

Beiträge zur Chemie des Bors, LXXIV¹⁾

Stabilisierung von Diborylaminen: (Borolanyl-amino)borane und (Diazaborolidinyl-amino)borane

Heinrich Nöth* und Wolfgang Storch

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

Eingegangen am 4. August 1975

Durch Einbau der Boratome eines Diborylamins in ein fünfgliedriges Ringsystem wird die thermische Zersetzung der Diborylamine in ein Boran- und ein Borazin-Derivat beträchtlich erschwert. (1-Borolanyl-amino)borane und (1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl-amino)borane repräsentieren diese Diborylamin-Typen, deren Struktur und Bindungsverhältnisse aufgrund spektroskopischer Daten diskutiert werden.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXXIV¹⁾

Stabilisation of Diborylamines: (Borolanyl-amino)boranes and (Diazaborolidinyl-amino)boranes

The thermal decomposition of diborylamines into a borane and a borazine derivative becomes considerably more difficult when the boron atoms of diborylamines are incorporated into a five-membered ring system. This type of diborylamines is represented by (1-borolanyl-amino)boranes as well as by (1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl-amino)boranes whose structure and bonding are discussed on the basis of spectroscopic data.

Bis(dialkylboryl)amine (B : N-Verhältnis 2 : 1) zersetzen sich bereits langsam bei Raumtemperatur unter Wanderung einer B-ständigen Alkylgruppe zum anderen B-Atom unter Eliminierung von Trialkylboran und Bildung eines B, B', B'-Trialkylborazin-Derivats²⁾. Steigt das N : B-Verhältnis im Diborylamin, so steigt auch die zur Zersetzung erforderliche Temperaturschwelle an. Dies belegen die [(Dimethylboryl)methylamino]borane (CH₃)₂B–NCH₃–BR–NR₂ (vgl. Lit.^{1,7)}) und die Bis(dimethylaminoboryl)amine [(CH₃)₂NBR]₂NR'^{3,4)}. Zunehmende Elektronendichte an den B-Atomen des Diborylamins erschwert somit die Wanderung einer Gruppe und damit die Boran-Eliminierung.

Eine weitere Stabilisierung sollte sich durch den Einbau eines Bor-Atoms oder beider B-Atome des Diborylamins in ein Ringsystem erzielen lassen. Köster und Iwasaki⁵⁾ gelang dies mit der Synthese eines 1,2,5-Azadiborolidins **1**, über dessen thermische Stabilität im Detail allerdings nichts bekannt ist. Wir wählten für unsere Untersuchungen die 3-Methyl-1-borolanyl-Gruppe **2** und die 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl-Gruppe **3**.

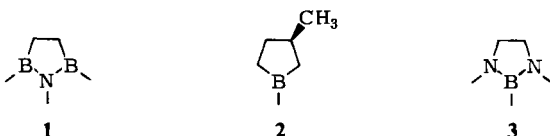
¹⁾ LXXIII. Mitteil.: H. Nöth und R. Goetze, Z. Naturforsch. **30b** (1975), im Druck.

²⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **16**, 337 (1969).

³⁾ H. Jenne und K. Niedenzu, Inorg. Chem. **3**, 68 (1964).

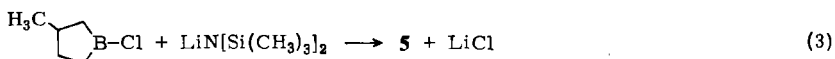
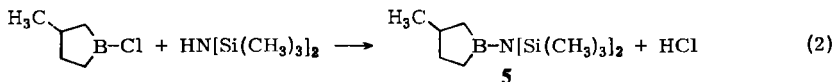
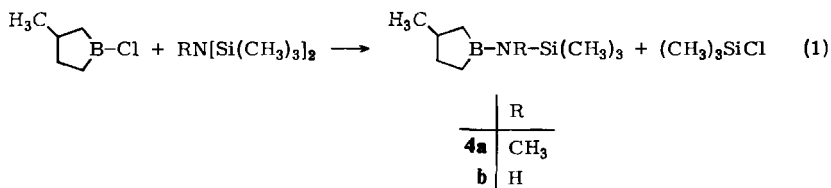
⁴⁾ H. Nöth und M. J. Sprague, J. Organomet. Chem. **22**, 11 (1970).

⁵⁾ R. Köster und K. Iwasaki, Adv. Chem. Ser. **42**, 148 (1964).



(3-Methyl-1-borolanyl-amino)borane

Zur Darstellung von Diborylaminen bewährte sich die SiN-Spaltung von Disilazanen oder (Silylamino)boranen durch Borhalogenide. Dies gilt auch für (1-Borolanyl-amino)borane. 1-Chlor-3-methylborolan reagiert mit Heptamethyl- bzw. Hexamethyldisilazan in 85 bzw. 55% Ausbeute zu den 3-Methyl-1-[(trimethylsilyl)amino]borolanen **4a** und **b**. Die geringere Ausbeute an **4b** wird durch die Konkurrenzreaktion (2) verursacht. Diese führt zum 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-3-methylborolan (**5**), das man zweckmäßiger (80% Ausbeute) nach (3) gewinnt.

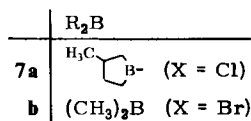
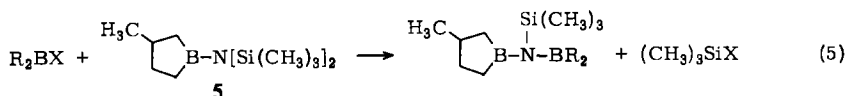
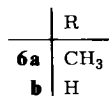
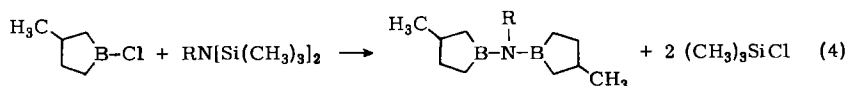


Die Kondensation eines Chlorborans mit Hexamethyldisilazan unter HCl-Abspaltung im Sinne von (2) – HCl greift dann weitere SiN-Bindungen an und geht in NH₄Cl über – beschrieben erstmals *Wells* und *Collins*⁶⁾. Sie ließ sich in unserem Falle nie ganz unterdrücken. Allerdings gewinnt Reaktion (1) im Vergleich zu (2) mit fallender Temperatur an Gewicht.

Über die Zwischenstufe **4** hinaus spaltet 1-Chlor-3-methylborolan auch die zweite SiN-Bindung von Heptamethyl- bzw. Hexamethyldisilazan, und zwar bereits bei –20°C. Es resultierten die beiden Bis(3-methyl-1-borolanyl)amine **6a** und **b**. Hingegen reagiert nur eine der beiden SiN-Bindungen von **5** nach (5) zu den *N*-(Trimethylsilyl)diborylaminen **7a** und **b**.

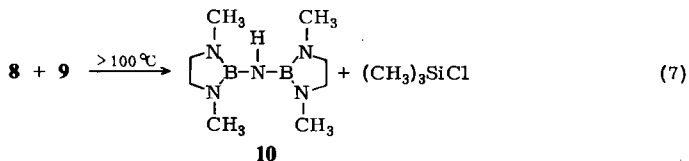
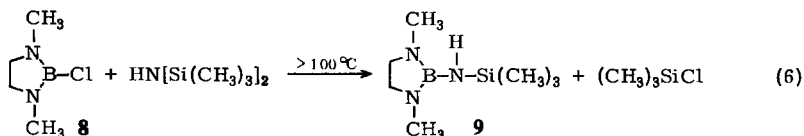
Der Angriff eines Borhalogenids auf das sperrige **5** ist im Vergleich zu Hexamethyldisilazan beträchtlich erschwert. So benötigt man für die Umsetzung mit Dimethylborbromid mindestens 80°C und mit 1-Chlor-3-methylborolan 110°C. Gleichzeitig belegt dies eine relativ hohe thermische Stabilität der neuen Diborylamine.

⁶⁾ R. L. Wells und A. L. Collins, *Inorg. Chem.* **5**, 1327 (1966); **7**, 419 (1968).



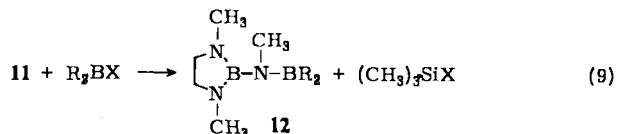
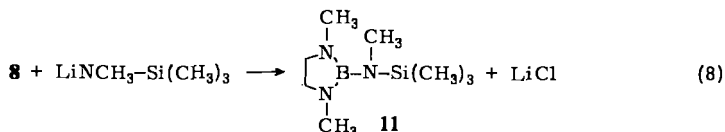
(1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-ylamino)borane



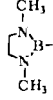
2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (**8**), eine im Vergleich zu 1-Chlor-3-methylborolan schwache Lewis-Säure, reagiert mit Hexamethyldisilazan erst oberhalb von 100°C. Selbst bei einem **8**-Überschuß fällt das (Trimethylsilylamino)boran **9** nur zu 20–30% an. Hauptprodukt ist das Bis(1,3,2-diazaborolidin-2-yl)amin **10**, das bei der Umsetzung von 2 mol **8** mit 1 mol Hexamethyldisilazan bei 105°C quantitativ entsteht. Demzufolge findet die Umsetzung nach (7) etwas rascher statt als die zu **9** führende Reaktion (6).



Heptamethyldisilazan erleidet selbst bei 150°C keine SiN-Spaltung durch **8**, ein weiterer Hinweis auf den Additions-Eliminierungsmechanismus dieses Reaktionstyps⁷⁾. Über die Reaktion (8) erhält man 1,3-Dimethyl-2-[methyl(trimethylsilylamino)-1,3,2-diazaborolidin (**11**), dessen SiN-Bindung von Dimethylborbromid, 1-Chlor-3-methylborolan, 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan und **9** glatt gespalten wird. Entsprechend der in dieser Reihe abnehmenden Lewis-Acidität des Borans steigt die zur Spaltung erforderliche Temperatur von –10°C über 50°C auf 110–120°C an.

⁷⁾ O. J. Scherer, Organomet. Chem. Rev. A3, 281 (1968).



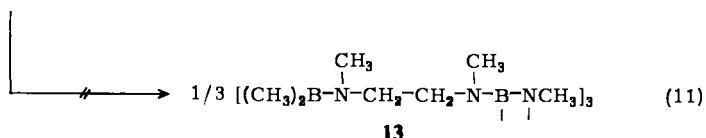
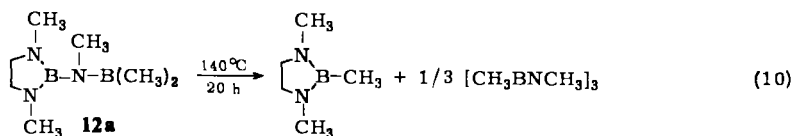
	12a	12b	12c	12d
R_2B	$(\text{CH}_3)_2\text{B}$	H_3C  B-	 B-	 B-
X	Br	Cl	Cl	Cl

Eigenschaften und thermische Stabilität

Alle neuen Silylaminoborane und Diborylamine zeichnen sich durch vergleichsweise geringe Hydrolyseempfindlichkeit aus. Sie können ohne Zersetzung destilliert werden.

Bis(dialkylboryl)amine $(\text{R}_2\text{B})_2\text{NR}'$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$) gehen bereits bei Raumtemperatur langsam in BR_3 und $(\text{RBNR}')_3$ über. Bei $110\text{--}140^\circ\text{C}$ benötigt dieser Prozeß nur sehr kurze Zeit. Im Gegensatz dazu blieb **6b** 8 h bei 150°C unverändert. Erst oberhalb von 200°C scheint eine langsame Zersetzung zu beginnen. **7a** siedet i. Vak. unzerlegt bei 150°C , **7b** bei 120°C . Bis zu dieser Temperatur sind sie somit stabil.

12a, das instabilste Glied in der Reihe der Diborylamine vom Typ **12**, widerstand 10stdg. Erhitzen bei 140°C . Bei noch längerem Erhitzen wird NMR-spektroskopisch eine Zersetzung nach (10) gerade nachweisbar. Der zum Borazinderivat **13** führende Weg (11) unter Wanderung einer $\text{CH}_3\text{-N}$ -Gruppe und Ringöffnung wird nicht eingeschlagen⁸⁾. Der Erhalt des 1,3,2-Diazaborolidin-Systems determiniert demnach den Reaktionsverlauf.



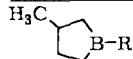
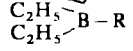
⁸⁾ Der Zerfall der in Substanz bisher noch nicht gefaßten Verbindung $\text{R}_2\text{B-NCH}_3\text{-B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ²¹ liefert unter $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Wanderung $\text{R}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{NBNCH}_3]_3$. Die höhere thermische Stabilität von **12a** ist auf die geringere Wanderungstendenz einer Methylgruppe an ein elektronenreiches B-Atom zurückzuführen.

12d, die elektronenreichste von den hier beschriebenen Verbindungen⁹⁾, kann ohne Zersetzung mehrere Stunden bis 190°C erhitzt werden. Sie ist zugleich die thermisch stabilste Verbindung.

Kernresonanzuntersuchungen: ¹¹B- und ¹⁴N-NMR-Daten

Substitution einer N-ständigen Methylgruppe in (CH₃)₂BN(CH₃)₂ gegen den (CH₃)₃Si-Rest führt zu einem Abschirmungsverlust am B-Atom. Dieser wird noch beträchtlich erhöht, wenn man statt dessen eine (CH₃)₂B-Gruppe einführt^{10, 11)}. Analoges gilt für die Borolanyl-Verbindungen, deren ¹¹B-NMR-Signale im Vergleich zu entsprechenden Dialkylboranen um weitere 4–7 ppm tieffeldverschoben (vgl. Tab. 1) sind.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen δ¹¹B (in ppm, bezogen auf BF₃ · O(C₂H₅)₂) einiger 3-Methylborolane und Diäthylborane (Δ¹¹B: Verschiebungsdifferenz)

	R	C ₂ H ₅	Cl	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃)Si(CH ₃) ₃	N(CH ₃)B(C ₂ H ₅) ₂
		-93.2	-82.8	-51.4	-58.7	-63.8
		-86.5	-78.0	-45.7	-52.5	-59.7
Δ ¹¹ B		-6.7	-4.8	-5.7	-6.2	-4.1

Die im Vergleich zu Dialkylboranen schlechte Abschirmung des Borkerns in den Borolanylderivaten (vgl. Tab. 2) geht auf den kleineren CBC-Bindungswinkel und auf eine schlechtere Überlappung des Bor-p_z-Orbitals mit σ-Orbitalen der CH-Bindungen geeigneter Symmetrie zurück¹²⁾. Die Folge davon ist, daß die π-Ladungsdichte q_c^π des Bors geringer als in den Dialkylboranen ist. Dementsprechend liegt δ¹¹B der Borolanyl-Verbindungen bei tieferem Feld, denn q_c^π korreliert mit δ¹¹B linear¹³⁾. Andererseits ist aus geometrischen Gründen die Borolanylgruppe sterisch weniger anspruchsvoll als die Dimethylborylgruppe. Daher sollte die planare Einstellung borständiger Substituenten begünstigt werden und π-Wechselwirkungen mit diesen stärker sein als bei entsprechenden Dimethylboranen. Ein Maß hierfür bietet die ¹⁴N-Kernresonanz. Das ¹⁴N-NMR-Signal wird bei Aminoboranen umso stärker tieffeldverschoben, je mehr Elektronendichte, insbesondere π-Elektronendichte, dem N-Atom entzogen wird¹⁴⁾. Diese Regel erfährt eine weitere Stütze durch die δ¹⁴N-Werte der Diborylamine: δ¹⁴N von (CH₃)₂B-NH-B(CH₃)₂¹⁵⁾ liegt mit +254 ppm bei höherem Feld als δ¹⁴N von **6b** (+243 ppm); analoges gilt für (CH₃)₂B-NCH₃-B(CH₃)₂¹⁷⁾ (δ¹⁴N +249 ppm) und **6a** (+240 ppm). Außerdem fällt die ¹⁴N-chemische Verschiebung von [(CH₃)₂B]₂NSi(CH₃)₃¹⁷⁾ (δ¹⁴N +268 ppm) über **7b** (+263 ppm) auf +260 ppm in **7a** ab¹⁶⁾.

⁹⁾ Bei **12d** handelt es sich nach unserer Definition um ein „Pseudodiborylamin“, d. h. ein Diborylamin mit N : B > 1 : 2.

¹⁰⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

¹¹⁾ H. Nöth, W. Tinhofer und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 518 (1974).

¹²⁾ Nach CNDO/2-Rechnungen von J. Kroner, Univ. München.

¹³⁾ J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch. **28B**, 416 (1973).

¹⁴⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **106**, 1145 (1973).

¹⁵⁾ Messungen von H. Fußstetter.

¹⁶⁾ Mangels zusätzlicher Daten ist der Einfluß von Verdrillungseffekten um die BN-Bindungen nicht zuverlässig abzuschätzen. Sie bewirkt im allgemeinen als Folge schlechter π-Überlappung eine Hochfeldverschiebung des ¹⁴N-NMR-Signals.

¹⁷⁾ Vgl. W. Storch, Dissertation, Univ. München 1974.

Tab. 2. ^1H -, ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Daten von (Silylamino)borolanen und (Borylamino)borolanen (in CH_2Cl_2 -Lösung)

	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{N}-\text{CH}_3$	$\delta^1\text{H}$ [ppm] $\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_{\text{R,mg}}$	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]
	—	—	-1.70 m ^{a)}	-0.90 m	-82.8	—
	—	-2.70	-1.75 m	-0.90 m	-51.4	—
(4a) 	-0.16	-2.70	-1.80 m	-0.95 m	-58.1	+280
(4b) 	-0.21	-3.58	-1.70 m	-0.96 m	-57.8	+276
(5) 	-0.23	—	-1.90 m	-0.90 m	-61.9	+268
(6a) 	—	-2.91	-1.80 m	-1.05 m	-64.8	+236
(6b) 	—	—	-1.30 m	-0.90 m	-63.5	+243
(7a) 	-0.28	—	-1.30 m	-0.90 m	-65.5	+260
(12b) 	—	-2.75 -2.52 ^{c)} -3.15 ^{d)}	-1.77 m	-0.97 m	-54.4 (a) -29.0 (b)	—
(7b) 	-0.23	—	-1.30 m	-0.90 m	-63.2 (a) -59.8 (b)	+263
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	-0.57 ^{b)}	-2.87	—	—	-58.5	+249
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	-0.52 ^{b)}	—	—	—	-56.1	+254
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	-0.18 -0.58 ^{b)}	—	—	—	-60.5	+268

^{a)} m = Multiplett. — ^{b)} CH_3B -Protonen. — ^{c)} $\text{N}-\text{CH}_3$ -Protonen (Ring). — ^{d)} $\text{N}-\text{CH}_2$ -Protonen (Ring).

Tab. 3. ^1H -, ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Daten von Silylamino-1,3,2-diazaborolidinen und Borylamino-1,3,2-diazaborolidinen (in CH_2Cl_2 -Lösung)

	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	SiNCH_3-B	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	NCH_2	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]
(8)	—	—	-2.51	-3.06	-27.6	+314
(9)	-0.16	(-1.10) ^{a)}	-2.58	-3.06	-26.0	+308
(11)	-0.07	-2.53	-2.51	-3.03	-28.7	+312
(10)	—	(-1.74) ^{a)}	-2.53	-3.03	-26.3	+315
(12d)	—	-2.59	-2.55	-3.03	-27.4	+318
(12a)	-0.16 ^{b)} -0.33 ^{b)}	-2.65	-2.43	-3.10	-27.7 (a) -44.7 (b)	—
(12c)	—	-2.76	-2.60	-3.11 -3.19	-28.0 (a) -48.7 (b)	—

a) $\delta^1\text{H}$ von NH.b) $\delta^1\text{H}$ von BCH_3 .

Sieht man die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte mit den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten gemeinsam, dann erkennt man, daß die Einführung einer $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe als Substituent am N-Atom an Stelle einer CH_3 -Gruppe nicht nur mit einem Abschirmungsverlust für den Bor-Kern, sondern auch für den N-Kern verbunden ist¹¹⁾.

Vergleich von **4a** mit **5** verdeutlicht dies ebenso wie der von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta^{11}\text{B} - 51.2$ ppm, $\delta^{14}\text{N} + 287$ ppm) mit $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ($\delta^{11}\text{B} - 57.7$ ppm, $\delta^{14}\text{N} + 281$ ppm)¹⁷⁾. Die Hochfeldverschiebung des ^{14}N -Signals in der Reihe $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$, $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$, **7a**, **7b** legt daher nahe, daß die BC_2 -Ebenen auf Grund nichtbindender Wechselwirkungen der Substituenten aus der B_2NSi -Ebene herausgedreht werden¹⁸⁾.

Relativ monoton nehmen sich die ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Daten der 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-Derivate (siehe Tab. 3) im Vergleich zu denen der 3-Methylborolane aus. Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte variieren nur um 2.7 ppm, die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte der recht breiten Signale um 10 ppm. Ein Auftrennen des beobachteten ^{14}N -NMR-Signals in die auf Grund der Nichtäquivalenz der N-Atome zu erwartenden zwei bzw. drei NMR-Signale gelang mit Ausnahme von **12a** nicht. Man kann aber auf Grund der Lage von ^{14}N -NMR-Signalen entsprechender Diazaborolidin-Derivate davon ausgehen, daß das beobachtete Signal von den Ring-N-Atomen herrührt¹⁹⁾. Eine Interpretation der Daten erscheint aber wegen der Signalüberlagerung und der Signalbreite (nach den damit verbundenen Fehlern von ± 5 ppm für die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte) nicht gerechtfertigt.

Der fast konstante Wert für $\delta^{11}\text{B}$ bietet ein Indiz dafür, daß die π -Elektronendichte am Ring-B-Atom des nahezu planaren Ringsystems²⁰⁾ vor allem von der π -Wechselwirkung mit den „freien“ Elektronenpaaren der Ring-N-Atome herrührt. Dieser Schluß ist noch aus einem anderen Grunde sinnvoll. Kalottenmodelle zeigen, daß die Ring-Methylgruppen die planare Einstellung von N_2BNSi oder N_2BNBN_2 -Gerüsten verhindern. Als experimenteller Beleg hierzu bietet sich die Verbindung **12a** an. Von den beiden gut getrennten ^{14}N -NMR-Signalen (+284, +311 ppm) rührt das bei tieferem Feld liegende vom N-Atom der $\text{B}-\text{NCH}_3-\text{B}$ -Gruppe her. Im Vergleich mit $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ($\delta^{11}\text{B} - 44.6$ ppm, $\delta^{14}\text{N} + 296$ ppm²¹⁾) liegt es um 12 ppm tieffeldverschoben, erreicht aber noch bei weitem nicht das der Tetraalkyldiborylamine ($\delta^{14}\text{N} 240-250$ ppm). Damit kann die $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3$ -Gruppe als eine durch das Diazaborolidinsystem nur schwach gestörte Aminoborangruppierung betrachtet werden. Nachdrücklich belegt dies auch der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert der $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe in **12a**, der mit dem von $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ identisch ist (vgl. auch die ^1H -NMR-Daten, usw.). Dies trifft auch für **12b** und **12c** zu. Das ^{11}B -NMR-Signal des Dithiaborolan-Rings entspricht der für eine S_2BN -Gruppierung charakteristischen chemischen Verschiebung¹⁴⁾.

Somit liegt in den hier beschriebenen Diazaborolidin-Derivaten keine zusätzliche π -Wechselwirkung vor; vielmehr ist das Ringsystem für sich weitgehend isoliert, zusätzliche π -Systeme (BN, evtl. NSi) sind dazu überwiegend orthogonal. Für **12a** ergibt sich hieraus

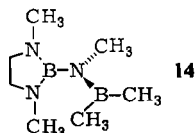
¹⁸⁾ Diese Folgerungen wollen wir, falls möglich, durch He(I)-Photoelektronenspektren zusätzlich sichern.

¹⁹⁾ Unveröffentl. Untersuchungen gemeinsam mit H. Fußstetter.

²⁰⁾ H. M. Seip, R. Seip und K. Niedenzu, J. Mol. Struct. 17, 361 (1973).

²¹⁾ W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 105, 2883 (1972).

die Struktur **14**. Induktive Effekte sollten aber auf das Diazaborolidin-System durchschlagen. $^1\text{H-NMR}$ -Daten können dazu als Beleg dienen.



Für die Förderung der Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*. Dank gilt auch Fräulein *G. Bienlein*, Herrn Dr. *B. Wrackmeyer*, Dipl.-Chem. *H. Fußstetter* und *R. Goetze* für NMR-Messungen sowie Frau *L. Mooser* und Herrn *K. Schönauer* für analytische Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die weiter unten beschriebenen Versuche wurden wegen der Hydrolyseempfindlichkeit und/oder Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen unter trockenem N_2 -Schutzgas und unter Verwendung wasserfreier Lösungsmittel ausgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren dienten ein A 60-Gerät und ein HA-100-Kernresonanzspektrometer der Fa. Varian. Die Meßfrequenz für $\delta^{11}\text{B}$ betrug 32.1 MHz, für $\delta^{14}\text{N}$ 7.226 MHz. Gemessen wurde gegen die externen Standards $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bzw. gesättigte wäbr. NaNO_3 -Lösung. Die Auswertung erfolgte nach der Seitenbandtechnik. Die Massenspektren wurden mit einem Varian CH7-Gerät registriert. Elementaranalysen führte das mikrochemische Labor des Instituts aus. Aus technischen Gründen konnten die oxidations- und hydrolyseanfälligen Proben nicht unter Schutzgas eingewogen und mit katalytisch wirkenden Zuschlägen verbrannt werden. Die Abweichungen vor allem der C-Werte der NMR-spektroskop. reinen Proben führen wir darauf zurück.

Nach Literaturvorschriften erhielten wir $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}^{22}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3^{22}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}^{23}$, $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}^{24}$, 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin 25 ; 1-Chlor-3-methylborolan aus dem 1-Äthyl-Derivat durch Umsetzung mit BCl_3^{26} .

3-Methyl-1-[methyl(trimethylsilyl)amino]borolan (4a): 10.0 ml 1-Chlor-3-methylborolan (10.4 g, 89.5 mmol) wurden unter kräftigem Rühren (Magnetrührer) bei Raumtemp. in 20 ml Heptamethyldisilazan (15.9 g, 90.5 mmol) eingetropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion konnten 9.0 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (93%, $^1\text{H-NMR}$ -identifiziert) beim Sdp. 58–60°C/730 Torr abdestilliert werden. Restliches Trimethylchlorsilan wurde i. Vak. abgepumpt. Aus dem Rückstand gingen 2.5 g **4a** (85%) beim Sdp. 34–36°C/10 $^{-2}$ Torr über eine 10-cm-Vigreux-Silbermantelkolonne über. Im Vorlauf befanden sich geringe Mengen Heptamethyldisilazan. **4a**, eine wasserklare, sehr hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeit, mischt sich mit Pentan, Benzol, Äther, Tetrahydrofuran und CH_2Cl_2 .

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{BNSi}$ (183.2) Ber. C 59.01 H 12.11 B 5.90 N 7.65
 Gef. C 57.48 H 11.69 B 6.04 N 7.37
 Mol.-Masse 167 (Kryoskop. in Benzol)

²²⁾ R. C. Osthoff und S. W. Kantor, *Inorg. Synth.* **5**, 55 (1957).

²³⁾ E. H. Amonoo-Neizer, R. A. Shaw, D. O. Skovlin und B. C. Smith, *Inorg. Synth.* **8**, 19 (1966).

²⁴⁾ P. I. Paetzold und H. J. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345**, 79 (1966).

²⁵⁾ M. P. Brown, H. B. Silber, D. W. Hunt und A. E. Dann, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4648; Tai-Tzer Wang, P. J. Busse und K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **9**, 2150 (1970).

²⁶⁾ T. A. Shchegoleva, E. M. Sashkova, V. G. Kiselev und B. M. Mikhailov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **50**, 42 (1964).

3-Methyl-1-[(trimethylsilyl)amino]borolan (4b): Wie vorstehend wurden 3.3 ml $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (2.5 g, 16 mmol) mit 1.9 ml 1-Chlor-3-methylborolan (1.8 g, 16 mmol) bei -30°C umgesetzt und bei 25°C das entstandene $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ i. Vak. verjagt. Die fraktionierte Destillation ergab 1.47 g **4b** (55%) vom Sdp. $47^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BNSi}$ (169.2) Ber. C 56.81 H 11.92 B 6.39 N 8.28
Gef. C 57.62 H 11.65 B 6.32 N 7.98

1-[Bis(trimethylsilyl)amino]-3-methylborolan (5): 16.1 g Hexamethyldisilazan (20.8 ml, 100 mmol) wurden unter Rühren bei Raumtemp. mit 60.6 ml einer 1.65 M LiC_4H_9 -Lösung in Hexan (100 mmol) metalliert. Zur Vervollständigung der Umsetzung diente mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß. Zur auf 0°C abgekühlten Lösung wurden dann 16.6 g 1-Chlor-3-methylborolan (94 mmol) zugefügt. Das sich unter kräftigem Rühren bildende Unlösliche wurde nach 5 h abgefrittet (G 3), das Hexan i. Vak. verjagt und aus dem Rückstand **5** (18.1 g, 80%) beim Sdp. $106-109^\circ\text{C}/0.1$ Torr als farblose, mit Kohlenwasserstoffen und Chlorkohlenwasserstoffen mischbare, hydrolyseempfindliche, ölige Flüssigkeit isoliert.

$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{BNSi}_2$ (241.3) Ber. C 54.75 H 11.69 B 4.48 N 5.80
Gef. C 52.79 H 10.53 B 4.19 N 5.96
Mol.-Masse 241 (MS, bezogen auf ^{11}B)

Bis(3-methyl-1-borolanyl)methylamin (6a): Zu 5.5 g **4a** (6.5 ml; 30 mmol) in 30 ml CH_2Cl_2 wurden bei Raumtemp. unter Rühren 4.8 g 1-Brom-3-methylborolan (4.0 ml, 30 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 tropfenweise gefügt. Nach 12 h wurde destillativ aufgearbeitet und **6a** (4.9 g, 85%) mit dem Sdp. $61-63^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr als ölige Flüssigkeit isoliert.

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{N}$ (190.9) Ber. C 69.22 H 12.20 N 7.37 Gef. C 67.32 H 11.92 N 7.05

Bis(3-methyl-1-borolanyl)amin (6b): Eine Lösung von 2.1 g Hexamethyldisilazan (13 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 wurde mit Methanol/Trockeneis unter Rühren abgekühlt und das gerade noch rührbare Gemisch tropfenweise mit einer Lösung von 2.8 ml 1-Chlor-3-methylborolan (27 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach Auftauen auf 0°C lag laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse nur $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ als Si-haltige Spezies in der Lösung vor. Bei Raumtemp. verjagte man i. Vak. alles Leichtflüchtige. Aus dem Rückstand destillierten 1.8 g **6b** (79%) bei $43-45^\circ\text{C}/0.1$ Torr (Ölbad $90-100^\circ\text{C}$) als sehr viskose Flüssigkeit über, die langsam kristallin erstarrte, Schmp. 34°C .

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}$ (176.9) Ber. C 67.90 H 11.97 B 12.22 N 7.92
Gef. C 65.48 H 11.32 B 12.05 N 7.72
Mol.-Masse 177 (MS, bezogen auf ^{11}B)

Bis(3-methyl-1-borolanyl)(trimethylsilyl)amin (7a): Zu 3.4 g **5** (14 mmol) fügte man unter Rühren 1.5 ml 1-Chlor-3-methylborolan (14 mmol). Dabei entstand schwach exotherm ein leicht trübes Reaktionsgemisch (Bildung von NH_4Cl ?). Aber erst nach 4 d Erhitzen bei 110°C war die $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Bildung gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum quantitativ. Das Chlorsilan wurde portionsweise über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert (1.3 g, 78%). I. Hochvak. verflüchtigte sich aus dem Rückstand noch etwas $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Schließlich gingen bei $115-120^\circ\text{C}/0.1$ Torr 2.5 g (70%) **7a** als hochviskose, glasartig erstarrende Flüssigkeit über.

$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{NSi}$ (249.1) Ber. C 62.69 H 11.73 B 8.68 N 5.62
Gef. C 59.87 H 11.29 B 8.34 N 5.43
Mol.-Masse 249 (MS, bezogen auf ^{11}B)

(Dimethylboryl)(3-methyl-1-borolanyl)(trimethylsilyl)amin (7b): Die SiN-Spaltung von 3.4 g **5** (14 mmol) durch 1.75 g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (14.5 mmol) wurde wie bei **7a** durchgeführt. Dann wurde zunächst 4 h bei 25°C und weitere 5 h bei 80°C die Spaltung vervollständigt. Aus dem Reaktionsgemisch ließen sich 1.9 g **7b** (63%) beim Sdp. $78-84^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr als oxidations- und hydrolyse-

empfindliche Flüssigkeit isolieren. Die Verbindung ist selbstentzündlich. Der leicht gelb gefärbte Destillationsrückstand (≈ 1 ml) enthielt gemäß ^1H - und ^{11}B -NMR-Analyse vorwiegend **5**.

$\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{NSi}$ (209.0) Ber. C 57.46 H 12.06 B 10.34 N 6.70
Gef. C 55.36 H 11.76 B 9.87 N 6.43

1,3-Dimethyl-2-[(trimethylsilyl)amino]-1,3,2-diazaborolidin (9) und Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)amin (10)

a) 11.6 g Hexamethyldisilazan (72.1 mmol) und 9.0 g **8** (68.1 mmol) wurden unter Rühren auf 110°C erhitzt. Zunächst entstand ein flockiger Niederschlag, der bei 105°C wieder in Lösung ging. Die Siedetemperatur sank mit fortschreitender Umsetzung auf $\approx 60^\circ\text{C}$ ab. Entstandenes $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wurde nach 2 h langsam aus dem Gemisch abdestilliert, der Rest i. Vak. abgezogen. Anschließend gingen bei $45^\circ\text{C}/25$ Torr 7.5 ml Hexamethyldisilazan ($\approx 50\%$ der eingesetzten Menge) über. Durch fraktionierte Destillation über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen ließen sich 2.45 g **9** (19.5%), Sdp. $31^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr, von 4.4 g **10** (62%), Sdp. $59-60^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr, abtrennen. **10** erstarrte zu farblosen Kristallen vom Schmp. 36°C .

9: $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{BN}_3\text{Si}$ (185.2) Ber. C 45.41 H 10.89 B 5.84 N 22.69
Gef. C 45.70 H 11.21 B 5.71 N 23.19
Mol.-Masse 189 (kryoskop. in Benzol)

10: $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}_5$ (208.9) Ber. C 46.00 H 10.13 B 10.35 N 33.52
Gef. C 43.80 H 9.88 B 9.74 N 33.02
Mol.-Masse 203 (kryoskop. in Benzol)

b) **10** erhielten wir besser durch Erhitzen von 7.3 g $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ (45.0 mmol) mit 12.0 g **8** (91 mmol) auf 110°C . Unter „Aufsieden“ ging bei 110°C das zunächst gebildete feste Produkt in Lösung. Dabei sank der Sdp. auf $\approx 60^\circ\text{C}$ ab. Nach 1 h wurden 9.3 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (94%) abdestilliert. Der Rückstand erbrachte 9.1 g **10** (97%), Sdp. $56^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr, als ölige Flüssigkeit, die blättchenförmig erstarrte, Schmp. 36°C . 3stdg. Erhitzen von **10** auf 190°C brachte keine NMR-spektroskopisch nachweisbare Veränderung.

1,3-Dimethyl-2-[methyl(trimethylsilyl)amino]-1,3,2-diazaborolidin (11): In Analogie zu **5** wurden 24.9 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHCH}_3$ (33.2 ml, 242 mmol) mit 242 mmol LiC_4H_9 in Hexan metalliert und zum Metallierungsprodukt unter Rühren 32.0 g **8** (242 mmol) bei 25°C getropft. Nach 90 min Erhitzen auf 40°C wurden aus dem Filtrat 34.6 g **11** (72%) vom Sdp. $35-37^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr abdestilliert.

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{BN}_3\text{Si}$ (199.2) Ber. C 48.24 H 11.13 B 5.43 N 21.10
Gef. C 48.72 H 11.88 B 5.39 N 20.93
Mol.-Masse 204 (kryoskop. in Benzol)

1,3-Dimethyl-2-[(dimethylboryl)methylamino]-1,3,2-diazaborolidin (12a): 7.6 g **11** (38 mmol) wurden in 10 ml Benzol bei -10°C Außenkühlung unter kräftigem Rühren mit 3.7 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (4.6 g, 38 mmol) versetzt. Nach dem Auftauen betrug der NMR-spektroskopisch festgestellte Umsatz 55%. Er war nach 1 h bei 50°C ca. 90%. Nach Abkondensieren alles Flüchtigen bei $25^\circ\text{C}/10$ Torr erbrachte die fraktionierte Destillation 5.3 g (83%) **12a** als wasserklare sehr hydrolyse- und oxidationsempfindliche Flüssigkeit vom Sdp. $29-31^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. Anschließend folgten 0.5 g **11** bei Sdp. $39-40^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-2}$ Torr.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{B}_2\text{N}_3$ (166.9) Ber. C 50.39 H 11.48 B 12.95 N 25.18
Gef. C 49.92 H 11.43 B 12.64 N 25.69
Mol.-Masse 167 (MS, bezogen auf ^{11}B)

1,3-Dimethyl-2-[(3-methyl-1-borolanyl)methylamino]-1,3,2-diazaborolidin (12b): 5.0 ml **11** (5.4 g, 27.3 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 wurden bei -70°C unter Rühren tropfenweise mit 3.6 ml 1-Brom-3-

methylborolan (4.4 g, 27.3 mmol), gelöst in 10 ml CH_2Cl_2 , versetzt. Nach Auftauen und 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde alles Flüchtige i. Hochvak. verjagt. Destillation des Rückstands ergab 2.4 g **12b** (42%) vom Sdp. $82-84^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr (Badtemp. $190-210^\circ\text{C}$!), Schmp. $\approx -15^\circ\text{C}$. **12b** ist eine farblose, viskose, an der Luft rauchende Flüssigkeit.

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{N}_3$ (207.1) Ber. C 58.04 H 11.20 B 10.45 N 20.31
Gef. C 57.89 H 10.94 B 10.2 N 19.33

1,3-Dimethyl-2-[(1,3,2-dithiaborolan-2-yl)methylamino]-1,3,2-diazaborolidin (12c): In Analogie zu **12a** wurden 2.7 g **11** (16.5 mmol) in 10 ml Benzol bei Raumtemp. mit 1.9 g 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan umgesetzt und die Reaktion bei 50°C vervollständigt. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 ergab 2.3 g **12c** (63%) vom Schmp. $73-75^\circ\text{C}$.

$\text{C}_7\text{H}_{17}\text{B}_2\text{N}_3\text{S}_2$ (229.0) Ber. C 36.72 H 7.68 B 9.44 N 18.35
Gef. C 35.31 H 7.31 B 9.36 N 17.85

Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)methylamin (12d): Ohne Lösungsmittel wurde eine Mischung von 5.4 g **11** (27.0 mmol) mit 3.6 g **9** (27 mmol) 2 h bei 120°C gehalten. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ließ sich fortlaufend entfernen. Destillation i. Vak. brachte 5.2 g **12d** (86%) vom Sdp. $43-44^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr, das zu Kristallen vom Schmp. 35°C erstarrte.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{B}_2\text{N}_5$ (222.9) Ber. C 48.49 H 10.40 B 9.70 N 31.41
Gef. C 48.08 H 10.23 B 9.27 N 31.34
Mol.-Masse 223 (MS, bezogen auf ^{11}B)

[206/75]