

B-Cyanborazole

Von

V. Gutmann, A. Meller und E. Schaschel

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

(Eingegangen am 23. März 1964)

Darstellung und Eigenschaften von symmetrischen und unsymmetrischen N-Alkyl- (bzw. Aryl)-B-Cyanborazolen werden beschrieben.

Tricyanborazol wurde von *Brennan, Dahl* und *Schaeffer*¹ dargestellt, konnte aber von anhaftendem Silbercyanid nicht vollständig getrennt werden. *Lappert* und *Pyszora*² erwähnen in diesem Zusammenhang die schwierige Reinigung von Brenzcatechinborcyanid. Darüber hinaus ist über Cyanborazole nichts bekannt.

Durch Umsetzung von N-Alkyl- (bzw. Aryl)-B-chlorborazolen mit Silbercyanid in Benzol konnten die entsprechenden Cyanborazole in guter Ausbeute erhalten und durch Hochvakuumdestillation bzw. -sublimation gereinigt werden. Eine vergleichsweise Umsetzung in Acetonitril ergab ein weniger reines Rohprodukt, das sich bei der Hochvakuumsublimation zum größten Teil durch Kondensation zersetzt. Daß Borazolderivate in Gegenwart von Silbersalzen besonders leicht kondensieren, ergibt sich aus der Umsetzung von Chlorborazolen mit Silbernitrit, wobei zum größten Teil dimere bzw. polymere Borazole entstehen³.

Es wurden folgende Derivate erhalten:

- | | |
|--|-----------|
| N,N',N''-Trimethyl-B,B',B''-tricyanborazol | (I) |
| N,N',N''-Trimethyl-B-n-butyl-B',B''-dicyanborazol | (II) |
| N,N',N''-Trimethyl-B,B'-di-n-butyl-B''-cyanborazol | (III) und |
| N,N',N''-Triphenyl-B,B',B''-tricyanborazol | (IV) |

¹ G. L. Brennan, G. H. Dahl und R. Schaeffer, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6248 (1960).

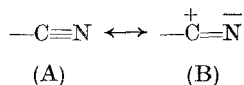
² M. F. Lappert und H. Pyszora in *Lappert—Leigh* „Developments in Inorganic Polymer Chemistry“, Elsevier 1962, S. 32.

³ V. Gutmann und A. Meller, unveröffentlichte Versuche.

Auch das von *Brennan, Dahl* und *Schaeffer*¹ beschriebene B-Tri-cyanborazol wurde dargestellt, zersetzte sich jedoch zum größten Teil bei der Hochvakuumsublimation.

Die Verbindungen I, II und IV bilden farblose Kristalle, III ist eine farblose Flüssigkeit. Die Verbindungen sind hydrolyseempfindlich und spalten schon bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit HCN ab.

Infrarotspektrographische Untersuchungen zeigten, daß die $C\equiv N$ -Bande in allen Verbindungen bei 2225 cm^{-1} liegt, was auf starke Wechselwirkung der Cyangruppe mit dem B—N-Ring schließen läßt. Die Intensität der Bande ist relativ gering, was durch die starke Elektronegativität des Borazolringes zu erklären ist, wodurch die Ausbildung der polaren Form (B)



unterdrückt wird. Entsprechende Beobachtungen an aliphatischen und aromatischen Nitrilen wurden von *Sensi* und *Gallo*^{4, 5} beschrieben. Demnach dürfte auch die Koordinationsfähigkeit von Cyanborazolen im Vergleich zu den meisten anderen Nitrilen etwas vermindert sein. Beim ungereinigten Tris-B-cyanborazol liegt die $C\equiv N$ -Schwingung bei 2235 cm^{-1} , was durch die stärker koordinative Aromatizität des nicht N-substituierten Borazolringes (N—H) erklärbar ist⁶.

Die B—N-Valenzschwingungen liegen bei den N-Methylborazol-derivaten I bis III bei 1420 cm^{-1} , im N-Phenylderivat (IV) bei 1396 cm^{-1} und im ungereinigten Tris-B-cyanborazol bei 1458 cm^{-1} , also durchwegs höher als in den entsprechenden Chlorborazolen. Auch die Deformationsschwingungen liegen mit etwa 703 cm^{-1} höher.

Die CH_3 -Valenz- und Deformationsschwingungen in den Derivaten I bis III und die CH_2 -Schwingungen in II und III sowie die Aromatenbanden in IV entsprechen weitgehend den schon früher für andere Borazol-derivate gegebenen Zuordnungen^{6, 7}.

Die B— $C\equiv N$ -Schwingung liegt in den N-Methylverbindungen I bis III um 1000 cm^{-1} . Im Tris-N-methyl-tris-B-cyanborazol (I) ist sie durch die Schulter an der hochfrequenten Seite leicht identifizierbar. Sie ähnelt stark der B—Cl-Schwingung, liegt aber in den untersuchten Derivaten etwas höher. Die CN-Gruppe erweist sich hier IR-spektrographisch als Pseudohalogen.

⁴ P. Sensi und G. G. Gallo, Gazz. chim. Ital. **85**, 224 (1955).

⁵ P. Sensi und G. G. Gallo, Gazz. chim. Ital. **85**, 235 (1955).

⁶ V. Gutmann, A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **94**, 1082 (1963).

⁷ A. Meller und R. Schlegel, Mh. Chem. **95**, 382 (1964).

B—C_{aliph.}-Bindungen in Borazolen wurden bisher im allgemeinen etwa um 100 cm⁻¹ tiefer^{8, 9}; B—C_{arom.}-Frequenzen — z. B. in Arylbor-dihalogeniden¹⁰ — höher zugeordnet. In den Derivaten II und III ge-hören die beiden Banden bei 1042 bzw. 985 cm⁻¹ zu den B-Butylgruppen. Eine davon dürfte der B—C-Bindung zuzuordnen sein.

Tabelle 1. IR-Spektren von Tris-N-methyl-B-cyanborazol-derivaten

Derivat I	Derivat II	Derivat III	Zuordnung
2965 m } 2855 w }	2962 m } 2935 m } 2880 w } 2862 w }	2962 m } 2935 m } 2875 sh } 2860 w }	CH str.
2225 m	2225 w	2225 w	C≡N
1490 sh } 1470 sh } 1462 s }	1490 sh } 1485 sh } 1473 s }	1475 s (b) }	CH def.
1422 ss	1450 s }	1450 s }	BN-Ring
	1420 ss }	1420 ss }	
	1410 sh }	1405 sh }	
1380 sh	1380 sh	1380 sh	
	1365 w		
1250 w (b)	1250 w	1250 w	N—C-str.
1115 m	1110 m	1110 m	N—CH ₃ -rock.
	1042 w	1046 w	
996 sh			
993 s	1010 m	1010 w	B—C≡N
	985 w	985 w	(B—C _{Bu} ?)
850 w (b)			
717 w }			
710 m }	708 sh }		
703 m }	702 m }	703 m (b)	out of plane def.

w = schwach; m = mittel; s = stark; ss = sehr stark; sh = Schulter; (b) breit

Für das Derivat IV ergeben sich nach Ausscheidung von Oberton- und Kombinationsfrequenzen sowie der Banden der Phenylgruppe folgende charakteristische Absorptionen (cm⁻¹):

2225 w (C≡N), 1435 s (?), 1410 sh — 1396 ss (B—N), 1250 w (N—C), 1010 w (B—C≡N?) sowie eine Gruppe von 3 Banden: 715 m, 698 m und 678 ss, die teils γ-CH-Frequenzen der Phenylreste, teils Deformationen des Borazolringes sein müssen.

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

⁹ J. E. Burch, W. Gerrard, M. Goldstein, E. F. Mooney, D. E. Pratt und H. A. Willis, Spectrochim. Acta [London] **19**, 889 (1963).

¹⁰ F. K. Butcher, W. Gerrard, M. Howarth, E. F. Mooney und H. A. Willis, Spectrochim. Acta [London] **19**, 905 (1963).

Für das unreine Tris-B-cyanborazol wurden folgende Banden festgestellt: N—H: 3452 cm^{-1} , $\text{C}\equiv\text{N}$: 2235 cm^{-1} , B—N: 1458 cm^{-1} , B—CN: 1058 cm^{-1} .

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

Tris-N-methyl-tris-B-chlorborazol, Tris-N-methyl-B-n-butyl-bis-chlorborazol, Tris-N-methyl-B-bis-n-butyl-chlorborazol und Tris-N-phenyl-tris-B-chlorborazol wurden wie früher beschrieben^{6, 11} dargestellt, Tris-B-chlorborazol durch Reinigung eines handelsüblichen Produktes¹¹ erhalten.

Silbercyanid wurde aus äquimolaren Mengen KCN und AgNO_3 in gesätt. wäßr. Lösung gefällt, aus konz. wäßr. NH_3 umgelöst, bei 140° getrocknet und vor der Umsetzung mit der 3fachen Menge Glas fein vermahlen.

Acetonitril wurde durch Kochen über P_2O_5 und Destillation über eine 50 cm lange Füllkörperkolonne gereinigt.

Alle Umsetzungen wurden unter reinem N_2 ausgeführt. Es wurde jeweils ein 50proz. Überschuß an AgCN eingesetzt und bei 50° 36 Stdn. unter Lichtschutz gerührt. Das warme Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Lösungsmittel im Vak. abgedampft und der Rückstand im 3-Kugelfrohr im Hochvak. sublimiert bzw. destilliert.

Tris-N-methyl-tris-B-cyanborazol (I)

a) in Acetonitril: Es wurden 10 g $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3\text{Cl}_3$ mit 27 g AgCN in 800 ml CH_3CN bei Zimmertemp. umgesetzt. Nach Hochvakuumsublimation: Ausb. 10%. Der Rückstand bei der Hochvakuumsublimation war viel größer als bei der Umsetzung in Benzol, was auf eine starke Kondensationswirkung des AgCN schließen läßt. Aus dem abfiltrierten AgCN-hältigen Niederschlag konnte noch viel (I) mit heißem Benzol herausgelöst werden. Nach HV-Sublimation weitere 20% Ausb.

b) in Benzol: Der gleiche Ansatz wie unter a) ergab nach 36 Stdn. bei 50° nach der Sublimation eine Ausb. von 70% an Reinsubstanz (I). Farblose Krist.; Schmp. 150° , Subl. Temp. (Luftbad.) 145° ($1 \cdot 10^{-3}$ Torr).

(I): $\text{C}_6\text{H}_9\text{B}_3\text{N}_6$. Ber. C 36,46, H 4,59, B 16,42, N 42,53.

Gef. C 35,88, H 4,68, B 16,75, N 41,84.

Tris-N-methyl-B-n-butyl-bis-cyanborazol (II)

10 g $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ wurden in 500 ml Benzol mit 17 g AgCN umgesetzt. Ausb. 90%. Farblose Krist., Schmp. 40° ; Sdp. (Luftbadtemp.) 135° ($1 \cdot 10^{-3}$ Torr).

(II): $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{B}_3\text{N}_5$. Ber. C 47,26, H 7,93, B 14,19, N 30,64.

Gef. C 46,77, H 8,09, B 13,80, N 30,06.

Tris-N-methyl-B-bis-n-butyl-cyanborazol (III)

10 g $(\text{CH}_3)_3\text{N}_3\text{B}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ wurden in 500 ml Benzol mit 7,5 g AgCN umgesetzt. Farblose Flüssigkeit, Sdp. (Luftbadtemp.) 130° ($1 \cdot 10^{-3}$ Torr).

(III): $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{B}_3\text{N}_4$. Ber. C 55,47, H 10,48, B 12,49, N 21,56.

Gef. C 56,03, H 10,48, B 12,30, N 22,31.

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

Tris-N-phenyl-tris-B-cyanborazol (IV)

18,5 g Tris-N-phenyl-tris-B-chlorborazol wurden mit 27 g AgCN in 800 ml Benzol umgesetzt. Ausb. 50%. Farblose Kristalle. Schmp. 220°, Sdp. 270° (Luftbadtemp.) ($1 \cdot 10^{-3}$ Torr).

(IV): $C_{21}H_{15}B_3N_6$. Ber. C 65,71, H 3,94, B 8,46, N 21,90.
Gef. C 63,83, H 4,75, B 8,75, N 20,58.

Der Owens-Illinois Glass Company, Toledo/Ohio (USA) danken wir für die Unterstützung der Untersuchung.