

Die nach (a) und (b) dargestellten Bis(amino)borane sind farblose, leicht viskose Flüssigkeiten, die thermisch recht stabil sind und von Wasser langsam hydrolysiert werden. Sie färben sich bei längerem Stehenlassen gelb bis bräunlich. In Tabelle 1 sind die ^{19}F -NMR-Daten zusammengefasst.

TABELLE 1

^{19}F -NMR-Daten von Bis(amino)fluorboranen (in ppm gegen extern C_6F_6)

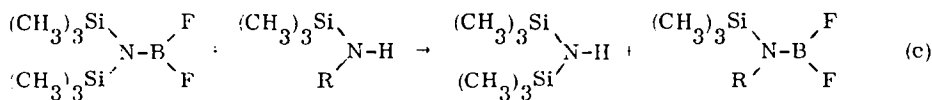
R =	H	CH_3	C_2H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNRBFN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	-71.0	-81.9	-84.5		
$\text{R}_2\text{NBFN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$		-64.5 ^{a)}	-65.7	-66.1	-65.9
R_2NBFNR_2		-28 ^{b)}	-29 ^{b)}		-33 ^{b)}

a) Dublettstruktur

b) Daten von (2) umgerechnet auf C_6F_6

BF-Kopplung konnte nicht beobachtet werden. Vergleicht man die chemischen Verschiebungen $\delta^{19}\text{F}$ der Bis(dialkylamino)fluorborane mit denen der dargestellten N-silylierten Bis(amino)fluorborane, so zeigt sich deutlich ein Gang nach niedrigerem Feld, wenn man die Alkylgruppen sukzessive durch $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen ersetzt. Offensichtlich führt die Ausbildung von (p-d) π -Bindungen zwischen Silicium und Stickstoff an der B-N-Bindung zu einer Verminderung der Elektronendichte, die sich auch auf das benachbarte Fluoratom auswirkt.

Bei der Reaktion von (I) mit Silylaminen, die N-H-Bindungen enthalten, tritt die Spaltung der B-F-Bindung in den Hintergrund (Ausnahme Hexamethyldisilazan), und es findet stattdessen eine Umaminierung statt gemäss:



R = CH_3 , $i\text{-C}_3\text{H}_7$)

Die auf diesem Wege darstellbaren (Trimethylsilyl)alkylamino-difluorborane sind allerdings leichter auf anderem Wege zugänglich (3).

Verwendet man an Stelle der Silylamine Ammoniak oder Dimethylamin, so wird gleichfalls die B-N-Bindung unter Bildung von Hexamethyldisilazan gespalten; doch sprechen

die weiteren Reaktionsprodukte u. a. $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ bzw. $\text{BF}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ für kompliziertere Folgereaktionen.

Über die Umsetzung von (I) mit Phosphor- und Schwefelhalogeniden, die zur Spaltung der Si-N-Bindung führt, berichten wir in Kürze.

EXPERIMENTELLES

Bis(trimethylsilyl)amino-difluorboran (1), Dialkyl(trimethylsilyl)amine (4, 5), Bis(trimethylsilyl)alkylamine (6) und Trimethylsilylalkylamine (4) lassen sich nach Literaturverfahren herstellen.

Darstellung der Bis(amino)borane

a) Dimethylamino-bis(trimethylsilyl)amino-fluorboran,

Diäthylamino-bis(trimethylsilyl)amino-fluorboran

In einem 200 ml fassenden V4A-Stahlautoklaven mit Magnetührstab werden 0.1 Mol (I) und 0.1 Mol Dialkyl(trimethylsilyl)amin gegeben. Der Autoklav wird unter Rühren 24 Std. auf 150° erhitzt. Die entstandenen Reaktionsprodukte werden im Ölpumpenvakuum frakt. destilliert.

Analysendaten und physikalische Konstanten zeigt Tabelle 2.

b) Di-n-propylamino-bis(trimethylsilyl)amino-fluorboran,

Di-n-butylamino-bis(trimethylsilyl)amino-fluorboran,

Trimethylsilylamino-bis(trimethylsilyl)amino-fluorboran,

Methyl(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)amino-fluorboran,

Äthyl(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilyl)amino-fluorboran

0.1 Mol (I) und 0.1 Mol Dialkyl(trimethylsilyl)amin, Hexamethyldisilazan oder Bis(trimethylsilyl)alkylamin werden 48 Std. unter Rückfluss erhitzt, wobei das entstehende $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ ständig durch den nicht mit Wasser gekühlten Rückflusskühler entweichen kann. Die gebildeten Reaktionsprodukte werden im Ölpumpenvakuum frakt. destilliert.

Analysendaten und physikalische Konstanten zeigt Tabelle 2.

Dem Herrn Bundesminister für wissenschaftliche Forschung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle und apparative Hilfe.

TABELLE 2

Dargestellte Bis(amino)fluorborane $[(CH_3)_3Si]_2NBFNR_1R_2$

Ver- bindg.	Kp. (°C/mm)	Ausb. (%)	Mol.-Gew. (Massenspektr.)	Analysen				
				C	H	B	F	N
$-N \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	25/0.2	79	Ber. 234.3 Gef. 234	41.02 40.40	10.33 10.50	4.62 4.51	8.11 8.4	11.96 11.96
$-N \begin{array}{c} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{array}$	49/0.2	80	Ber. 262.3 Gef. 262	45.79 44.87	10.76 10.40	4.12 4.35	7.24 7.6	10.68 10.89
$-N \begin{array}{c} \diagup n-C_3H_7 \\ \diagdown n-C_3H_7 \end{array}$	60/0.2	75	Ber. 290.4 Gef. 290	49.64 50.06	11.11 11.13	3.72 3.63	6.54 6.9	9.65 9.78
$-N \begin{array}{c} \diagup n-C_4H_9 \\ \diagdown n-C_4H_9 \end{array}$	79/0.2	73	Ber. 318.4 Gef. 318	52.81 52.39	11.14 11.33	3.40 3.45	5.97 6.1	8.80 8.93
$-N \begin{array}{c} \diagup Si(CH_3)_3 \\ \diagdown H \end{array}$	41/0.2	76	Ber. 278.4 Gef. 278	38.83 39.24	10.14 10.00	3.88 4.10	6.82 7.0	10.06 10.14
$-N \begin{array}{c} \diagup Si(CH_3)_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$	100/12	65	Ber. 292.4 Gef. 292	41.07 41.24	10.34 10.42	3.70 3.64	6.50 6.3	9.58 9.52
$-N \begin{array}{c} \diagup Si(CH_3)_3 \\ \diagdown C_2H_5 \end{array}$	66/0.2	64	Ber. 306.5 Gef. 306	43.11 42.98	10.53 10.48	3.53 3.61	6.20 6.3	9.14 9.06

LITERATUR

- (1) G. Elter, O. Glemser und W. Herzog, Chem. Ber., im Druck
- (2) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 99, 2757 (1966)
- (3) G. Elter, O. Glemser und W. Herzog, J. Organometal. Chem., im Druck
- (4) R.O. Sauer und R.H. Hasek, J. Amer. Chem. Soc., 68, 241 (1946)
- (5) E.W. Abel und G.R. Willey, J. Chem. Soc., (1964) 1528
- (6) J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig und K. Rühlmann, Chem. Ber., 99, 776 (1966)