

Über die Synthese einiger unsymmetrischer Borazinderivate

Von

A. Meller und H. Marecek

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 17. April 1968)

Es wurden unsymmetrische Äthynylborazinderivate hergestellt, und mit BBr_3 zu den entsprechenden unsymmetrischen Bromborazinen umgesetzt. Pentamethylbromborazin wurde auch durch Spaltung von B,B'-Bis(pentamethyl)borazin mit Brom erhalten.

Tetra- and pentamethylethynylborazines react with BBr_3 to give tetramethyldibromo- and pentamethylbromoborazine, respectively. Pentamethyl bromoborazine was also obtained by cleavage of the B—B bond in bis(pentamethylborazyl-6) with bromine.

Während symmetrische — mit drei Alkynylgruppen — substituierte Borazine bekannt sind¹, wurden Mono- und Dialkynylborazine bisher noch nicht beschrieben. Im Zuge von Untersuchungen über unsymmetrische Borazinderivate wurden einige dieser Verbindungen hergestellt, nämlich:

- 1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-phenyläthynylborazin (1),
- 1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-bis(phenyläthynyl)borazin (2),
- 1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-methyläthynyl-borazin (3) und
- 1,2,3,5-Tetramethyl-2,4-bis(methyläthynyl)-borazin (4).

Die Verbindungen wurden durch Umsetzung von Tetramethyldichlor- bzw. Pentamethylmonochlor-borazin² mit Phenyl- bzw. Methylacetylenmagnesiumbromid erhalten. Während die Methylacetylderivate unzersetzt im Hochvakuum destillierten, ist eine Destillation bzw. Sub-

¹ H. Watanabe, T. Totani und T. Yoshizaki, Inorg. Chem. **4**, 657 (1965).

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

limation der Phenylacetylenverbindungen nicht möglich, da diese beim Erhitzen nichtflüchtige Polymerisate bzw. Polykondensate bilden.

Bei Umsetzung der Verbindungen **1** bis **4** mit Bor(III)bromid entstanden unter Spaltung der B-Alkynyl-bindungen die entsprechenden unsymmetrischen Bromborazine:

1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-bromborazin **5** und

1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-dibromborazin **6**.

Verbindung **5** wurde auch durch Spaltung der B—B-Bindung in Bis(1,2,3,4,5-pentamethylborazyl-6) (**7**) mit Brom erhalten. Verbindung **7** wurde aus Pentamethyl-chlorborazin und einer Kaliumsusension in Benzol dargestellt, entsprechend einer Synthese für ähnliche Verbindungen³. Da völlig reine Penta- bzw. Tetramethylhalogenborazine durch Umlösen bzw. Hochvakuumsublimation nur schwer erhalten werden und eine gaschromatographische Trennung wegen der Labilität der B-Methylgruppen^{4,5} nicht in Frage kommt, ist dies ein Weg, um einheitliche Pentamethylbromborazine zu erhalten. Verbindung **7** kann leicht von den nichtflüchtigen Kondensaten getrennt werden, die sich bei der Alkalimetall-Kondensation aus den multifunktionellen Halogenborazinen bilden, und unterscheidet sich im Siedepunkt bei 0,001 Torr um etwa 50° vom Sublimationspunkt von Hexamethylborazin, so daß eine saubere Trennung erzielt wird.

IR-Spektren: Die Phenylacetylderivate **1** und **2** zeigen die C≡C-Valenzschwingung bei 2180 cm⁻¹, die Methylacetylenverbindungen **3** und **4** bei 2210 cm⁻¹. Auch die Lage der übrigen Banden: δ CH₃ bei 1450 cm⁻¹, der BN-Hauptbande um 1400 cm⁻¹, ρ CH₃ um 1100 cm⁻¹ und der Deformationsbanden um 700 cm⁻¹ entspricht den für die symmetrischen Derivate angegebenen Daten¹. Zusätzlich treten die für die B—CH₃-Gruppen charakteristischen Banden δ_s(B)—CH₃ um 1330 cm⁻¹ und ρ (B)—CH₃ um 880 cm⁻¹ auf.

In den Bromborazinen **5** und **6** zeigt sich eine starke Aufspaltung der BN-Hauptbande, wobei im Pentamethyl-monobromborazin **5** der höherfrequente Teil bei 1410 cm⁻¹ intensiver und der niederfrequente bei 1375 cm⁻¹ etwas schwächer ist, während im Tetramethyl-dibromborazin **6** der niederfrequente Teil bei 1370 cm⁻¹ über den hochfrequenten bei 1410 cm⁻¹ dominiert. Die Lage der beiden Bandenteile entspricht etwa der Lage der BN-Hauptbande in Hexamethylborazin^{6,7} bzw. 1,3,5-Tri-

³ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **95**, 314 (1964).

⁴ H. C. Newsom, W. G. Woods und A. L. McCloskey, Inorg. Chem. **2**, 36 (1963).

⁵ A. Meller, M. Wojnowska und H. Marecek, unveröffentlichte Ergebnisse.

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

⁷ A. Meller und M. Wechsberg, Mh. Chem. **98**, 513 (1967).

methyl-2,4,6-tribromborazin⁷, wobei jedoch eine Abstoßung der beiden Bandenteile durch eine stärkere Separation der Intensitätsmaxima deutlich wird. Die Deformationsbanden liegen in den Bromborazinen um 650 cm^{-1} . Das Spektrum von Bis(pentamethylborazyl-6) (7) ähnelt stark jenem von Hexamethylborazin, wobei jedoch das Intensitätsmaximum der BN-Hauptbande von 1402 auf 1380 cm^{-1} verschoben ist.

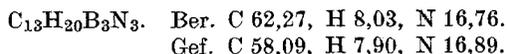
Experimenteller Teil

1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-chlorborazin (A) und 1,2,3,4-Tetramethyl-4,6-dichlorborazin (B)

wurden nach den Angaben von *Toeniskoetter* und *Hall*¹ hergestellt. Die Schmelzpunkte entsprachen den Literaturangaben¹. Die Verbindungen sublimieren im Hochvakuum bei $40^\circ/0,001\text{ Torr}$ (A) bzw. $45^\circ/0,001\text{ Torr}$ (B) (Luftbadtemp.).

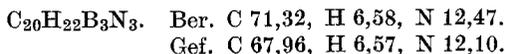
1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-phenyläthynylborazin (1)

Die aus $18,4\text{ g}$ Äthylbromid und 4 g Mg hergestellte äther. Lösung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ wurde mit $15,3\text{ g}$ Phenylacetylen umgesetzt, zum gebildeten $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CMgBr}$ 26 g Pentamethylchlorborazin langsam unter Rühren zuge tropft und entsprechend den Angaben für Tris(alkinyl)borazine¹ aufgearbeitet. Das in etwa 80% Ausbeute erhaltene Produkt zersetzt sich beim Erhitzen auf über 80° unter Polymerisation und bei höheren Temperaturen offensichtlich auch Kondensation.



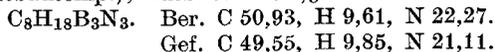
1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-bis(phenyläthynyl)borazin (2)

Das aus $15,3\text{ g}$ Äthylbromid und $3,4\text{ g}$ Mg bereitete $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ wurde mit 11 g Phenylacetylen umgesetzt, mit 10 g Tetramethyldichlorborazin zur Reaktion gebracht und wie bei **1** verfahren. Ausb. 70% . Das Produkt polymerisiert sich beim Erhitzen über 70° .



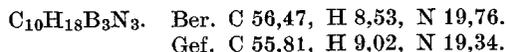
1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-methyläthynylborazin (3)

wurde analog zu **1** aus $21,6\text{ g}$ Methylacetylenmagnesiumbromid und $27,6\text{ g}$ Pentamethylchlorborazin dargestellt; farblose Flüssigkeit, Sdp._{0,001} $45\text{--}47^\circ$ (unzersetzt, Luftbadtemp.); Ausb. etwa 85% .



1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-bis(methyläthynyl)borazin (4)

Die Darstellung erfolgte analog zu **3** aus $14,6\text{ g}$ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CMgBr}$ und $10,2\text{ g}$ Tetramethyldichlorborazin. Sdp._{0,005} 50° (Luftbadtemp.).



Reaktion von Bor(III)bromid mit 1 und 3

Äquimolekulare Mengen der Alkynylborazine **1** bzw. **3** und BBr_3 wurden ohne Lösungsmittel vermischt und nach Zugabe der 20fachen Menge Benzol 1 Stde. bei Zimmertemp. gerührt. Nachdem das Benzol abdestilliert war, wurde der Rückstand sublimiert. Er erwies sich als *1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-bromborazin* (**5**, farblose Kristalle), subl. 45° (Luftbadtemp.)/0,001; Schmp. $116\text{--}118^\circ$, Ausb. über 70%.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_3\text{BrN}_3$. Ber. C 26,17, H 6,59, Br 34,83, N 18,31.
Gef. C 26,54, H 6,83, Br 36,83, N 16,94.

Reaktion von Bor(III)bromid mit 2 und 4

Je 0,2 Mol **2** bzw. **4** wurden mit je 0,4 Mol BBr_3 wie oben beschrieben umgesetzt. Als Reaktionsprodukt ergab sich *1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-dibromborazin* (**6**, farblose Kristalle), Sublp.-0,005 70° (Luftbadtemp.), Schmp. 130 bis 132° , Ausb. über 60%.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_3\text{Br}_2\text{N}_3$. Ber. C 16,32, H 4,01, Br 54,28, N 15,27.
Gef. C 15,74, H 4,56, Br 53,88, N 14,97.

Bis(pentamethylborazyloxy-6) (7)

Zu einer Suspension von 9,3 g K in 600 ml Benzol wurde die Lösung von 31 g Pentamethylchlorborazin in 150 ml Benzol unter heftigem Rühren zuge-
tropft. Anschließend wurde unter Rühren 24 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die K-Suspension intensiv blau färbte. Nach dem Erkalten wurde unter N_2 filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand zweimal bei $130^\circ/0,001$ Torr sublimiert. Ausb. etwa 60%; Schmp. $165\text{--}166^\circ$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{30}\text{B}_6\text{N}_6$. Ber. C 40,15, H 10,01, N 28,09.
Gef. C 41,42, H 9,81, N 27,86.

Reaktion von 7 mit Brom

5 g **7** wurden in 100 ml CCl_4 mit 2,7 g Brom umgesetzt und das Reaktionsgemisch anschließend 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vak. sublimiert. Ausb. etwa 75%, Schmp. $116\text{--}118^\circ$. Das Produkt war mit der vorherbeschriebenen Verbindung **5** ident.

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Die IR-Spektren wurden in Lösung von CCl_4 registriert.

Für die Förderung der Arbeit durch die Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA), wird herzlich gedankt.