

1,3,5-Trimethyl- und 1,3,5-Tri[methyl(d₃)]borazinderivate

Von

A. Meller und M. Wechsberg

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Januar 1967)

Es wurden mehrere neue N-Trimethyl- und N-Tris(trideuteromethyl)borazinverbindungen dargestellt und mit bereits bekannten Derivaten verglichen. Die IR-Spektren werden ausführlich diskutiert.

Several new N-trimethyl- and N-tris(trideuteromethyl)borazines have been prepared and their properties studied together with those of known compounds in this class. A detailed discussion of the IR-spectra is given.

Angaben über die IR-Spektren von N-Trimethylborazinen (CH₃NBX)₃ sind teilweise widerspruchsvoll und lückenhaft^{1, 2, 3}, so daß eine Klärung unter Heranziehung von N-Tris(trideuteromethyl)borazinderivaten angezeigt erscheint. Dies schien um so wünschenswerter, als eine kürzlich erschienene Gegenüberstellung von IR-Angaben⁴ die Unsicherheit, die selbst bei der Zuordnung der Hauptbanden in Borazinverbindungen besteht, aufzeigt.

Außer den in Tab. 1 angeführten symmetrisch substituierten Verbindungen wurden auch zwei unsymmetrische N-Trimethylborazine dargestellt, nämlich

[23] 1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-diazidoborazin und

[24] 1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-azidoborazin,

¹ K. Niedenzu und J. W. Dawson, „Boron-Nitrogen Chem.“, Springer-Verlag, Berlin 1965.

² E. K. Mellon, Jr. und J. J. Lagowski, in H. J. Emeleus und A. G. Sharpe (Hsg.) „Adv. Inorgan. Chem. and Radiochemistry“, Vol. 5, Academic Press 1963, S. 259 ff.

³ A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **95**, 382 (1964).

⁴ R. E. Hester und C. W. J. Scaife, Spectrochim. Acta [London] **22**, 755 (1966).

Tabelle 1. N-Trimethylborazinderivate (YNBX)₃

Verb. Nr.	Y	X	Schmp., °C	Sdp. bzw. Subl. (Torr) Temp. °C *	Lit.	Lit. — IR
1	CH ₃	H		133	2 **	5, 6, 7, 8
2	CH ₃	D		133		
3	CD ₃	H		133		
4	CD ₃	D		133		
5	CH ₃	CH ₃	101	104 (10)	2 **	6
6	CH ₃	CD ₃	101	104 (10)		
7	CD ₃	CH ₃	101	104 (10)		
8	CD ₃	CD ₃	101	104 (10)		
9	CH ₃	F	90,5	224	1 **	9, 10
10	CD ₃	F	90	224		
11	CH ₃	Cl	162—164		2 **	11, 12, 13, 14, 15, 16
12	CD ₃	Cl	162—164	85 (0,005)	3	3
13	CH ₃	Br	143		2 **	15
14	CH ₃	J	118—122		17	
15	CH ₃	CN			18	18
16	CH ₃	N ₃	26	140 (0,005)	[19]	[19]
17	CD ₃	N ₃	26	140 (0,005)		
18	CH ₃	NCO	85—86		20	
19	CD ₃	NCO	85			
20	CH ₃	NCS	202—204		20	
21	CH ₃	NH ₂	89		16 **	16, 21
22	CD ₃	NH ₂	89		3	3

* Luftbadtemperatur.

** dort weitere Literaturangaben.

[] Literaturdaten nicht zutreffend.

⁵ W. C. Price, R. D. B. Fraser, T. S. Robinson und H. C. Longuet-Higgins, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 131 (1950).

⁶ H. Watanabe, Y. Kuroda und M. Kubo, *Spectrochim. Acta* [London] **17**, 454 (1961).

⁷ L. A. Benson, Univ. Microfilms, L. C. No. 60—321 (Ann Arbor/Mich.) *Diss. Abstr.* **20**, 3523 (1960).

⁸ H. L. Holsopple und L. E. Scroggie, U. S. At. Energy Comm., ORNL-TM 860 (1964).

⁹ H. Jenne, H. Beyer, J. B. Hynes und K. Niedenzu, *Adv. in Chem. Ser.* **42**, 266 (1964).

¹⁰ H. Beyer, J. B. Hynes, H. Jenne und K. Niedenzu, *Inst. Symp. on Boron-Nitrogen Chem.*, Durham 1963, Preprints of papers, S. 98.

¹¹ H. J. Becher und S. Frick, *Z. anorg. allgem. Chem.* **295**, 83 (1958).

¹² G. E. Ryschkewitsch, J. J. Harris und H. H. Sisler, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4515 (1958).

¹³ M. J. Bradley, G. E. Ryschkewitsch und H. H. Sisler, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 2635 (1959).

¹⁴ H. Watanabe, M. Narisada, T. Nakagawa und M. Kubo, *Spectrochim. Acta* [London] **16**, 78 (1960).

¹⁵ I. M. Butcher, W. Gerrard, E. F. Mooney, R. A. Rothenburry und H. A. Willis, *Spectrochim. Acta* [London] **18**, 1487 (1962).

farblose Flüssigkeiten, die ebenso wie die B-Triazidoborazinderivate **16** und **17** unter entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen im Kugelrohr hochvakuumdestilliert werden konnten.

Von den dargestellten Verbindungen sind mehrere bereits bekannt (siehe Tab. 1). Bei den Verbindungen **1**, **5**, **9**, **11**, **12**, **13**, **14**, **15**, **18**, **20**, **21** und **22** entsprachen die Eigenschaften der hier erhaltenen Substanzen den Angaben der Literatur, während bei $(\text{CH}_3\text{NBN}_3)_3$ [**16**] die Literaturdaten¹⁹ (Schmp. um 100° , IR-Spektrum) nicht bestätigt werden können. Die von uns erhaltene Substanz **16** schmilzt scharf bei 26° . Das angegebene IR-Spektrum¹⁹ deutet auf ein weitgehend hydrolysiertes Produkt.

Besonderes Interesse haben die IR-Spektren der N-Methylborazine gefunden, doch weichen die in der Literatur (Tab. 1) gegebenen Zuordnungen stark voneinander ab¹ und selbst in **11**, $(\text{CH}_3\text{NBCl})_3$, konnte eine endgültige Entscheidung über die Zuordnung der beiden stärksten Banden des Spektrums erst durch Untersuchung des entsprechenden CD_3 -Derivats (**12**) erzielt werden³. Hierbei zeigte es sich, daß die höherfrequente der beiden Banden, die meist um 1450 cm^{-1} liegt, im wesentlichen CH_3 -Deformationsschwingungen zuzuordnen ist, während die niederfrequenter Banden (um 1400 cm^{-1}) von einer BN-Ringschwingung herrührt. Beim Vergleich der Spektren von **11** und **12** sowie **21** und **22** sowie durch andere Untersuchungen²² wurde eine starke Verkopplung der beiden Banden in **11** bzw. **21** sichtbar³. Ähnliche Kopplungen zwischen $\delta\text{ CH}_3$ und $\nu\text{ BN}$ bzw. $\nu\text{ BO}$ wurden inzwischen mehrfach festgestellt: so in Aminoboranen²³, in Methoxyboranen^{23, 24}, in B-Methoxyborazinen und -boroxinen²⁴ und in B-Methyl- und B-Dimethylaminoborazinen²⁵. Diese Kopplung wird dabei im allgemeinen um so stärker, je höherfrequent die BN-Hauptbande auftritt, je näher sie also infolge ihrer Lageabhängigkeit von den Substituenten an den B-Atomen an die $\delta\text{ CH}_3$ -Bande herankommt. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen (Vermischung des Schwingungscharakters, Abstoßung der Banden) zwischen den beiden Banden sind jenen, die im Trimethoxyboran beobachtet wurden, recht ähnlich, so daß sie vielleicht analog, durch zufällige Entartung von $\delta\text{ CH}_3$ und $\nu\text{ BN}$ erklärt werden

¹⁶ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **94**, 1071 (1963).

¹⁷ K. A. Muszkat und B. Kirson, Israel J. Chem. **1**, 150 (1963).

¹⁸ V. Gutmann, A. Meller und E. Schaschel, Mh. Chem. **95**, 1188 (1964).

¹⁹ K. A. Muszkat, L. Hill und B. Kirson, Israel J. Chem. **1**, 27 (1963).

²⁰ M. F. Lappert und H. Pyszora, J. Chem. Soc. [London] **1963**, 1744.

²¹ R. H. Toeniskoetter und F. R. Hall, Inorg. Chem. **2**, 29 (1963).

²² K. Niedenzu, Duke Univ. und U. S. Army Res. Office, Durham/N. C., Privatmitteilung.

²³ H. J. Becher und H. T. Baechle, Z. Physik. Chem. [Frankfurt] **48**, 359 (1966).

²⁴ A. Meller und E. Schaschel, Mh. Chem. **98** (1967), im Druck.

²⁵ A. Meller und E. Schaschel, wird in Mh. Chem. veröffentlicht werden.

können. Trotz der starken Kopplung zeigt doch in allen Fällen die niederfrequenterer der beiden Banden überwiegender BN-Ringschwingungscharakter. Dies ergibt sich aus dem Vergleich der Frequenzänderung dieser Bande bei Änderungen der Substituenten an den B-Atomen, die jener entspricht, welche die eindeutig zuzuordnenden BN-Hauptbanden in entsprechend B-substituierten N-Äthyl- und N-Phenylborazinen zeigen^{24, 26}.

Für symmetrisch substituierte Borazine $(YNBX)_3$ sind — unter Annahme der Punktgruppe D_{3h} , die für Borazin^{27–29} und für B-Trichlorborazin^{30, 31} erwiesen ist — 30 Grundsicherungen ($3n-6$) zu erwarten, wenn man die inneren Schwingungen komplexer Substituenten und die sicher zu erwartenden Kopplungen außer acht läßt. Von diesen Schwingungen sind zufolge der Symmetrieeigenschaften allerdings nur 10 IR-aktiv, und zwar: die 3 nichtebenen Deformationsschwingungen der Klasse A_2'' (γBX , γNY , γBN) und die 7 ebenen, doppelt degenerierten Schwingungen der Klasse E' (νNY , νBX , νBN , νBN , δBX , δNY , δBN).

Schwierigkeiten für Gruppenfrequenzzuordnungen in N-Methylborazinen sind infolge der großen Zahl von Schwingungen zu erwarten, die — wenn man vom Grundkörper, dem Borazin, ausgeht — der Schwingungsklasse E' angehören, oder sich zumindest analog verhalten. Diese Schwingungen ergeben depolarisierte Ramanlinien* und es ist daher ohne Zuhilfenahme isotoopenmarkierter Derivate nur sehr bedingt möglich, auf Grund der Schwingungsspektren sichere Aussagen zu machen. Die Zugehörigkeit einer größeren Zahl von Schwingungen im Bereich zwischen 1500 und 625 cm^{-1} zur Klasse E' läßt starke Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schwingungen erwarten.

Die Spektren der symmetrisch substituierten Borazinderivate 1—22 sind mit Zuordnungen für die meisten stärkeren Banden in den Tab. 2—7 enthalten.

Bei der Betrachtung der Spektren zeigt sich, daß Kopplungen bzw. Vermischungen des Schwingungscharakters durchaus nicht auf das Doppelbandensystem zwischen 1495 und 1370 cm^{-1} beschränkt sind. Wenn man die Banden von 1,3,5-Trimethylborazinen in Form von Strichdiagrammen

* Für die Aufnahme mehrerer Ramanspektren danken wir Herrn Dipl.-Ing. F. Miksovsky, Institut für Technologie organischer Stoffe, Techn. Hochschule Wien.

²⁶ A. Meller, „Infrarotspektren org. Bor-Stickstoffverbindungen“, Organometallic Chem. Rev. 2, 37 (1967).

²⁷ B. L. Crawford und J. T. Edsall, J. chem. Phys. 7, 223 (1939).

²⁸ A. Stock und R. Wierl, Z. anorg. Chem. 203, 228 (1931).

²⁹ S. H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. 60, 524 (1938).

³⁰ D. L. Courson und J. L. Hoard, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1742 (1952).

³¹ K. P. Coffin und S. H. Bauer, J. chem. Physics 59, 193 (1955).

Tabelle 2. Die IR-Spektren von 1, 2, 3 und 4 in CCl_4/CS_2 (cm^{-1})

Zuordnung	$(\text{CH}_3\text{NBH})_3$	$(\text{CH}_3\text{NBD})_3$	$(\text{CD}_3\text{NBH})_3$	$(\text{CD}_3\text{NBD})_3$	Zuordnung	
νCH_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2945 \text{ s} \\ 2900 \text{ vw} \\ 2855 \text{ sh} \\ 2815 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2940 \text{ s} \\ 2900 \text{ m} \\ 2860 \text{ w} \\ 2815 \text{ m} \end{array} \right.$				
νBH	$\left\{ \begin{array}{l} 2585 \text{ vw} \\ 2525 \text{ w} \\ 2485 \text{ ss} \\ 2440 \text{ sh} \\ 2360 \text{ sh} \end{array} \right.$	*2480 w	$\left. \begin{array}{l} 2560 \text{ w} \\ 2510 \text{ sh} \\ 2485 \text{ s} \\ 2465 \text{ es} \end{array} \right\}$		νBH	
			$\left. \begin{array}{l} 2250 \text{ sh} \\ 2245 \text{ sh} \\ 2210 \text{ m} \\ 2130 \text{ m} \\ 2078 \text{ s} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 2240 \text{ w} \\ 2210 \text{ w} \\ 2195 \text{ vw} \\ 2130 \text{ w} \\ 2078 \text{ s} \end{array} \right\}$	νCD_3	
νBD		$\left\{ \begin{array}{l} 2020 \text{ vw} \\ 1940 \text{ sh} \\ 1875 \text{ sh} \\ 1870 \text{ ss} \\ 1800 \text{ w} \end{array} \right.$		$\left. \begin{array}{l} 1910 \text{ w} \\ 1875 \text{ sh} \\ 1865 \text{ ss} \end{array} \right\}$	νBD	
δCH_3	$\left\{ \begin{array}{l} 1540 \text{ sh} \\ 1512 \text{ sh} \\ 1480 \text{ sh} \\ 1465 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1535 \text{ sh} \\ 1510 \text{ sh} \\ 1480 \text{ sh} \\ 1465 \text{ sh} \\ 1454 \text{ es} \end{array} \right.$				
νBN	1410 es	$\left\{ \begin{array}{l} 1410 \text{ sh} \\ 1403 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 1470 \text{ sh} \\ 1460 \text{ m} \\ 1445 \text{ sh} \\ 1438 \text{ es} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1490 \text{ sh} \\ 1475 \text{ sh} \\ 1443 \text{ m} \\ 1423 \text{ es} \end{array} \right\}$	νBN	
$\nu \text{BN} (2 \cdot \text{E}')$	1310 vw	$\left\{ \begin{array}{l} 1282 \text{ sh} \\ 1276 \text{ m} \end{array} \right.$	1370 vw	1280 w	1250 vw	$\nu \text{BN} (2 \cdot \text{E}')$
	1285 vw 1230 vw 1200 vw		1170 w			
δCH_3	1130 m(b)	1110 m(b)				
δBH verk. m.	1067 m	1060 vw	1125 m	1118 s	δCD_3	
νNC		982 sh	1065 w(b)	1068 w(b)	δCD_3	
νNC		979 s				
νNC verk. m. δBH	920 m	935 w				

* = BH-Restbanden.

Fortsetzung Seite 518

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Zuordnung	(CH ₃ NBH) ₃	(CH ₃ NBD) ₃	(CD ₃ NBH) ₃	(CD ₃ NBD) ₃	Zuordnung					
γ BH	$\left\{ \begin{array}{l} 905 \text{ w} \\ 883 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 905 \text{ w} \\ *883 \text{ m} \end{array} \right.$	920 s	898 m	γ BH					
			902 w			ρ CD ₃				
γ BD δ BD	740 w	$\left\{ \begin{array}{l} 785 \text{ w} \\ 780 \text{ s} \\ 770 \text{ s} \\ 760 \text{ w} \\ 750 \text{ w} \end{array} \right.$	845 m	834 m	ν NC					
			665 w	698 w	665 w	$\left. \begin{array}{l} 765 \text{ s} \\ 755 \text{ s} \\ 744 \text{ m} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \gamma \text{ BD} \\ \delta \text{ BD} \end{array} \right.$			
								665 w	665 w	665 w

* = BH-Restbanden

(Abb. 1 und 2) aufzeichnet, sieht man, daß die Spektren jeweils mehrerer Substanzen einander weitgehend entsprechen und das Spektrenbild offensichtlich in Zusammenhang mit der Elektronegativität der Substituenten und der Möglichkeit π -Bindungen zu den Boratomen auszubilden steht.

Trotz der Verschiedenheit der Substituenten X der im Diagramm (Abb. 1) miteinander verglichenen Verbindungen 15, 18, 11, 13 und 14 sieht man, daß es nicht möglich ist, jeweils charakteristische Banden für ν B—X zuzuordnen. Die Richtigkeit der angegebenen Zuordnungen für die Banden (1), (2), (4) und (5) ergibt sich eindeutig aus den Spektren der CD₃-Verbindungen 12 und 19. Aus dem Vergleich mit den Spektren der letztgenannten Substanzen kann man auch auf eine Kopplung zwischen den Banden (3) und (5) schließen. Die Zuordnung der Bande (3), die im wesentlichen der zweiten Ringschwingung der Klasse E' entspricht, geht aus noch unveröffentlichten Arbeiten über das Spektrum des Borazins hervor²². Demnach liegt die zweite Ringschwingung der Klasse E' nicht höherfrequent als die BN-Hauptbande, wie dies früher vermutet wurde^{27, 5, 14}, sondern vielmehr niederfrequent, wie dies von *Becher* schon früher angenommen wurde²². Die NC-Valenzschwingung — Bande (5) —, die in den deuterierten Verbindungen eine charakteristische Verschiebung zu niederen Wellenzahlen zeigt — analog zum Methylamin³² —, liegt also wesentlich niederfrequenter als bisher^{3, 6, 14–16} angenommen. Bande (5) zeigt indes auch starken ν B—X-Charakter, was die bisherige Zuordnung als ν B—X-Schwingung^{3, 14, 16} verständlich macht. Auf Grund der verschiedenen B-Substituenten der in Abb. 1 einander gegenübergestellten Verbindungen sollte man ziemlich verschiedene Spektrenbilder erwarten. Bis auf die Bande (7), die nur in (CH₃NBBr)₃ (13) und in

³² E. L. Wu, G. Zerbi, S. Califano und B. Crawford jr., J. Chem. Physics 35, 2060 (1961).

Tabelle 3. Die IR-Spektren von 5, 6, 7 und 8 in CCl₄/CS₂ (cm⁻¹)

Zuordnung	(CH ₃ NBCH ₃) ₃	(CH ₃ NBCD ₃) ₃	(CD ₃ NBCH ₃) ₃	(CD ₃ NBCD ₃) ₃	Zuordnung
ν CH ₃	$\left\{ \begin{array}{l} 2950 \text{ s} \\ 2910 \text{ s} \\ 2824 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3000 \text{ sh} \\ 2955 \text{ s} \\ 2910 \text{ s} \\ 2850 \text{ w} \\ 2820 \text{ m} \end{array} \right.$	2950 s(b)		ν CH ₃
ν CD ₃	2048 w	1877 νw	$\left. \begin{array}{l} 2240 \text{ w} \\ 2210 \text{ m} \\ 2135 \text{ w} \\ 2080 \text{ s} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 2315 \text{ vw} \\ 2240 \text{ m} \\ 2205 \text{ m} \\ 2137 \text{ w} \\ 2080 \text{ s} \end{array} \right\}$	ν CD ₃
δ CH ₃	$\left\{ \begin{array}{l} 1498 \text{ sh} \\ 1472 \text{ sh} \\ 1462 \text{ sh} \\ 1450 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1520 \text{ sh} \\ 1480 \text{ sh} \\ 1472 \text{ sh} \\ 1462 \text{ sh} \\ 1443 \text{ ss} \end{array} \right.$	1480 sh	1492 νw 1480 sh	
ν BN	1402 es	$\left\{ \begin{array}{l} 1412 \text{ ss} \\ 1403 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1410 \text{ sh} \\ 1409 \text{ es} \end{array} \right.$	1433 ss 1410 es	ν BN
δ _s (B)—CH ₃	1323 m		1325 w		δ _s (B)—CH ₃
ν BN (2·E')	1278 s	1320 sh 1310 sh 1302 m	1279 w 1262 w	1308 w	ν BN (2·E')
ρ (N)—CH ₃ + + δ CD ₃		1120 s			
ρ (N)—CH ₃	1104 s		1120 s	1120 s	δ CD ₃
ν NC	1025 m	1048 m 978 w		1053 s(b) 890 s	δ CD ₃ ν NC ρ (N)—CD ₃ + + ν NC(?)
ρ (B)—CH ₃	$\left\{ \begin{array}{l} 894 \text{ sh} \\ 880 \text{ s} \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} 938 \text{ m} \\ 910 \text{ s} \\ 840 \text{ m} \end{array} \right.$		ρ (B)—CH ₃
ρ (B)—CD ₃		$\left\{ \begin{array}{l} 818 \text{ sh} \\ 813 \text{ m} \\ 802 \text{ s} \end{array} \right.$		802 m 790 s 780 sh	ρ (B)—CD ₃
		787 sh			
				730 νw	

(CH₃NBJ)₃ (14) auftritt und von *Butcher* et al.¹⁵ in 13 als δBBr zugeordnet wurde, zeigt sich jedoch nur eine weitgehend kontinuierliche Verschiebung der Banden (1) bis (6) in den in Abb. 1 wiedergegebenen Spektren. Ebenso

Tabelle 4. Die IR-Spektren von **9** und **10** in CCl₄/CS₂ und von **21** und **22** in CCl₄ (cm⁻¹)

Zuordnung	(CH ₃ NBF) ₃	(CH ₃ NBNH ₂) ₃	(CD ₃ NBF) ₃	(CD ₃ NBNH ₂) ₃	Zuordnung
ν NH ₂		{ 3542 m 3562 m }		{ 3545 m 3470 m }	ν NH ₂
ν CH ₃	{ 2955 m 2900 sh 2855 w }	{ 2955 m sh 2910 m 2835 m }	{ 2290 w(b) 2255 w 2225 w 2140 w 2081 s }	{ 2235 w 2198 m 2143 w 2078 s }	ν CD ₃
δ NH ₂		1608 ss		{ 1615 sh 1605 ss }	δ NH ₂
δ CH ₃	{ 1510 sh 1500 sh 1493 sh 1485 es }	{ 1478 m 1465 sh 1450 s }			δ CH ₃
			1485 m		
ν BN	{ 1442 sh 1437 ss }	{ 1425 sh 1415 es }	{ 1470 sh 1462 es }	{ 1460 sh 1448 s 1435 sh 1427 es }	ν BN
ν BN (2 · E')	1380 w	{ 1392 sh 1358 w 1340 sh }	1377 m	1356 m	ν BN (2 · E')
ρ CH ₃	1165 sh				ρ CH ₃
δ CD ₃	1159 ss	1154 s			δ CD ₃
ν NC	1048 m	1060 w	1130 s	1141 m	ν NC(?) + δ CD ₃
	980 vw				
ρ CD ₃			933 w		ρ CD ₃
	865 m		892 w	890 w	
	850 sh				
[NB] ₃ X def.	{ 727 w 720 s 709 s }	{ 710 m 698 m }	{ 723 w 716 s 704 s }	{ 702 w 692 m }	[NB] ₃ X ₃ def.

wie die Spektren, die in Abb. 1 wiedergegeben sind, zeigen auch die Spektren von (CH₃NBF)₃ (**9**, Abb. 3) und (CH₃NBNH₂)₃ (**21**), in denen die B-Atome stark elektronegative Substituenten tragen, große Ähnlichkeiten miteinander (Abb. 2). Alle charakteristischen Banden sind im Vergleich zu den Spektren in Abb. 1 hochfrequent verschoben. Im Spektrum von **9** findet sich beim Vergleich mit jenem von (CD₃NBF)₃ (**10**, Abb. 4) unter 1300 cm⁻¹ keine Bande, die eine für die B—F-Bindung zu erwartende Aufspaltung zeigt. Die auf Grund des Vergleiches mit (HNBF)₃ in **9** als

Tabelle 5. Die IR-Spektren von **11**, **13**, **14** und **12** in CCl_4/CS_2 (cm^{-1})

Zuordnung	$(\text{CH}_3\text{NBCl})_3$	$(\text{CH}_3\text{NBBR})_3$	$(\text{CH}_3\text{NBJ})_3$	$(\text{CD}_3\text{NBCl})_3$	Zuordnung
νCH_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2948 \text{ m} \\ 2910 \text{ sh} \\ 2860 \text{ vw} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2955 \text{ m} \\ 2910 \text{ sh} \\ 2860 \text{ w} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2950 \text{ m} \\ 2900 \text{ sh} \\ 2860 \text{ w} \end{array} \right.$		νCH_3
				$\left. \begin{array}{l} 2235 \text{ w} \\ 2160 \text{ vw} \\ 2138 \text{ w} \\ 2095 \text{ m} \end{array} \right\}$	νCD_3
δCH_3	$\left\{ \begin{array}{l} 1493 \text{ sh} \\ 1475 \text{ sh} \\ 1460 \text{ sh} \\ 1452 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1493 \text{ sh} \\ 1475 \text{ sh} \\ 1460 \text{ sh} \\ 1452 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1480 \text{ sh} \\ 1465 \text{ sh} \\ 1446 \text{ ss} \end{array} \right.$		δCH_3
νBN	$\left\{ \begin{array}{l} 1422 \text{ sh} \\ 1403 \text{ sh} \\ 1392 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1420 \text{ sh} \\ 1393 \text{ sh} \\ 1386 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1385 \text{ sh} \\ 1370 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 1460 \text{ sh} \\ 1445 \text{ sh} \\ 1420 \text{ sh} \\ 1412 \text{ es} \end{array} \right\}$	νBN
$\nu \text{BN} (2 \cdot \text{E}')$	1285 w	1278 w	1252 w	$\left. \begin{array}{l} 1280 \text{ m} \\ 1265 \text{ s} \end{array} \right\}$	$\nu \text{BN} (2 \cdot \text{E}')$
ρCH_3	$\left\{ \begin{array}{l} 1102 \text{ sh} \\ 1087 \text{ s} \end{array} \right.$	1075 s	1075 s	1115 s	δCD_3
νNC	$\left\{ \begin{array}{l} 980 \text{ sh} \\ 975 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 970 \text{ sh} \\ 962 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 952 \text{ sh} \\ 947 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 947 \text{ sh} \\ 942 \text{ s} \end{array} \right\}$	νNC
			667 vw	880 s	ρCD_3
$[\text{NB}]_3\text{X}_3 \text{ def.}$	$\left\{ \begin{array}{l} 681 \text{ w} \\ 677 \text{ m} \\ 667 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 660 \text{ sh} \\ 652 \text{ w} \\ 644 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 639 \text{ w} \\ 632 \text{ m} \\ 625 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 660 \text{ m} \\ 654 \text{ s} \end{array} \right\}$	$[\text{NB}]_3\text{X}_3 \text{ def.}$
νBX		603 m	554 m		νBX

$\nu \text{B—F}$ zugeordnete Bande^{10, 11} bei 1154 cm^{-1} ist eindeutig eine CH_3 -Pendelschwingung. Die Kopplung zwischen den einzelnen Schwingungen der Klasse E' sind hier offenbar noch komplizierter als in den in Abb. 1 gezeigten Spektren. Auch für νNC findet man — welcher Bande man auch immer diese Zuordnung geben mag — keine charakteristische Verschiebung in den CD_3 -Verbindungen **10** und **22**. Auf Grund der aufgezeigten Regelmäßigkeiten der Bandenverschiebungen ziehen wir — im Zweifel — die angegebenen Zuordnungen anderen denkbaren Zuordnungsmöglichkeiten vor. Es zeigt sich, daß infolge der grundlegend verschiedenen Koppelungseinflüsse Rückschlüsse von den Spektren der N—H -Borazine auf $\text{N-Organoborazinspektren}$ nur sehr beschränkt möglich sind, soweit es sich um Banden der Klasse E' in der Fingerprintregion handelt.

Tabelle 6. Die IR-Spektren von **16**, **18**, **17** und **19** in CCl₄/CS₂ (cm⁻¹)

Zuordnung	(CH ₃ NBN ₃) ₃	(CH ₃ NBNCO) ₃	(CD ₃ NBN ₃) ₃	(CD ₃ NBNCO) ₃	Zuordnung
ν CH ₃	{ 2955 w 2916 vw }	{ 2945 m 2900 sh 2820 w }			
ν_{as} NCO		{ 2298 sh 2285 es }		{ 2300 sh 2285 es }	ν_{as} NCO
ν_{as} N ₃	{ 2183 m 2140 ss }		{ 2230 w 2165 ss 2088 w }		ν_{as} N ₃ + ν CD ₃
				{ 2140 w 2088 m }	ν CD ₃
ν_s NCO		{ 1550 sh 1520 sh 1510 s }		{ 1550 sh 1525 sh 1510 s }	ν_s NCO
δ_s CH ₃ δ_{as} CH ₃	1480 s 1453 s	{ 1475 sh 1462 sh 1450 ss }			δ CH ₃
				{ 1450 sh 1442 ss }	
ν BN _{Ring}	{ 1414 ss 1408 ss }	{ 1408 sh 1402 es }	{ 1443 m 1422 sh 1418 es }	{ 1421 sh 1413 es }	ν BN _{Ring}
ν BN _{exoc.}	1385 s (b)		1395 s (b)		
ν BN (2 · E')	1280 w	1295 w	1272 s	{ 1285 sh 1275 s }	ν BN (2 · E')
ν_s N ₃	1153 w		{ 1150 w 1113 m }	1114 s	δ CD ₃
ρ CH ₃	{ 1107 sh 1096 s }	1092 s			
			1068 w	1065 w	δ CD ₃
ν NC	1005 m	{ 1006 sh 1002 m }	962 m	{ 995 w 965 m }	ν NC
			907 s	900 s	ρ CD ₃
	798 w		890 sh		
			750 w		
[NB] ₃ X ₃ def.	{ 705 m 700 m 667 w }	{ 710 sh 702 m 693 m }	690 s (b)	{ 697 m 688 m }	[NB] ₃ X ₃ def.
				665 m	

Von den Spektren der Pseudohalogenderivate ähneln jene von $(\text{CH}_3\text{NBCN})_3$ (**15**), $(\text{CH}_3\text{NBNCN})_3$ (**18**) und in mancher Hinsicht auch jenes von $(\text{CH}_3\text{NBN}_3)_3$ dem Spektrum von $(\text{CH}_3\text{NBCl})_3$ (**11**), wobei natürlich in den B-Pseudohalogenderivaten zusätzlich die inneren Schwingungen der Pseudohalogenreste auftreten. Hingegen zeigt das Spektrum von $(\text{CH}_3\text{NBNCN})_3$ (**20**), wo man stärkere π -Bindungen zwischen den

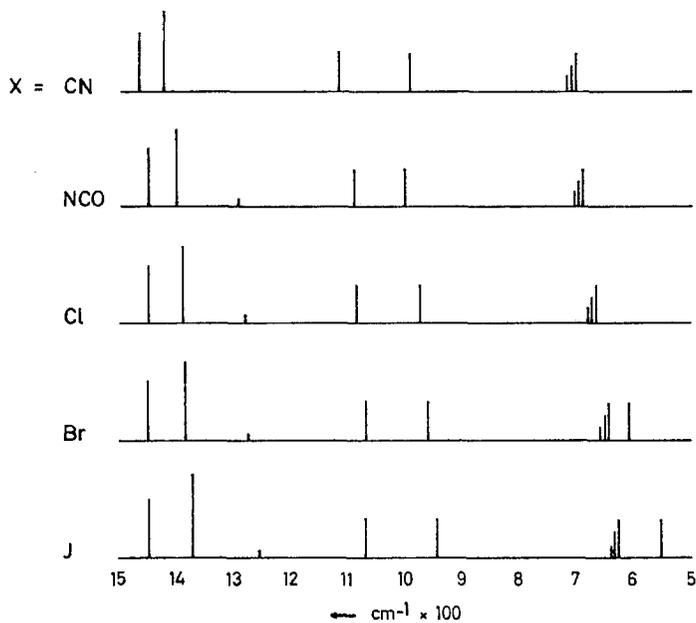
Tabelle 7. Die IR-Spektren von **15** und **20** in CCl_4/CS_2 (cm^{-1})

Zuordnung	$(\text{CH}_3\text{NBCN})_3$	$(\text{CH}_3\text{NBNCN})_3$	$(\text{CH}_3\text{NBCN})_3$	$(\text{CH}_3\text{NBNCN})_3$	Zuordnung
ν CH_3	$\left\{ \begin{array}{l} 2965 \text{ m} \\ 2855 \text{ w} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2955 \text{ m} \\ 2910 \text{ sh} \\ 2820 \text{ vw} \end{array} \right.$	1250 w (b)	1328 w	ν BN (2 · E')
ν $\text{C}\equiv\text{N}$	2225 m		1115 m	1156 m	ρ CH_3
ν_{as} NCS		$\left\{ \begin{array}{l} 2082 \text{ sh} \\ 2072 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 996 \text{ sh} \\ 993 \text{ s} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1048 \text{ m} \\ 974 \text{ w} \end{array} \right.$	ν NC
δ CH_3	$\left\{ \begin{array}{l} 1490 \text{ sh} \\ 1470 \text{ sh} \\ 1462 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1510 \text{ sh} \\ 1478 \text{ sh} \\ 1462 \text{ sh} \\ 1453 \text{ ss} \end{array} \right.$	850 w (b)	922 s	ν (NCS)
ν BN	$\left\{ \begin{array}{l} 1428 \text{ sh} \\ 1422 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1416 \text{ sh} \\ 1412 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 717 \text{ w} \\ 710 \text{ m} \\ 703 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 704 \text{ vw} \\ 697 \text{ m} \\ 688 \text{ m} \end{array} \right.$	$[\text{NB}]_3\text{X}_3$ def.
	1380 sh				

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

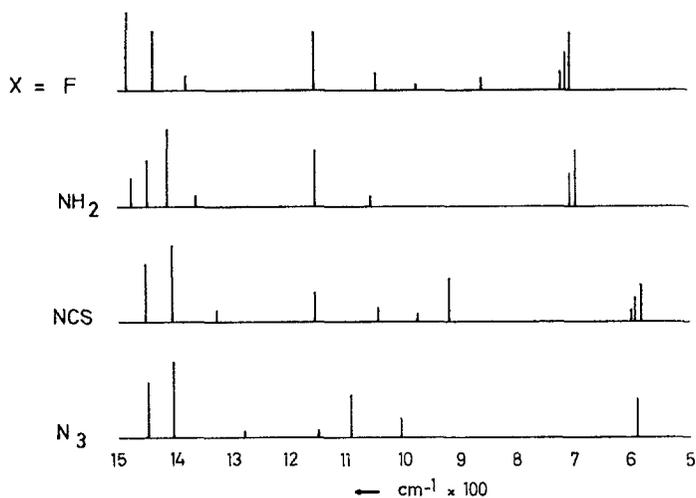
Isothiocyanatresten und den B-Atomen annehmen kann, Ähnlichkeit mit jenen von $(\text{CH}_3\text{NBF})_3$ (**9**) und $(\text{CH}_3\text{NBNH}_2)_3$ (**21**) (s. Abb. 1 und 2).

Ein wesentlich anderes Bild zeigen die Spektren von 1,3,5-Trimethylborazin (**1**) und der deuterierten Derivate **2**, **3** und **4** (Tab. 2). In diesen Derivaten werden die Kopplungen dadurch vermehrt, daß δ BX, das in den B-Halogen und -Pseudohalogenborazinen sicher unter 750 cm^{-1} liegt, für δ BH im Bereich zwischen 1100 und 900 cm^{-1} auftreten muß. Auf eine Kopplung zwischen δ BH und ν BN deutet auch die starke Frequenzabnahme der beiden BN-Ringschwingungen in den BD-Derivaten **2** und **4** hin. In diesem Zusammenhang kann man ganz allgemein erwarten, daß infolge der Verschiebung von δ BX zu niederen Frequenzen beim Übergang von BH auf BD die Spektren von **2** [$(\text{CH}_3\text{NBD})_3$] und **4** ((CD_3NBD)) leichter zu deuten sein werden als jene von **1** ($(\text{CH}_3\text{NBH}_3)$) und **3** [$(\text{CD}_3\text{NBD})_3$].



Bande (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7)

Abb. 1. Strichdiagramme* der IR-Spektren von 15, 18, 11, 13 und 14



Bande (1) (2) (3) (4) (5) (6)

Abb. 2. Strichdiagramme* der IR-Spektren von 9, 21, 20 und 16

* Die Strichhöhe der einzelnen Absorptionen in Abb. 1 und Abb. 2 entspricht nicht den wahren Bandenintensitäten.

Wenn man von den Spektren von **2** und **4** (Tab. 2) ausgeht, findet man um 760 cm^{-1} ein sehr komplexes Bandensystem, das man einer Über-

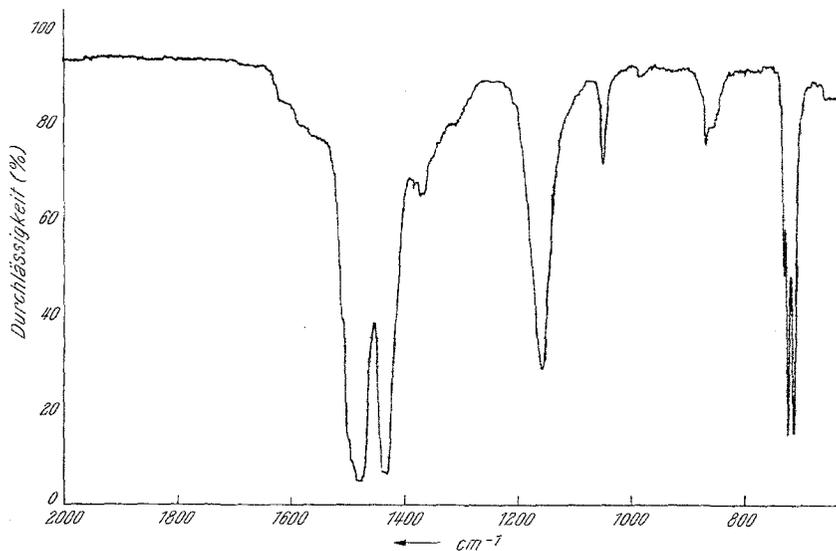


Abb. 3. 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trifluorborazin (**9**) in CCl_4/CS_2

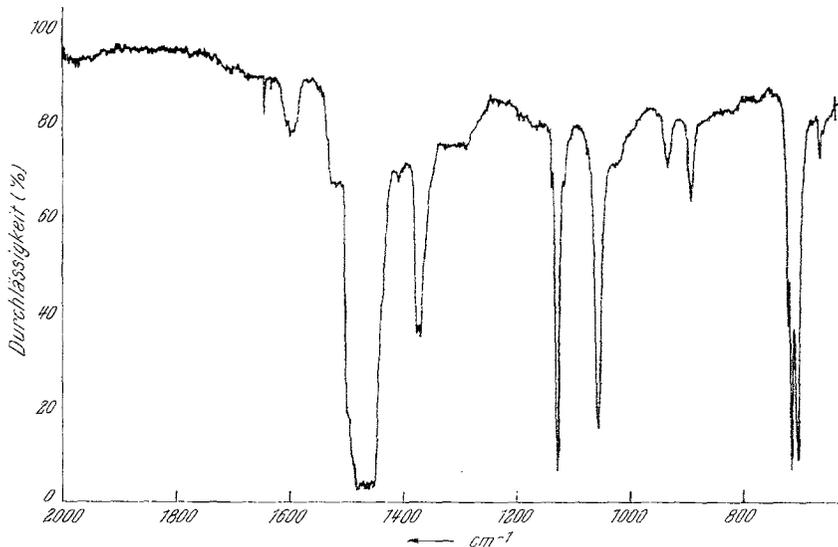


Abb. 4. 1,3,5-Tri[methyl(d_3)]-2,4,6-trifluorborazin (**10**) in CCl_4/CS_2

lagerung von γ BD (Kl. A_2'') und δ BD (Kl. E') zuschreiben kann. Derartige Bandensysteme finden sich auch im 2,4,6-Trideuteroborazin und im Hexadeuteroborazin und wurden dort nach Untersuchung mit hoch-

auflösenden Spektrometern gleich gedeutet²². Für γ BH sollte man aus Analogiegründen (Benzolspektrum) eine kräftige Bande erwarten²⁶, die außerdem infolge ihrer relativ hochfrequenten Lage gegenüber den anderen beiden Schwingungen der Klasse A_2'' (γ BN, γ NC) nur wenig verkoppelt und einigermaßen lagestabil sein sollte. Tatsächlich entsprechen auch im Borazinspektrum die starken Banden bei 905 und 712 cm^{-1} nichtebenen BH bzw. NH-Deformationsschwingungen²², im Gegensatz zu früheren Zuordnungen^{14, 33}, die diese Absorptionen den ebenen BH bzw. NH-Deformationsschwingungen zuschreiben. In **3** findet sich bei 918 cm^{-1} eine starke Bande, die einwandfrei γ BH zuzuordnen ist, während die niederfrequent anschließende Schulter ρ CD₃ entspricht. Die Banden, die in **3** bei 845 cm^{-1} und in **4** bei 834 cm^{-1} auftreten, ordnen wir den N—CD₃-Valenzschwingungen zu. Diese Zuordnung entspricht dem im Methyl(d₃)isocyanat gefundenen Wert³⁴.

Wie erwartet, ist das schon früher untersuchte Spektrum von (CH₃NBH)₃ (**1**)⁶⁻⁸ wesentlich schwieriger zu deuten. In **2** liegt ν N—CH₃ bei 979 cm^{-1} und bei etwa derselben Wellenzahl muß man in **1** δ BH erwarten, wenn man die Zuordnung von δ BD in **2** und **4** in Betracht zieht (Tab. 2). Die Kopplung zwischen δ BH und ν NC gibt nun in **1** Anlaß zu zwei starken Banden mit gemischtem Schwingungscharakter, die bei 1067 und um 900 cm^{-1} auftreten. Es bleibt dabei vorerst offen, welche der beiden starken Banden, die in **1** bei 920 und 883 cm^{-1} beobachtet werden, der verkoppelten NC-Valenzschwingung und welche γ BH zuzuordnen ist. Der Vergleich mit dem Spektrum von **2** würde die Bande bei 920 cm^{-1} als γ BH bestätigen; Vergleiche mit dem Ramanspektrum von **1**⁶ und den Spektren verschiedener anderer Borazine²⁶ und die bei 905 cm^{-1} auftretende schwächere Bande (γ ¹⁰BH) sprechen jedoch für die Zuordnung der Bande bei 883 cm^{-1} als γ BH, weshalb wir letztere Zuordnung vorziehen.

Es bleibt nun noch δ BH in **3** offen. Diese Bande muß indes unter 1067 cm^{-1} liegen, zu welcher Frequenz sie durch die Kopplung mit ν NC in **1** verschoben wird, weshalb ihr in **3** eine breite Schulter bei 1030 cm^{-1} zugeordnet wird. Die Zuordnungen für die anderen Banden (Tab. 2) ergeben sich unschwer aus dem Spektrenvergleich. Zuordnungen und Isotopenverschiebungen in den Trideuteromethylverbindungen entsprechen gut den beim Übergang Methylamin—Trideuteromethylamin³² und Methylisocyanid—Trideuteromethylisocyanid³⁴ gefundenen Daten.

Auch das Spektrum von Hexamethylborazin⁵ wurde bereits von Kubo und Ma¹⁴ untersucht. Beim Vergleich der Zuordnungen dieser Autoren mit den Angaben in Tab. 3 sieht man, daß die Zuordnungen für

³³ H. Watanabe, T. Totani, T. Nakagawa und M. Kubo, Spectrochim. Acta **16**, 1076 (1960).

³⁴ J. G. Mottern und W. H. Fletcher, Spectrochim. Acta **18**, 995 (1962).

δ (N)-CH₃, δ (B)-CH₃, ρ (N)-CH₃ und für die BN-Hauptbande bestätigt, während auch hier die ν NC zugeordnete Bande¹⁴ der zweiten Ring-

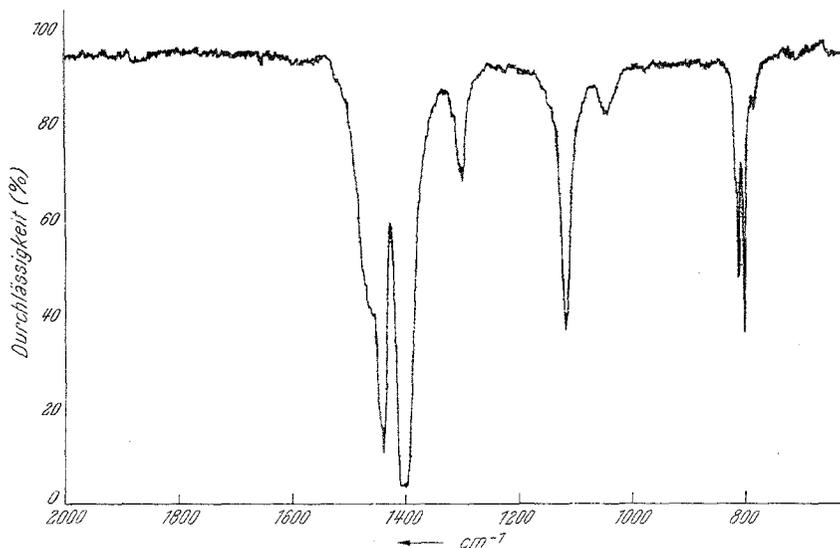


Abb. 5. 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tri[methyl(d₂)]borazin (6) in CCl₄/CS₂

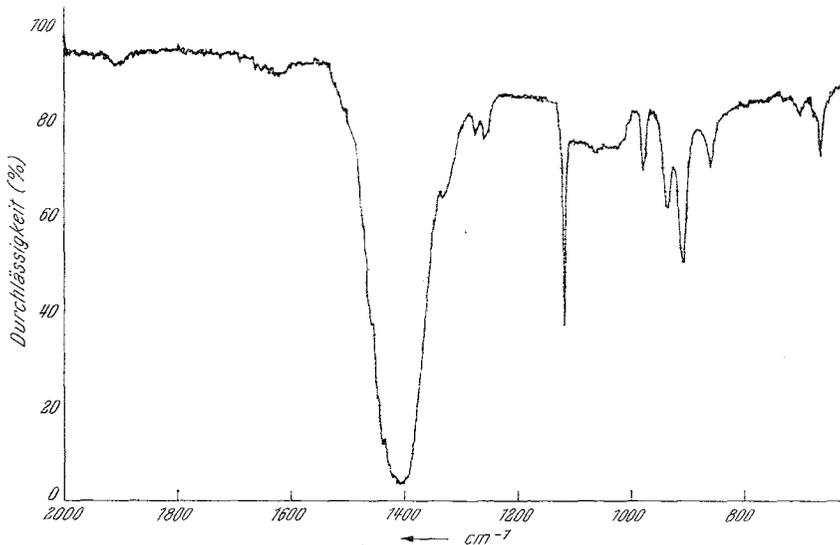


Abb. 6. 1,3,5-Tri[methyl(d₃)]-2,4,6-trimethylborazin 7 in CCl₄/CS₂

schwingung der Klasse E' entspricht, was besonders am Spektrum von (CH₃NBCD₃)₃, (6, Abb. 5), deutlich wird. Bei den Schwingungen unter 1100 cm⁻¹ herrschen wieder Kopplungen vor, die nicht genau zu über-

blicken sind. Die im Bereich unter 1100 cm^{-1} zu erwartenden Schwingungen νBC , νNC , $\rho(\text{B})\text{—CH}_3$, δCD_3 und $\rho(\text{B})\text{—CD}_3$ beeinflussen einander offenbar weit stärker, als dies z. B. in Bis(dimethylamino)-trideuteromethylboran³⁵ geschieht. Da die früher¹⁴ als νBC zugeordnete Schwingung bei $880\text{—}891\text{ cm}^{-1}$ beim Übergang $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CD}_3$ (Abb. 5 und 6) eine klare Frequenzabnahme zeigt, wird sie als $\rho(\text{B})\text{—CH}_3$ zugeordnet, da νBC höherfrequent zu erwarten ist^{35–37} und in B—CD_3 -Verbindungen^{36, 37} höherfrequent liegt als in B—CH_3 -Derivaten. Ein möglicher Satz von Zuordnungen für den Bereich unter 1100 cm^{-1} ist für die Verbindungen 5—8 in Tab. 2 angegeben. Es sei jedoch darauf verwiesen, daß diese Zuordnungen als versuchsweise anzusehen sind.

Tabelle 8. Die antisymmetrischen BX_3 -Valenzschwingungen in Trihalogenboranen

BX_3	$\nu_{\text{as}}^{11}\text{BX}_3\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{\text{as}}^{10}\text{BX}_3\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Literatur
BF_3	1454	1505	40,41
BCl_3	956	995	42,43
BB_3	820	856	44
BJ_3	704	737	44

Zusammenfassend kann man feststellen, daß in den Spektren der N-Methylborazinderivate in allen Fällen als charakteristische Banden vor allem die höherfrequente Ringschwingung der Klasse E' und die Deformations- und Pendelschwingungen der N-Methylgruppen hervortreten, die trotz Kopplungserscheinungen leicht zu lokalisieren sind und je nach Substitution der Borazin-B-Atome charakteristische Verschiebungen zeigen. Die NC-Valenzschwingungen sind meist stark verkoppelt, jedoch in einigen Gruppen von N-Methylborazinderivaten ebenfalls gut lokalisier-

³⁵ J. W. Dawson, P. Fritz und K. Niedenzu, J. Organometal. Chem. **5**, 13 (1966).

³⁶ W. J. Lehmann, C. O. Wilson und I. Shapiro, J. Chem. Physics **31**, 1071 (1958).

³⁷ W. J. Lehmann, C. O. Wilson und I. Shapiro, J. Chem. Physics **28**, 777 (1958).

³⁸ H. Watanabe, T. Totani und T. Yoshizaki, Inorg. Chem. **4**, 657 (1965).

³⁹ T. Yoshizaki, H. Watanabe, K. Nakagawa, T. Totani und K. Nagasawa, Inorg. Chem. **4**, 1016 (1965).

⁴⁰ H. A. Nielsen, J. Chem. Physics **22**, 659 (1954).

⁴¹ J. Vanderryn, J. Chem. Physics **30**, 331 (1959).

⁴² R. E. Scruby, J. R. Lacher und J. D. Park, J. Chem. Physics **19**, 386 (1951).

⁴³ D. A. Dawson und G. Bottger, J. Chem. Physics **34**, 689 (1961).

⁴⁴ T. Wentink und V. H. Tiensuu, J. Chem. Physics **28**, 826 (1958).

bar. Hingegen ist es an Hand des vorliegenden Materials in den meisten Fällen noch nicht möglich, charakteristische Banden für die B—X-Valenzschwingungen festzulegen. Auch in anderen neueren Arbeiten^{38, 39} wurden keine Banden für νBX zugeordnet. Die Erwartungswerte für diese Schwingungen liegen für die B-Halogenvalenzschwingungen zwischen 1450 und 500 cm^{-1} . In Tab. 8 sind $\nu_{\text{as}}^{11}\text{BX}_3$ bzw. $\nu_{\text{as}}^{10}\text{BX}_3$ für die Trihalogenborane zusammengestellt.

In Pseudohalogenboranen wurde $\nu_{\text{as}}\text{BN}_3$ für $\text{B}(\text{NCS})_3$ bei $1308 + 1344 \text{ cm}^{-1}$ angegeben⁴⁵. In $(\text{CH}_3)_2\text{BNCO}$ wird νBN bei 1158 cm^{-1} gefunden⁴⁶, in $(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3$ ⁴⁷ bei $1111 + 1130 \text{ cm}^{-1}$. Die antisymmetrische BC_3 -Valenzschwingung wurde in Trimethylboran bei 1156 cm^{-1} und in Tri[methyl(d_3)]boran bei 1163 cm^{-1} zugeordnet^{36, 37}. Man kann an Hand der Erwartungsbanden annehmen, daß in Borazinverbindungen in denen νBX über 1200 cm^{-1} zu erwarten ist, starke Kopplungen zwischen den BN -Ringschwingungen der Klasse E' und νBX auftreten werden. Tatsächlich liegen in den entsprechenden Borazinderivaten die beobachteten Ringschwingungen²⁶ höherfrequent als in jenen Verbindungen, in denen man νBX unter 1200 cm^{-1} suchen sollte, und in denen man starke Kopplungen mit νNC annehmen kann.

Infolge der Vermischung des Schwingungscharakters, der wahrscheinlich die meisten Schwingungen in N-Methylborazinen betrifft, ist es bis jetzt auch noch nicht möglich, sichere Aussagen über die Natur der markanten Bandengruppe um 700 cm^{-1} zu geben (Bande 6 in Abb. 1 und 2), die in Borazinderivaten auftritt, welche Substituenten mit freien Elektronenpaaren oder zum Borazinring konjugierte Mehrfachbindungen an den B-Atomen tragen. Diese Schwingungen wurden ursprünglich als nichtebene Deformationen des Borazinringes zugeordnet^{15, 48, 49}, während in anderen Arbeiten offengelassen wurde, ob es sich um ebene oder nichtebene Ringdeformationen^{38, 39} oder auch um exocyclische, nichtebene BX -Deformationsschwingungen handeln könnte^{3, 18, 50-53}. Wenn diese Bandengruppe — die in den Ramanspektren nur schwach auftritt — zu den ebenen, doppelt degenerierten Schwingungen der Klasse E' gehören sollte, ist sie gewiß in mehreren Derivaten ebenso mit νBX verkoppelt wie die NC -Valenzschwingung. Andererseits spricht die Frequenzkonstanz

⁴⁵ D. B. J. Sowerby, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1831 (1962).

⁴⁶ J. Goubeau und H. Gräbner, Chem. Ber. **93**, 1379 (1960).

⁴⁷ P. I. Paetzold und H. J. Hansen, Z. anorg. allgem. Chem. **345**, 79 (1966).

⁴⁸ D. W. Aubrey und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. **1959**, 2927.

⁴⁹ H. Beyer, J. B. Hynes, H. Jenne und K. Niedenzu, Adv. Chem. Ser. **42**, 266 (1964).

⁵⁰ A. Meller, R. Schlegel und V. Gutmann, Mh. Chem. **95**, 1564 (1964).

⁵¹ A. Meller, M. Wechsberg und V. Gutmann, Mh. Chem. **96**, 388 (1965).

⁵² A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **96**, 1209 (1965).

⁵³ A. Meller, M. Wechsberg und V. Gutmann, Mh. Chem. **97**, 619 (1966).

dieser Schwingungen beim Übergang CH_3 auf CD_3 , die Schärfe und Aufspaltung der Banden, die auf eine geringe Verkopplung hinweist, und auch ihre großen Intensitäten sehr für die Zuordnung zur Schwingungsklasse A_2'' . Auch kürzlich veröffentlichte Ergebnisse über das Spektrum von Melamin bzw. Melamin- d_6 ⁵⁴, wo eine eindeutig identifizierbare γ -Ringschwingung bei 814 bzw. 810 cm^{-1} auftritt, können als Argument für die ursprüngliche Zuordnung durch Lappert⁴⁸ dienen.

Die wesentlich deutlichere Aufspaltung mehrerer Banden in den Trideuteromethylborazinderivaten im Vergleich zu den Methylborazinen deutet auf eine geringere Vermischung des Schwingungscharakters dieser Banden in den CD_3 -Verbindungen. Hierbei ist die starke Aufspaltung der BN-Hauptbande in mehreren CD_3 -Borazinderivaten auffallend, in denen die Schwingungen der ^{10}BN -Bindungen deutlich höherfrequent abgesetzt sind.

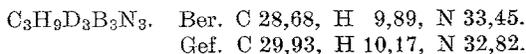
Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt, Schmelzpunkte in zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt.

Die Substanzen **1**, **5**, **9**, **11**, **12**, **13**, **14**, **15**, **18**, **20**, **21** und **22** wurden nach Literaturangaben hergestellt (s. Tab. 1).

Die D-Werte bei den Analysen sind einheitlich auf die zu erwartenden H-Werte (Preglsche Mikroanalyse) umgerechnet. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord 237 Gitterspektrographen registriert.

1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trideuteroborazin (2): In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Liebigkühler mit aufgesetztem Trockeneiskühler und Tropftrichter wurden zu 2,5 g NaBD_4 und 10 ml Triglyme 4,3 g $(\text{CH}_3\text{NBDCl})_3$ in 30 ml Triglyme zugetropft. Nach kurzzeitigem Erhitzen am Rückfluß wurde **2** abdestilliert und in einer Mikroapparatur destillativ gereinigt. Sdp. 132°. Ausb. 40%.



Ein Versuch zur Darstellung von **2** aus $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$ und NaBD_4 ergab ein Produkt, das etwa 75% D und 25% H an den B-Atomen enthielt, wie die IR-Spektren zeigten.

1,3,5-Tri[methyl(d_3)]borazin (3): In der oben beschriebenen Apparatur wurden zu einer Mischung von 3,5 g $\text{CD}_3\text{NH}_2\text{Cl}$ und 2,1 g NaBH_4 30 ml Triglyme zugegeben, langsam auf Siedetemperatur gebracht und solange erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. **3** wurde vom Lösungsmittel abdestilliert und destillativ gereinigt. Sdp. 132°. Ausb. 35%.



1,3,5-Tris[methyl(d_3)]-2,4,6-trideuteroborazin (4): Eine Lösung von 8 g $(\text{CD}_3\text{NBDCl})_3$ in 100 ml Äther wurde zur Lösung von 1,5 g LiAlD_4 in 50 ml

⁵⁴ W. Sawodny, K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Chem. Physics **45**, 3155 (1966).

Äther unter Eiskühlung und starkem Rühren vorsichtig zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde 1 Stde. am Rückfluß gekocht und anschließend bei 0° eine gesätt. Lösung von ND_4Cl in 4 g schwerem Wasser vorsichtig zugefügt. Nach 1stdg. Rühren wurde der gebildete Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel über eine Füllkörperkolonne abdestilliert und der flüssige Rückstand in einer Mikroapparatur destillativ gereinigt. Ausb. 30%.

$\text{C}_3\text{D}_{12}\text{B}_3\text{N}_3$. Ber. C 26,75, H 9,98. Gef. C 27,36, H 9,15.

1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris[methyl(d_3)]borazin (6): Zur Lösung von 4,5 g $(\text{CH}_3\text{NBCl})_3$ in 100 ml Äther wurde die dreifach molare Menge CD_3MgBr in Äther zugetropft und anschließend 1 Stde. am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der feste Rückstand im Kugelrohr bei Wasserstrahlvakuum destilliert. Sdp.₁₁ 104° (Luftbadtemp.). Schmp. 101°. Ausb. 65%.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{D}_9\text{B}_3\text{N}_3$. Ber. C 41,47, H 11,03. Gef. C 41,60, H 11,31.

1,3,5-Tris[methyl(d_3)]-2,4,6-trimethylborazin (7): Zur Lösung von 3 g $(\text{CD}_3\text{NBCl})_3$ in 100 ml Äther wurde die dreifach molare Menge CH_3MgBr in Äther zugetropft und wie oben weiter verarbeitet. Sdp.₁₁ 104° (Luftbadtemp.). Schmp. 101°. Ausb. 55%.

$\text{C}_6\text{D}_9\text{H}_9\text{B}_3\text{N}_3$. Ber. C 41,47, H 11,03, N 24,19.
Gef. C 41,16, H 10,72, N 21,70.

1,3,5-Tris[methyl(d_3)]-2,4,6-tri[methyl(d_3)]borazin (8): Zur Lösung von 4,7 g $(\text{CD}_3\text{NBCl})_3$ in 1000 ml Äther wurde die dreifach molare Menge CD_3MgBr in Äther zugetropft und wie oben verfahren. Sdp.₁₁ 104° (Luftbadtemp.). Schmp. 101°. Ausb. 60%.

$\text{C}_6\text{D}_{18}\text{B}_3\text{N}_3$. Ber. C 39,42, H 11,03. Gef. C 39,65, H 10,03.

1,3,5-Tri[methyl(d_3)]-2,4,6-trifluorborazin (10): 3,5 g $(\text{CD}_3\text{NBCl})_3$ wurden mit 1,9 g gut pulveris. TiF_4 (25% Überschuß) innig vermengt und in einem Kugelrohr langsam auf 150° erwärmt, wobei **10** zusammen mit TiCl_4 abdestillierte. Infolge des kleinen Ansatzes war die destillative Trennung von **10** und TiCl_4 schwierig. Auch nach zwei Kugelrohrdestillationen unter vermindertem Druck konnte keine ganz TiCl_4 -freie Fraktion erhalten werden. Die Analysenwerte liegen deshalb etwas zu tief. Ausb. ca. 20%. Das noch vorhandene TiCl_4 beeinflusst indes weder den Schmp. (90°) noch das IR-Spektrum im aufgenommenen Bereich (4000—625 cm^{-1}), wie Vergleichsmessungen an **9** unter TiCl_4 -Zusatz ergaben.

$\text{C}_3\text{D}_9\text{B}_3\text{F}_3\text{N}_3$. Ber. C 19,41, H 5,43, N 22,64.
Ber. für Gehalt von 16 Gew% TiCl_4 :
C 16,30, H 4,56, N 19,02.
Gef. C 16,41, H 4,38, N 18,85.

1,3,5-Trimethyl-2,4,6-triazidoborazin (16): 7 g $(\text{CH}_3\text{NBCl})_3$ und 13 g NaN_3 (fein gepulvert, 10facher Überschuß) wurden bei Zimmertemp. in einer mit Argon gespülten Schliffflasche in 150 ml über P_2O_5 absolut gemachtem Acetonitril 100 Stdn. geschüttelt. Nach Zusatz von weiteren 4 g NaN_3 wurde noch 30 Stdn. weitergeschüttelt. Dann wurde über ein Druckfilter unter N_2 filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum-rotationsverdampfer abdestilliert. Der farblose Rückstand wurde im Dreikugelrohr hinter einer Schutzwand im Hochvak. destilliert, wobei sich keine Zersetzungserscheinungen zeigten.

Sdp._{0,005} 140° (Luftbadtemp.). Schmp. 26° (scharf) (Lit.¹⁹. Erweichungspunkt ~ 100°. Ausb. 80%.)

C₃H₉B₃N₁₂. Ber. C 14,67, H 3,69, N 68,43.
Gef. C 14,27, H 3,90, N 67,05.

1,3,5-Tri[methyl(d₃)]-2,4,6-triazidoborazin (17) wurde, wie für **16** beschrieben, aus 4,7 g (CD₃NBCl)₃ mit 8 + 2 g NaN₃ in 100 ml CH₃CN hergestellt. Sdp._{0,005} (Luftbadtemp.) 140°. Schmp. 26°. Ausb. 80%.

C₃D₉B₃N₁₂. Ber. C 14,15, H 3,96.
Gef. C 14,65, H 3,78.

1,3,5-Tri[methyl(d₃)]-2,4,6-triäcyanatoborazin (19): 3 g (CD₃NBCl)₃ wurden mit der 15fach molaren Menge von feinzerriebenem Silbercyanat in 250 ml absol. Benzol 6 Stdn. am Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der feste Rückstand destillierte bei 110° (Luftbadtemp.) bei 0,005 Torr. Schmp. 85°. Ausb. 90%.

C₆D₉B₃N₆O₃. Ber. C 28,29, H 3,96, N 33,00.
Gef. C 28,35, H 3,68, N 30,44.

1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-diazidoborazin (23) wurde analog zu **16** aus 10 g (CH₃)₃N₃B₃(C₄H₉)Cl₂¹⁶ und 15 + 5 g NaN₃ hergestellt. Sdp._{0,005} 150° (Luftbadtemp.).

C₇H₁₈B₃N₉. Ber. C 32,24, H 6,96, N 48,35.
Gef. C 36,40, H 8,00, N 49,80.

IR: 2955 m, 2925 m, 2865 w, 2850 w — ν CH; 2145 ss — ν_{as} N₃; 1510 sh, 1490 sh, 1480 s, 1468 s, 1450 sh (b) — δ CH; 1411 ss, 1392 ss — ν BN + δ_s CH₃; 1257 w; 1150 w — ν_s N₃; 1090 s — ρ (N)—CH₃; 1042 — ν NC; 1011 vw; 990 w; 890 vw; 800 w (b); 760 w; 710 sh (b), 700 m — X₃(BN)₃ def.

1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-azidoborazin (24) wurde analog zu **16** aus 10 g (CH₃)₃N₃B₃(C₄H₉)₂Cl und 8 + 3 g NaN₃ hergestellt. Sdp._{0,005} 157° (Luftbadtemp.).

C₁₁H₂₇B₃N₆. Ber. C 47,90, H 9,87, N 30,47.
Gef. C 47,88, H 10,17, N 27,60.

IR: 2955 s, 2924 s, 2870 w, 2855 w — ν CH; 2144 s — ν_{as} N₃; 1495 sh, 1480 m, 1470 s, 1450 sh — δ CH; 1413 s, 1398 es — ν BN + δ_s CH₃; 1340 vw; 1270 vw; 1210 w; 1100 sh, 1092 s ρ (N)—CH₃; 1048 — ν NC; 990 w; 950 vw; 890 w (b); 710 sh (b), 698 m — X₃(BN)₃ def.

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