

Gernot Elter, Oskar Glemser und Wilhelm Herzog

Zur Reaktion zwischen Bortrifluorid und Bis(trimethylsilyl)-amin

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

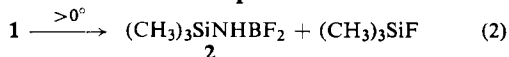
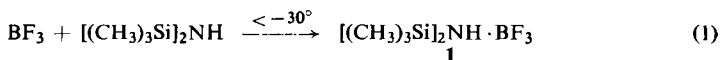
(Eingegangen am 2. August 1971)

BF_3 reagiert mit Bis(trimethylsilyl)-amin unterhalb 0° zu $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH} \cdot \text{BF}_3$ (**1**). Oberhalb 0° bildet sich unter Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ das Addukt $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2 \cdot \text{BF}_3$ (**3**) neben den Borazinderivaten **6–8** sowie kleinen Mengen des Aminoborans **4** und $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$. Die thermische Zersetzung von **3** in Dioxan führt u. a. zu $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$. Setzt man **1** und **3** mit dem Addukt aus BF_3 und Äthylidiisopropylamin um, so erhält man **4** bzw. **8** in guten Ausbeuten. **8** läßt sich auch durch therm. Zersetzung von **4** und durch Fluorierung von 2.4.6-Trichlor-1.3.5-tris(trimethylsilyl)-borazin (**9**) mit NaF darstellen. **4** reagiert mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ zu dem Bis(amino)-boran **10**. — Die IR-, Raman-, NMR- und Massenspektren werden mitgeteilt.

The Reaction of Boron Trifluoride with Bis(trimethylsilyl)amine

BF_3 reacts with bis(trimethylsilyl)amine below 0° to give $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH} \cdot \text{BF}_3$ (**1**). Above 0° the adduct $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2 \cdot \text{BF}_3$ (**3**) is formed by elimination of $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ besides the borazines **6–8** and small amounts of the aminoborane **4** and $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$. The thermal decomposition of **3** in dioxane leads to the formation of $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$. The reaction of **1** and **3** with the adduct of BF_3 and ethylidiisopropylamine gives **4** resp. **8** in high yields. **8** can also be obtained by the thermal decomposition of **4** and by the fluorination of 2.4.6-trichloro-1.3.5-tris(trimethylsilyl)borazine (**9**) with NaF. **4** reacts with $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ to give the bis(amino)borane **10**. — The i.r., Raman, n.m.r. and mass spectra are reported.

Die Reaktion zwischen Bortrifluorid und Bis(trimethylsilyl)-amin („Hexamethyl-disilazan“) ist bereits Gegenstand einiger Untersuchungen^{1–3}). Es wird berichtet, daß BF_3 und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ bei tiefen Temperaturen ($< -30^\circ$) ein Addukt **1** bilden (1), welches oberhalb 0° unter Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ in Difluor-trimethylsilylamino-boran (**2**) übergeht (2).



Über die Eigenschaften von **2** machen die Autoren unterschiedliche Angaben, so daß es nahelag, verschiedene Modifikationen zu vermuten, deren Bildung von den jeweiligen Reaktionsbedingungen abhängig ist³).

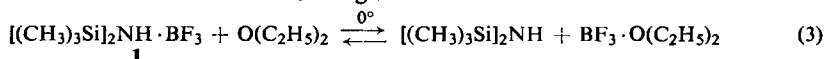
1) H. Grosse-Ruyken, Angew. Chem. 66, 754 (1954).

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

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

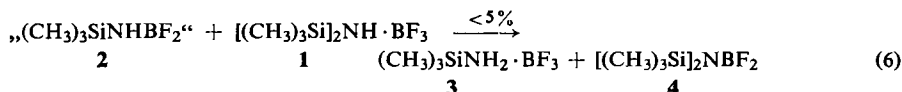
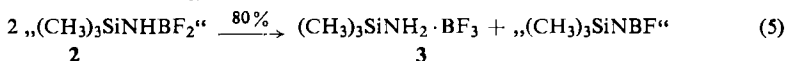
Die teilweise widersprüchlichen Ergebnisse sowie die Tatsache, daß bislang nur die Spaltung der Si—N-Bindung, nicht aber eine Dehydrofluorierung des Adduktes 1 versucht wurde, veranlaßte uns zu einer erneuten Untersuchung des Systems Bortrifluorid/Bis(trimethylsilyl)-amin, insbesondere unter dem Aspekt einer möglichen Dehydrohalogenierung, wie sie *Wells* und *Collins*⁴⁾ für die analoge Reaktion mit Bortrichlorid demonstrieren konnten.

Unsere Versuche zeigten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Nöth*³⁾, daß BF_3 mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ bei tiefen Temperaturen nach (1) zu einem Addukt 1 reagiert, das oberhalb 0° unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan zerfällt. Wie wir durch ^{19}F -NMR-Messungen nachweisen konnten, liegt 1 in Ätherlösungen nicht ausschließlich als $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH} \cdot \text{BF}_3$ vor. Es bildet sich vielmehr ein Gleichgewicht gemäß (3), das wegen der geringen Donor-Eigenschaften des Bis(trimethylsilyl)-amins nur zu einem Teil auf Seiten des Adduktes 1 liegt.



Beim Zerfall von 1 bei 20° in Benzol konnten wir die Bildung des Aminoborans 2 nicht beobachten. Für den anfallenden kristallinen Niederschlag, der bislang als 2 formuliert wurde, fanden wir die Zusammensetzung $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2 \cdot \text{BF}_3$ (3). Das entspricht einem BF_3 -Addukt des in freier Form nicht stabilen Trimethylsilylamins⁵⁾. Außer $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ und 3 ließen sich als Reaktionsprodukte noch die Borazinderivate 7 und 8 isolieren, wobei vor allem 7 als am Stickstoff unsymmetrisch substituiertes Borazinderivat von einigem präparativen Interesse ist. Die bei dem Zerfall weiterhin entstehenden Verbindungen 2,4,6-Trifluor-1-trimethylsilyl-borazin (6) und Difluor-[bis(trimethylsilyl)-amino]-boran (4) fallen nur in kleinen Mengen an, die eine Isolierung in reiner Form unmöglich machten. 4 läßt sich aber eleganter nach der weiter unten beschriebenen Methode darstellen.

Der Versuch, einen Mechanismus für die Bildung aller genannten Produkte zu geben, ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden und muß zwangsläufig etwas spekulativ bleiben. Wir nehmen an, daß 1 unter Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ nach (2) in das Aminoboran 2 zerfällt, das aber instabil ist und sofort weiterreagiert. Die Annahme eines intermediär gebildeten „ $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHF}_2$ “ ist zwar rein hypothetisch, doch ergibt sich insofern eine gewisse Bestätigung, als beim Zerfall der analogen BF_3 -Addukte des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHR} \cdot \text{BF}_3$ das Auftreten von RNHBF_2 -Verbindungen beobachtet wurde⁶⁾. Für die Folgereaktionen von 2 bieten sich folgende Möglichkeiten:

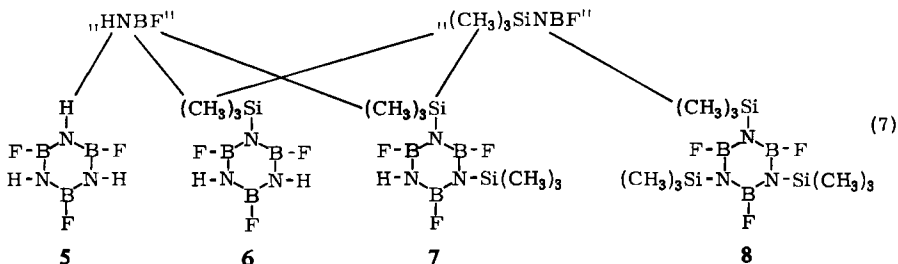


4) R. L. Wells und A. L. Collins, *Inorg. Chem.* **5**, 1327 (1966).

5) R. O. Sauer und R. H. Hasek, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 241 (1946).

6) G. Elter, O. Glemser und W. Herzog, Veröffentlichung in Vorbereitung.

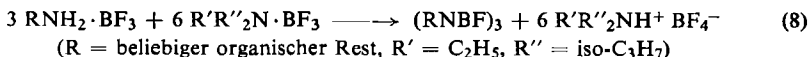
Die angeführten Prozentangaben stellen nur eine grobe Abschätzung dar, die auf den Ausbeuten an Endprodukten basiert. Die nach (4) und (5) gebildeten Zwischenstufen „HNBF“ und „(CH₃)₃SiNBF“ können in beliebiger Weise zum Borazingerüst kondensieren (7).



Bevorzugt ist aufgrund der vorliegenden Konzentrationsverhältnisse die Bildung von 7. 5 konnten wir nicht beobachten, doch ist nicht ausgeschlossen, daß Spuren davon bei der Reaktion entstehen.

Das Addukt 3 ist bei Raumtemperatur stabil. Seine Löslichkeit stimmt mit den Angaben überein, die *Becke-Goehring* und *Krill*²⁾ für 2 machen. Eine Zersetzungstemp. von 260° konnten wir dagegen nicht bestätigen. Die Verbindung zerfällt bei 108° unter teilweisem Schmelzen, wobei als Hauptprodukte BF₃·NH₃ und (CH₃)₃SiF entstehen. Lösungen von 3 in Dioxan sind sehr unbeständig. Schon bei 20° beobachtet man im ¹⁹F-NMR-Spektrum die Bildung von BF₃·NH₃ und Trimethylfluorsilan. Es ist anzunehmen, daß 3 in Dioxan ähnlich wie 1 ein Gleichgewicht analog zu (3) bildet, wobei das entstehende Trimethylsilylamin sofort in NH₃ und Bis(trimethylsilyl)-amin zerfällt^{5,7)}. Quantitative Zersetzung von 3 läßt sich beobachten, wenn man die Verbindung wenige Stdn. bei 70° aufbewahrt. In diesem Fall kristallisieren aus der Dioxan-Lösung große farblose Tafeln von BF₃·NH₃·(OC₂H₄)₂ aus. Eine Bildung von (HNBF)_x, wie *Nöth*³⁾ sie für den Zerfall des Adduktes 1 bei 200° annimmt, konnten wir unter den von uns gewählten Reaktionsbedingungen nicht feststellen.

Einen völlig anderen Verlauf nimmt die Reaktion zwischen Bortrifluorid und Bis(trimethylsilyl)-amin, wenn man sie in Gegenwart eines HF-Fängers ausführt und gleichzeitig durch Wahl entsprechend niedriger Temperaturen eine therm. Spaltung der Si—N-Bindung verhindert. Die Abspaltung von HF aus vergleichbaren Addukten von BF₃ mit primären oder sekundären Aminen war lange Zeit nur unter Schwierigkeiten zu bewältigen^{8,9)}; erst die Arbeit von *Harris* und *Rudner*¹⁰⁾ eröffnete die Möglichkeit einer Dehydrofluorierung unter milden Bedingungen. Die Autoren setzten BF₃ mit primären Aminen in Gegenwart eines Adduktes aus Bortrifluorid und Äthyl-diisopropylamin um und erhielten schon bei Temperaturen um 25° Trifluorborazinderivate in hohen Ausbeuten.



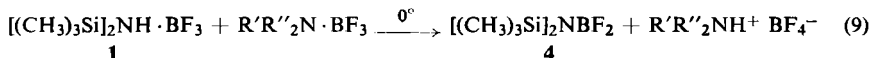
⁷⁾ M. *Becke-Goehring* und G. *Wunsch*, *Liebigs Ann. Chem.* **618**, 43 (1958).

⁸⁾ C. A. *Kraus* und E. H. *Brown*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 4414 (1930).

⁹⁾ A. *Dornov* und H. H. *Gehrt*, *Z. anorg. allg. Chem.* **294**, 81 (1958).

¹⁰⁾ J. J. *Harris* und B. *Rudner*, *Inorg. Chem.* **8**, 1258 (1969).

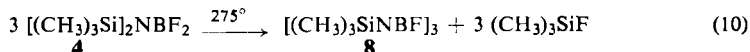
Die gleiche Methode läßt sich auf das Addukt **1** anwenden, und man erhält bei 0° nach (9) Difluor-[bis(trimethylsilyl)-amino]-boran (**4**), eine Verbindung, die sonst nur durch Reaktion von BF₃ mit Tris(trimethylsilyl)-amin oder Fluor-bis-[bis(trimethylsilyl)-amino]-boran bei 130° bzw. 95° im Autoklaven zugänglich war¹¹⁾.



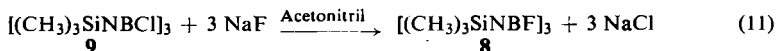
4 ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Der niedrige Siedepunkt von 33°/10 Torr (Lit.¹¹⁾: 21°/5.2 Torr) deutet auf ein monomeres Aminoboran. Diese Tatsache wird für den Gaszustand durch das Massenspektrum bestätigt (s. Tab. 1). Der Wert der Troutonschen Konstanten $\Delta S = 24.4$ cal/grad·Mol spricht dafür, daß die Assoziation der Moleküle auch im flüssigen Zustand nur wenig weitergehend ist.

Si-N-Spaltung und Dehydrofluorierung lassen sich kombinieren, wie wir durch Variation der Reaktionsbedingungen feststellen konnten. Läßt man BF₃ bei 0° mit Bis(trimethylsilyl)-amin reagieren und erwärmt langsam auf 20°, so beobachtet man zunächst als Hauptreaktion die Spaltung der Si-N-Bindung nach (2) und (5) unter Bildung des Adduktes **3**. Durch Zugabe von C₂H₅(i-C₃H₇)₂N·BF₃ kann man aus **3** anschließend gemäß (8) HF abspalten, und es ergibt sich als Endprodukt 2.4.6-Trifluor-1.3.5-tris(trimethylsilyl)-borazin (**8**).

Russ und MacDiarmid¹¹⁾ berichten, daß [(CH₃)₃Si]₂NBF₂ (**4**) bei 200° (CH₃)₃SiF abspaltet, sie vermuten die Bildung des Borazins **8**. Wir konnten ihre Annahme bestätigen, stellten aber fest, daß man **8** im präparativen Maßstab erst bei einer Zersetzungstemperatur von 275° und einer Reaktionsdauer von mehreren Tagen erhält.

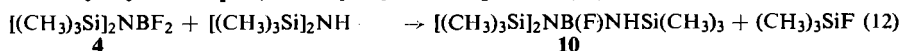


8 läßt sich auf anderem Weg schließlich noch durch Transhalogenierung von 2.4.6-Trichlor-1.3.5-tris(trimethylsilyl)-borazin (**9**)^{12, 13)} mit NaF in Acetonitril darstellen.



In allen Fällen erhält man **8** als farblose Flüssigkeit, die von kaltem Wasser nur langsam hydrolysiert wird.

Einige Reaktionen des Aminoborans **4** interessierten uns besonders im Hinblick auf weitere Si-N-Spaltungs- bzw. Dehydrofluorierungsreaktionen. Der erste Fall ließ sich bei der Umsetzung von **4** mit Bis(trimethylsilyl)-amin im Molverhältnis 1:1 beobachten. Nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß wurde unter Eliminierung eines Moles Trimethylfluorsilan eine farblose Flüssigkeit erhalten, die sich als Fluor-trimethylsilylamino-[bis(trimethylsilyl)-amino]-boran (**10**) identifizieren ließ:



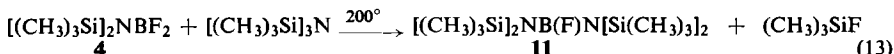
Versuche, aus **4** und Bis(trimethylsilyl)-amin durch Zusatz von C₂H₅(i-C₃H₇)₂N·BF₃ Fluorwasserstoff abzuspalten, brachten dagegen negative Ergebnisse.

¹¹⁾ C. R. Russ und A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **76**, 500 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 509 (1964).

¹²⁾ P. Geymayer, E. G. Rochow und U. Wannagat, *Angew. Chem.* **76**, 499 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 633 (1964).

¹³⁾ P. Geymayer und E. G. Rochow, *Mh. Chem.* **97**, 429 (1966).

Ebenso scheiterten wir in unserem Bemühen, **4** mit Tris(trimethylsilyl)amin umzusetzen. Bei 200° ergaben sich keine Anzeichen für eine Reaktion nach:



Bei Anwendung noch höherer Temperaturen ließ sich lediglich die Zersetzung von **4** gemäß (10) beobachten.

Fluor-bis-[bis(trimethylsilyl)-amino]-boran (**11**) ist dagegen leicht zugänglich durch Reaktion von BF_3 mit Natrium- oder Lithium-bis(trimethylsilyl)-amid^{11, 12}.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Massenspektren der Verbindungen **4** und **10** sind in Tab. 1 wiedergegeben, weitere Angaben über **7** und **8** finden sich im experimentellen Teil. Es fällt auf, daß bei dem Aminoboran **4** keine Bruchstücke oberhalb von m/e 209 auftreten, eine Bestätigung für den monomeren Charakter der Verbindung im Gaszustand. Die auftretenden Bruchstücke bei **4** und **10** zeigen weitgehende Übereinstimmung mit denen der entsprechenden Chlorverbindungen⁴). Charakteristisch ist für alle Massenspektren die verhältnismäßig geringe Intensität des Molpeaks M gegenüber $M - \text{CH}_3$.

Tab. 1. Massenspektren von **4** und **10**

m/e	Rel. Intensität	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NBF}_2$ (4) Bruchstück	m/e	Rel. Intensität	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NB}(\text{F})\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ (10) Bruchstück
209	3	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NBF}_2 = M$	278	13	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NBFNHSi}(\text{CH}_3)_3 = M$
194	30	$M - \text{CH}_3$	263	100	$M - \text{CH}_3$
190	3	$M - \text{F}$	247	4	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NBFNSiCH}_3^+$
178	3	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][\text{CH}_2\text{Si}]\text{NBF}_2^+$	175	7	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][(\text{CH}_3)_2\text{Si}]\text{NBF}^+$
159	2	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}]\text{N}^+$	171	24	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NB}^+$
146	2	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][(\text{CH}_3)_2\text{Si}]\text{N}^+ + \text{H}$	146	56	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][(\text{CH}_3)_2\text{Si}]\text{N}^+ + \text{H}$
130	1	$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{N}^+$	130	26	$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{N}^+$
102	16	$(\text{CH}_3)_2\text{SiNBF}^+$	98	23	$(\text{CH}_3)_2\text{SiNB}^+$
98	100	$(\text{CH}_3)_2\text{SiNB}^+$	77	14	$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}^+$
77	21	$(\text{CH}_3)_2\text{SiF}^+$	73	40	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}^+$
73	100	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$	45	14	$\text{CH}_3\text{Si}^+ + 2\text{H}, \text{HNBF}^+$

In Tab. 2 sind die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren aller dargestellten Verbindungen zusammengefaßt. Vergleichsweise wurden die Literaturangaben^{11, 12}) von **11** hinzugefügt.

4 und **10** zeigen im ^1H -NMR-Spektrum bei hoher Auflösung eine Feinstruktur, die möglicherweise auf long range-Kopplung mit ^{19}F zurückzuführen ist. Bei **4** ergibt sich das erwartete Triplett, bei **10** zwei Dubletts, deren Flächen sich wie 2 : 1 verhalten. Für **11** wird in der Literatur ebenfalls Dublettstruktur angegeben¹²). Bei der Aufnahme der ^{19}F -NMR-Spektren war es nur in einigen Fällen möglich, die ^{11}B - ^{19}F -Kopplung zu beobachten. Bei einer Verbindung, dem Aminoboran **4**, fanden wir bei Raumtemperatur ein breites Signal mit Dublettstruktur, das erst beim Erhitzen auf 120° in das zu erwartende Quartett mit $J_{\text{B-F}} = 36$ Hz übergang. Der Grund für diese Besonderheiten dürfte in Kernquadrupolwechselwirkungen von ^{11}B und ^{14}N oder in Assoziations- bzw. Dissoziationsmechanismen zu suchen sein.

Trotz der relativ breiten Signale ist die Aufnahme der ^{19}F -Kernresonanz in unserem Falle besonders dafür geeignet, die verschiedenen Zerfallsreaktionen zu beobachten, denn die chem. Verschiebungen der einzelnen Komponenten liegen teilweise bis zu 60 ppm auseinander.

Tab. 2. NMR-Daten der dargestellten Verbindungen

Verbindung	¹ H (bezogen auf TMS als äußeren Standard)			¹⁹ F (bezogen auf C ₆ F ₆ als äußeren Standard)		
	δ [ppm]	⁵ J _{H-F} [Hz]	Bemerkung	δ [ppm]	J _{B-F} [Hz]	Bemerkung
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NH·BF ₃ ^{a)} (1)				-32.7	21.8	Quartett
(CH ₃) ₃ SiNH ₂ ·BF ₃ ^{b)} (3)	-0.33			-24.3	19.0	Quartett
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NBF ₂ (4)	-0.21	1.2	Triplet	-60.3	36.0	Dublettstruktur ^{d)}
(CH ₃) ₃ SiH ₂ N ₃ B ₃ F ₃ ^{c)} (6)				{ -53.5 -37.8		HN-BF-NSi HN-BF-NH
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ HN ₃ B ₃ F ₃ (7)	-0.25 -3.75		CH ₃ -Si H-N	{ -71.4 -52.9		SiN-BF-NSi HN-BF-NSi
[(CH ₃) ₃ Si] ₃ N ₃ B ₃ F ₃ (8)	-0.26			-70.0		
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ N ₂ BF ₂ (10)	-0.18 -0.13	1.1 1.1	(CH ₃ -Si) ₂ Dublett CH ₃ -Si Dublett	-71.0		
(CH ₃) ₃ SiNH						
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ N ₂ BF (11)	-0.18 ⁽²⁾		Dublett			
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ N						

a) Gesätt. Lösung in Acetonitril bei -20°. b) Gesätt. Lösung in Dioxan bei 20°. c) Unreine Substanz.
d) Dublett wird bei 120° zum Quartett.

Tab. 3. Schwingungsspektren der Borazine 7 und 8

	[(CH ₃) ₃ Si] ₃ N ₃ B ₃ F ₃ (8)		[(CH ₃) ₃ Si] ₂ HN ₃ B ₃ F ₃ (7)		
	IR	Raman	IR	Raman	
ν _{as} (CH ₃)	2980 Sch	2986 Sch	3455 m		ν(NH)
	2960 m	2963 ms	2975 Sch	2980 Sch	
ν _s (CH ₃)	2900 ms	2905 mst (p)	2960 m	2965 m	ν _{as} (CH ₃)
	1528 s		2900 ms	2906 st (p)	
δ _{as} (CH ₃)	1433 Sch		1482 Sch		ν(BN)
		1418 s	1465 sst		
ν(BN)	1382 b sst		1437 st		δ _{as} (CH ₃)
			1422 Sch	1416 m	
δ _s (CH ₃)	1338 Sch		1370 Sch		δ _s (CH ₃)
	1300 m	1312 s (p)	1350 st	1343 s	
ν(BF)	1267 st		1288 m		ν(BF)
	1253 sst	1257 s	1265 Sch	1260 s	
ρ _{as} (CH ₃)	1161 s		1253 sst	1140 m	ρ _{as} (CH ₃)
	1040 s		1140 m	1146 s	
ρ _s (CH ₃)	994 st		1017 m	1022 s (p)	ρ _s (CH ₃)
	986 st		988 st	958 s (p)	
[NB] ₃ X ₃ def.	965 s		955 s		[NB] ₃ X ₃ def.
	911 Sch		930 s		
ν _{as} (SiC ₃)	897 s		848 sst	851 s	ν _{as} (SiC ₃), ν(SiN)
	845 sst	845 s	848 sst	851 s	
ν _s (SiC ₃)	773 st	770 s	770 st	772 s	ν _s (SiC ₃)
	729 Sch		727 m		
ν _s (SiC ₃)	721 s		718 m		ν _s (SiC ₃)
	709 s				
ν _s (SiC ₃)	690 m	693 m	691 m	695 m	ν _s (SiC ₃)
	611 ms	641 sst (p)	640 s	644 sst (p)	
		541 m (p)	613 ms	549 m (p)	
		514 s (p)		516 st (p)	

Tab. 4. Schwingungsspektren des Aminoborans **4** und des Bis(amino)-borans **10**

	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NBF ₂ (4)		[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NB(F)NHSi(CH ₃) ₃ (10)		
	IR	Raman	IR	Raman	
			3435 s		v(NH)
v _{as} (CH ₃)	2980 Sch 2960 m	2988 Sch	2960 mst	2960 m	v _{as} (CH ₃)
v _s (CH ₃)		2900 s 1434 st	2906 m (p)	2900 ms	2902 mst (p)
δ _{as} (CH ₃)	1410 b mst	1417 ms	1418 Sch 1402 Sch	1413 m	δ _{as} (CH ₃)
v(BN)	1380 sst 1343 mst	1385 s (p)	1373 sst		v _{as} (BN ₂)
v _{as} (BF ₂)	1298 sst		1308 ms 1274 m	1270 s (p)	v _s (BN)
δ _s (CH ₃)	1257 sst	1258 s	1251 sst 1194 Sch 1173 m	1253 s	δ _s (CH ₃)
	1008 b s	1004 s (p)	1015 s		v(BF)
v _s (BF ₂)	967 m	971 s (p)	970 ms 937 st		v _{as} (NSi ₂)
v _{as} (NSi ₂)	905 sst				
ρ _{as} (CH ₃)	845 sst 830 Sch	848 s	854 Sch 842 sst	841 s	ρ _{as} (CH ₃)
ρ _s (CH ₃)	767 m	767 s	762 m 717 ms	756 s	ρ _s (CH ₃)
v _{as} (SiC ₃)	686 m 664 m	691 m	682 m 652 s	687 m 663 m (p)	v _{as} (SiC ₃)
v _s (SiC ₃)	650 s 623 s	656 sst (p)	621 ms	622 sst (p)	v _s (SiC ₃)
v _s (NSi ₂)	558 s	563 sst (p)	590 s 536 ms	592 m (p) 566 s (p)	v _s (NSi ₂)
δ _s (SiC ₃)	388 s	393 st (p)		380 mst (p)	δ _s (SiC ₃)

Messungen an **1** lassen sich nur bei tiefen Temperaturen vornehmen. Es zeigt sich, daß die Stabilität der Substanz in Lösung stark vom Lösungsmittel abhängig ist. Während die Verbindung in Acetonitril schon bei -20° zerfällt, ist sie in Dioxan noch bei $+10^\circ$ stabil. Die erwartete Quartetaufspaltung durch B-F-Kopplung findet man nur in Acetonitril, in Dioxan läßt sich dagegen ein breites Dublett beobachten. Die gemessene Verschiebung von $\delta_F = -32.7$ ppm und die Kopplungskonstante von 21.8 Hz liegen im Rahmen der Werte, die wir allgemein für BF₃-Addukte des Typs (CH₃)₃SiNHR·BF₃ fanden⁶.

Erwärmt man Lösungen von **1** langsam auf 20° , so verschwindet das Quartett bei -32.7 ppm, und man beobachtet gleichzeitig das Entstehen eines neuen Quartetts bei -24.3 (**3**) sowie eines Multipletts bei -9.0 ((CH₃)₃SiF). Bei längerem Stehenlassen verkleinert sich das neue Quartett wieder, und es entsteht ein drittes bei -19.2 (BF₃·NH₃).

Chem. Verschiebung und Kopplungskonstante (19.0 Hz) von **3** sind neben den Analysen ein wichtiges Indiz für die Nichtexistenz von (CH₃)₃SiNHBF₂ (**2**). Für vergleichbare Aminoborane wie tert.-C₄H₉NHBF₂ und iso-C₃H₇NHBF₂ fanden wir

mit $J_{B-F} = 44.3$ bzw. 41.7 Hz (Lit.¹⁴): 36.7 Hz) mehr als doppelt so große Kopplungskonstanten⁶). Die Werte für Addukte vom Typ $RNH_2 \cdot BF_3$ haben dagegen mit 15.5 Hz ($R = CH_3$) bis 18 Hz ($R = \text{tert.}-C_4H_9$) die gleiche Größenordnung wie die von uns für **3** gemessenen, so daß unsere Formulierung bestätigt wird.

IR- und Raman-Spektren wurden von den Borazinderivaten **7** und **8** sowie von dem Aminoboran **4** und dem Bis(amino)-boran **10** aufgenommen. Tab. 3 und 4 geben die gefundenen Frequenzen im Bereich von $4000-500/cm$ wieder. Die versuchsweise Zuordnung erfolgt hauptsächlich in Anlehnung an die Arbeiten von *Bürger*^{15,16} und *Meller*¹⁷.

Dem Bundesminister für wissenschaftliche Forschung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle und apparative Hilfe.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in konventionell getrockneten Lösungsmitteln, in inerte Atmosphäre oder i. Vak. durchgeführt.

Bis(trimethylsilyl)-amin wurde durch Reaktion von Trimethylchlorosilan mit Ammoniak hergestellt⁵).

Bortrifluorid-Diäthylätherat¹⁸ und Äthyl-diisopropylamin¹⁹ waren handelsübliche Produkte, die vor ihrem Gebrauch frisch destilliert wurden.

2.4.6-Trichlor-1.3.5-tris(trimethylsilyl)-borazin (**9**) ließ sich nach *Geymayer, Rochow* und *Wannagat*^{12,13} durch thermische Zersetzung von Dichlor-[bis(trimethylsilyl)-amino]-boran⁴) darstellen.

Die IR-Spektren wurden in flüssiger Phase als kapillarer Film zwischen KBr-Platten mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 325, die Raman-Spektren in einer Flüssigkeitsküvette mit einem Coderg-Raman-Spektrometer PH1 (OIP-He-Ne-Laser 181 E) aufgenommen.

Für die Massenspektren stand ein Varian MAT CH 5-Gerät, für die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Messungen ein Varian A 56/60-Spektrometer zur Verfügung.

Chem. Verschiebungen beziehen sich auf TMS (¹H) und C₆F₆ (¹⁹F) als externen Standard.

Bis(trimethylsilyl)-amin-Trifluorboran (**1**): Zu 142 g $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (1 Mol) und 125 ccm Äther werden unter Rühren und Eiskühlung im Verlaufe von 2 Stdn. 161 g $((CH_3)_3Si)_2NH$ (1 Mol) tropfenweise zugegeben. Es fällt ein farbloser Festkörper aus, der abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und bei 0° i. Vak. getrocknet wird. Man erhält 148 g (65%) Reaktionsprodukt. Durch Abziehen des Lösungsmittels aus dem Filtrat und durch Zugabe eines Überschusses an Bis(trimethylsilyl)-amin läßt sich die Ausb. auf über 90% steigern.

$C_6H_{19}BF_3NSi_2$ (229.2) Ber. C 31.44 H 8.36 B 4.72 F 24.87 N 6.11
Gef. C 30.84 H 8.24 B 4.79 F 25.5 N 6.12

1 raucht schwach an der Luft, es spaltet bei Raumtemp. $(CH_3)_3SiF$ ab. Schmp. je nach Alterungszustand $57-88^\circ$ (Zers.).

¹⁴ N. N. Greenwood, K. A. Hooton und J. Walker, J. chem. Soc. [London] A **1966**, 21.

¹⁵ H. Bürger, Organometallic Chemistry Reviews [Amsterdam] A **3**, 425 (1968).

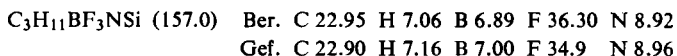
¹⁶ H. Bürger und F. Höfler, Spectrochim. Acta **26 A**, 31 (1970).

¹⁷ A. Meller, Organometallic Chemistry Reviews [Amsterdam] **2**, 1 (1967).

¹⁸ Wir danken der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik für die Lieferung größerer Mengen Bortrifluorid-Diäthylätherat.

¹⁹ Merck, Darmstadt.

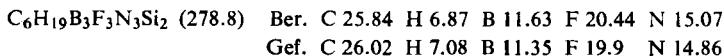
Zerfall von **1** bei 20°: 114,5 g (0,5 Mol) **1** werden unter Rühren in 1 l Benzol gelöst und bei Raumtemp. stehengelassen. Die milchig-trübe Lösung wird im Verlaufe einiger Stdn. völlig klar. Nach ca. 6–8 Stdn. beginnen farblose Nadeln auszukristallisieren, die nach weiteren 15 Stdn. durch eine Fritte abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und bei 20° i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 34 g (0,2 Mol) *Trimethylsilylamin-Trifluorboran* (**3**) vom Schmp. 108° (Zers.).



3 ist als Festkörper bei Raumtemp. stabil; in Äther, Acetonitril oder Dioxan gelöst, spaltet es dagegen sofort $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ ab, und man beobachtet im ^{19}F -NMR-Spektrum die Bildung von $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$. Unter den genannten Reaktionsbedingungen (Benzol, 20°) ist das gebildete **3** zwar weitgehend rein, doch sind in jeder Probe zumindest Spuren von $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ vorhanden. Das mag auch der Grund dafür sein, daß die Analyseergebnisse gelegentlich etwas differierten. Auf keinen Fall empfiehlt sich eine Reaktionstemp. von 40°, wie *Becke-Goehring* und *Krill*²⁾ sie angeben. Nach ihrer Methode dargestelltes **3** enthält bereits größere Mengen Zersetzungsprodukte.

Das nach der Abtrennung von **3** zurückbleibende Filtrat wird bei 20°/20 Torr weitgehend eingeeengt, nachgefallenes **3** abfiltriert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Bei 33–70° und 10 Torr gehen 5 g eines Gemisches von *Difluor-[bis(trimethylsilyl)-amino]-boran* (**4**) und *2.4.6-Trifluor-1-trimethylsilyl-borazin* (**6**) über, die sich wegen der geringen Menge durch einfache Destillation nicht quantitativ trennen, sondern nur anreichern ließen. Im Ölpumpenvakuum (0,2 Torr) erhält man bei 39° 15 g *2.4.6-Trifluor-1.3-bis(trimethylsilyl)-borazin* (**7**) und bei 57° 4 g *2.4.6-Trifluor-1.3.5-tris(trimethylsilyl)-borazin* (**8**), der Rückstand (3,5 g) besteht zum größten Teil aus $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$.

Analysen für **7**:



Massenspektrum: m/e 279 (<1%) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{HN}_3\text{B}_3\text{F}_3 = \text{M}$, 264 (100%) $\text{M} - \text{CH}_3$, 248 (4%) $\text{M} - 2\text{CH}_3 + \text{H}$, 234 (3%) $\text{M} - 3\text{CH}_3$, sowie weitere Bruchstücke.

Die Identifizierung von **4**, **6**, **8** und $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ erfolgte durch NMR- und Massenspektren.

Thermische Zersetzung von 3: 31,4 g **3** (0,2 Mol) werden in 80 ccm Dioxan 5 Stdn. auf 70° erwärmt und die Lösung über Nacht stehengelassen. Es kristallisieren große farblose Tafeln aus, die abfiltriert und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet werden. Dabei zeigt sich, daß die wasserklaren Kristalle unter Dioxanabgabe zerplatzen. Zurück bleibt ein feines farbloses Pulver, dessen analytische Zusammensetzung, IR-, Massen- und NMR-Spektren mit auf anderem Weg²⁰⁾ dargestellten $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ übereinstimmen. Eine genaue Bestimmung des Gewichtsverlustes, der beim Trocknen i. Vak. auftritt, ergibt für die Kristalle eine Zusammensetzung von $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_4)_2$. Die nach der Filtration zurückbleibende Dioxan-Lösung enthält neben gelöstem $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ vor allem $\text{BF}_3 \cdot (\text{OC}_2\text{H}_4)_2$, wie wir durch Aufnahme des ^{19}F -NMR-Spektrums feststellen konnten (Signale bei -19,2, -9,0 bzw. -9,9 ppm).

Difluor-[bis(trimethylsilyl)-amino]-boran (**4**): 298 g $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (2,1 Mol) werden unter Rühren und Eiskühlung mit 142 g *Äthyläisopropylamin* (1,1 Mol) versetzt. Anschließend läßt man 161 g *Bis(trimethylsilyl)-amin* (1 Mol) im Verlauf von 2 Stdn. zutropfen. Die Kühlung wird entfernt und das Reaktionsgemisch ca. 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt.

²⁰⁾ G. Brauer, Handbuch der präp.-anorg. Chemie, Bd. I, S. 698, F. Enke Verlag, Stuttgart 1960.

Die bei 0.05 Torr bis 70° flüchtigen Produkte werden in eine Falle gezogen und bei 10 Torr fraktioniert destilliert. Man erhält 150 g (71%) einer farblosen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit. Sdp.₁₀ 33°.

Die Dampfdrucke (+33°/10 Torr, +45°/19 Torr, +68°/56.5 Torr, +79.5°/91 Torr) gehorchen der Gleichung $\lg p = -2201/T + 8.20$. Die Verdampfungswärme ergibt sich zu $\Delta H = 10.1$ kcal/Mol und die Troutonsche Konstante zu $\Delta S = 24.4$ cal/grad · Mol. Aus der Dampfdruckkurve wird der Siedepunkt zu 141° extrapoliert, der experimentell bestimmte liegt ebenfalls bei 141°.

$C_6H_{18}BF_2NSi_2$ (209.1) Ber. C 34.45 H 8.67 B 5.17 F 18.16 N 6.70
Gef. C 34.44 H 8.52 B 5.37 F 18.2 N 6.79
Mol.-Gew. 209 (Massenspektrum)

2.4.6-Trifluor-1.3.5-tris(trimethylsilyl)-borazin (8)

a) 31.4 g **3** (0.2 Mol) werden in 300 ccm Äther aufgeschlämmt. Aus einem Tropftrichter läßt man 0.4 Mol $C_2H_5(i-C_3H_7)_2N \cdot BF_3$, bereitet aus 56.8 g $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ (0.4 Mol) und 51.7 g $C_2H_5(i-C_3H_7)_2N$ (0.4 Mol), unter kräftigem Rühren langsam zufießen. Nach 24 Stdn. wird abfiltriert, aus dem Filtrat der Äther abdestilliert und der zähflüssige Rückstand fraktioniert destilliert. Bei 50°/0.1 Torr geht eine farblose, ölige Flüssigkeit über. Ausb. 16 g (68%).

b) 20.9 g **4** (0.1 Mol) werden im Glasbombenrohr 45 Stdn. auf 275° erhitzt. $(CH_3)_3SiF$ und Reste **4** werden abdestilliert. Bei 73°/0.6 Torr erhält man 10 g (85%) **8**.

c) 40 g 2.4.6-Trichlor-1.3.5-tris(trimethylsilyl)-borazin (**9**) (0.1 Mol) werden mit 42 g NaF (1 Mol) in 600 ccm Acetonitril 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wird heiß filtriert und das Acetonitril aus dem Filtrat im Ölpumpenvakuum abgezogen. Die Destillation bei 0.1 Torr ergibt 29 g (83%) **8** vom Sdp._{0.1} 50°.

$C_9H_{27}B_3F_3N_3Si_3$ (351.0) Ber. C 30.80 H 7.75 B 9.24 F 16.24 N 11.97
Gef. C 30.94 H 7.60 B 9.42 F 16.1 N 12.11

Massenspektrum: m/e 351 (<1%) $[(CH_3)_3SiNBF_3]_3 = M$, 336 (100%) $M - CH_3$, 321 (3%) $M - 2 CH_3$, 306 (2%) $M - 3 CH_3$, 219 (21%) $[(CH_3)_3SiNBF_3]_2 - CH_3$, sowie weitere Bruchstücke.

Fluor-trimethylsilylamino- $[\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{-amino}]\text{-boran}$ (**10**): 20.9 g **4** (0.1 Mol) und 16.1 g *Bis(trimethylsilyl)-amin* (0.1 Mol) werden 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei das bei der Reaktion entstehende $(CH_3)_3SiF$ laufend über eine Kolonne abdestilliert wird. Die verbleibende Substanz wird fraktioniert destilliert, und man erhält 21 g (70%) einer farblosen Flüssigkeit. Sdp._{0.2} 41°.

$C_9H_{28}BFN_2Si_3$ (278.4) Ber. C 38.83 H 10.14 B 3.88 F 6.82 N 10.06
Gef. C 39.24 H 10.00 B 4.10 F 7.0 N 10.14
Mol.-Gew. 278 (Massenspektrum)

Versuche zur Darstellung von Fluor-bis- $[\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{-amino}]\text{-boran}$ (**11**)

a) 20.9 g **4** (0.1 Mol) und 23.3 g *Tris(trimethylsilyl)-amin* (0.1 Mol) werden 5 Stdn. im Bombenrohr bis auf 200° erhitzt. Eine anschließende Destillation unter vermindertem Druck ergibt nur die Ausgangsverbindungen.

b) 20.9 g **4** (0.1 Mol) werden zusammen mit 19.8 g $C_2H_5(i-C_3H_7)_2N \cdot BF_3$ (0.1 Mol) und 20 ccm Äther unter Rühren und Eiskühlung mit 16.1 g *Bis(trimethylsilyl)-amin* (0.1 Mol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 10 Stdn. bei 25° gerührt und dann bei 20 Torr fraktioniert destilliert, wobei die Ausgangsverbindungen unverändert zurückerhalten werden.