

Brunhilde Armer und Hubert Schmidbaur

Siloxanverbindungen des Aluminiumboranats

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 29. Dezember 1967)

Die Reaktion von Trimethyl- und Triäthylsiloxy-aluminium-dichlorid (**1a,b**) mit Lithiumboranat in Äther führt unter LiCl-Abspaltung zu Trimethyl- bzw. Triäthylsiloxy-aluminium-bis-boranat, $R_3SiOAl(BH_4)_2$, $R = CH_3, C_2H_5$. Diese Verbindungen (**2a,b**) bilden dimere

Moleküle mit $Al \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} Al$ -Vierringsystemen und hexakoordinierten Aluminiumatomen.

Bei Einsatz der halben Menge $LiBH_4$ entstehen aus **1a,b** die zugehörigen Trialkylsiloxy-aluminium-chlorid-boranate $R_3SiOAlCl(BH_4)$, in denen die Aluminiumatome pentakoordiniert vorliegen (**3a,b**). Ausgehend von Trimethylsiloxy-aluminium-chlorid-hydrid (**4**) und $LiBH_4$ entsteht dimeres Trimethylsiloxy-aluminium-hydrid-boranat (**5**) $R_3SiOAlH(BH_4)$, bei dem durch Spektraldaten der deuterierten Verbindung ein rascher Austausch von AlH- und BH_4 -Wasserstoffatomen nachgewiesen werden konnte (**7**). Aus **2a** und **5** wird durch Trialkylamine und -phosphine Monoborin abgespalten und zu Amin- und Phosphinboranen gebunden. Dabei hinterbleiben Siloxy-aluminium-hydrid-boranate bzw. -dihydride (**5** oder **8**). Die Umsetzung von **2a** mit Trimethylchlorgerman liefert Trimethylgerman, Diboran und **1a**. Die Reaktion mit Trimethylsilanol führt zu Wasserstoff, Diboran und Tris-trimethylsiloxy-aluminium (**10**). Trialkylsiloxy-gallium-boranate und -hydride sind unter vergleichbaren Bedingungen nicht existenzfähig.

In der jüngsten Zeit hat das Interesse an der Chemie des Aluminiumboranats wieder stark zugenommen¹⁻⁴⁾. Abgesehen von Koordinationsverbindungen des Aluminiumboranats²⁾ ist jedoch über funktionelle Derivate dieser Verbindung^{1,5)} noch immer sehr wenig bekannt. Unter funktionellen Derivaten sollen Verbindungen verstanden werden, bei welchen eine oder zwei der Boranatgruppen von $Al(BH_4)_3$ gegen andere einwertige Reste ausgetauscht sind, also $Al(BH_4)_2X$ bzw. $Al(BH_4)X_2$. Hiervon sind lediglich Vertreter mit $X = H$ ausreichend charakterisiert¹⁾.

- 1) H. Nöth und E. Wiberg geben in „Fortschritte der Chemischen Forschung“, Band 8, Nr. 3, S. 323—436, Springer-Verlag Heidelberg Berlin 1967, eine Zusammenfassung über die Chemie der Aluminiumwasserstoffverbindungen.
- 2) P. H. Bird und M. G. H. Wallbridge, J. chem. Soc. [London] 1965, 3923; N. A. Bailey, P. H. Bird und M. G. H. Wallbridge, Chem. Commun. 1965, 438.
- 3) P. C. Maybury und J. C. Larrabee, Inorg. Chem. 2, 885 (1963).
- 4) P. C. Maybury und J. E. Ahnell, Inorg. Chem. 6, 1286 (1967).
- 5) E. L. Muetterties, Herausgeber, „The Chemistry of Boron and its Compounds“, J. Wiley & Sons, New York 1967.

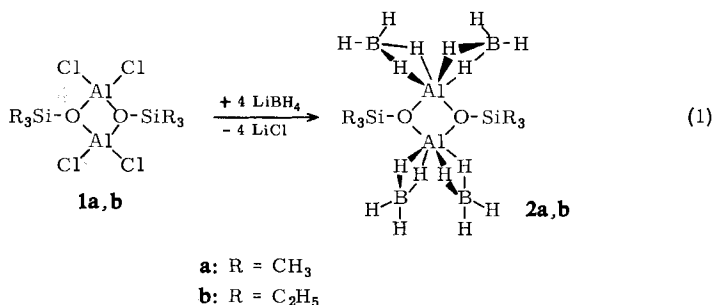
Im Rahmen von Untersuchungen über Heterosiloxane^{6,7)} haben wir auch Boranat-Verbindungen von Alumosiloxanen studiert, über die hier berichtet wird. Solche Siloxy-aluminium-boranate waren bisher ebensowenig beschrieben worden wie die entsprechenden Alkoxy-Verbindungen. Zwar haben *Nöth* und *Suchy*⁸⁾ kürzlich bei der Zersetzung von Tetrahydrofuran-Addukten des $\text{HAL}(\text{BH}_4)_2$ als Folge einer THF-Ringspaltung überraschend ein *n*-Butyloxy-aluminium-bis-boranat beobachten können, doch blieb dieser Befund ein Einzelbeispiel.

Als erste Siloxy-aluminiumhydrid-Verbindungen konnten vor einigen Jahren ein Trimethylsiloxy-aluminium-chlorid-hydrid $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlHCl}]_2$ und ein Trimethylsiloxy-aluminium-dihydrid $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlH}_2]_2$ erhalten werden⁹⁾. Da die Alumosiloxangruppierung offenbar einen stabilisierenden Einfluß in diesen Aluminiumhydriden ausübte, schien es wünschenswert, diese Ergebnisse durch Angaben über entsprechende Boranate zu erweitern.

Trialkylsiloxy-aluminium-bis-boranate

Darstellung

Ein Zugang zu Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{SiOAl}(\text{BH}_4)_2$ ist von den Trialkylsiloxy-aluminium-dihalogeniden $\text{R}_3\text{SiOAlX}_2$ her gegeben, über deren Struktur und Reaktivität eingehend berichtet wurde¹⁰⁻¹²⁾. Die Umsetzungen von Trimethyl- und Triäthylsiloxy-aluminium-dichlorid (**1a, b**) mit Lithiumboranat in Diäthyläther bei Raumtemperatur führen unter Lithiumchloridabscheidung glatt zu den gewünschten Trimethyl- und Triäthylsiloxy-aluminium-bis-boranaten **2a, b**.



- 6) *H. Schmidbaur*, *Angew. Chem.* **77**, 206 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 201 (1965).
7) *F. Schindler* und *H. Schmidbaur*, *Angew. Chem.* **79**, 697 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 683 (1967).
8) *H. Nöth* und *H. Suchy*, *J. organometall. Chem.* **5**, 197 (1966). Vgl. dazu auch: *E. C. Ashby* und *W. E. Forster*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 2348 (1966).
9) *H. Schmidbaur* und *F. Schindler*, *Chem. Ber.* **97**, 952 (1964); *Angew. Chem.* **75**, 1115 (1963); Dissertat. *F. Schindler*, Univ. Marburg 1964.
10) *H. Schmidbaur*, *H. Hussek* und *F. Schindler*, *Chem. Ber.* **97**, 255 (1964); dort weitere Literatur.
11) *M. Bonamico*, *G. Dessy* und *C. Ercolani*, *Chem. Commun.* **1**, 24 (1966).
12) *M. Bonamico* und *G. Dessy*, *J. chem. Soc. [London] A* **1967**, 1786.

2a und **2b** fallen als kristalline und unzersetzbar sublimier- bzw. destillierbare Substanzen an, deren Zusammensetzung analytisch gesichert ist. Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen das doppelte Formelgewicht $[\text{R}_3\text{SiOAl}(\text{BH}_4)_2]_2$, wie es auch für **1a, b** gefunden wird¹⁰⁾ (Tab. 4).

Struktur

Die Infrarotspektren von **2a** und **2b** (Tab. 1) zeigen für die Trialkylsiloxygruppierungen jeweils Bandenzüge, wie sie nur in solchen Verbindungen gefunden werden, bei denen diese Struktureinheiten eine *Brückenfunktion* erfüllen^{9, 10, 13, 14)}. Hier fällt vor allem die langwellige Lage von νSiOAl_2 bei 769 bzw. 760/cm ins Gewicht. Dieser Befund wird unterstrichen durch die mehr oder weniger deutliche Verschiebung der Protonensignale der R_3Si -Gruppen nach niedrigeren Feldern im ^1H -NMR-Spektrum. Endständige Siloxygruppen erscheinen im NMR-Spektrum gegenüber brückenständigen bei höheren Feldstärken^{15, 16)} (δCH_3 im Versuchsteil).

Die bor- bzw. aluminiumständigen Wasserstoffatome erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum erwartungsgemäß²⁻⁵⁾ mit breiten, wenig aufgelösten Signalgruppen, die sich über mehrere ppm hinziehen. Diese Beobachtung findet eine einleuchtende Erklärung in den hohen Quadrupol- und Spinmomenten der Bor- und Aluminiumkerne, möglicherweise aber auch in sehr raschen Austausch- bzw. Platzwechselfvorgängen (s. u.).

Die IR-Spektren erlauben demgegenüber ohne Schwierigkeiten eine Aussonderung von Banden, die sich sowohl H_2B - wie auch BH_2Al -Struktureinheiten zweifelsfrei zuordnen lassen (Tab. 1). Damit ist das ausschließliche Vorliegen von $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{B} & & \text{Al} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ -Strukturelementen gesichert (Formel **2a, b**). Daß diese Gruppierungen jedoch wie im Aluminiumboranat²⁻⁴⁾ ihre Wasserstoffatome nicht in den beiden unterschiedlichen Positionen fixiert enthalten (brücken- bzw. endständige Wasserstoffatome), sondern sie in einem raschen Äquilibrierungsprozeß auszutauschen vermögen, geht aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum hervor (Abbild. 1). Hier tritt ein symmetrisches 1 : 4 : 6 : 4 : 1-Quintett auf, das die (im Zeitmittel) strukturelle Identität aller Boranat-H-Atome ausweist²⁻⁴⁾.

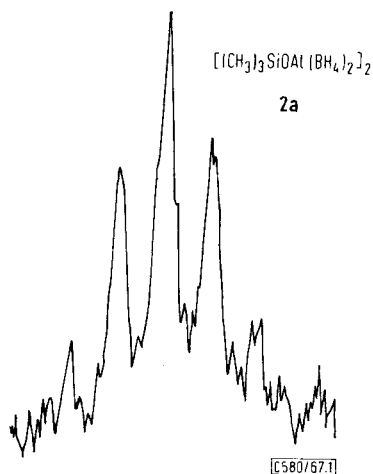
Aufgrund der spektroskopischen Ergebnisse wären die Formeln **2a, b** dahingehend zu präzisieren, daß offenbar beide Aluminiumatome die Koordinationszahl sechs aufweisen, da je zwei Sauerstoff- und vier Wasserstoffatome Brückenfunktionen zu den Silicium- bzw. Boratomen erfüllen. Die Frage, ob dabei für die sechs Liganden oktaedrische oder prismatische Konfiguration bevorzugt wird, muß offen bleiben.

¹³⁾ H. Schmidbaur und F. Schindler, Chem. Ber. **99**, 2178 (1966).

¹⁴⁾ F. Schindler, H. Schmidbaur und U. Krüger, Angew. Chem. **77**, 865 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 876 (1965).

¹⁵⁾ H. Schmidbaur, Chem. Ber. **96**, 2692 (1963).

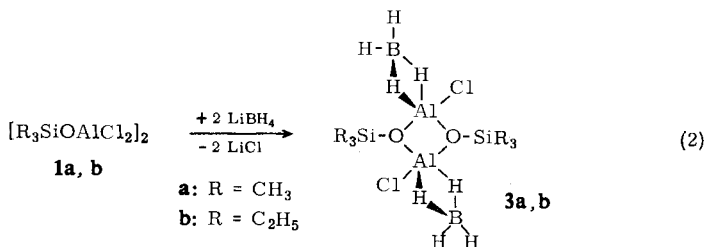
¹⁶⁾ H. Schmidbaur, J. organometall. Chem. **1**, 28 (1963); H. Schmidbaur und M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1069 (1962).



Abbild. 1. ^{11}B -NMR-Spektrum von Trimethylsiloxy-aluminium-bis-boranat (**2a**) in Benzol (30°)

Trialkylsiloxy-aluminium-chlorid-boranate

Bei Einsatz von nur der Hälfte des erforderlichen LiBH_4 in die Umsetzung nach Gl. (1) werden aus **1a,b** anstelle von **2a,b** Trimethyl- und Triäthylsiloxy-aluminium-chlorid-boranat (**3a** und **3b**) gebildet:



3a und **3b** sind ebenfalls als kristalline, destillierbare Substanzen isolierbar (Tab. 4). Analysen und Molekulargewichte bekräftigen die Bruttoformeln $[\text{R}_3\text{SiOAlCl}(\text{BH}_4)]_2$.

Struktur

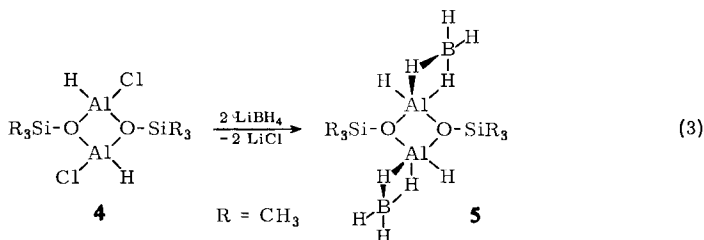
Nach Maßgabe von IR- und ^1H -NMR-Spektren kann auch bei **3a,b** an einer über Sauerstoffatome verbrückten Vierringstruktur kein Zweifel bestehen. Die beiden BH_4 -Gruppen scheinen wie bei **2a,b** an je ein Aluminiumatom über 2 H-Brücken gebunden zu sein (Tab. 1).

Da im Ausgangsmaterial **1a,b** die vier Halogenatome symmetrisch oberhalb und unterhalb der $\text{Si}-\text{O}-\langle \text{Al} \rangle-\text{O}-\text{Si}$ -Ebene angeordnet sind¹¹⁾, ergeben sich für die neu eintretenden Boranatliganden zwei stereochemisch unterschiedliche Anordnungen: Eine *trans*-Form, bei der die Boranatgruppen auf verschiedenen, und eine *cis*-Form, bei der sie auf gleichen Seiten der genannten Ebene angeordnet sind. Welche dieser

Geometrien verwirklicht ist, kann vorerst nicht entschieden werden. Die Spektren deuten aber an, daß jedenfalls kein Gemisch beider, sondern nur eine davon vorliegt (vermutlich die *trans*-Form). Die Aluminiumatome besitzen damit in **3a,b** die Koordinationszahlen *fünf*. Die im Prinzip ebenfalls denkbare isomere Form, bei der *ein* Aluminiumatom *beide* BH₄-Gruppen trägt, halten wir für unwahrscheinlich. Hier sollten sich deutlichere IR-Analogien zu **2a,b** zeigen.

Trimethylsiloxy-aluminium-hydrid-boranat und -deuterid-boranat

Die Existenz des eingangs erwähnten Trimethylsiloxy-aluminium-chlorid-hydrids⁹⁾ (**4**) ließ uns auch nach einem entsprechenden Hydrid-boranat **5** suchen. Die Verbindung **5** ist in der Tat aus **4** und LiBH₄ leicht zugänglich und als destillierbare Flüssigkeit isolierbar:

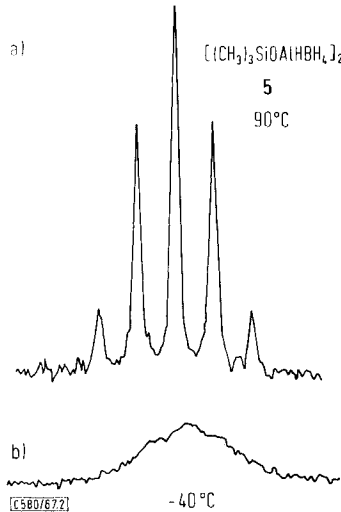


Struktur

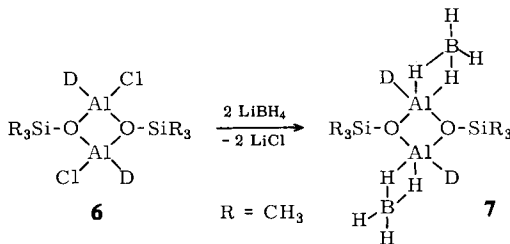
Nach einfachen Überlegungen sollte **5** eine zu **3a,b** analoge Struktur zukommen. IR- und NMR-Spektren scheinen dies im wesentlichen zu bestätigen. Nach ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren tritt jedoch bei **5** offenbar ein zusätzliches Hydridaustauschphänomen auf, in das nicht nur die vier Boranatwasserstoffatome, sondern auch das Al—H-Wasserstoffatom mit einbezogen sind. Die breiten ¹H-Signale und das ¹¹B-Quintett der Raumtemperaturspektren zeigen bei tieferen Temperaturen Verbreiterungen und Koaleszenzerscheinungen, die auf ein teilweises Einfrieren dieses Austauschprozesses hindeuten. Die erzielte Temperatur von minimal -50° genügte jedoch nicht, um entsprechend vereinfachte Spektren zu erhalten (Abbild. 2).

Um einen eindeutigen Hinweis darauf zu erhalten, daß Al—H- und B—H-Wasserstoffe in **5** tatsächlich einem Austausch unterliegen, haben wir entsprechende Versuche mit *deuteriertem* **4** unternommen. Nach der bekannten Vorschrift⁹⁾ für **4** wurde aus **1a** und LiAlD₄ in 34proz. Ausbeute Trimethylsiloxy-aluminium-deuterid-chlorid (**6**) synthetisiert. **6** erwies sich laut IR- und NMR-Spektren als Al—D-Analoges von **4** (vgl. Experimentalteil). Schmelz- und Siedepunkt von **4** und **6** differieren ebenfalls nur wenig.

Die Umsetzung von **6** mit LiBH₄ lieferte die gesuchte partiell deuterierte Verbindung **7**, jedoch zeigten deren IR-Spektren sofort, daß der Deuterierungsgehalt nicht nur auf das Strukturelement Al—D beschränkt war. Es lagen vielmehr auch partiell deuterierte BH₄-Gruppen vor. Neben Al—D- waren eindeutig auch Al—H-Valenzschwingungen nachweisbar. Damit ist gezeigt, daß die fünf Wasserstoffatome einer



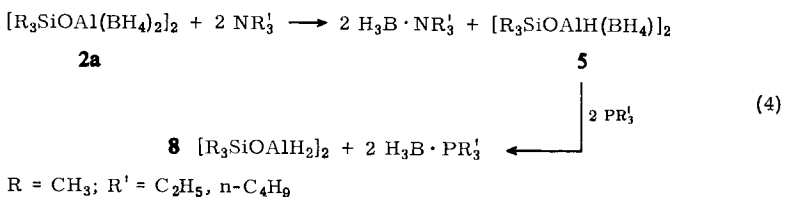
Abbild. 2. ^{11}B -NMR-Spektrum von Trimethylsiloxy-aluminium-hydrid-boranat (**5**) bei $+90^\circ$ (a) und -40° (b). Für Abbild. 2b) wurde **5** in n-Hexan gelöst



$\text{AlH}(\text{BH}_4)$ -Gruppe einem raschen Austausch $\text{AlD}(\text{BH}_4) \rightleftharpoons \text{AlH}(\text{BH}_3\text{D})$ unterliegen. Die übrigen Charakteristika der IR-Spektren von **5** und **7** unterscheiden sich nur unwesentlich (Tab. 1, 2).

Abbau- und Substitutionsreaktionen

Die *Abspaltung von Monoborin*-Bauelementen aus **2a** gelingt mit Hilfe von Triäthyl- und Tributylamin ebenso wie mit Trimethylphosphin. Dabei werden entsprechende Amin- bzw. Phosphinborane gebildet (Gl. (4)). Die Isolierung der Nebenprodukte **5** bzw. von $[(\text{CH}_3)_3\text{SiOAlH}_2]_2$ (**8**) stößt jedoch wegen Schwierigkeiten bei der destillativen Auftrennung auf Hindernisse.



Tab. 1. IR-Spektren der Verbindungen **2a, b**, **3a, b** und **5** (cm^{-1})

| 2a | 2b | 3a | 3b | 5 | Zuordnung |
|--------------|-----------|------------|------------|------------|--|
| 3000—2800 | 3000—2800 | 3000—2800 | 3000—2800 | — | Nujol |
| — | — | — | — | 2955 m | νCH_3 |
| — | — | — | — | 2895 Sch | |
| 2520 st | 2522 st | 2520 st | 2525 m | 2515 m | $\nu_{\text{as}}\text{BH}_2$ |
| 2455 st | 2457 st | 2455 m | 2455 sw | 2455 m | $\nu_{\text{s}}\text{BH}_2$ |
| 2225 sw | 2222 Sch | — | — | — | } $\nu\text{AlH}_2\text{B}$ |
| 2160 Sch | — | — | — | — | |
| 2125 Sch | 2130 st | 2140 st, b | 2145 st, b | 2145 st, b | |
| 2120 st | 2102 m | — | — | — | |
| — | — | — | — | 1915 st | νAlH |
| — | 1922 ssw | — | — | — | |
| — | 1902 ssw | — | — | — | |
| 1500—1350 | 1500—1350 | 1500—1350 | 1500—1350 | — | Nujol |
| — | — | — | — | 1475 m | } $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ |
| — | — | — | — | 1415 m | |
| — | — | — | — | 1335 sw | |
| 1280 ssw | 1243 st | — | 1240 st | — | } $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| 1262 st | — | 1260 st | — | 1260 st | |
| 1258 Sch | — | 1180 Sch | 1180 ssw | — | |
| — | — | 1150 Sch | — | — | |
| 1114 st | 1113 st | 1112 m | 1110 sw | 1113 m | δBH_2 |
| — | — | 1075 st | 1075 sw | 1073 sw, b | |
| — | 1075 sw | — | — | — | } $\nu\text{C}-\text{C}$ |
| — | 1060 Sch | — | 1015 Sch | — | |
| — | 1002 st | — | 1000 st | — | |
| — | 962 ssw | — | 965 sw | — | |
| 980 sw | — | — | — | — | ρBH_2 |
| — | — | — | — | 853 Sch | $\rho_1\text{CH}_3$ |
| 855 sst | — | 850 sst | — | 847 sst | |
| — | 775 Sch | — | — | — | } νSiOAl_2 |
| 769 sst | 760 sst | 785 sst | 755 sst | 785 sst | |
| — | 730 Sch | — | 730 Sch | 770 Sch | |
| 766 st | — | 770 Sch | — | 770 Sch | $\rho_2\text{CH}_3$ |
| 695 sw | 705 m | 700 sw | 705 sw | (670 m, b) | $\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$ |
| 620 st(u.a.) | (685 st) | 627 st | (685 sw) | (640 m, b) | $\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$ |
| 540 st | 625 m, b | 572 st | 640 st | 610 st | — |
| 500 Sch | 555 m, b | 480 Sch | 565 st | 442 sw | — |
| 435 sw | 480 Sch | 460 Sch | 482 sw | — | — |
| — | — | 450 sw | 465 sw | — | — |

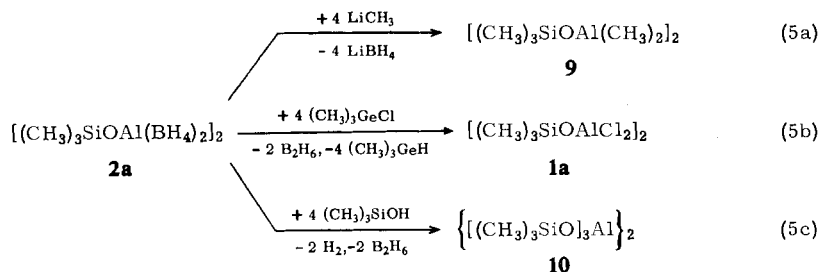
Tab. 2. IR-Spektren der deuterierten Verbindungen 6 und 7 (cm⁻¹)

| 6 | 7 | Zuordnung |
|----------|-----------|-------------------|
| 2960 m | 2952 m | $\nu_{as}CH_3$ |
| 2910 Sch | 2903 Sch | ν_sCH_3 |
| — | 2505 m | $\nu_{as}BH_2$ |
| — | 2445 m | ν_sBH_2 |
| — | 2145 m, b | νAlH_2B |
| — | 1905 m | νAlH |
| — | 1575 sw | $\nu AlD(H)B$ |
| 1400 m | 1385 m | νAlD |
| 1430 Sch | 1455 sw | $\delta_{as}CH_3$ |
| 1370 Sch | 1415 sw | — |
| 1342 sw | 1325 Sch | — |
| 1280 Sch | — | — |
| 1262 st | 1260 st | δ_sCH_3 |
| 1080 sw | — | — |
| — | 1110 sw | δBH_2 |
| — | 1070 m | — |
| 910 Sch | — | — |
| 852 sst | 845 sst | ρ_1CH_3 |
| 798 sst | 787 sst | $\nu SiOAl_2$ |
| 770 m | 770 Sch | ρ_2CH_3 |
| 765 Sch | — | — |
| 698 sw | 670 sw, b | $\nu_{as}SiC_3$ |
| 623 m | 645 Sch | a) |
| 578 m | 612 st | — |
| 530 m | 555 ssw | — |
| 501 m | 495 sw | — |
| 438 ssw | 440 ssw | — |

a) Die Banden des langwelligen Bereichs sind hier und in Tab. 1 bisher nicht zugeordnet.

Das gebildete Trimethylsiloxo-aluminium-dihydrid (**8**) fiel hier, wie bei anderen Synthesen⁹⁾, als Polymeres an. Das Dimere ist offenbar nur Zwischenprodukt, das allenfalls mit Schwierigkeiten isolierbar ist⁹⁾.

Substitutionsreaktionen laufen demgegenüber wesentlich eindeutiger und übersichtlicher ab. Die Umsetzung von **2a** mit *Methylolithium* (Gl. (5a)) liefert unter $LiBH_4$ -Abspaltung Trimethylsiloxo-dimethyl-aluminium (**9**)^{13, 16)}. *Trimethylchlorgerman*, nicht aber Trimethylchlorsilan, vermag sämtliche Boranatgruppen in **2a** durch Chloratome zu substituieren. Neben **1a** werden Trimethylgerman und Diboran gebildet. (Es ergab sich kein Anhaltspunkt für die Existenz eines Trimethylgermanyboranats $(CH_3)_3GeBH_4$!) Mit $(CH_3)_3SiCl$ tritt überhaupt keine Umsetzung ein. Von *Trimethylsilanol* wird **2a** unter Freisetzung von Wasserstoff und Diboran in Tris-trimethylsiloxo-aluminium¹⁵⁾ (**10**) übergeführt (Gl. (5c)).



Der Verlauf dieser Umsetzungen (5a)–(5c) zeigt, daß an den Siloxy-aluminium-bisboranaten (**2**) Substitutionsreaktionen unter Erhalt des viergliedrigen Ringes möglich sind. Desgleichen ist eine Abspaltung von BH_3 -Einheiten ohne Veränderung des Grundskeletts zu bewerkstelligen.

Zur Existenz von Trimethylsiloxy-gallium-boranaten

Die, abgesehen von wenigen Ausnahmen^{17–19}), nur sehr geringe Stabilität von Derivaten des Galliumwasserstoffes GaH_3 ²⁰) machte Untersuchungen über Gallium-Analoga von **2** und **3** nur insofern attraktiv, als ein stabilisierender Einfluß von Siloxygruppen auf die Ga–H-Bindungen nicht ausgeschlossen war. Umsetzungen von Trimethylsiloxy-gallium-dichlorid²¹) mit Lithiumboranat und Lithiumalanat führen jedoch nicht zu den gesuchten Verbindungen, sondern verlaufen unter Abscheidung von metallischem Gallium und Freisetzung von Hexamethyldisiloxan in eine andere Richtung. Auch Kühlung auf -10° konnte die Galliumreduktion nicht verhindern. Der Einfluß von Trimethylsiloxygruppen reicht demnach nicht aus, Ga–H-Bindungen in einem Maße zu stabilisieren, daß die Verbindungen unter Normalbedingungen beständig werden.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* unterstützte diese Arbeiten in dankenswerter Weise durch ein Doktoranden-Stipendium an B. Armer. Den *Farbenfabriken Bayer* haben wir für die Überlassung von Trimethylchlorosilan zu danken.

Herrn Dr. K. E. Schwarzahns, München, und Herrn Dipl.-Chem. G. Hoch, Würzburg, danken wir für die Ausführung von ^{11}B -NMR- und ^1H -NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen.

¹⁷) J. J. Eisch, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3820 (1962).

¹⁸) H. Schmidbaur, W. Findeiß und E. Gast, Angew. Chem. **77**, 170 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 152 (1965); H. Schmidbaur und H. F. Klein, Chem. Ber. **100**, 1129 (1967).

¹⁹) H. J. Schlesinger, H. C. Brown, G. W. Schaeffer, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1786 (1943).

²⁰) E. Wiberg und M. Schmidt, Z. Naturforsch. **6b**, 172 (1951); **7b**, 577 (1952); E. Wiberg, Th. Johannsen und O. Stecher, Z. anorg. allg. Chem. **251**, 114 (1941).

²¹) H. Schmidbaur und W. Findeiß, Chem. Ber. **99**, 2187 (1966).

Beschreibung der Versuche

Allgemeines

Trimethyl- und *Triäthylsiloxy-aluminium-dichlorid* (**1a, b**) sind nach l. c.¹⁰⁾ aus Hexamethyl- bzw. Hexaäthylsiloxan durch Spaltung mit Aluminiumchlorid erhältlich. *Trimethylsiloxy-aluminium-chlorid-hydrid* (**4**) ist nach l. c.⁹⁾ aus **1a** und LiAlH₄ zugänglich. *Trimethylsiloxy-gallium-dichlorid* ist das Produkt der Umsetzung von Galliumtrichlorid und Lithiumtrimethylsilanolat²¹⁾. *Lithiumboranat* und *Lithiumalanat* sowie *Lithiumboranat-d₄* sind käuflich. *Hexamethyldisiloxan*²²⁾ und *Trimethylsilanol*²³⁾ wurden durch Hydrolyse von Trimethylchlorosilan synthetisiert. *Trimethylchlorgerman* entsteht bei der Galliumtrichlorid-Spaltung von Tetramethylgerman²¹⁾. Die verwendeten Lösungsmittel waren gut getrocknet und gereinigt. Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer trockenen Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Gleiches gilt für die Präparation der spektroskopischen Proben und die Molekulargewichtsbestimmungen. Für die *IR-Spektren* stand ein Gerät Perkin Elmer 337 zur Verfügung. Die *¹H-NMR-Spektren* entstammen einem Varian A 60 mit Einsatz für variable Temperatur, die *¹¹B-NMR-Spektren* einem Varian HA 100²⁴⁾. Es gelten die üblichen Fehlergrenzen.

Darstellung der Verbindungen **2a, b**, **3a, b**, **5** und **7**

Allgemeine Vorschrift: Eine abgewogene Menge der benötigten *Siloxankomponente* (Tab. 3) wird in einem Mikro-Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter in Diäthyläther unter magnetischem Rühren gelöst. Zu dieser Lösung werden langsam die entsprechenden Mengen an *Lithiumboranat* in Diäthyläther gegeben (Tab. 3). Im Laufe der angegebenen Reaktionszeit scheidet sich bei Raumtemp. sehr bald ein Lithiumchlorid-Niederschlag ab. Von diesem wird dekantiert, der Rückstand mit wenig Äther nachgewaschen und die vereinigten Filtrate i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand ist durch Destillation oder Sublimation i. Vak. zu reinigen (Tab. 3 und 4).

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten der Synthesen von **2a, b**, **3a, b**, **5** und **7**

| g | Eingesetzte Trialkylsiloxy-aluminium-halogenide | | LiBH ₄ | | Äther ccm | Reaktions- Zeit Temp. | | Produkt % | | |
|------|--|------|-------------------|------|--------------|--------------------------|-----|--------------|-----------|----|
| | Formel | mMol | g | mMol | | Stdn. | g | Nr. | Ausb. | |
| 10.7 | [(CH ₃) ₃ SiOAlCl ₂] ₂ | 28.6 | 2.51 | 115 | 150 | 6 | 25° | 6.9 | 2a | 82 |
| 15.6 | [(C ₂ H ₅) ₃ SiOAlCl ₂] ₂ | 34.2 | 3.40 | 156 | 150 | 6 | 25° | 1.8 | 2b | 14 |
| 6.9 | [(CH ₃) ₃ SiOAlCl ₂] ₂ | 18.2 | 0.81 | 36.4 | 100 | 6 | 25° | 3.9 | 3a | 54 |
| 20.4 | [(C ₂ H ₅) ₃ SiOAlCl ₂] ₂ | 44.5 | 1.90 | 89.0 | 150 | 6 | 25° | 3.1 | 3b | 16 |
| 8.0 | [(CH ₃) ₃ SiOAlHCl] ₂ | 26.2 | 1.20 | 55.0 | 100 | 6 | 25° | 4.4 | 5 | 62 |
| 6.7 | [(CH ₃) ₃ SiOAlDCl] ₂ | 21.8 | 0.96 | 43.6 | 100 | 6 | 25° | 3.0 | 7 | 52 |
| 7.8 | [(CH ₃) ₃ SiOGaCl ₂] ₂ | 16.9 | 1.54 | 70.0 | 150 | 4 | 25° | — | — | — |

22) R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

23) L. H. Sommer, E. W. Pietrusza und F. C. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2282 (1964).

24) Anorganisch-chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule München (Dr. K. E. Schwarzthans).

Tab. 4. Physikalische Konstanten, Molekulargewichte und Analysenwerte von **2a**, **b**, **3a**, **b** und **5**

| Nr. | Formel | Summenformel | Schmp. Sdp./Torr | Mol.-Gew. ^{a)} | C | Analyse H Al ^{b)} Cl ^{c)} | | |
|-----------|---------------------------------|----------------------------------|--|-------------------------|----------------|--|----------------|----------------|
| 2a | $[(CH_3)_3SiOAl(BH_4)_2]_2$ | $C_6H_{34}Al_2B_4O_2Si_2$ | 111–112° (90–110°/1 ^{d)}) | Ber. 291.8 Gef. 297 | 24.70 24.46 | 11.74 11.25 | 18.49 18.30 | — |
| 2b | $[(C_2H_5)_3SiOAl(BH_4)_2]_2$ | $C_{12}H_{46}Al_2B_4O_2Si_2$ | 45–48° (120–124°/1) | Ber. 375.9 Gef. 365 | 38.34 39.60 | 12.33 11.71 | 14.35 14.70 | — |
| 3a | $[(CH_3)_3SiOAlCl(BH_4)_2]_2$ | $C_6H_{26}Al_2B_2Cl_2O_2Si_2$ | 68–70° (68°/1 ^{d)}) | Ber. 333.0 Gef. 359 | — | — | 21.29 21.50 | 16.21 15.92 |
| 3b | $[(C_2H_5)_3SiOAlCl(BH_4)_2]_2$ | $C_{12}H_{38}Al_2B_2Cl_2O_2Si_2$ | 39–41° (120–123°/1) | Ber. 417.1 Gef. 446 | 34.55 36.50 | 9.19 9.91 | 12.94 12.52 | 17.00 17.50 |
| 5 | $[(CH_3)_3SiOAlH(BH_4)_2]_2$ | $C_6H_{28}Al_2B_2O_2Si_2$ | — (44–46°/1 ^{e)}) | Ber. 264.1 Gef. 265 | 27.29 27.00 | 10.69 10.51 | 20.43 20.32 | — |

a) Kryoskop. in Benzol. b) Komplexometrisch. c) Nach Volhard. d) Sublimiert. e) Sdp._{0,1} 33–34° für $[(CH_3)_3SiOAlDBH_4]_2$.

Ein entsprechender Ansatz mit $[(CH_3)_3SiOGaCl_2]_2$ führt, auch bei -10° , zur Abscheidung von Galliummetall. In der Lösung ist IR- und NMR-spektroskopisch Hexamethyldisiloxan nachweisbar. Das entweichende Gas enthielt neben Wasserstoff auch Diboran, das in Triäthylamin absorbiert und als entsprechendes Addukt nachgewiesen werden konnte (IR-Spektrum).

Reaktionen von **2a** bzw. **5**

Mit Triäthylamin: 2.2 g **2a** (7.5 mMol) werden in 25 ccm Benzol mit 1.53 g $(C_2H_5)_3N$ (15 mMol) 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt. Destillative Aufarbeitung ergibt neben Lösungsmittel eine Fraktion vom Sdp.₁ 47–50°, in dem nach den IR- und NMR-Spektren Triäthylamin-boran und Trimethylsiloxy-aluminium-hydrid-boranat (**5**) nebeneinander vorliegen. Eine Trennung der beiden Komponenten gelang nicht. Gesamtmenge des Destillats 3.50 g. Vergleichsspektren lagen vor.

Mit Tributylamin: In gleicher Weise werden 3.2 g **2a** (11.0 mMol) und 4.07 g $(n-C_4H_9)_3N$ (22.0 mMol) zur Reaktion gebracht. Die Destillation liefert hier zwei Produkte mit Sdp.₁ 39–42° und Sdp.₁ 84–86°. Ersteres besteht wieder zum größten Teil aus **5** (IR, NMR), letzteres stellt reines Tri-*n*-butylamin-boran dar (Vergleichsspektren). Ausb. an $(C_4H_9)_3N \cdot BH_3$: 2.64 g (60%). Die Natur der Nebenprodukte (~30%) ist unbekannt. Die Bildung von **8** wird nicht beobachtet.

Mit Trimethylphosphin: 2.4 g **2a** (8.2 mMol) wurden wie oben mit 1.25 g $(CH_3)_3P$ (16.5 mMol) umgesetzt. Nach Entfernen des Benzols wird ein Sublimat (25°/1 Torr) von Trimethylphosphinboran erhalten (NMR, IR). Ausb. 1.18 g (81%). Als Rückstand verbleibt polymeres **8** (IR), wenn unverbrauchtes **2a** (ca. 1 g) vorher bei 90°/1 Torr absublimiert wird.

Mit Methylolithium: 1.6 g **2a** (5.5 mMol) in 20 ccm Diäthyläther werden mit einer äther. Lösung von Methylolithium versetzt (22 mMol). Es bildet sich ein Niederschlag von Lithiumboranat. Nach 1 Stde. kann davon dekantiert werden. Die Lösung enthält Trimethylsiloxydimethyl-aluminium (**9**), das bei Sdp.₁₂ 84° destilliert wird. Ausb. 0.8 g (49%).

Mit Trimethylchlorgerman: 2.3 g **2a** (7.9 mMol) werden in 30 ccm Benzol langsam mit 4.85 g $(CH_3)_3GeCl$ (31.6 mMol) versetzt. Dabei wird zügig ein Gasgemisch von Diboran und Trimethylgerman entwickelt. B_2H_6 wurde wieder als Addukt an $(C_2H_5)_3N$ abgefangen (IR-Spektrum). $(CH_3)_3GeH$ kann ausgefroren werden (NMR-Spektrum). Die Lösung enthält **1a**, das durch Sublimation bei 85–90°/1 Torr gereinigt wird (IR- und NMR-Spektrum; Ausb. 2.9 g = 98%).

Ein entsprechender Ansatz von 1.6 g **2a** (5.5 mMol) und 2.4 g $(CH_3)_3SiCl$ (22 mMol) zeigte selbst in siedendem Benzol keine Reaktion.

Mit *Trimethylsilanol*: 2,8 g **2a** (9,6 mMol) in 30 ccm Benzol werden mit 3,5 g *Trimethylsilanol* (38,4 mMol) versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion führt zur Entwicklung eines Gasgemisches von *Wasserstoff* und *Diboran*. Letzteres wurde in Triäthylamin absorbiert und dort als $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$ identifiziert. Die Lösung ergab nach Entfernen des Benzols und Sublimation 4,1 g *Tris-trimethylsiloxy-aluminium* (**10**) (88 %).

Trimethylsiloxy-aluminium-deuterid-chlorid (**6**) und *Trimethylsiloxy-aluminium-deuteridboranat* (**7**): Wie für das wasserstoffanaloge **4** beschrieben, ist **6** aus 25,4 g **1a** (68 mMol) und 136 mMol einer äther. *LiAlD₄*-Lösung darstellbar. Ausb. 7,1 g (34 %), Schmp. 24–26°, Sdp._{0,1} 33–34° (IR-Spektrum siehe Tab. 2). Aus **6** wird nach Tab. 3 die Verbindung **7** gewonnen.

NMR-Spektren

Als externe Standardsubstanzen dienen für ¹H-NMR 5proz. Tetramethylsilan in CCl₄, für ¹¹B-NMR Borsäure-trimethylester.

2a: ¹H-NMR in C₆H₆: δCH₃ + 24 Hz \triangleq + 0,4 ppm \triangleq 10,4 τ; δBH₄ von –265 bis + 285 Hz \triangleq –4,42 bis + 4,75 ppm \triangleq 5,58 bis 14,75 τ.

¹H-NMR in CH₂Cl₂: δCH₃ – 30 Hz \triangleq –0,5 ppm \triangleq 9,5 τ, $J(^1H-C-^{29}Si) = 7,0$ Hz.

¹¹B-NMR in C₆H₆: δBH₄ + 54 ppm (Abbild. 1), $J(^1H-^{11}B) = 86$ Hz.

3a: ¹H-NMR in C₆H₆: δCH₃ + 20,5 Hz \triangleq + 0,34 ppm \triangleq 10,34 τ; δBH₄ m wie für **2a**.

5: ¹H-NMR der flüss. Reinsubstanz: δCH₃ – 8,5 Hz \triangleq –0,14 ppm \triangleq 9,86 τ; δBH₄ m von –260 bis + 230 Hz \triangleq –4,33 bis + 3,83 ppm \triangleq 5,67 bis 13,83 τ, $J(^1H-C-^{29}Si) = 7,0$ Hz.

¹¹B-NMR der flüss. Reinsubstanz: δBH₄ + 55 ppm (Abbild. 2a), $J(^1H-^{11}B) = 86$ Hz. Dieses Multipllett verliert seine Feinstruktur bereits bei –10° (hohe Viskosität der Probe). Abbild. 2b zeigt das Spektrum einer n-Hexan-Lösung bei –40°.

[580/67]