

Beiträge zur Chemie des Bors, LXIII¹⁾

Darstellung von (Silylamino)- und (Stannylamino)boranen aus *N*-Lithioaminoboranen²⁾

Iring Geisler und Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Meiserstraße 1

Eingegangen am 27. Februar 1973

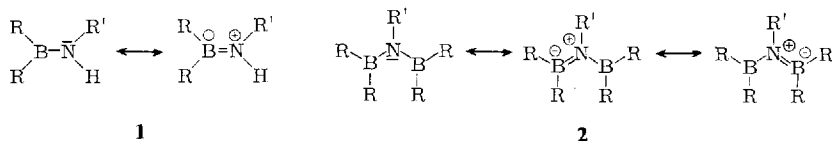
N-Methyl(silylamino)- und *N*-Methyl(stannylamino)borane entstehen bei der Reaktion von *N*-Lithioaminoboranen mit Methylsilyl- bzw. Methylstannylchloriden. Die Ausbeuten sind allerdings nur dann befriedigend, wenn die Metallierung der Aminoborane nicht von Nebenreaktionen begleitet wird. — $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{NC}_2\text{H}_5-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ ist im Gegensatz zu $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ thermisch instabil und zerfällt bevorzugt in $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3\text{B}-\text{NC}_2\text{H}_5)_3$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NC}_2\text{H}_5$. — Die Silylierung der Aminoborane bewirkt einen stärkeren Abschirmungsverlust des Boratoms als die Stannylierung.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXIII¹⁾

Preparation of (Silylamino)- and (Stannylamino)boranes from *N*-Lithioaminoboranes²⁾

N-Methyl(silylamino)- and *N*-methyl(stannylamino)boranes are formed in the reaction of *N*-lithioaminoboranes with methylsilyl or methylstannyl chlorides. Yields are satisfactory only when the metalation of the aminoboranes proceeds without side reactions. — $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{NC}_2\text{H}_5-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ is thermally unstable in contrast to $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. It decomposes primarily into $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3\text{B}-\text{NC}_2\text{H}_5)_3$ and $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NC}_2\text{H}_5$. The silylation of aminoboranes leads to a stronger deshielding of the boron nucleus than stannylation.

Die Einführung einer Dialkylboryl-Gruppe in ein Aminoboran **1** führt zu den thermodynamisch instabilen Bis(dialkylboryl)aminen **2**³⁾. In diesen sind sowohl die Bor- als auch die Stickstoff-Atome weniger abgeschirmt als in **1**⁴⁾. Die folgenden Grenzstrukturen lassen sich hiermit korrelieren, wonach die π -Elektronendichte am B-Atom von **1** größer als an den B-Atomen von **2** sein sollte.



¹⁾ LXII. Mittel.: H. Nöth, D. Reiner und W. Storch, Chem. Ber. 106, 1508 (1973).

²⁾ Teil der Dissertation I. Geisler, Univ. Marburg/Lahn 1969.

³⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 16, 357 (1969).

⁴⁾ W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 105, 2883 (1972).

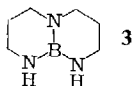
Zusätzlich zu diesem Resonanzeffekt sollte jedoch der induktive Effekt der R_2B -Gruppe zur Erhöhung der Elektronendichte an den N-Atomen beitragen und zur Positivierung des Bors führen.

Einen analogen Einfluß wie die R_2B -Gruppe müßten auch Elemente der IV. Hauptgruppe (tetraedrisch koordiniertes C ausgenommen) haben. Systematische Untersuchungen an der Reihe $(CH_3)_3E-NR-BX_2$ ($E = C, Si, Ge, Sn, Pb$) könnten daher über den Einfluß induktiver und mesomerer Effekte der R_3E -Gruppen Informationen liefern.

Im Gegensatz zu (Silylamino)boranen⁵⁾ sind (Germylamino)-, (Stannylamino)- und (Plumbylamino)borane noch unbekannt⁶⁾. Es galt daher, entsprechende Syntheseverfahren zu entwickeln. Wir berichten hier über einige Resultate, die wir unter Verwendung von *N*-Lithioaminoboranen erzielten.

Im Gegensatz zur Umsetzung von *N*-Lithioaminosilanen mit Halogenboranen, die ebenfalls zu (Silylamino)boranen führt und mit deren Hilfe so interessante Moleküle wie $(Cl_3Si)_2NBCl_2$ ⁷⁾ zugänglich sind, fanden *N*-Lithioaminoborane als Reagentien trotz ihres hohen präparativen Potentials noch relativ wenig Beachtung. Die Synthese eines (Silylamino)borans über ein *N*-Lithioaminoboran nach (1) führte erstmals Lukas durch⁸⁾. Damit war gezeigt, daß sich diese Methode prinzipiell zur Darstellung metallorganisch *N*-substituierter Aminoborane eignet. Etwa zur selben Zeit bedienten sich Wagner und Bradford⁹⁾ der *N*-Lithioborazine zur Gewinnung von Polyborazinen. Fritz et al.¹⁰⁾ nützten *N,N'*-Dilithiotriazaboradecalin zum Aufbau von Systemen mit NBNBNBN-Skelett. Nöth und Abeler¹¹⁾ fanden über *N*-Lithioaminoborane einen Zugang zu 1,3,2,4,5-Diazatriborolidin-Derivaten sowie zu weiteren BN-Heterocyclen.

Ein Nachteil bei der Verwendung von *N*-Lithioaminoboranen für Synthesezwecke liegt darin, daß bei zahlreichen Aminoboranen die Metallierung nach (2) von Nebenreaktionen gestört wird¹²⁾. Temperatur, Lösungsmittel, Art des angreifenden Carb-anions und Elektrophilie des Bors sowie Acidität der NH-Gruppe bedürfen der Kontrolle. So liefert die Reaktion von „Triazaboradecalin“ (H_2TABD) **3** mit LiC_4H_9



in glatter Reaktion $LiHTABD$ bzw. Li_2TABD ^{2,10)}, während die Metallierung von $(CH_3)_2B-N(C_2H_5)H$ mit LiC_4H_9 in Äther bei $-30^\circ C$ $(CH_3)_2B-N(C_2H_5)Li$ in nur 35proz. Ausbeute erbringt.

⁵⁾ H. Nöth, Progr. Boron Chem. **3**, 211 (1970), vgl. die dort zitierte Literatur.

⁶⁾ R. I. Wells und R. H. Neilson, Synthesis Inorg. Metalorganic Chem., im Druck.

⁷⁾ U. Wannagat und P. Schmidt, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4**, 355 (1968).

⁸⁾ S. Lukas, Dissertation, Univ. München 1962.

⁹⁾ R. J. Wagner und J. L. Bradford, Inorg. Chem. **1**, 99 (1962).

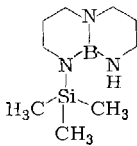
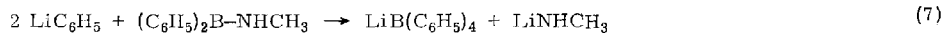
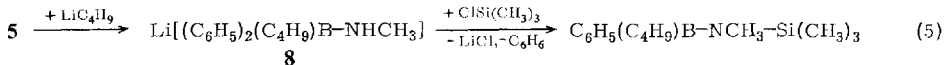
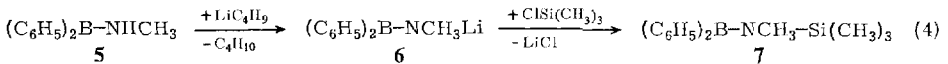
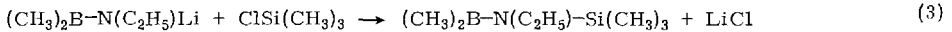
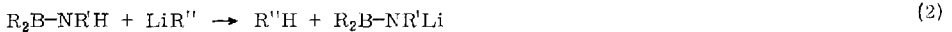
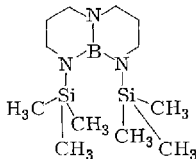
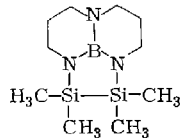
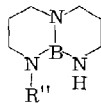
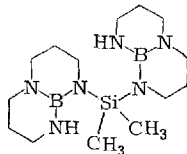
¹⁰⁾ P. Fritz, K. Niedenzu und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **4**, 886 (1965).

¹¹⁾ H. Nöth und G. Abeler, Chem. Ber. **101**, 969 (1968); Angew. Chem. **73**, 506 (1965), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 522 (1965).

¹²⁾ Über diese Reaktionen berichten wir ausführlich nach Abschluß systematischer Untersuchungen.

(Silylamino)borane

Setzt man eine Ätherlösung von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Li}$ mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ nach (3) um, so resultiert **4** in 35proz. Ausbeute, d. h. quantitativ bezogen auf den Metallierungsgrad des Aminoborans. Auf etwa 15% fällt die Ausbeute an (Silylamino)boran **7** ab, wenn man (Methylamino)diphenylboran (**5**) mit LiC_4H_9 in Tetrahydrofuran metalliert und danach mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ gemäß (4) abreagieren läßt. Neben C_4H_9 -haltigen Aminoboranen, die sich wahrscheinlich nach (5) bilden, identifiziert man unter den Reaktionsprodukten $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, das nur im Zuge einer Umorganylierung über das Boranat **8** etwa im Sinne von (6) und (7) entstanden sein kann.

**9****10****11****12****13**

12a: $\text{R}'' = \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$

b: $\text{R}'' = \text{SiCl}_3$

Hingegen erfolgt Silylierung von **3** über LiHTABD zu **9** glatt, während sich **10** aus Li_2TABD und Trimethylchlorosilan nicht gewinnen ließ. Hierfür dürften vor allem

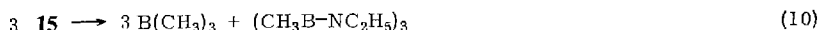
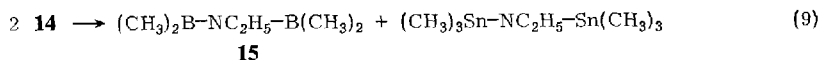
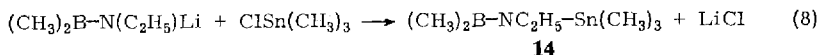
sterische Verhältnisse maßgebend sein, d. h. starke, nichtbindende Wechselwirkungen der Trimethylsilylgruppen verhindern die doppelte Silylierung, die bei Ausschluß sterischer Effekte, etwa im Heterocyclus **11** nicht gestört wird¹³⁾.

Andererseits kann man mittels LiHTABD mehrere HTABD-Reste an ein Siliciumatom einführen. So liefert die Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ bzw. SiCl_4 im Molverhältnis 1:1 die Verbindungen **12a** und **12b**, im Molverhältnis 2:1 das (Silylamino)boran **13**.

(Stannylamino)borane

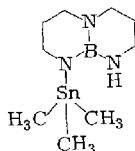
Die im vorstehenden beschriebenen Reaktionen der *N*-Lithioaminoborane $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Li}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NCH}_3\text{Li}$ (**6**) und LiHTABD mit Chlorsilanen sind nicht ohne weiteres auf Chlorstannane übertragbar.

Die Umsetzung von **6** mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ führt zum (Stannylamino)boran $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ in 48proz. Ausbeute. Außerdem fällt ein $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ bei der Reaktion von **6** mit $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, wengleich in nur 6proz. Ausbeute an, denn als Hauptprodukt der Reaktion wurde $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}$ identifiziert, das durch Phenylierung von $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ entstanden sein muß. Aber eine Reaktionsführung nach (8) war nicht verifizierbar.



Die isolierten Reaktionsprodukte $-\text{B}(\text{CH}_3)_3$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{NC}_2\text{H}_5$ und das nur spektroskopisch identifizierte *N,N',N''*-Triäthyl-*B,B',B''*-trimethylborazin — deuten darauf hin, daß unter den Reaktionsbedingungen das erwartete (Stannylamino)boran **14** instabil ist und unter Symmetrisierung nach (9) zerfällt. Das im Zuge dieser Zersetzung anfallende Diborylamin **15** stabilisiert sich in bekannter Weise nach (10) zu Trimethylboran und *N,N',N''*-Triäthyl-*B,B',B''*-trimethylborazin.

Das Triazaboradecalin-Derivat **16**, aus LiHTABD und $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ darstellbar, präsentiert sich hingegen als thermostabile Verbindung. Eine im Sinne von (9) ablaufende Zersetzung kann nämlich nur unter energetisch ungünstiger Ringöffnung verlaufen. In **16** liegt ebenso wie in **4**, **7** oder **9** ein elektronenreiches, stabiles System vor.



16

¹³⁾ I. Geisler und H. Nöth, Chem. Commun. **1969**, 775.

Eigenschaften der (Trimethylsilylamino)- und (Trimethylstannylamino)borane

Die neuen (Trimethylsilylamino)- und (Trimethylstannylamino)borane sind farblose, sehr hydrolyseempfindliche Verbindungen. In den üblichen protoneninaktiven organischen Solventien lösen sie sich ohne Zersetzung. Mit gesättigten Chlorkohlenwasserstoffen erfolgt keine oder nur sehr langsame Reaktion. In Benzol liegen die Verbindungen monomer gelöst vor.

Ein Vergleich lehrt, daß die (Trimethylsilylamino)borane trotz höherer Molekülmassen bei tieferen Temperaturen sieden als die vergleichbaren, unsubstituierten Aminoborane.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Die CH_3 -Gruppen von Amino-dimethylboranen des Typs **1** ($\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$) sind wegen der durch die Bindungsordnung $>\text{I}$ gehinderten Rotation um die B–N-Bindung nicht äquivalent. Die Rotationsbarriere wird durch Elektronendichte liefernde Substituenten R' erhöht¹⁴). Die Einführung von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ in **1** zu **4** bewirkt sogar eine bessere Aufspaltung der beiden Methyl-B-Signale. Im Zusammenhang mit den ^{11}B -NMR-Daten geschehen muß die im Vergleich zu **1** um 15°C höher liegende Koaleszenztemperatur von **4** im wesentlichen auf den hohen Raumanspruch der Trimethylsilylgruppe und nicht auf eine effektive Verstärkung der BN-Bindung zurückzuführen sein.

Nach *Paije und Wells*¹⁵) findet man für die Bis(trimethylsilylamino)borane mit $\Delta G^\ddagger = 18 - 22$ kcal/mol sehr hohe Rotationsbarrieren. Im Gegensatz dazu erniedrigt die Einführung von $(\text{CH}_3)_2\text{P(S)}$ -Gruppen in **1** (für H bzw. R'), die etwa denselben Raumbedarf wie Trimethylsilylgruppen haben, die Rotationsbarriere beträchtlich¹⁾. Hieraus folgt, daß die Trimethylsilylgruppe eine vergleichsweise schwache Tendenz zur $\text{pd}(\pi)$ -Rückbindung besitzt.

Die Protonenresonanzsignale der untersuchten Verbindungen (vgl. Tab.) sind leicht zuzuordnen; Abweichungen von den erwarteten Multiplizitäten traten nicht auf. Während für **9** erwartungsgemäß 4 Triplets und 2 Quintetts beobachtet wurden, fanden wir bei der analogen Zinnverbindung **16** nur drei Triplets, alle recht breit, so daß sich unter ihnen die Signale verbergen, die von den $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$ -Protonen herrühren müssen. Hierauf weisen auch die Flächenintegrale hin.

Erstaunlicherweise wandert das ^1H -Signal des NH-Protons von **3**, das sich unter dem „Gebirge“ der beiden CH_2 -Triplets verbirgt, in **9** bereits nach -1.90 ppm und in **16** nach -1.0 ppm. Diese Protonen sind also ungewöhnlich gut abgeschirmt, was auf Abwesenheit von N–H–N-Brückenbindungen hinweist.

Nach den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten der hier untersuchten Aminoborane liegt stets Bor der Koordinationszahl 3 vor. Die Einführung der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ -, Cl_3Si -, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - und der $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}$ -Gruppe bewirkt stets einen Abschirmungsverlust $\Delta^{11}\text{B}$, der im Falle der Monoaminoborane bei den Silylderivaten fast doppelt so groß wie bei den

¹⁴) G. E. Ryschkewitz, W. S. Brey jr. und A. Saji, Inorg. Chem. **83**, 1010 (1961).

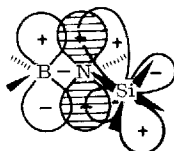
¹⁵) H. L. Paije und E. L. Wells, Inorg. Chem. **10**, 1526 (1971).

Tab. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten einiger (Silylamino)- und (Stannylamino)borane:
¹H- und ¹¹B-Kernresonanzspektren

	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\Delta^{11}\text{Ba}^a$ (ppm)	CH_3E (E = Si, Sn)	CH_3B	$\delta^1\text{H}$ (ppm) $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B} + 1\text{N}$	J_{SnCH} (Hz)	J_{SnNCH} (Hz)	Lösungs- mittel	Standard
$(\text{CH}_3)_2\text{Si} \cdots \text{NC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{B}(\text{CH}_3)_2$ (4)	-51.0	-5.2	-0.14	-0.33, -0.38	-	-3.03 (Q), -1.92 (T)	-	-	C_6H_6	i-TMS
$(\text{CH}_3)_2\text{Si} \rightarrow \text{NCH}_3 \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (7)	-48.0	-7.2	-0.10	-	-7.42 (M)	-3.05 (S)	-	-	CH_2Cl_2	i- CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_2\text{Si} \rightarrow \text{HTABD}$ (9)	-22.8	-0.7	-0.12	-	-	-3.0 (T), -2.96 (T), -2.85 (T), -2.83 (T), -1.74 (Q), -1.68 (Q), -1.90 (S, NH)	-	-	C_6H_6	i-TMS
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{HTABD})_2$ (13)	-22.6	-0.5	-0.26	-	-	-2.84 (M), -1.70 (M)	-	-	C_6H_6	i-TMS
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn} \rightarrow \text{NCH}_3 \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-45.2	-4.4	-0.16	-	-7.55 (M)	-3.13 (S)	54.5, 57.0	34.5, 36.0	CH_2Cl_2	i- CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_2\text{ClSn} \rightarrow \text{NCH}_3 \rightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	-45.3	-4.5	-0.42	-	-7.70 (M)	-3.20 (S)	67.0, 69.0	44, 46	CH_2Cl_2	i- CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn} \rightarrow \text{HTABD}$ (16)	-23.5	-1.4	-0.17	-	-	-2.87 (T), -2.71 (T), -2.65 (T), -1.0 (S, NH)	57.2, 59.5	-	C_6H_6	i-TMS

a) Bezogen auf $(\text{CH}_3)_2\text{B} \rightarrow \text{NHC}_2\text{H}_5$; $\delta^{11}\text{B}$ -45.8 ppm, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B} \rightarrow \text{NHC}_2\text{H}_5$; $\delta^{11}\text{B}$ -40.8 ppm, H_2TABD ; $\delta^{11}\text{B}$ -22.1 ppm.
 Abkürzungen: S = Singulett, D = Dublett, T = Triplet, Q = Quartett, Qi = Quintett, M = Multiplett.

Stannylderivaten ist. Hieraus kann man auf einen stärkeren Abzug von Elektronendichte aus der BN-Bindung durch SiN-pd(π)-Rückbindung schließen im Sinne einer stärkeren Delokalisation des „freien“ Elektronenpaares am Stickstoff:



Der hier beobachtete Effekt ist ungleich schwächer als in $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SiCl}_3)_2$ ⁷⁾. Der geringere Einfluß der Trimethylstannylgruppe auf $\delta^{11}\text{B}$ kann a) auf vergleichsweise geringe π -Rückbindungsfähigkeit¹⁶⁾, b) auf ihren +I-Effekt und c) auf ihren Anisotropieeffekt zurückgeführt werden.

Nahezu unbeeinflusst von der Substitution bleibt $\delta^{11}\text{B}$ in den elektronenreichen Triazaboradecalin-Derivaten. Für sie beträgt $\Delta^{11}\text{B}$ maximal -1.4 ppm. Dies zeigt, daß die π -Elektronendichte am B-Atom nur wenig beeinflusst wird, denn dem B-Atom stehen 3 N-Atome als „Elektronenpuffer“ zur Verfügung.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, der *Bayer AG*, Leverkusen, sowie den *Farbwerken Hoechst*, *Werk Gendorf*, danken wir für die Förderung unserer Arbeit durch Sachmittel und Chemikalienspenden. Herr Dipl.-Chem. *W. Tinkhoff* besorgte die Darstellung von **12b**. Für Mithilfe bei den spektroskopischen Aufnahmen wissen wir Herrn *F. Geyer*, für analytische Arbeiten Herrn Dr. *H. Klambert* Dank.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter sauerstofffreiem N_2 als Schutzgas und unter Feuchtigkeitsausschluß. $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHC}_2\text{H}_5$ (Sdp. 60°C) und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ (Sdp. $91^\circ\text{C}/0.01$ Torr, Schmp. 63°C) isolierten wir als Aminolyseprodukt der entsprechenden Borhalogenide, 1,4a,8-Triaza-8a-boradecalin (H_2TABD) durch Transaminieren von $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ¹⁷⁾.

Die C,H,N-Analyse erfolgte mit dem CHN-Analysator nach *Walisch*. Die C-Werte fielen bei langsam verbrennenden Verbindungen häufig etwas zu tief, N hingegen zu hoch aus. Mol.-Massen wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt. Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren diente ein Varian HA-100-Gerät.

[Äthyl(trimethylsilyl)amino]dimethylboran (**4**): 3.95 g $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHC}_2\text{H}_5$ (46.5 mmol) in 125 ml Äther wurden bei 0°C unter Rühren mit 29.4 ml einer 1.58 M LiC_4H_9 -Lösung in Hexan umgesetzt. Zur klaren Lösung tropfte man nach 1 h 5.05 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, gelöst in 40 ml Äther. Danach erhitze man zum Rückfluß und entfernte nach 2 h das Unlösliche durch Filtration. Fraktionierte Destillation lieferte neben einem Vorlauf von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_4\text{H}_9$ 3.1 g **4** (35 %) vom Sdp. $79-81^\circ\text{C}/85$ Torr.

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{BNSi}$ (157.2) Ber. B 6.88 N 8.86

Gef. B 6.76 N 8.63 Mol.-Masse 188

[Methyl(trimethylsilyl)amino]diphenylboran (**7**): 9.70 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ (49.7 mmol) wurden bei 10°C in 50 ml Tetrahydrofuran mit 49.7 mmol LiC_4H_9 in Hexan metalliert. Anschließend fügte man in 30 min 5.40 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ in 30 ml Pentan zu. Nach 30 min Nach-

¹⁶⁾ *H. Bürger* und *W. Sawodny*, *Spectrochim. Acta A* **23**, 2841 (1967).

¹⁷⁾ *K. Niedenzu*, *P. Fritz* und *J. W. Dawson*, *Inorg. Chem.* **3**, 1077 (1965).

rühren verjagte man alles Flüchtige bei 10 Torr, versetzte den Rückstand mit 20 ml Benzol und filtrierte von 1.8 g Unlöslichem ab. Die Destillation des Filtrats lieferte 4 Fraktionen: a) Sdp. 50–75°C/1 Torr (0.5 g), b) Sdp. 75–76°C/10⁻² Torr (2.11 g C₆H₅(C₄H₉)B–NCH₃–Si(CH₃)₃ als Hauptanteil laut ¹H-NMR-Spektrum), c) Sdp. 78–85°C/10⁻² Torr (0.58 g) sowie d) 2.05 g **7** (15.4%) vom Sdp. 85–87°C/10⁻² Torr.

C₁₆H₂₂BNSi (267.3) Ber. C 71.91 H 8.30 N 5.24 Gef. C 71.64 H 8.23 N 5.14

Der gelbe Destillationsrückstand lieferte nach Aufschlännen in 10 ml CH₂Cl₂ und Nachwaschen mit 5 ml CH₂Cl₂ 2.3 g LiB(C₆H₅)₄ (14%), das in 30 ml Tetrahydrofuran ungelöst als schuppiges LiB(C₆H₅)₄·3 OC₄H₈, Schmp. 165–168°C, anfiel (δ¹¹B + 6.55 ppm in OC₄H₈; – 5.5 ppm in CH₂Cl₂; Lit.¹⁸⁾: + 6.3 ppm in CH₃CN für NaB(C₆H₅)₄).

LiB(C₆H₅)₄·3 OC₄H₈ (542.5) Ber.¹⁹⁾ C 79.70 H 8.17 B 1.99
Gef. C 75.3 H 7.86 B 1.76

Bei Zugabe der (C₆H₅)₂B–NCH₃Li-Lösung zu vorgelegtem (CH₃)₃SiCl betrug die **7**-Ausbeute 16%.

1-(Trimethylsilyl)-1,4a,8-triaza-8a-boradecalin (9): Die Umsetzung von 14.65 g H₂TABD (105.5 mmol) in 200 ml Pentan mit 105.5 mmol LiC₄H₉ in Hexan bei –10°C führte zu einer Suspension. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und 2stdg. Rühren wurden 13.9 g (CH₃)₃SiCl (116 mmol) zugetropft und nach Rühren über Nacht die Lösung vom Niederschlag abgebeert. Die fraktionierte Destillation ergab nach 2.8 g Vorlauf (Sdp. 30–60°C/1 Torr) 11.2 g **9** (48%) vom Sdp. 61°C/1 Torr.

C₉H₂₂BN₃Si (211.2) Ber. C 51.19 H 10.50 B 5.12 N 19.90
Gef. C 49.6 H 10.10 B 4.84 N 18.90 Mol.-Masse 205

1-(Chlordimethylsilyl)-1,4a,8-triaza-8a-boradecalin (12a): Wie vorstehend wurden 5.41 g H₂TABD (34.9 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran metalliert. Bei –50°C folgte die Umsetzung mit 10.7 g (CH₃)₂SiCl₂ (82.8 mmol). Nach 3stdg. Rühren wurden Lösungsmittel und überschüss. Chlorsilan zu etwa 2/3 abgezogen, das Unlösliche (1.23 g) abgetrennt und das Filtrat fraktioniert destilliert. Bei Sdp. 115°C/1 Torr ging 1 ml eines zähen Öls über, das glasartig erstarrte. Das Produkt bestand zu etwa 75% aus **12a** und enthielt gemäß ¹H-NMR-Spektrum noch ~25% (CH₃)₂Si(TABD)₂ (**13**).

C₈H₁₉BClN₃Si (231.6) Ber. Cl 15.31 Gef. Cl 11.52

1-(Trichlorsilyl)-1,4a,8-triaza-8a-boradecalin (12b): 6.9 g H₂TABD (50 mmol) wurden mit LiC₄H₉ zu LiHTABD in Hexan metalliert. Bei 0°C tropfte man diese Suspension zu 8.5 ml (50 mmol) SiCl₄ und 100 ml Pentan. Danach ließ man unter weiterem kräftigem Rühren 2 h bei Raumtemp. nachreagieren. Nach Abfiltrieren vom Unlöslichen destillierte man den vom Lösungsmittel befreiten bräunlich-gelben Rückstand i. Hochvak., Ausb. 2.5 g (18%), Sdp. 63–64°C/10⁻² Torr. Beim Stehenlassen trübte sich das klare, extrem hydrolyseempfindliche Öl und wurde dabei sehr zähflüssig.

C₆H₁₃BCl₃N₃Si (272.5) Ber. Cl 39.04 Gef. Cl 38.25

Bis(1,4a,8-triaza-8a-bora-1-decalyl)dimethylsilan (13): Zu in 50 ml Tetrahydrofuran metalliertem H₂TABD (4.75 g, 34.2 mmol) tropfte man unter kräftigem Rühren 2.21 g (CH₃)₂SiCl₂ (17.1 mmol) in 30 ml Pentan. Nach mehreren h lieferte die von LiCl (1.1 g,

¹⁸⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

¹⁹⁾ Die Verbindung gibt leicht Tetrahydrofuran ab; der Solvatgehalt ist wegen des unbefriedigenden C-Wertes nicht genau definiert. Für LiB(C₆H₅)₄·2 OC₄H₈ ergibt sich C 81.71, H 7.95, B 2.29.

76%) befreite Lösung 0.5 g H₂TABD (0.5 g) und 3.6 g dickflüssiges **13** (65%), Sdp. 125°C/10⁻² Torr. Zurück blieb ein rotbrauner, zäher Rückstand.

C₁₄H₃₂B₂N₆Si (334.2) Ber. C 50.32 H 9.65 B 6.47 N 25.15

Gef. C 50.42 H 9.64 B 6.22 N 25.23 Mol.-Masse 315

Versuch zur Darstellung von [Äthyl(trimethylstannyl)amino]dimethylboran (14): 5.35 g (CH₃)₂B—NHCH₂H₅ (63.0 mmol) wurden in 50 ml Äther mit 57.8 ml einer 1.09 M LiCH₃-Lösung in Äther unter kräftigem Rühren umgesetzt. Es entstanden 493 ml CH₄ (0°C, 760 Torr), d. h. 22 mmol (35%). Nach 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß fügte man 12.55 g (CH₃)₃SnCl (63 mmol) in 50 ml Äther schnell hinzu. Nach Entfernen von LiCl wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand zersetzte sich sehr rasch bei 120°C Ölbadtemp.: in einer der vorgeschalteten Kühlfallen (−196°C) sammelte sich Trimethylboran (δ¹¹B −86.7 ppm). Die fraktionierte Destillation lieferte a) 1.2 g Flüssigkeit, Sdp. 60–63°C/8 Torr (δ¹¹B: +5.2, −35.4 (N,N',N''-Triäthyl-B,B',B''-trimethylborazin), −31.6 ppm, Flächenverhältnis 15:10:1), b) 0.8 g eines Gemisches vom Sdp. 63–80°C/8 Torr (δ¹¹B: +4.6, −45.3, −48.4 ppm (**14**?), Flächenverhältnis 20:3:1) sowie c) 6.06 g N,N-Bis(trimethylstannyl)äthylamin (52%), Sdp. 85–87°C/8 Torr (Lit.²⁰⁾: Sdp. 93°C/15 Torr). ¹H- und IR-Spektren identisch mit authent. Proben (¹H: −3.27 (Quartett), −1.03 (Triplett), −0.17 (Singulett) ppm; C₆H₆, i-TMS).

[Methyl(trimethylstannyl)amino]diphenylboran: 8.2 g (C₆H₅)₂B—NHCH₃ (42.4 mmol) metallierte man in 50 ml Tetrahydrofuran bei 10°C mit LiC₄H₉. Nach Zugabe von 8.45 g (CH₃)₃SnCl (42.4 mmol) in 60 ml Äther und 1 stdg. Nachrühren wurde das Unlösliche (1.6 g) abfiltriert. Die Destillation ergab 7.2 g (47.5%) Produkt vom Sdp. 118°C/1 Torr, Sdp. 96–98°C/10⁻² Torr.

C₁₆H₂₂BNSn (357.9) Ber. C 53.70 H 6.20 B 3.02 N 3.91

Gef. C 51.60 H 6.25 B 2.94 N 3.97

[(Chlordimethylstannyl)methylamino]diphenylboran: Wie vorstehend wurden 6.48 g (C₆H₅)₂B—NHCH₃ (33.2 mmol) metalliert. Die auf 100 ml mit Tetrahydrofuran aufgefüllte Lösung wurde mit 7.28 g (CH₃)₂SnCl₂ (33.2 mmol) in 20 ml Tetrahydrofuran und 30 ml Äther versetzt. Die destillative Aufarbeitung ergab:

a) bei 80–100°C Badtemp. (CH₃)₂SnCl₂-Kristalle,

b) 3.0 g C₆H₅(CH₃)₂SnCl (35.5%), Sdp. 61°C/10⁻² Torr,

C₈H₁₁ClSn (261.3) Ber. Cl 13.57 Gef. Cl 13.7

c) 1 g [(Chlordimethylstannyl)methylamino]diphenylboran (8%) vom Sdp. 120°C/10⁻² Torr (teilweise im Kühler auskristallisiert); aus Cyclohexan umgelöst: Schmp. 99 bis 103°C.

C₁₅H₁₉BClNSn (378.3) Ber. C 47.63 H 5.06 Cl 9.37 N 3.70

Gef. C 46.28 H 4.81 Cl 9.29 N 3.81

1-(Trimethylstannyl)-1,4a,8-triaza-8a-boradecalin (16): Wie bei der Darstellung von **9** setzte man 7.45 g mit LiC₄H₉ metalliertes H₂TABD (53.5 mmol) in 100 ml Äther mit 10.7 g (CH₃)₃SnCl (53.5 mmol) in 50 ml Äther unter kräftigem Rühren um. Die Aufarbeitung lieferte nach Abtrennung von 3.1 g Unlöslichem einen Vorlauf von H₂TABD und (CH₃)₃SnCl (Sdp. 30–75°C/1 Torr) sowie 4.7 g **16** (nicht ganz rein), Sdp. 75–79°C/1 Torr. Die Redestillation ergab 3.9 g **16** vom Sdp. 65°C/10⁻² Torr.

C₉H₂₂BN₃Sn (301.8) Ber. C 35.82 H 7.35 B 3.58 N 13.92

Gef. C 34.20 H 7.02 B 3.30 N 13.65 Mol.-Masse 290

²⁰⁾ K. Jones und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. **1965**, 1944.