

Fluoralkyl- und Fluorarylborazinderivate, 1. Mitt.

Von

A. Meller, M. Wechsberg und V. Gutmann

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

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Dezember 1964)

N-Fluoralkyl- und B-Fluorarylborazinderivate wurden dargestellt und charakterisiert. Die IR-Spektren werden angegeben und teilweise zugeordnet.

N-Fluoroalkyl- and B-Fluoroarylborazines have been prepared. The IR-spectra are recorded and partially assigned.

Während Fluorarylverbindungen von Borazinen überhaupt nicht bekannt waren*, sind einige Fluoralkylborazinderivate beschrieben worden. *Lagowski* und *Thompson*¹ studierten die Umsetzung von Heptafluorpropyllithium mit 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trichlorborazin, konnten aber keine definierten Verbindungen isolieren. *Leffler*² erhielt 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-borazin aus Diboran und Trifluoracetonitril bzw. Trifluoräthylamin. Kurz vor Abschluß unserer Untersuchungen erschien eine Arbeit von *Gridina*, *Klebanskiy* und *Bartashev*³, in der eine Verbindung als 1,3,5-Tris(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin aufgefaßt wird, sowie das 1,3,5-Triphenyl-2-mono- γ -trifluorpropylborazin beschrieben ist.

Bei der Darstellung von 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin (I) aus β -Trifluoräthylammoniumchlorid und Bor(III)-chlorid in Chlorbenzol mußten wir feststellen, daß das entstandene Produkt nicht mit dem von *Gridina*, *Klebanskii* und *Bartashev*³ beschriebenen ident ist.

* Nach Abschluß des Manuskriptes erschien eine Arbeit von *A. G. Massey* und *A. J. Park*, *J. Organometall. Chem.* **2**, 461 (1964), in der B-Tris(pentafluorophenyl)borazin beschrieben ist.

¹ *J. J. Lagowski* und *P. G. Thompson*, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 301.

² *A. J. Leffler*, *Inorg. Chem.* **3** (1), 145 (1964).

³ *V. F. Gridina*, *A. L. Klebanskii* und *V. A. Bartashev*, *J. Obsch. Khim.* **34** (5), 1401 (1964).

Das von uns erhaltene (I) hat einen Schmelzpunkt von 33–35° und ist in aromatischen Lösungsmitteln und Tetrachlorkohlenstoff gut löslich; das Massenspektrum zeigt das Molekulargewicht bei Massenzahl 429 an. Im IR-Spektrum sind alle Hauptbanden eindeutig zuzuordnen. Gridina et al.³ geben hingegen einen Schmelzpunkt von 250° und ein völlig anderes Löslichkeitsverhalten an.

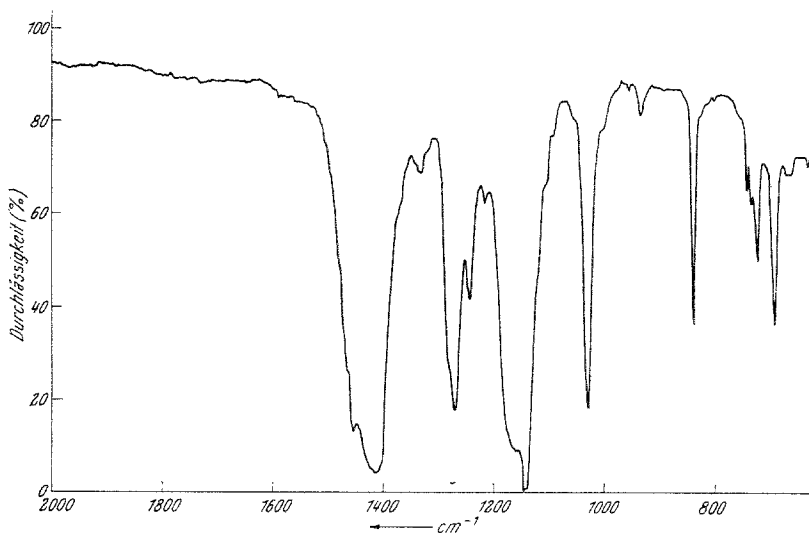


Abb. 1. IR-Spektrum von 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin (625–2000 cm^{-1})

Mit 3 Äquivalenten Pentafluorphenylmagnesiumjodid reagiert (I) zu 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (II), farblosen Kristallen, die bei 185° schmelzen.

Mit 3 Äquivalenten Phenylmagnesiumbromid wird 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-triphenylborazin (III, Schmp. 140°) erhalten.

Bei der Umsetzung von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin mit 3 Äquivalenten Pentafluorphenylmagnesiumjodid entsteht in guter Ausbeute 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (IV, Schmp. 275°). Analog ergibt 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trichlorborazin mit Pentafluorphenylmagnesiumbromid 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (V), farblose Kristalle vom Schmp. 340°.

Bei der Reaktion von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin mit 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmagnesiumbromid bzw. -jodid konnte das bekannte 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trifluorborazol^{4, 5}, Schmp. 90,5°, abgetrennt werden. Infolge der geringen eingesetzten Mengen wurden bei der destillativen

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

⁵ E. Wiberg und G. Horeld, Z. Naturforsch. **6 B**, 338 (1951).

Trennung des Reaktionsgemisches keine weiteren Reinsubstanzen erhalten. Die IR-Spektren und analytischen Ergebnisse machen es wahr-

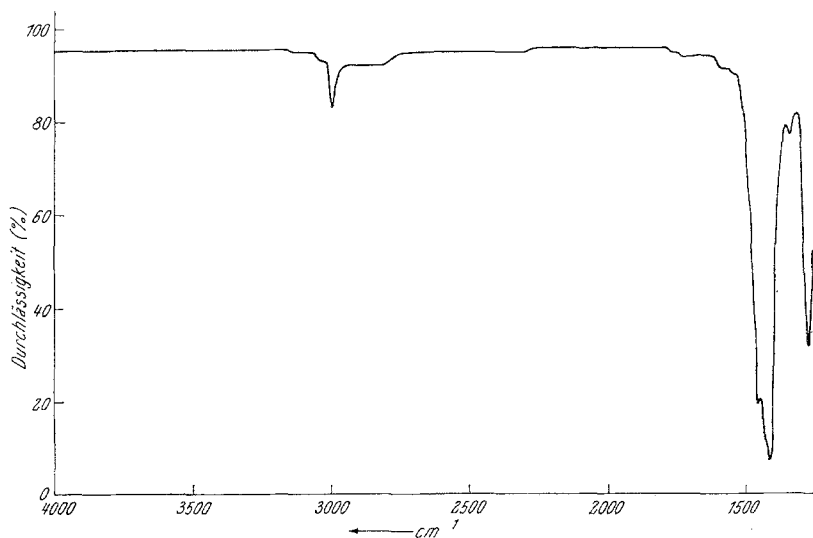


Abb. 2. IR-Spektrum von 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin (2000—4000 cm^{-1})

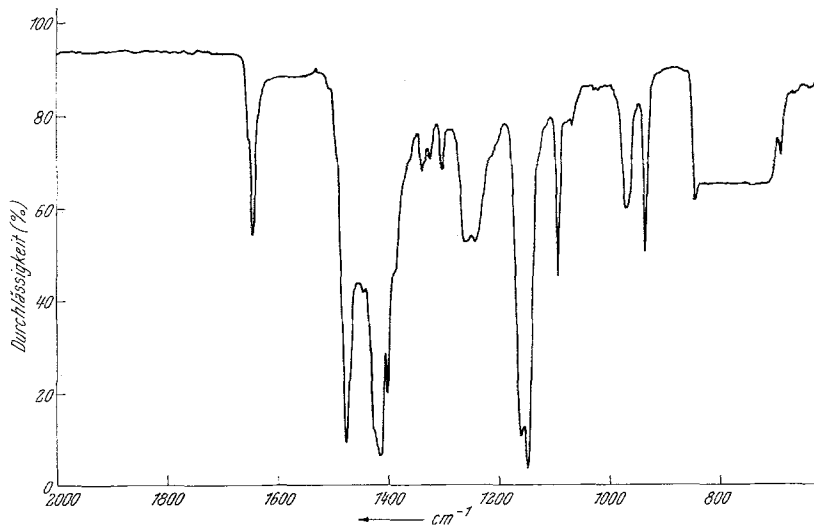


Abb. 3. IR-Spektrum von 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin in CCl_4 (625—2000 cm^{-1})

scheinlich, daß die höher siedenden Anteile 1,3,5-Trimethylborazinderivate sind, die an den B-Atomen Tetrafluorpropylgruppen, Chlor und Fluor tragen.

Die IR-Spektren der erhaltenen Verbindungen zeigen die B—N-Ringschwingungen durchwegs zwischen 1390 und 1419 cm^{-1} . Im 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin (I) (Abb. 1 und 2) wurden alle stärkeren Banden eindeutig zugeordnet (Tab. 1). Die γ -CH-Schwingun-

Tabelle 1. IR-Spektren von 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-trichlorborazin (I) und 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (II)

Zuordnung	(I)	(II)	Zuordnung
ν -CH ₂	2990 w	2984 w	ν -CH ₂
		1647 m	C ₆ F ₅ Ring str.
		1480 ss	C ₆ F ₅ (Art?)
δ -CH ₂	1457 s	1449 m	δ -CH ₂
B—N-Ringschw.	$\left\{ \begin{array}{l} 1422 \text{ sh} \\ 1412 \text{ es} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1430 \text{ sh} \\ 1419 \text{ es} \end{array} \right\}$	B—N-Ringschw.
	1337 w	1404 m	C ₆ F ₅ (ν -CF sym.?)
		1342 w	
		1328 vw	
		1307 w	
ν -CF } δ -CH ₂ }	$\left\{ \begin{array}{l} 1268 \text{ s} \\ 1240 \text{ m} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1265 \text{ m} \\ 1247 \text{ m} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \nu\text{-CF} \\ \delta\text{-CH}_2 \end{array} \right\}$
ν -CF	$\left\{ \begin{array}{l} 1155 \text{ ss} \\ 1140 \text{ es} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1162 \text{ ss} \\ 1150 \text{ es} \end{array} \right\}$	ν -CF
		1096 s	C ₆ F ₅ (ν -CF)
	1090 vw		
ν -B—Cl	1036 ss		
		972 m	C ₆ F ₅ (ν -CF)
		939 m	
	931 w		
ν -C—C	836 m	839 m	ν -C—C
out of plane Def.	$\left\{ \begin{array}{l} 740 \text{ w} \\ 732 \text{ w} \\ 719 \text{ m} \\ 686 \text{ s} \end{array} \right\}$	693 s	

Relative Intensitäten: vw = sehr schwach; w = schwach; m = mittel; s = stark; ss = sehr stark; es = extrem stark; sh = Schulter.

gen der CH₂-Gruppe liegen — wie auch in anderen Fluoralkylverbindungen^{6, 7} — ziemlich hoch, die ν -CF-Schwingungen ähnlich wie in halogenierten Trifluoräthanderivaten^{6, 7}; eine sichere Unterscheidung von den oft sehr starken CH₂-Deformationsfrequenzen, die bei derartigen Verbindungen im selben Bereich liegen, ist nicht immer möglich. Die ν -B—Cl-Schwingung findet sich in (I) bei 1036 cm^{-1} , also höher als in 1,3,5-Tri-

⁶ J. R. Nielsen, C. N. Liang und D. C. Smith, J. Chem. Physics **21**, 1060 (1953).

⁷ J. R. Nielsen und R. Theimer, J. Chem. Physics **27**, 891 (1957).

methyl-2,4,6-trichlorborazin ^{8, 9}, was auf einen stärkeren π -Bindungscharakter zwischen B und Cl in (I) infolge der β -Trifluoräthylgruppe am

Tabelle 2. IR-Spektren von 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris(pentafluorphenyl)-borazin (V) und 1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-triphenylborazin (III)

Zuordnung	(V)	(III)	Zuordnung
oc	3620 w		
arom. ν -CH	3065 w	3100 sh	arom. ν -CH u. oc
u. oc	3038 w	3075 w	
	2955 w	3050 w	
	2922 w	3005 w	
		2965 w	γ -CH ₂
		1958 vw	oc C ₆ H ₅ —
		1885 vw	
		1822 vw	
C ₆ F ₅ Ring str.	1650 m		
arom. C=C	1592 m	1598 m	arom. C=C
		1495 w	
C ₆ F ₅ (Art?)	1480 es		
	1452 w	1440 w	δ -CH ₂
B—N-Ringschw.	1401 sh	1418 sh	B—N-Ringschw.
	1390 es	1410 es	
		1345 vw	
		1315 m	
ν -C—N	1280 vw		
	1175 w	1252 s	ν -CF
		1168 ss	ν -CF
		1152 ss	
		1110 s	δ -CH arom.
C ₆ F ₅ (ν -CF)	1090 s		
	1070 m	1070 vw	δ -CH arom.
		1012 m	
	967 m		
γ -CH arom.	918 w	916 vw	γ -CH arom.
	899 w		
		830 m	ν -C—C
		756 m	γ -CH arom.
		740 w	Borazin out of plane Def.
		728 w	
γ -CH arom.	698 m	701 ss	γ -CH arom.
		656 vw	

oc bezeichnet Oberton bzw. Kombinationsfrequenzen.

Wegen geringer Löslichkeit in CCl₄ treten im Spektrum von (V) nur die dominierenden Banden hervor.

⁸ H. Watanabe, M. Narisada, T. Nakagawa und M. Kubo, Spectrochim. Acta [London] **16**, 78 (1960).

⁹ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **94**, 1071 (1963).

Stickstoff schließen läßt. Die für Borazinverbindungen charakteristischen out of plane-Schwingungen am Borazinring¹⁰⁻¹² finden sich zwischen 680 und 740 cm^{-1} . In den B-Pentafluorphenyl-borazinderivaten sind Teilzuordnungen für die Schwingungen der Borazinkomponente^{9, 13} leicht zu geben, während Zuordnungen für die Banden der Pentafluorphenylreste trotz der grundlegenden Arbeiten von *Long* und *Steele*^{14, 15} nur schwer

Tabelle 3. IR-Spektren von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenylborazin) (IV)

Zuordnung	cm^{-1}	cm^{-1}	Zuordnung
$\nu\text{-CH}_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 3000 \text{ sh} \\ 2960 \text{ w} \\ 2920 \text{ sh} \\ 2840 \text{ vw} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1332 \text{ w (sh)} \\ 1280 \text{ w} \\ 1130 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\nu\text{-C—N}$
C_6F_5 Ring str.	1650 m	1080 m	N—CH_3 rock. $\text{—C}_6\text{F}_5$
C_6F_5 (Art?)	1480 vs	972 s	C_6F_5 ($\nu\text{-CF}$)
$\delta\text{-CH}_3$	1453 m (sh)	675 w	C_6F_5 ($\nu\text{-CF}$)
B—N-Ring str.	$\left\{ \begin{array}{l} 1418 \text{ sh} \\ 1411 \text{ es} \end{array} \right.$		

gemacht werden können. Die Pentafluorphenylverbindungen sind in Tetrachlorkohlenstoff nur wenig, in Schwefelkohlenstoff fast gar nicht löslich, sodaß die Spektren der Verbindungen (II), (IV) und (V) in Tetrachlorkohlenstoff in 1 mm Schichtdicke registriert wurden. Über die Bereiche von 1610 bis 1500 cm^{-1} und 840 bis 720 cm^{-1} kann daher nichts ausgesagt werden. Dies gilt in diesen Verbindungen vor allem für die out-of plane-Schwingungen an den Borazinringen, die aromatischen $\gamma\text{-CH}$ -Frequenzen und die kräftige Ringschwingung, die sonst in C_6F_5 -Derivaten bei 1530 cm^{-1} gefunden wird^{14, 15}. Dafür findet sich in den B-Pentafluorphenylborazinverbindungen eine starke Bande um 1480 cm^{-1} , über deren Natur vorerst noch keine Klarheit besteht. *Long* und *Steele*^{14, 15} ordnen in C_6F_6 in dieser Gegend eine sym. $\nu\text{-CF}$ -Schwingung zu, die jedoch in anderen Pentafluorphenylverbindungen meist stark niederfrequent verschoben ist.

¹⁰ M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc. **1959**, 59.

¹¹ D. W. Aubrey, M. F. Lappert und H. Pyszora, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 1931.

¹² H. Beyer, H. Jenne, J. B. Hynes und K. Niedenzu, Boron-Nitrogen Chemistry, Advances in Chem. Ser. **42**, 266, 1964.

¹³ A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **95**, 382 (1964).

¹⁴ D. A. Long und D. Steele, Spectrochim. Acta [London] **19**, 1947 (1963).

¹⁵ D. A. Long und D. Steele, Spectrochim. Acta [London] **19**, 1955 (1963).

Experimenteller Teil

Bei allen Versuchen ist Feuchtigkeit auszuschließen.

Ausgangsprodukte

β -Trifluoräthylammoniumchlorid wurde aus Trifluoressigsäure nach Angaben von Gilman und Jones¹⁶ und McKay und Vavasour¹⁷ hergestellt, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin und 1,3,5-Triphenyl-2,4,6-trichlorborazin wie früher beschrieben^{9, 18} dargestellt.

2,2,3,3-Tetrafluorpropylbromid (VI) wurde durch Spaltung des p-Toluolsulfonsäureesters von $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ mit KBr in Diäthylenglykol bei 170° und Reinigung durch Destillation erhalten. Sdp. 72°, farblose Flüssigkeit.

2,2,3,3-Tetrafluorpropyljodid (VII) analog (VI). Sdp. 95°, farblose Flüssigkeit, die unter Lichteinwirkung Jod ausscheidet.

(VI): $\text{C}_3\text{H}_3\text{BrF}_4$. Ber. C 18,48, H 1,55, Br 40,99.
Gef. C 21,94, H 2,91, Br 40,52.

(VII): $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_4\text{J}$. Ber. C 14,89, H 1,25, J 52,45.
Gef. C 16,27, H 1,55, J-50,88.

Analoge Reaktionen sind in der Literatur beschrieben^{19, 20}.

1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-tri-chlorborazin (I)

Nach Einleiten der entsprechenden Menge BCl_3 zu 50 g $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ in 350 ml Chlorbenzol wurde 60 Stdn. am Rückfluß gekocht und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende ölige Produkt ergab bei der Destillation über eine Vigreux-Kolonne als Hauptfraktion eine klare Flüssigkeit, die bei 112–114° und 9 Torr übergang und beim Abkühlen zu farblosen, sehr hygroskopischen Kristallen erstarrte. Schmp. 33–35°, Ausb. 70%. Molgew. massenspektroskopisch 429 (ber. 429).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{B}_3\text{Cl}_3\text{F}_9\text{N}_3$. Ber. C 16,76, H 1,41, Cl 24,74, N 9,77.
Gef. C 17,03, H 1,68, Cl 25,15, N 9,46.

1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (II)

Zu einer äther. Lösung von Pentafluorphenylmagnesiumjodid²¹ aus 8 g Pentafluorphenyljodid wurden 3,5 g (I) in 20 ml Äther zugetropft, kurzzeitig zum Sieden erhitzt und die halbe Äthermenge abdestilliert. Der ausgeschiedene Kristallbrei wurde im Hochvak. sublimiert. Subl. Temp. (Luftbadtemp.) 150° (0,03 Torr). Schmp. 185°, Ausb. 45%.

$\text{C}_{24}\text{H}_6\text{B}_3\text{F}_{24}\text{N}_3$. Ber. C 34,95, H 0,73, N 5,10.
Gef. C 34,90, H 1,05, N 5,16.

¹⁶ H. Gilman und R. G. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1458 (1943).

¹⁷ A. F. McKay und G. R. Vavasour, Canad. J. Chem. **32**, 639 (1954).

¹⁸ A. Meller, Mh. Chem. **94**, 183 (1963).

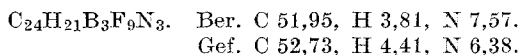
¹⁹ P. D. Faurote und J. G. O'Rear, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4999 (1956).

²⁰ W. F. Edgell und L. Parts, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4899 (1955).

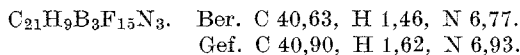
²¹ E. Nield, R. Stephens und J. C. Tatlow, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 166.

1,3,5-Tris-(β -trifluoräthyl)-2,4,6-triphenylborazin (III)

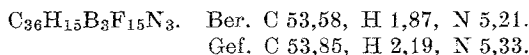
Phenylmagnesiumbromid (aus 3,9 g Brombenzol) wurde mit 3,0 g (I) in Äther zur Reaktion gebracht. Sdp. (Luftbadtemp.) 215° (9 Torr), Schmp. 140°, 58% Ausb.

*1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (IV)*

Zur äther. Lösung von Pentafluorphenylmagnesiumjodid (aus 16 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{J}$) wurden 3,4 g $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3\text{Cl}_3$ in 100 ml Äther zugetropft. Reinigung durch Sublimation bei 245° (Luftbadtemp., 9 Torr); Schmp. 275°, 70% Ausb.

*1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris-(pentafluorphenyl)-borazin (V)*

Zur äther. Lösung von $\text{C}_6\text{F}_5\text{MgBr}^{22}$ (aus 8 g $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$) wurden 3,6 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3\text{B}_3\text{Cl}_3$ in 250 ml Toluol gefügt. Subl. Temp. (Luftbad) 308° (9 Torr), Schmp. 340°, Ausb. 60%.



Umsetzung von 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazol mit
Tetrafluorpropyl-grignardverbindungen

$\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ (in Tetrahydrofuran) und $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{MgJ}$ (in Äther) wurden mit 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-trichlorborazin umgesetzt. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels sublimierte im Kugelrohr bei 70° (9 Torr) $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3\text{F}_3$; Schmp. 90,5°.

Bei 115° und 160° (9 Torr) wurden weitere Fraktionen von 1,3,5-Trimethylborazinderivaten gesammelt, die beim Kühlen teilweise erstarrten, aber nicht analytisch rein abgetrennt werden konnten.

Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord 237 Gitterspektrographen aufgenommen, wobei (I) in kapillarer Flüssigkeitsschicht, (II), (IV), (V) und (VI) in CCl_4 und (III) im Bereiche von 625—1280 cm^{-1} in CS_2 und von 1280—4000 cm^{-1} in CCl_4 registriert wurden.

Der Owens-Illinois Glass Company, Toledo/Ohio, USA danken wir für die Unterstützung der Untersuchungen, Professor *R. N. Haszeldine* (Manchester) und Dr. *E. I. Muetterties* (Wilmington/Del.) für die Überlassung von Pentafluorjodbenzol bzw. Tetrafluorpropanol sowie Herrn Dozent Dr. *G. Spiteller* für die Aufnahme des Massenspektrums.

²² U.S. Pat. 3 075 018 (1963).