

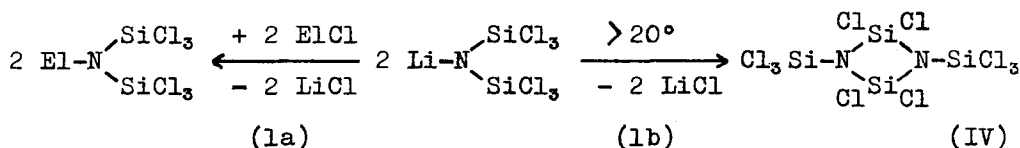
UMSETZUNGEN VON LITHIUM-BIS(TRICHLORSILYL)AMID MIT
BORTRICHLORID ¹

Ulrich Wannagat und Peter Schmidt

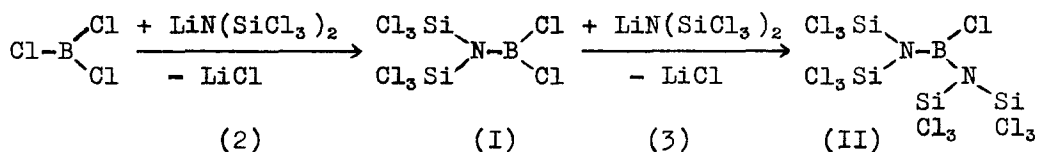
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Braunschweig ²

(Received 6 March 1968)

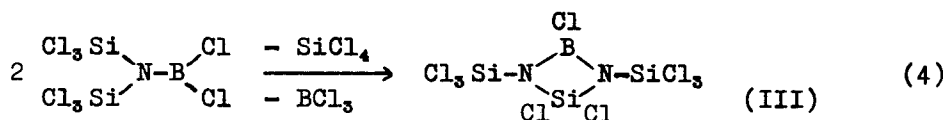
LITHIUM-bis(trichlorsilyl)amid ³ läßt sich < 0° mit einer Reihe von Halogeniden unter LiCl-Bildung zu Bis(trichlorsilyl)amino-Derivaten des betreffenden Elements umsetzen (Rk. 1a). Erfolgt diese Umsetzung bis 20° nicht, hat in der Regel die Zersetzung zum 1.1.3.3-Tetrachlor-2.4-bis(trichlorsilyl)-cyclo-1.3-disil-2.4-diazan (IV) den Vorzug (Rk. 1b) :



Zu den leicht reagierenden Elementhalogeniden gehört auch das Bortrichlorid. Die Substitution des ersten Cl-Atoms durch die Bis(trichlorsilyl)amino-Gruppe erfolgt mit hoher Ausbeute, die des zweiten jedoch nur noch zögernd :



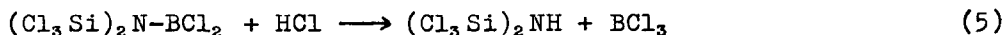
Erhitzt man das Bis(trichlorsilyl)amino-dichlorboran (I) auf 200-210° , so tritt unter BCl₃- und SiCl₄-Abspaltung Kondensation zu höhermolekularen Gebilden ein . Aus diesen ließ sich mit schwankenden Ausbeuten (10-35%) ein Derivat des Cyclobor-sildiazans (III) isolieren :



Versuchsdurchführung Rk. 2:

Man bereitet sich aus 99 g (0,23 Mol) einer 15%igen LiC₄H₉/Petroläther-Lösung und 65,9 g (0,23 Mol) (Cl₃Si)₂NH in 600 ml Petroläther eine LiN(SiCl₃)₂/Petroläther-Suspension. Diese gibt man, noch -78° kalt, portionsweise zu einer auf -20° vorgekühlten Lösung von 27,0 g (0,23 Mol) BCl₃ in 500 ml Petroläther (40/60°). Nach 5-stündigem Durchrühren läßt man auf 20° erwärmen, wobei sich der farblose Niederschlag gut absetzt. Er wird filtriert (12,3 g; berechnet 9,8 g LiCl) und das Lösungsmittel abdestilliert. Die fraktionierte Destillation des Rückstands (95,2 g) im Ölpumpenvakuum über eine Widmerkolonne führt zu 68,2 g (0,19 Mol; 80%) I.

Bis(trichlorsilyl)amino-dichlorboran (I) ist eine farblose Flüssigkeit mit Fp. -2°, Kp. 210°/760 Torr und 51°/0,01 Torr, n_D^{20} 1,4816 und D_4^{20} 1,6435. Die Molrefraktionen nach Lorentz-Lorenz (MR_L ber. 62,84, gef. 63,20) und nach Eisenlohr (MR_E ber. 541,94, gef. 540,23) stimmen mit der Konstitution überein. I löst sich sehr gut in Petroläther, Cyclohexan, Benzol, Äther und Tetrahydrofuran. Seine Hydrolyseempfindlichkeit ist sehr groß. HCl spaltet rasch an der B-N-Bindung; durch Nebenreaktionen tritt dabei Gelbfärbung auf:



Die Konstitution von I ließ sich weiterhin durch Totalanalyse, ¹¹B-NMR-Spektrum und Schwingungsspektren festlegen.

<u>Analyse</u> :	Molgew.	%B	%Cl	%N	%Si
BCl ₃ NSi ₂ ber.	364,62	2,97	77,79	3,84	15,41
gef.	370,5*	2,90	76,84**	3,76	15,48

*kryoskop. in Benzol **Hydrolyseverluste bei der Einwaage

Schwingungsspektren: Die charakteristischen Schwingungen der (insgesamt wesentlich bandenreicheren) IR- und RAMAN-Spektren⁴ liegen (in cm⁻¹) bei 376 w (IR) / 374 vs p (R) = ν_s BCl₂, 1010/985* m (IR) / 988 vw (R) = ν_{as} BCl₂, 482 s (IR) / 478 vw (R), 543 vs (IR) / 539 m (R) und 622 vs; 616 w sh (IR) / 603 m (R) = ν SiCl + δ ClBN o.p., 780 s (IR) / 780 w (R) = ν_s Si₂N, 903 m (IR) = ν_{as} Si₂N und 1205/1175* vs (IR) = ν BN (* = ¹⁰B/¹¹B-Isotopeneffekt). Auffallend ist hierbei nicht nur eine im Vergleich zu anderen (Cl₃Si)₂N-Derivaten schwächere SiN-Bindung: die Ermittlung der B-N-Valenzkraftkonstanten über eine Normalkoordinatenanalyse⁴ ergibt mit 5,0±0,1 mdyn/Å den bisher niedrigsten Wert aller bekannten BN-Verbindungen. Das "freie" N-Elektronenpaar in I wird so gut wie gar nicht zur Verstärkung der BN- und nur mittelmäßig zur Verstärkung der SiN- σ -Bindungen herangezogen.

Auch das einzige ¹¹B-NMR-Signal bei -43,6 ppm (Standard BF₃/Et₂O) spricht für eine weitgehende Löschung sonst üblicher (p→p)_N-NB-Mehrfachbindungsanteile in I.

Versuchsdurchführung_Rk. 3: Es wird wie bei Rk. 2 eine LiN(SiCl₃)₂/Petroläther-Suspension aus 99,0 g (0,22 Mol) einer 15%igen LiC₄H₉/Petroläther-Lösung und 65,7 g (0,23 Mol) (Cl₃Si)₂NH in 600 ml Petroläther angesetzt und noch -78° kalt zu einer -20° kalten Lösung von 13,4 g (0,11 Mol) BCl₃ gegeben. Nach 5-stündigem Rühren bei -20° erhitzt man anschließend 2,5 Stunden unter Rückfluß. Der Niederschlag setzt sich nur

schlecht ab und läßt sich auch nur langsam filtrieren (22,7 g ; ber. 9,7 g LiCl) ; er enthält noch viel unumgesetztes $\text{LiN}(\text{SiCl}_3)_2$. Das vom Lösungsmittel befreite gelbe Filtrat ergibt bei der Destillation im Ölpumpenvakuum (0,01 Torr) über eine kurze Vigreux-Kolonnen 7 verschiedene Fraktionen , unter ihnen bei 45-70° 17,9 g (0,047 Mol ; 43%) an I , bei 70-80° wenig IV und bei 115-120° 11,7 g (0,019 Mol ; 17%) an II .

Di-[bis(trichlorsilyl)amino]-chlorboran (II) siedet bei 117°/0,01 Torr . Aus der flüssigen Phase erstarrt es zu fächerförmigen , weißen Kristallen vom Fp. 62° . Es löst sich sehr gut in Petroläther und Cyclohexan , mäßig in Benzol . Es ist wie I sehr hydrolyseempfindlich und wird von HCl zuerst an der B-N-Bindung gespalten .

<u>Analyse:</u>	Molgew.	%B	%Cl	%N	%Si
$\text{BCl}_{13}\text{N}_2\text{Si}_4$	ber. 612,06	1,77	75,30	4,58	18,36
	gef. 568*	1,70	73,29**	4,57	18,58

*kryoskop. in Cyclohexan **Hydrolyseverlust bei Einwaage

^{11}B -NMR-Spektrum: 1 Signal bei -36,3 ppm (Standard $\text{BF}_3/\text{Et}_2\text{O}$) , in Übereinstimmung mit der Konstitution.

IR-Spektrum⁴ (charakteristische Schwingungen in cm^{-1}) : 857/842* w ν BCl , 1111/1088* vs $\nu_{\text{S}}\text{BN}_2$, 1253/1218* vs $\nu_{\text{AS}}\text{BN}_2$, 706 vs $\nu_{\text{S}}\text{Si}_2\text{N}$, 929 s $\nu_{\text{AS}}\text{Si}_2\text{N}$ (* $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotopeneffekt) .

Versuchsdurchführung_Rk. 4: 39,9 g (0,11 Mol) $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NBCl}_2$ siedeten im Luftbad von 200-210° bei Normaldruck 33 Stunden unter Rückfluß . Dabei destillieren 18,7 g eines $\text{SiCl}_4/\text{BCl}_3$ -Gemisches (Sdp. 36-44°/760 Torr) ab . Der Thermolyserückstand ergibt bei der Ölpumpendestillation (0,1 Torr) vier Fraktionen : 1. 50-56° 1,0 g (fest) ; 2. 56-95° 1,5 g (fest) ; 3. 100-150° 2,0 g (flüssig) ; 4. Rückstand 16,2 g (flüssig) . Die vereinigten

beiden ersten Fraktionen sublimieren bei 0,01 Torr und 60° zu 2,4 g (0,0054 Mol ; 10%) III .

1.3.3-Trichlor-2.4-bis(trichlorsilyl)-cyclo-1-bor-3-sil-2.4-diazan (III) tritt bei der Sublimation in sehr schön ausgebildeten , bis zu 5 mm langen , farblos-durchsichtigen Stäben oder Tafeln auf . Aus Petroläther kristallisiert es in zentimeterlangen Stäben . Sein Schmelzpunkt liegt bei 65° , sein Sublimationspunkt bei 51-52°/0,01 Torr . Es löst sich gut in Petroläther und Cyclohexan , nur mäßig in Benzol ; in Äther zersetzt es sich . Die Hydrolyseempfindlichkeit ist sehr groß .

<u>Analyse</u> :	Molgew.	%B	%Cl	%N	%Si
BCl ₉ N ₂ Si ₃	ber. 442,16	2,44	72,16	6,34	19,06
	gef. 432*	2,39	70,59**	6,49	19,23

*kryoskop. in Cyclohexan **Hydrolyseverlust bei Einwaage

IR-Spektrum ⁴ : charakteristische Skelettschwingungen , die zum Teil ¹⁰B/¹¹B-Isotopenmuster zeigen , liegen bei 1220 vs , 1140 vs , 970 m , 861 m (√ BCl) , 821 s cm⁻¹ . Die für eine BCl₂-Gruppierung charakteristische √_{as} BCl₂ ist nicht vorhanden ; die zu III isomere Struktur eines N-Dichlorboryl-N'-trichlorsilyl-tetrachlor-cyclo-disildiazans Cl₂B-N^{SiCl₂}_{SiCl₂}N-SiCl₃ kann daher ausgeschlossen werden .

Unser Dank gilt Herrn Dozent Dr. H. Bürger für die Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren , Herrn Prof. H. Nöth (Marburg) für die Vermittlung der ¹¹B-NMR-Spektren .

¹ 75.Mitt. über Silicium-Stickstoff-Verbindungen. 74.Mitt.:

U.Wannagat u. G.Schreiner , Monatsh. Chem. (im Druck).

² D-33 Braunschweig (Germany) , Pockelsstr. 4 .

³ U.Wannagat, P.Schmidt u. M.Schulze, Angew.Chem. 79, 409 (1967).

⁴ H.Bürger u. F.Höfler , in Vorbereitung .