

Iring Geisler und Heinrich Nöth<sup>1)</sup>

Beiträge zur Chemie des Bors, LIII<sup>2)</sup>

### Derivate von Silaborazolen<sup>3)</sup>

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 26. Februar 1970)



Das *N,N'*-Dilithio-triazaboradekalin **2** reagiert mit Bis(dichlormethylsilyl)-amin zum Disilaborazolderivat **3**. Hingegen liefern Bis(*N*-lithio-methylamino)-methyl-boran (**4**) und Diphenyldichlorsilan kein viergliedriges BN<sub>2</sub>Si-Ringsystem, sondern neben [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiNCH<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (**6**) und [CH<sub>3</sub>BNCH<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (**9**) die Silaborazole (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si[NCH<sub>3</sub>–BCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> (**8**) und CH<sub>3</sub>B[NCH<sub>3</sub>–Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> (**7**).

Contributions to the Chemistry of Boron, LIII<sup>2)</sup>

### Derivatives of Silaborazines<sup>3)</sup>

The *N,N'*-dilithiotriazaboradecalin **2** reacts with bis(dichloromethylsilyl)amine to form the disilaborazine derivative **3**. No four membered cyclic BN<sub>2</sub>Si-system is produced from CH<sub>3</sub>B(NCH<sub>3</sub>Li)<sub>2</sub> (**4**) and (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>; however, the six membered silaborazines (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si[NCH<sub>3</sub>–BCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> (**8**) and CH<sub>3</sub>B[NCH<sub>3</sub>–Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub> (**7**) are obtained besides [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiNCH<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (**6**) and [CH<sub>3</sub>BNCH<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (**9**).



Physikalische Untersuchungen an Borazol und seinen Derivaten legen eine partielle Delokalisierung der freien Elektronenpaare an den N-Atomen als π-Elektronen in diesem cyclischen System nahe. Hierfür spricht z.B. die Bindungsordnung der BN-Bindung, die – abhängig von der Meßmethode und den Substituenten – zu 1.15 – 1.5 angegeben wird<sup>4,5)</sup>. Aus den Ergebnissen der physikalischen Untersuchung lassen sich Argumente zu Gunsten eines aromatenähnlichen Grundzustandes von Borazolderivaten ableiten, der sich allerdings meist nicht im chemischen Verhalten äußert, denn im Gegensatz zur Chemie des Benzols dominieren in der Borazolchemie die Additionsreaktionen<sup>4)</sup>. In der Tat läßt sich das Borazol-Ringsystem auch befriedigend mit lokalisierten Dreizentren-π-Bindungen beschreiben<sup>6)</sup>. Substituenten-

<sup>1)</sup> Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität, 8 München 2, Meiserstr. 1.

<sup>2)</sup> LII. Mitteil.: H. Nöth und M. J. Sprague, J. organomet. Chem., im Druck.

<sup>3)</sup> Teil der Dissertat. I. Geisler, Univ. Marburg, 1969.

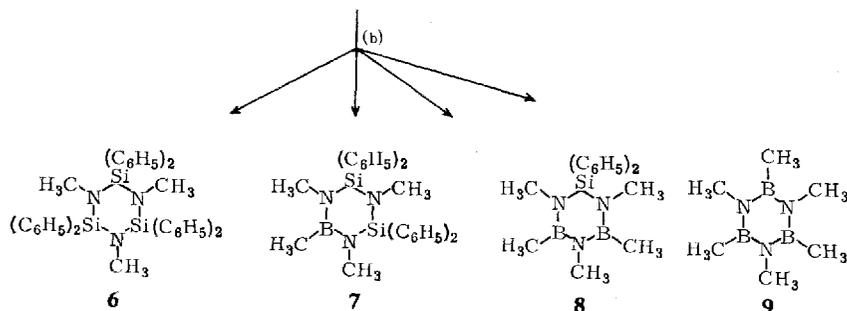
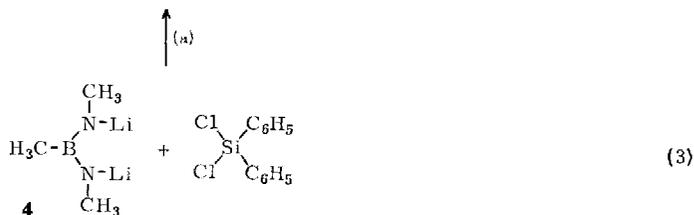
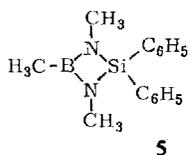
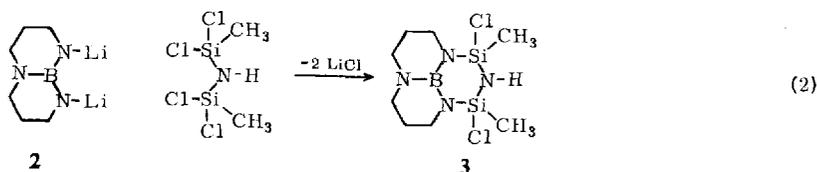
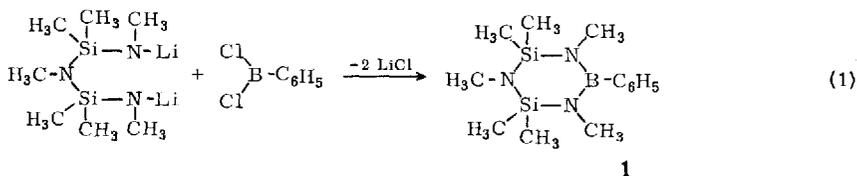
<sup>4)</sup> H. Steinberg und R. J. Brotherton, Organoboron Chemistry, Bd. 2, S. 371 ff., John Wiley and Sons, New York 1966.

<sup>5)</sup> K. Niedenzu und J. W. Dawson, Boron-Nitrogen Compounds, S. 113 ff., Springer Verlag, Heidelberg 1965.

<sup>6)</sup> H. S. Turner und R. J. Warne, Proc. chem. Soc. [London] 1962, 69.

effekte wirken sich — soweit Vergleichsmaterial vorliegt — in der Benzol- und Borazolreihe gleichartig in der Änderung physikalischer Eigenschaften aus<sup>5)</sup>. Dies erhellt auch aus der Gegenüberstellung entsprechender Benzol- und Borazol-chrom-(0)-tricarbylyle<sup>7)</sup>.

Der Vergleich von Protonenresonanzspektren methylierter Olefine und Benzole einerseits mit methylierten Aminoboranen, Diborylaminen und Borazolen andererseits scheint für einen schwachen Ringstrom in den Borazolen zu sprechen<sup>8)</sup>. Durch



<sup>7)</sup> H. Werner, R. Prinz und E. Deckelmann, Chem. Ber. **102**, 95 (1969).

<sup>8)</sup> H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. organomet. Chem. **12**, 23 (1968).

Einführung von Heteroatomen in das Ringgerüst des Borazols sollte dieser Ringstrom stark geschwächt werden oder zum Erliegen kommen und einer stärkeren Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronen innerhalb einer  $\text{BN}_2$ -Gruppierung Platz machen. Aus diesem Grund haben wir Untersuchungen über Heteroborazole aufgenommen. Wir berichten hier über erste Ergebnisse zur Synthese von Silaborazolen.

## Synthese

*Wannagat* und Mitarbeiter berichteten kürzlich über das erste Silaborazolderivat<sup>9)</sup>. Sie erhielten **1** nach (1). Unsere Untersuchungen bedienten sich der *N*-metallierten Aminoborane, die sich beim Aufbau B-haltiger Heterocyclen bewährt hatten<sup>10)</sup>. Dazu eignet sich besonders das Triazaboradekalin<sup>11,12)</sup>, dessen Ringgerüst bereits eine Hälfte des aufzubauenden Sechsringsystems in geeigneter Anordnung enthält. Sein Dilithium-Derivat **2** setzt sich mit Bis(dichlormethylsilyl)-amin nach (2) zum Disilaborazolderivat **3** um, das in 46proz. Ausbeute isolierbar war.

Überraschend ist hingegen das Auftreten von Silaborazolen bei der Einwirkung von Bis(methyl-lithio-amino)-methyl-boran (**4**) auf Diphenyldichlorsilan, da man ein nach (3a) gebildetes Diazasilabora-cyclobutan-Derivat **5** erwarten würde. Dies umso mehr, als *Fink*<sup>13)</sup> bereits Vertreter dieses Ringsystems isoliert hat. Anstelle von **5** fanden wir die beiden Silaborazole **7** und **8** neben dem Cyclotrisilazan **6** und dem Hexamethylborazol **9**. In der Tabelle sind die erzielten Ausbeuten sowie kernresonanzspektroskopische Daten der relativ hydrolysestabilen, in Benzol monomeren, gut kristallisierenden Verbindungen aufgeführt. Die Produktverteilung läßt sich

Ausbeuten der nach (3b) gebildeten Heterocyclen und einige ihrer kernresonanzspektroskopischen Daten

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
bez. auf B	--	10	16	30
% Ausb.				
bez. auf Si	37	20	8	--
$\delta$ <sup>11</sup> B [ppm] <sup>a)</sup>		-38.6 <sup>c)</sup>	-37.0 <sup>b)</sup>	-35.9 <sup>b)</sup>
$\delta$ <sup>1</sup> H [ppm] <sup>c,e)</sup>				
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Si	-7.7 <sup>d)</sup> -7.2	-7.68 -7.45	-7.51 -7.41	
	(10)	(20)	(10)	
CH <sub>3</sub> NSi <sub>2</sub>	-2.76 (3)	-2.22 (2.9)		
CH <sub>3</sub> NBSi		-2.56 (6.3)	-2.51 (5.9)	
CH <sub>3</sub> NB <sub>2</sub>			-2.79 (3.0)	-2.87 (1)
CH <sub>3</sub> BN <sub>2</sub>		-0.48 (3.0)	-0.42 (6.1)	-0.47 (1)

a) Standard:  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  extern.

b) In Benzol.

c) In Methylenchlorid (gleichzeitig Standard).

d) TMS als innerer Standard.

e) In Klammern sind die gefundenen relativen Flächenverhältnisse aufgeführt. Die C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe gibt Anlaß zu einem Multiplett mit zwei charakteristischen Maxima, die hier aufgeführt sind.

9) *U. Wannagat, E. Bogusch und R. Braun, J. organomet. Chem.* **19**, 367 (1969).

10) *I. Geisler und H. Nöth, Chem. Commun.* **1969**, 775.

11) *K. Niedenzu, P. Fritz und J. W. Dawson, Inorg. Chem.* **3**, 1077 (1964).

12) *P. Fritz, K. Niedenzu und J. W. Dawson, Inorg. Chem.* **4**, 886 (1965).

13) *W. Fink, Chem. Ber.* **96**, 1071 (1963).

zwangslos erklären, wenn man monomeres Dimethylborazin und Diphenylsilylmethylimin als Zwischenstufen annimmt. Die Bildung der Silaborazole nach (3b) ist sehr interessant und verdient ein näheres Studium.

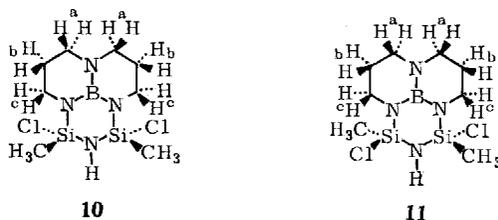
### Kernresonanzspektren

Die hier beschriebenen Silaborazole sind zusammen mit dem *Wannagatschen* Silaborazol<sup>9)</sup> und den vor einigen Jahren beschriebenen Boraphosphornitrilen<sup>14)</sup> die ersten Vertreter einer möglicherweise großen Zahl von Heteroborazolen.

Die <sup>11</sup>B-Kernresonanzspektren von **3**, **7** und **8** zeigen alle ein einziges, allerdings relativ breites Signal. Im Vergleich zum Hexamethylborazol **9** schwächt die Einführung von Silicium in das Ringsystem die Abschirmung des Bors geringfügig. Denselben Effekt findet man auch bei den Silylaminoboranen<sup>15)</sup>. Während der Unterschied in der chemischen Verschiebung zwischen **9** und **7**  $-2.7$  ppm beträgt, unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen  $\delta^{11}\text{B}$  von Triazaboradekalin ( $-22.2$  ppm) und **3** ( $-23.2$  ppm) nur um  $-1.0$  ppm. Da ClSi-Gruppierungen eine stärkere Erniedrigung der Abschirmung des Bors mit sich bringen als RSi-Gruppen, ist der eben erwähnte geringe Unterschied im  $\delta^{11}\text{B}$ -Wert umso signifikanter. Wir führen ihn darauf zurück, daß der Si-freie, dritte am Boratom von **3** gebundene Stickstoff den durch die RClSi-Gruppen bewirkten Abschirmungsverlust kompensieren kann.

Die Protonenresonanzspektren von **6**, **7**, **8** und **9** weisen die zu erwartenden Signale und Intensitätsverhältnisse auf. Dabei heischt der Gang von  $\delta^1\text{H}$  für die CH<sub>3</sub>B-Gruppe Interesse, da man aus den Werten von **7** und **8** für **9** eine bessere Abschirmung erwarten könnte. Für die beobachtete geringere Abschirmung im Hexamethylborazol zeichnet möglicherweise ein Ringstromeffekt verantwortlich, zumal auch die CH<sub>3</sub>N-Protonen in **9** weniger als in **8** abgeschirmt sind.

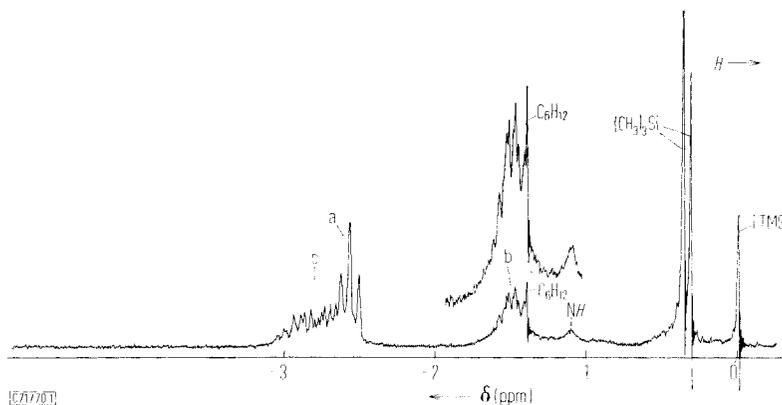
Für das Disilaborazolderivat **3** sind die beiden Isomeren **10** und **11** zu erwarten. Diese werden in der Tat bei der Umsetzung nach (2) gebildet, wie das <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektrum zeigt (vgl. Abbild.). Sie fallen angenähert in gleichen Mengen an (53 : 47) und sind durch Destillation nicht trennbar.



Im Vergleich zum Triazaboradekalin ist das Protonenkernresonanzspektrum relativ kompliziert wegen der im Vergleich zum Triazaboradekalin ( $C_{2v}$ -Symmetrie) niedrigeren Symmetrie von **10** ( $C_s$ ) bzw. **11** ( $C_2$ ). Die beiden Signalgruppen sind den mit a, b bzw. c bezeichneten Methylengruppen zuzuordnen. Das bei niedrigerem Feld liegende Triplett gehört sicher den mit a bezeichneten Protonen an, deren Kopplung

<sup>14)</sup> F. G. Sherif und C. D. Schmulbach, *Inorg. Chem.* **5**, 322 (1966).

<sup>15)</sup> H. Nöth und M. J. Sprague, *J. organomet. Chem.* **22**, 11 (1970).



100-MHz-Protonenresonanzspektrum des Disilaborazols **3** in Benzollösung.  
(Das Produkt enthält etwas Cyclohexan)

mit den b-Protonen, die augenscheinlich noch pseudoäquivalent sind, Anlaß zum Triplett geben. Für die b- und insbesondere die c-Protonen werden die Zuordnungs- und Kopplungsfragen problemreicher, zumal hinzu kommt, daß der Disilaborazol-Ring höchstwahrscheinlich nicht eben ist, so daß jedem Isomeren zwei Konformere zugeordnet sind.

Herr Doz. Dr. *H. Bürger* (Braunschweig) stellte uns freundlicherweise  $\text{HN}(\text{SiCl}_2\text{CH}_3)_2$  zur Verfügung, Herr Dr. *H. Klamburg* (Marburg) führte die analytischen Bestimmungen durch und Herr *F. Geyer* (Marburg) unterstützte uns durch die Aufnahme der Spektren. Ihnen sei ebenso aufrichtig gedankt wie dem *Fonds der Chemischen Industrie, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, und den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, für die Förderung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

Alle Untersuchungen wurden unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Triazaboradekalin erhielten wir in Anlehnung an *Niedenzu, Fritz und Dawson*<sup>11)</sup>,  $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$  nach *Nöth und Abeler*<sup>16)</sup>. Diphenyldichlorsilan der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, kam redestilliert zum Einsatz. Die Metallierung der Aminoborane hielt sich an die Erfahrungen von *Geisler*<sup>3)</sup>. Mol.-Gew. bestimmten wir kryoskopisch in Benzol. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert angegeben. Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren diente ein HA 100-Kernresonanzspektrometer der Varian Associates.

*Reaktion von  $\text{HN}(\text{SiCH}_3\text{Cl}_2)_2$  mit dem N,N'-Dilithio-triazaboradekalin 2:* Zu 1.08 g (7.78 mMol) *Triazaboradekalin* und 30 ccm Äther fügte man bei 0° tropfenweise und unter Rühren 6.70 ccm einer 2.32M  $\text{LiC}_4\text{H}_9$ -Lösung in Cyclohexan. Nach Auftauen auf Raumtemp. rührte man noch 1 Stde. nach und versetzte die milchige Suspension portionsweise mit einer Lösung von 1.89 g (7.78 mMol)  $\text{HN}(\text{SiCH}_3\text{Cl}_2)_2$  in 20 ccm Äther. Nach Abfrühen von 0.65 g LiCl (98%) blieb nach Verjagen der Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ein farbloses, lockeres Produkt zurück, das mit heißem Cyclohexan extrahiert wurde. Aus der heißen Lösung schied sich das *Disilaborazol 3* beim Abkühlen in feinen Kristallen ab. Nach Zugabe von 10 ccm Pentan isolierte man 1.1 g (46%) **3** vom Schmp. 116–118°.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BCl}_2\text{N}_4\text{Si}_2$  (309.1) Ber. B 3.50 Cl 22.94 N 18.13 Gef. B 3.57 Cl 23.9 N 17.7

<sup>16)</sup> *H. Nöth und G. Abeler*, Chem. Ber. **101**, 969 (1968).

Reaktion von  $(C_6H_5)_2SiCl_2$  mit  $CH_3B(NCH_3Li)_2$  (4): Die Lösung von 10.5 g (41.6 mMol)  $(C_6H_5)_2SiCl_2$  in 30 ccm Äther wurde auf  $-30^\circ$  abgekühlt. Unter Rühren tropfte man das metallierte  $CH_3B(NHCH_3)_2$  zu, wobei diese Lösung unter  $0^\circ$  gehalten werden muß. (Das metallierte Aminoboran erhielt man durch Umsetzung von 3.58 g (41.6 mMol)  $CH_3B(NHCH_3)_2$ , gelöst in 30 ccm Äther, mit 90.5 ccm einer 0.92 m ätherischen  $LiCH_3$ -Lösung bei  $-30^\circ$ .) Bei der Umsetzung fiel LiCl beim Aufwärmen als farbloser, kristallisierter Niederschlag, verunreinigt mit Nebenprodukten, aus. Nach mehrstdg. Rühren bei  $\sim 20^\circ$  ließ sich 6.85 g Festprodukt von der chloridfreien Lösung abfiltrieren (ber. 3.84 g LiCl). Es bestand aus LiCl und 1.3.5-Trimethyl-2.2.4.4.6.6-hexaphenyl-cyclotrisilazan (6). Letzteres wurde mit einer Extraktionsfritte vom unlöslichen LiCl mit heißem Benzol abgetrennt. Ausb. 2.7 g 6 vom Schmp.  $216-218^\circ$  (Lit.<sup>17)</sup>:  $219-221^\circ$ ).

Nach Verjagen des Äthers vom Filtrat hinterblieb ein Kristallbrei (8.22 g), der mit 20 ccm Pentan versetzt wurde. Bei  $-20^\circ$  blieben 1.4 g eines Gemisches von 6 mit 8 zurück. Das Filtrat enthielt 7. 8 wurde mit etwas Benzol vom schwerer löslichen 6 abgetrennt, das Benzolfiltrat eingengt und mit 2 ccm Pentan bei  $0^\circ$  nochmals 200 mg 6 gefällt. Gesamtausb. an 6 3.2 g (37%, bez. auf Si). Einengen des Benzol/Pentan-Filtrats lieferte 0.8 g fast reines 8.

Aus der Pentanlösung (s. o.) kristallisierten in der Kühltruhe 300 mg 8 aus, so daß seine Gesamtausb. 1.1 g (16%, bez. auf B) betrug. Umkristallisieren aus 10 ccm Hexan/Benzol (20:1) ergab Nadeln von 1.2.3.4.5-Pentamethyl-6.6-diphenyl-1.3.5-triaza-6-sila-2.4-diboracyclohexan (*N.N'.N''*-Trimethyl-*B.B'*-dimethyl-*Si.Si*-diphenyl-silaborazol, 8) vom Schmp.  $143-145^\circ$ .

Diese Verbindung ist gut in Benzol und  $CH_2Cl_2$ , aber weniger gut in Pentan löslich.

Der nach Verjagen des Pentans vom Filtrat zurückbleibende Rückstand lieferte bei der Sublimation i. Hochvak. (bis  $120^\circ$  Ölbadtemp.) 0.7 g (30%, bez. auf B) Hexamethylborazol (9) vom Schmp.  $93-96^\circ$  (Lit.<sup>18</sup>):  $97.1^\circ$ ).

Der ölige Sublimationsrückstand kristallisierte z. T. nach 3 Wochen. Nach Waschen mit kaltem Pentan blieben 1.3 g (10%, bez. auf B) 7 zurück. Umkristallisieren aus 5 ccm heißem Hexan lieferte zentimeterlange, farblose Säulen von 1.2.3.5-Tetramethyl-4.4.6.6-tetraphenyl-1.3.5-triaza-4.6-disila-2-bora-cyclohexan (*N.N'.N''*-*B*-Tetramethyl-*Si.Si.Si'.Si'*-tetraphenyl-disilaborazol, 7).

2.7 g eines sirupartigen Filtratrückstandes konnten nicht zu definierten Verbindungen aufgearbeitet werden.

6:  $C_{39}H_{39}N_3Si_3$  (633.9) Ber. C 73.88 H 6.20 N 6.63 Gef. C 74.78 H 6.41 N 6.54

7:  $C_{28}H_{32}BN_3Si_2$  (477.6) Ber. C 72.51 H 6.75 B 2.27 N 8.80  
Gef. C 71.67 H 6.63 B 2.10 N 8.26 Mol.-Gew. 510

8:  $C_{17}H_{25}B_2N_3Si$  (321.2) Ber. C 63.58 H 7.85 B 6.74 N 13.09  
Gef. C 62.64 H 7.62 B 5.96 N 12.62 Mol.-Gew. 328

9:  $C_6H_{18}B_3N_3$  (164.8) Ber. C 43.76 H 11.02 N 25.52 Gef. C 44.19 H 10.53 N 25.02

<sup>17)</sup> L. W. Breed und R. L. Elliot, Inorg. Chem. 3, 1622 (1964).

<sup>18)</sup> E. Wiberg und K. Hertwig, Z. anorg. allg. Chem. 255, 141 (1947).