Die Spektren-Lösungsaufnahmen in CCl₄ und CS₂ für 1—6, 9 und 10, Flüssigkeitskapillarschichtaufnahmen und Lösungen in CCl₄ für 7 und 8 sind in Tab. 1 bis 4 wiedergegeben.

Ein Großteil der getroffenen Zuordnungen ergibt sich aus dem Spektrenvergleich. Die Verschiebung der Banden bei Ersatz von CH₃ durch CD₃ entspricht weitgehend den Verschiebungen beim Übergang CH₃OH→CD₃OH²³.

* Wie Becher und Baechle¹¹ annehmen.

¹³ D. T. Haworth und L. F. Hohnstedt, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 842 (1959).

¹⁴ J. Goubeau und H. Keller, Z. anorg. allgem. Chem. **272**, 303 (1953).

¹⁵ J. Goubeau und H. Keller, Z. anorg. allgem. Chem. **267**, 1 (1951).

¹⁶ M. F. Lappert, J. chem. Soc. **1958**, 2790.

¹⁷ D. W. Aubrey, M. F. Lappert und H. Pyszora, J. chem. Soc. **1961**, 1931.

¹⁸ H. J. Becher, Z. physik. Chem. [NF] **2**, 276 (1954).

¹⁹ R. R. Servoss und H. M. Clark, J. chem. Physics **26**, 1179 (1957).

²⁰ R. L. Werner und K. G. O'Brian, Austral. J. Chem. **8**, 355 (1955).

²¹ W. J. Lehmann, Th. P. Onak und I. Shapiro, J. chem. Physics **30**, 1215 (1959).

²² H. Steinberg, Organoboron Chem. Vol. 1, Boron-Oxygen and Boron-Sulfur Compounds, New York 1964.

²³ M. Falk und E. Whalley, J. chem. Physics **34**, 1554 (1961).

Der Vergleich der Spektren von **9** (Abb. 1) mit **10** (Abb. 2) zeigt, daß im $(\text{CD}_3\text{O})_3\text{B } \nu_{\text{as}}\text{BO}_3$ gegenüber derselben Bande in $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ um 43 cm^{-1} höherfrequent verschoben ist. Zugleich entspricht in **10** das Bild der B—O-

Tabelle 1. IR-Spektren von **1** und **2**

Zuordnung	$[\text{HNBOCH}_3]_3$	$[\text{HNBOCD}_3]_3$	Zuordnung
ν NH	3455 s	3455 s	ν NH
ν CH ₃	2980 m	2240 m 2205 m 2135 w 2065 s	ν CD ₃
	2945 m		
	2930 w		
	2905 m		
	2865 w		
	2835 m		
	1605 vw		
δ CH ₃	1510 sh		
	1500 sh		
	1490 es		
ν BN	1440 sh	1492 s	ν BN
	1430 es	1475 es	
ν BN (2. Ringschw. E') verk. mit ν BO	1377 s	1403 m	ν BN (2. Ringschw. E') verk. mit ν BO
	1355 sh(b)	1378 s	
	1300 w(b)	1360 sh	
ν_{as} B—O—C	1215 ss	1310 m(b)	ν_{as} B—O—C
ρ CH ₃	1149 s	1120 s	δ_{s} CD ₃
			δ_{as} CD ₃
δ NH (?)	1052 m	1060 vw	δ NH (?)
ν_{s} B—O—C	1035 s	1040 vw	ν_{s} B—O—C
O[BN] ₃ def.	880 w	950 w(b)	O[BN] ₃ def.
	857 w	840 w	
	729 w	728 sh	
	713 m	712 m	
	703 s	702 s	
	667 w	667 w	
	639 s	639 s	

Valenzschwingung in Lage und Aufspaltung (^{10}B , ^{11}B) eher dem Erwartungsspektrum, das man aus den Spektren der Borsäure^{24, 25} und des

²⁴ R. R. Servoss und H. M. Clark, J. chem. Physics **26**, 1175 (1957).

²⁵ J. Goubeau und D. Hummel, Z. physik. Chem. [NF] **20**, 15 (1959).

Bortrifluorids²⁶ ableiten kann. Die Kopplung von δ CH₃ mit ν_{as} BO₃ in **9** ist bei Vergleich der Spektren (Abb. 1 und 2) deutlich erkennbar, ebenso wie die gegenseitige Abstoßung der beiden Banden infolge zufälliger Ent-

Tabelle 2. IR-Spektren von **3** und **4**

Zuordnung	[CH ₃ NBOCH ₃] ₃	[CH ₃ NBOCD ₃] ₃	Zuordnung	
ν CH	$\left\{ \begin{array}{l} 2955 \text{ s} \\ 2900 \text{ sh} \\ 2850 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2958 \text{ s} \\ 2905 \text{ m} \\ 2840 \text{ m} \end{array} \right.$	ν CH	
			$\left\{ \begin{array}{l} 2225 \text{ s} \\ 2135 \text{ w} \\ 2070 \text{ s} \end{array} \right.$	ν CD
				1600 vw
δ CH ₃	$\left\{ \begin{array}{l} 1492 \text{ sh} \\ 1482 \text{ ss} \end{array} \right.$	1480 m	δ_s (N)—CH ₃	
δ_{as} (N)—CH ₃	1448 m	1448 m	δ_{as} (N)—CH ₃	
ν BN	$\left\{ \begin{array}{l} 1400 \text{ sh} \\ 1390 \text{ es} \end{array} \right.$	1411 es	ν BN	
ν BN verk. mit ν BO	1330 s	1343 s	ν BN verk. mit ν BO	
ν_{as} B—O—C	1212 ss	1192 ss	ν_{as} B—O—C	
ρ (O)—CH ₃ + ρ (N)—CH ₃	1150 s	1150 sh	ρ (N)—CH ₃	
		1120 m	δ_s CD ₃	
		1058 w	δ_{as} CD ₃	
ν_s B—O—C	1045 w	998 w	ν_s B—O—C	
ν N—CH ₃	1008 w	986 w	ν N—CH ₃	
		930 w	ρ CD ₃	
		800 vw		
O[BN] ₃ def.	$\left\{ \begin{array}{l} 732 \text{ sh} \\ 723 \text{ s} \end{array} \right.$	780 w	O[BN] ₃ def.	
		$\left\{ \begin{array}{l} 730 \text{ vw} \\ 720 \text{ s} \end{array} \right.$		
		672 w		
		666 m		
		660 w		

artung der Schwingungen. Die beschriebenen Effekte dürften im wesentlichen durch die symmetrische CH₃-Deformationsschwingung verursacht werden, die bedingt durch die hohe Elektronegativität der (B)—O-Träger-

²⁶ J. Vanderryn, J. chem. Physics **30**, 331 (1959).

Tabelle 3. IR-Spektren von 5 und 6

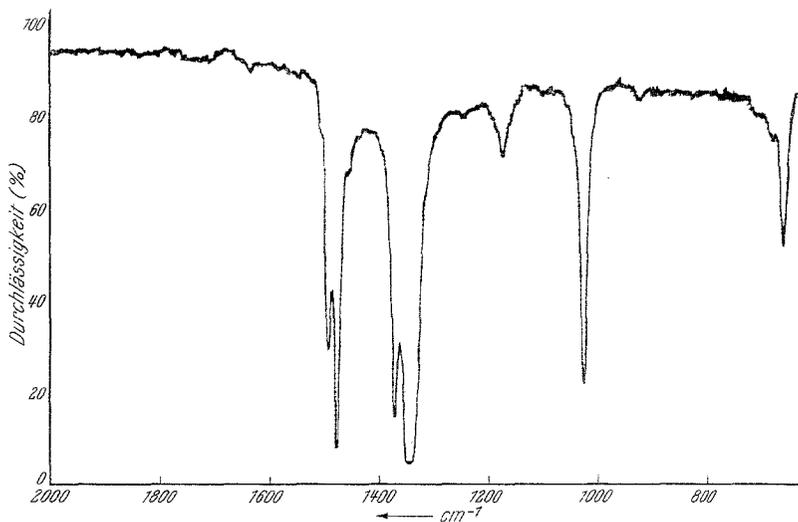
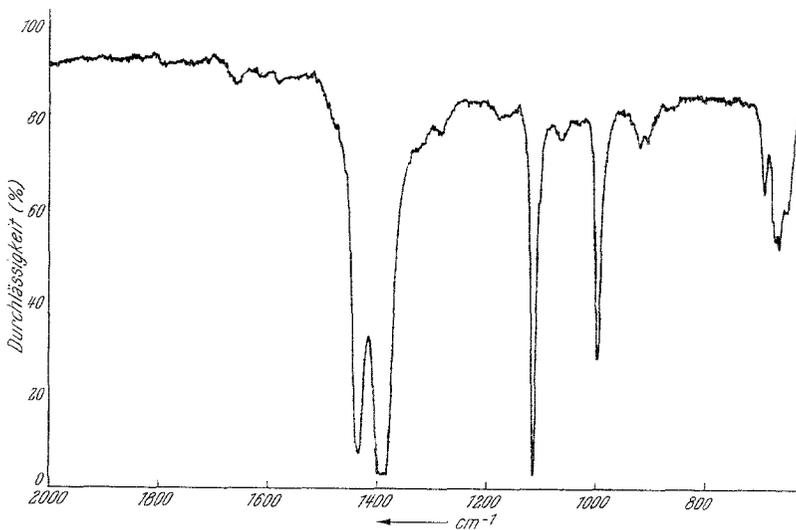
Zuordnung	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NBOCH}_3]_3$	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{NBOCD}_3]_3$	Zuordnung
$\nu \text{CH}_{\text{arom}}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3080 \text{ vw} \\ 3057 \text{ w} \\ 3030 \text{ m} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3080 \text{ vw} \\ 3057 \text{ w} \\ 3030 \text{ m} \end{array} \right\}$	$\nu \text{CH}_{\text{arom}}$
νCH_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2960 \text{ m} \\ 2922 \text{ w} \\ 2900 \text{ vw} \\ 2865 \text{ m} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2230 \text{ m} \\ 2135 \text{ w} \\ 2070 \text{ s} \end{array} \right\}$	νCD_3
	2600 w		
	1615 sh		
ar	1598 s	1598 m	ar
ar	1492 sh	1496 m	ar
δCH_3	1480 ss		
		1452 w	
νBN	$\left\{ \begin{array}{l} 1390 \text{ sh} \\ 1370 \text{ es(b)} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1420 \text{ sh} \\ 1390 \text{ es} \end{array} \right\}$	νBN
$\nu \text{BO} + \text{BN}$ (2. Ringschw. E')	1330 sh(s, b)	$\left\{ \begin{array}{l} 1337 \text{ s} \\ 1310 \text{ w} \end{array} \right\}$	$\nu \text{BO} + \nu \text{BN}$ (2. Ringschw. E')
νNC	1280 w	1280 vw	νNC
$\nu (\text{B})\text{OC}$	1234 m	1231 m	$\nu (\text{B})\text{OC}$
ρCH_3	1112 s	1129 s	$\delta_s \text{CD}_3$
ar	1072 w	1072 w	ar
ar	1030 w	1030 w	ar
	965 vw		
		930 w	ρCD_3
	910 vw	910 vw	
	890 w	865 vw	
		830 vw	
		800 w	
ar	755 m	755 m	ar
	745 m	745 m	
$\text{O}[\text{BN}]_3 \text{ def.}$	$\left\{ \begin{array}{l} 722 \text{ sh} \\ 715 \text{ m} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 724 \text{ sh} \\ 716 \text{ m} \end{array} \right\}$	$\text{O}[\text{BN}]_3 \text{ def.}$
ar	698 s	698 s	ar
	677 w	678 w	

Tabelle 4. IR-Spektren von 7, 9, 8 und 10

Zuordnung	[CH ₂ OBO] ₃	[CH ₃ O] ₃ B	[CD ₂ O] ₃ B	[CD ₃ OBO] ₃	Zuordnung
ν CH ₃	$\left\{ \begin{array}{l} 2965 \text{ m} \\ 2942 \text{ m} \\ 2870 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2962 \text{ s} \\ 2940 \text{ s} \\ 2865 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 2270 \text{ sh} \\ 2228 \text{ s} \\ 2135 \text{ m} \\ 2078 \text{ ss} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 2240 \text{ m(b)} \\ 2138 \text{ m} \\ 2081 \text{ s} \end{array} \right\}$	ν CD ₃
δ CH ₃ verk.	$\left\{ \begin{array}{l} 1530 \text{ sh} \\ 1512 \text{ sh} \\ 1500 \text{ sh} \\ 1483 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1509 \text{ sh} \\ 1496 \text{ m} \\ 1481 \text{ ss} \\ 1461 \text{ sh} \end{array} \right.$	1480 sh	1510 m(b)	
			1450 m(b)	1442 sh	1460 sh
ν BO verk.	$\left\{ \begin{array}{l} 1402 \text{ sh} \\ 1392 \text{ sh} \\ 1372 \text{ sh(ss)} \\ 1356 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1386 \text{ s} \\ 1348 \text{ ss} \end{array} \right.$	1435 s	1443 sh	1425 s
			1402 sh	1403 ss	1403 ss
			1391 ss	1360 m(b)	ν BO _{exocycl.}
			1285 vw		
ρ CH ₃		1252 vw			
ρ CH ₃	1185 m(b)	1178 m			
	1092 w			1124 m	δ _s CD ₃
	1083 s		1114 ss	1112 w	
	1040 sh		1060 vw	1060 vw	δ _{as} CD ₃
ν CO	1030 m	1027 ss	996 s	998 m	ν CO
	900 vw				
	880 w	925 vw	920 vw		
	863 vw		905 vw	900 vw	ρ CD ₃
O[BO] ₃ def.	743 sh			840 w	
	736 m				
	720 s			720 s	O[BO] ₃ def.
γ BO ₃		700 sh	695 m		
		680 m	674 s		γ BO ₃
		660 ss	665 s		
	660 m		655 m	668 s	

Bandenintensitäten: es = extrem stark; ss = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; vw = sehr schwach; (b) = breit; sh = Schulter; ar = Aromatenbande.

atome über 1400 cm^{-1} liegen muß²¹. In den Spektren der CD_3 -Derivate ist jeweils eine stärkere CD_3 -Deformationsbande um 1120 cm^{-1} festzu-

Abb. 1. Trimethoxyboran (9) in CCl_4/CS_2 Abb. 2. Trif(methoxy(d_2))boran (10) in CCl_4/CS_2

stellen, die wir — in Übereinstimmung mit Zuordnungen für CD_3OH ²³ — als $\delta\text{ CD}_3$ ansprechen. Das Spektrum von **10** bestätigt die von *Becher*¹⁸ und *Lehmann et al.*²¹ gegebenen Zuordnungen. Ein sehr ähnliches Bild

zeigen die Spektren der beiden Derivate der Metaborsäure **7** und **8**, in denen die B—O-Valenzbande gegenüber den Orthoborsäurederivaten **9**

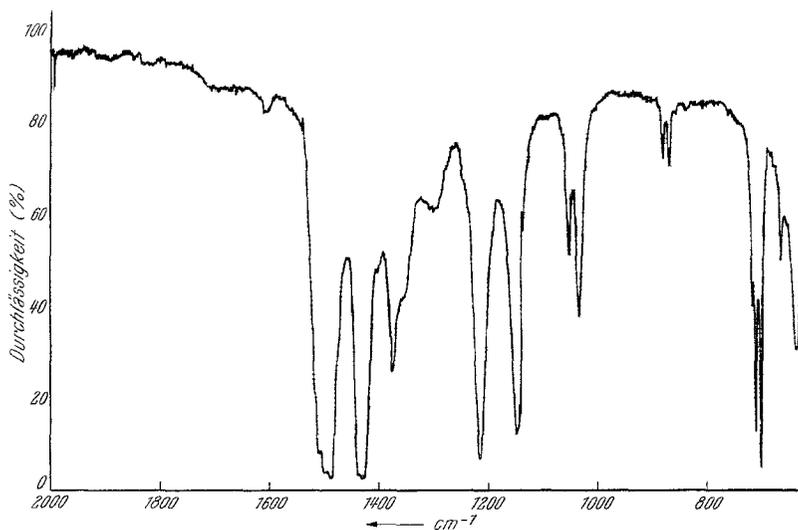


Abb. 3. 2,4,6-Trimethoxyborazin (**1**) in CCl_4/CS_2

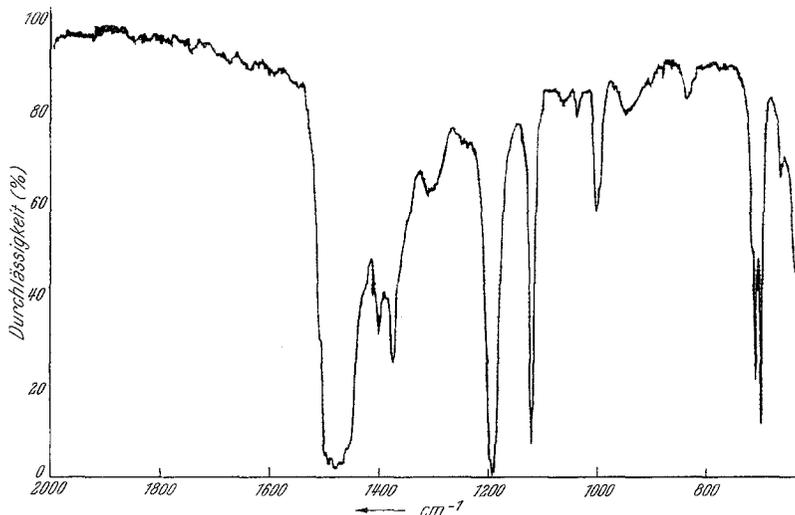


Abb. 4. 2,4,6-Tri[methoxy(d_3)]borazin (**2**) in CCl_4/CS_2

und **10** um jeweils 10 cm^{-1} erhöht ist. In **7** und **8** treten im Bereich unter 1300 cm^{-1} wesentlich mehr Banden auf als in **9** und **10**. Dies ist durch die Symmetrie der Methoxyborazine (C_{3v} bzw. C_{3h})¹⁵ erklärbar. Die Banden

sind jedoch zum Teil stark verbreitert oder zeigen Aufspaltungen, die auf die mangelnden Reinigungsmöglichkeiten für derartige Verbindungen, die sich bei der Destillation zersetzen, zurückzuführen sind. Die Zuordnungen für **7** und **8** im Bereich unter 1300 cm^{-1} werden daher nur versuchsweise vorgenommen.

In den B-Methoxyborazinen (**1**—**4**) sind die Kopplungen nicht mehr so klar zu überblicken. Hier besteht im Bereich von 1400 cm^{-1} eine starke Wechselwirkung zwischen der höherfrequenten B—N-Ringschwingung der Klasse E' und $\delta(\text{O})\text{—CH}_3$, die ebenfalls auf zufällige Entartung zurückzuführen ist und wie die entsprechenden Erscheinungen in N-Methyl-¹² und B-Methylamino-borazinen²⁷ zu einer Frequenzminderung der B—N-Hauptbande führen. Andererseits bestehen Kopplungen zwischen der B—O-Valenzschwingung und beiden B—N-Ringschwingungen. Weiters besteht im Gegensatz zu den Methoxyboranen (**9** und **10**) eine Kopplung zwischen der B—O- und der C—O-Valenzschwingung. Das sich ergebende Spektrenbild hängt von der relativen Lage der einzelnen Schwingungen der Klasse E' zueinander ab, wobei man annehmen kann, daß vor allem die Lage der frequenzniedrigeren B—N-Ringschwingung zur B—O-Valenzschwingung ausschlaggebend ist. Diese zweite B—N-Ringschwingung (E') liegt auf Grund neuer Untersuchungen an isotop markierten Borazinen¹⁰ zwischen etwa 1400 und 1280 cm^{-1} . Durch die Kopplung sind Zuordnungen im Sinne von Gruppenfrequenzen in diesem Bereich kaum zu geben. Die Kopplung zwischen $\nu\text{ B—O}$ und $\nu\text{ C—O}$ führt in den Derivaten **1**—**4** zum Auftreten von je zwei Banden (um 1200 und 1000 cm^{-1}), die bei Ersatz von CH_3 durch CD_3 charakteristische Verschiebungen zeigen und am ehesten als ν_{as} bzw. $\nu_{\text{s}}\text{ B—O—C}$ anzusprechen sind.

Besonders interessant ist der Spektrenvergleich von $(\text{HNBOCH}_3)_3$ (**1**) (Abb. 3) mit $(\text{HNBOCD}_3)_3$ (**2**) (Abb. 4) und mit 1,3,5-Trimethylborazin $(\text{CH}_3\text{NBH})_3$ (Abb. 5). Beim Vergleich der Spektren von **1** und **2** wäre man vorerst geneigt, die in **1** bei 1490 cm^{-1} liegende Bande einer B—N-Ringschwingung zuzuordnen. Die Spektren von **3** (Tab. 2) und **5** (Tab. 3, Abb. 6) zeigen jedoch $\delta(\text{O})\text{—CH}_3$ eindeutig um 1480 cm^{-1} und keine entsprechende Bande um 1430 cm^{-1} . Weiters zeigen alle untersuchten Verbindungen deutliche Frequenzzunahmen für $\nu\text{ BN}$ in den deuterierten Derivaten. Letztlich liegt $\delta(\text{O})\text{—CH}_3$ auch in den anderen Verbindungen — z. B. im Trimethoxyboroxin (**7**) (Tab. 4) mit 1481 cm^{-1} noch höherfrequent als $\nu\text{ BN}$ mit 1475 cm^{-1} in $(\text{HNBOCD}_3)_3$ (**1**) (Tab. 1). Es kommt also in **1** der Bande um 1430 cm^{-1} überwiegender BN-Charakter zu. Das Spektrum von **1** (Abb. 3) gleicht im Bild (nicht in den Absolutwerten der Bandenfrequenzen) im Bereich über 1400 cm^{-1} dem Spektrum von 1,3,5-Trimethylborazin (Abb. 5). Auch im 1,3,5-Trimethylborazin kann

²⁷ A. Meller, unveröffentlichte Ergebnisse.

man — wie der Vergleich mit dem Spektrum von 1,3,5-Tri[methyl-(d₃)]borazin¹² ergibt — die niedererfrequente der beiden über 1400 cm⁻¹

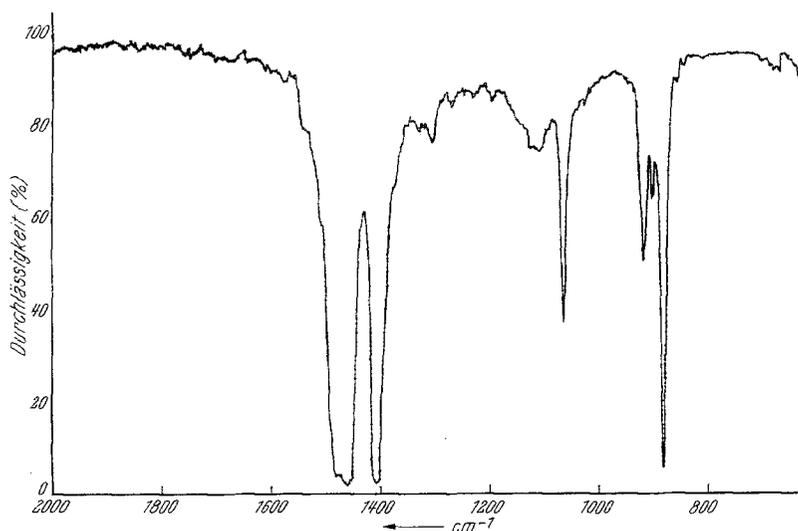


Abb. 5. 1,3,5-Trimethylborazin in CCl₄/CS₂

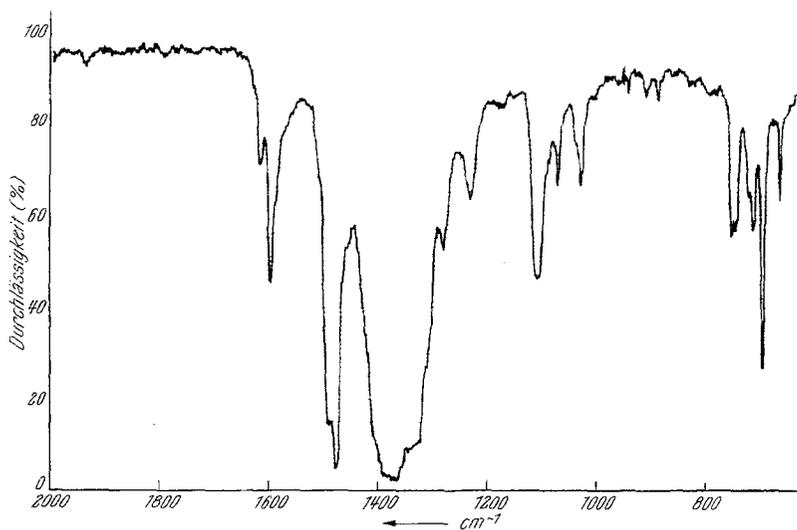


Abb. 6. 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trimethoxyborazin (5) in CCl₄/CS₂

gelegenen Banden (bei 1411 cm⁻¹) eindeutig als B—N-Ringschwingung zuordnen, während die Bande bei 1470 cm⁻¹ hier δ(N)—CH₃ (verkoppelt mit BN) zuzuschreiben ist. Dies bestätigt die Zuordnungen von *Watanabe*

et al.⁷ gegenüber jenen anderer Autoren²⁸. Die Zuordnung von ν N—C um 1000 cm^{-1} in $(\text{CH}_3\text{NBOCH}_3)_3$ (3) ergibt sich aus dem Vergleich mit anderen N-Methyl- und N-Methyl(d_3)borazinderivaten¹².

Über die stark gegliederten Banden im Bereich um 700 cm^{-1} in Alkoxyboroxinen und Alkoxyborazinen besteht in der Literatur^{17, 25} keine einheitliche Auffassung. Auf Grund der Frequenzkonstanz beim Übergang

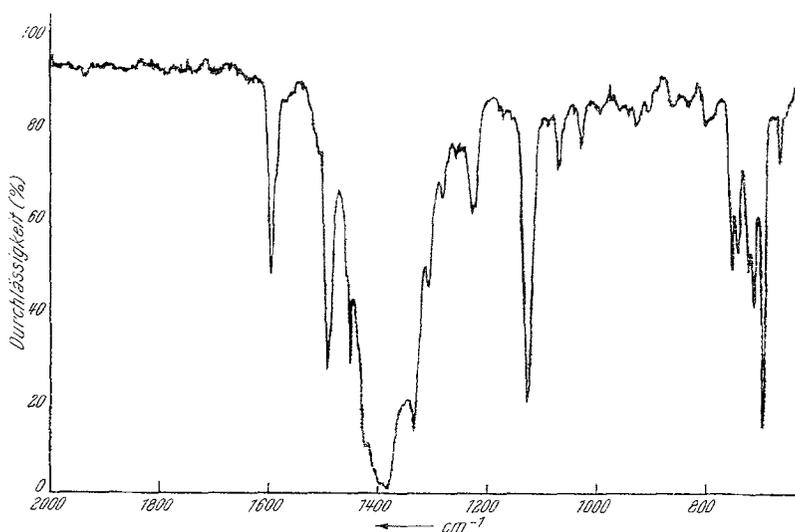


Abb. 7. 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tri[methoxy(d_3)]borazin (6) in CCl_4/CS_2

von OCH_3 auf OCD_3 ist kaum anzunehmen, daß es sich dabei allein um eine Schwingung des Substituenten handelt. Dagegen spricht auch der Vergleich mit einer großen Anzahl von Borazinderivaten. Andererseits sollte man in Borazinen δ B—N (E') bzw. γ B—N (A_2'') bei wesentlich tieferen Frequenzen erwarten⁶. Intensitätsgründe würden eher für eine nicht planare Deformation sprechen, bei der allerdings in 1 und 2 eine Kopplung mit γ N—H zu erwarten wäre. Die charakteristischen Banden treten nur in B—N- bzw. B—O-Ringsystemen auf, die Substituenten mit Doppelbindungen oder freien Elektronenpaaren an den B-Atomen tragen¹⁷, wobei die Gliederung der Bande eindeutig auf Schwingungen hinweist, an denen die B-Atome beteiligt sind. Auch in 1 und 2 können diese Absorptionen nicht γ N—H sein, was aus der Gliederung der Banden und Vergleichen mit anderen Borazinspektren hervorgeht. Da auf Grund des vorliegenden Materials keine eindeutige Entscheidung zwischen den angegebenen Möglichkeiten möglich ist, werden diese Banden in den Tabellen lediglich als $\text{O}[\text{BN}]_3$ - bzw. $\text{O}[\text{BO}]_3$ -Deformationen zugeordnet.

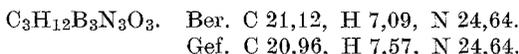
²⁸ H. L. Holsopple und L. E. Scroggie, U. S. At. Energy Comm., ORNL-TM-860 (1964).

Experimenteller Teil

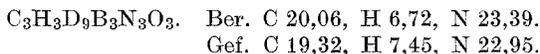
Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt und die Schmelzpunkte in zugeschmolzenen Röhren bestimmt.

Bei den Analysen ist D einheitlich entsprechend den zu erwartenden H-Werten (*Preglsche* Mikroanalyse) umgerechnet.

2,4,6-Trimethoxyborazin $[\text{HNBOCH}_3]_3$ (**1**): 10 g (0,054 Mol) $[\text{HNBCl}_3]$, gelöst in 250 ml Benzol, wurden mit 8,76 g (0,0162 Mol) NaOCH_3 unter Rühren versetzt, 12 Std. unter Rückfluß gerührt, nach dem Abkühlen das entstandene NaCl abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Hochvak. sublimiert. Farblose Kristalle; Schmp. (Vak.) 114° ; Subl. Temp. (Kugelrohr) 0,01 Torr, 65° ; Ausb. 50%. *Harworth* und *Hohnstedt*¹³ geben als Schmp. 112° an.

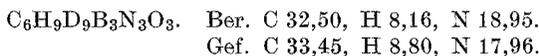


B-Tri[methoxy(d_3)]borazin $[\text{HNBOCD}_3]_3$ (**2**): 4,2 g (0,0227 Mol) $[\text{HNBCl}_3]$ und 4,02 g (0,0681 Mol) NaOCD_3 wurden wie oben umgesetzt und aufgearbeitet. Schmp. 114° .

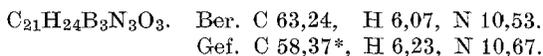


1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trimethoxyborazin $[\text{CH}_3\text{NBOCH}_3]_3$ (**3**): Wurde analog der Vorschrift von *Bradley* et al.¹ dargestellt. Sdp. und IR-Banden entsprechen den Angaben der Literatur¹.

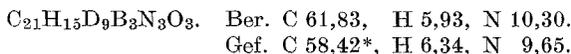
1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tri[methoxy(d_3)]borazin $[\text{CH}_3\text{NBOCD}_3]_3$ (**4**): 5,1 g (0,0226 Mol) $[\text{CH}_3\text{NBCl}_3]$ und 4 g (0,0678 Mol) NaOCD_3 wurden wie bei **1** umgesetzt und aufgearbeitet. Sdp. (Kugelrohr) 0,01 Torr, 60° ; farblose Flüssigkeit.



1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trimethoxyborazin $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NBOCH}_3]_3$ (**5**): 10 g (0,0243 Mol) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NBCl}_3]$ wurden mit 3,93 g (0,0729 Mol) NaOCH_3 analog zu **1** umgesetzt und aufgearbeitet. Sdp. (Kugelrohr) 0,005 Torr, 230° . Farblose glasige Substanz, Schmp. im Vak. etwa 105° ; Ausb. 40%.



1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trimethoxy(d_3)borazin $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NBOCD}_3]_3$ (**6**): 3,5 g (0,0085 Mol) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NBCl}_3]$ und 1,5 g (0,0255 Mol) NaOCD_3 wurden wie bei **1** umgesetzt und aufgearbeitet. Farblose glasige Substanz, Sdp._{0,005}: 230° (Kugelrohr), Schmp. (Vak.) etwa 105° .



Trimethoxyboroxin $(\text{CH}_3\text{OBO})_3$ (**7**) wurde nach der Vorschrift von *Goubeau* und *Keller*¹⁴ hergestellt. Das IR-Spektrum der erhaltenen Substanz entsprach — bis auf geringere Abweichungen in den Bandenintensitäten (vgl. Tab. 4) — den Angaben von *Aubrey* et al.¹⁷.

* C-Werte in Arylborazinen werden bei der herkömmlichen *Preglschen* Mikroanalyse oft zu tief gefunden.

Tri[methoxy(d_3)]boroxin $(CD_3OBO)_3$ (**8**): wurde analog zu **7** aus 2,825 g (0,025 Mol) $(CD_3O)_3B$ (**10**) und 1,83 g (0,0263 Mol) B_2O_3 hergestellt.

$C_3D_9B_3O_6$. Ber. C 19,73, H 5,52. Gef. C 18,95, H 5,43.

Trimethoxyboran $(CH_3O)_3B$ (**9**): Ein kommerzielles Produkt (Trimethylborat purum, Fluka AG., Buchs) wurde über LiCl nachgetrocknet und redestilliert. Sdp. 67°. Das IR-Spektrum (vgl. Tab. 4) entsprach den Literaturangaben^{18, 29}.

Tri[methoxy(d_3)]boran $(CD_3O)_3B$ (**10**): wurde analog der Vorschrift von *Schlesinger et al.*²⁹ für Trimethoxyboran aus 9,02 g (0,25 Mol) CD_3OH und 4,35 g (0,0625 Mol) B_2O_3 hergestellt. Sdp. 67°. Nach Trocknung über LiCl und Redestillation wurden 4 g Reinprodukt erhalten.

$C_3D_9O_3B$. Ber. B 9,57. Gef. B 9,43.

Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer Infracord 237 Gitterspektrographen registriert.

Der Owens-Illinois Inc., Toledo, Ohio (USA), danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen.

²⁹ *H. I. Schlesinger, H. C. Brown, D. L. Mayfield und J. R. Gilbreath, J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 213 (1953).