

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

108. Jahrg. Nr. 10

S. 3109–3414

Beiträge zur Chemie des Bors, LXIX¹⁾

Synthese und NMR-Untersuchung von Silaborazin-Derivaten

Heinrich Nöth* und Wolfgang Tinhof

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

Eingegangen am 18. März 1975

Derivate der Silaborazine, sechsgliedrige B-, N-, Si-Heterocyclen, werden nach drei Verfahren erhalten: 1) durch Reaktion von *N*-Lithioaminoboranen mit Bis(chlorsilyl)aminen, 2) durch Transaminierung von (Aminoborylamino)silanen, 3) durch Kondensation von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCH}_3)_2$ mit Alkylbis(dimethylamino)boranen. Die NMR-Daten (^1H , ^{11}B , ^{14}N) der neuen Verbindungen legen nahe, daß das Ringsystem der Silaborazine nicht völlig planar ist.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXIX¹⁾

Synthesis and N. M. R. Investigation of Silaborazine Derivatives

Derivatives of silaborazines, six-membered B-, N-, Si-heterocyclic systems, are obtained by three methods: i) by reaction of *N*-lithioaminoboranes with bis(chlorosilyl)amines, ii) by transamination of (aminoborylamino)silanes, iii) by condensation of $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCH}_3)_2$ with alkyl bis(dimethylamino)boranes. N. m. r. data (^1H , ^{11}B , ^{14}N) of the new compounds suggest that the ring system of the silaborazines is not fully planar.

Silaborazine (1,3,5-Triazasilaboracyclohexane) enthalten Strukturelemente sowohl der Borazine als auch der Cyclotrisilazane und können deshalb als die Verbindungsglieder zwischen diesen beiden Heterocyclen aufgefaßt werden. Das Ringsystem der Borazine ist planar^{2, 3)}, das der Cyclotrisilazane liegt in der Sesselform vor^{2, 3)}. Wann erfolgt bei den Silaborazinen der Übergang vom planaren in ein gewelltes Ringsystem? Beeinflussen

¹⁾ LXVIII. Mittell.: H. Nöth und W. Tinhof, Chem. Ber. 107, 3806 (1974).

²⁾ H. Steinberg und R. J. Brotherton, Organoboron Chemistry, Bd. 2, J. Wiley, New York 1966.

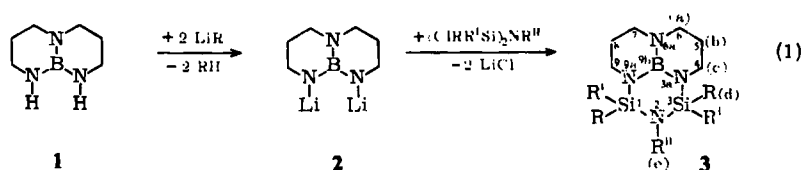
³⁾ I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, J. Wiley-Interscience, New York 1970.
Chem. Ber. 108, 3109–3124 (1975)

Substituenten die Struktur? Wie verändert sich die Delokalisierung der π -Elektronen des Borazin-Systems beim Ersatz von RB- gegen R_2 Si-Gruppen? Zur Beantwortung dieser und weiterer Fragen galt es, für spektroskopische und Strukturuntersuchungen geeignete Verbindungen zugänglich zu machen. Die vorliegende Arbeit berichtet über präparative und NMR-spektroskopische Studien an Silaborazinen.

Silaborazin-Derivate entstehen bei der Umsetzung von Diorganyldichlorsilanen mit metallierten Bis(alkylamino)boranen⁴⁾, der Einwirkung von Organyldihalogenboranen auf Cyclosilazane⁵⁾ sowie bei der Reaktion von *N*-metalliertem $CH_3N[Si(CH_3)_2NHCH_3]_2$ mit Phenylbordichlorid⁶⁾. Während bei den beiden zuerst genannten Verfahren sowohl Monosila- wie Disilaborazine und im allgemeinen sogar noch Borazin-Derivate anfallen, erzielt man beim letztgenannten, einer 5 + 1-Ringkondensation⁷⁾, hohe Disilaborazin-Ausbeuten. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Ringkondensation offenbar dann um so weniger von Nebenreaktionen begleitet ist, je weiter das Ringgerüst in der zum Ringschluß erforderlichen Kettenverbindung bereits vorgefertigt vorliegt.

Silaborazine durch 3 + 3-Ringkondensationen

Eine 3 + 3-Ringkondensation führt dann zu Silaborazinen, wenn die Kondensationsreaktion schneller verläuft als die Ligandenaustauschreaktion. Dies lehrt das Beispiel der Umsetzung von „*N,N'*-Dilithiotriazaboradecalin“, **2**, das man leicht aus „Triazaboradecalin“ **1**⁸⁾ und Lithiumorganylen⁹⁾ erhält, mit $[Cl_2(CH_3)Si]_2NH$ ⁴⁾. Über die Reaktionsfolge (1) synthetisierten wir eine Reihe weiterer Disilaborazin-Derivate **3a, b, d, e, f** in 50–80% Ausbeute¹⁰⁾.



	R	R'	R''	Schmp. (° C)
3a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	201
b	CH ₃	CH ₃	H	70
c	CH ₃	CH ₃	Li	270
d	CH ₃	CH ₃	CH ₃	62
e	CH ₃	Cl	CH ₃	115
f	Cl	Cl	H	152
g	CH ₃	Cl	H	

⁴⁾ I. Geisler und H. Nöth, Chem. Ber. **103**, 2234 (1970).

⁵⁾ H. Nöth, W. Tinhof und T. Taeger, Chem. Ber. **107**, 3113 (1974).

⁶⁾ U. Wannagat, E. Bogusch und R. Braun, J. Organomet. Chem. **19**, 367 (1969).

⁷⁾ Bezüglich der Nomenklatur zur Ringkondensation vgl. U. Wannagat, Chem.-Ztg. **97**, 105 (1973).

⁸⁾ K. Niedenzu, P. Fritz und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **3**, 1077 (1964).

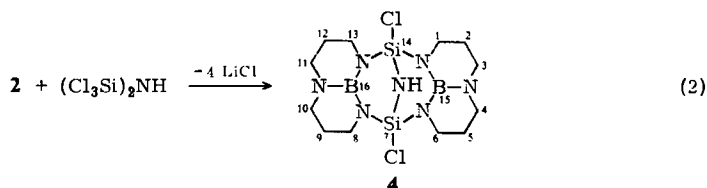
⁹⁾ P. Fritz, K. Niedenzu und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **4**, 886 (1965).

¹⁰⁾ Versuche zur Optimierung der Ausbeuten wurden nicht durchgeführt.

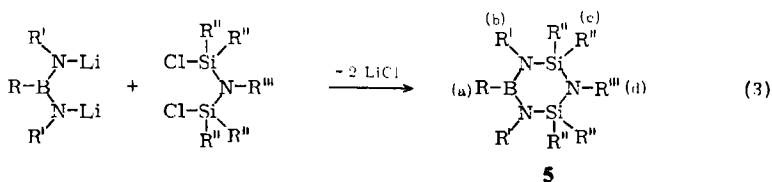
Das starre Ringgerüst von **1** begünstigt die 3 + 3-Ringkondensation. **3e** fiel dabei als Isomerengemisch an. Während das früher beschriebene Derivat **3g**⁴⁾ mit einem *cis-trans*-Isomeren-Verhältnis von 1 : 1 entstand, enthält **3e** die beiden Isomeren im Verhältnis 3 : 2. Dies legt nahe, daß durch die Einführung einer *N*-Methylgruppe eine bestimmte Konformation des Bis(methyldichlorsilyl)methylamins bevorzugt ist.

Das NH-Wasserstoffatom von **3b** läßt sich mit Butyllithium zu **3c** metallieren. Die anschließende Methylierung mit Methyljodid führt in mäßiger Ausbeute zu **3d**. Letzteres gewinnt man besser aus **2** und $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NCH}_3$.

Hält man die Stöchiometrie der Reaktion (1) bei Verwendung von $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NH}$ ein, dann fällt **3f** in 68proz. Ausbeute an. Eine Verdoppelung des 2-Anteils erbringt das Derivat **4** eines 2,4,6,8,9-Pentaaza-1,5-disila-3,7-diborabicyclo[3.3.1]nonans, das wesentlich weniger hydrolyseanfällig als **3f** ist.



Ersetzt man in den Reaktionen nach (1) **2** durch *N*-metallierte Aminoborane $\text{RB}(\text{NLiR}')_2$, dann fällt der Anteil an isolierbaren Disilaborazinen unter den Reaktionsprodukten beträchtlich ab. Die durch 3 + 3-Ringkondensation gemäß (3) dargestellten Disilaborazine **5a–d** sind etwas hydrolyseempfindlicher als **3a–d**, jedoch weniger als die Cl-haltigen Produkte **3e** und **f**.



	R	R'	R''	R'''
5a	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃
b	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
d	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
e	C ₆ H ₅	<i>sec</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	H

Nebenprodukte der Reaktionen nach (3) binden sich hartnäckig am unlöslichen LiCl. Sie konnten nicht identifiziert werden. Unter den löslichen Anteilen fand sich bei der Darstellung von **5c** Hexaphenylborazin, während bei der Synthese von **5d** noch *N,N',N''*-Triäthyl-*B,B',B''*-trimethylborazin entstand. Letzteres besitzt ähnliche Eigenschaften wie **5d**. Dadurch konnte **5d** nicht vollständig vom Borazinderivat abgetrennt werden.

Eine Verbesserung der 5-Ausbeuten kann wahrscheinlich durch eine bessere Kontrolle der Aminoboran-Metallierung erreicht werden¹¹⁾.

Mittels 3 + 3-Ringkondensation können Monosilaborazine im Sinne einer Reaktion nach (3) nicht dargestellt werden. Eine der erforderlichen Komponenten, $R_2Si(NLiR')_2$ ¹²⁾ steht zwar zur Verfügung. Hingegen ist die zweite, ein Bis(halogenboryl)amin, $(ClRB)_2NR'$, unbekannt. Diese Verbindungen sind relativ instabil und gehen unter Boran-Abspaltung in Borazine über¹³⁾. Die Dimethylaminabspaltung aus $(CH_3)_2Si(NHCH_3)_2$ und $[(CH_3)_2NBC_6H_5]_2NCH_3$, die unter 3 + 3-Ringkondensation das Monosilaborazin $(CH_3)_2Si[N(CH_3)BC_6H_5]_2NCH_3$ ergibt, verlief unübersichtlich. Über weitere Möglichkeiten von 3 + 3-Ringkondensationen, etwa von metalliertem $RB(NHR')_2$ mit $ClRB-NR'-SiR'_2Cl$ ¹⁴⁾ oder von $R_2B_2S_3$ mit $RB(NHR')_2$ ¹⁵⁾ berichten wir nach Abschluß laufender Untersuchungen.

Silaborazine durch 5 + 1-Ringkondensationen

Von allen denkbaren Ringkondensationen sollte der 5 + 1-Ringschluß das günstigste Syntheseprinzip für Heteroborazine sein. Neben dem eingangs zitierten Beispiel spricht hierfür die glatte Borazin-Bildung aus $RN(BR'-NR-SiR_3)_2$ und Br_2BR ¹⁶⁾ sowie der durch Umaminierung erzielte Ringschluß einer BN-Kette, die Teil eines Ringsystems ist, $-B[-N-BC_6H_5-N(CH_3)_2]_2$, mit Ammoniak oder Anilin⁹⁾. Die Spaltung der Si-N-Bindungen in $RN(BR'-NR-SiR_3)_2$ mit $(C_6H_5)_2SiCl_2$ oder $(CH_3)_2SiCl_2$ zum Monosilaborazin-Derivat scheiterte wahrscheinlich wegen der zu geringen Lewis-Acidität der eingesetzten Dichlorsilane¹⁶⁾. Die stärker sauren Borhalogenide bewirken diese Spaltung hingegen ohne Schwierigkeiten.

Den Ringschluß zum Monosilaborazin ermöglicht jedoch die Verbindung 6. Sie entsteht aus metalliertem Aminosilan und Bis(dimethylamino)chlorboran gemäß (4)¹⁷⁾, nicht jedoch aus $(CH_3)_2Si(NHCH_3)_2$ und $B[N(CH_3)_2]_3$ ¹⁸⁾. 6 erwies sich gegenüber einer Umaminierung aber als wesentlich reaktionsträger als erwartet. Der Ringschluß nach (5) war mit *tert*-Butylamin und Anilin in siedendem Benzol nicht zu erreichen. Mit Benzylamin fiel trotz 82proz. $(CH_3)_2NH$ -Entwicklung das Monosilaborazin-Derivat

¹¹⁾ Zur Metallierung von $RB(NHR')_2$ wurde Li-n-C₄H₉ in Hexan verwendet. Die Vollständigkeit der Umsetzung wurde nicht im Speziellen überprüft. Metallierung von $C_6H_5B(NHC_6H_5)_2$ mit Methylithium ergab in 1 h 100% der berechneten Methan-Menge, während sich mit $C_6H_5B(NH-sec-C_4H_9)_2$ nur 61% entwickelte. Die Umsetzung dieses Metallierungsprodukts mit $[Cl(CH_3)_2Si]_2NH$ lieferte kein 5e; aus dem Reaktionsprodukt ließ sich lediglich $(C_6H_5BN-sec-C_4H_9)_2$ abtrennen. Borazin-Derivate können in untergeordnetem Maße neben LiBR₄ u. a. bereits bei der N-Metallierung von Aminoboranen entstehen. Ihr Anteil am Produkt hängt ab vom Organyl-Rest R des Alkylolithiums, von der Art des Aminoborans, vom Lösungsmittel, der Reaktionszeit und der Temperatur. Über diese Untersuchungen berichten wir ausführlich an anderer Stelle.

¹²⁾ K. Lienhard und E. G. Rochow, Z. Anorg. Allg. Chem. **331**, 316 (1964).

¹³⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **16**, 357 (1969).

¹⁴⁾ Verbindungen dieses Typs erhielt C. Barlos aus Cyclosilazanen und Borhalogeniden. C. Barlos, Diplomarbeit, Univ. München 1974.

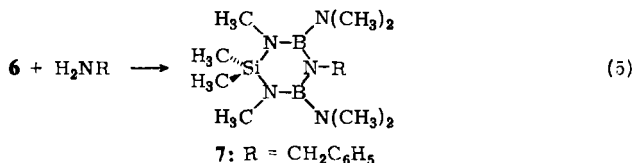
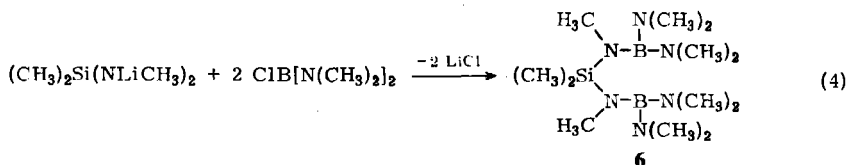
¹⁵⁾ Untersuchungen von D. Nölle, vgl. Dissertation D. Nölle, Univ. München 1975.

¹⁶⁾ H. Nöth und M. J. Sprague, J. Organomet. Chem. **12**, 23 (1968).

¹⁷⁾ Die Reaktionsbedingungen zur Darstellung von 6 sind kritisch. Verwendet man statt Toluol Petroläther als Lösungsmittel und metalliert statt bei -70°C bei 0°C, dann entsteht bei der Umsetzung mit Bis(dimethylamino)chlorboran kein 6.

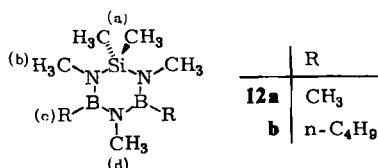
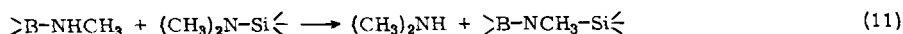
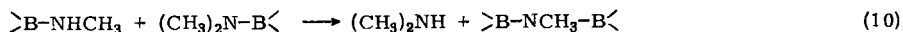
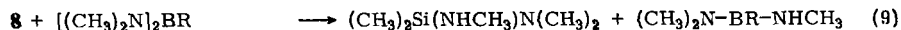
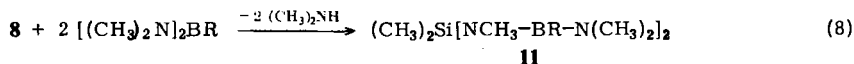
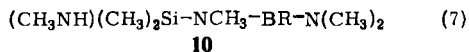
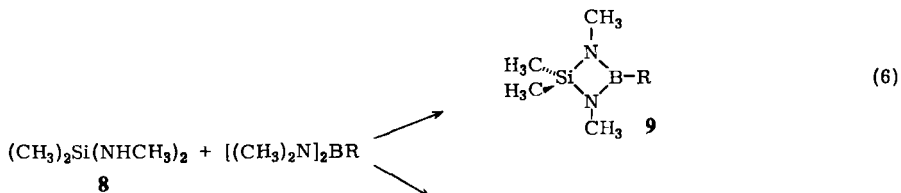
¹⁸⁾ In siedendem Benzol entwickelt sich langsam Dimethylamin. Nach 12 h hatten sich 35% $B[N(CH_3)_2]_3$ zu nicht identifizierbaren Produkten umgesetzt.

7 in nur 5proz. Ausbeute an. Somit ist nicht nur eine hinreichende Basizität des zum Ringschluß notwendigen Amins erforderlich, sondern es müssen auch günstige sterische Verhältnisse vorliegen.



Silaborazine durch 2 + 2 + 2-Ringkondensationen

Silaborazine sollten aber nicht nur, wie vorstehend gezeigt, durch 3 + 3- oder 5 + 1-Ringkondensation entstehen, sondern auch durch Kondensation kleinerer Bruchstücke. Eine 4 + 2-Ringkondensation müßte ebenso möglich sein, wie ein 2 + 2 + 2-Verfahren,



da aus zwei zweiatomigen Bruchstücken zunächst eine „Viererkette“ entstehen kann. Durch Anwendung einer Komponente im Überschuß sollte die Produktverteilung steuerbar sein.

Bei der 1:1-Umsetzung von $(C_6H_5)_2SiCl_2$ mit $CH_3B(NLiCH_3)_2$ ⁴⁾ erhielten wir eine nahezu statistische Verteilung der cyclischen Reaktionsprodukte. Die Kondensation von $(CH_3)_2Si(NHCH_3)_2$ (**8**) mit Bis(dimethylamino)boranen wählten wir als weiteres Beispiel.

8 reagiert nur sehr langsam mit $B[N(CH_3)_2]_3$ unter Dimethylaminentwicklung. Diese wird erheblich rascher, wenn man die stärker Lewis-aciden Alkylbis(dimethylamino)-borane bei 140°C einsetzt¹⁹⁾. Allerdings ließ sich unter diesen Bedingungen weder ein Tab. 1. ¹H- und ¹¹B-Kernresonanzdaten von Perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1,3-disila-9b-boraphenalenen („Disilaborazinen“ **3**, die sich von **1** ableiten). Kopplungskonstanten der a-, b- und c-Protonen sind nicht angegeben

	δ ¹ H ^{a)} (ppm)	Zuord- nung ^{b)}	Flächenverh.		δ ¹¹ B ^{c)} (ppm)
			Gef.	Ber.	
3a	-1.77	b	4.8	4	-24.6 ^{d)}
	-2.91	a + c	7.2	8	
	-7.33	d	20.0	20	
	-7.65	d			
3b	-0.12	d	12.2	12	-23.5 ^{e)}
	-1.82	b	3.9	4	
	-2.96	a + c	8.0	8	
3d	-0.08	d	11.8	12	-23.5 ^{f)}
	-1.79	b	3.9	4	
	-2.49	e	3.0	3	
	-2.93	a + c	8.0	8	
3e	-0.445	d	6.0	6	-22.9 ^{g)}
	-0.470				
	-1.80				
	-2.62				
	-2.89				
-3.03	c	8.2	4		
3f	-1.94	b	4.8	4	-21.8 ^{d)}
	-3.01	a	4.0	4	
	-3.23	c	4.0	4	
1	-1.80	b	6	4	-22.1 ^{d)}
	-2.89	a + c	8	4	
	-3.03				

a) \approx 5proz. Lösungen in $CDCl_3$.

b) Zuordnung entsprechend dem Schema der Formel **3**. Die Daten der Spalte 2 geben nur die Maxima der betreffenden Signalgruppe wieder.

c) Messung gegen externen Standard $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$; Auswertung nach der Seitenbandtechnik.

d) Messung in Benzollösung.

e) Messung in Cyclohexan.

f) Messung in $CDCl_3$.

g) Messung in CH_2Cl_2 .

¹⁹⁾ Unterhalb 140°C findet fast keine Reaktion statt.

viergliedriges Diazasiloboretidin **9** noch eine BNSi-Kette **10** oder **11**, die man als Zwischenstufe hätte erwarten können, gewinnen. Isolierbar bzw. nachweisbar ist neben den Monosilaborazinen **12** nur noch $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$ und $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{B}(\text{NHCH}_3)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$.

Sowohl der Nachweis von (Methylamino)boranen unter den Reaktionsprodukten als auch die bevorzugte Bildung von Monosilaborazinen legen nahe, daß der Kondensation unter Dimethylaminentwicklung Austauschreaktionen im Sinne der Gleichung (9) vorausgehen. Da bei den Reaktionen praktisch kein Monomethylamin mit dem Dimethylamin entweicht, muß die Kondensation bevorzugt nach (10) bzw. (11) stattfinden. Dies schließt allerdings Kondensationsreaktionen unter Monomethylaminentwicklung nicht aus, wenn das freigesetzte CH_3NH_2 rasch umaminiert.

Obschon die Einzelschritte, die bei der Kondensation von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCH}_3)_2$ mit $\text{RB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, n\text{-C}_4\text{H}_9$) zu den entsprechenden Monosilaborazinen **12** führen, noch weitgehend unbekannt sind, so stellt dieses Verfahren dennoch das einfachste dar, das Monosilaborazine in Ausbeuten um 40% zugänglich macht. Dies gilt insbesondere für das Permethylderivat **12a**.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Die Strukturen der vorstehend beschriebenen Silaborazine stützen sich nicht nur auf die analytischen und massenspektroskopisch ermittelten Daten, sie basieren vor allem auch auf kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen. Die wichtigsten Daten finden sich in den Tab. 1–3. Die Abb. 1–3 dienen als Beleg für einige komplexer aussehende Spektren.

Tab. 2. ^1H - und ^{11}B -Kernresonanzdaten von 1,3,5-Triaza-2,4-disila-6-boracyclohexan-Derivaten **5**

	$\delta \text{ } ^1\text{H}^{\text{a)}$ (ppm)	Zuordnung ^{b)}	Flächenverh.		$\delta \text{ } ^{11}\text{B}^{\text{c)}$ (ppm)
			Gef.	Ber.	
5a	–0.10 s	c	12.4	12	–36.3
	–2.30 s	b	6.0	6	
	–2.50 s	d	3.0	3	
	–7.3 m	a	5.0	5	
5b	–0.11 s	c	12.0	12	–36.5
	–2.43	b	6.0	3	
	–2.60	b	6.0	3	
	–7.25 m	a	5.0	5	
5c	–0.18 s	c	12.1	12	–35.5
	–2.60 s	d	3.0	3	
	–6.89 m	a + b	17.1	15	
5d	–0.10 s	c	12.2	12	–37.4
	–0.33 s	a	3.0	3	
	–0.99 t	b(CH ₃)	5.7	6	
	–2.44 s	d	2.9	3	
	–2.93 q	b(CH ₂)	3.8	4	

^{a)} 5–10proz. Lösungen in CH_2Cl_2 , *i*-TMS.

^{b)} Zuordnung der Signale entspr. dem Schema der Formel **5**.

^{c)} CH_2Cl_2 -Lösungen mit externem Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$.

Tab. 3. ^1H -, ^{11}B - und ^{14}N -Kernresonanzdaten der „Monosilaborazine“ 7 und 12 sowie einiger Vergleichsverbindungen

	$\delta^1\text{H}^a)$ (ppm)	Zuord- nung ^{b)}	Flächenverh.		$\delta^{11}\text{B}^c)$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}^d)$ (ppm)
			Gef.	Ber.		
7	+0.10	a	6.0	6	-28.9	-
	-2.54	b	6.1	6		
	-2.58	c(N(CH ₃) ₂)	12.4	12		
	-4.05	d(CH ₂)	1.8	2		
	-7.13	d(C ₆ H ₅)	5.0	5		
12a	-0.10	a	7.0	6	-37.4	+289
	-0.33	c	6.0	6		
	-2.56	b	6.0	6		
	-2.68	d	3.2	3		
12b	-0.10 s	a	6.0	6	-37.7	-
	-1.14 m	c	18.5	18		
	-2.59 s	b	5.9	6		
	-2.78 s	d	3.0	3		
(CH ₃ BNCH ₃) ₃	-0.47 s	BCH ₃	3.0	3	-35.8	+271
	-2.87 s	NCH ₃	3.1	3		
[(CH ₃) ₂ SiNCH ₃] ₃	-0.04 s	SiCH ₃	6	6	-	+332
	-2.43 s	NCH ₃	3	3		

a) In CH₂Cl₂-Lösung gemessen.

b) Zuordnung der ^1H -NMR-Signale zu den Protonen der Formel 12.

c) Externer BF₃ · OR₂-Standard, CH₂Cl₂-Lösung.

d) Externer NaNO₃-Standard. Sehr breite Signale.

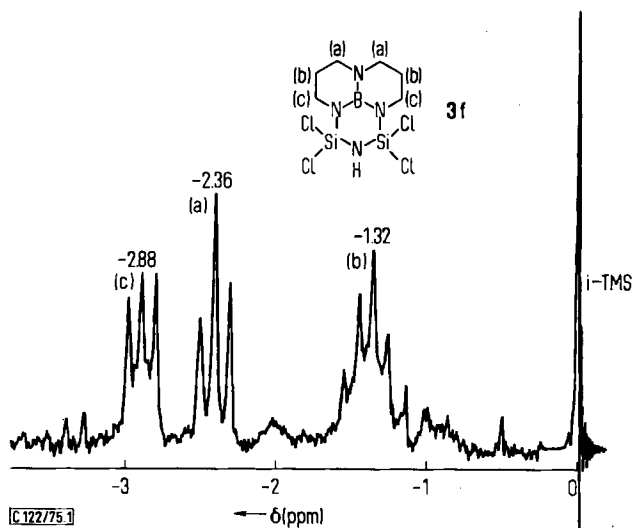
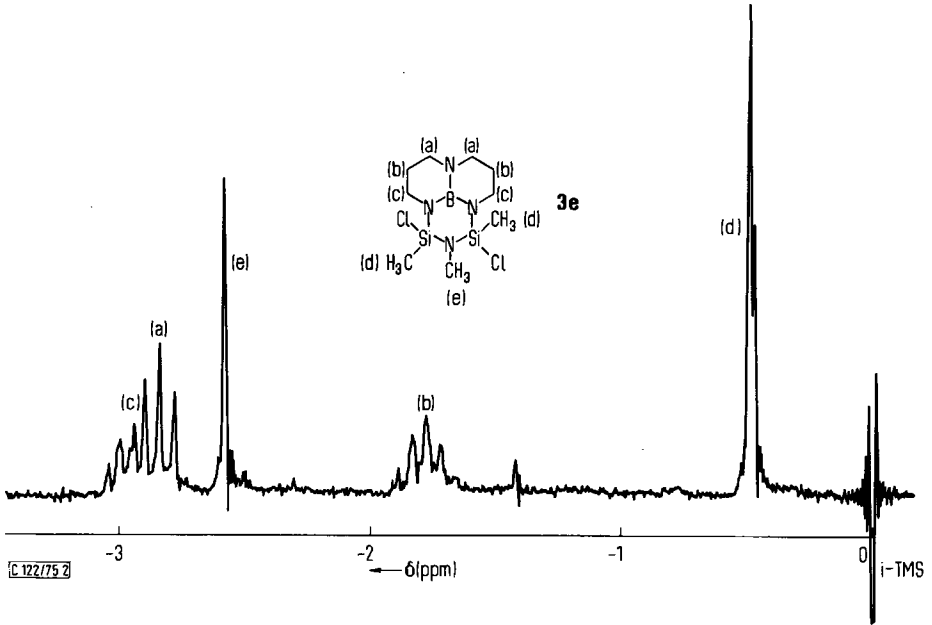
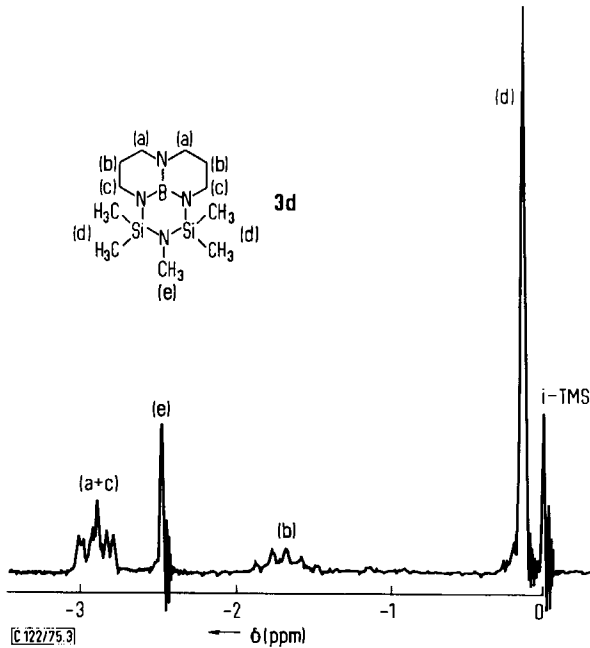
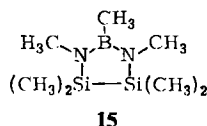
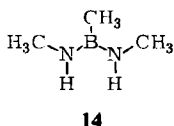
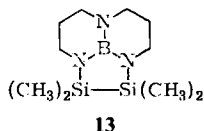


Abb. 1. Protonenresonanzspektrum von 3f in Benzol

Abb. 2. Protonenresonanzspektrum von **3e** in CH_2Cl_2 Abb. 3. Protonenresonanzspektrum von **3d** in Benzol

Die ^{11}B -Kernresonanzdaten der sich vom „Triazaboradecalin“ **1** ableitenden „Disilaborazine“ **3** zeigen keinen starken Einfluß der Silylgruppen auf die Abschirmung des Boratoms. Er ist in **3a** mit -2.5 ppm am größten und, überraschend, in der Tetrachlor-Verbindung **3f** mit $+0.3$ ppm am geringsten. Bei nichtcyclischen Aminoboranen verursacht hingegen der Ersatz eines H-Atoms am Stickstoff gegen eine $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe eine wesentlich größere Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals, nämlich 7 bis 14 ppm²⁰. Da $\delta^{11}\text{B}$ recht gut mit der π -Ladungsdichte an den Boratomen korreliert^{21, 22, 23}, legt dies einen π -Ladungsdichteausgleich entweder durch günstigere cyclische π -Ladungsdelokalisation in dem Disilaborazingerüst von **3** nahe oder einer „Nachlieferung“ von π -Ladungsdichte vom N-Atom **6a** aus. Für letzteres spricht auch der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von **13** von -24 ppm²⁴, insbesondere im Hinblick auf einen Abschirmungsverlust des Bors von -6.5 ppm beim Übergang von **14**²⁵ ($\delta^{11}\text{B}$ -31.7 ppm) zu **15**²⁴ ($\delta^{11}\text{B}$ -38.2 ppm).



Auch in den Disilaborazinen vom Typ **5** finden sich recht gut abgeschirmte Boratome. Dies geht etwa aus dem Vergleich von $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$ mit $\text{CH}_3\text{B}[\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ²⁰ ($\delta^{11}\text{B}$ -41.2 ppm) sowie mit **15** hervor. Dabei darf man aufgrund des Vergleichs mit Kalottenmodellen davon ausgehen, daß in $\text{CH}_3\text{B}[\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ die Wechselwirkung der p-Orbitale von Bor- und N-Atomen durch Verdrillung der SiCBN-Ebenen gegen die CBN₂-Ebene reduziert, die BN- π -Bindung somit geschwächt ist, während dies im Fünfring **15** aus geometrischen Gründen kaum der Fall sein dürfte. Vergleicht man die ^{11}B -Kernresonanzdaten von **5a-d** mit jenen von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNCH}_3)_3$ ($\delta^{11}\text{B}$ -38.7 ppm)²⁶, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNC}_6\text{H}_5)_3$ ($\delta^{11}\text{B}$ -38.3 ppm) und $(\text{CH}_3\text{BNC}_2\text{H}_5)_3$ ($\delta^{11}\text{B}$ -36.2 ppm)²⁷ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$ ²⁸ ($\delta^{11}\text{B}$ -30.4 ppm), $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ -29.9 ppm) und $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$ ²⁸ ($\delta^{11}\text{B}$ -31.2 ppm), so erbringt die cyclische Silylierung der Bis(organylamino)borane $\text{RB}(\text{NHR}')$ im Vergleich zur cyclischen Borylierung (Borazinbildung) keinen größeren Abschirmungsverlust ($\approx 1-2$ ppm). Dementsprechend sollte in den Verbindungen vom Typ **5** die Delokalisierung der π -Elektronendichte etwas geringer als in den entsprechenden Borazinen sein. Gleiches gilt auch für die Monosilaborazine **12a** und **12b**, denn die ^{11}B -NMR-Signale liegen für **12a** und **5d** innerhalb der Fehlergrenzen an derselben Stelle.

²⁰ H. Nöth, W. Tinhof und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 518 (1974).

²¹ K. Hensen und K. P. Messer, Theor. Chim. Acta **9**, 17 (1967).

²² M. R. Chakrabarty, C. C. Thompson und W. S. Brey, Inorg. Chem. **6**, 518 (1967).

²³ I. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch. **28 B**, 416 (1973).

²⁴ I. Geisler und H. Nöth, Chem. Commun. **1969**, 775.

²⁵ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1965).

²⁶ B. Figgis, zit. in G. R. Eaton und W. Lipscomb, NMR-Studies of Boron Hydrides and Related Compounds, S. 503, W. A. Benjamin Inc., New York 1969,

²⁷ R. Schaeffer und L. J. Todd, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 488 (1965).

²⁸ W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972).

Die Aufnahme von ^{14}N -NMR-Spektren mißlang, **12a** ausgenommen. Dessen ^{14}N -NMR-Signal war breit; es ließ sich nicht in die beiden zu erwartenden Signale auftrennen. Jedoch wird deutlich, daß es zu wesentlich tieferem Feld im Vergleich zu $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$ ²⁸⁾ ($\delta^{14}\text{N} + 351$ ppm) und $\text{CH}_3\text{B}[\text{NCH}_3 - \text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ²⁰⁾ ($\delta^{14}\text{N} + 301$ ppm) verschoben ist und der chemischen Verschiebung in Borazinen²⁹⁾ ($\delta^{14}\text{N} + 253$ bis $+ 290$ ppm) entspricht.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** wurde von *Niedenzu, Fritz* und *Dawson*³⁰⁾ beschrieben. An der Stelle des „Quintetts“ der b-Protonen liegt auch die Resonanz der NH-Protonen, wie die Deuterierung lehrt. Die a- und c-Protonensignale zeigen Tripletstruktur ($J_{\text{HH}} \approx 6$ Hz). Somit entspricht das Signalmuster etwa dem eines Spektrums erster Ordnung. Die Einbeziehung von **1** in ein Disilaborazin-System sollte die große Ähnlichkeit der a- und c-Protonen empfindlich stören. Obschon die Spektren nicht mehr streng dem erster Ordnung in **3a–d** entsprechen, lösen sich die Signale für diese Protonen noch nicht in zwei Signalgruppen auf.

Die Doppeltriplettstruktur wird durch Schultern etwas komplexer, was u. U. auf eine Aplanarität der 3-Systeme hinweist.

In den Verbindungen **3a–d** ändert sich der Unterschied in der Abschirmung der b- bzw. (a + c)-Protonen nicht ($\Delta = 1.14$ ppm). Erst durch die stärker Elektronendichte abziehenden Cl-Atome in **3e** und **f** werden die c-Protonen stärker als die a-Protonen entschirmt (vgl. Abb. 1 und 2), so daß in **3f** zwei getrennte Triplets resultieren, wobei allerdings nur mehr dem der a-Protonen die zu erwartende 1 : 2 : 1-Intensität zukommt. Das Tieffeld-triplett zeigt hingegen drei nahezu gleich intensive Signale. Auch dies legt wieder eine nicht völlig planare Disilaborazin-Struktur nahe, da dadurch die vier c-Protonen magnetisch inäquivalent werden.

Das ^1H -NMR-Signal der NH-Gruppe konnte nicht getrennt beobachtet werden. In Übereinstimmung mit **1** folgt aus der Intensität der Signale, daß es sich bei **3a** und **f** unter dem der b-Protonen verbirgt. In **3b** konnte es nicht lokalisiert werden.

Die Protonenresonanzsignale der Si_2NCH_3 -Gruppe (d-Protonen) verschieben sich erwartungsgemäß nach tieferem Feld mit der Einführung von Cl-Atomen an die Si-Atome, ebenso wie die der CH_3Si -Gruppe (d-Protonen).

Die Verbindung **4**, die mit den Disilaborazinen nahe verwandt ist, kann aus geometrischen Gründen kein planares BN_3Si_2 -System enthalten. Ihr ^{11}B -NMR-Signal bei -22.0 ppm zeigt keine Veränderung im Vergleich zu unsubstituiertem **1** an. Das ^1H -NMR-Signal des NH-Protons liegt bei -0.93 ppm, ist also vorzüglich abgeschirmt. Die Lage zeigt, daß es an ein sp^2 -hybridisiertes N-Atom gebunden und nicht an einer H-Brückenbindung beteiligt ist. Das Quintett der b-Protonen bei -1.77 ppm und die komplexe Struktur der Signale für die (a + c)-Protonen, zentriert um $\delta^1\text{H} - 3.01$ ppm, lassen die aus der Struktur **4** folgende Aufspaltung der a,b,c-Protonen in zwei äquivalente Sätze nicht erkennen. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen sind offenbar noch zu gering, um bei den gegebenen experimentellen Bedingungen aufgelöst zu werden.

Mit Ausnahme von **5b** belegen die beobachteten ^1H -NMR-Spektren der einfachen Disilaborazine vom Typ **5** die ihnen zugeordnete Struktur. Ungeklärt blieb, weshalb

²⁹⁾ B. Wrackmeyer, Dissertation, Univ. München 1973.

³⁰⁾ K. Niedenzu, P. W. Fritz und J. W. Dawson, Z. Anorg. Allg. Chem. **342**, 297 (1966).

in **5b** für die Protonen der beiden NCH_3 -Gruppen vom Typ b zwei Signale auftreten. Beide Signale sind etwa von gleicher Intensität, das bei höherem Felde liegende ist scharf, das bei tieferem Felde liegende hingegen breit^{*)}. Unter letzterem verbirgt sich u. U. das Signal des NH-Protons. Generell gilt, daß die CH_3B - und CH_3N -Protonensignale von **5** bei höherem Felde liegen als bei den entsprechenden Borazinen. Dies legt eine geringe Delokalisierung der π -Elektronendichte in den Silaborazinen nahe.

Das Monosilaborazin **7** zeigt ein ^{11}B -NMR-Signal, das dem von *B*-(Dimethylamino)-borazinen, z. B. $[(\text{CH}_3)_2\text{NBNCH}_3]_3$, $\delta^{11}\text{B} - 28.8$ ppm²⁹⁾, entspricht. Ungewöhnlich gut abgeschirmt, im Vergleich mit den übrigen hier untersuchten Silaborazinen, sind hingegen seine CH_3Si -Protonen. Wir werten dies als Hinweis auf eine relativ hohe Elektronendichte an den Si-Atomen, die dadurch zustande kommt, daß das Elektronendefizit der Boratome durch die exocyclischen Dimethylaminogruppen abgesättigt wird. Dadurch verbleibt an den Ring-N-Atomen mehr negative Ladung, wodurch auch die Si-Atome weniger stark positiv geladen werden. Diesen Effekt würde man auch beim Vorliegen von (dp) π -Wechselwirkungen erwarten³¹⁾. Eine Stütze erfährt diese Interpretation durch die NMR-Daten von **6**. Sein ^{11}B -NMR-Signal liegt mit -29.5 ppm im Bereich der Triaminoborane, das Signal der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Protonen findet sich mit -0.03 ppm (in CH_2Cl_2 -Lösung) ebenfalls bei hohem Felde. Die scharfen Signale der CH_3N -Gruppe bei -2.48 ppm und der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen bei -2.54 ppm zeigen keine Abweichung vom Erwartungsbereich.

Von den beiden Silaborazinen **12a** und **b** eignet sich **12a** besonders gut zu einem Vergleich mit Hexamethylborazin und Heptamethyldisilazan. Falls in **12a** eine ähnliche Ladungsverteilung vorläge wie in $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$, dann sollten sich die Resonanzsignale der CH_3B - und BNCH_3B -Gruppe kaum voneinander unterscheiden³²⁾. Jedoch sind sie in **12a** um 0.14 bzw. 0.19 ppm besser abgeschirmt als im Borazinderivat und die CH_3N -Protonen schlechter als in $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNCH}_3]_3$. Ein Vergleich aller Daten zeigt, daß der +I-Effekt der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppe zwar zu der beobachteten Hochfeldverschiebung der CH_3NB_2 -Protonen beiträgt, aber sicher nicht in dem beobachteten Ausmaß. Dies lehrt vor allem auch die ^{14}N -NMR-Daten. Schließlich sei vermerkt, daß die CH_3B -Protonen in **12a** besser abgeschirmt sind als im Hexamethylborazin, obwohl die ^{11}B -Signale im Vergleich zu diesem Borazin zu tiefem Felde hin verschoben werden. Dies ist ein Argument zu Gunsten einer geringeren Delokalisierung von Elektronendichte und gleichzeitig auch ein Hinweis auf ein nicht völlig ebenes Ringgerüst, auf das auch der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert dieser Verbindung hinweist. Ein aplanares Monosilaborazin liegt auf Grund von NMR-Daten auch in der Verbindung $\text{CH}_3\text{N}[\text{BCH}_3\text{NCH}_3]_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁴⁾ vor. Die daraus folgende Nichtäquivalenz der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppen in einem nichtebenen B_2SiN_3 -Gerüst vermochten wir aber NMR-spektroskopisch nicht zu bestätigen. Wir versuchen, diese Frage durch eine photoelektronenspektroskopische Untersuchung der beiden Permethyilsilaborazine und, falls möglich, durch eine Röntgenstrukturanalyse zu klären.

^{*)} Bei Annahme eines nicht planaren 5-System könnte die Äquivalenz der beiden NCH_3 -Gruppen aufgehoben werden. Jedoch ist dann nicht verständlich, weshalb für **5a** nicht Analoges beobachtet wird.

³¹⁾ P. Geymeyer und E. G. Rochow, *Monatsh. Chem.* **97**, 429 (1966).

³²⁾ K. Lienhard und E. G. Rochow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **331**, 316 (1964).

Die vorliegende Untersuchung wurde u. a. durch den *Fonds der Chemischen Industrie*, die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und die *BASF Aktiengesellschaft* gefördert. Hierfür danken wir sehr. Herzlicher Dank gilt auch Fräulein *G. Bienlein*, Herrn *R. Goetze*, Herrn *Dr. H. Bachhuber* und Frau *D. Ewald* für die spektroskopischen Arbeiten sowie Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* für die Mikroanalysen.

Experimenteller Teil

Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen erfordert das Arbeiten in einer trockenen Schutzgasatmosphäre (N_2) oder i. Vak. Schmp. bestimmten wir mit einem Mel-Temp.-Block in abgeschmolzenen Röhrchen. Die Werte sind unkorrigiert. Zur Aufnahme der NMR-Spektren standen ein Varian-A60-Gerät (i-TMS für 1H -NMR) sowie ein Varian-HA 100-Gerät für ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Spektren (extern $BF_3 \cdot OR_2$ bzw. $NaNO_3$ -Standard) zur Verfügung. Ein Varian CH7-Massenspektrometer diente zur Aufnahme der Massenspektren. In allen Fällen wurden die Molekülpeaks bei 70 eV registriert.

Elementaranalysen fertigte das mikroanalytische Labor des Instituts. Zur Bor-Bestimmung wurde mit H_2SO_4/H_2O_2 oxidiert, die gebildete Borsäure in den Methylester übergeführt und dieser nach Hydrolyse als Mannitoborsäure alkalimetrisch erfaßt.

Bis(chlorsilyl)amine erhielten wir durch Reaktion von Hexamethyl- bzw. Heptamethyldisilazan mit dem entsprechenden Chlorsilan³³⁾, *Triazaboradecalin* 1⁸⁾ durch Umaminieren von $B[N(CH_3)_2]_3$ ³⁴⁾, $C_6H_5B(NHCH_3)_2$ ³⁵⁾, $C_6H_5B(NH\text{-}sec\text{-}C_4H_9)_2$ ³⁵⁾, $C_6H_5B(NHC_6H_5)_2$ ³⁶⁾, $ClB[N(CH_3)_2]_2$ ³⁷⁾ und $(CH_3)_2Si(NHCH_3)_2$ ³²⁾ nach Literaturvorschriften, Li-n- C_4H_9 der Hans-Heinrich-Hütte stand als Hexan-Lösung zur Verfügung.

1,1,3,3-Tetraphenyl-perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1,3-disila-9b-boraphenalen (**3a**): 0.65 g (4.7 mmol) „Triazaboradecalin“ 1 (H_2TABD) in 20 ml Benzol wurden bei $0^\circ C$ mit 5.9 ml einer 1.58 M Li-n- C_4H_9 -Lösung in Hexan metalliert. Nach langsamem Auftauen auf Raumtemp. und 1 stdg. Nachrühren tropfte man die entstandene milchige Li_2TABD -Suspension unter kräftigem Rühren zu 2.1 g (4.7 mmol) $[Cl(C_6H_5)_2Si]_2NH$ in 25 ml Benzol bei $0^\circ C$. Unlösliches (0.75 g) wurde nach 20 min Kochen unter Rückfluß abgetrennt. Aus dem auf $\frac{1}{3}$ seines Volumens eingengenen Filtrat kristallisierten in einigen h 1.3 g **3a**; die Mutterlauge lieferte weitere 0.46 g **3a** (Ausb. 72%). Umlösen aus Cyclohexan oder Benzol erbrachte reines **3a** vom Schmp. 200–201.5°C.

$C_{30}H_{33}BN_4Si_2$ (516.6) Ber. C 69.75 H 6.44 B 2.09 N 10.85
Gef. C 70.25 H 6.43 B 2.0 N 9.72

1,1,3,3-Tetramethyl-perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1,3-disila-9b-boraphenalen (**3b**): Das wie vorstehend in Benzol/Hexan metallierte 1 [1.74 g (12.5 mmol) H_2TABD , 16 ml 1.58 M Li-n- C_4H_9 -Lösung] wurde bei $0^\circ C$ unter Rühren zu einer Lösung von 2.5 g (12.4 mmol) $[Cl(CH_3)_2Si]_2NH$ in 20 ml Cyclohexan getropft. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. trennte man 1.67 g Unlösliches ab. Verjagen der Lösungsmittel vom Filtrat brachte einen feinkristallinen Rückstand. Dessen Sublimation lieferte bei 1.5 Torr und $\approx 100^\circ C$ 3.2 g (80%) **3b** vom Schmp. 67.5–70.5°C.

$C_{10}H_{25}BN_4Si_2$ (268.3) Ber. C 44.76 H 9.39 B 4.03 N 20.88
Gef. C 43.93 H 9.51 B 3.7 N 18.89

Mol.-Masse 268 (MS, bezogen auf ^{11}B , ^{28}Si)

³³⁾ J. P. Mooser, H. Nöth und W. Tinhof, Z. Naturforsch. **29B**, 166 (1974).

³⁴⁾ H. A. Skinner und N. B. Smith, J. Chem. Soc. **1954**, 2324.

³⁵⁾ J. E. Burch, W. Gerrard und E. F. Mooney, J. Chem. Soc. **1962**, 2200.

³⁶⁾ B. M. Michailov und T. A. Schegoleva, Izv. Akad. Nauk SSSR, Khim. Nauk **1957**, 1080 [C. A. **52**, 6238c (1958)].

³⁷⁾ R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson und H. Steinberg, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6242 (1960).

1,3-Dichlor-1,2,3-trimethyl-perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1,3-disila-9b-boraphenalen (3e): Eine Suspension von 4.2 g (30 mmol) mit Li-n-C₄H₉ metalliertem H₂TABD in Hexan wurde tropfenweise zu 7.7 g (30 mmol) [Cl₂(CH₃)Si]₂NCH₃ in 100 ml siedendem Äther gefügt. Nach 12stdg. Nachreagieren bei Raumtemp. trennte man 4.1 g Unlösliches ab. Der aus Toluol umgelöste Rückstand des Filtrats erbrachte 4.8 g (50%) 3e in hydrolyseempfindlichen Nadeln vom Schmp. 114.5–115.5°C.

C₉H₂₁BCl₂N₄Si₂ (323.2) Ber. C 33.45 H 6.55 Cl 21.94 N 17.34
Gef. C 32.30 H 6.66 Cl 22.0 N 16.59

Mol.-Masse 331 (osmometr. in Benzol), 322 (MS, bezogen auf ¹¹B, ²⁸Si und ³⁵Cl)

1,1,3,3-Tetrachlor-perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1,3-disila-9b-boraphenalen (3f): 5.9 g (43 mmol) metalliertes H₂TABD brachte man als Suspension bei 0°C unter sehr kräftigem Rühren mit 12.1 g (42.6 mmol) (Cl₃Si)₂NH in 150 ml Äther zur Reaktion. Nach 18stdg. Rühren bei Raumtemp. ließen sich 4.91 g Unlösliches abtrennen. Der Rückstand des Filtrats wurde in Cyclohexan aufgenommen und von der durch Filtration geklärten Lösung das Cyclohexan i. Vak. wieder entfernt³⁸⁾. Der pulvrig-kristalline Rückstand von 3f (11.4 g, 76%) wurde bei 120°C/10⁻¹ Torr sublimiert. 3f sintert bei 152°C unter Zersetzung, die bei 210°C zur Braunfärbung des Produkts führt.

C₆H₁₃BCl₄N₄Si₂ (350.0) Ber. C 20.59 H 3.74 B 3.09 Cl 40.52 N 16.01
Gef. C 20.90 H 3.81 B 2.8 Cl 38.90 N 14.86

Mol.-Masse 348 (MS, bezogen auf ¹¹B, ²⁸Si und ³⁵Cl)

2-Lithio-1,1,3,3-tetramethyl-perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1,3-disila-9b-boraphenalen (3c): Eine Lösung von 3.20 g (11.9 mmol) 3b in 30 ml Cyclohexan wurde unter Rühren bei 0°C mit 11.9 mmol Li-n-C₄H₉ in Hexan metalliert. Beim Auftauen auf Raumtemp. schied sich langsam 3c ab. Ausb. 1.74 g (53%), Schmp. 270°C (ab 205°C „glasig“).

C₁₀H₂₄BLiN₄Si₂ (274.3) Ber. C 43.80 H 8.82 B 3.94 N 20.43
Gef. C 41.38 H 9.29 B 3.7 N 20.70

1,1,2,3,3-Pentamethyl-perhydro-2,3a,6a,9a-tetraaza-1,3-disila-9b-boraphenalen (3d)

a) 0.95 g (3.5 mmol) 3c in 25 ml Äther versetzte man tropfenweise mit 0.5 g (3.5 mmol) CH₃J in 5 ml Äther. Nach zweitägigem Rühren wurde 1 h unter Rückfluß gekocht und danach 0.11 g Niederschlag abgetrennt. Das nach Verjagen der Lösungsmittel zurückbleibende Produkt extrahierte man mit Cyclohexan. Aus dem Extrakt fielen beim Einengen 0.2 g (20%) 3d vom Schmp. 62–63°C an.

b) 1.4 g metalliertes 1 wurde als Suspension in Benzol/Hexan bei 0°C zu einer Lösung von 2.1 g (9.7 mmol) [Cl(CH₃)₂Si]₂NCH₃ getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurden 0.59 g Unlösliches abgetrennt, vom Filtrat alles Flüchtige bei 10 Torr entfernt und der Rückstand in möglichst wenig Cyclohexan aufgenommen. Dabei blieben 0.48 g ungelöst. Aus dem Filtrat ließ sich 3d bei 71–73°C/0.4 Torr abdestillieren. Ausb. 0.57 g (20%), Schmp. 61–63°C. Direktes Abdestillieren aus der Reaktionsmischung bringt höhere Ausbeuten (> 30%).

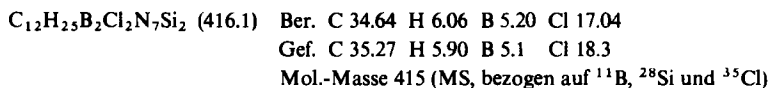
C₁₁H₂₇BN₄Si₂ (282.4) Ber. C 46.80 H 9.64 B 3.83 N 19.85
Gef. C 46.36 H 10.12 B 3.8 N 17.82

Mol.-Masse 282 (MS, bezogen auf ¹¹B und ²⁸Si)

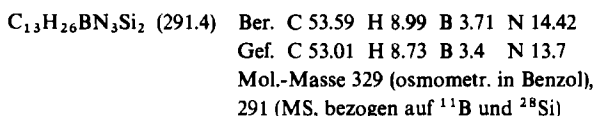
7,14-Dichlor-7,14-iminoperhydro-3a,6a,7a,10a,13a,14a-hexaaza-7,14-disila-15,16-diboracycloocta[1,2,3-de:5,6,7-d'e']dinaphthalin (4): Eine Suspension von 2.7 g (19 mmol) metalliertem 1 wurde bei 0°C unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 2.8 g (9.9 mmol) (Cl₃Si)₂NH in 20 ml

³⁸⁾ Aus Ätherlösung kristallisiert 3f mit 1 mol Kristalläther in Rauten: C₆H₁₃BCl₄N₄Si₂ · C₄H₁₀O (424.1) Ber. C 28.32 H 5.47 Gef. C 26.08 H 5.68.

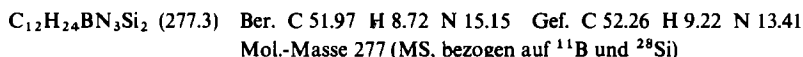
Äther getropft. Nach 18 h trennte man 1.94 g Unlösliches ab und nahm den festen Rückstand des Filtrats in wenig Benzol auf. Durch Zugabe von wenig Petroläther zum Extrakt schieden sich 1.5 g (37%) **4**. Schmp. 174–175°C (Zers.), als farblose Kristalle ab.



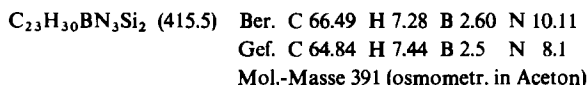
1,2,2,3,4,4,5-Heptamethyl-6-phenyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-6-boracyclohexan (5a): 4.9 g (33 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$, in 100 ml Äther gelöst, wurden bei -68°C mit 42.4 ml einer 1.58 M Li-n- C_4H_9 -Lösung in Hexan umgesetzt. Die mit 200 ml Äther verdünnte Suspension tropfte man bei -68°C langsam unter Rühren zu 7.2 g (33 mmol) $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ in 90 ml Äther. Nach Auftauen auf Raumtemp. wurde 4.5 g Unlösliches abgetrennt. Die aus dem zähflüssigen Rückstand des Filtrats bei 78–80°C/0.4 Torr übergehende Fraktion lieferte, aus Petroläther umgelöst, 2.7 g (27.7%) **5a** vom Schmp. 56°C (Lit.⁶⁾ 59°C).



1,2,2,4,4,5-Hexamethyl-6-phenyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-6-boracyclohexan (5b): Wie vorstehend wurden 3.4 g (23 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$ metalliert und mit 4.65 g (23 mmol) $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ umgesetzt. **5b** wurde ohne Abtrennen vom Unlöslichen beim Sdp. 41–55°C/10⁻² Torr abdestilliert. Zweimalige Redestillation ergab reines, hydrolyseempfindliches **5b** vom Sdp. 63°C/0.1 Torr. Ausb. 2 g (31%).



2,2,3,4,4-Pentamethyl-1,5,6-triphenyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-6-boracyclohexan (5c): 4.1 g (15 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ wurden in 150 ml Toluol bei -40°C mit 20 ml einer 1.47 M LiCH_3 -Lösung in Äther metalliert. Es entstanden 650 ml CH_4 (ber. 658 ml). Zu der klaren, leicht gelblich gefärbten Lösung fügte man unter weiterem Rühren 3.3 g (15.2 mmol) $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NCH}_3$, gelöst in 150 ml Toluol, tropfenweise zu. Die Bildung eines Niederschlags setzte erst ab $\approx 0^\circ\text{C}$ ein. Nach 13 h wurden 4.2 g abgetrennt. Durch schrittweises Einengen des Filtrats erhielt man vier Fraktionen. Die erste, LiCl-haltige, wurde verworfen; die zweite bestand vorwiegend aus Hexaphenylborazin, Schmp. 405°C (Lit.³⁹⁾ 413–415°C); die dritte, 0.85 g (14%) ockerfarbnes **5c**, war bei 160°C/0.5 Torr flüchtig und lieferte reines **5c** vom Schmp. 123–124°C; die vierte Fraktion enthielt **5c** neben einer nicht identifizierten Verbindung.



1,5-Diäthyl-2,2,3,4,4,6-hexamethyl-1,3,5-triaza-2,4-disila-6-boracyclohexan (5d): 2.7 g (24 mmol) $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$, in 150 ml Äther gelöst, wurden bei -68°C mit 48 mmol Li-n- C_4H_9 in Hexan metalliert und anschließend mit 5.1 g (23.6 mmol) $[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NCH}_3$ in 100 ml Benzol umgesetzt. Der bei -10°C langsam ausfallende Niederschlag wurde nicht abgetrennt. Die fraktionierte Destillation ergab eine Fraktion vom Sdp. 40–43°C/10⁻² Torr, die gemäß ¹H-NMR-Spektrum aus **5d** und $(\text{CH}_3\text{BNC}_2\text{H}_5)_3$ im Molverhältnis 4:1 bestand. Redestillationen erbrachten nur geringfügige Anreicherung von **5d**. **5d** wurde auch in dem Gemisch durch sein intensives Molekül-Ion bei $m/e = 257$ (bezogen auf ¹¹B und ²⁸Si) nachgewiesen.

³⁹⁾ S. J. Groszos und S. F. Stafiej, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1357 (1958).

Bis{N-[bis(dimethylamino)boryl]methylamino}dimethylsilan (6): Zu einer Lösung von 24.5 g (207 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCH}_3)_2$ in 120 ml Toluol tropfte man unter kräftigem Rühren bei -40°C in 30 min 264 ml einer 1.57 M Li-n- C_4H_9 -Lösung (414 mmol Li-n- C_4H_9) in Hexan zu. Die gebildete Suspension wurde in einen kühlbaren Tropftrichter übergeführt und die 0°C kalte Suspension unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 55.6 g (414 mmol) $\text{ClB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ in 150 ml Toluol bei -70°C getropft. Nach der Zugabe wurde unter laufendem Rühren langsam (> 3 h) auf $\approx 20^\circ\text{C}$ erwärmt und der gut absitzende Festkörper (20.2 g, hauptsächlich LiCl) abgetrennt. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Wasserstrahlpumpenvak. gingen aus dem flüssigen Rückstand beim Sdp. $84-86^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 28.2 g 6 (43.3 %) über, das zu farblosen Kristallen erstarrte. Umlösen aus Benzol brachte rautenförmige Plättchen vom Schmp. $44-46^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_6\text{Si}$ (314.2) Ber. C 45.88 H 11.55 B 6.88 N 26.75
Gef. C 45.27 H 11.73 B 6.6 N 26.23
Mol.-Masse 297 (osmometr. in Aceton)

1-Benzyl-2,6-bis(dimethylamino)-3,4,4,5-tetramethyl-1,3,5-triaza-4-sila-2,6-diboracyclohexan (7): Beim Zutropfen von 5.7 g (53 mmol) Benzylamin zu einer Lösung von 16.8 g (53.4 mmol) 6 in 1 Liter Benzol bei 40°C setzte rasch Dimethylaminentwicklung ein. Nach 56 stdg. Kochen unter Rückfluß – das freigesetzte $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ wurde im gelinden N_2 -Strom in 1 N HCl absorbiert – waren 82% $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ erfaßt. Aus der Lösung wurde dann das Benzol bei 10 Torr verjagt und aus dem zähflüssigen Rückstand 4.7 g Flüssigkeit bei $92-103^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr isoliert. Ihre Redestillation ergab bei $95-100^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 1.4 g farbloses, noch nicht ganz reines 7. Das Produkt erstarrt beim Stehenlassen. Umlösen aus Benzol lieferte 0.9 g reines, sehr hydrolyseempfindliches 7 vom Schmp. 32°C ⁴⁰⁾.

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{B}_2\text{N}_5\text{Si}$ (331.2) Ber. C 54.40 H 9.44 N 21.15 Gef. C 53.29 H 8.67 N 20.77
Mol.-Masse 331 (MS, bezogen auf ^{11}B und ^{28}Si)

1,2,2,3,4,5,6-Heptamethyl-1,3,5-triaza-2-sila-4,6-diboracyclohexan (12a): Ein Gemisch von 10.0 g (87.9 mmol) $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und 10.4 g (87.9 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCH}_3)_2$ wurde 15 h bei 140°C unter Rückfluß erhitzt. Danach war die Aminentwicklung beendet. Durch Destillation ließ sich aus den Reaktionsprodukten bei $96-100^\circ\text{C}/720$ Torr ein Verbindungsgemisch abtrennen, das auf Grund der ^{11}B -NMR-Daten ($\delta^{11}\text{B} = -31.6$ ppm; Lit.⁴¹⁾ -31.7 ppm) vorwiegend ($> 80\%$) aus $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$ bestand. Der Rückstand lieferte beim Sdp. $96^\circ\text{C}/11$ Torr 3.2 g (36%) 12a als farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}_3\text{Si}$ (197.0) Ber. C 42.68 H 10.75 B 10.97 N 21.33
Gef. C 42.47 H 10.18 B 9.6 N 20.78
Mol.-Masse 197 (MS, bezogen auf ^{11}B und ^{28}Si)

4,6-Dibutyl-1,2,2,3,5-pentamethyl-1,3,5-triaza-2-sila-4,6-diboracyclohexan (12b): Wie vorstehend brachte man ein Gemisch von 9.7 g (62 mmol) n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und 3.7 g (41 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NHCH}_3)_2$ zur Reaktion. Aus dem Reaktionsgemisch gingen bei $61-62^\circ\text{C}/12$ Torr 0.5 g n- $\text{C}_4\text{H}_9\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{NHCH}_3$ (NMR-spektroskopisch identifiziert⁴²⁾) und danach 1.8 g (21%) 12b bei $76-79^\circ\text{C}/0.01$ Torr über.

$\text{C}_{13}\text{H}_{33}\text{B}_2\text{N}_3\text{Si}$ (281.4) Ber. C 55.54 H 11.83 B 7.69 N 14.95
Gef. C 55.83 H 12.05 B 7.2 N 15.15
Mol.-Masse 281 (MS, bezogen auf ^{11}B und ^{28}Si),
258 (kryoskop. in Benzol)

⁴⁰⁾ Wegen der guten Löslichkeit von 7 in Benzol wurde bei 5°C mit einer Kühllritte gearbeitet.

⁴¹⁾ H. Vahrenkamp, Dissertation, Univ. München 1967.

⁴²⁾ $\delta^1\text{H}$: -0.9 ppm (BC_4H_9 , m, 9.0); -2.52 (NHCH_3 , s, 3.0); -2.69 [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (+ NH?)], s mit breiter Basis, 6.7].