

Die Chlorierung von Methylborazinderivaten

Von

A. Meller und A. Ossko

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 2. Februar 1968)

Bei der Chlorierung von 2,4,6-Trimethylborazin konnten unter anderen Reaktionsprodukten 2,4,6-Tris(dichlormethyl)- und 2,4,6-Tris(trichlormethyl)borazin erhalten werden. Weitergehende Chlorierung führt zum 2,4,6-Trichlorborazin. Bei der Chlorierung von 2,4,4',6,6'-Pentamethyl-biborazinyl-(1,2') verläuft der Abbau der Verbindung rasch bis zum 2,4,6-Trichlorborazin. Bei der Chlorierung von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin konnte eines der Reaktionsprodukte als 1,3-Bis(dichlorcarbo)-2,4-bis(dichlor)cyclodiborazan charakterisiert werden.

Chlorination of 2,4,6-trimethylborazine leads to 2,4,6-tris(dichloromethyl)- and 2,4,6-tris(trichloromethyl)borazine and finally to 2,4,6-trichloroborazine. Several other intermediates have been identified by mass spectrometry. Chlorination of 2,4,4',6,6'-pentamethyl-biborazinyl-1,2' readily yields 2,4,6-trichloroborazine. Amongst the chlorination products of 1,3,5-trimethyl-2,4,6-trichloroborazine 1,3-bis(dichlorcarbo)-2,4-bis(dichlor)cyclodiborazane has been identified.

Im allgemeinen gelten α -Halogenalkylborane als nicht besonders beständig¹. Perfluoralkylborane wurden mit Ausnahme von CF_3BF_2 ² erst unlängst erhalten³ und zerfallen leicht unter Abspaltung von Difluorcarben. B-Trifluoräthylborazine zersetzen sich schon bei der Herstellung zu den entsprechenden B-Fluorborazinen⁴. B-Perfluorarylbor-Verbin-

¹ M. F. Lappert, in: E. L. Muetterties, Ed., „The Chemistry of Boron and its Compounds“, New York 1967, S. 461.

² T. D. Parsons und E. D. Baker, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 250 (1961).

³ T. D. Parsons, J. M. Self und L. H. Schaad, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3446 (1967).

⁴ A. Meller, M. Wechsberg und V. Gutmann, Mh. Chem. **96**, 388 (1965).

dungen⁵⁻⁷ und Perfluorvinyl-bor-Verbindungen^{8, 9} sind einigermaßen beständig. *o*-Aminobenzotrifluorid-boran zersetzt sich hingegen beim Versuch der Destillation im Hochvakuum spontan unter Wanderung von Fluor zum Bor¹⁰.

An α -Chloralkylborverbindungen ist lediglich 2,4,6-Tris-(chlormethyl)-borazin bekannt¹¹. Von α -Bromalkylborverbindungen wurden 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris(1,3-bromäthyl)borazin¹² und einige andere Verbindungen, z. B. $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{CHBrB(OR)}_2$ ^{13, 14} beschrieben.

In der einzigen bisher erschienenen Arbeit über die Chlorierung einer Alkylborverbindung — des *B*-Butylboroxins¹⁵ — wurde zwar die Vermutung ausgesprochen, daß die Bor—Kohlenstoff-Bindungen bei der Chlorierung nicht gespalten würden, doch wurden keine Reaktionsprodukte isoliert. Da nun 2,4,6-Tris-(chlormethyl)-borazin, das wir nach den Literaturangaben¹¹ hergestellt haben, sehr beständig ist, schien es wünschenswert, die Chlorierung verschiedener Alkylborazine zu untersuchen.

Es wurden daher 2,4,6-Trimethylborazin und 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin sowie 2,4,4',6,6'-Pentamethyl-biborazinyl-(1,2') unter Einwirkung von UV-Licht chloriert und die entstandenen Produkte analytisch, IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Hierbei zeigte sich bei der Chlorierung von 2,4,6-Trimethylborazin, daß es viel leichter möglich ist, Produkte zu erhalten, die analytisch und IR-spektroskopisch als reine Substanzen erscheinen, als Proben, die scharfe Schmelzpunkte zeigen. Dies wird verständlich, wenn man überlegt, daß z. B. zwischen den Verbindungen **3** und **4** analytisch, im Löslichkeitsverhalten und Siedepunkt nur geringe Unterschiede bestehen, die Schmelzpunkte dieser Verbindungen wahrscheinlich aber um mehr als 50° differieren.

Von den im Reaktionsschema angeführten Produkten wurden 2,4,6-Tris(dichlormethyl)borazin (**1**) und 2,4,6-Trichlorborazin schmelzpunktrein, 2,4,6-Tris(trichlormethyl)borazin (**4**) analysenrein erhalten. Andere Produkte konnten massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Die Auswertung der IR- und Massenspektren macht den im Reaktions-

⁵ R. D. Chambers und T. Chivers, Proc. Chem. Soc. **1963**, 208.

⁶ A. G. Massey und J. A. Park, J. Organometal. Chem. **2**, 245 (1964).

⁷ A. Meller, M. Wechsberg und V. Gutmann, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1**, 79 (1965); Mh. Chem. **97**, 619 und 1163 (1966).

⁸ S. L. Stafford und F. G. A. Stone, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6238 (1960).

⁹ A. J. Klanica, J. P. Faust und C. S. King, Inorg. Chem. **6**, 840 (1967).

¹⁰ A. Meller, unveröffentlichte Versuche.

¹¹ H. S. Turner, Chem. and Ind. [London] **1958**, 1405.

¹² D. Seyferth und M. Takamizawa, J. Org. Chem. **28**, 1142 (1963).

¹³ D. S. Matteson und R. W. H. Mah, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2599 (1963).

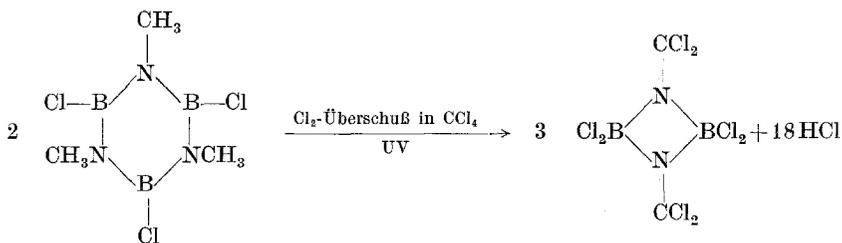
¹⁴ D. S. Matteson und J. D. Liedtke, Chem. and Ind. [London] **1963**, 1241.

¹⁵ J. C. Perrine und R. C. Keller, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1823 (1958).

schema angegebenen Reaktionsverlauf wahrscheinlich. Die erhaltenen Verbindungen sind thermisch ebenso beständig wie ihre nichtchlorierten Analogen. Die hydrolytische Beständigkeit ist — möglicherweise infolge der verminderten Löslichkeit — besser.

Bei der Chlorierung von 2,4,4',6,6'-Pentamethyldiborazinyl-(1,2') werden die B—C-Bindungen weit rascher angegriffen als im 2,4,6-Trimethylborazin. Schon nach kurzer Zeit wird hier quantitativ 2,4,6-Trichlorborazin erhalten. Dies legt die Vermutung nahe, daß vorerst die exocyclische B—N-Bindung angegriffen wird und nach deren Aufspaltung der Abbau der B—C-Verbindungen rasch vor sich geht.

Die Chlorierung von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin unter UV-Bestrahlung führt zu einer Reihe von Produkten, die sich beim Versuch der Vakuumsublimation teilweise zersetzen. Der einzigen Reinsubstanz wird auf Grund der in einer folgenden Arbeit¹⁶ diskutierten Ergebnisse der IR- und massenspektroskopischen Untersuchungen die Struktur eines 1,3-Bis(dichlorcarbo)-2,4-bis(dichlor)cyclodiborazans zugeschrieben:



IR-Spektren: Die Zuordnung der Banden bzw. Erkennung der Substanzen, die bei der Chlorierung von 2,4,6-Trimethylborazin bzw. 2,2',4,4',6-Pentamethyldiborazinyl-(1,2') entstehen, bereitet IR-spektroskopisch keine Schwierigkeiten.

Bei laufender Probenentnahme während der Chlorierung (Tetrachlorkohlenstofflösung) ist eine rasche Abnahme der Intensität der CH-Valenzschwingungsbanden um 2950 cm⁻¹ und der (B)-CH₃ symmetrischen Deformationsbande um 1300 cm⁻¹ zu beobachten. Ferner verschwindet sofort die starke Bande, die im 2,4,6-Trimethylborazin bei 892 cm⁻¹ beobachtet wird, und die einer (B)-CH₃-Pendelschwingung zuzuordnen ist¹⁷. Die B—N-Hauptbande verschiebt sich bei der Chlorierung von 2,4,6-Trimethylborazin nur wenig. In Tab. 1 sind die Spektren von 2,4,6-Trimethylborazin, 2,4,6-Tris(dichlormethyl)borazin (1) und 2,4,6-Tris(trichlormethyl)borazin (4) einander gegenübergestellt.

Als Endprodukt der Chlorierung tritt immer 2,4,6-Trichlorborazin auf.

¹⁶ A. Meller und H. Marecek, Mh. Chem. **99**, im Druck.

¹⁷ A. Meller und M. Wechsberg, Mh. Chem. **98**, 513 (1967).

Tabelle 1. Die IR-Spektren von 2,4,6-Trimethylborazin, 2,4,6-Tris(dichlormethyl)borazin (**1**) und 2,4,6-Tris(trichlormethyl)borazin (**4**) (in CCl_4/CS_2 , cm^{-1})

Zuordnung	(HNBC H_3) ₃	1	4	Zuordnung
νNH	3435 s	3425 ss	3420 s	νNH
νCH	$\left\{ \begin{array}{l} 2955 \text{ m} \\ 2915 \text{ sh} \end{array} \right.$	2930 w		νCH
νBN	$\left\{ \begin{array}{l} 1484 \text{ sh} \\ 1471 \text{ es} \\ 1459 \text{ sh} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1495 \text{ sh} \\ 1480 \text{ es} \\ 1470 \text{ es} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1510 \text{ sh} \\ 1490 \text{ sh} \\ 1480 \text{ es} \\ 1465 \text{ s} \end{array} \right.$	νBN
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$		1405 w		
νBN (2. E')		1356 m	1356 w	νBN (2. E')
$\delta_{\text{s}}(\text{B})\text{CH}_3$	1305 m		1280 m	
		1210 s	1210 w	
δNH	1082 w	1082 w	1060 w	δNH
		975 w (b)	938 m	
$\rho(\text{B})\text{CH}_3$	892 ss			
$\nu_{\text{as}}\text{CCl}_2$		830 ss		
	785 w		765 s	$\nu_{\text{as}}\text{CCl}_3$
		740 sh (s)		
γNH	722 ss	730 ss	720 ss	γNH
$\nu_{\text{s}}\text{CCl}_2(?)$		700 s		
	675 w		660 s	$\nu_{\text{s}}\text{CCl}_3(?)$

es = extrem stark, ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, (b) = breit.

Massenspektren: Von reinem 2,4,6-Tris(dichlormethyl)borazin (**1**) und einer in Petroläther (*PÄ*) löslichen Fraktion, die ein Gemisch unsymmetrischer und höherchlorierter Derivate enthielt, konnten Aufnahmen von Massenspektren ausgewertet werden¹⁸. Die Spektren wurden auf einem Atlas CH 4 bei kalter Ionenquelle bzw. bei einer Ionenquellentemperatur von 150° bzw. 200° und einer Elektronenenergie von 45 eV aufgenommen. Das Spektrum von 2,4,6-Tris(dichlormethyl)borazin (**1**) zeigt das Molekülion als Peak-Gruppe bei *MZ* 329. Die Isotopenaufspaltung der Gruppe entspricht dem Gehalt von 6 Chlor- und 3 Bor-Atomen. Das Spektrum zeigt, daß die Fragmentierung durch Abspaltung von Cl- und CHCl_2 -Resten erfolgt. Bruchstücke, die einer Ringspaltung zugeschrieben werden können, treten nicht in merklicher Intensität auf. Intensive Peak-Gruppen liegen um *MZ* 295 ($M^+ - 35$), *MZ* 260 ($M^+ - 2 \times 35$), *MZ* 224 ($M^+ - 3 \times 35$), *MZ* 211 [$295 - 84 (= \text{CHCl}_2)$],

¹⁸ Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir dem Institut für Organische Chemie der Techn. Hochschule München, Direktor Prof. Dr. F. Weygand.

MZ 191, *MZ* 176 (211—35) und *MZ* 141. Weiters treten starke Peaks bei *MZ* 83 und *MZ* 85 auf, die eindeutig der Gruppierung CHCl_2 zukommen. Bei *MZ* 117 bzw. *MZ* 119, wo CCl_3 gefunden werden könnte treten keine Spitzen auf. Bei der Aufnahme des Massenspektrums der in *P* \ddot{A} löslichen Gemischfraktion zeigte sich ein Fraktionierungseffekt der Ionenquelle, wodurch es möglich war, weitgehend klare Spektren der Hauptanteile des Gemisches zu erhalten.

Die beiden Hauptanteile sind 2-Trichlormethyl-4,6-bis(dichlormethyl)-borazin (2) mit dem chemischen Molgewicht 364 und eine Substanz mit M^+ 542, was einer Anlagerung von 3 Cl_2 an 2,4,6-Tris(dichlormethyl)-borazin entspricht⁵. Die Peak-Gruppen sind infolge der doppelten Isotopenaufspaltung ziemlich komplex. Im Massenspektrum von 2,4,6-Trichlormethyl-bis(dichlormethyl)borazin (2) treten Peak-Gruppen zentriert um folgende Massenzahlen auf:

MZ 364

329 (364 — 35)

294 (329 — 2×35)

280 [363 — 83 (= CHCl_2)]

Die letztere Peak-Gruppe tritt im Spektrum von 2,4,6-Tris(dichlormethyl)borazin (1) nicht auf.

Neben anderen Spitzen, die durch Zerfall des Fragmentes der Massenzahl *MZ* 329 entstehen und schon früher diskutiert wurden, sind insbesondere noch folgende Peak-Gruppen von Interesse: *MZ* 245 [363 — 118 (= CCl_3)] sowie *MZ* 117 + 119 (= CCl_3). Die zweite gefundene Substanz zeigt die Peak-Gruppe des Moleküliions bei *MZ* 542 [542 = 329 + 3 Cl_2 (= 213)].

Der Zerfall erfolgt hier primär unter Abspaltung von Chlor, wie Spitzen um *MZ* 506, *MZ* 472 und *MZ* 438 zeigen. Durch Abspaltung von CHCl_2 aus dem Moleküliion entsteht eine Peak-Gruppe bei *MZ* 458 und durch folgende Abspaltung von Chlor Peak-Gruppen um *MZ* 425 und *MZ* 389. Letztlich tritt auch hier wieder bei *MZ* 329 eine starke Peak-Gruppe auf, wodurch in der Folge die schon besprochenen Bruchstücke beobachtet werden. Die Fragmentierung bei der Aufnahme der Massenspektren führt zu dem Schluß, daß die CHCl_2 -Gruppe am Bor zu sehr stabilen Verbindungen führt.

Experimenteller Teil

2,4,4',6,6'-Pentamethylbiborazinyl-(1,2') und *2,4,6*-Trimethylborazin wurden auf einem früher beschriebenen Weg¹⁹ hergestellt.

¹⁹ A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **96**, 1209 (1965).

2,4,6-Trimethylborazin

wurde auch wie folgt erhalten: zu einer gekühlten Lösung von 24 g CH_3BBr_2 in 200 ml Benzol wurden unter kräftigem Rühren 30 g Triäthylamin in 100 ml Benzol zugetropft. Das gebildete Amino-boran wurde mit dem 10fachen Überschuß von über Na getrockn. NH_3 umaminiert. Nach 2 Stdn. Kochen am Rückfluß wurde filtriert und der Rückstand mit wenig Benzol gewaschen. Das Lösungsmittel wurde über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand im Dreikugelrohr bei Normaldruck destilliert. Sdp. 129° , Schmp. $31,5^\circ$, Ausb. 20%.

Versuche, 2,4,6-Trimethylborazin durch Methylierung von 2,4,6-Trichlorborazin mit Zinntetramethyl herzustellen, blieben erfolglos.

Chlorierung von 2,4,6-Trimethylborazin

9 g 2,4,6-Trimethylborazin wurden mit 350 ml CCl_4 gelöst und unter UV-Bestrahlung mit einer 70 W UV-Tauchlampe 3 Stdn. ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Durch die Wärmeentwicklung der Lampe siedet die Mischung (Rückfluß). Nach beendeter Reaktion wird das gelöste Chlor durch Durchleiten von N_2 entfernt. Aus der filtrierten Lösung wurde CCl_4 im Vak. abdestilliert. Der entstandene Brei wurde mit 10 ml CCl_4 aufgeschlämmt, filtriert und der Rückstand mit CCl_4 gewaschen. Anteile von 2,4,6-Trichlorborazin wurden durch Sublimation bei $60^\circ/0,01$ Torr entfernt. 2,4,6-Tris-(dichlormethyl)borazin sublimierte dann bei $90^\circ/0,001$ Torr; Schmp. 177° . Die Substanz wurde durch Aufnahme des Massenspektrums und IR-Spektrums charakterisiert.

Wird die Chlorierung desselben Ansatzes 8 Stdn. lang durchgeführt, so läßt sich aus der eingeeengten Lösung im Dreikugelrohr bei 0,001 Torr ein Gemisch destillieren, aus dem durch Behandeln mit *PÄ* das darin schwer lösliche 2,4,6-Tris(dichlormethyl)borazin abgetrennt werden kann. Der zähflüssige *PÄ*-lösliche Rückstand besteht — wie das Massenspektrum zeigt — aus 2-Trichlormethyl-4,6-bis(dichlormethyl)borazin und einer Anlagerungsverbindung von 3 Molen Chlor an 2,4,6-Tris(dichlormethyl)borazin.

Wird die Chlorierung so lange durchgeführt, daß die Menge des entstandenen 2,4,6-Trichlorborazins etwa 80% d. Th. beträgt, so kann bei der Sublimation bei 92° Luftbadtemp. und 0,001 Torr 2,4,6-Tris(trichlormethyl)borazin isoliert werden.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_9$. Ber. C 8,33, H 0,70, N 9,71, Cl 73,76.

Gef. C 9,57, H 1,06, N 9,30, Cl 72,78.

Die Verbindung schmilzt unscharf bei über 120° .

Die Chlorierung von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin

In die Lösung von 5 g 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin in 100 ml CCl_4 wurde 72 Stdn. lang Chlor eingeleitet. Nach einigen Stunden scheidet sich aus der ursprünglich klaren Lösung ein farbloser Feststoff aus, der nach Beendigung der Reaktion abfiltriert wurde. Diese Substanz läßt sich im Vak. sublimieren und schmilzt bei 152° . Sie ist in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich und reagiert heftig mit Dimethoxyäthan. Eine Identifizierung dieser Substanz ist uns bisher noch nicht gelungen. Führt man die Reaktion in Gegenwart katalytischer Mengen von Azoisobuttersäurenitril durch, so erhält man eine in CCl_4 unlösliche Substanz, die sich beim Versuch der Vakuumsublimation zersetzt.

Wird die Lösung von 6 g 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin 6 Stdn. lang unter UV-Bestrahlung am Rückfluß chloriert, kann man aus dem durch Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand unter Zersetzungserscheinungen bei 0,01 Torr und 120° eine Substanz absublimieren. Diese Substanz erwies sich mit dem auf anderem Weg¹⁶ erhaltenen 1,3-Bis-(dichlorcarbo)2,4-bis(dichlor)cyclodiborazan identisch.

Der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA), danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen, Herrn Dr. *H. Egger* (Org.-Chem. Institut der Universität Wien) für wertvolle Diskussionen und Herrn Prof. Dr. *V. Gutmann* für die stets wohlwollende Förderung.