

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Borverbindungen, VI¹⁾

¹⁴N- und ¹¹B-Kernresonanzstudien an Silylaminen und Silylaminoboranen

Heinrich Nöth*, Wolfgang Tinhofer und Bernd Wrackmeyer

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

Eingegangen am 26. September 1973

Die chemischen Verschiebungen $\delta^{14}\text{N}$ von 39 Silylaminen $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2, [(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NR}, [(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$ und *Si*-chlorierte Bis(silyl)amine] werden zusammen mit den $\delta^{14}\text{N}$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Daten von 19 Silylaminoboranen mitgeteilt. Sie sind mit dem Modell der $\text{SiN}-(\text{pd})-\pi$ -Bindung interpretierbar.

Die Borylierung führt zu einem Abschirmungsverlust am Stickstoff. $(\text{pp})-\pi$ -Bindung zwischen Bor- und Stickstoff sowie geometrische Effekte werden zur Deutung der $\delta^{14}\text{N}$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Daten herangezogen.

Nuclear Magnetic Resonance Studies on Boron Compounds, VI¹⁾

¹⁴N- and ¹¹B-N.M.R. Studies on Silylamines and Silylaminoboranes

The chemical shift data $\delta^{14}\text{N}$ of 39 silylamines $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2, [(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NR}$ and $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$ as well as of *Si*-chloro-bis(silyl)amines] are reported together with ¹⁴N- and ¹¹B-chemical shifts of 19 silylaminoboranes. These data are discussed in terms of the $\text{SiN}-(\text{pd})-\pi$ -bonding model. Borylation of silylamines leads to a deshielding at the nitrogen. $(\text{pp})-\pi$ -Bonding between B- and N-atoms as well as geometric effects are used for the interpretation of the $\delta^{14}\text{N}$ - and $\delta^{11}\text{B}$ -data.

Zahlreiche physikalische Untersuchungen an Silicium-Stickstoff-Verbindungen legen nahe, daß die $\text{Si}\cdots\text{N}$ -Bindung durch eine Bindungsordnung > 1 zu beschreiben ist, d. h. durch eine $\text{SiN}-\sigma$ - und eine $\text{SiN}-(\text{dp})-\pi$ -Bindung. Die damit verbundene Elektronendelokalisierung läßt eine geringe Basizität für die Silylamine erwarten. In der Tat ist diese Verbindungsklasse weit weniger basisch als vergleichbare Amine^{2,3)}. Schwingungsspektroskopische und theoretische Studien sowie Strukturuntersuchungen bestätigen das Bindungsmodell. So entsprechen die Kraftkonstanten für die SiN -Bindung in den Verbindungen $\text{Si}(\text{NR}_2)_4$ ⁴⁾, $\text{X}_{4-n}\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3$)⁵⁾ Bindungsordnungen > 1 . MO-Berechnungen, etwa am Molekül H_3SiNH_2 , ergeben, daß die $(\text{dp})-\pi$ -Überlappung zwischen Si und N nur wenig zum Grundzustand beiträgt,

¹⁾ V. Mittel.: H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **106**, 1145 (1973).

²⁾ E. A. Ebsworth und H. J. Emeléus, J. Chem. Soc. **1958**, 2150.

³⁾ E. W. Abel, D. A. Armitage und G. R. Willey, Trans. Faraday Soc. **60**, 1257 (1964).

⁴⁾ H. Bürger und W. Sawodny, Spectrochim. Acta **23A**, 2841 (1967).

⁵⁾ H. Bürger und W. Sawodny, Spectrochim. Acta **23A**, 2827 (1967).

das HOMO jedoch vom π -Typ ist und hauptsächlich aus einem $\text{Si}(d_{xz})$ - und $\text{N}(p_z)$ -AO resultiert⁶⁾. Außerdem können Dipolmomente der Aminosilane, z. B. des *N*-Trimethylsilylpyrrols^{7,7a)} nur unter dieser Voraussetzung interpretiert und mit dem nach einem CNDO/2-Verfahren unter Berücksichtigung von $(dp)\text{-}\pi$ -Überlappung berechneten Dipolmomenten korreliert werden⁸⁾. Strukturuntersuchungen belegen trigonal-planar koordinierten Stickstoff in den Verbindungen $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$, $\text{HN}(\text{SiH}_3)_2$, $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$, $\text{CH}_3\text{N}(\text{SiH}_3)_2$, $\text{ClSi}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{Cl}_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NBF}_2$ ^{9,10)}. Die Einführung nur einer H_3Si - oder $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe in ein Amin führt jedoch noch nicht zur Einebnung am Stickstoff.

Die mit der unterschiedlichen Geometrie am Stickstoff verbundene Ladungsdichte müßte im ^{14}N -Kernresonanzexperiment sichtbar werden. Erste Untersuchungen von *Andrianow et al.*¹¹⁾ an sieben SiN -Verbindungen sprechen für das $\text{SiN}(dp)\text{-}\pi$ -Bindungsmodell. Wir haben umfangreichere Messungen an Silylaminen vorgenommen und insbesondere die Silylaminoborane mit herangezogen, für die man auf jeden Fall planare Koordination am Bor- und Stickstoffatom¹²⁾ erwarten darf. Da $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$ weitgehend von der π -Elektronendichte am Bor-¹³⁻¹⁶⁾ bzw. Stickstoffatom^{14,16,17)} abhängen, kann der Einfluß der Silylgruppe eingehender untersucht werden. Danach war zu erwarten, daß die chemischen Verschiebungen Anhaltspunkte über elektronische^{13,14)} und geometrische Effekte¹⁸⁾ liefern würden.

Chemische Verschiebungen $\delta^{14}\text{N}$ von Silylaminen

Eine Diskussion der NMR-Daten von Silylaminoboranen setzt die Kenntnis von $\delta^{14}\text{N}$ -Werten der ihnen zugrundeliegenden Silylamine voraus. In Tab. 1 sind die von uns untersuchten Verbindungen aufgeführt.

Die chemische Verschiebung $\delta^{14}\text{N}$ von primären Aminen kann man mit Hilfe von Substituentenparametern, die nach der Methode von *Grant* und *Paul*^{19,20)} erhalten

- 6) *J. M. Lehr* und *B. Munch*, Chem. Commun. **1970**, 994.
- 7) *B. Wrackmeyer*, Dissertation Univ. München 1973. — 7a) *J. Nagy*, *P. Hencsei* und *E. Gergoe*, Z. Anorg. Allg. Chem. **367**, 293 (1969).
- 8) *J. Kroner*, unveröffentlichte Berechnungen, 1972, vgl. l. c. 7).
- 9) *H. Bürger*, Angew. Chem. **85**, 519 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 474 (1973).
- 10) *C. Glidewell*, *D. W. H. Rankin*, *A. G. Robiette* und *G. M. Sheldrick*, J. Mol. Struct. **5**, 231 (1970).
- 11) *K. A. Andrianow*, *V. F. Andronow*, *V. A. Drozdow*, *D. Ya. Zhinkin*, *A. P. Kreschkow* und *M. M. Morgunova*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **202**, 583 (1972) [C. A. **76**, 147048 z (1972)].
- 12) *K. Niedenzu* und *J. W. Dawson*, Boron-Nitrogen Compounds, Springer Verlag, Berlin 1965; vgl. die dort zitierte Literatur.
- 13) *H. Nöth* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).
- 14) *W. Beck*, *W. Becker*, *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972).
- 15) *J. Kroner*, *D. Nölle* und *H. Nöth*, Z. Naturforsch. **26b**, 414 (1973).
- 16) *K. Hensen* und *K. P. Messer*, Theor. Chim. Acta **9**, 17 (1967).
- 17) *M. Witanowski*, *L. Stefaniak*, *H. Januzewski*, *G. A. Webb* und *Z. Grabowski*, Tetrahedron Lett. **1972**, 637; *M. Witanowski* und *H. Januzewski*, Mol. Phys. **23**, 1071 (1972).
- 18) *H. Bock* und *W. Fuss*, Chem. Ber. **104**, 1687 (1971).
- 19) *D. M. Grant* und *E. G. Paul*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2984 (1964).
- 20) *P. Lindemann* und *J. Q. Adams*, Anal. Chem. **43**, 1245 (1971).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen $\delta^{14}\text{N}$ (bezogen auf NO_3^-), Halbhöhenbreiten und Verschiebungsdifferenzen $\Delta^{14}\text{N}$ von Silyl-, Disilyl- und Trisilylaminen

	Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	$\Delta^{14}\text{N}$
1	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiNH}_2$	+373 ¹¹⁾	33	-10
2	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCH}_3$	+373	137	-5
3	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHC}_2\text{H}_5$	+343	166	-12
4	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNH} - \text{iso-C}_3\text{H}_7$	+330	180	-10
5	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNH} - \text{sec-C}_4\text{H}_9$	+338	235	-8
6	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNH} - \text{tert-C}_4\text{H}_9$	+321	225	+10
7	$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHC}_6\text{H}_5$	+320	1190	-3
8	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$	+374	180	+3
9	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	+343	248	+7
10	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2$	+314	490	+6
11	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	+364	226	-22
12	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$	+341	207	-3
13	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$	+351	50	-32
14	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3$	+370	155	-8
15	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NC}_2\text{H}_5$	+340	230	-15
16	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N} - \text{iso-C}_3\text{H}_7$	+323	280	-17
17	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N} - \text{tert-C}_4\text{H}_9$	+316	650	+5
18	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NC}_6\text{H}_5$	+287	1200	-36
19	$[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$	+322	255	-61
20	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si} - \text{NH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+344	183	-39
21	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si} - \text{NH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+328	156	-55
22	$\text{Cl}_3\text{Si} - \text{NH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+318	125	-65
23	$[\text{Cl}_3\text{Si}]_2\text{NH}$	+293	270	-90
24	$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si} - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+337	267	-46
25	$[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NCH}_3$	+334	160	-49
26	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si} - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+333	270	-50
27	$\text{Cl}_3\text{Si} - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+336	215	-47
28	$\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si} - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	+335	280	-46
29	$[\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{Si}]_2\text{NCH}_3$	+314	530	-69
30	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{NH} - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+369 ¹¹⁾	248	-14
31	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{NH} - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	+380 ¹¹⁾	476	-3
32	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCH}_3)_2$	+363	380	-15
33	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$	+344	150	-39
34	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiNCH}_3]_3$	+332	320	-51
35	$[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_4$	+332	346	-51
36	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$	+344	168	-39
37	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	+370	287	-1
38	$\text{CH}_3\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	+367	306	-4
39	$\text{Si}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$	+366	488	-5

wurden, berechnen²¹⁾. Die Tatsache, daß lineare Beziehungen zwischen $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{11}\text{B}$ ²²⁾, $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{14}\text{N}$ ⁷⁾ sowie $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$ ⁷⁾ für vergleichbare Verbindungen bestehen, belegt, daß substituenten-induzierte Änderungen der chemischen Verschiebungen stets gleichsinnig wirken als Folge äußerer Störungen¹⁹⁾. Obschon diese auf die Glieder $1/r^3$ und Q_{AB} für den paramagnetischen Term σ_p der Popleschen Gleichung²³⁾ Einfluß nehmen dürften, wird bei der Beteiligung einer π -Bindung an der Si–N- bzw. B–N-Bindung vermutlich ΔE , die mittlere Anregungsenergie am stärksten beeinflußt. Je größer ΔE , desto kleiner wird σ_p ! Da dies ein negativer Term ist, bewirkt größer werdendes ΔE eine Hochfeldverschiebung.

Während die Ableitung von Substituentenparametern für $\delta^{15}\text{N}$ bzw. $\delta^{14}\text{N}$ von Aminen möglich ist, weil keine drastische Änderung der Geometrie am Stickstoff zu erwarten ist, wohl aber H-Brückenbindungseffekte zu berücksichtigen sind, bereitet eine analoge empirische Interpretation der $\delta^{14}\text{N}$ -Daten von Silylaminen Schwierigkeiten. Geht man davon aus, daß in der Reihe der Trimethylsilylamine $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHR}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2$ die Stickstoffatome pyramidal sind, dann sollte für die Trimethylsilylgruppe ein weitgehend konstanter Substituenteneinfluß nachweisbar sein. Wie die dritte Spalte der Tab. 1 für diese Verbindungsreihen zeigt – es sind dort die Differenzen $\Delta^{14}\text{N} = \delta^{14}\text{N}[(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2] - \delta^{14}\text{N}[\text{HNR}_2]$ eingetragen – variiert $\Delta^{14}\text{N}$ beträchtlich. Mit zunehmender Sperrigkeit der Alkylgruppe steigt die Abschirmung relativ zum Vergleichsamin, gleichzeitig nehmen die Halbhöhenbreiten der ^{14}N -Signale zu. Da speziell die β -Verzweigung zu einem besonders stark negativen Verschiebungsbeitrag Anlaß gibt²¹⁾, liegt in den Trimethylsilylaminen ein durch die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe ausgelöster gegenläufiger Effekt vor. Er könnte hervorgerufen werden durch eine auf Grund stärker werdender nichtbindender Wechselwirkungen veranlaßte Einebnung am Stickstoff. Verbunden sollte damit ein kleinerer mittlerer Radius r und eine höhere Population von p-Niveaus sein, die zur besseren Abschirmung führen²³⁾.

Die stärkere π -Bindung, d. h. kleiner werdendes ΔE , müßte allerdings wieder mit einer Zunahme des negativen paramagnetischen Abschirmungsparameters σ_p verbunden sein. Allerdings zeigen die Kopplungskonstanten für $J_{15\text{NH}}$ $(\text{CH}_3)_3\text{E}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, daß die Bindungswinkel denen der Amine entsprechen sollten^{24a)}.

Für eine dp-(π)-Wechselwirkung spricht auch der Vergleich von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -substituierten offenkettigen und cyclischen Aminen. Während der Übergang vom Dimethylamin ($\delta^{15}\text{N} = 378$ ppm) zum Aziridin ($\delta^{15}\text{N} = 387.2$ ppm) oder von Diäthylamin ($\delta^{15}\text{N} = 327.9$ ppm) zu Pyrrolidin ($\delta^{15}\text{N} = 337.3$ ppm) mit Abschirmungsgewinnen von ≈ 9 ppm verbunden ist, resultiert bei den entsprechenden *N*-Trimethylsilylderivaten (**8**, 374 ppm/11, 364 ppm, bzw. **9** 343/12, 341 ppm) jeweils ein Abschirmungsverlust, der beim Aziridinsystem **11** besonders stark ins Gewicht fällt. Der Beitrag der Tri-

²¹⁾ R. L. Lichter und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2495 (1972).

²²⁾ B. F. Spielvogel und J. M. Purser, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5294 (1967).

²³⁾ J. A. Pople, J. Chem. Phys. **37**, 53, 60 (1962).

²⁴⁾ E. W. Randall, J. J. Ellner und J. J. Zuckerman, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 622 (1966); E. W. Randall und J. J. Zuckerman, ebenda **90**, 3167 (1968). – ^{24a)} Nach A. H. Cowley und J. R. Schweiger, ebenda **95**, 4179 (1973), kann der s-Charakter der NH-Bindung in Aminosilanen nicht durch $J_{15\text{NH}}$ bestimmt werden.

methylsilylgruppe zu $\delta^{14}\text{N}$ kann also nicht in Form eines konstanten Substituentenparameters erfaßt werden. Die beobachteten Tieffeldverschiebungen lassen sich jedoch wieder mit (dp)- π -Bindungseffekten interpretieren (s. o.).

Trägt ein N-Atom zwei oder mehr Silylgruppen, dann ist der Stickstoff nach den vorliegenden Strukturuntersuchungen als sp^2 -hybridisiert anzusehen⁹⁾. Eine Betrachtung der $\delta^{14}\text{N}$ -Daten der Si-Cl-substituierten Disilazane **19**–**29** zeigt, daß eine steigende Anzahl von Cl-Atomen im Molekül eine Tieffeldverschiebung des ^{14}N -NMR-Signals bewirkt. Dieser Effekt kann auf eine verminderte Elektronendichte am N-Atom zurückgeführt werden; er ist sowohl eine Folge des $-I$ -Effektes der Cl-Atome als auch besserer (dp)- π -Überlappung. Beide sollten eine Zunahme von σ_p , in Übereinstimmung mit der beobachteten Tieffeldverschiebung verursachen. Hieraus folgt andererseits, daß Gruppen, die zur Mesomerie fähig sind, dann eine Hochfeldverschiebung verursachen sollten, wenn dies zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Silicium und zu einer Schwächung der SiN-Bindung, d. h. einer Erhöhung der Elektronendichte am Stickstoff führt. In diesem Sinne kann man die $\delta^{14}\text{N}$ -Daten der Methoxysilyl-amine **30** und **31** die von *Andrianov* et al.¹¹⁾ vermessen wurden, auslegen. Andererseits sind aber die N-Atome im Dimethylbis(methylamino)silan **32** um 10 ppm schlechter abgeschirmt als das N-Atom des *N*-Trimethylsilylmethylamins **2**.

Vergleichbar mit Bis(amino)silanen einerseits und Disilylaminen andererseits sind die Cyclosilazane **33**–**35**. Ihre N-Atome sind weniger gut abgeschirmt als in $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCH}_3)_2$ und den Disilazanen **13** und **14**. Vergleicht man die $\delta^{14}\text{N}$ -Daten dieser SiN-Verbindungen mit den Bor-Verbindungen $(\text{RBNR})_3$ ⁷⁾, $\text{RB}(\text{NHR})_2$ und $(\text{R}_2\text{B})_2\text{NR}$ ^{1, 14)}, so sind bei den erstgenannten die N-Atome der Cyclosilazane, bei den letztgenannten hingegen die der Diborylamine am schlechtesten abgeschirmt.

Nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen soll **33** eine planare Gerüststruktur besitzen²⁵⁾. Jedoch belegen Elektronenbeugungsuntersuchungen an $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$ ²⁶⁾ und $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_4$ ²⁷⁾ sowie eine Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_4$ ²⁸⁾ die Nichtplanarität der Cyclosilazangerüste. Der strukturelle Unterschied zwischen beiden Cyclosilazanen besteht aus einem von $\approx 117^\circ$ auf $\approx 132^\circ$ aufgeweiteten SiNSi-Bindungswinkel im Achtring. Damit verbunden ist wahrscheinlich auch eine SiN-Abstandsverkürzung. Unter diesem Gesichtspunkt wird die geringere Abschirmung des ^{14}N -Kerns im Cycloctrasilazan **35** leicht verständlich.

Die Tieffeldverschiebung der ^{14}N -Resonanzsignale in der Reihe **8**, **14**, **36** belegt die zunehmende Delokalisierung²⁹⁾.

Die Berechnung von Strukturparametern unter Einschluß eines Terms, der (dp)- π -Bindungsbeiträge berücksichtigt, führte bisher nur zu unbefriedigenden Resultaten. Andererseits beeinflußt die zunehmende Belastung des Siliciumatoms durch Dimethylaminogruppen (vgl. die $\delta^{14}\text{N}$ -Daten für **8** und **36**–**39**) $\delta^{14}\text{N}$ nur geringfügig.

²⁵⁾ H. Kriegsmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **298**, 223 (1959).

²⁶⁾ M. Yokoi, Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 100 (1957).

²⁷⁾ M. Yokoi und K. Yamasaki, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4139 (1953).

²⁸⁾ G. S. Smith und E. Alexander, Acta Crystallogr. **16**, 1015 (1963).

²⁹⁾ In dieser Reihe nimmt andererseits die Zahl der β -Strukturparameter zu: Dieser Parameter ist negativ und erklärt qualitativ ebenfalls den beobachteten Gang der $\delta^{14}\text{N}$ -Daten.

Chemische Verschiebungen $\delta^{14}\text{N}$ von Silylaminoboranen

Die Borylierung eines Amins führt zu einem beträchtlichen Abschirmungsverlust des Stickstoffs¹⁴). Gleiches gilt, wie die Daten der Tab. 2 zeigen, auch für die borylierten Silylamine. Zum Vergleich bieten sich die chemischen Verschiebungen der Dimethylaminoborane einerseits und der Alkylaminoborane andererseits an. Bei ersteren ist in den Silylaminoboranen eine der beiden Methylgruppen gegen die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe ersetzt, während die zweite bei gleichbleibenden Resten am Bor variiert wird: $\text{R}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2/\text{R}_2\text{B}-\text{N}(\text{R})-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. In der zweiten Reihe wird ein H-Atom der NH-Gruppe gegen die Trimethylsilylgruppe ausgetauscht: $\text{R}_2\text{B}-\text{NRH}/\text{R}_2\text{B}-\text{N}(\text{R})-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Die Tieffeldverschiebung ist nach den vorliegenden Daten wie bei den Aminoboranen auch in der Reihe der Silylaminoborane umso größer, je weniger Stickstoffatome an das Boratom gebunden sind. Der Abschirmungsverlust des Verbindungspaares $\text{CH}_3\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3/\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (**58**) übertrifft mit $\Delta^{14}\text{N} = -52$ ppm den der Vergleichspaare $\text{HN}(\text{CH}_3)_2/\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ($\Delta^{14}\text{N} = -6$ ppm), $\text{H}_2\text{N}-\text{tert}-\text{C}_4\text{H}_9/\text{B}(\text{NH}-\text{tert}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ($\Delta^{14}\text{N} = -18$ ppm) und Pyrrolidin/Tris(pyrrolidino)boran ($\Delta^{14}\text{N} = -6$ ppm) beträchtlich. Da in den Aminoboranen sp^2 -hybridisierter Stickstoff vorliegt, in den Aminen und Silylaminen aber Stickstoff vom sp^3 -Typ, weist der große ^{14}N -Abschirmungsverlust für **58** sowohl auf eine relativ starke Inanspruchnahme des Stickstoffs durch $(\text{dp})-\pi$ -Bindung über das Si-Atom, als auch auf eine $(\text{pp})-\pi$ -BN-Wechselwirkung hin. Mit ziemlicher Sicherheit ist **58** nicht planar, die BN- π -Bindung also nicht so stark wie in planaren Tris(amino)boranen. Dies belegt auch das für Tris(amino)borane bei tiefem Feld liegende ^{11}B -NMR-Signal von **58**.

Betrachtet man andererseits die Verbindungsreihen BX_3 , CH_3BX_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{BX}$, so erkennt man aus Abb. 1, daß die Abschirmungsänderung für $\delta^{14}\text{N}$ bei den Methyl-

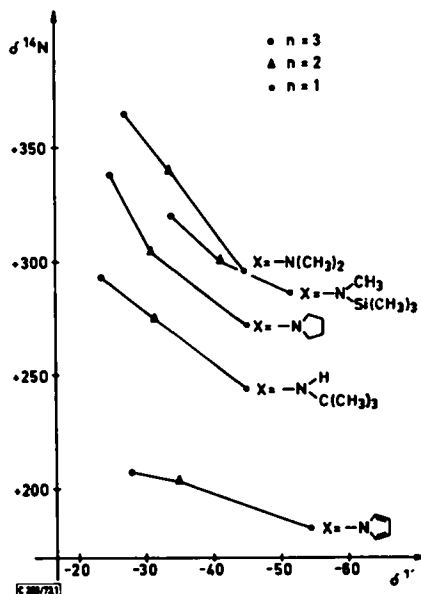

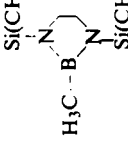


Abb. 1. Korrelation von $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{11}\text{B}$ für Methylborane $\text{R}_{3-n}\text{BX}_n$ ($n = 1, 2, 3$) mit $\text{X} = \text{NCH}_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{CH}_2)_4$, $\text{NH}-\text{tert}-\text{C}_4\text{H}_9$ und NC_4H_4

Tab. 2. Chemische Verschiebungen $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{11}\text{B}$ von Silylaminoboranen sowie Verschiebungsdifferenzen $\Delta^{14}\text{N}$ und $\Delta^{11}\text{B}$, bezogen auf vergleichbare Dimethylaminoborane $\text{R}_{3-n}\text{B}(\text{NR}_2)_n$ bzw. Aminoborane $\text{R}_{3-n}\text{B}(\text{NHR})_n$

Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\Delta^{14}\text{Na}$ [ppm]	$\Delta^{11}\text{Ba}$ [ppm]	$\Delta^{14}\text{Nb}$ [ppm]	$\Delta^{11}\text{Bb}$ [ppm]
40 $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+282	180	-51.6	-14	-7.0	-13	-2.9
41 $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+287	290	-51.4	-9	-6.8	-5	-5.7
42 $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+260	160	-51.0	-36	-6.4	-23	-5.4
43 $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+256	198	-50.8	-40	-6.2	-3	-5.5
44 $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+257	151	-51.8	-39	-7.2		
45 $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+257	320	-56.2	-39	-11.8	+13	-11.1
46 $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+250	590	-51.7	-46	-7.1	-5	-3.7
47 $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$	+281	110	-59.5	-15	-14.9	-14	-10.8
48 	+276	196	-57.8				
49 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+288	114	-53.0	-8	-8.4	-7	-5.3
50 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+280	-	-45.8	+23	-4.0		
51 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+290	750	-47.6	+23	-5.8		
52 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	+280	-	45.2	+23	-3.4		
53 $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$	+301	607	-41.2	-36	-7.7	-50	-9.5
54 	+305	432	-38.2	-8	-5.8		

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\Delta^{14}\text{N}^{\text{a)}}$ [ppm]	$\Delta^{11}\text{B}^{\text{a)}}$ [ppm]	$\Delta^{14}\text{N}^{\text{b)}}$ [ppm]	$\Delta^{11}\text{B}^{\text{b)}}$ [ppm]
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{B} \\ \\ \text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	+ 307	386	- 37.1	- 6	- 4.7		
$ \begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{B} \\ \\ \text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2 \end{array} $	+ 276	172	- 48.8	- 4	- 11.0		
$\text{ClB}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$	+ 322	-	- 32.2	- 15	+ 4.7		
$\text{BN}(\text{CH}_3)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	+ 321	880	- 33.8	- 44	- 6.5	- 31	- 9.2
$\text{Al}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_3$	+ 310	-	-	-	-		

a) Differenz Δ der entsprechenden δ -Werte für $\text{R}_3\text{B}-\text{N}(\text{R}')-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{R}_3\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.
 b) Differenz Δ der entsprechenden δ -Werte für $\text{R}_2\text{B}-\text{N}(\text{R}')-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{H}$. Bezüglich der δ -Werte von Aminoborane siehe Lit.¹⁴.

(trimethylsilyl)aminoborane -34 ppm und bei Pyrrolylderivaten -25 ppm beträgt, während sie für die Dimethylamino-, Pyrrolidino- und *tert*-Butylaminoborane auf beachtliche -69 , -66 bzw. -67 ppm anwächst. Dieser Effekt schlägt auch auf die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte durch, d. h. die B-Atome der Silylamino- und Pyrrolylborane sind stets wesentlich weniger gut abgeschirmt als die der Aminoborane. Eine einfache Erklärung für diesen Gang ist, daß das freie Elektronenpaar des Pyrrol- bzw. Silylamin-Stickstoffs Teil eines delokalisierten Systems ist und beim Hinzufügen eines weiteren Zentrums von einer Erweiterung der Mesomeriemöglichkeit nur mehr begrenzt Gebrauch machen kann. Diese Argumentation spricht unseres Erachtens mehr zu Gunsten von $\text{SiN}(\text{pd})\text{-}\pi$ -Bindungen als die in der Diskussion der $\delta^{14}\text{N}$ -Werte der Aminosilane verwendeten Belege.

Unabhängig davon, ob man die $\delta^{11}\text{B}$ -Daten der Silylaminoborane denen der Dimethylaminoborane oder der Alkylaminoborane gegenüberstellt, stets haben die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für die Silylaminoborane negativere Werte. Jedoch resultieren beträchtliche Abweichungen für $\Delta^{14}\text{N}$. Diese sind nur annähernd mit Substituentenparametern korrelierbar. Falls der Beitrag der Alkylgruppe als konstant angesehen wird, dann müßten die $\delta^{14}\text{N}$ -Unterschiede bei einem Vergleich von $\text{R}_2\text{B}-\text{NHR}$ mit $\text{R}_2\text{B}-\text{N}(\text{R})-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ auf a) unterschiedliche $(\text{dp})\text{-}\pi$ -Bindungseffekte und b) Änderungen der Geometrie zurückgeführt werden.

Die Reihe der Diphenylborane **50**–**52** zeigt den geringsten Abschirmungsverlust $\delta^{11}\text{B}$, sowie nur mittelgroße Tieffeldverschiebungen der ^{14}N -NMR-Signale. Diese Daten belegen wieder einen Ausgleichseffekt der Phenylgruppe.

Interessant ist schließlich noch ein Vergleich der offenkettigen Verbindung **53** mit den cyclischen Verbindungen **54** und **55**. Für letztere darf man weitgehend ebene Ringgerüste erwarten, während Kalottenmodelle für **53** eine Verdrillung der SiCNB -Ebene gegen die CBN_2 -Ebenen fordern. Folglich müßte eine $\text{BN}(\text{pp})\text{-}\pi$ -Bindung in **54** und **55** im Vergleich zu **53** begünstigt sein. Sie wird durch die bessere Abschirmung der B-Atome in den beiden Heterocyclen bestätigt; $\delta^{14}\text{N}$ ändert sich hingegen nur sehr wenig, zumindest sind die ^{14}N -Werte innerhalb der Fehlergrenzen gleich, zumal auch die Halbwertsbreite des ^{14}N -Signals für **53** sehr viel größer als für **54** und **55** ist. Es kommt hinzu, daß der Ringschluß zum Fünfring üblicherweise eine Hochfeldverschiebung bedingt; diesem Effekt wirkt aber die $\text{BN}\text{-}\pi$ -Bindung entgegen. Die Folge ist eine nahezu gleiche Verschiebung $\delta^{14}\text{N}$ für **53**–**55**.

Die N-Atome der Bis(trimethylsilyl)aminoborane **47**, **56** und **57** sind alle relativ gut, die B-Atome jedoch nur mäßig gut abgeschirmt. Damit belegen die $\delta^{14}\text{N}$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Daten Verdrillungseffekte, d. h. verminderte $\text{BN}\text{-}\pi$ -Wechselwirkung.

Da $\text{B}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2]_3$ nicht dargestellt werden konnte^{29a)}, haben wir $\delta^{14}\text{N}$ für das Al-Derivat **59** gemessen. Die Gerüststruktur dieser Verbindung ist planar³⁰⁾. Die beobachtete geringe Abschirmung des Stickstoffs ist damit erklärbar. $\delta^{29}\text{Si}$ -Daten der hier untersuchten Verbindungen könnten wesentlich zur weiteren Klärung der diskutierten Effekte beitragen.

^{29a)} P. Geymayer und E. G. Rochow, *Monatsh. Chem.* **97**, 429 (1966).

³⁰⁾ G. M. Sheldrick und W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2279.

Die vorliegende Arbeit wurde durch ein Stipendium der *Stiftung Stipendienfonds der chemischen Industrie* an B. W. entscheidend gefördert. Wir danken hierfür, ebenso wie der *Badischen Anilin & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, und den *Farbenfabriken Bayer*, Leverkusen, für zahlreiche Chemikalienspenden. Gedankt sei auch Herrn stud. rer. nat. *H. Moser* für geschickte Mithilfe bei den präparativen Arbeiten, desgleichen Fräulein *G. Bienlein* und Herrn *G. Schoenauer* für analytische Arbeiten.

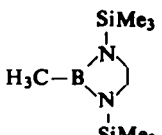
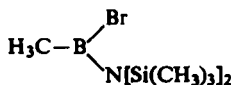
Experimenteller Teil

Die Messungen der ^{14}N -Kernresonanz erfolgten bei 7.226 MHz in einem statischen Magnetfeld von 23490 Gauss. Als externer Standard diente wäßrige NaNO_3 -Lösung. Zur Auswertung diente die Seitenbandtechnik. Die Meßgenauigkeit betrug bei Halbhöhenbreiten bis zu 300 Hz \pm 2 ppm, bis zu 600 Hz \pm 5 ppm.

^{11}B -NMR-Messungen wurden bei 32.1 MHz durchgeführt mit $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als externem Standard. Die Angaben für $\delta^{11}\text{B}$ sind auf \pm 0.3 ppm genau mit Ausnahme der Phenylderivate, die breite Signale lieferten.

Die Silylamine des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHR}$ (R = Alkyl, Phenyl) wurden nach Literaturvorschriften oder in leichter Abänderung davon durch Aminolyse von Trimethylchlorsilan erhalten^{31,32}. Gleiches gilt für Silylamine des Typs $(\text{CH}_3)_3\text{SiNR}_2$ (R = H, Methyl, Äthyl). **4** wurde aus $\text{LiN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ dargestellt. Die Disilazane $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NR}$ (R = H, Methyl) wurden durch Umsetzung von NH_3 bzw. CH_3NH_2 mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ gewonnen³¹. Die übrigen Disilazane erhielten wir über *N*-Lithiosilylamine mit Trimethylchlorsilan³³. Die Cl-haltigen Disilylamine **19–29** entstanden bei der Umsilylierung von Bis(trimethylsilyl)aminen mit den entsprechenden Chlorsilanen³⁴.

Tab. 3. Physikalische und analytische Daten von Silylaminoboranen

	Sdp. °C/ Torr	% Ausb. (Mol.-Masse)	Summenformel	Analyse		
				C	H	N
	52/1	78	$\text{C}_9\text{H}_{25}\text{BN}_2\text{Si}$ (228.3)	Ber. 47.58 Gef. 45.86	11.01 10.89	12.34 12.16
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	54–56/12	89	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{BNSi}$ (171.2)	Ber. 56.42 Gef. 56.72	12.85 12.91	8.19 7.66
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	65/12	77	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{BNSi}$ (185.2)	Ber. 58.43 Gef. 58.10	12.96 12.95	7.57 6.99
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	60/12	71	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{BNSi}$ (185.2)	Ber. 58.43 Gef. 57.89	12.96 12.51	7.57 7.42
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	40–42/1	82	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{BNSi}$ (205.2)	Ber. 64.45 Gef. 63.84	9.75 9.84	6.83 6.95
	53/1	88	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{BBrNSi}_2$ (266.1)	Ber. 31.61 Gef. 32.45	7.87 7.12	5.26 6.02

³¹) R. C. Osthoff und S. W. Kantor, *Inorg. Syn.* **5**, 55 (1957).

³²) R. Fessenden und J. S. Fessenden, *Chem. Rev.* **61**, 372 (1961).

³³) U. Wannagat und H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **94**, 1540 (1961).

³⁴) Hierüber berichten wir an anderer Stelle (*Z. Naturforsch.*); vgl. auch U. Wannagat, J. Herzig, P. Schmidt und M. Schulze, *Monatsh. Chem.* **102**, 1817 (1971).

Trimethylsilylaminoborane erhielten wir a) durch Silazanspaltung mit Borhalogeniden³⁵⁾, b) durch Reaktion von *N*-Lithioaminoboranen mit Chlorsilanen^{36,37)} und c) durch Umsetzung von *N*-Lithiosilylaminen mit Borhalogeniden.

Nach a) wurden synthetisiert **58**, **41**³⁶⁾, **40**³⁶⁾, **50**³⁵⁾, **51**³⁵⁾, **56** und **49**. Die Methode b) machte **42**³⁷⁾ und **55**³⁶⁾ zugänglich. Alle anderen Silylaminoborane erhielten wir nach c). Nachstehend wird eine Reaktion stellvertretend beschrieben. Die physikalischen und analytischen Daten neuer Silylaminoborane finden sich in Tab. 3.

*Dimethyl[*N*-tert-butyl-*N*-(trimethylsilyl)amino]boran (45)*: 7.33 g (CH₃)₃SiNH · *tert*-C₄H₉ (0.05 mol) wurden mit 32 ml C₄H₉Li in Hexan (1.57 mol) versetzt und 24 h unter Rückfluß gekocht. Zu der dann vorliegenden Suspension tropfte man langsam unter starkem Rühren bei Raumtemp. 6.06 g (CH₃)₂BBr (0.05 mol). Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde ohne Abfiltrieren des Unlöslichen das Hexan abdestilliert, danach durch fraktionierte Destillation 6.7 g (71%) **45** vom Sdp. 60°C/12 Torr als klare, farblose Flüssigkeit gewonnen.

³⁵⁾ H. Nöth und M. J. Sprague, J. Organomet. Chem. **22**, 11 (1970).

³⁶⁾ I. Geisler und H. Nöth, Chem. Ber. **106**, 1943 (1973).

³⁷⁾ I. Geisler und H. Nöth, Chem. Commun. **1969**, 775.