

Beiträge zur Chemie des Bors, LXXXVI¹⁾

Phenylsubstituierte Diborylamine

Klara Jonás, Heinrich Nöth* und Wolfgang Storch

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

Eingegangen am 5. November 1976

$[(C_6H_5)_2B]_2NH$ entsteht nicht nur durch SiN-Spaltung von Hexamethyldisilazan mit $(C_6H_5)_2BBr$, sondern auch in einem Umordnungsprozeß aus $(C_6H_5)_2B-NH-Si(CH_3)_3$ oder $(C_6H_5)_2B-NH-B(CH_3)_2$. Im Gegensatz dazu ist $(C_6H_5)_2B-NCH_3-Si(CH_3)_3$ stabil. $(C_6H_5)_2B-NCH_3-B(CH_3)_2$ zersetzt sich bei $\approx 50^\circ C$ unter Phenylgruppenwanderung in Dimethylphenylboran und das Borazin 5.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXXXVI¹⁾

Phenyl-substituted Diborylamines

$[(C_6H_5)_2B]_2NH$ results not only by SiN-cleavage of hexamethyldisilazane with $(C_6H_5)_2BBr$ but also by an exchange process from $(C_6H_5)_2B-NH-Si(CH_3)_3$ or $(C_6H_5)_2B-NH-B(CH_3)_2$. In contrast, $(C_6H_5)_2B-NCH_3-Si(CH_3)_3$ is quite stable. At $\approx 50^\circ C$ $(C_6H_5)_2B-NCH_3-B(CH_3)_2$ decomposes with phenyl group migration to yield dimethylphenylborane and the borazine 5.

Die Stabilität von Diborylaminen hängt in starkem Maße von elektronischen aber auch von sterischen Faktoren ab. Elektronenarme Systeme wie die Bis(dialkylboryl)amine²⁾ oder die Tris(dialkylborylamino)borane³⁾ zersetzen sich langsam bereits bei Raumtemperatur. Die elektronenreichen Bis[(dialkylamino)organylboryl]amine^{4, 5)} überstehen kurzfristiges Erhitzen über $100^\circ C$. Insbesondere erhöht der Einbau des Bors in ein Ringsystem die Zersetzungsschwelle beträchtlich^{6, 7)}. B-phenylierte Diborylamine, über die wir nachstehend berichten, sollten eine Mittelstellung zwischen elektronenreichen und -armen Systemen einnehmen, da sich die Phenylgruppe zur π -Rückbindung zum Boratom eignet.

Darstellung und Zersetzung

Diborylamine vom Typ 2 erhält man nach den Reaktionen (2) und (3); dabei wird gemäß (1) die Zwischenstufe der Diphenyl(trimethylsilylamino)borane 1 durchlaufen. Im Gegensatz zu $(CH_3)_3Si-NCH_3-B(C_6H_5)_2$ (**1b**) „symmetrisiert“ sich $(CH_3)_3Si-NH-B(C_6H_5)_2$

¹⁾ LXXXV. Mitteil.: H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. 110, 2607 (1977).

²⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 16, 357 (1969).

³⁾ H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. 107, 1028 (1974).

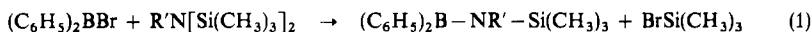
⁴⁾ H. Jenne und K. Niedenzu, Inorg. Chem. 3, 68 (1964).

⁵⁾ H. Nöth und J. M. Sprague, J. Organomet. Chem. 22, 11 (1970).

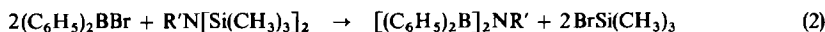
⁶⁾ R. Köster und K. Iwasaki, Adv. Chem. Ser. 42, 148 (1964).

⁷⁾ H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. 109, 884 (1976).

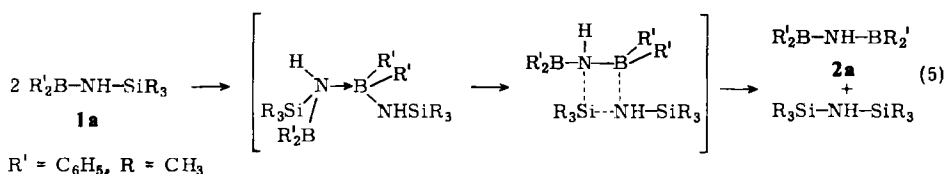
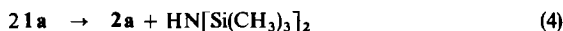
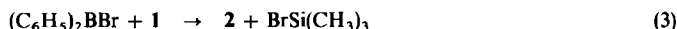
(1a) in CH_2Cl_2 bereits bei Raumtemperatur nach (4). Die Schwerlöslichkeit von **2a** und günstigere sterische Verhältnisse ermöglichen diese bei Silylaminoboranen erstmals beobachtete Zersetzung.



1



2



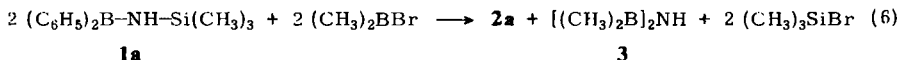
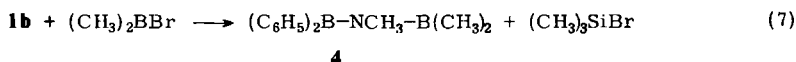
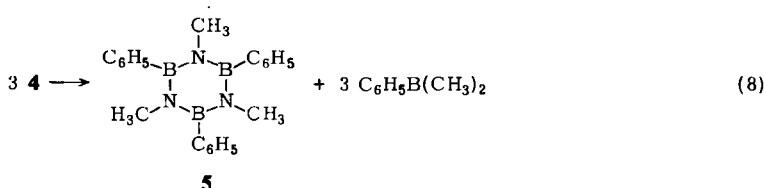
Diphenylborbromid spaltet die SiN-Bindungen von Hexamethyldisilazan rascher als von Heptamethyldisilazan. Nach ^{11}B -NMR-Untersuchungen erfolgt bei $\approx -20^\circ\text{C}$ in CH_2Cl_2 doppelte Silazan-Spaltung von $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$. Unter denselben Bedingungen reagiert aber nur eine SiN-Bindung von $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, die zweite langsam erst bei Raumtemperatur, quantitativ bei $40-50^\circ\text{C}$. Ursache hierfür ist die aus sterischen Gründen erschwerte Addition von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ an $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ bzw. **1b**, die der $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ -Eliminierung vorausgeht. Eine Adduktstufe benötigt auch die Symmetrisierung von **1a**, die nach (5) formulierbar ist und sich auf folgende Beobachtungen stützt:

1. die Symmetrisierungsgeschwindigkeit verlangsamt sich mit steigender Verdünnung stark,

2. die Verbindung ist in basischen Lösungsmitteln, z. B. Ether, stabiler als in Pentan oder CH_2Cl_2 , da das Lösungsmittel konkurrierend in das Donor-Akzeptor-Gleichgewicht eingreift.

Nach (3) sollten sich auch asymmetrisch substituierte Diborylamine gewinnen lassen. Setzt man etwa **1a** mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ in CH_2Cl_2 bei -60°C um, liegt zunächst eine klare Lösung vor, aus der oberhalb von -30°C schlagartig ein Produkt ausfällt, das sich als **2a**, nicht aber als das erwartete $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ erweist. Unter den flüchtigen Produkten ist $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NH}$ (**3**) nachweisbar. Somit erfolgt die Umsetzung gemäß Gl. (6), wobei $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ sehr wahrscheinlich das Zwischenprodukt ist. Hierauf weist die Reaktion (7) hin, die zum asymmetrisch substituierten Diborylamin **4** führt. **4** ist in Lösung längere Zeit stabil, nach 24 h bei 0°C in CH_2Cl_2 -Lösung kann man aber ^{11}B -NMR-spektroskopisch ebenfalls die symmetrischen Diborylamine **2b** und $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ nachweisen. Wird **4** rasch auf Temperaturen über 50°C erwärmt, dann zersetzt es sich laut ^{11}B -NMR-Spektrum bevorzugt nach (8), wobei das formulierte

Dimethylphenylboran u. a. in Trimethylboran übergeht. Hieraus geht hervor, daß bei tiefen Temperaturen die Übertragung von R_2B -Gruppen, d. h. die „Symmetrisierung“ begünstigt ist, diese Art der Zersetzung aber mit steigender Temperatur durch R -Gruppen-Übertragung, die zur Borazinbildung führt, rasch an Gewicht verliert. Dabei wandern, nicht unerwartet, Phenylgruppen bevorzugt vor Methylgruppen.

**1a****3****4****5**

Fügt man zu **2b** in CH_2Cl_2 in der Kälte $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{BBr}$, dann läßt sich bei 0°C i. Vak. kein leichtflüchtiges $\text{B(CH}_3\text{)}_3$, $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{BBr}$ oder $\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{B]}_2\text{NCH}_3$ abziehen. Demnach hat eine Umborierung zu **4** stattgefunden. Diese Aussage wird durch den ^{11}B -NMR-spektroskopischen Nachweis von $\text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{BBr}$ gestützt. Bei $\text{(CH}_3\text{)}_2\text{BBr}$ -Überschuß beobachtet man hingegen die bekannte, säurekatalysierte Zersetzung von Tetraorganyl-diborylaminen²⁾.

Kernresonanzspektren

Die neuen Diborylamine wurden durch ihre NMR-Spektren charakterisiert. Entsprechende Daten finden sich in der Tabelle.

Tab.: ^1H -, ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Daten von Diborylaminen und (Silylamino)boranen (in CH_2Cl_2). Signale bei tieferem Feld relativ zum Standardsignal werden mit positivem Vorzeichen, jene bei höherem Feld mit negativem Vorzeichen angegeben

	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	BC_6H_5	$\delta^1\text{H}$ [ppm] BCH_3 oder $\text{Si(CH}_3\text{)}_3$	NH oder NCH_3
$\text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{B-NH-Si(CH}_3\text{)}_3$ (1a)	+47.6 ^{a)}	-280 ^{a)}	+7.30 m (10)	+0.08 s (9)	+4.58 m (1)
$\text{[(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{B]}_2\text{NH}$ (2a)	+47.8	-240	+7.45 m (20)	-	+5.55 m (1)
$\text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{B-NCH}_3\text{-Si(CH}_3\text{)}_3$ (1b)	+53.8 ^{a, b)}	-290 ^{a, b)}	+7.30 m	+0.05 s	+2.95 s
$\text{[(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{B]}_2\text{NCH}_3$ (2b)	+55.7	-210	+7.30 m	-	+3.23 s
$\text{(C}_6\text{H}_5\text{)}_2\text{B-NCH}_3\text{-B(CH}_3\text{)}_2$ (4)	+56.4(1)		+7.50 s (10)	+0.45 s (6)	+3.05 s (3)
$\text{[(CH}_3\text{)}_2\text{B]}_2\text{NCH}_3$	+58.5	-249		+0.60 s	+2.91 s

Standards: $i\text{TMS}$, extern $\text{BF}_3 \cdot \text{O(C}_2\text{H}_5\text{)}_2$, extern gesätt. NaNO_3 in H_2O ;
s = Singulett, m = Multiplett (angegeben ist bei m das Signal höchster Intensität).

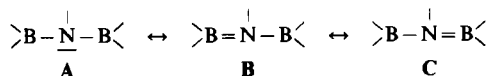
^{a)} H. Nöth, W. Tinhof und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 107, 518 (1974).

^{b)} Siehe Lit. ⁵⁾.

Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BNH}_2$ ist noch unbekannt; daher kann der Einfluß einer Substitution von H gegen Methyl nicht sicher abgeschätzt werden. In der Reihe $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ wandert das ^{11}B -NMR-Signal von +47.1 über +45.7 zu +51.7 ppm. In gleicher Weise verschiebt sich $\delta^{11}\text{B}$ von +41 in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BNHCH}_3$ tieffeld nach +47.6 ppm in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, d. h. in beiden Reihen beobachtet man eine Entschirmung durch Einführung der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe. Wir nehmen an, daß hier im wesentlichen ein sterischer Effekt neben einem elektronischen wirkt, wobei der erste naturgemäß in der Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**1b**) stärker ausgeprägt ist, da trotz der elektronenspendenden CH_3N -Gruppe das B-Atom schlechter als in $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**1a**) abgeschirmt ist. Im Gegensatz dazu herrscht am B-Atom von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta^{11}\text{B} = +51.3$ ppm) eine geringfügig höhere π -Elektronendichte als in $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, ein Hinweis auf den sterischen Effekt der Phenylgruppe in **1**.

Während jedoch die Substitution der Trimethylsilylgruppe in $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NR}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) gegen die Dimethylborylgruppe eine Tieffeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals von 5–7 ppm nach sich zieht, bringt die Einführung einer zweiten Diphenylborylgruppe nur einen Abschirmungsverlust von 0–2 ppm. Wir führen diesen Unterschied darauf zurück, daß die B-Atome in den Bis(diphenylboryl)aminen durch B-C- π -Rückbindung aus dem aromatischen System Elektronendichte erhalten, so daß sich die erhöhte sterische Beanspruchung in diesen Diborylaminen elektronisch nur mehr geringfügig auswirkt. Die ^{11}B -NMR-Daten von **4** gleichen zwar nahezu den symmetrischen Vertretern, jedoch schließen die ^1H -NMR-Spektren ein äquimolares Gemisch dieser beiden Verbindungen aus.

Die Verschiebung des CH_3N -Protonensignals in den Diborylaminen zu tieferem Feld steht mit der Positivierung des Stickstoffs im Sinne der kanonischen Formeln **A**, **B**, **C**



in guter Übereinstimmung. Jedoch bietet sich noch keine befriedigende Erklärung dafür an, daß die N-Atome in **2a** und **2b** beträchtlich schlechter als in den B-Alkylderivaten abgeschirmt sind.

Frau Dr. K. Jonas (Institut für allgemeine und anorganische Chemie, Technische Universität, Veszprem, Ungarn) dankt dem DAAD für ein Forschungsstipendium. Außerdem danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft für wertvolle Unterstützung unserer Arbeit.

Die Herren Dr. B. Wrackmeyer und Dr. G. Schmid-Sudhoff nahmen zahlreiche Kernresonanzspektren auf. Frau L. Moser und Herr K. Schönauer führten die mikroanalytischen Bestimmungen durch. Wir danken ihnen für die gewissenhafte Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Verbindungen wurden wasserfreie Lösungsmittel unter N₂-Schutzgas eingesetzt. Die Darstellung der Organylborhalogenide⁸⁾, der Silazane⁹⁾ sowie von (C₆H₅)₂B-NCH₃-Si(CH₃)₃ (**1b**)¹⁰⁾ erfolgte nach Literaturvorschriften. NMR-Spektren registrierten wir mit einem Varian-HA-100-NMR-Spektrometer. Die Elementaranalysen fertigte das mikroanalytische Labor des Instituts. Wegen Borcarbidbildung fielen trotz WO₃-Zusatzes die C-Werte meist ungenügend aus. Bor wurde nach H₂O₂-Oxidation als Borsäureester übergetrieben und alkalimetrisch als Mannitoborsäure bestimmt.

(*Diphenylboryl*) (*trimethylsilyl*)amin (**1a**): Einer Lösung von 29.2 ml [(CH₃)₃Si]₂NH (141 mmol) in 100 ml Pentan fügte man unter kräftigem Rühren in etwa 30 min 34.5 g (C₆H₅)₂BBr (141 mmol) in 40 ml Pentan zu. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde das leicht trübe Gemisch 5 h gerührt, danach i. Vak. alles Leichtflüchtige verjagt. Der ölige Rückstand lieferte bei der Destillation über eine 20-cm-Silbermantel-Vigreux-Kolonnen zunächst 1.5 g (C₆H₅)₂BBr, Sdp. 102–106°C/10⁻² Torr, gefolgt von 26.2 g **1a** (82.5%), Sdp. 112–115°C/10⁻² Torr. Das viskose, schwach gelblich gefärbte, mäßig hydrolyseempfindliche **1a** löst sich gut in arom. und chlorierten Kohlenwasserstoffen. **1a** zersetzt sich bei längerem Stehenlassen (s. w. u.).

C₁₅H₂₀BNSi (252.9) Ber. C 71.23 H 7.92 B 4.27 N 5.55
 Gef. C 68.25 H 7.65 B 3.97 N 4.93
 Mol.-Masse 247 (kryoskop. in Benzol)

Bis(*diphenylboryl*)amin (**2a**)

a) Zu einer Lösung von 9.90 g [(CH₃)₃Si]₂NH (12.8 ml, 61.3 mmol) in 50 ml Pentan tropfte man unter Rühren bei Raumtemp. 30.0 g (C₆H₅)₂BBr (123 mmol). Unter leichtem Erwärmen bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag. Nach 3 d Rühren wurde alles Flüchtige (Pentan, (CH₃)₃SiBr) i. Vak. abkondensiert. Den pulvrigen Rückstand kristallisierte man aus möglichst wenig CH₂Cl₂ (5–15 ml) um. Die erste Fraktion (2.5 g, 12%, Schmp. 116.5–120°C) war analytisch reines **2a**. Die zweite Fraktion (9.3 g, 44%, Schmp. 104–117°C) entsprach zwar analytisch und spektroskopisch der ersten Fraktion, ergab aber erst bei weiterem Umlösen aus CH₂Cl₂/Pentan reines **2a**.

C₂₄H₂₁B₂N (345.1) Ber. C 83.54 H 6.13 B 6.27 N 4.06
 Gef. C 79.08 H 6.02 B 5.95 N 3.82
 Mol.-Masse 365 (kryoskop. in Benzol)

b) Aus einer gesättigten CH₂Cl₂-Lösung, die 12.5 g **1a** (49.4 mmol) enthielt, fielen bei Raumtemp. in 4 Monaten 3.3 g (9.6 mmol, 40%) feinkristallines **2a** aus. Nach Waschen mit 3 ml eiskaltem CH₂Cl₂ und Trocknen i. Hochvak. schmolz die Probe bei 110–115°C. Die ¹H-NMR-Daten (δ = +7.4 ppm m) waren mit einer authent. **2a**-Probe identisch. Die fraktionierte Kondensation des Filtrats brachte 1.5 g [(CH₃)₃Si]₂NH (37.5%), das bei -78°C kondensierte und ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Der schwerflüchtige Rückstand (7.1 g, 57%) destillierte bei 103–105°C/5·10⁻³ Torr und erwies sich als unzersetztes **1a**.

c) 4.5 g **1a** (18 mmol) wurden in 25 ml CH₂Cl₂ 7 d unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen auf 0°C fielen in 12 h 0.6 g (19%) **2a** vom Schmp. 105–109°C aus. Im Filtrat ließ sich neben dem Ausgangsmaterial Hexamethyldisilazan (δ¹H = 0.05 ppm) nachweisen.

d) 4.5 g **1a** wurden in 25 ml Diethylether 7 d unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf 0°C und Einengen auf etwa das halbe Volumen trübte sich die Lösung. Vollständiges Entfernen

⁸⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 399 (1968).

⁹⁾ S. Haskman und C. A. Brown, Inorg. Synth. **5**, 56 (1957).

¹⁰⁾ H. Nöth und M. J. Sprague, J. Organomet. Chem. **22**, 11 (1970).

des Ethers lieferte trübes, weitgehend unzersetztes flüssiges Material. Erst nach 14-tägigem Kochen in Ether ergab die Aufarbeitung analog c) ≈ 0.7 g ($\approx 22\%$) verunreinigtes **2a**.

Bis(diphenylboryl)methylamin (2b): Bei 0°C fügte man zu 6.73 g **1b** (25.0 mmol) in 25 ml CH_2Cl_2 unter Rühren 6.12 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ in 20 ml CH_2Cl_2 . Nach 6 h war gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erst eine $\approx 30\%$ Umsetzung erreicht. 12 h Kochen unter Rückfluß vervollständigte die Reaktion. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemp. ließen sich 2.0 g (22%) große quaderförmige Kristalle von **2b** abtrennen, Abkühlen des Filtrats auf 0°C brachte 4.0 g **2b**, und aus der eingeengten Lösung fielen weitere 1.8 g **2b** an. Die Ausbeute des $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch reinen Produkts, Schmp. $135-139^\circ\text{C}$, betrug insgesamt 87%.

Die Hydrolyse von **2b** erfolgte langsam. In Gegenwart von Wasser ließ sich das $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal von Tetraphenyldiboroxid ($\delta^{11}\text{B} = +42.8$ ppm) erst nach 3 d erkennen.

$\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{N}$ (359.1) Ber. C 83.62 H 6.46 B 6.02 N 3.90
Gef. C 83.34 H 6.39 B 5.74 N 3.62
Mol.-Masse 348 (kryoskop. in Benzol)

Versuche zur Darstellung von (Dimethylboryl)(diphenylboryl)amin

a) Bei -60°C wurden 4.53 g frisch dest. **1a** (17.9 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 mit 1.55 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (16.1 mmol) tropfenweise versetzt. Die Lösung blieb zunächst klar, jedoch fiel nach ≈ 20 min rasch ein Niederschlag (2.4 g) von **2a** aus, der bei 0°C abgetrennt und mit -30°C kaltem CH_2Cl_2 gewaschen wurde; Schmp. $116-122^\circ\text{C}$, $\delta^1\text{H} = +7.35$ ppm m (in CH_2Cl_2).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}$ (345.1) Ber. C 83.54 H 6.13 N 4.06 Gef. C 81.03 H 5.74 N 4.21

Die fraktionierte Kondensation des Filtrats brachte als leichtestflüchtige Komponente CH_2Cl_2 . Bei 0°C ließ sich ein Gemisch von $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NH}^2$ ($\delta^{11}\text{B} = +56.3$ ppm, $\delta^1\text{H} = +0.51$ ppm) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ ($\delta^1\text{H} = +0.57$ ppm) abtrennen. Die destillative Trennung der Komponenten gelang wegen der geringen Sdp.-Differenz nur unvollkommen.

b) Wie vorstehend brachte man 1.95 g **1a** (7.7 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 mit 0.74 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (7.7 mmol) in 3 ml CH_2Cl_2 bei -30°C zur Reaktion. Dabei fiel sofort **2a** aus. Die flüchtigen Produkte wurden $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskop. als $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NH}$ ($\delta^{11}\text{B} = +56.3$ ppm), $(\text{CH}_3)_2\text{B-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta^{11}\text{B} = +51.7$ ppm) und $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ ($\delta^{11}\text{B} = +36.0$ ppm) identifiziert. Die Signalfächen standen angenähert im Verhältnis 10:1:2.

c) Eine Lösung von 2.63 g $(\text{CH}_3)_2\text{B-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ (13.7 mmol) in 3.1 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ reagierte bei 20°C spontan mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ unter Bildung eines farblosen, festen Produkts. I. Hochvak. wurde bei 0°C alles Flüchtige abkondensiert. Der nichtflüchtige Rückstand (Schmp. $120-122^\circ\text{C}$, $\delta^{11}\text{B} = +47$ ppm) wurde als **2a** identifiziert. Das Kondensat bestand laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NH}$ ($\delta^{11}\text{B} = +56.8$ ppm).

(Dimethylboryl)(diphenylboryl)methylamin (4): 4.89 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-NCH}_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ (**1b**) (15.8 mmol) in 25 ml CH_2Cl_2 wurden bei -60°C unter Rühren tropfenweise mit einer -60°C kalten Lösung von 1.76 ml $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (15.8 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Nach 8 h zeigte das bei -30°C aufgenommene $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum die Abwesenheit von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ an; dafür lagen zwei neue Signale vor: $+58.5$ ppm (schmales Signal) und $+56.5$ ppm (breites Signal), die sich in Lage und Intensität beim Erwärmen auf $+20^\circ\text{C}$ innerhalb von 3 h nicht änderten.

Bei 0°C wurde alles Flüchtige abkondensiert (laut $^1\text{H-NMR}$ nur $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ in CH_2Cl_2). Es blieb ein gelblicher, öliges Rückstand von **4**. **4** ist nicht sehr stabil. Unzersetzt kann es auch i. Hochvak. nicht destilliert werden. Versuche, durch Umlösen aus CH_2Cl_2 zu einem kristallisierten Produkt zu kommen, führten nur zu Gemischen von **4** mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ (**2b**).

Die NMR-Analyse eines 2 h auf 50–60°C erhitzten **4** zeigte folgende Verbindungen an: $(C_6H_5BNCH_3)_3$ (**5**) ($\delta^{11}B$ 37.6 ppm), $C_6H_5B(CH_3)_2$ (76.3 ppm), wenig $(C_6H_5)_2BCH_3$ (71.5 ppm) und $B(CH_3)_3$ (86.7 ppm).

$C_{15}H_{19}B_2N$ (234.9) Ber. C 76.69 H 8.15 B 9.20 N 5.96
Gef. C 74.43 H 8.15 B 8.84 N 6.56
Mol.-Masse 230 (kryoskop. in Benzol)

[470/76]