

Dialkylamino-bis(trimethylsilyl)amino-chlorborane und ihre Reaktion mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid

Von

P. Geymayer und E. G. Rochow

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

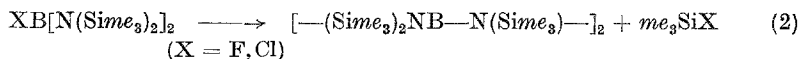
(Eingegangen am 23. Oktober 1965)

Verbindungen des Typs $R_2NBClN(SiMe_3)_2^*$ ($R = C_2H_5$, iC_3H_7 , C_6H_{11} , C_6H_5) bleiben bis zu hohen Temperaturen beständig. Sie reagieren jedoch mit $NaN(SiMe_3)_2$ unter Übertragung einer Methylgruppe von einem Silicium- zu einem Boratom zu N,N' -Bis(trimethylsilyl)-tetramethyleyclodisildiazan und $R_2NBmeN(SiMe_3)$ ($R = C_2H_5$, iC_3H_7).

Compounds of the type $R_2NBClN(SiMe_3)_2^*$ were prepared. ($R = C_2H_5$, iC_3H_7 , C_6H_{11} , C_6H_5). They do not show any tendency to condense thermally under elimination of trimethylchlorosilane. When these silylaminoboranes were allowed to react with $NaN(SiMe_3)_2$, complicated rearrangements were observed. The compounds in which $R = C_2H_5$ or iC_3H_7 rearranged under formation of N,N' -bis(trimethylsilyl)-tetramethyleyclodisildiazane and $R_2NBmeN(SiMe_3)_2$. In this reaction a migration of a methyl group from silicon to boron occurs.

Einleitung

Bis(trimethylsilyl)amino-halogenoborane kondensieren, wie wir bereits berichteten, unter Abspaltung der entsprechenden Halogensilane zu N -Silyl-borazolen^{1, 2, 3}:



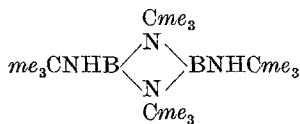
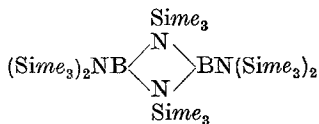
* $me = CH_3$, $et = C_2H_5$, $pr = C_3H_7$, $ch = C_6H_{11}$, $ph = C_6H_5$.

¹ P. Geymayer, E. G. Rochow und U. Wannagat, *Angew. Chem.* **76**, 499 (1964).

² P. Geymayer und E. G. Rochow, *Mh. Chem.* **97**, 429 (1966).

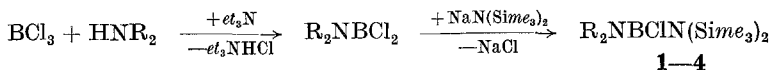
³ A. G. MacDiarmid und C. R. Russ, *Angew. Chem.* **76**, 500 (1964).

Dem viergliedrigen B—N-Ring, der nach Gl. (2) entsteht, galt unser besonderes Interesse, da bisher nur ein einziger Vertreter dieser Stoffklasse bekanntgeworden ist^{4, 5}.



Die Ähnlichkeit beider Systeme fällt besonders auf, wenn man die analoge Struktur der Trimethylsilyl- und Tertiärbutylgruppen beachtet. Das Ziel unserer Untersuchungen war es, durch Thermolyse von Substanzen des Typs $\text{R}_2\text{NBClN}(\text{Sime}_3)_2$ zu weiteren viergliedrigen B—N-Ringen zu gelangen.

Die gemischt substituierten Diamino-halogenborane wurden auf folgendem Wege dargestellt, wobei der erste Reaktionsschritt bereits bekannten Methoden folgte^{6, 7, 8}.



Es wurden so folgende Verbindungen dargestellt:

Diäthylamino-bis(trimethylsilyl)amino-chlorboran (1),

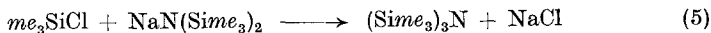
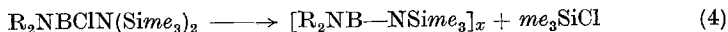
Diisopropylamino-bis(trimethylsilyl)amino-chlorboran (2),

Dicyclohexylamino-bis(trimethylsilyl)amino-chlorboran (3),

Diphenylamino-bis(trimethylsilyl)amino-chlorboran (4).

Zu unserer Überraschung erwiesen sich die Verbindungen **1—4** als thermisch sehr stabil. Sie konnten nach 24stdg. Erhitzen auf 240° unzersetzt zurückgewonnen werden, während $[(\text{Sime}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ schon um 140° Kondensation eingeht [Gl. (2)].

Als nächsten Schritt versuchten wir die Trimethylchlorsilan-Abspaltung mittels $\text{NaN}(\text{Sime}_3)_2$ zu erzwingen:



Bei der Umsetzung von **1** mit $\text{NaN}(\text{Sime}_3)_2$ in siedendem Xylol konnten als Reaktionsprodukte zwei Verbindungen gaschromatographisch festgestellt werden. Durch Gaschromatographie und *NMR* ließ sich eindeutig nachweisen, daß keine der beiden Tris-(trimethylsilyl)-amin

⁴ M. F. Lappert und M. K. Majumdar, *Proceed Chem. Soc.* **1963**, 88.

⁵ M. F. Lappert und M. K. Majumdar, *Adv. Chem.* **42**, 208 (A. C. S.).

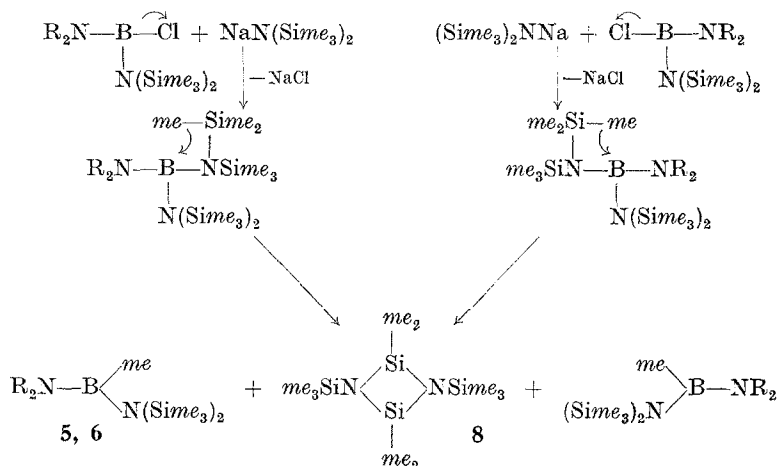
⁶ H. Becher, *Z. anorg. allgem. Chem.* **289**, 262 (1957).

⁷ W. Gerrard, H. R. Hudson und E. F. Mooney, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5168.

⁸ K. Niedenzu und J. W. Dawson, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5553 (1959).

ist, womit ein Reaktionsverlauf nach Gl. (4) und (5) auszuschließen ist. Die beiden Reaktionsprodukte wurden mittels präp. Gaschromatographie getrennt und als N,N'-Bis(trimethylsilyl)-tetramethylcyclodisildiazan (8) und Diäthylamino-bis(trimethylsilyl)amino-methylboran (5) identifiziert.

Die Reaktion verläuft danach schematisch wie folgt:

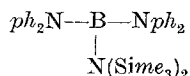


Die Triebfeder dieser Reaktion dürfte wohl die Bildung des thermisch sehr stabilen SiN-Vierringes sein.

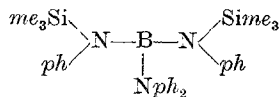
Die Umsetzung von **2** mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in siedendem Xylol ergibt die analogen Reaktionsprodukte: N,N'-Bis(trimethylsilyl)-tetramethylcyclodisildiazan und Diisopropylamino-bis(trimethylsilyl)amino-methylboran (**6**). Daneben konnten jedoch kleine Mengen Tris(trimethylsilyl)amin nachgewiesen werden.

Die Umsetzung von Diphenylamino-bis(trimethylsilyl)amino-chlorboran (**4**) mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ unter den oben angegebenen Bedingungen nimmt einen anderen Verlauf. Es gelang lediglich, in schlechten Ausbeuten eine definierte Substanz zu isolieren, der die Summenformel $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{BN}_3\text{Si}_2$ zukommt und die sich durch eine verblüffende Stabilität gegen Säuren, Methanol etc. auszeichnet, was sowohl für Bor-Stickstoff- als auch für Silicium-Stickstoff-Verbindungen äußerst ungewöhnlich ist. So wird die Verbindung erst in der Wärme von konz. Schwefelsäure unter Verkohlungen angegriffen.

Die Summenformel von $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{BN}_3\text{Si}_2$ läßt die Wahl zwischen zwei Strukturen offen:



7a

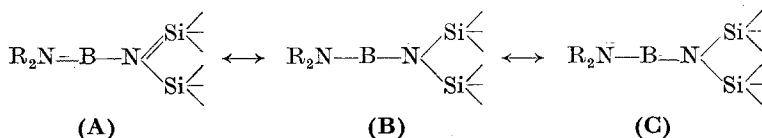


7b

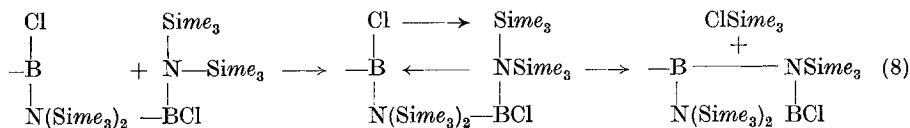
Während das *NMR*-Spektrum für **7b** spricht, müssen wir doch aus rein chemischen Überlegungen die Struktur **7a** bevorzugen.

Bindungsverhältnisse und ^1H -Kernresonanzspektren

Die überraschende thermische Stabilität der Verbindungen **1—4** wird wohl am besten dadurch erklärt, daß in Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{NBClN}(\text{Sime}_3)_2$ das Bor die Fähigkeit verloren hat, das einsame Elektronenpaar am silylierten Stickstoff zu beanspruchen.



Wir können annehmen, daß die Grenzstruktur (A) dominiert. Die in (A) vorhandenen (p $\rightarrow$ d) π -Anteile zwischen Silicium und Stickstoff erschweren einen nucleophilen Angriff am Silicium, der, wie wir glauben, der erste Reaktionsschritt bei einer thermischen Kondensation ist. Anders liegen die Verhältnisse bei Verbindungen des Typs $-\text{B}-\text{N}(\text{Sime}_3)_2$. Hier wird wohl das einsame Elektronenpaar des Stickstoffes weitgehend in eine (p—p) π -Doppelbindung zwischen Bor und Stickstoff einbezogen sein und die Kondensation nach Gl. (8) dadurch erleichtert:



Je größer die Elektronendichte um das Proton ist, die die Lage eines *NMR*-Signals mitbestimmt, desto stärker wird die magnetische Abschirmung sein und desto höhere Feldstärken müssen angewendet werden, um die Resonanzbedingungen zu erfüllen. Bei Ausbildung einer (p $\rightarrow$ d) π -Doppelbindung zwischen Si und N werden die Silylmethylprotonen eine Verschiebung nach höheren Feldstärken erleiden. Diese Betrachtungen geben allerdings ein unvollständiges Bild, da noch andere Einflüsse auf die Lage der *NMR*-Signale einwirken. Aus Tab. 2 geht die Beziehung zwischen Kondensationsneigung und Lage der Silylmethylprotonensignale hervor.

Bemerkenswert sind weiterhin auch die *NMR*-Spektren der Verbindungen **2** und **6**. In beiden Fällen zeigen die Methylgruppen des Isopropylrestes ein Quadruplett an Stelle des zu erwartenden Dubletts. Messungen des *NMR*-Spektrums von Verbindung **2** in Abhängigkeit von der Temperatur ergab ein Verschwinden des Quadrupletts und Auftreten eines Dubletts bei Temperaturen über 100°. Diese Erscheinung

läßt sich als Rotationsbehinderung um die B—N-Achse deuten, wodurch sich die beiden Isopropylgruppen in verschiedenen Umgebungen befinden. Bei Verbindung 1 (*et* statt ${}^i\text{C}_3\text{H}_7$) konnte dieser Effekt nicht

Tabelle 1. ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 1—7

Nr.	Verbindung	Zuordnung	Chemische Verschiebung ^{a, b}
1	$(\text{et}_2)\text{NBCIN}(\text{Sime}_3)_2$	SiCH_3	0,1
		CH_2CH_3	1,05 Triplet
		CH_2CH_3	3,2 Quadruplett
2	$({}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NBCIN}(\text{Sime}_3)_2$	SiCH_3	0,1
		$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1,2 Quadruplett
3	$(\text{ch})_2\text{NBCIN}(\text{Sime}_3)_2$	SiCH_3	0,1
		C_6H_{11}	1,5 unaufgelöstes Multipl.
4	$(\text{ph})_2\text{NBCIN}(\text{Sime}_3)_2$	SiCH_3	0,1
		C_6H_5	7,1 Multipl.
5	$(\text{et})_2\text{NBCH}_3\text{N}(\text{Sime}_3)_2$	SiCH_3	0,02
		BCH_3	0,25
		CH_2CH_3	1,0 Triplet
		CH_2CH_3	3,2 Quadruplett
6	$({}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NBCH}_3\text{N}(\text{Sime}_3)_2$	SiCH_3	0,0
		BCH_3	0,32
		$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	1,05 Quadruplett
		$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	3,1 unaufgelöstes Multipl.
			4,4
7	$(\text{ph}_2\text{N})_2\text{BN}(\text{Sime}_3)_2$	SiCH_3	— 0,15
		C_6H_5	6,75
			7,2

^a TMS = 0 in ppm (Geschätzter Fehler 0,05 ppm)

^b Es wird immer der Mittelpunkt des Multipl. angegeben

Tabelle 2. Kernresonanzspektren und Kondensationstemperatur

Verbindung	${}^1\text{H}$ -NMR-Signal ^a SiCH_3	Kondensationstemp.
$\text{Cl}_2\text{BN}(\text{Sime}_3)_2$	0,30	140°
$\text{ClB}[\text{N}(\text{Sime}_3)_2]_2$	0,27	140°
$\text{FB}[\text{N}(\text{Sime}_3)_2]_2$	0,18	250°
$\text{et}_2\text{NBCIN}(\text{Sime}_3)_2$	0,1	—
${}^i\text{pr}_2\text{NBCIN}(\text{Sime}_3)_2$	0,1	—
$\text{ch}_2\text{NBCIN}(\text{Sime}_3)_2$	0,1	—
$\text{ph}_2\text{NBCIN}(\text{Sime}_3)_2$	0,1	—

^a in ppm (TMS=0), positive Werte: downfield TMS.

beobachtet werden, was darauf hindeutet, daß die sperrigen Isopropylgruppen für die Rotationsbehinderung verantwortlich sind.

Das NMR-Spektrum der Verbindung 7 zeigt eine sehr starke Aufspaltung der Phenylprotonensignale, weshalb wir ursprünglich dieser

Tabelle 3. Analysen der Verbindungen 1—7

Lfd. Nr.	Summenformel	Mol. Gew.		%C		%H		%Cl		%N		%Si	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
1	$C_{10}H_{28}BClN_2Si_2$	278	283	43,08	43,31	10,13	10,16	12,72	12,76	10,04	9,97	20,12	20,19
2	$C_{12}H_{32}BClN_2Si_2$	306	322	46,97	47,10	10,52	10,45	11,56	10,87	9,14	9,04	18,31	18,62
3	$C_{18}H_{40}BClN_2Si_2$	386	414	55,87	56,16	10,42	10,70	9,16	8,38	7,24	7,20 ^a	14,52	13,68
4	$C_{18}H_{28}BClN_2Si_2$	374	376	57,67	57,78	7,53	7,62	9,46	9,30	7,47	7,77 ^a	14,99	15,10
5	$C_{11}H_{31}BN_2Si_2$	258	278	51,13	50,44	12,09	11,94	—	—	10,85	10,7	21,74	20,62
6	$C_{13}H_{35}BN_2Si_2$	268	276	54,51	54,47	12,32	12,28	—	—	9,78	9,69	19,61	20,72
7	$C_{30}H_{38}BN_2Si_2$	507	516	71,0	70,09	7,54	7,48	—	—	8,27	8,79 ^a	11,06	10,85

a Stickstoffbestimmung (Dumas)

Verbindung die Struktur **7b** zuordneten. Diese würde jedoch sehr komplizierte und unwahrscheinliche Umlagerungen während der Reaktion erfordern. Andererseits kann die beobachtete Aufspaltung auch durch eine Rotationsbehinderung um die B—N-Achse hervorgerufen sein. Versuche, auf chemischem Wege die Struktur aufzuklären (Spaltung mit HCl), führten ebenso wenig zu einem eindeutigen Ergebnis wie die IR-Spektren.

Experimenteller Teil

a) Ausgangsmaterialien

Die Ausgangssubstanzen R_2NBCl_2 ($R = C_2H_5$, iC_3H_7 , C_6H_{11} , C_6H_5) wurden nach bereits bekannten Verfahren dargestellt^{6, 7, 8}. Alle Lösungsmittel wurden über Na getrocknet und alle Operationen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in reinem N_2 durchgeführt.

b) Diäthylamino-bis(trimethylsilyl)amino-chlorboran (1)

Es wurden 46 g (0,3 Mol) et_2NBCl_2 mit 55 g (0,3 Mol) $NaN(Sime_3)_2$ in Äther umgesetzt, das gebildete NaCl abfiltriert, das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und über eine kleine Kolonne destilliert. Bei $113^\circ/10$ Torr konnten 40 g **1** (48% Ausb.) isoliert werden; n_D^{20} 1,4551, D_4^{20} 0,922.

c) Diisopropylamino-bis(trimethylsilyl)amino-chlorboran (2)

55 g (0,3 Mol) $^i\text{pr}_2NBCl_2$ mit 55 g (0,3 Mol) $NaN(Sime_3)_2$, wie unter b) beschrieben umgesetzt, ergeben 30 g (33%) **2**. Sdp._{0,1} 78° . n_D^{20} 1,4592.

d) Dicyclohexylamino-bis(trimethylsilyl)amino-chlorboran (3)

Die Reaktion von 100 g (0,39 Mol) ch_2NBCl_2 mit 70 g $NaN(Sime_3)_2$ ergibt

55 g (37%) **3**. Sdp._{0,01} 140°. Das durch Destillation erhaltene Produkt verfestigte sich nach einiger Zeit beim Stehen und konnte durch Umkristallisieren weiter gereinigt werden. Schmp. 77°.

e) *Diphenylamino-bis(trimethylsilyl)amino-chlorboran (4)*

66 g (0,26 Mol) ph_2NBCl_2 werden mit 49 g (0,26 Mol) $NaN(Sime_3)_2$ umgesetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieben 80 g rohes **4** in Form einer viskosen Flüssigkeit zurück, die bei Zusatz von Petroläther und Kühlung auf -20° zu weißen Kristallen erstarrte. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Petroläther wurde ein reines Produkt, Schmp. 101°, erhalten.

f) *Diäthylamino-bis(trimethylsilyl)amino-methylboran (5)*

Es wurden 41 g (0,14 Mol) **1** mit 29 g (0,16 Mol) $NaN(Sime_3)_2$ unter ständigem Rühren in Xylol zum Rückfluß erhitzt (24 Stdn.), das gebildete NaCl abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene rohe Reaktionsprodukt wurde über eine 20 cm-Vigreuxkolonne destilliert. Im Bereiche 104—118°/10 Torr gehen 30 g eines Produktes über, das gaschromatographisch als eine Mischung von **5** und N,N'-Bis-(trimethylsilyl)-cyclodisilazan identifiziert werden konnte. Durch präparative Gaschromatographie (Wilkens Autoprep, Carbowax Kolonne, 170°) konnte dieses Gemisch getrennt und die nun reinen Substanzen durch IR- und NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert werden.

g) *Diisopropylamino-bis(trimethylsilyl)amino-methylboran (6)*

47 g (0,125 Mol) **2** wurden mit 23 g (0,125 Mol) $NaN(Sime_3)_2$, wie unter f) angegeben, umgesetzt, das rohe Reaktionsgemisch über eine 20 cm-Vigreuxkolonne destilliert, folgende Fraktionen isoliert und mittels NMR und Gaschromatographie analysiert.

105—118°/17 Torr: 5 g, 70% N,N'-Bis(trimethylsilyl)cyclodisildiazan, 20% Tris-(trimethylsilyl)amin und 10% **6**

118—132°/17 Torr: 5 g, 70% **6**, 30% Cyclodisildiazan (**8**)

132—135°/17 Torr: 10 g, ca. 90% **6**.

Die Fraktion 132—135°/17 Torr wurde mittels präparativer Gaschromatographie auf Analysenreinheit gebracht (Wilkens Autoprep, Carbowax Kolonne, 170° Kolonnentemp.).

h) *Die Reaktion von 4 mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid*

Es wurden 60 g (0,16 Mol) **4** mit 29 g (0,16 Mol) $NaN(Sime_3)_2$ in siedendem Xylol 20 Stdn. umgesetzt, das abgeschiedene NaCl abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Ligroin gelöst. Beim Abkühlen auf -30° scheiden sich Kristalle von **7** aus (10 g, 12%), die durch Umkristallisieren aus Petroläther, Waschen mit Methanol und Sublimation (130°/0,05 Torr) als reines Produkt (Schmp. 238°) anfallen.

Alle Analysen wurden nach üblichen Methoden durchgeführt und sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Messungen der magnetischen Protonenresonanz wurden mit einem Varian A-60-Spektrometer durchgeführt. Zur Messung kamen 10—20proz. Lösungen in CCl_4 , eine 10proz. Lösung von Tetramethylsilan in $CHCl_3$ wurde als äußerer Standard verwendet. Die 1H -NMR-Spektren sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Wir danken der National Science Foundation, Washington (D. C.), für die Unterstützung dieser Arbeit.