

Heinrich Nöth und Günter Höllner

Beiträge zur Chemie des Bors, XXXVI¹⁾

Organysilyl-borane²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 17. Januar 1966)

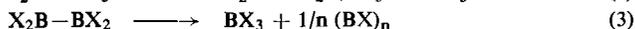
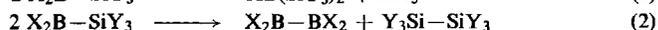
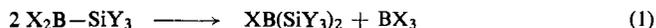


Zur Darstellung von Organysilylboranen $(R_3Si)_3-nB(NR'_2)_n$ ($R = CH_3, C_6H_5$; $R' = CH_3, C_2H_5$) werden zwei Methoden beschrieben. Basen wie H_2O, NH_3, NH_2R und NHR_2 sowie Säuren wie HCl greifen die $B-N$ -Bindungen bevorzugt vor der $Si-B$ -Bindung an.



Niedermolekulare Verbindungen mit einer kovalenten Bor-Silicium-Bindung sind noch nicht allzu lange bekannt. Untersuchungen liegen nur über $B.B'.B''$ -Tris(triphenylsilyl)-borazole $[(C_6H_5)_3Si-BNR]_3$ vor^{3,4)}. Unter den Produkten der B_2Cl_4 -Synthese nach dem elektrischen Entladungsverfahren findet sich ein Trichlorsilyl-dichlorboran $Cl_3Si-BCl_2$ ⁵⁾. Dieses ist das erste Glied in der Reihe der Halogensilyl-halogenborane $X_{2n+1}Si_n-BX_2$. So resultiert z. B. bei der Einwirkung von BF_3 auf SiF_2 in der Kälte ein Si_2BF_7 und ein Si_3BF_9 , die man als $F_5Si_2-BF_2$ bzw. $F_7Si_3-BF_2$ charakterisiert hat⁶⁾. Erwähnung verdienen schließlich die Salze vom Typ $Me[(C_6H_5)_3B-Si(C_6H_5)_3]$ ⁷⁾, die aber im Gegensatz zu den oben erwähnten Verbindungen tetravalentes Bor enthalten.

Ein stabiles Silylboran sollte dann zu erwarten sein⁸⁾, wenn der Substituentenaustausch nach (1) oder (2) unterdrückt wird. Ähnliches gilt auch bei den Dibor-Verbindungen, deren Disproportionierung nach (3) durch elektronenspendende Gruppen weitgehend verhindert werden kann. Eine gute sterische Abschirmung der Boratome unterstützt die Wirkung dieser Gruppen.



Zu (3) analoge Disproportionierungen beobachtet man auch bei Disilan- und Polysilan-Derivaten, z. B. von Si_2Cl_6 in Si_5Cl_{12} und $SiCl_4$ durch Basen⁹⁾ sowie von $Si_2[N(CH_3)_2]_6$ durch Säuren¹⁰⁾. Man wird daher bei Silylboranen X_2B-SiY_3 dann mit stabilen Verbindungen rechnen können, wenn das Boratom elektronisch abgesättigt sowie genügend sterisch abgeschirmt

¹⁾ XXXV. Mitteil.: H. Nöth, G. Mikulaschek und W. Rambeck, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁾ Teil der Dissertat. G. Höllner, Univ. München 1963.

³⁾ D. Seyferth und H. P. Kögler, J. inorg. nuclear Chem. 15, 99 (1960).

⁴⁾ A. H. Cowley, H. H. Sisler und G. E. Ryschkewitsch, J. Amer. chem. Soc. 82, 501 (1960).

⁵⁾ A. G. Massey und D. S. Urch, Proc. chem. Soc. [London] 1964, 284.

⁶⁾ P. L. Timms, T. C. Ehlert, J. L. Margrave, F. L. Brinckman, T. C. Farrar und T. D. Coyle, J. Amer. chem. Soc. 87, 3819 (1965).

⁷⁾ D. Seyferth, G. Raab und S. O. Grim, J. org. Chemistry 26, 3034 (1961).

⁸⁾ Kurzmitteil.: H. Nöth und G. Höllner, Angew. Chem. 74, 718 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 551 (1962).

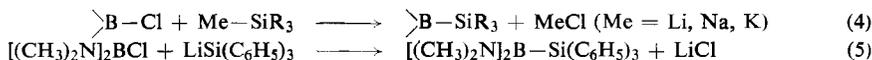
⁹⁾ G. Urry, J. inorg. nuclear Chem. 26, 405 (1964); vgl. die dort zitierte Literatur.

¹⁰⁾ E. Wiberg, O. Stecher und A. Neumaier, Inorg. nuclear Chem. Letters 1, 33 (1965).

ist und eine schwach Lewis-acide Silylgruppe vorliegt. Sind andererseits die Liganden X und Y stark elektronegatig, so könnte ebenfalls ein relativ stabiles Silylboranmolekül resultieren, insbesondere dann, wenn das Energiegefälle zwischen X_2B-SiY_3 und $YBX_2 + \frac{1}{n}(Y_2Si)_n$ bzw. $Y_3SiX + \frac{1}{m}(XB)_m$ gering ist. Dies scheint bei den Perhalogensilyl-boranen der Fall zu sein. Zu klären ist, ob es sich dabei um stabile Verbindungen handelt.

Synthese

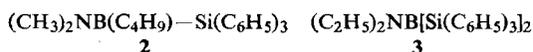
Für den Aufbau einer B-Si-Bindung bietet sich die Einwirkung eines Borhalogenides auf eine Silylmetall-Verbindung, die Umsetzung eines Silylhalogenides mit einer Borylmetall-Verbindung, die Komproportionierung einer Dibor-Verbindung mit einem Disilan-Derivat u. a. an. Zur Zeit der hier beschriebenen Untersuchung waren Borylmetall-Verbindungen noch nicht bekannt¹¹⁾. Deshalb erschien der Reaktionsweg (4) aussichtsreich, zumal er bei der Synthese der silylierten Borazole^{3,4)} erfolgreich war.



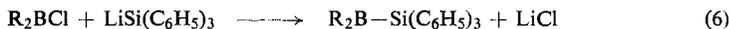
1

Setzt man Triphenylsilyl-lithium¹²⁾ bei -65° mit Bis(dimethylamino)-borchlorid in Äther um (5), so hellt sich die Farbe der Lösung stark auf; LiCl fällt aber erst bei etwa -20° aus. Triphenylsilyl-bis(dimethylamino)-boran (1) läßt sich in 67-proz. Ausbeute durch Hochvak.-Destillation abtrennen. Umsetzungen bei Raumtemperatur ergeben geringere Ausbeuten.

Analog (5) sind zu etwa 50% Triphenylsilyl-butyl-dimethylamino-boran (2) und Bis(triphenylsilyl)-diäthylamino-boran (3) zugänglich.



Die isolierten Triphenylsilylborane enthalten mindestens eine B-N-Bindung. Um zu prüfen, ob Silylborane auch in Abwesenheit einer B-N-Bindung im Molekül existenzfähig sind, setzten wir Triphenylsilyl-lithium mit Diphenylborchlorid und Dibutylborchlorid unter den Bedingungen der Reaktion (5) um. Die Isolierung der nach (6) erwarteten Triphenylsilyl-diorganyl-borane gelingt nicht¹³⁾.



Obleich bei der Umsetzung (6) mit $R = C_4H_9$ kein Triphenylsilyl-dibutyl-boran resultiert, enthält der gebildete Niederschlag die erwartete Menge LiCl. Nach Hydrolyse des von Äther befreiten Produktes zeigt das IR-Spektrum die Gegenwart von $B(C_4H_9)_3$, $(C_6H_5)_3SiH$ und $Si_2(C_6H_5)_6$ an, während im nicht hydrolysierten Rohprodukt weder Si-H- noch B-H-Banden zu beobachten sind. Dies legt B-Si-Bindungen in dem Rohprodukt, dessen Destillation unter Zersetzung verläuft, nahe. Die leichter flüchtige Fraktion entspricht analytisch etwa einem „Polybutylbor“, die schwerer flüchtige erweist sich als Triphenylsilan.

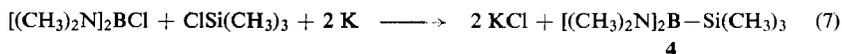
¹¹⁾ Vgl. H. Nöth und G. Schmid, *J. organometallic Chem.* **5**, 1109 (1966); G. Schmid und H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **20b**, 1008 (1965).

¹²⁾ D. Wittenberg und H. Gilman, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **13**, 116 (1959), vgl. die dort zitierte Literatur.

¹³⁾ Diese Ergebnisse bestätigen auch Versuche von M. J. Newlands und B. Guy, vgl. Dissertat. B. Guy, Manchester Coll. of Science and Technology 1964.

Die analytische Zusammensetzung des „Polybutylbors“ entspricht am besten der Formel $C_{13}H_{28}B_3$, angenähert aber auch der Formel $C_{12}H_{27}B_3$, in Übereinstimmung mit dem Molekulargewicht in Benzol. Das IR-Spektrum der hydrolyse- und oxydationsempfindlichen Verbindung zeigt keine B—H- und B—H—B-Banden, jedoch neben den Banden der Butylgruppe eine breite und relativ intensive Bande bei 1370—1316/cm, die mit einer Carboranstruktur vereinbar wäre. Bekanntlich bilden sich Organocarborane bei der Reduktion von Diorganoborchloriden¹⁴⁾.

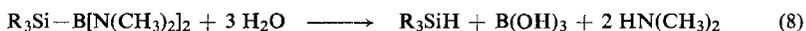
Die Synthese von Silylalkalimetall-Verbindungen gelingt besonders leicht, wenn das Si-Atom wenigstens eine Phenylgruppe trägt¹²⁾. Unter sonst gleichen Bedingungen ist z. B. $(CH_3)_3SiLi$ nicht zugänglich. Die Darstellung von Trimethylsilyl-bis(dimethylamino)-boran erfolgt deshalb durch gemeinsame Dehalogenierung von Trimethylchlorsilan und Bis(dimethylamino)-borchlorid mittels flüssiger Natrium-Kalium-Legierung. Um die erwartete Bildung von $B_2[N(CH_3)_2]_4$ zurückzudrängen, dient Trimethylchlorsilan als Lösungsmittel¹⁵⁾. Nach (7) erhält man 27% **4**, daneben Hexamethyldisilan, $B[N(CH_3)_2]_3$ sowie $B_2[N(CH_3)_2]_4$.



Chemische Eigenschaften der Organylsilyl-bis(dimethylamino)-borane

Die Organylsilyl-borane **1**—**4** sind oxydations- und hydrolyseempfindlich. Die Oxydationsprodukte wurden nicht untersucht, jedoch ist die Oxydationsgeschwindigkeit eine Funktion des R_3Si -Restes. So ist **1** im Gegensatz zu **4** nicht mehr selbstentzündlich. Noch leichter entflammt $(CH_3)_3Si-BCl[N(CH_3)_2]$.

Die Hydrolyse der Triorganylsilyl-bis(dimethylamino)-borane im neutralen oder sauren Medium führt zu Triorganylsilan, Borsäure und Dimethylamin bzw. Dimethylammoniumsalz. Im Gegensatz zu (8) wird bei der alkalischen Hydrolyse Wasserstoff frei (9).



Brom öffnet die B—Si-Bindung sehr leicht. Die Spaltung erfolgt quantitativ, jedoch begleiten Nebenreaktionen diese Oxydation.

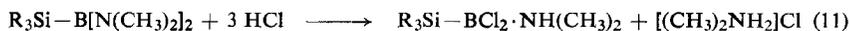
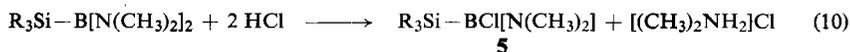
So resultieren bei der Bromierung von **1** ~75% Dimethylammoniumbromid, während die Ausbeute an $[(CH_3)_2N]_2BBr$ nur 15.5% beträgt. Danach muß während der Reaktion HBr entstehen, dessen Auftreten wir auf eine Kernbromierung zurückführen. Einheitlicher verläuft die Br_2 -Spaltung von **4**: Neben ~20% Dimethylammoniumbromid bilden sich 100% $(CH_3)_3SiBr$ und 74% $[(CH_3)_2N]_2BBr$.

Chlorwasserstoff greift bei Raumtemperatur die B—Si-Bindung nicht an. Beim Einhalten einer Stöchiometrie nach (10) lassen sich in Äther die Triorganylsilyl-dimethylamino-borchloride **5** bereiten. Weiteres HCl wird an die B—N-Bindung dieser Verbindungen addiert, wie der HCl -Verbrauch nach (11) lehrt. Es gelang

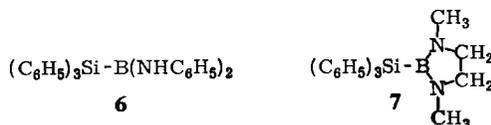
¹⁴⁾ R. Köster und G. Benedikt, *Angew. Chem.* **76**, 650 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 515 (1964).

¹⁵⁾ Die Dehalogenierung nach (7) unter Verwendung stöchiometrischer Mengen in Äther oder Petroläther lieferte nur 2—7% Silylboran.

jedoch nicht, die Dimethylamin-Addukte der Triorganylsilyl-dichlorborane als einheitliche Produkte zu fassen. In ihrem Verhalten gegenüber HCl gleichen sich also die Silyl- und Alkyl-bis(dimethylamino)-borane mit Ausnahme von $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ¹⁶⁾. Die Stabilität der B—Si-Bindung in $\text{R}_3\text{Si}-\text{BCl}_2 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ gegenüber HCl-Angriff verdankt sie der Vierbindigkeit des Bors und der guten Abschirmung des Boratoms.



Die Silyl-bis(dimethylamino)-borane sind der Umaminierung¹⁷⁻¹⁹⁾ zugänglich, jedoch ist die Reaktionsrichtung nicht immer einheitlich. Bei 3-wöchiger Einwirkung von flüss. Ammoniak auf **1** reagieren 45 % der B—Si-Bindungen unter Wasserstoffentwicklung ab. Die Wasserstoffentwicklung wird unterbunden, wenn Umaminierungen mit primären oder sekundären Aminen durchgeführt werden. Anilin überführt **1** in Triphenylsilyl-bis(anilino)-boran (**6**); *N,N'*-Dimethyl-äthylendiamin ergibt analog das cyclische Aminoboran **7**.



Struktur

Die IR-Spektren der Triorganylsilyl-dialkylamino-borane werden in einer nachfolgenden Arbeit zusammen mit anderen Bis(dimethylamino)-boranen diskutiert. Hier seien deshalb nur einige Aussagen vorweggenommen. Die asymmetrischen und symmetrischen BN-Valenzschwingungen liegen alle in demselben Bereich, $\nu_{\text{as}}\text{BN}_2$ bei 1490—1520/cm, $\nu_{\text{s}}\text{BN}_2$ bei 1350—1380/cm. Die Größe des R_3Si -Restes hat auf die Lage dieser Banden keinen entscheidenden Einfluß, jedoch bewirkt die Cl-Substitution in $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{BCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ eine Verschiebung von ν_{BN} bis zu 1548/cm. Sie liegt hier um 23/cm höher als in $\text{CH}_3\text{BCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$. Die Lage von ν_{BCl} bei 900/cm in $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{BCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ deutet auf eine stärkere B—Cl-Bindung als in $\text{CH}_3\text{BCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ (870/cm) oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{BCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ (862/cm) hin. Der B—Si-Valenzschwingung ordnen wir die Bande bei 486/cm in **4**, 492/cm in $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{BCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$, 507/cm in **1** und 497/cm in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{BCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ zu.

Die hohe Lage von ν_{BN} weist auf eine Verstärkung der B—N- σ -Bindung durch starke Beteiligung der freien Elektronenpaare des Stickstoffs über eine $\text{pp}-\pi$ -BN-Bindung hin. Cl-Substitution scheint diese Bindung als Folge induktiver Effekte zu verstärken, während die Organylsilylgruppen etwa denselben Einfluß auf die BN-Bindung ausüben wie eine Organylgruppe²⁰⁾.

16) H. Nöth und P. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. **324**, 129 (1963).

17) W. Gerrard, M. F. Lappert und C. A. Pearce, J. chem. Soc. [London] **1957**, 381.

18) H. Nöth, Z. Naturforsch. **16b**, 470 (1961).

19) K. Niedenzu, D. H. Harrelson und J. W. Dawson, Chem. Ber. **94**, 671 (1961).

20) J. W. Dawson, P. Fritz und K. Niedenzu, J. organometallic Chem. **5**, 13 (1966).

Im ^1H -Kernresonanzspektrum (Tab. 1) liefern die Dimethylaminogruppen ein scharfes Singulett. Daraus folgt, daß die Dimethylaminogruppen nicht im Sinne von **8** in ihrer Lage fixiert sein können. Man muß deshalb wie bei allen Bis(dimethylamino)-

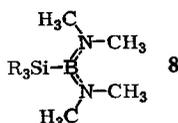
Tab. 1. ^1H - und ^{11}B -Kernresonanzspektren von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**1**) und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**4**) (δ -Werte)

	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ [ppm] ^{a)}	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ [ppm] ^{a)}	$\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [ppm] ^{a)}	^{11}B [ppm] ^{b)}
1 A)	-2.58 (11.9)		-7.25 ^{c)} (9) -7.48 ^{c)} (6)	-35.0
4 B)	-2.70 (12.2)	-0.13 (9)		-36.1

a) Messung gegen TMS intern.
b) Messung gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{O}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ extern.
c) Multiplettstrukturen.

A) Aufgenommen in CCl_4 -Lösung.
B) Aufgenommen als Flüssigkeit.

boranen annehmen, daß eine Rotation um die BN-Bindung stattfindet oder zumindest ein relativ rasches Umlappen von der einen in die andere Position erfolgt, trotz Vorliegens der BN- π -Bindung, die die Stellung der Methylgruppen zu fixieren sucht.



Bezüglich der Lage des ^{11}B -Signals ordnen sich die Verbindungen innerhalb der Reihe der Bis(dialkylamino)-borane den Alkyl-bis(dialkylamino)-boranen zu, wie Tab. 2 zeigt. Die gegenüber den Alkyl-bis(dimethylamino)-boranen etwas geringere Abschirmung bei den Silylverbindungen glauben wir nicht auf eine Beteiligung der Si-d-Orbitale an der Bindung zurückführen zu dürfen.

Tab. 2. ^{11}B -Kernresonanzdaten²¹⁾ einiger Bis(dimethylamino)-borane $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BX}$ in ppm, bezogen auf $\text{BF}_3 \cdot \text{O}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ extern

$\text{X} = \text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	R	C_6H_5	H	Cl	
ppm	-36.5	-36.1	-35.9	-34	-32.4	-28.7	-28

Aus den bisher vorliegenden Untersuchungen an Silylboranen kann man schließen, daß Verbindungen mit B—Si-Bindungen dann stabil sind, wenn das B-Atom tetrakoordiniert ist. Liegt es dagegen trivalent vor, dann müssen die Bor- und Si-Atome über Liganden verfügen, die in etwa gleiche elektronische Verhältnisse an den beiden Atomen erzeugen, d. h. sie müssen beide schwache oder starke Lewis-acide Eigenschaften zeigen. Inwieweit diese „Faustregel“ gültig ist, wird die weitere Erforschung der Verbindungen mit B—Si-Bindung zeigen.

²¹⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

Beschreibung der Versuche

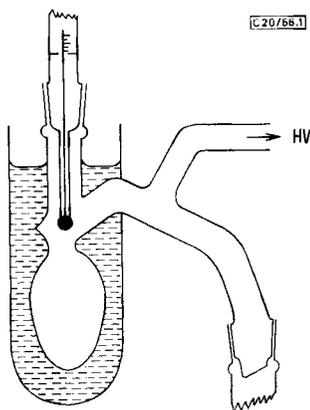
Alle Versuche wurden unter Reinstickstoff oder in einer Hochvak.-Apparatur ausgeführt. Bezüglich der Analysenmethoden wird auf die Dissertation Höllerer²⁾ verwiesen. Mol.-Geww. bestimmten wir kryoskopisch in Benzol. IR-Spektren nahm ein Perkin-Elmer-Spektralphotometer Modell 21, Kernresonanzspektren ein Varian-Spektrometer A-60 bzw. HA-100 auf.

Zur Darstellung von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ folgten wir der Vorschrift von Nöth und Meister²²⁾. $\text{C}_4\text{H}_9\text{BCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ resultierte bei der Umsetzung von $\text{C}_4\text{H}_9\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit HCl ¹⁶⁾. Trimethylchlorsilan der Fa. Th. Goldschmidt befreiten wir mit Pyridin von SiCl_4 . Grignardierung von käuflichem $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$ lieferte $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ ²³⁾, das Natrium in Xylol zu $\text{Si}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ dehalogenierte²⁴⁾. Dessen Umsetzung mit Na/K-Legierung in Tetrahydrofuran ergab praktisch quantitative $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiK}$ -Ausbeuten²⁵⁾.

Triphenylsilyllithium: 15 g $\text{Si}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ und 3 g feingeschnittener blanker Lithium-Draht werden mit 8–10 ccm absol. Tetrahydrofuran angeteigt. Die Reaktion beginnt rasch unter Braunfärbung. Unter kräftigem Rühren tropft man in 3 Std. 150 ccm Äther hinzu, filtriert durch Glaswolle und bestimmt den Gehalt der $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiLi}$ -Lösung. Ausb. 75–90%.

Triphenylsilyl-bis(dimethylamino)-boran (1): Zu 142 ccm einer 0.36 m $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiLi}$ -Lösung werden bei -65° unter Rühren 6.88 g $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ in 40 ccm Äther (auf -15° vorgekühlt) in 10 Min. getropft. Die klare, gelbbraune Lösung trübt sich beim Erwärmen und scheidet bei ~ -25 bis -20° rasch LiCl ab. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemperatur filtriert man unter Stickstoff vom Unlöslichen (2.18 g LiCl , enthaltend 50.8 mMol $\text{Cl}^- = 99\%$) ab, wäscht mit 20 ccm Äther nach und verjagt den Äther aus den blaßgelben Filtraten. Aus 17.7 g hellgelbem, zähen Öl gehen in der Anordnung der Abbild. bei $150-160^\circ$ (Bad)/ $\sim 10^{-3}$ Torr 12.4 g (67%) Produkt (d_4^{20} 1.060, n_D^{20} 1.6048) über, das langsam zu Nadeln vom Schmp. 50° erstarrt.

Analog entstehen bei Raumtemp. nur 33% 1. Bei der alkal. Hydrolyse entwickeln 351.6 mg 1 0.938 mMol H_2 (95.6%). 1 löst sich in Benzol, Toluol, Äther, Tetrahydrofuran und Petrol-



Apparatur zur Destillation von Triphenylsilyl-dimethylamino-boran

22) H. Nöth und W. Meister, Chem. Ber. **94**, 509 (1961).

23) F. S. Kipping, J. chem. Soc. [London] **101**, 2108 (1912).

24) H. Gilman und G. E. Dunn, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5077 (1951).

25) H. Gilman und T. C. Wu, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4031 (1951).

äther ohne Zersetzung. Reaktion erfolgt mit protonenaktiven Lösungsmitteln. Silbersalze werden sofort zu metallischem Ag reduziert.

$C_{22}H_{27}BN_2Si$ (358.4) Ber. C 73.74 H 7.59 B 3.01 N 7.82 Si 7.84
Gef. C 72.73, 70.32 H 7.91, 7.40 B 2.85 N 7.79, 7.84 Si 7.28
Mol.-Gew. 361

Triphenylsilyl-butyl-dimethylamino-boran (2): Wie oben reagieren 100 ccm einer 0.20 *m* (C_6H_5)₃SiLi-Diäthyläther-Lösung mit 2.96 g $C_4H_9BCl[N(CH_3)_2]$ in 50 ccm Äther. Das Unlösliche wiegt 0.840 g und enthält 19.7 mMol Cl[⊖] (98%). Aus 7.39 g Rohprodukt ergibt die Hochvak.-dest. bei 155–165° (Bad) 4.07 g (55%) viskoses Öl. Die Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich. 501.1 mg entwickeln bei der alkalischen Hydrolyse 1.179 mMol H₂ (87%).

$C_{24}H_{30}BNSi$ (371.4) Ber. C 77.62 H 8.14 B 2.91 N 3.77
Gef. C 77.05 H 8.87 B 2.90 N 3.72 Mol.-Gew. 368

Bis(triphenylsilyl)-diäthylamino-boran (3): Zu 110 ccm einer 0.518 *m* äther. (C_6H_5)₃SiLi-Lösung tropfen unter Rühren bei –50° 40 ccm einer auf –10° abgekühlten Lösung von 4.388 g (C_2H_5)₂NBCl₂ in Äther. Es resultiert eine ockerfarbene Suspension. Abfiltrieren liefert 3.02 g Produkt mit 57 mMol Cl[⊖] (~2.42 g LiCl = 100%). Nach Einengen auf ein Viertel werden die ausgefallenen Kristalle abgefrittet und mit kaltem Äther gewaschen. Ausb. 8.43 g (49%) vom Schmp. 150–155°.

$C_{40}H_{40}BNSi_2$ (601.8) Ber. C 79.84 H 6.70 N 2.33 Si 9.33
Gef. C 79.40 H 6.70 N 2.27 Si 8.58 Mol.-Gew. 623

Versuch zur Darstellung von Triphenylsilyl-dibutyl-boran: Beim Vereinigen von 110 ccm einer 0.339 *m* äther. (C_6H_5)₃SiLi-Lösung mit 6.003 g Dibutylborchlorid (37.4 mMol) bei –60° bleibt die Lösung dunkelbraun. Sie hellt sich beim Erwärmen auf; ab –21° setzt LiCl-Abscheidung ein. 3.25 g Niederschlag enthalten nach dem IR-Spektrum C_6H_5Si -Gruppen. Mit heißem Wasser gehen 37.1 mMol Cl[⊖] neutral als LiCl in Lösung. Das Unlösliche besteht auf Grund seines IR-Spektrums vor allem aus 1.68 g Si₂(C_6H_5)₆ und (C_6H_5)₃SiH.

Abdestillieren des Äthers läßt ein mit wenig Feststoff durchsetztes gelbes Öl zurück. Das IR-Spektrum dieses Öles zeigt keine BH- oder SiH-Banden. Hochvak.-Dest. der hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit liefert bei 88–97° (Bad) 1.57 g eines farblosen, extrem hydrolyseempfindlichen Öles. Das IR-Spektrum zeigt nur die der C_4H_9B -Gruppierung zugehörigen Banden. Die Analyse ergibt C 72.31, H 12.53, B 15.42, Mol.-Gew. 205. Dies entspricht angenähert der Zusammensetzung (BC₄H₉)₃ oder besser C₁₃H₂₈B₃. Bei 110–120° gehen 1.10 g *Triphenylsilan* über. Zurück bleibt ein rotes, sprödes Harz, das nicht untersucht wurde.

Trimethylsilyl-bis(dimethylamino)-boran (4): Eine kräftig gerührte Mischung von 51.5 g (474 mMol) (CH_3)₃SiCl und 38.8 g (289 mMol) [(CH_3)₂N]₂BCl wird tropfenweise mit 36 g Na/K-Legierung (6 g Na und 30 g K) versetzt. Nach Zugabe von wenigen Tropfen setzt die exotherme Reaktion ein. Die Zugabe der Legierung wird so bemessen, daß die Rückflußgeschwindigkeit von (CH_3)₃SiCl mäßig bleibt. Nachdem 2/3 der Legierung zugegeben sind, fügt man 80 ccm Hexan zu und beendet dann die Reduktion. Vom blauschwarzen Festprodukt filtriert man mit einer G3-Fritte ab, schlämmt dreimal mit 50 ccm Hexan auf, vertreibt bei 10 Torr das Hexan, überschüssiges (CH_3)₃SiCl und gebildetes Si₂(CH_3)₆ und fraktioniert den flüssigen gelben Rückstand (37.2 g) wiederholt über eine wirksame Kolonne. Ausb. 7.7 g $B[N(CH_3)_2]_3$ vom Sdp.₉ 37–40°, 13.2 g (27%) (CH_3)₃Si– $B[N(CH_3)_2]_2$ (4) vom Sdp.₉ 65°, d_4^{20} 0.830, n_D^{20} 1.4661 und 8.8 g $B_2[N(CH_3)_2]_4$ vom Sdp.₉ 86–93°.

4: $C_7H_{21}BN_2Si$ (172.2) Ber. C 48.84 H 12.30 B 6.28 N 16.27
Gef. C 48.80 H 12.43 B 6.23 N 16.34 Mol.-Gew. 172

Hydrolyse von 1: Eine Lösung von 2.368 g **1** (6.61 mMol) in CHCl_3 werden mit demselben Vol. H_2O 10 Stdn. auf der Maschine geschüttelt; danach zieht man die abgetrennte CHCl_3 -Phase mit 3 mal 30 ccm H_2O aus. Die Neutralisation der wäßrigen Phase erfordert 12.12 ccm $n\text{HCl}$, 92% Amin entsprechend. Zur Neutralisation der *Borsäure* werden 6.61 ccm $n\text{NaOH}$ verbraucht (100%). Die mit CaCl_2 getrocknete CHCl_3 -Phase hinterläßt nach Abziehen des Lösungsmittels 1.743 g eines Öles, das nach Destillation im Hochvak. 1.7 g (98%) *Triphenylsilan* vom Schmp. 35–36° liefert und IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Umsetzung von 1 mit Brom: 9.886 g **1** (27.59 mMol) in 50 ccm CCl_4 werden bei -22° mit 33 ccm einer 0.54 $m\text{Br}_2$ -Lösung in CCl_4 in ca. 30 Min. umgesetzt. Die Br_2 -Lösung wird sofort entfärbt. Gegen Ende scheidet sich ein gelber, klebriger Niederschlag ab, der bei Raumtemperatur abgefrittet wird (2.49 g) und im wesentlichen aus $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Br}$ (Wasserlöslichkeit, IR-Spektrum) besteht. Nach Abdestillieren von CCl_4 destillieren aus dem Rückstand bei 70–80°/10 Torr 0.77 g (4.3 mMol) *Bis(dimethylamino)-borbromid* ab (ber. B 6.04, Br 44.67; gef. B 5.99, Br 44.39). Aus 8.33 g Destillationsrückstand erhält man durch Umlösen aus Petroläther farblose Kristalle von *Triphenylbromsilan*, das durch Schmp. 116° und IR-Spektrum charakterisiert wurde.

Bromspaltung von 4: Die Einwirkung von 32.4 ccm einer 0.735 $m\text{Br}_2$ -Lösung in CCl_4 (23.81 mMol) auf 4.120 g **4** (23.93 mMol) liefert eine gelbliche Suspension, aus der sich 0.71 g (~20%) gelbliches, unreines $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Br}$ abfiltrieren lassen. Die Destillation des Filtrates ergibt zwei Fraktionen. Die erste, Sdp. 74–77°, enthält neben dem Lösungsmittel 23.8 mMol $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ (gef. 23.8 mMol Br^\ominus und 19.3 mMol Si), die zweite, Sdp. 50°, 3.15 g (17.6 mMol) *Bis(dimethylamino)-borbromid* (ber. Br 44.67, N 15.66; gef. Br 44.74, N 15.54).

HCl-Spaltung von 1

a) *Triphenylsilyl-dimethylamino-borchlorid (5, R = C₆H₅):* Zu einer auf -65° gekühlten Lösung von 8.781 g **1** (24.5 mMol) in 100 ccm Äther tropfen unter Rühren 54.5 ccm einer auf -10° vorgekühlten, 0.905 m äther. *HCl*-Lösung in 10 Min. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und weiterem 2stdg. Rühren filtriert man 2.00 g $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ (enthaltend 24.4 mMol $\text{Cl}^\ominus = 100\%$) ab. Die Ätherlösung enthält 8.54 g rohes $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{BCl}[(\text{CH}_3)_2]$; nach Hochvakuumdestillation bei 150–160° Badtemperatur Schmp. 135°. Ausb. 7.15 g (83%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{BClNSi}$ (349.8) Ber. C 68.68 H 6.05 Cl 10.14 N 4.01

Gef. C 68.73 H 6.24 Cl 10.04 N 3.90 Mol.-Gew. 370

b) *Umsetzung mit 4 Mol HCl:* Wie unter a) werden 81.5 ccm einer 1.05 $m\text{HCl}$ -Lösung in Äther (85.6 mMol) mit 7.67 g **1** (21.4 mMol) in 100 ccm Äther umgesetzt. Das in Äther Unlösliche wiegt 6.59 g. Nach Ausweis des IR-Spektrums liegt neben $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ noch eine Verbindung mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$ -Gruppen vor, die nach qual. Analyse borhaltig ist und reduzierend wirkt. Der i. Vak. abdestillierende Äther des Filtrates enthält 21.88 mMol HCl , so daß 63.70 mMol HCl bei der Umsetzung verbraucht werden (Verhältnis 1:2.98). Im Rückstand verbleiben 3.03 g eines gelblichen, reduzierend wirkenden, uneinheitlichen Produkts.

Ammonolyse von 1: Im Einschlußrohr wirken 4 ccm flüssiges, trockenes NH_3 auf 4.442 g (12.40 mMol) **1** ein. **1** scheint beim Auftauen des Gemisches zunächst in Lösung zu gehen, danach fällt ein kristallines Produkt aus. Nach 3 Wochen sind 5.46 mMol H_2 abzutöplern. Die nach Abdestillieren alles Flüchtigten i. Hochvak. bei Raumtemp. zurückbleibenden Kristalle lösen sich nur partiell in Äther. Ungelöst bleiben dabei 1.07 g (2.07 mMol) *Hexaphenyldisilan* (identifiziert nach CH-Analyse und IR-Spektrum). Aus der Ätherlösung werden 2.79 g einer trüben, öligen Flüssigkeit gewonnen, die im IR-Spektrum eine starke NH -Bande bei 3390/cm sowie die Banden der $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$ -Gruppe zeigt. Das Produkt ist B- und N-haltig. Die Abtrennung einer einheitlichen Verbindung gelang nicht.

Trimethylsilyl-dimethylamino-borchlorid (5, $R = CH_3$): Nach Umsetzung von 8.38 g 4 (48.7 mMol) in 100 ccm Äther mit 43.5 ccm einer 2.24 *m* äther. HCl-Lösung bei -60° lassen sich bei Raumtemp. 3.97 g (99%) $[(CH_3)_2NH_2]Cl$ (enthaltend 48.45 mMol Cl^\ominus) abfiltrieren. Das HCl-freie Filtrat hinterläßt nach Abziehen des Äthers ~ 10 ccm Flüssigkeit, die bei $42^\circ/9$ Torr destilliert: 4.78 g (60%) $(CH_3)_3Si-BCl[N(CH_3)_2]$. Die hydrolyseempfindliche Flüssigkeit entzündet sich an der Luft.

$C_5H_{15}BCINSi$ (163.5) Ber. C 36.72 H 9.25 B 6.61 Cl 21.68 N 8.57

Gef. C 36.85 H 9.28 B 6.60 Cl 21.56 N 8.84 Mol.-Gew. 173

Triphenylsilyl-bis(anilino)-boran (6): Ein Gemisch von 4.330 g (12.08 mMol) 1 mit 2.462 g (26.44 mMol) Anilin entwickelt erst ab $\sim 80^\circ$ langsam Dimethylamin. Nach 16 Stdn. bei 100° ist die Aminentwicklung beendet. Überschüss. Anilin zieht man bei 100° i. Hochvak. ab. Der Rückstand erstarrt zu 5.61 g eines gelblichen, glasigen Produktes. Kristallisationsversuche verliefen wenig befriedigend; die angeführten Analysendaten beziehen sich daher auf dieses Rohprodukt, das $AgNO_3$ -Lösung zu Silber reduziert.

IR: Starke NH-Bande bei 3390/cm sowie starke B—Si-Bande bei 509/cm; CH_3 -Banden fehlen.

$C_{30}H_{27}BN_2Si$ (454.5) Ber. B 2.38 N 6.16 Gef. B 2.19 N 5.82 Mol.-Gew. 443

1-Triphenylsilyl-2.5-dimethyl-1.2.5-boradiazolidin (7): 7.12 g 1 (19.9 mMol) werden mit 1.79 g (20.3 mMol) *N,N'*-Dimethyl-äthylendiamin versetzt und unter magnetischem Rühren langsam erhitzt, bis die Temperatur nach 4 Stdn. 110° erreicht. Die Dimethylamin-Entwicklung ist dann beendet. Das zähe Öl wird bis $100^\circ/0.01$ Torr von flüchtigen Bestandteilen befreit. Nach Lösen in wenig Benzol wird mit n-Pentan versetzt, wobei die Kristallisation durch Abkühlen gefördert wird. Zweimaliges Umlösen aus Pentan lieferte 4.95 g 7, Schmp. $71-73^\circ$.

$C_{22}H_{25}BN_2Si$ (356.3) Ber. C 74.15 H 7.07 B 2.97 N 7.86

Gef. C 73.65 H 6.98 B 3.1 N 7.65

[20/66]