

Bis(trimethylsilyl)amino-halogenoborane und ihre cyclischen Kondensationsprodukte

Von

P. Geymayer und E. G. Rochow

Aus dem Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge/Mass.

(Eingegangen am 23. Oktober 1965)

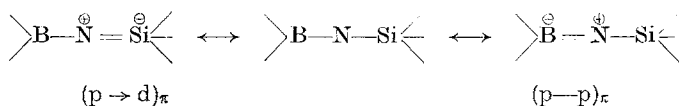
Bis-[bis(trimethylsilyl)amino]-fluorboran (I), Bis-(trimethylsilyl)-amino-dichlorboran (II) und Bis-[bis(trimethylsilyl)-amino]-chlor-boran (III) werden durch Umsetzung von BCl_3 und BF_3 mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Äther dargestellt. Alle Verbindungen lassen sich thermisch unter Abspaltung von Trimethylhalogenosilanen kondensieren. Während II zu B-Trichloro-N-tris(trimethylsilyl)-borazol kondensiert, ergeben I und III überraschend ein viergliedriges B—N-Ringsystem.

Phenyl-alkoxy-bis(trimethylsilyl)aminoborane gehen ähnliche Kondensationsreaktionen ein.

Bis-[bis(trimethylsilyl)amino]-fluoroborane (I), bis(trimethylsilyl)amino-dichloroborane (II) and bis-[bis-(trimethylsilyl)amino]-chloroborane (III) were synthesized by reaction of BF_3 and BCl_3 with sodium-bis(trimethylsilyl)-amide. All compounds undergo thermal condensation under elimination of the corresponding trimethylhalosilane. So II forms B-trichloro-N-tris-(trimethylsilyl)-borazene, while I and III unexpectedly yield a fourmembered B—N-ring system. Phenyl-alkoxy-bis-(trimethylsilyl)-aminoboranes condense in a similar way to B-phenyl-N-trimethylsilyl-borazene.

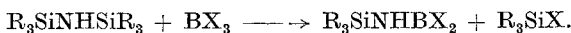
Auffallend in der Si—N—Si-Gruppierung sind die nur schwachen Elektronendonoreigenschaften des Stickstoffatoms. So war es bisher kaum möglich, stabile Addukte von Disilazanen oder Silylaminen mit Lewis-Säuren darzustellen. Diese und andere Besonderheiten im chemischen Verhalten werden im allgemeinen erklärt durch die Fähigkeit des Siliciums, d-Orbitale zur Ausbildung von ($p \rightarrow d$) π -Bindungen zu benutzen.

Erweiterte Informationen über die Natur der Si—N-Bindung sind von Verbindungen zu erwarten, bei denen ein Stickstoffatom sowohl mit Silicium als auch mit Bor substituiert ist. Bei diesen kann das einsame Elektronenpaar in eine ($p \rightarrow d$) π - wie auch in eine ($p-p$) π -Bindung einbezogen sein:

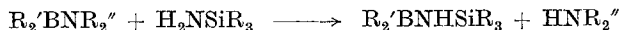


Die Schwächung der $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindung zwischen Silicium und Stickstoff wird von den Substituenten am Bor abhängen und sich in den chemischen und physikalischen Eigenschaften (z. B. *NMR*) widerspiegeln.

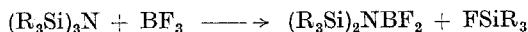
Bisher sind nur wenige Arbeiten über das System $\text{Si}-\text{N}-\text{B}$ bekannt. Eine der Darstellungsmethoden ist die Spaltung der $\text{Si}-\text{N}$ -Bindung in Disilazanen oder Silylaminen durch BCl_3 oder BF_3 ^{1, 2, 3}:



Auch durch Umaminierung können Verbindungen mit dieser Gruppe dargestellt werden⁴:

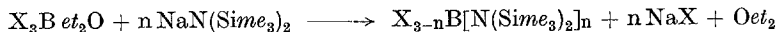


Silylaminodifluorborane lassen sich durch Spaltung von Trisilylaminen mit BF_3 erhalten^{5, 6}.

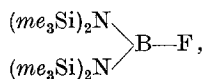


Darstellung von Bis-(trimethylsilyl)-amino-halogenoboranen

Verbindungen mit BNSi_2 -Struktur können am besten durch Umsetzung von $\text{NaN}(\text{Sime}_3)_2^*$ mit Borhalogeniden in Äther dargestellt werden^{6, 7}:



So wurden erhalten: mit $\text{X} = \text{F}$ und $n = 2$ das Bis-[bis(trimethylsilyl)-amino]-fluorboran (I)



mit $\text{X} = \text{Cl}$ und $n = 1$ das Bis-(trimethylsilyl)-amino-dichlorboran (II)

* *me* = Methyl, *et* = Äthyl, *ph* = Phenyl, *tbu* = tert. Butyl.

¹ M. Becke-Goehring und H. Krill, Chem. Ber. **94**, 1059 (1961).

² H. Nöth, Z. Naturforsch. **16 b**, 618 (1961).

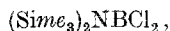
³ E. W. Abel, D. A. Armitage, R. P. Bush und G. R. Willey, J. chem. Soc. [London] **1965**, 62.

⁴ H. Jenne und K. Niedenzu, Inorg. Chem. **3**, 68 (1964).

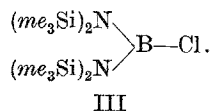
⁵ S. Sujishii und S. Witz, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2447 (1957).

⁶ A. G. MacDiarmid und C. R. Russ, Angew. Chem. **76**, 500 (1964).

⁷ P. Geymayer, E. G. Rochow und U. Wannagat, Angew. Chem. **76**, 499 (1964).



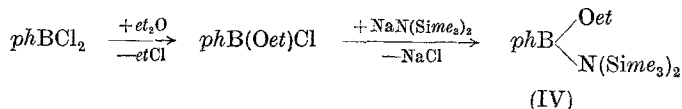
mit $\text{X} = \text{Cl}$ und $n = 2$ das Bis-[bis(trimethylsilyl)amino]-chloroboran (III)



Es gelang jedoch nicht, $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{NBF}_2$ und das vollständig substituierte Produkt nach dieser Methode darzustellen. Kalottenmodelle zeigen, daß um ein Boratom herum nicht genügend Raum für drei Bis-(trimethylsilyl)-amino-Gruppen vorhanden ist. $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{NBF}_2$ konnte inzwischen von *MacDiarmid* und *Russ*⁶ durch Spaltung von $(\text{me}_3\text{Si})_3\text{N}$ mit BF_3 erhalten werden.

Das Fehlschlagen aller Versuche, diese Verbindung nach unserer Methode darzustellen, deutet darauf hin, daß sie wesentlich reaktionsfreudiger als das Ausgangsmaterial $\text{BF}_3 \cdot \text{Oet}_2$ ist und sofort mit $\text{NaN}(\text{Sime}_3)_2$ zu I weiterreagiert.

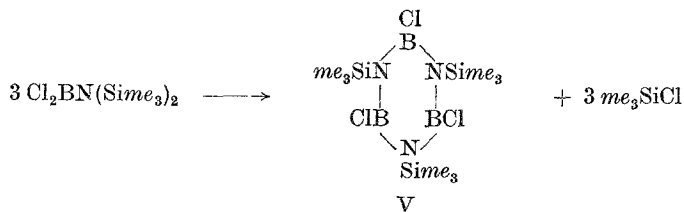
Ergänzend zu den Verbindungen I—III wurde Bis-(trimethylsilyl)-amino-phenyl-äthoxyboran (IV) auf folgendem Wege dargestellt:



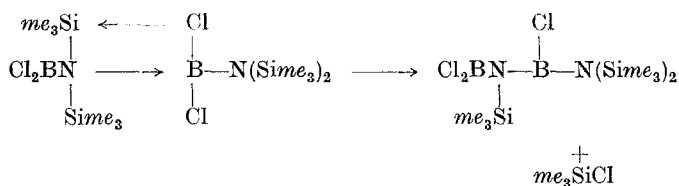
Das thermische Verhalten der Bis-(trimethylsilyl)-amino-halogenoborane

Silylaminohalogenoborane neigen zur Abspaltung von Trimethylhalogenosilanen. Der nächste Schritt unserer Untersuchungen bezog sich daher auf das thermische Verhalten der Verbindungen I—IV. Es zeigte sich, daß eine Kondensation zu cyclischen Bor—Stickstoff-Verbindungen unter Abspaltung von me_3SiX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Oet}$) leicht eintritt.

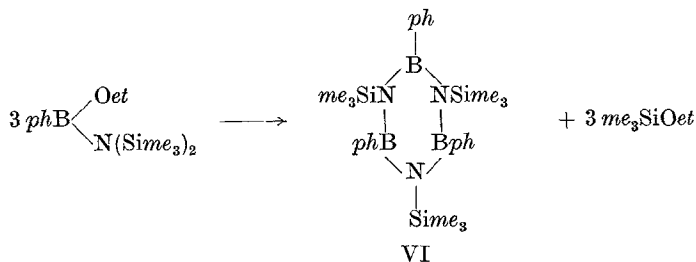
Durch Erhitzen von II auf 140° bildet sich in guter Ausbeute B-Trichlor-N-tris(trimethylsilyl)-borazol (V):



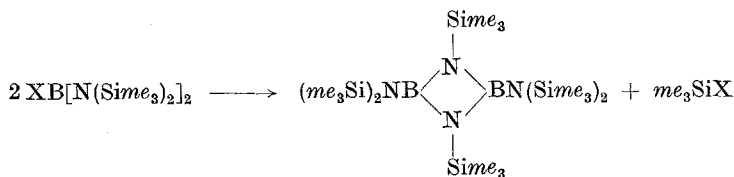
Die erste Stufe dieser Kondensationsreaktion dürfte ein nucleophiler Angriff am Bor- und Siliciumatom sein, möglicherweise in einem Vierzentrenmechanismus.



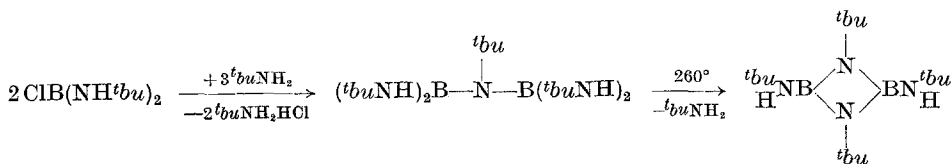
Auch Verbindung IV kondensiert beim Erhitzen auf 240°. Unter Abspaltung von Trimethyläthoxysilan entsteht B-Triphenyl-N-tris-(trimethylsilyl)-borazol (VI).



I und III reagieren ähnlich wie II, unter Abspaltung der entsprechenden Halogenosilane. In beiden Fällen wurde jedoch anstelle des erwarteten Sechsrings ein viergliedriger Bor—Stickstoffring gebildet



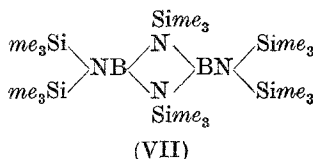
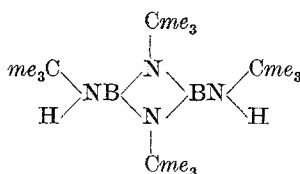
Der einzige bis heute bekannte Bor—Stickstoff-Vierring wurde von *Lappert* und *Majumdar* auf folgendem Wege dargestellt^{8, 9}



Die Struktur des *Lappertschen* Bor—Stickstoff-Vierrings und des unseren ist auffallend ähnlich:

⁸ M. F. Lappert und M. K. Majumdar, *Proceed. Chem. Soc.* **1963**, 88.

⁹ M. F. Lappert und M. K. Majumdar, *Adv. Chem. (ACS)* **42**, 208.



Alle unsere Versuche, einen Bor—Stickstoff-Vierring mit anderen Substituenten als der Trimethylsilylgruppe darzustellen, schlugen fehl. Wir vermuten daher, daß diese oder die strukturell ähnlichen tert. Butylgruppen zur Bildung des Vierrings unumgänglich notwendig sind.

Lappert nimmt an, daß in dem System vorwiegend exocyclische π -Bindungen vorliegen und daß diese zumindest teilweise für die Stabilität des Systems verantwortlich sind. Für den silylierten B—N-Vierring gelten die gleichen Überlegungen.

Kernresonanzspektren

In Tab. 1 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen I—VII, sowie die Lage der Signale von Hexamethyldisilazan und Tris-(trimethylsilyl)-amin zusammengefaßt.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen der dargestellten SiNB-Verbindungen

Nr.	Strukturformel	Chemische Verschiebung	Bemerkung
	$(\text{Sime}_3)_2\text{NH}$	— 0,04	
	$(\text{Sime}_3)_3\text{N}$	0,14	
I	$[(\text{Sime}_3)_2\text{N}]_2\text{BF}$	0,18	Dublett
II	$(\text{Sime}_3)_2\text{NBCl}_2$	0,30	
III	$[(\text{Sime}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$	0,27	
IV	$(\text{Sime}_3)_2\text{NB} \begin{array}{l} \nearrow \text{Oet} \\ \searrow \text{ph} \end{array}$	— 0,05	SiCH_3
		1,08	CH_2CH_3 Triplet
		3,7	CH_2CH_3 Quadruplett
		7,2	C_6H_5 Multiplett unaufgelöst
V	$[-\text{BCl}-\text{N}(\text{Sime}_3)-]_3$	0,35	SiCH_3
VI	$[-\text{phB}-\text{N}(\text{Sime}_3)-]_3$	— 0,2	SiCH_3
		7,4	C_6H_5 Multiplett unaufgelöst
VII	$[-(\text{Sime}_3)_2\text{NB}-\text{N}(\text{Sime}_3)-]_2$	0,20	$(\text{SiCH}_3)_2\text{N}$
		0,16	$(\text{SiCH}_3)\text{N}$

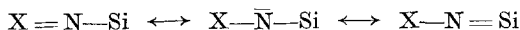
Einer der Faktoren, der die Lage eines Protonensignales beeinflusst, ist die Elektronendichte um das Proton. Je höher die Elektronendichte, desto größer ist die Abschirmung und um so stärker muß das Magnetfeld sein, das zur Erfüllung der Resonanzbedingungen notwendig ist.

Die Elektronendichte um die Methylprotonen in Verbindungen des Typs $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}$ — und damit deren magnetische Abschirmung hängt unter anderem auch von der Stärke der $(p \rightarrow d)\pi$ -Wechselwirkung zwischen Silicium und Stickstoffatom ab. Substituenten, die das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs beanspruchen, sollten sich in der Lage der Protonensignale der Trimethylsilylgruppe bemerkbar machen. Bor-substitution am Stickstoff bewirkt eine Verschiebung nach kleineren Feldstärken, was auf Verminderung der $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindung zwischen Si und N zurückgeführt werden kann.

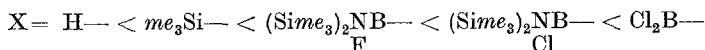
Durch Dialkylamino-Substitution verliert das Bor jedoch seine Acceptoreigenschaften, was nicht nur in den chemischen Eigenschaften, sondern auch in den *NMR*-Spektren seinen Niederschlag findet. Ver-

bindungen vom Typ $\text{R}_2\text{NB} \begin{array}{l} \nearrow \text{Cl} \\ \searrow \text{N}(\text{SiMe}_3)_2 \end{array}$ neigen nicht zur Kondensation und auch die SiCH_3 -Signale liegen bei höheren Feldstärken.

Auf Grund der Kondensationsfreudigkeit und der *NMR*-Spektren der Verbindungen I—III erfolgt die Verschiebung der π -Elektronen im System

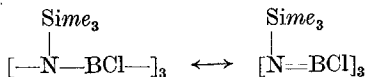


in der Reihenfolge

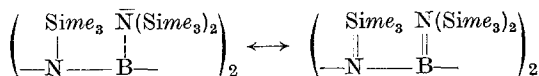


zunehmend nach links, wobei die Ausbildung der Form $\text{X}-\text{N}=\text{Si}$ von der Substitution abhängt. Je schwächer die $\text{NSi}(p \rightarrow d)\pi$ -Bindung ist, um so leichter spaltet sich die Silylgruppe bei der thermischen Kondensation ab.

Im Sechsring V dürften, dem *NMR*-Spektrum nach, vorwiegend endocyclische π -Bindungen vorliegen



Im Falle des viergliedrigen Ringes VII kann jedoch auf eine Bevorzugung exocyclischer π -Bindungen geschlossen werden:



Experimenteller Teil

Bis-[bis(trimethylsilyl)amino]-fluorboran (I)

Zu 21 g (0,15 Mol) $\text{BF}_3 \cdot \text{et}_2\text{O}$ in 200 ml Äther wurde unter starkem Rühren eine Lösung von 55 g (0,3 Mol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in Äther langsam zugetropft, das

gebildete NaF (14 g) durch Filtration im geschlossenen System abgetrennt und das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers abgezogen. Durch frakt. Destillation konnten 32 g (61%) I isoliert werden. Sdp._{0,1} 76°. Sdp.₁₁ 136°. n_D^{20} 1,4548, D_4^{20} 0,922, Schmp. 21°.

Bis(trimethylsilyl)amino-dichlorboran (II)

46 g (0,25 Mol) NaN(Sime₃)₂ wurden in 100 ml Äther gelöst und zu einer gut gekühlten (— 50°) BCl₃Oet₂-Suspension [50 ml BCl₃ und 100 ml Äther in 50 ml Petroläther (*P.Ä.*, 40/60°)] unter ständigem Rühren langsam zugetropft. Durch Kühlung mit Trockeneis/Aceton wurde die Temp. auf — 10° gehalten, dann das gebildete NaCl in einer geschlossenen Apparatur unter trockenem N₂ bei Raumtemp. abfiltriert und nach erneutem Abkühlen auf — 30° das überschüssige kristalline BCl₃ · Oet₂ abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemp. am Rotationsverdampfer und mehrmaliger Destillation (über eine Kolonne) ergaben sich 21 g (35%) II, Sdp.₁₁ 82°. Schmp. 6°, n_D^{20} 1,4554, D_4^{20} 1,011.

Tabelle 2. Analysen der Verbindungen I bis VII*

Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.		%Si		%N		%Cl	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	C ₁₂ H ₃₆ BFN ₂ Si ₄	350	345	32,05	32,24	7,99	8,00	—	—
II	C ₆ H ₁₈ BCl ₂ NSi ₂	242	252	23,20	22,65	5,79	5,62	29,29	28,35
III	C ₁₂ H ₃₆ BClN ₂ Si ₄	367	347	30,62	29,82	7,63	7,56	9,66	10,33
IV	C ₁₄ H ₂₈ BNO ₂ Si ₂	293	275	19,15	19,34	4,77	4,81	—	—
V	C ₉ H ₂₇ B ₃ Cl ₃ N ₃ Si ₃	400	398	21,04	20,48	10,49	10,30	26,56	25,54
VI	C ₂₇ H ₄₂ B ₃ N ₃ Si ₃	525	543**	16,05	16,17	8,00	7,90	—	—
VII	C ₁₈ H ₅₄ B ₂ N ₄ Si ₆	516	515***	32,61	32,61	10,85	10,89	—	—

* Außer den angeführten Bestimmungen liegen auch C, H-Werte vor, welche die Formeln, bestätigen.

** kryoskopisch (Benzol).

*** massenspektrographisch.

Bis-[bis(trimethylsilyl)amino]-chlorboran (III)

25 ml (0,3 Mol) BCl₃ wurden, wie bei der Darstellung von II beschrieben, mit 110 g (0,6 Mol) NaN(Sime₃)₂ zur Umsetzung gebracht. Fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes über eine kleine Vigreux-Kolonne ergab 25 g (23%) III in Form einer öligen Flüssigkeit, die nach einiger Zeit vollkommen erstarrte. Sdp._{0,1} 91°. Schmp. 36°.

Bis(trimethylsilyl)amino-phenyl-äthoxyboran (IV)

100 ml Äther wurden langsam zu einer gut gerührten Lösung von 32 g (0,2 Mol) C₆H₅BCl₂ in 200 ml *P.Ä.* zugetropft, wobei starke Erwärmung und ein Gasstrom von C₂H₅Cl die Bildung des C₆H₅B(OC₂H₅)Cl anzeigen, danach 36 g (0,23 Mol) NaN(Sime₃)₂ zugefügt, das gebildete NaCl unter N₂ abfiltriert und nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne 20 g (34%) IV isoliert. Sdp._{0,03} 82°. n_D^{20} 1,4858.

B-Trichlor-N-tris(trimethylsilyl)-borazol (V)

31 g (0,128 Mol) II wurden in 50 ml Xylol 12 Std. zum Rückfluß erhitzt und anschließend das Reaktionsgemisch über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Zwischen 57 und 61° gingen bei Normaldruck 4 g Trimethylchloresilan über, das mittels Gaschromatographie und *NMR* identifiziert wurde. Die Fraktion zwischen 60° und 130° bestand aus ClSiMe_3 und Xylol. Im Rotationsverdampfer (50°/10 Torr) verblieb eine ölige Flüssigkeit (15 g), die bei — 20° teilweise kristallisierte. Die Kristalle wurden abgetrennt und die Flüssigkeit destilliert. Bei 96°/0,2 Torr konnten weitere Kristalle von V isoliert werden, die mit den durch Kühlung erhaltenen vereinigt wurden. Mehrmaliges Umkristallisieren aus *P* $\ddot{A}$ ergab schließlich ein bei 140° scharf schmelzendes Produkt.

B-Triphenyl-N-tris(trimethylsilyl)-borazol (VI)

11 g (0,038 Mol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden in einem Bombenrohr 12 Std. auf 240° erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch ließen sich die flüchtigen Anteile im Vak. entfernen und mittels *NMR*- und IR-Spektroskopie und Gaschromatographie als $\text{me}_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ identifizieren. Der Rückstand (7 g, braune Kristalle) wird mehrmals aus Ligroin umkristallisiert und sublimiert (160°/0,02 Torr). Die nun rein weißen Kristalle schmelzen bei 156°.

1,3-Bis(trimethylsilyl)-2,4-bis-[bis(trimethylsilyl)amino]-1,3-diaza-2,4-diboracyclobutan (VII)

20 g (0,55 Mol) III und 10 g (0,55 Mol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden in 100 ml Xylol gelöst und 20 Std. unter Rühren zum Rückfluß erhitzt, das gebildete NaCl bei 20° unter N_2 abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt (50°/10 Torr). Es hinterblieben 22 g einer Flüssigkeit, die nach einiger Zeit teilweise kristallisierte. 7 g rohes VII gaben beim Umkristallisieren aus *P* $\ddot{A}$ und nach Sublimation (110—120°/0,05 Torr) ein reines Produkt (Schmp. 212°). Die neben den Kristallen anfallende Flüssigkeit wurde über eine Vigreuxkolonne destilliert. In der Fraktion 95—115° ließ sich Tris(trimethylsilyl)amin mittels *NMR*-Spektroskopie und Gaschromatographie nachweisen. Es ist jedoch nicht notwendig, $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ als me_3SiCl -Acceptor zu verwenden. Die Kondensation kann auch durch einfaches Rückflußerhitzen von III in Xylol durchgeführt werden. Einen weiteren Weg zu VII stellt die Pyrolyse von I bei 300° dar⁶.

Ausgangsmaterialien wie Bortrichlorid, Bortrichlorid-Äther und Phenyl-dichlorboran standen über den Handel zur Verfügung. Natrium-bis(trimethylsilyl)amid wurde nach der von U. Wannagat und H. Niederprüm¹⁰ angegebenen Methode dargestellt. Alle Lösungsmittel waren nach konventionellen Methoden getrocknet.

Unser Dank gilt der National Science Foundation, Washington D. C., für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁰ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).