

Über unsymmetrische B-Fluorborazine

Von

A. Meller, Maria Wojnowska und H. Marecek

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 10. September 1968)

Unsymmetrische B-Butyl-B-fluorborazine wurden durch Umhalogenierung entsprechender Chlorborazine mit NaF dargestellt, während B-Methyl-B-fluorborazine so nicht rein erhalten wurden. Pentamethylmonofluorborazin wurde durch Methylierung von N-Trimethyl-B-trifluorborazin mit $2 \text{ CH}_3\text{Li}$ erhalten.

On Unsymmetrical B-Fluoro-borazines

Unsymmetrical B-butyl-B-fluorborazines were obtained from the corresponding B-butyl-B-chloroborazines with NaF; however, B-methyl-B-fluorborazines could not be obtained in this way in a pure state. Pentamethylmonofluorborazine was prepared from N-trimethyl-B-trifluorborazine and 2 moles methyl-lithium.

Während symmetrische 2,4,6-Trifluorborazine mehrfach beschrieben wurden¹⁻⁹, sind bisher nur zwei unsymmetrische B-Fluorborazine bekannt — nämlich 2,4-Difluor-6-chlorborazin und 2-Fluor-4,6-dichlorborazin. Diese beiden Verbindungen wurden von Niedenzu und Mitarb.⁵ durch Umsetzung von 2,4,6-Trichlorborazin mit Antimon(III)fluorid erhalten

¹ E. Wiberg und G. Horeld, Z. Naturforsch. **6b**, 338 (1951).

² S. Suisshi und S. Witz, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2447 (1957).

³ K. Niedenzu, Inorg. Chem. **1**, 943 (1962).

⁴ K. Niedenzu, H. Beyer und H. Jenne, Chem. Ber. **96**, 2649 (1963).

⁵ H. Beyer, J. B. Hynes, H. Jenne und K. Niedenzu, Adv. in Chem. Ser. **42**, 266 (1964).

⁶ K. A. Muszkat, L. Hill und B. Kirson, Israel J. Chem. **1**, 29 (1963).

⁷ A. W. Laubengayer, K. Watterson, D. R. Bidinosti und R. F. Porter, Inorg. Chem. **2**, 519 (1963).

⁸ A. Meller, M. Wechsberg und V. Gutmann, Mh. Chem. **96**, 388 (1965).

⁹ A. Meller und M. Wechsberg, Mh. Chem. **98**, 513, 690 (1967).

und disproportionieren sich beim Erwärmen leicht in 2,4,6-Trifluor- und 2,4,6-Trichlor-borazin. Außerdem wurden noch 2-Fluorborazin und 2,4-Difluorborazin, die sich bei der Umsetzung von Tetrafluorhydrazin mit Diboran bilden, spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht isoliert¹⁰. Von unsymmetrischen B-Alkyl-B-fluorborazinen sollte man höhere Beständigkeit erwarten, da eine Disproportionierung unter Bildung von B-Trifluorborazin und B-Trialkylborazin nicht so leicht erfolgen kann wie eine intermolekulare Umhalogenierung. Noch besser sollte die thermische Beständigkeit entsprechender N-Trialkylborazine sein, da hier auch die Möglichkeit zur intermolekularen Kondensation unter Halogenwasserstoffabspaltung fehlt. Zur Darstellung derartiger Verbindungen haben wir versucht, die Methode der Umhalogenierung von B-Chlorborazinen mit TiF_4 ³⁻⁵ bzw. NaF ⁶ auf unsymmetrische Borazine der Formeln $\text{R}_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{R}')\text{Cl}_2$ und $\text{R}_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{R}')_2\text{Cl}$ anzuwenden. Es wurden so aus 1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-dichlorborazin bzw. 1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-chlorborazin durch Umsetzung mit NaF in Acetonitril 1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-difluorborazin (**1**) und 1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-fluorborazin (**2**) erhalten. Ebenso konnte aus 2,4-Dibutyl-6-chlorborazin das 2,4-Dibutyl-6-fluorborazin (**3**) dargestellt werden. Diese Verbindungen sind farblose, im Hochvakuum unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, die an der Luft allmählich hydrolysieren. **3** zeigt weit weniger Tendenz zur intermolekularen Kondensation als das entsprechende Chlorborazinderivat¹¹. Mit TiF_4 bilden sich ebenfalls die Verbindungen **1** und **2**, doch ist die Reinigung schwieriger und die Ausbeute geringer.

Beim Versuch, 1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-dichlorborazin bzw. 1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-chlorborazin analog durch Umhalogenierung in die entsprechenden Fluorderivate überzuführen, trat bei der Umsetzung bzw. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches weitgehend Zersetzung unter Kondensation ein und die Fluorderivate konnten nicht in reiner Form isoliert werden. Dies ist offenbar auf die leichtere Austauschbarkeit der B-Methylgruppen im Vergleich zu den B-Butylgruppen bedingt, die schon bei anderen Reaktionen beobachtet wurde^{12, 13}.

1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-fluorborazin (**4**) konnte jedoch durch Reaktion von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trifluorborazin mit Methylolithium erhalten werden. Auch **4** destilliert unzersetzt im Vakuum als farblose Flüssigkeit.

Die IR-Spektren der Alkyl-fluorborazine zeigen die typische Verschiebung der (verkoppelten) BN-Hauptbande¹⁴ im Zusammenhang mit

¹⁰ R. K. Pearson und J. W. Frazer, J. Inorg. Nucl. Chem. **21**, 188 (1961).

¹¹ A. Meller, Mh. Chem. **94**, 183 (1963).

¹² H. C. Newsom, W. G. Woods und A. L. McCloskey, Inorg. Chem. **2**, 36 (1963).

¹³ A. Meller, Mh. Chem. **99**, 1670 (1968).

¹⁴ A. Meller, Organometal. Chem. Rev. **2**, 37 ff. (1967).

der B-Substitution, wobei sich mit zunehmender Zahl der Fluoratome das Maximum der BN-Hauptbande zu höheren Frequenzen verlagert. Zugleich treten in den B-Fluorderivaten Halogen—B—N-Deformationsbanden⁵ über 700 cm⁻¹ auf, die mit zunehmendem Fluorgehalt an Intensität zunehmen. Beide Effekte lassen sich in der Reihe 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tributylborazin—1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trifluorborazin gut beobachten (Tab. 1).

Tabelle 1. Die BN-Hauptbande und F—B—N-Deformationsbande in N-Trimethylborazinderivaten (cm⁻¹)

Verbindung	BN-Hauptbande	F—B—N-Deformation
(CH ₃) ₃ N ₃ B ₃ (C ₄ H ₉) ₃	1401 es	
(CH ₃) ₃ N ₃ B ₃ (C ₄ H ₉) ₂ F	1415 es	722 sh, 710 m
(CH ₃) ₃ N ₃ B ₃ (C ₄ H ₉)F ₂	1425 es	722 sh, 714 s
(CH ₃) ₃ N ₃ B ₃ F ₃	1437 es	720 sh, 709 ss

Bandenintensitäten: es = extrem stark, ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, sh = Schulter.

Stärkere Banden der unsymmetrischen Alkylfluorborazine sind im experimentellen Teil angegeben.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter dem Ausschluß von Feuchtigkeit in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt:

- 1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-dichlorborazin und
- 1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-chlorborazin¹⁵
- 2,4-Dibutyl-6-chlorborazin¹¹
- 1,2,3,5-Tetramethyl-4,6-dichlorborazin und
- 1,2,3,4,5-Pentamethyl-6-chlorborazin¹⁶
- 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin¹⁷.

1,3,5-Trimethyl-2-butyl-4,6-difluorborazin (1)

12,3 g (0,05 Mol) (CH₃)₃N₃B₃(C₄H₉)Cl₂ wurden in einem Gemisch von 50 ml Benzol und 50 ml Acetonitril mit 14 g (0,33 Mol) NaF 15 Stdn. unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren von NaCl und überschüss. NaF wurden die Lösungsmittel abdestilliert und die verbleibende Flüssigkeit zweimal im 3-Kugelrohr destilliert.

¹⁵ G. E. Ryschkewitsch, J. J. Harris und H. H. Sisler, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4515 (1958).

¹⁶ R. H. Toeniskoetter und F. R. Hall, Inorg. Chem. **2**, 29 (1963).

¹⁷ L. F. Hohnstedt und D. T. Haworth, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 89 (1960).

1: farblose Flüssigkeit, Sdp._{0,001} 50—60° (Luftbadtemp.), Ausb. etwa 50%.

$C_7H_{18}B_3F_2N_3$. Ber. C 39,16, H 8,45, N 19,57.
Gef. C 38,48, H 8,26, N 19,41.

IR: 2955 m, 2925 m, 2850 w, 1500 sh, 1480 ss(b), 1455 s, 1425 es, 1155 m, 1112 m, 722 sh, 714 s.

1,3,5-Trimethyl-2,4-dibutyl-6-fluorborazin (2)

4 g (0,015 Mol) $(CH_3)_3N_3B_3(C_4H_9)_2Cl$ wurden in einem Gemisch von 30 ml Benzol und 30 ml Acetonitril mit 6 g (0,14 Mol) NaF wie oben beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet.

2: farblose Flüssigkeit, Sdp._{0,001} 75—80°, Ausb. etwa 60%.

$C_{11}H_{27}B_3FN_3$. Ber. C 52,26, H 10,77, N 16,62.
Gef. C 52,68, H 10,58, N 17,33.

IR: 2955 m, 2925 m, 2850 w, 1500 sh, 1482 s, 1470 ss, 1415 es, 1190 m, 1110 s, 1055 m, 722 sh, 710 m.

2,4-Dibutyl-6-fluorborazin (3)

34 g (0,15 Mol) $H_3N_3B_3(C_4H_9)_2Cl$, gelöst in 100 ml Acetonitril, wurden mit 63 g (1,5 Mol) NaF wie vorbeschrieben umgesetzt und aufgearbeitet.

3: farblose Flüssigkeit, Sdp._{0,001} 90—95° (Luftbadtemp.), Ausb. etwa 45%.

$C_8H_{21}B_3FN_3$. Ber. C 45,59, H 10,04, N 19,94.
Gef. C 49,20, H 10,96, N 18,98.

IR: 3440 m, 2955 s, 2920 s, 2860 m, 1510 sh, 1495 s, 1480 s, 1470 es, 1390 m(b), 1185 m, 1110 m, 722 sh, 697 s(b).

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

22,6 g (0,1 Mol) $(CH_3)_3N_3B_3Cl_3$ wurden unter Erwärmen in 100 ml Benzol gelöst und nach Zusatz von 50 ml Acetonitril und 38 g (0,9 Mol) NaF 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. NaCl und NaF wurden abfiltriert, die Lösungsmittel abdestilliert und $(CH_3)_3N_3B_3F_3$ im Vak. getrocknet. Das Produkt wurde in 100 ml Benzol gelöst und 0,2 Mol einer äther. Lösung von CH_3Li unter Rühren zugetropft. Hierauf wurde noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, LiF abfiltriert und die nach Abdampfen der Lösungsmittel verbleibende Flüssigkeit zweimal im 3-Kugelrohr destilliert.

4: farblose Flüssigkeit, Sdp._{0,01} 80° (Luftbadtemp.), Ausb. etwa 25%.

$C_5H_{15}B_3FN_3$. Ber. C 35,61, H 8,96, N 24,92.
Gef. C 37,58, H 8,53, N 22,72.

IR: 2955 m, 2920 m, 2830 w, 1490 sh, 1465 s, 1452 ss, 1425 sh, 1409 es, 1330 m, 1280 m, 1110 m, 1030 m, 885 m, 720 m.

Der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA), und Herrn Prof. V. Gutmann wird für die Förderung der Arbeit gedankt.