

Fluoralkyl- und Fluorarylborazinderivate, 4. Mitt.:¹

γ -Fluororganoborazinderivate und einige
 β -Fluororganoborazine

Von

A. Meller, M. Wechsberg und V. Gutmann

Aus dem Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Technischen
Hochschule Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 7. Mai 1966)

Neue Pentafluorbenzylborazine wurden durch Reaktion (a) von C_6F_5CN mit B_2H_6 , (b) von $C_6F_5CH_2NH_3Cl$ mit BCl_3 und (c) von B-Halogenborazinen mit $C_6F_5CH_2MgBr$ dargestellt. Außerdem wurden neue N- β -Trifluororganoborazinderivate erhalten. Einige dieser Verbindungen sind weitgehend hydrolysefest. Ihre IR-Spektren werden diskutiert.

New pentafluorobenzylborazines have been prepared by reacting (a) C_6F_5CN with B_2H_6 , (b) $C_6F_5CH_2NH_3Cl$ with BCl_3 and (c) B-halogenoborazine derivatives with $C_6F_5CH_2MgBr$. New N- β -trifluoroorganoborazines are described. Some of these compounds show good hydrolytic stability. The IR-spectra are discussed.

Nachdem eine Reihe von β -fluorierten Organoborazinderivaten beschrieben wurde^{2, 3}, war es von Interesse, γ -fluorierte Produkte zu studieren. Das einzige beschriebene γ -fluorierte Organoborazinderivat ist das 1,3,5-Triphenyl-2- γ -trifluorpropylborazin, welches durch Umsetzung von 1,3,5-Triphenylborazin mit äquimolarer Menge γ -Trifluor-

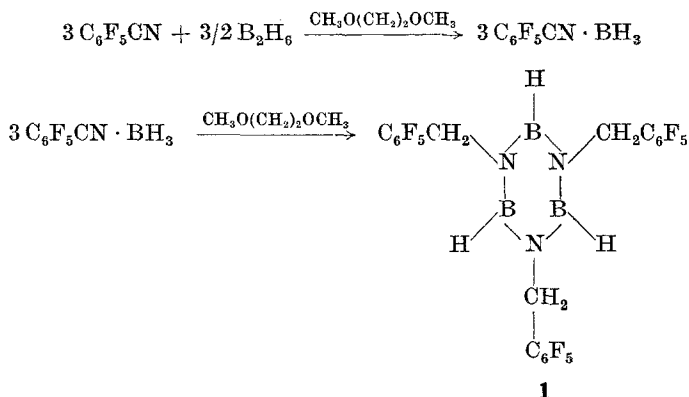
¹ 3. Mitt.: A. Meller, M. Wechsberg und V. Gutmann, Mh. Chem. **97**, 619 (1966).

² 1. Mitt.: A. Meller, M. Wechsberg und V. Gutmann, Mh. Chem. **96**, 388 (1965).

³ 2. Mitt.: A. Meller, V. Gutmann und M. Wechsberg, Inorg. Nucl. Chem. Letters **1**, 79 (1965).

propylmagnesiumchlorid erhalten wird⁴. Benzylanaloge γ -Fluororgano-borazine sind überhaupt noch nicht dargestellt worden.

Durch Umsetzung von Pentafluorbenzonitril mit Diboran wurde nun 1,3,5-Tris-(pentafluorbenzyl)borazin (**1**) nach der schon bei anderen Nitrilen beschriebenen Methode^{5, 6} dargestellt:



Die Wahl des Lösungsmittels ist wesentlich, da zur Bildung des Adduktes $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN} \cdot \text{BH}_3$ eine Aufspaltung des Diborans nötig ist, die in Äther kaum stattfindet⁵. Die Umlagerung des Adduktes $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN} \cdot \text{BH}_3$ unter Wasserstoffübertragung zum C erfolgt nur bei längerem Erhitzen in Lösung, während beim Erhitzen des Adduktes ohne Lösungsmittel ein Zerfall in die Ausgangskomponenten erfolgt. **1** bildet farblose Kristalle, Schmp. 116—118°, die ν -BN-Ringschwingung liegt bei 1442 cm^{-1} .

Als analoge fluorfreie Verbindung wurde aus dem schon von Muszkat und Mitarbeitern⁷ beschriebenen 1,3,5-Tribenzyl-2,4,6-trichlorborazin durch Reduktion mit LiAlH_4 1,3,5-Tribenzylborazin (**2**) dargestellt: farblose Kristalle, Schmp. 55°, ν -BN 1439 cm^{-1} .

1 reagiert mit 3 Äquivalenten $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{MgBr}$ zum Hexakis-(pentafluorbenzyl)-borazin (**3**), farblosen Kristallen, Schmp. 206—210°, ν -BN 1425 cm^{-1} . **3** ist ziemlich hydrolysebeständig und wird erst in homogener Lösung in Aceton von Alkalien hydrolysiert.

Pentafluorbenzamid⁸ wurde mit LiAlH_4 zum $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ reduziert. Pentafluorbenzylaminhydrochlorid reagiert in Toluol mit Bor(III)-

⁴ V. F. Gridina, A. L. Klebanskiy und V. A. Bartashev, J. Obsch. Khim. **34** (5), 1401 (1964); Chem. Abstr. **61**, 5677 c.

⁵ A. J. Leffler, Inorg. Chem. **3** (1), 145 (1964).

⁶ H. J. Emeleus und K. Wade, J. Chem. Soc. **1960**, 2614.

⁷ K. A. Muszkat, L. Hill und B. Kirson, Israel J. Chem. **1**, 27 (1963).

⁸ A. K. Barbour, M. W. Buxton, P. L. Coe, R. Stephens und J. C. Tailor, J. Chem. Soc. **1961**, 808.

chlorid analog der von *Brown* und *Laubengayer*⁹ beschriebenen Synthese zum 1,3,5-Tris-(pentafluorbenzyl)-2,4,6-trichlorborazin (4) (farbl. Kri-

Tabelle 1. IR-Spektren von N-Pentafluorbenzylborazinen
(1, 4, 5 in CCl₄/CS₂, 3 in KBr)

1	4	5	3
2960 w	2960 w	2960 w	2960 w
2925 w	2925 w	2925 w	2925 m
2840 sh	2840 sh	2850 vw	2840 sh
2580 sh			
2535 m			
2450 vw			
	1630 sh		1650 m
1655 m	1620 m	1620 m	1630 m
	1525 s	1525 s	1520 s
	1500 sh		
1504 es	1490 s		1500 es
1470 s	1460 m	1480 sh	1490 sh (s)
			1470 sh
		1430 sh	1440 sh
1442 es	1417 es	1465 es	1425 es
1425 sh (w)		1390 vw	
		1367 sh	
1363 m	1362 ss	1351 s	1358 m
1322 w			1328 w
1308 w	1302 w		
	1275 vw	1260 w	1250 w
	1242 vw	1242 vw	
1200 vw	1195 m	1200 w	1190 w
		1175 vw	1170 w
	1127 sh	1127 sh	
1129 ss	1118 m	1118 m	1115 s
		1080 m	1060 w
1073 w	1051 s	1051 s	1030 sh
1032 ss	1000 w		1010 s
			985 ss
965 w	960 m		950 m
937 s	925 m	932 m	925 m
909 w		900 w (b)	
888 m			860 w
	843 w		
	790 w	790 vw	810 w
	750 w	750 w	
		728 w	
710 w	716 m	716 w	712 m
695 w			
675 w	680 w (b)		

⁹ C. A. Brown und A. W. Laubengayer, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3699 (1955).

stalle, Schmp. 144—148°, ν -BN 1417 cm^{-1}). Aus **4** wurde mit Titan(IV)-fluorid¹⁰ 1,3,5-Tris-(pentafluorbenzyl)-2,4,6-trifluorborazin erhalten (**5**,

Tabelle 2. IR-Spektren von B-Pentafluorbenzylborazinen
(**6** und **8** in CCl_4/CS_2 , **7** und **9** in CCl_4)

6	7	8	9
3538 s			
		3065 w	
		3035 w	
	2950 sh		
2958 w			
2917 w	2925 m	2940 w	
	2840 sh		
2520 vw	2610 vw	2540 vw	
2410 vw	2410 vw	2410 vw	
2080 vw			
1658 m	1654 m	1658 m	1655 m
1530 m	1515 sh	1600 m	
		1520 s	1518 es
1505 ss	1500 ss	1505 ss	
	1477 s		1470 m
	1450 s	1455 w	
1482 sh	1416 sh	1405 sh	1415 sh
1470 es	1402 es	1385 es	1382 ss
1411 m			
1365 w			
1308 m	1308 m	1305 m	
1220 w	1220 m	1235 w	
		1210 w	
1170 w	1172 s	1133 w	1178 m
	1140 sh		
1125 ss	1120 ss	1121 s	1125 s
1080 vw	1100 s	1080 w	
1060 vw			
1040 vw	1009 m	1030 vw	1040 w
980 ss	980 ss	986 ss	1003 ss
940 w	960 s	975 s	980 s
860 vw	850 w	920 w	
		880 vw	
810 vw		795 w	
750 sh		765 m	
730 sh	CCl_4	712 w	CCl_4
710 m (b)		704 ss	
692 sh		670 w	

Schmp. 107—109°, ν -BN 1465 cm^{-1}). Im 1,3,5-Tribenzyl-2,4,6-trifluorborazin⁷ liegt die BN-Ringschwingung bei 1468 cm^{-1} .

¹⁰ K. Niedenzu, Inorg. Chem. **1**, 943 (1962).

Aus Pentafluorbenzylmagnesiumbromid und 2,4,6-Trichlorborazin wurde 2,4,6-Tris(pentafluorbenzyl)borazin (**6**, Schmp. im Vak. 98—103°, ν -BN 1470 cm^{-1}) mit 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin das 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(pentafluorbenzyl)borazin (**7**, Schmp. 118—122°, ν -BN

Tabelle 3. IR-Spektren von N-Fluororgano-B-aminoborazinen (**10** und **11** in CCl_4 , **12** in CCl_4/CS_2)

10	12	11
3540 m		3525 m
3470 m		3450 m
2965 w	2975 m	
	2920 sh	
2910 vw		
	2865 m	
	2795 m	
1618 s		1602 s
	1508 ss	1508 ss
	1455 s	1469 s
1460 sh		1425 sh
	1402 sh	1410 sh
1440 ss	1392 es	1401 es
1428 es		
	1353 s	1345 m
	1312 m	1318 m
1260 s	1261 s	1250 m (b)
	1228 vw	
	1208 vw	
1171 s	1190 w	
1148 ss	1148 es	1153 w
1100 vw	1110 vw	
	1071 w	1040 s
1000 w	992 vw	1000 ss
	950 vw	
	925 w	
830 m	832 s	
CCl_4	740 m	CCl_4
715 sh		
708 m		
	652 m (b)	660 w

1402 cm^{-1}), mit 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trichlorborazin das 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris(pentafluorbenzyl)borazin (**8**, Schmp. 189—192°, ν -BN 1385 cm^{-1}) und mit 1,3,5-Tris(pentafluorphenyl)-2,4,6-trichlorborazin das 1,3,5-Tris(pentafluorphenyl)-2,4,6-tris(pentafluorbenzyl)borazin (**9**, Schmp. 185 bis 188°, ν -BN 1382 cm^{-1}) erhalten.

Von diesen Verbindungen hydrolysieren **6** und **7** bereits in kaltem Wasser, **9** erst beim Erhitzen in alkal. Lösung, während **8** gegen Erhitzen

mit verd. Säuren und Basen sowie in neutraler Lösung in feuchtem Aceton stabil ist und erst in homogener alkal. Lösung zerstört wird.

Tabelle 4. IR-Spektren von N-Benzylborazinen in CCl_4/CS_2

2	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NBF})_3$	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NBCl})_3$
		3110 sh
3085 w	3093 w	3093 w
3065 w	3065 w	3065 w
3035 m	3035 m	3035 m
2930 m	2960 m	2955 m
2875 w	2900 w	2900 w
2555 w		
2508 sh		
2487 s		
1945 m		
1605 w	1607 w	1607 w
1495 w		1498 m
1470 w		1462 s
1460 s	1485 s	1429 sh (s)
1439 es	1468 es	1415 es
	1455 ss	
	1386 w	
1358 m	1353 s	1362 ss
1321 m		1330 vw
1295 m	1252 s	1310 w
		1295 w
1180 w (b)	1205 vw	1205 w
	1110 vw	1185 m
1070 m	1084 m	1080 w
	1065 m	1029 w
1029 w	1029 w	
		1005 w
926 m	918 vw	965 s
903 m		
886 s	825 w	895 vw
745 sh	744 w	
729 m	728 m	730 m
	722 m	
698 s	699 m	698 s
		678 vw

vw: sehr schwach, w: schwach

m: mittel, s: stark,

ss: sehr stark, es: extrem stark

sh: Schulter, b: breit

Im Zusammenhang mit früheren Arbeiten¹¹ schien es von Interesse, einige 1,3,5- β -Fluororgano-2,4,6-aminoborazine darzustellen. Durch Re-

¹¹ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **94**, 1071 (1963).

aktion von 1,3,5-Tris(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin und 1,3,5-Tris(pentafluorphenyl)-2,4,6-trichlorborazin mit flüssigem Ammoniak

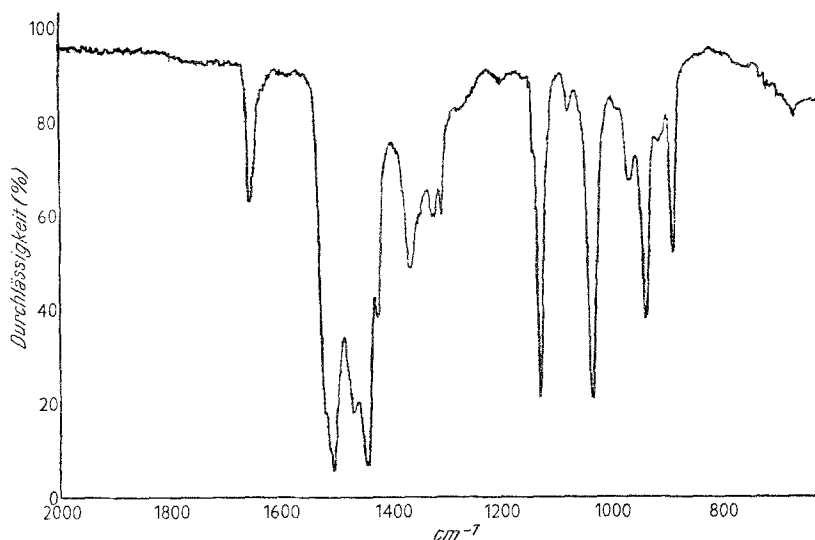


Abb. 1. 1,3,5-Tris(pentafluorbenzyl)borazin (1) in CCl_4/CS_2

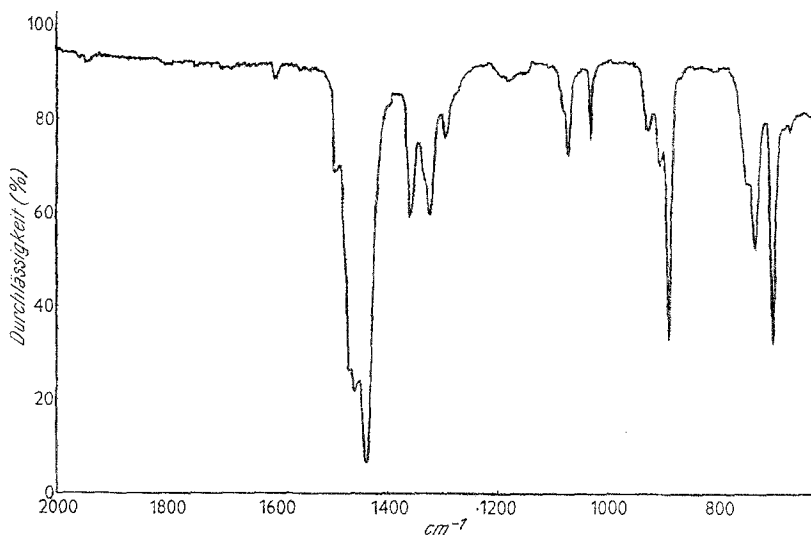


Abb. 2. 1,3,5-Tribenzylborazin (2) in CCl_4/CS_2

wurden die entsprechenden B-Aminoborazinderivate erhalten: 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-triaminoborazin (**10**, Schmp. 152—157°, ν_{BN} 1428 cm^{-1}) und 1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-triaminoborazin (**11**,

Schmp. 259° , ν -BN 1401 cm^{-1}). Beide Derivate sind beständiger als ihre nichtfluorierten Analoga und können im Hochvak. unter mäßigen Verlusten sublimiert werden.

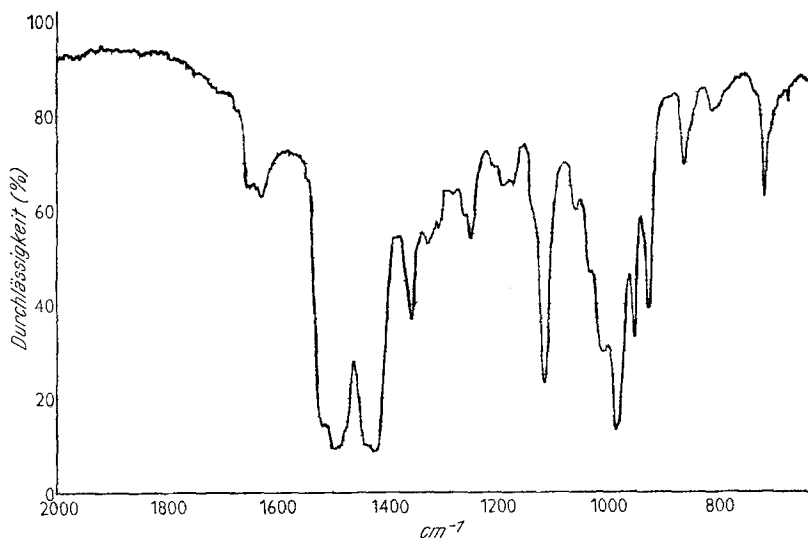


Abb. 3. Hexakis(pentafluorbenzyl)borazin (3) in KBr

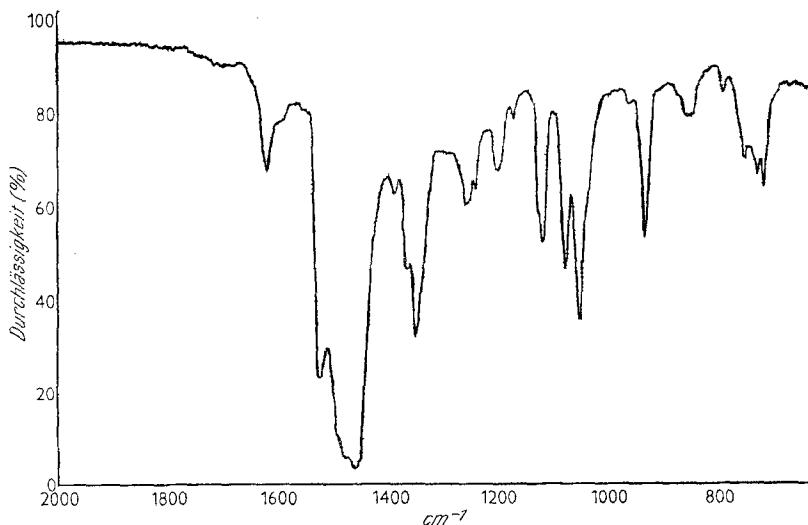


Abb. 4. 1,3,5-Tris(pentafluorbenzyl)-2,4,6-trifluorborazin (5) in CCl_4/CS_2

Aus 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin und Dimethylamin entstand 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-tris(dimethylamino)bor-

azin (**12**, Schmp. im Vak. 71—74°, ν -BN 1392 cm^{-1}), das im Gegensatz zu **10** unbeständiger als z. B. das 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(dimethylamino)borazin ist. Auffallend ist bei dieser Verbindung auch die Erniedrigung der BN-Ringschwingung gegenüber dem Ausgangsprodukt, eine Erscheinung, die vielfach in 2,4,6-Tris(dimethylamino)borazinen zu beobachten ist¹².

Die IR-Spektren der Verbindungen **1**—**12** sowie von 1,3,5-Tribenzyl-2,4,6-trichlorborazin und 1,3,5-Tribenzyl-2,4,6-trifluorborazin sind in den

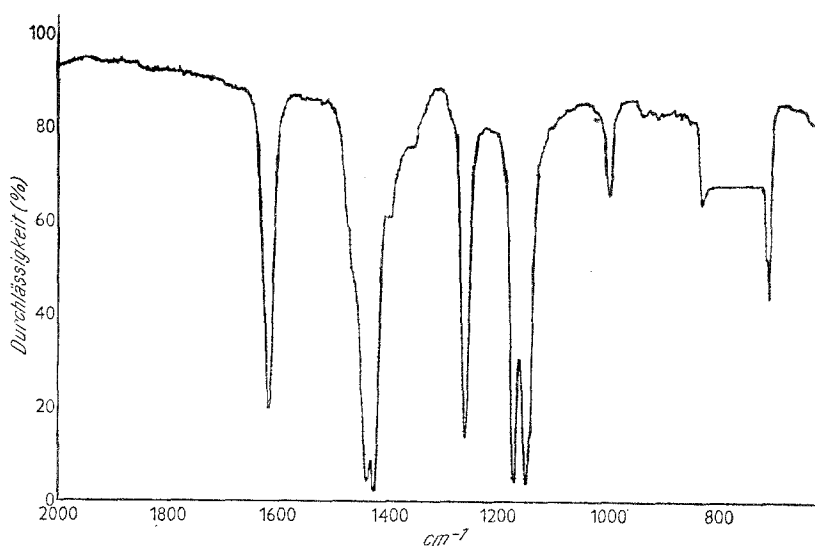


Abb. 5. 1,3,5-Tris(β -trifluoräthyl)-2,4,6-triaminoborazin (**10**) in CCl_4

Tab. 1 bis 4 zusammengefaßt. Die Spektren der Verbindungen **1**, **2**, **3**, **5** und **10** im Bereich von 2000 bis 650 cm^{-1} zeigen die Abb. 1 bis 5.

In den N-Pentafluorbenzylborazinen liegt die B—N-Ringschwingung bei ähnlichen Wellenzahlen wie in entsprechend substituierten N-Benzylborazinen und den entsprechenden N-Butylborazinderivaten^{13, 14}. Am höchsten liegt die B—N-Hauptbande, wie immer, bei den B-fluorierten Verbindungen.

Der spektrale Vergleich der Verbindungen **1** und **2** miteinander sowie mit den entsprechenden B-Chlorverbindungen zeigt (Tab. 1 und Tab. 2) eine Erhöhung der Wellenzahl der B—N-Ringschwingung um mehr als 20 cm^{-1} in den B—H-Derivaten. Auffallend in **1** und **2** sind die starken B—H-Deformationsschwingungen bei 888 cm^{-1} . Analoge Absorptionen

¹² A. Meller, unveröffentlicht.

¹³ H. Watanabe, M. Narisada, T. Nakagawa und M. Kubo, Spectrochim. Acta [London] **16**, 78 (1960).

¹⁴ A. Meller, unveröffentlicht.

im gleichen Bereich treten auch bei anderen B—H-Borazinderivaten auf; im N-Trimethylborazin¹³, im N-Tris-(*t*-butyl)borazin¹⁵ und im N-Triphenylborazin. Diese Schwingung fehlt ausnahmslos in den entsprechenden B-Halogenborazinen, während die in den analogen B-Methylderivaten an der gleichen Stelle auftretende Bande der B—C-Valenzschwingung zuzordnen ist.

Wie in den Verbindungen **6** bis **9** zu beobachten ist, erhöht die Einführung der Pentafluorbenzylgruppe die BN-Ringschwingung (Hauptbande) um 13 bis 28 cm⁻¹ gegenüber den entsprechenden B—Cl-Derivaten. Lediglich bei **3** (Abb. 3), ist die Frequenzverschiebung geringer. Im N-Tribenzyl-B-trichlorborazin dürfte die B—Cl-Valenzschwingung bei 965 cm⁻¹ liegen, da diese Bande in **2** (Abb. 2) und in N-Triphenyl-B-trifluorborazin fehlt. Die B—H- und N—H-Valenzschwingung in den entsprechenden Verbindungen liegen im Erwartungsbereich. Die in vielen Borazinderivaten beobachteten Deformationsbanden im Bereich um 700 cm⁻¹, die bei der Identifizierung von Borazinen, die Substituenten mit freien Elektronenpaaren¹⁶ oder mit lokalisierten, zum B—N-Ring konjugierten Mehrfachbindungen^{17, 18} haben, nützlich sind, deren Zuordnung jedoch nicht endgültig geklärt scheint, treten in allen entsprechenden substituierten Derivaten auf (Abb. 4 und 5).

In den B-Aminoborazinderivaten **10** (Abb. 5) und **11** liegen die Wellenzahlen der B—N-Hauptbande ebenfalls höher als in den analogen B-Chlorverbindungen. Die in 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin der B—Cl-Valenzschwingung zugeordnete starke Bande bei 1036 cm⁻¹ fehlt im Aminoderivat (**10**, Abb. 5) und **12**, was die diesbezügliche Zuordnung bestätigt.

Bei den Banden, die sich den Organoresten zuordnen lassen, fällt auf, daß die meisten davon im Vergleich zu den Banden des Borazinkerns schwächer auftreten. Besonders gilt dies für die Benzylborazine, in denen (abgesehen von den C—H-Valenzschwingungen) nur die γ -C—H-Schwingungen der Phenylreste und die δ -CH₂-Banden (um 1400 cm⁻¹) stärker hervortreten. Die Pentafluorbenzylgruppen zeigen starke Absorptionen um 1640 cm⁻¹ und über 1500 cm⁻¹, die zweifelsfrei C₆F₅-Ringschwingungen zuzuordnen sind¹⁹, und eine starke CF-Bande bei 1130 cm⁻¹. Sichere Zuordnungen für die zahlreichen schwächeren Banden der Organosubstituenten können jedoch nicht gegeben werden.

¹⁵ A. Meller und E. Schaschel, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 41 (1966).

¹⁶ H. Beyer, J. B. Hynes, H. Jenne und K. Niedenzu, Adv. Chem. **42**, 266 (1964).

¹⁷ V. Gutmann, A. Meller und E. Schaschel, Mh. Chem. **95**, 1188 (1964).

¹⁸ T. Yoshizaki, H. Watanabe, K. Nagasawa, T. Totani und T. Nakagawa, Inorg. Chem. **4**, 1016 (1965).

¹⁹ A. D. Long und D. Steele, Spectrochim. Acta **19**, 1955 (1963).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Nach Literaturangaben wurden hergestellt: 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin, 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trichlorborazin^{11, 20} und 1,3,5-Tribenzyl-2,4,6-trichlorborazin⁷.

Die Darstellung von 1,3,5-Tris(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin², 1,3,5-Tris(pentafluorphenyl)-2,4,6-trichlorborazin³ erfolgte wie früher beschrieben, 2,4,6-Trichlorborazin²⁰ wurde durch Reinigung eines handelsüblichen Produktes erhalten.

Die Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen, evakuierten Röhren (10^{-3} Torr) bestimmt, um eine Zersetzung durch Feuchtigkeit Zutritt vor dem Schmelzen zu verhindern.

1,3,5-Tris(pentafluorbenzyl)borazin (1)

In einem mit Argon gespülten Reaktionskolben (250 ml, KPG-Rührer, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr) wurden zu 14,5 g C_6F_5CN in 150 ml Dimethoxyäthan bei -78° 0,0375 Mol Diboran während einer Stde. eingeleitet. Die einer Bombe entnommene Diboranzmenge wurde volumetrisch bestimmt.

Nach langsamem Erwärmen auf Zimmertemp. und 5stdg. Erhitzen zum Rückfluß wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand destilliert. Sdp. 168° (Luftbadtemp., 10^{-3} Torr). Die farblosen Kristalle schmelzen im Vak. bei $116-118^\circ$, Ausb. 30% d. Th.

$C_{21}H_9B_3F_{15}N_3$ (1). Ber. C 40,63, H 1,46, N 6,77.

Gef. C 41,28, H 1,81, N 7,87.

1,3,5-Tribenzylborazin (2)

Eine äther. Suspension von 30 g $(C_6H_5CH_2NCl)_3$ wurde zu 2,5 g $LiAlH_4$ (25% Überschuß) in 150 ml Äther unter heftigem Rühren zugefügt und 5 Stdn. am Rückfluß gehalten. Eine gesätt. wäßr. NH_4Cl -Lösung (0,264 Mol Wasser) wurde dann in den eisgekühlten Reaktionskolben zuerst sehr vorsichtig zugetropft (überschüssiges $LiAlH_4$) und nach 2stdg. Rühren die Lösung von den unlöslichen Salzen abfiltriert, die mit 50 ml Äther extrahiert wurden. Die vereinigten äther. Lösungen hinterließen beim Abdestillieren einen weißen Rückstand, der bei 180° (Luftbadtemp., 10^{-3} Torr) destillierte und im Vak. bei 55° schmolz.

$C_{21}H_{24}B_3N_3$ (2). Ber. C 71,88, H 6,90, N 11,98.

Gef. C 71,76, H 7,06, N 11,91.

Hexakis(pentafluorbenzyl)borazin (3)

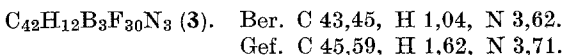
Die Darstellung der Grignardverbindung $C_6F_5CH_2MgBr$ aus $C_6F_5CH_2Br$ gelingt in Ausb. bis zu 75% beim Arbeiten bei 0° (Eiskühlung) in Äther, während bei Rückflußtemp. quantitativ Wurtz-Reaktion eintritt.

Zur äther. Lösung von $C_6F_5CH_2MgBr$ (aus 4,7 g $C_6F_5CH_2Br$) wurden 2,6 g $(C_6F_5CH_2NBH)_3$ in 100 ml Äther zugetropft und 2 Stdn. auf Rückfluß gehalten. Die abdekantierte und eingeeengte Lösung wurde im 3-Kugelrohr destilliert.

Farblose Kristalle, Schmp. $206-210^\circ$, Sdp. 242° (Luftbadtemp., 10^{-3} Torr); Ausb. 65%.

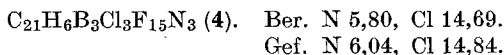
²⁰ A. Meller, Mh. Chem. **94**, 183 (1963).

Nach Zugabe von *n*/10-NaOH zur Lösung von **3** in Aceton trat beim Erhitzen rasch Zersetzung ein.



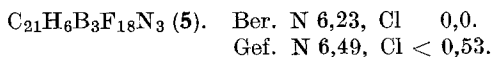
1,3,5-Tris(pentafluorbenzyl)2,4,6-trichlorborazin (4)

Nach Einleiten äquimolarer Mengen BCl_3 zu 15 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ in Toluol, wie von *Brown* und *Laubengayer*⁹ beschrieben, wurde 24 Stdn. gekocht, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im 3-Kugelrohr gereinigt. Sdp. 185° (Luftbadtemp., 10^{-3} Torr), Schmp. im Vak. 144—148°, Ausb. 55%.



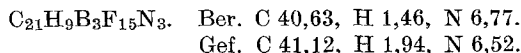
1,3,5-Tris(pentafluorbenzyl)-2,4,6-trifluorborazin (5)

4,5 g **4** wurden mit 0,0062 Mol TiF_4 (25% Überschuß) gut vermengt und in einem Kugelrohr 2 Stdn. auf 160° erhitzt, so daß das entstehende TiCl_4 laufend abdestillierte. Reinigung durch Destillation (bei 170° Luftbadtemp., 10^{-3} Torr). Schmp. im Vak. 107—109°, Ausb. 64%.



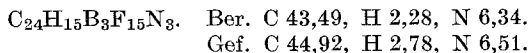
2,4,6-Tris(pentafluorbenzyl)borazin (6)

Zur Grignardverbindung $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{MgBr}$ (dargestellt aus 16 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Br}$, wie bei Verbindung **3** beschrieben) wurden 2,76 g frisch sublimiertes $(\text{HNBCl})_3$ in 150 ml Äther bei 0° zugetropft, 30 min. zum Sieden erhitzt, der Äther abdekantiert, abdestilliert und der Rückstand destillativ gereinigt. Sdp. 194° (Luftbadtemp., 10^{-3} Torr), Schmp. im Vak. 98—103°, Ausb. 48%. Mit Wasser hydrolysiert **6** rasch.



1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(pentafluorbenzyl)borazin (7)

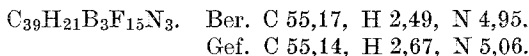
Analog zu Verbindung **6** wurden 0,015 Mol $(\text{CH}_3\text{NBCl})_3$ in 150 ml Äther mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{MgBr}$ aus 17 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Br}$ umgesetzt und aufgearbeitet. Sdp. 206° (Luftbadtemp., 10^{-3} Torr), Schmp. im Vak. 118—122°, Ausb. 56%. Mit Wasser zersetzt sich **7** langsam.



1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris(pentafluorbenzyl)borazin (8)

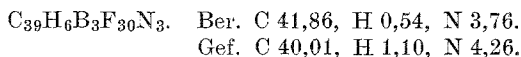
0,01 Mol $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NBCl})_3$ in 200 ml Äther wurden mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{MgBr}$ (aus 12 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Br}$) wie bei **6** zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Reaktion wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand im 3-Kugelrohr destilliert. Die flüchtigen Anteile wurden redestilliert. Sdp. 239° (Luftbadtemp., 10^{-3} Torr), Schmp. 189—192°, Ausb. 68%. Köchen von **8** mit destill. Wasser, *n*/10-HCl

bzw. *n*/10-NaOH ergab keine Änderung des Schmp. Hydrolyse trat erst bei Zugabe von *n*/10-NaOH zur Lösung von **8** in wäßrigem Aceton ein.



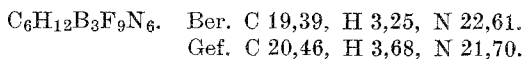
1,3,5-Tris(pentafluorphenyl)-2,4,6-tris(pentafluorbenzyl)borazin (9)

0,01 Mol $(\text{C}_6\text{F}_5\text{NBr})_3$ in 200 ml Äther wurden, wie für **6** beschrieben, mit $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{MgBr}$ (aus 12 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Br}$) umgesetzt, und wie bei **8** aufgearbeitet. Sdp. 212° (Luftbadtemp., 10^{-3} Torr), Schmp. $185\text{--}188^\circ$, Ausb. 59%. 2stdg. Kochen von **9** mit Wasser, *n*/10- H_2SO_4 bzw. *n*/10-NaOH und Lösen in wäßrigem Aceton (2 Tage bei Zimmertemp.) zeigte keine Veränderung im Schmp. von **9**.



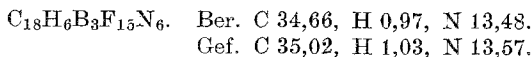
1,3,5-Tris(β -trifluoräthyl)-2,4,6-triaminoborazin (10)

In einem mit Trockeneis—Äthanol gekühlten Reaktionskolben wurden 30 ml NH_3 einkondensiert und eine äther. Lösung von 6 g $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NBr})_3$ in 50 ml Äther unter Rühren tropfenweise zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemp., Verflüchtigung des NH_3 und Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in Benzol aufgenommen, die benzol. Lösung vom NH_4Cl abdekantiert und das Benzol im Vak. abgezogen. **10** ist im Hochvak. sublimierbar, wobei jedoch ca. 50% als weißer, nicht mehr sublimierbarer Rückstand verloren geht. Subl.-temp. 100° (Luftbadtemp., 10^{-3} Torr), Schmp. im Vak. 157° , Ausb. 28% **10** spaltet an feuchter Luft NH_3 ab.



1,3,5-Tris-(pentafluorphenyl)-2,4,6-triaminoborazin (11)

Eine Suspension von 10 g $(\text{C}_6\text{F}_5\text{NBr})_3$ in 50 ml CCl_4 wurde, wie für Verbindung **10** angegeben, mit flüssigem NH_3 umgesetzt und aufgearbeitet. Der Sublimationsrückstand betrug nur ca. 10%. Subl.-temp. 202° (Luftbadtemp., 10^{-3} Torr). Die farblosen Kristalle spalten an feuchter Luft nicht merklich NH_3 ab und schmelzen im Vak. bei 259° ; Ausb. 58%.



1,3,5-Tris(β -trifluoräthyl)-2,4,6-tris(dimethylamino)borazin (12)

In 100 ml vorgekühlten Äther wurden 6 g $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ eingebracht und 0,015 Mol $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NBr})_3$ in 100 ml Äther unter Kühlung und guter Rührung zugetropft. Nach 10stdg. Rühren bei 0° und Abdestillieren des Äthers wurde in Benzol aufgenommen und bei 10 Torr destilliert (bei 138° Luftbadtemp.); Schmp. $71\text{--}74^\circ$, Ausb. 40%. **12** ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{B}_3\text{F}_9\text{N}_6$) zersetzt sich an der Luft rasch unter Abspaltung von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, es konnte nicht analysenrein dargestellt werden und reagiert sehr heftig mit Wasser.

Pentafluorbenzylaminhydrochlorid

Das aus $\text{C}_6\text{F}_5\text{COCl}$ mit NH_3 ⁸ erhaltene $\text{C}_6\text{F}_5\text{CONH}_2$ läßt sich mit äquimolarer Menge LiAlH_4 (+ 20% Überschuß) in Äther analog zu anderen Amiden²¹ zum Pentafluorbenzylamin reduzieren, das durch Einleiten von HCl rein isoliert wurde.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir aufrichtig der Owens-Illinois, Inc., Toledo/Ohio.

²¹ A. F. McKay und G. R. Vavasour, Canad. J. Chem. **32**, 639 (1954).