

1,3,5-Triäthyl- und 1,3,5-Triphenylborazinderivate

Von

A. Meller* und M. Wechsberg

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Januar 1967)

Einige neue N-Triäthyl- bzw. N-Triphenylborazinderivate wurden hergestellt und ihre IR-Spektren mit denen bereits bekannter Verbindungen verglichen. Die Frequenzabhängigkeit der B—N-Hauptbande infolge der Art der Substitution an den B-Atomen wird diskutiert.

Several new N-triethyl- and N-triphenylborazines have been prepared. IR-Spectra are recorded and compared with those of compounds already described. The frequency dependence of the B—N main band upon B-substitution is discussed.

In früheren Arbeiten¹⁻³ wurde darauf hingewiesen, daß in Borazinderivaten mit gleichbleibenden Substituenten an den N-Atomen ein klarer und regelmäßiger Zusammenhang zwischen der Frequenzlage der B—N-Hauptbande und der Natur der Substitution an den B-Atomen besteht. Bei den N-Organoborazinen lassen sich Frequenzänderungen der B—N-Hauptbande besonders gut in den N-Triäthyl- bzw. N-Triphenylborazinen beobachten, da in diesen Verbindungen — im Gegensatz zu den N-Methylderivaten — keine Schwierigkeiten bei der Zuordnung dieser Bande bestehen. Neuere Zusammenfassungen über Bor—Stickstoff-Verbindungen^{4, 5}

* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. F. Wessely zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ A. Meller, „Infrarotspektren organischer Bor-Stickstoffverbindungen“, Organometallic Chem. Rev. **2**, 34 (1967).

² A. Meller und E. Schaschel, Mh. Chem. **98**, 390 (1967).

³ A. Meller und M. Wechsberg, Mh. Chem. **98**, 513 (1967).

⁴ K. Niedenzu und J. W. Dawson, „Boron-Nitrogen Chemistry“, Springer-Verlag, Berlin 1965.

⁵ H. Steinberg und R. J. Brotherton, „Organoboron Chemistry“, Vol. 2, Boron-Nitrogen and Boron Phosphorus Compounds, Interscience, New York-London 1966.

bzw. Borazine⁶ zeigen, daß die Reihe der bekannten N-Äthyl- und N-Phenylborazinderivate weiterer Ergänzungen bedarf, wenn man zu schlüssigen Aussagen gelangen will. Vor allem ist über die IR-Spektren dieser Verbin-

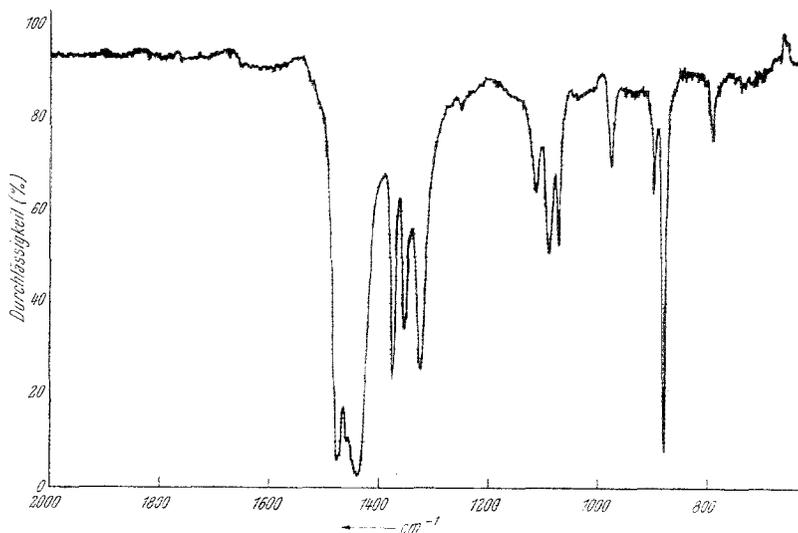


Abb. 1. 1,3,5-Triäthylborazin [1] in CCl_4/CS_2

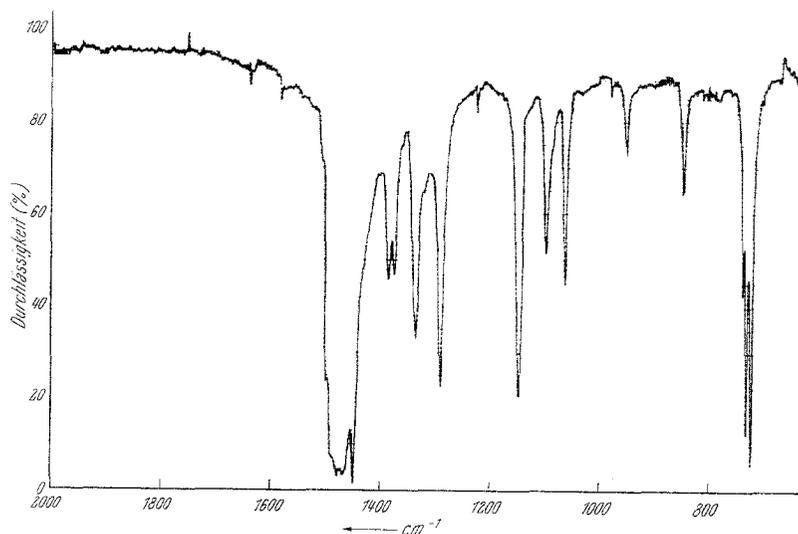


Abb. 2. 1,3,5-Triäthyl-2,4,6-trifluorborazin [2] in CCl_4/CS_2

⁶ E. K. Mellon jr. und J. J. Lagowski, in H. J. Emeleus and A. G. Sharpe (Hsg.) „Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.“ Vol. 5, Academic Press, New York 1963, S. 259 ff.

Tabelle 1. N-Triäthyl- und N-Triphenylborazinderivate (YNBX)₃

Verb. Nr.	Y	X	Schmp., °C	Sdp. bzw. Subl. Temp. (Torr)	Lit.	IR-Lit.
1	C ₂ H ₅	H		184	5 **	
2	C ₂ H ₅	F		26 (3)	7-9	7-9
3	C ₂ H ₅	Cl	162—164	61 (0,1)	5 **	10, 11
4	C ₂ H ₅	Br	78—84	120 (1) *	5 **	10
5	C ₂ H ₅	J	112—115	146 (0,005) *		
6	C ₂ H ₅	CN	113	165 (0,005) *		
7	C ₂ H ₅	N ₃	—15	152 (0,005) *		
8	C ₂ H ₅	NCO	36	102 (0,01)	12	
9	C ₂ H ₅	NCS	87—88	161 (0,005) *	12	
10	C ₂ H ₅	NH ₂	59—61	125 (0,005) *	13, 14	
11	C ₆ H ₅	H	160		5 **	11, 15
12	C ₆ H ₅	F	212	186 (0,001) *	16	16
13	C ₆ H ₅	Cl	273—275	230 (0,001) *	5 **	11, 15
14	C ₆ H ₅	Br	292—293	255 (0,001) *	17	
15	C ₆ H ₅	J	308	276 (0,001) *		
16	C ₆ H ₅	CN	220	270 (0,001) *	18	18
17	C ₆ H ₅	N ₃	120		19	
18	C ₆ H ₅	NCO	151—152		12	
19	C ₆ H ₅	NCS	212—214		12	
20	C ₆ H ₅	NH ₂	255		20	20, 21

* (Luftbadtemperatur)

** dort weitere Literatur

⁷ K. Niedenzu, H. Beyer und H. Jenne, Chem. Ber. **94**, 671 (1961).⁸ H. Beyer, J. B. Hynes, H. Jenne und K. Niedenzu, Int. Symp. on Boron-Nitrogen Chem., Durham 1963; Preprints of Papers, S. 98.⁹ H. Beyer, H. Jenne, J. B. Hynes und K. Niedenzu, Adv. in Chem. Ser. **42**, 266 (1964).¹⁰ I. M. Butcher, W. Gerrard, E. F. Mooney, R. A. Rothenbury und H. A. Willis, Spectrochim. Acta [London] **18**, 1487 (1962).¹¹ H. Watanabe, M. Narisada, T. Nakagawa und M. Kubo, Spectrochim. Acta [London] **16**, 78 (1960).¹² M. F. Lappert und H. Pyszora, J. Chem. Soc. [London] **1963**, 1744.¹³ B. M. Mikhailov und A. F. Galkin, Invest. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk **1961**, 371.¹⁴ K. Niedenzu, D. H. Harrelson und J. W. Dawson, Chem. Ber. **94**, 671 (1961).¹⁵ H. J. Becher und S. Frick, Z. anorg. allg. Chem. **295**, 83 (1958).¹⁶ A. Meller, M. Wechsberg und V. Gutmann, Mh. Chem. **97**, 619 (1966).¹⁷ B. M. Mikhailov und T. V. Kostroma, Zhur. Obsch. Khim. **29**, 1477 (1959).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 R. H. Toeniskoetter und F. R. Hall, Inorg. Chem. **2**, 29 (1963).²¹ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **94**, 1071 (1963).

Tabelle 2. Die IR-Spektren von **1**, **2** und **5** in CCl_4/CS_2 und von **10** in CCl_4 bzw. als Schmelze (cm^{-1})

Zuordnung	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NBH})_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NBj})_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NBF})_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NBNH}_2)_3$	Zuordnung
				3535 m } 3458 m }	νNH_2
νCH	{ 2965 s 2920 w 2890 m 2860 vw }	{ 2973 s 2925 m 2865 w }	{ 2970 s 2920 w 2905 m 2870 w }	{ 2965 s 2928 w 2894 m 2865 vw }	νCH
νBH	{ 2580 w 2480 ss 2455 w }			1600 ss 1550 vw	δNH_2
δCH_2	1479 s 1462 m	1477 s	1580 vw 1500 sh 1492 sh 1480 ss	1480 w 1460 sh	δCH_2
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1450 sh	1450 sh		1452 s	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
νBN	1442 es	{ 1412 s 1396 es }	1469 ss 1450 ss	{ 1440 s 1432 es }	νBN $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$
		1390 s	1390 m		
	1377 s 1357 m 1327 s	1352 s	1378 m 1339 m	1373 m	
	1251 vw	1292 s 1232 w 1210 m	1292 s	1324 s 1272 s	
	1115 m 1092 m 1078 m		1150 ss 1100 m	1145 s 1102 m	
		1079 s	1063 m		
		1006 s		1046 w	
	979 m		951 w	985 w	
γBH	{ 901 w 888 ss 791 w }	865 m 790 m	849 m	810 vw 770 vw	
$X_3(\text{BN})_3 \text{ def.}$		{ 655 sh 650 sh 645 w }	{ 739 w 732 s 722 s }	{ 730 sh 718 m 709 m }	$X_3(\text{BN})_3 \text{ def.}$
νBJ		555 w(b)			

Tabelle 3. Die IR-Spektren von 6, 7, 8 und 9 in CCl₄/CS₂ (cm⁻¹)

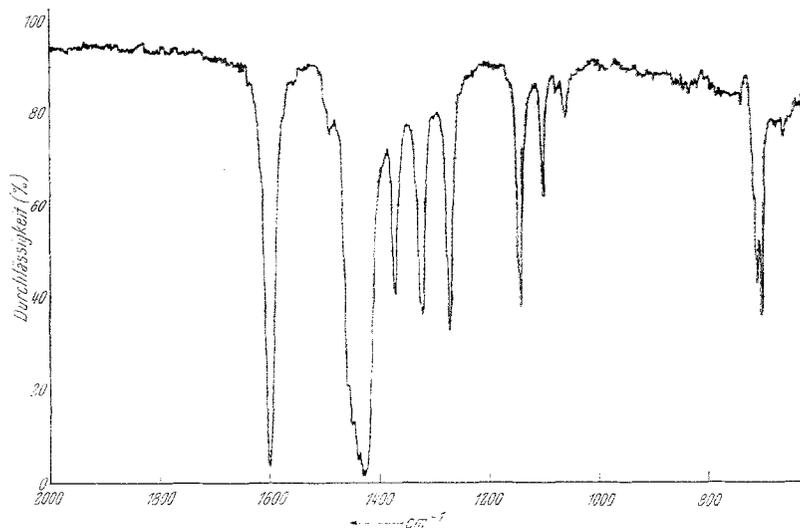
Zuordnung	(C ₂ H ₅ NBCN) ₃	(C ₂ H ₅ NBN ₃) ₃	(C ₂ H ₅ NBNCO) ₃	(C ₂ H ₅ NBNCS) ₃	Zuordnung
ν CH	$\left\{ \begin{array}{l} 2975 \text{ m} \\ 2935 \text{ w} \\ 2905 \text{ w} \\ 2870 \text{ vw} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2970 \text{ m} \\ 2925 \text{ w} \\ 2870 \text{ vw} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2970 \text{ m} \\ 2930 \text{ w} \\ 2905 \text{ w} \\ 2865 \text{ vw} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2970 \text{ m} \\ 2935 \text{ w} \\ 2905 \text{ w} \\ 2870 \text{ vw} \end{array} \right.$	ν CH
ν C≡N	2220 m				
ν _{as} X		2147 es	2290 es	2075 es	ν _{as} X
δ CH ₂	1480 m	1480 sh	1478 s	1480 m	δ CH ₂
δ _{as} CH ₃	1460 sh	1460 sh	1445 s	1460 sh	δ _{as} CH ₃
ν BN	1442 es	$\left\{ \begin{array}{l} 1440 \text{ sh} \\ 1429 \text{ es} \end{array} \right.$	1425 es	$\left\{ \begin{array}{l} 1446 \text{ sh} \\ 1433 \text{ es} \end{array} \right.$	ν BN
	1420 sh				
δ _s CH ₃	1385 m	1397 ss	1380 m	1381 m	δ _s CH ₃
	1361 w		1366 m	1366 m	
		1350 vw			
	1307 s	1303 s	1310 s	1320 w	
		1260 w		1270 s	
	1250 sh		1247 s		
		1150 m		1155 m	
	1120 m	1105 m	1106 s		
	1090 m	1085 m	1088 s		
	1032 m	1035 m	1036 s		
				988 m	ν _s NCS
	900 w	970 w	970 w		
		902 w	896 w		
	810 m	815 w	810 m	868 m	
				795 m	
			740 vw		
			720 sh	718 sh	
			715 m	712 m	
			708 m	703 m	
X ₃ (BN) ₃ def.	$\left\{ \begin{array}{l} 720 \text{ sh} \\ 712 \text{ m} \end{array} \right.$	710 m	$\left\{ \begin{array}{l} 720 \text{ sh} \\ 715 \text{ m} \\ 708 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 718 \text{ sh} \\ 712 \text{ m} \\ 703 \text{ m} \end{array} \right.$	X ₃ (BN) ₃ def.
	665 w	665 w	675 w	676 w	

dungen noch relativ wenig bekannt⁵. Es wurden daher einige N-Triäthyl- bzw. N-Triphenylborazine erstmals hergestellt, und zwar:

- 1,3,5-Triäthyl-2,4,6-trijodborazin [5],
 1,3,5-Triäthyl-2,4,6-tricyanoborazin [6],
 1,3,5-Triäthyl-2,4,6-triazidoborazin [7] und
 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trijodborazin [15],

welche in Tab. 1 in der Reihe der übrigen zu Vergleichszwecken untersuchten Derivate enthalten sind. Die IR-Spektren der in Tab. 1 enthaltenen Verbindungen sind, soweit sie nicht schon bekannt waren (Lit. in Tab. 1), in Tab. 2 bis 5 enthalten.

Für die meisten der schon beschriebenen Derivate wurden die Literaturdaten bestätigt. $(C_2H_5NBNH_2)_3$ [10] schmilzt aber nicht bei $35^{\circ}13$, sondern bei $59-61^{\circ}$.

Abb. 3. 1,3,5-Triäthyl-2,4,6-triaminoborazin [10] in CCl_4 .Tabelle 4. Die IR-Spektren von **14** und **15** in CCl_4/CS_2 (cm^{-1})

Zuordnung	$(C_6H_5NBBR)_3$	$(C_6H_5NBJ)_3$	$(C_6H_5NBBR)_3$	$(C_6H_5NBJ)_3$	Zuordnung
ν CH	3095 vw	3090 vw	1075 w	1075 w	ar
	3070 w	3065 w	1030 w	1030 w	ar
	3045 w	3040 w			
OC ar	1880 vw	1880 vw	985 w	960 w	
	1820 w		960 w	960 w	
	1780 vw		880 w	885 w	
	1610 sh		855 w	855 w	
C=C ar	1601 s	1600 m	830 m	827 w	
C=C ar	1498 ss	1498 s	820 w	814 w	
	1470 sh		760 m	760 m	ar
	1455 m	1458 w	745 w	745 w	
			698 es	698 es	ar
ν BN		1410 sh			
	1400 sh	1376 sh	650 m	655 m	
	1372 es	1352 es			
	1258 m	1290 m(b)			
	1215 vw				
	1150 w	1134 m			

Tabelle 5. Die IR-Spektren von 17, 18 und 19 in CCl_4/CS_2 (cm^{-1})

Zuordnung	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NBN}_2)_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NBNC})_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NBNCs})_3$	Zuordnung
ν CH	$\left\{ \begin{array}{l} 3080 \text{ w} \\ 3060 \text{ w} \\ 3030 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3095 \text{ vw} \\ 3070 \text{ w} \\ 3040 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3085 \text{ vw} \\ 3060 \text{ w} \\ 3035 \text{ m} \end{array} \right.$	ν CH
$\nu_{\text{as}}X$	$\left\{ \begin{array}{l} 2275 \text{ w} \\ 2155 \text{ sh} \\ 2148 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2270 \text{ sh} \\ 2180 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2090 \text{ sh} \\ 2078 \text{ sh} \\ 2055 \text{ es} \end{array} \right.$	$\nu_{\text{as}}X$
OC ar		$\left\{ \begin{array}{l} 1945 \text{ vw} \\ 1855 \text{ vw} \\ 1799 \text{ vw} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1920 \text{ vw} \\ 1805 \text{ vw} \\ 1760 \text{ vw} \\ 1700 \text{ w} \end{array} \right.$	OC ar
C=C ar	1599 m	1603 m 1519 sh	1598 w	C=C ar
C=C ar + $\nu_s\text{NCO}$	1495 s 1454 w	1502 ss 1458 w	1495 m 1457 m	C=C ar
ν BN	$\left\{ \begin{array}{l} 1425 \text{ sh} \\ 1400 \text{ sh} \\ 1386 \text{ sh} \\ 1378 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1426 \text{ sh} \\ 1412 \text{ sh} \\ 1383 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1423 \text{ sh} \\ 1412 \text{ s} \\ 1398 \text{ sh} \\ 1392 \text{ es} \end{array} \right.$	ν BN
			1320 w 1305 m 1280 w	
ar	1280 w	1275 s 1180 w 1170 m		
ar	1075 w	1080 w	1076 w 1044 m	ar
ar	1029 m	1030 m 1010 vw 965 vw	1028 m	ar
	910 w 882 s	918 w 878 s		
			820 sh 811 m 760 w 748 m	
ar	795 vw 750 s			ar
$X_3(\text{BN})_3$ def.	746 s 715 sh	$\left\{ \begin{array}{l} 720 \text{ sh} \\ 710 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 720 \text{ sh} \\ 710 \text{ m} \end{array} \right.$	$X_3(\text{BN})_3$ def.
ar	699 ss	701 es 630 w	699 ss 678 s	ar

Bandenintensitäten:

es = extrem stark
 ss = sehr stark
 s = stark
 m = mittel
 w = schwach

vw = sehr schwach
 sh = Schulter
 (b) = breit
 ar = Aromatenbande
 OC = Oberton bzw. Kombinations-
 schwingung

Sowohl die B—N-Hauptbande, als auch die $X_3(BN)_3$ -Deformations-schwingungen um 700 cm^{-1} zeigen charakteristische, in den N-Äthyl- und N-Phenylborazinen gleichlaufende Verschiebungen durch B-Substitution

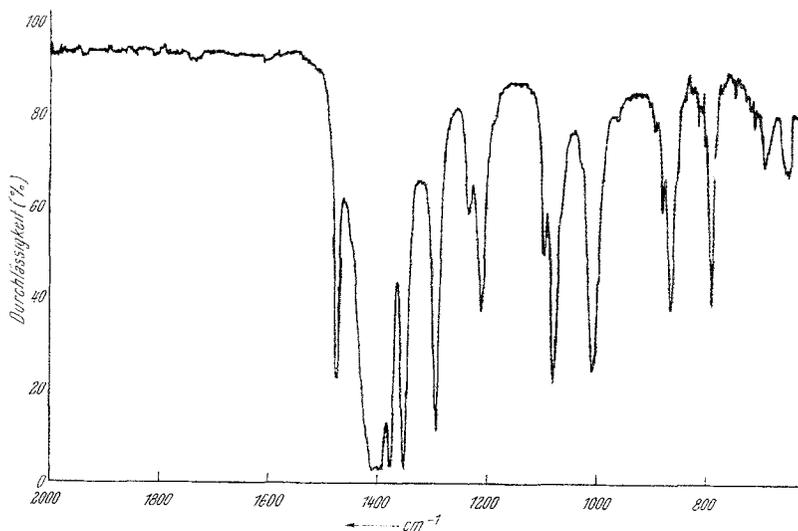


Abb. 4. 1,3,5-Triäthyl-2,4,6-trijodoborazin [5] in CCl_4/CS_2

Tabelle 6. Die BN-Hauptbande in N-Äthyl- und N-Phenylborazinderivaten $(YNBX)_3$ (cm^{-1})

X	Y	C_2H_5	$\Delta\nu$						C_6H_5		
F		1469							1425		
H		1442	↑	↑↓	27	27	29	24	↓↑	↑	1401
CN		1442	↑	↑↓	0	↓	↓	5	↓↑		1396
NH_2		1432			↑			↑			1400
NCS		1433						17			1392
N_3		1429	73							73	1378
NCO		1425			↓			↓			1383
Cl		1412		↑↓	13	↑	↑	10	↓↑		1373
Br		1406		↑↓	6	29	31	1	↓↑		1372
J		1396		↑↓	10	↓	↓	20	↓↑	↓	1352

(Tab. 2 bis 5). Letztere Bande ist allerdings in den N-Phenylderivaten teilweise von Aromatenschwingungen überlagert.

Die Verschiebung der B—N-Hauptbande erfolgt in den N-Äthyl- und N-Phenylborazinen weitgehend konform; besonders für Verbindungen mit einfachen Substituenten an den B-Atomen (H, Halogene), während bei

den Verbindungen mit Pseudohalogen- oder NH_2 -Resten an den B-Atomen, bei welchen $\Delta\nu$ zwischen den Nachbarverbindungen geringer ist, Verschiebungen in der in Tab. 6 angegebenen Reihenfolge auftreten. Derivate mit CN- oder NCS-Resten absorbieren jedoch immer bei höheren Wellenzahlen als die entsprechenden N_3 - oder NCO-Verbindungen. Auch bei Borazinen, die andere Substituenten an den N-Atomen tragen, werden die Frequenzen der B—N-Hauptbanden¹ analog verschoben. Es ist daher möglich, in Zweifelsfällen Rückschlüsse von einer Verbindungsklasse auf die andere zu ziehen und so Fehlzuordnungen zu vermeiden.

Die Zuordnungen im Bereich über 1400 cm^{-1} sind in allen Fällen eindeutig, während in der Fingerprintregion in Analogie zu den N-Methylborazinen³ mit starken Kopplungen gerechnet werden muß. Die Zuordnung charakteristischer Gruppenfrequenzen wird dadurch sehr erschwert. In den N-Äthylverbindungen können ebenso wie in N-Diäthylaminoboranen²² — γ bzw. τ CH_2 -Schwingungen im Bereich zwischen 1380 und 1000 cm^{-1} und ρ CH_2 und ρ CH_3 -Schwingungen zwischen 1150 und 780 cm^{-1} erwartet werden. C—C-Schwingungen sind um 1100 cm^{-1} , CN-Valenzschwingungen zwischen 1100 und 900 cm^{-1} zu erwarten^{10, 22} (die Literaturwerte¹⁰ dürften hier nicht zutreffen). Die Erwartungsbereiche für die B—X-Valenzschwingungen wurden bereits früher³ diskutiert. Ebenso wie im Borazin²³ sollte man eine zweite IR-aktive Ringschwingung zwischen 1400 und 1300 cm^{-1} erwarten. Bei N-Methylborazinen und N-Äthylverbindungen bestehen in der Fingerprintregion starke spektrale Ähnlichkeiten zwischen Derivaten mit Substituenten ähnlicher Elektronegativität bzw. ähnlichen π -Donoreigenschaften an den B-Atomen. So zeigen z. B. die Spektren von **2** $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{NBF})_3]$ und **10** $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{NBNH}_2)_3]$ bzw. jene von **3** $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl})_3]$, **4** $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{NBr})_3]$ und **5** $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{NB})_3]$ starke Ähnlichkeiten, wobei es jedoch an Hand des vorliegenden Materials nicht möglich ist, charakteristische B—X-Valenzschwingungen zuzuordnen. Die Zuordnungen von *Gerrard* und Mitarbeitern¹⁰ für ν B—X in **3** bzw. **4** sind beim Vergleich mit den Spektren anderer Derivate (Tab. 2 und 3) nicht haltbar. Eine sichere Zuordnung von überwiegendem Schwingungscharakter zu den meisten Banden der N-Äthylborazine im Bereich zwischen 1400 und 650 cm^{-1} scheint ohne Untersuchung von ¹⁰B markierten und C-deutierten Derivaten und Aufnahme der Ramanspektren kaum möglich. Eindeutig ist allerdings die Zuordnung der in **1** bei $888 + 901\text{ cm}^{-1}$ liegenden Bande als γ B—H-Schwingung, da diese Bande — als nichtebene Deformation — mit den anderen Schwingungen in diesem Bereich nicht koppelt.

²² H. J. Becher und H. T. Baechle, Z. physik. Chem. [Frankfurt] **48**, 359 (1966).

²³ K. Niedenzu, Duke Univ. und U.S. Army Research Off., Durham/N. C. Privatmitteilung.

In den N-Phenylborazinderivaten **12** bis **20**, bei denen im Gegensatz zu **11** (Punktgruppe D_{3h}) die Phenylgruppen aus der Ringebene verdrillt

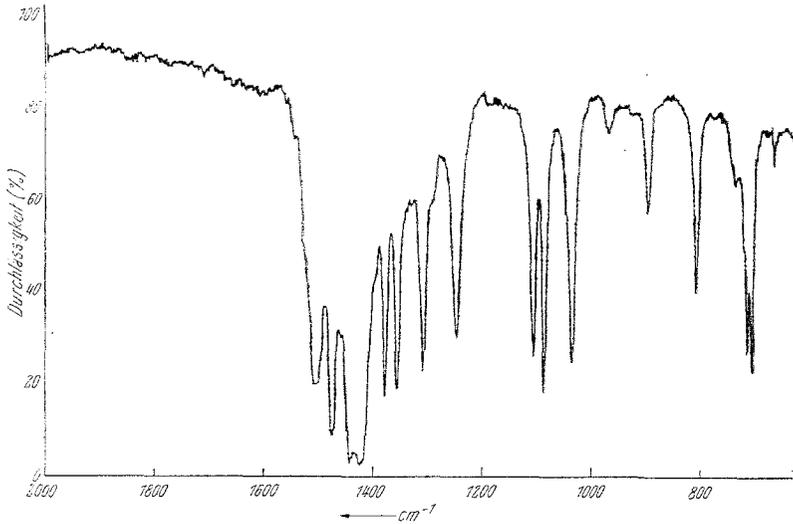


Abb. 5. 1,3,5-Triäthyl-2,4,6-triisocyanatoborazin [8] in CCl_4/CS_2

sind^{15, 24} und die daher eine verminderte Symmetrie (maximal D_3) aufweisen¹⁵, wird das Spektralbild in der Fingerprintregion vor allem durch

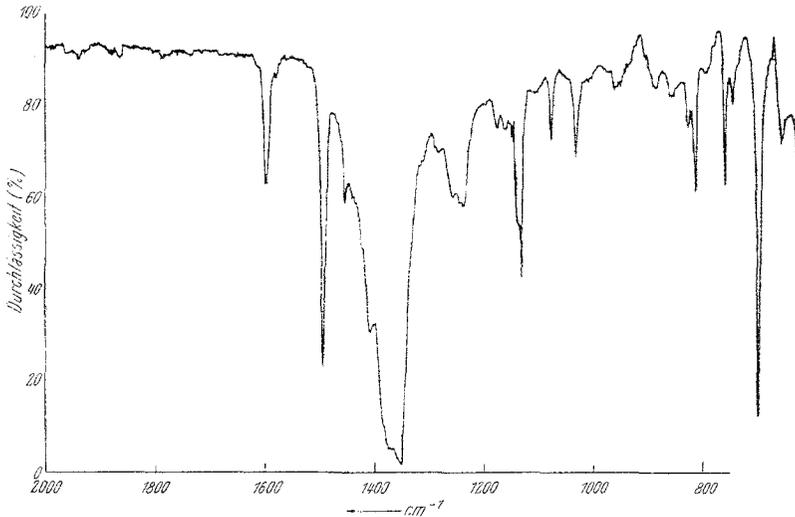


Abb. 6. 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trijodborazin [15] in CCl_4/CS_2

die Schwingungen der Phenylreste geprägt, wie schon *Becher* und *Frick*¹⁵ gezeigt haben. Manche dieser Banden sind ganz eindeutig zu identifizieren

und in Tab. 4 und 5 entsprechend gekennzeichnet. Die zweite IR-aktive B—N-Ringschwingung ist ebenso wie ν NC_{ar} zwischen 1300 und 1200 cm⁻¹ zu erwarten, was zu starken Kopplungen führen dürfte. Charakteristische ν B—X-Schwingungen können auch in den N-Phenylborazinen nicht beobachtet werden. Im Spektrum von 11¹⁵ ist die bei 882 cm⁻¹ beobachtete Bande mit Sicherheit ebenfalls γ B—H zuzuordnen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt; Schmelzpunkte in zugeschmolzenen Röhren bestimmt. Soweit die untersuchten Substanzen bereits bekannt waren, wurden sie nach Literaturangaben hergestellt (siehe Tab. 1).

1,3,5-Triäthyl-2,4,6-trijodborazin (5): 4 g 1,3,5-Triäthylborazin wurden mit 9,5 g frisch sublim. Jod in einem Dreikugelrohr mit aufgesetzter P₂O₅-Patrone umgesetzt. Die Reaktion setzte schon bei Zimmertemp. ein, bei Nachlassen der HJ-Entwicklung wurde allmählich bis auf 230° erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Bei 146°/0,005 Torr (Luftbadtemp.) destillierte 5, das sich an trockener Luft bald gelb verfärbt. Schmp. (im Vak.) 112—115°, Ausb. 60% d. Th.

C₆H₁₅B₃J₃N₃. Ber. C 13,29, H 2,79. Gef. C 13,58, H 4,19.

1,3,5-Triäthyl-2,4,6-tricyanoborazin (6): In einem 500-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Rückflußkühler wurde die Lösung von 13,4 g 1,3,5-Triäthyl-2,4,6-trichlorborazin in 300 ml Benzol mit 30 g AgCN bei 50° umgesetzt. Nach 30stdg. Rühren in der Dunkelheit wurde filtriert und das Benzol bei 11 Torr abgezogen. Der feste Rückstand des Filtrates wurde im Dreikugelrohr destilliert. Sdp._{0,005} 165° (Luftbadtemp.), Schmp. (im Vak.) 113°, Ausb. 35%.

C₉H₁₅B₃N₆. Ber. C 45,09, H 6,31, Cl 0,0. Gef. C 43,10, H 7,26, Cl < 0,1

1,3,5-Triäthyl-2,4,6-triazidoborazin (7): Bei Zimmertemp. wurden 8,1 g 1,3,5-Triäthyl-2,4,6-trichlorborazin mit 13 g fein gepulvertem NaN₃ in 150 ml CH₃CN (P₂O₅-trocken) in einer mit Argon gespülten Schliffflasche 100 Stdn. geschüttelt. Nach Zugabe von weiteren 4 g NaN₃ wurde noch weitere 30 Stdn. geschüttelt. Dann wurde über ein Druckfilter unter N₂ filtriert und das Lösungsmittel im Vakuumrotationsverdampfer abgezogen. Der gelbe flüssige Rückstand wurde im Dreikugelrohr hochvakuumdestilliert, wobei keine Zersetzungserscheinungen zu beobachten waren. Die Hochvakuumdestillation wurde hinter einer Schutzwand ausgeführt. Sdp._{0,005} 152° (Luftbadtemp.), Schmp. etwa — 15°, Ausb. 90%.

C₆H₁₅B₃N₁₂. Ber. C 25,05, H 5,26. Gef. C 25,60, H 5,53.

1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trijodborazin (15): 7,8 g 1,3,5-Triphenylborazin wurden mit 11 g frisch sublim. Jod gut vermengt und in einem mit einer P₂O₅-Patrone versehenem Dreikugelrohr langsam erwärmt. Bei etwa 160° begann HJ zu entweichen. Es wurde allmählich auf 220° erhitzt, wobei nach 3 Stdn. die Gasentwicklung aufhörte. Im Hochvak. sublimierten farblose Kristalle,

die sich an trockener Luft durch freierdendes Jod bald gelb verfärbten. Subl. Temp. $276^{\circ}/0,001$ Torr (Luftbadtemp.), Schmp. (im Vak.) 308° (Zers.), Ausb. 90%.

$C_{18}H_{15}B_3J_3N_3$. Ber. C 31,49, H 2,20, N 6,12.

Gef. C 31,70, H 4,40, N 6,67.

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

Die Autoren danken der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA), für die Unterstützung der Untersuchungen und Herrn Prof. Dr. V. Gutmann für die wohlwollende Förderung der Arbeit.