

Beiträge zur Chemie des Bors, CV¹⁾

(*N*-Lithiomethylamino)dimethylboran als Reagens zur Darstellung *N*-funktioneller Aminodimethylborane

*Hermann Fußstetter, Günter Kopietz und Heinrich Nöth**

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

Eingegangen am 18. Mai 1979

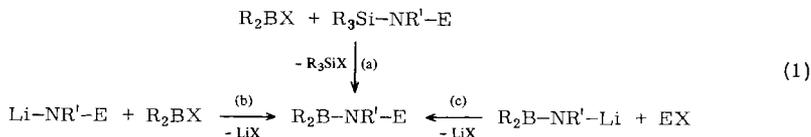
Das Reagens $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Li}$ (**1**) ermöglicht die Synthese zahlreicher Borylaminoelement-Verbindungen wie $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{BCH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{As}(\text{CH}_3)_2$. Mit mehrfunktionellen Elementhalogeniden wird die Produktpalette komplexer, was auch auf Cyclokondensation der längerkettigen Verbindungen zurückzuführen ist.

Contributions to the Chemistry of Boron, CV¹⁾

(*N*-Lithiomethylamino)dimethylborane as a Reagent for the Preparation of *N*-Functional Aminodimethylboranes

The reagent $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Li}$ (**1**) allows the synthesis of many borylaminoelement compounds such as $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{BCH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ or $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{As}(\text{CH}_3)_2$. Multifunctional element halides cause the formation of a complex mixture of products, and this is in part due to cyclocondensation reactions of longer chain compounds.

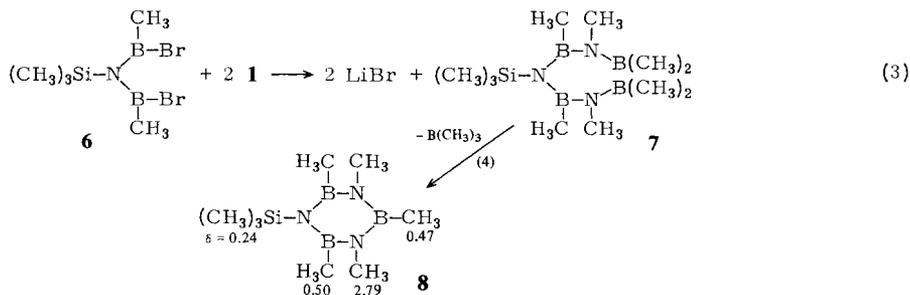
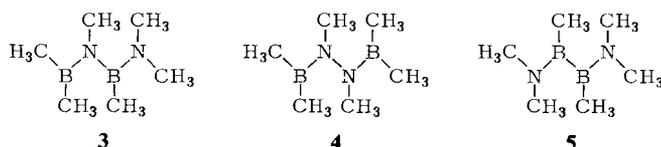
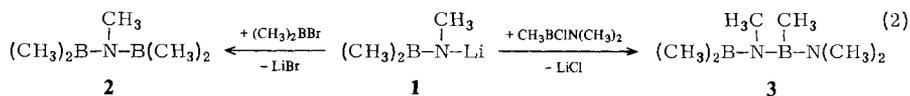
Aminoborane sind schwache Nucleophile. *N*-Metallierung erhöht ihre Elektronendichte am Stickstoff²⁾. Dadurch steigt ihr nucleophiler Charakter beträchtlich an, und diese Verbindungen sollten daher geeignete Agenzien³⁾ zur Darstellung *N*-funktioneller Aminoborane, d. h. von Borylaminoelement-Verbindungen sein. Verbindungen dieses Typs wurden bisher hauptsächlich durch Silazan-Spaltung mit Borhalogeniden⁴⁾ nach (1a) oder durch Umsetzung von Elementamiden mit Bor-Verbindungen⁵⁾ nach (1b) erhalten. Die Anwendungsbreite dieser Methoden wird begrenzt durch die geringe Basizität und Nucleophilie bestimmter SiN-Verbindungen oder die Instabilität der Elementamide. Eine Erweiterung und Ergänzung bringt die Methode (1c), die im Bereich der Aminoborane noch kaum eingesetzt wurde⁶⁾, wohl aber bei heterocyclischen BN-Verbindungen beschränkte Anwendung fand⁷⁾. Über die Bedingungen zur Darstellung reiner *N*-Lithioaminoborane berichteten wir erst vor kurzem³⁾; nachfolgend beschreiben wir ihre Verwendung zum Aufbau von Borylamino-Verbindungen des Bors, Siliciums, Phosphors und Arsens.



Borylamino-borane

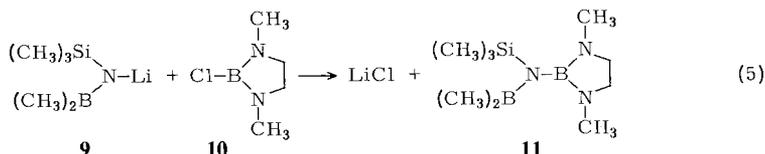
Der systematische Aufbau von Aminoboran-Ketten scheiterte bisher vor allem daran, daß die Verbindungen mit zunehmender Kettenlänge immer instabiler werden⁸). Zudem sind von den bisher 12 bekannten BN-Ketten mit mehr als drei Gliedern nur vier voll charakterisiert. Als bislang beste Methode zur gezielten Synthese von Aminoboran-Ketten kann die Silazan-Spaltung gelten⁴). Wir können nun zeigen, daß Umsetzungen nach (1c) ebenfalls sehr gute Resultate liefern.

(CH₃)₂B-N(CH₃)Li (**1**) reagiert mit Dimethylborbromid zum Diborylamin **2**, das in 43% Ausbeute isoliert wurde und das sich unzersetzt bei Normaldruck destillieren läßt⁹), d.h. es ist in reinem Zustand thermisch stabiler als bisher angenommen. Über Silazan-Spaltung hergestellt¹⁰), läßt sich Borazin-Bildung nicht vermeiden. Analog setzt sich **1** mit (Dimethylamino)methylborchlorid zum permethylierten Borylamino(amino)boran **3** um. Mit der Synthese von **3** ist das letzte fehlende Isomere der Reihe **3**–**5** mit B₂N₂-Skelett charakterisiert; damit wird ein Vergleich ihrer physikalischen Eigenschaften, Struktur und Bindungsverhältnisse möglich¹¹).



Eine siebengliedrige BN-Kette **7** erwarteten wir bei der Einwirkung von **1** auf das Bis(brommethylboryl)amin **6** gemäß (3). In der Reaktionslösung fanden sich aber neben den NMR-Signalen von **7** auch die von Trimethylboran. Dieses könnte durch Kon-

denation gemäß (4) entstanden sein, und tatsächlich ließ sich in 47% Ausbeute das Pentamethyl(trimethylsilyl)borazin **8** isolieren. Jedoch entstanden dabei nicht unerhebliche Mengen an Pentamethyldiborylamin **2**. Danach muß entweder die Umsetzung von **1** mit **6** sehr viel komplexer ablaufen oder auch die Zersetzung von **7**, die an die Zersetzung elektronenarmer Tris(borylamino)borane anklängt¹².

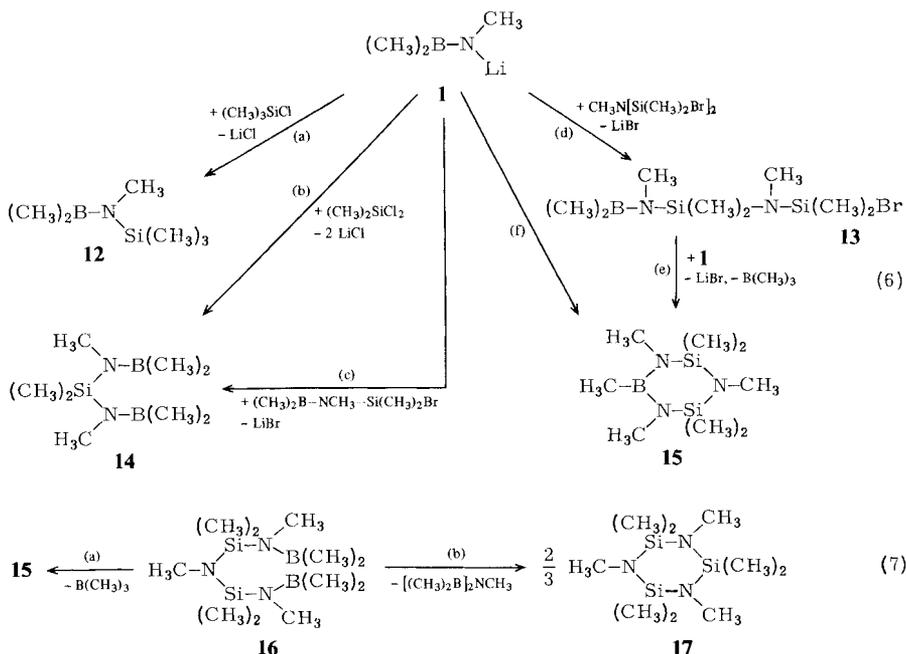


Der Einsatz von **1** ermöglicht sicher die Synthese zahlreicher weiterer neuer BN-Systeme. Variation der Substituenten am N-Atom des metallierten Aminoborans³ zeigt weitere Möglichkeiten auf. Die Umsetzung nach (5) ergibt in sehr guter Ausbeute das asymmetrisch substituierte Diborylamin **11**, das aufgrund seiner raumerfüllenden Gruppen zwei orthogonale BN- π -Systeme besitzt.

Borylaminosilane

Borylaminosilane sind in großer Vielfalt bekannt¹³. Daher wurde, wenn auch noch nicht systematisch, geprüft, ob durch Verwendung von Lithium-borylamiden neuartige Verbindungen dieses Typs zugänglich bzw. neue Reaktionsweisen zu erschließen sind.

Ausgehend von **1** und den entsprechenden Halogensilanen ließen sich die Borylaminosilane **12**–**14** mit Ausbeuten von 20 bis 74% isolieren.



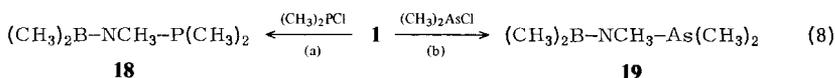
Die Umsetzung nach (6a) mit $1 \cdot \text{TMEDA}^{3)}$ liefert **12**. Nach (6b) entsteht die bis 80°C völlig stabile BNSi-Fünferkette **14**, die zwar auch über den Weg (6c) zugänglich ist, isolierbar allerdings in der wesentlich schlechteren Ausbeute von nur 20%. Im allgemeinen neigen Verbindungen des Typs $\text{E}[\text{NR}-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ zur intramolekularen Cyclokondensation unter $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ -Abspaltung bei sperrigen Gruppen $\text{R}^{5a)}$. Diese scheint bei kleinem R (= CH_3) nicht mehr bevorzugt, sondern intermolekular abzulaufen. **14** ist immerhin bei 80°C noch stabil.

Wesentlich komplexer verlaufen die Umsetzungen nach (6d) bis (6f). Wirken 2 mol **1** bei -30 bis 0°C 3 h lang auf 1 mol $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_2$ ein, so lieferte die Aufarbeitung hauptsächlich **13**, das mit 8 mol-% **15** verunreinigt war. Außerdem wurden im Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch noch Ausgangsverbindungen nachgewiesen. Verlängert man die Reaktionszeit auf 3 Tage, dann waren **13**, **15**, **17**, Hexamethylborazin, **2** sowie Nonamethylcyclotrisilazan nachweisbar.

Hauptprodukte der Einwirkung von **1** auf **13** (1:1) bei -40°C sind nach NMR-Analyse **2** und **15**. Wahrscheinlich entsteht zunächst die BNSi-Kette **16**, die nach (7) entweder intramolekular unter Ringschluß zu **15** führt, oder intermolekular nach (7b) zu verschiedenen Cyclosilazanen und Oligomeren. Hieraus ist ersichtlich, daß Reaktionen von **1** mit mehrfunktionellen Silanen unübersichtlicher werden und eine ganze Produktpalette liefern, die wegen ihrer z. T. noch beträchtlichen Reaktivität Trennprobleme bietet.

Borylaminophosphane und -arsane

Das bekannte Borylaminophosphan **18**^{5b)} läßt sich nach (8a) in 22% Ausbeute gewinnen. Diese Verbindung ist aus zwei Gründen interessant: i) sie neigt zur Bildung eines Sechsring-Dimeren, ii) man beobachtet mit $^4\text{J}(^{31}\text{PNBCH})$ eine long-range-Kopplung^{5b)}. Mit dem nach (8b) ohne Nebenprodukte anfallenden Borylaminoarsan **19** wurde der einfachste Vertreter dieser noch wenig untersuchten Verbindungsklasse¹⁴⁾ charakterisiert. **19** neigt im Gegensatz zu **18** nicht zur Dimerisierung.



Dies ist insofern etwas überraschend als $(\text{CH}_3)_2\text{BAs}(\text{CH}_3)_2$ trimerisiert¹⁴⁾, also sowohl von den sterischen wie basischen Voraussetzungen her eine Assoziation von **19** zu erwarten wäre. Folglich muß die durch die BN- π -Bindung reduzierte Lewis-Acidität der $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe für das Ausbleiben der Assoziation verantwortlich sein.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Kernresonanzspektren bestätigten die Konstitution, die wir für die neuen Verbindungen annehmen. Tab. 1 enthält alle relevanten Daten.

In Übereinstimmung mit dem ^1H -NMR-Spektrum¹⁰⁾ beobachtet man im Pentamethyldiborylamin **2** für die $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe nur ein einziges ^{13}C -NMR-Signal. Die Rotation um die BN-Bindung ist bei Raumtemperatur als Folge der schwachen π -Bindung in der Zeitskala des NMR-Experiments ungehindert. Als Folge davon liegen die NMR-Signale von ^{11}B und ^{14}N für Verbindungen mit C_2BN -Gerüst¹⁵⁾ bei sehr tiefem Feld. Die relativ geringe Elektronendichte am Bor wirkt sich auch in einer beträchtlichen Tieffeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals aus.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen ($\delta^1\text{H}$, $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{14}\text{N}$, $\delta^{29}\text{Si}$) und Kopplungskonstanten (in Hz) einer Reihe von Amino-Verbindungen. Standards: iTMS für ^1H , ^{13}C und ^{29}Si ; ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und NaNO_3 für ^{11}B bzw. ^{14}N . Positive J -Werte feldab vom Standard. Alle Verbindungen wurden in CH_2Cl_2 -Lösung gemessen, falls nichts anderes angegeben.

	$\delta^1\text{H}$			$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}(J(^{13}\text{C}\text{H}))$
	CH_3B	CH_3N	$(\text{CH}_3)_n\text{E}$		
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0.25	2.75	—	44.0	4.0br.
$\text{N}^{\text{b}}\text{CH}_3 - \text{B}(\text{CH}_3)_2$	0.56	2.88	—	58.0	a: 10.9 b: 36.5
N^{d} N^{h}	0.38 br.	g: 2.48 h: 3.10 (CH_2N)	0.15	e: 29.6 b: 52.5	d: 2.2q (119 ± 2) a: 9.0br. g: 32.9q (132 ± 2) h: 49.9t (138 ± 2)
$\text{N}^{\text{c,d}}\text{CH}_3 - \text{B}^{\text{e,f}}\text{CH}_3 - \text{N}^{\text{g,h}}(\text{CH}_3)_2$	a: 0.17 a: 0.30 f: 0.33	h: 2.58 h: 2.62 d: 2.72	—	e: 38.3 b: 45.9	f: 0.5br. a: 5.1br. d: 34.5q (134.4 ± 2.4) h: 39.3q (134.0 ± 2.4) h: 37.7
$\text{NCH}_3 - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$	0.35 0.37	2.67	0.19	51.2	
$\text{NCH}_3 - \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$	0.53	2.76	0.71	53.1	
$\text{N}^{\text{c}}\text{CH}_3)_2\text{Br}$					
$\text{N}^{\text{b}}\text{CH}_3 - \text{B}(\text{CH}_3)_2$	0.44	a: 2.55 b: 2.72	d: 0.32 c: 0.61	52.0	
$\text{N}^{\text{b}}\text{CH}_3)_2\text{Si}^{\text{c}}(\text{CH}_3)_2$	0.37	2.72	0.31	52.2	c: 2.3q (120 ± 2.4) a: 7.9br. b: 33.7q (136.7 ± 2.4)
$\text{NCH}_3 - \text{P}(\text{CH}_3)_2$	0.47 ¹⁶⁾	2.74d	1.14d	51.7	
$\text{N}^{\text{b}}\text{CH}_3 - \text{As}^{\text{c}}(\text{CH}_3)_2$	0.33 0.48	2.78	1.06	50.2	a: 7.1br. c: 11.9q (134.3 ± 2.4) b: 31.9q (134.3 ± 2.4)

Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn man die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Reihe $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, **2**, **3**, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ betrachtet: 14.8¹⁶⁾, 10.9, 5.1/0.5, 4.0¹⁶⁾, 1.0¹⁶⁾. In der B_2N_2 -Kette **3** sind sowohl ^{13}C wie ^{11}B der $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe stärker als in **2** abgeschirmt. Im Gegensatz dazu gilt für ^{11}B der CH_3B -Gruppe in der B_2N_2 -Kette **3**, eine — erwartungsgemäß im Vergleich zu $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ 33.7) — geringere Abschirmung, aber das zugehörige ^{13}C -NMR-Signal liegt bei etwas höherem Feld (0.5) als bei der Vergleichsverbindung. Im ^{14}N -NMR-Spektrum von **3** beobachtet man zwei deutlich getrennte Signale mit etwa gleichen Linienbreiten (≈ 200 Hz). Alle Daten lassen sich vereinbaren mit zwei weitgehend *lokalisierten* BN-Bindungen. Dafür spricht auch, daß in **3** für die Protonen der $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe zwei Signale bei Raumtemperatur beobachtbar sind, aber auch zwei Signale für die Protonen und ^{13}C -Atome der Dimethylamino-Gruppe neben den entsprechenden Signalen der CH_3N -Gruppe. Dementsprechend sind beide terminale BN-Bindungen in **3** rotationsgehindert¹⁷⁾. Die Breite des ^{13}C -B-Signals verhindert die getrennte Beobachtung zweier ^{13}C -Signale, die aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums zu erwarten wären.

Ebensowenig läßt sich aus den NMR-Spektren des Diborylamins **11** eine BN-Konjugation ableiten. Wegen der sperrigen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe wäre ein planares $\text{C}_2\text{B}-\text{NSi}-\text{BN}_2$ -Gerüst ohnehin nicht möglich. Im Vergleich mit **3** muß die Verdrillung um die zentrale BN-Bindung stärker als dort sein. Dies belegen die bei tieferem Feld liegenden $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Die Tieffeldverschiebung rührt u.a. von der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Substitution am Stickstoff her, die ebenfalls π -Elektronendichte vom Stickstoff beansprucht, allerdings nicht im gleichen Maße wie eine $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe. Den Trend der NMR-Daten erkennt man u.a. aus dem Vergleich von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, **2**, **11** und **12**. Die Analogie zwischen **11** und **12** geht auch aus den nahezu gleich abgeschirmten ^{14}N -Kernen der $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}$ -Einheit hervor. Allerdings beobachtet man in **11** im Gegensatz zu **12** (und **3**) keine Aufspaltung des ^1H -NMR-Signals der Dimethylboryl-Gruppe mehr; die breite Signalform spricht aber dafür, daß bei der Meßtemperatur etwa die Koaleszenztemperatur liegt. Aus den NMR-Daten folgt auch eine große strukturelle Analogie zwischen **12** und **14**. Die Tieffeldverschiebung des ^{29}Si -Signals in **14** erklärt sich zwanglos aus der Gegenwart einer zweiten (Dimethylboryl)methylamino-Gruppe. Dementsprechend liegen die ^1H -Signale der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - und CH_3 -Gruppe bei tieferem Feld. Das ^{13}C -Signal der *B*-ständigen C-Atome ist wegen des Quadrupols des ^{11}B -Kerns breit. Alle anderen ^{13}C -Signale zeigen im protonengekoppelten Spektrum, wie alle vorstehend diskutierten, die erwarteten Multiplizitäten.

Die NMR-Spektren von **18**, dem [(Dimethylboryl)methylamino]dimethylphosphan, wurden bereits ausführlich diskutiert¹²⁾. Die Substitution von Phosphor durch Arsen führt zu einer geringfügig stärkeren Abschirmung des Bors. Ob dies Folge der kleineren Elektronegativität des Arsens oder dessen geringeren Tendenz zur $(\text{dp})\pi$ -Bindung ist, läßt sich nicht entscheiden, und zwar auch nicht aufgrund der stärkeren Abschirmung des Stickstoffs. Im Einklang mit der verstärkten Abschirmung des Bors relativ zu **14** steht die erhöhte Abschirmung der ^{13}C -Kerne für die $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ - und die CH_3N -Gruppe. Jedoch sind die Protonen der CH_3N -Gruppe in **19** geringer abgeschirmt als in der P-Verbindung oder in **12**, ein Befund, der sich ohne genauere Kenntnis der Konformation von **19** (relativ zu **18**, **14** und **12**) nicht einfach interpretieren läßt. Für **19** ergeben sich in Lösung aus den NMR-Spektren keine Hinweise für eine Assoziation.

Das *N*-(Trimethylsilyl)borazin **8** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum **4** Singulett im korrekten Intensitätsverhältnis. Relativ zum Hexamethylborazin ($\delta^1\text{H}$ 0.47, 2.89) bewirkt die $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe eine Tieffeldverschiebung der *B*-Methylgruppen um 0.03 ppm und eine Hochfeldverschiebung der CH_3N -Protonen um 0.1 ppm. Das im Vergleich mit anderen Silylaminoboranen ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{BCH}_3-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$) tieffeldverschobene $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Protonensignal könnte von der magnetischen Anisotropie des Borazin-Ringes¹⁸⁾ verursacht sein. Bedingt durch Linienbreite und zu erwartende geringe Verschiebungsunterschiede beobachtet man im ^{11}B -NMR-Spektrum von **8** nur ein Signal ($\delta = 38.2$).

Photoelektronenspektren: In den Verbindungen **2**, **3**, **11**, **12**, **14**, **18** und **19** liegen *N*-substituierte (Dimethylboryl)amine vor. Sie erlauben es, den Einfluß von Substituenten auf die BN- π -Bindung zu studieren. Dazu werteten wir die He(I)-Photoelektronenspektren qualitativ aus. Der Zustand, der dem BN- π -MO zuzuordnen ist, läßt sich aus Bandenform und -lage leicht ermitteln. (Dimethylamino)dimethylboran ist das geeignete Bezugssystem, dessen höchstes besetztes MO dem BN- π -Orbital (IE 8.92 eV¹⁹) zuzuordnen ist. Wie die Abbildung zeigt, erfährt dieses MO eine Stabilisierung um 0.59 eV durch die Einführung einer (CH₃)₂B-Gruppe. Ersetzt man diese durch den praktisch planaren 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidinyl-Rest, so wird das symmetriegerichte BN- π -Orbital aufgespalten (Δ 0.9 eV), während das HOMO nun ein π -Orbital des BN₂C₂-Fünfringsystems von a₂-Symmetrie ist, dessen Lage sich im Vergleich mit dem 1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidin praktisch nicht geändert hat.

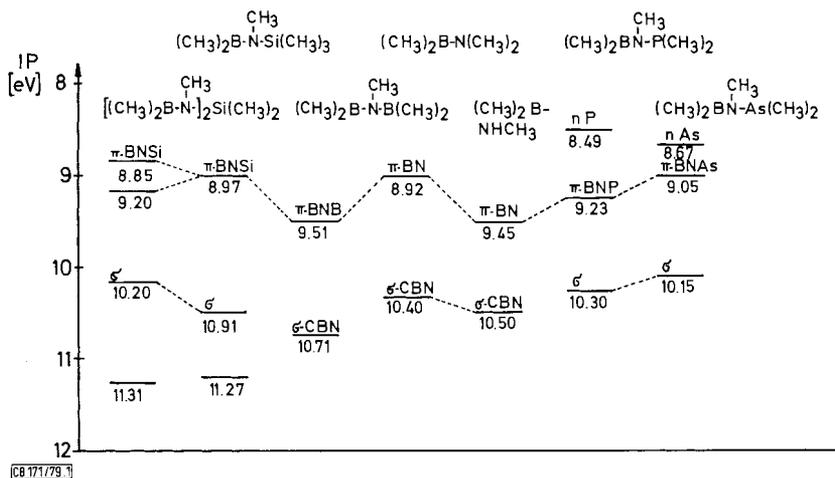


Abb.: Lage energiereicher PE-Banden von (Dimethylboryl)aminen (CH₃)₂B-N(CH₃)X

Die Substitution der CH₃-Gruppe am exocyclischen Stickstoff durch die (CH₃)₃Si-Gruppe (**11**) setzt die 1. Bande des PE-Spektrums stärker von vier sich stark überlagernden Banden (9.13 – 10.84 eV) ab. Dabei läßt sich das PE-Spektrum von **11** aus den PE-Spektren von (CH₃)₂B-NCH₃-Si(CH₃)₃ (**12**) und 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin „aufbauen“. Danach steht die (CH₃)₂BN[Si(CH₃)₃]-Gruppe praktisch orthogonal zum Fünfring. Vernachlässigt man σ - π -Mischungen, dann wird das HOMO (nichtbindendes π -MO des Fünfringes) kaum induktiv durch die am Ring-B-Atom stehenden Substituenten beeinflusst, und das BNSi- π -Orbital stabilisiert sich nur geringfügig im Vergleich mit **12**²⁰. Destabilisiert wird das vollbindende π -Niveau des *B*-dimethylamino-substituierten Diazaborolidins durch die Boryl- und Silylsubstitution, und gleiches gilt für die σ -CNSi- bzw. CBN-Niveaus, ein Hinweis darauf, daß der BN₂C₂-Ring keine elektronenanziehende Funktion ausübt, und ein weiterer Beleg für die orthogonale Stellung der beiden Molekülteile.

Geht man von **12** zu [(CH₃)₂B-NCH₃]₂Si(CH₃)₂ über, dann spaltet das BNSi- π -Niveau auf (Δ 0.35 eV²¹). Zugleich werden σ -Niveaus induktiv destabilisiert. Wie die Abbildung aufzeigt, stabilisiert die (CH₃)₃Si-Gruppe das BN- π -Orbital des (CH₃)₂B-N(CH₃)₂ kaum. Der induktive Effekt der (CH₃)₃Si-Gruppe sollte diesen Zustand energetisch anheben; eine mögliche NSi-(dp)- π -Bindung hingegen stabilisieren. Die beiden gegenläufigen Effekte heben sich somit in etwa auf. Der Einfluß der (CH₃)₂P- bzw. (CH₃)₂As-Gruppe spiegelt den induktiven Effekt dieser Gruppen

auf das BN- π -Orbital wider. Dabei ist zu bedenken, daß **18** und **19** im Gegensatz zu $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sicher ebenso wie **12** kein planares C_2BNCX -Gerüst besitzen. Eine Verdrehung um die BN-Achse schwächt die BN- π -Bindung, hebt das zugehörige π -MO an. Der +I-Effekt der $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ - bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ -Gruppe stabilisiert dieses MO; dabei ergibt sich netto sogar eine energetische Stabilisierung (0.12 bzw. 0.31 eV). PN- π - oder AsN- π -Beiträge sind nicht offensichtlich. Die 1. PE-Banden von **18** und **19**²²⁾ entsprechen dem n-Niveau des freien Elektronenpaares am Phosphor bzw. Arsen, wie ein Vergleich mit dem PE-Spektrum von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ²³⁾ bzw. $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ ²⁴⁾ lehrt.

Die aus den PE-Spektren qualitativ abzuleitenden Folgerungen stützen die Interpretation der NMR-Spektren. Rechnungen zur Ermittlung der günstigsten Konformation und zur Geometrieoptimierung sind für eine weitergehende Diskussion erforderlich, desgleichen Strukturbestimmungen mittels Elektronenbeugung²⁵⁾.

Für die Förderung dieser Arbeit gebührt hier herzlicher Dank dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *BASF-Aktiengesellschaft*. Frau *D. Ewald*, Frau *G. Hanatschek*, Frau *G. Ziegeleder*, Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* gilt unser Dank für spektroskopische und elementaranalytische Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Feuchtigkeits- und Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen erfordert das Arbeiten im Vakuum oder in einer Inertgasatmosphäre (N_2 , Ar). — NMR-Spektren: Varian-A-60A und Varian-HA-100 sowie Bruker-WP 200. — Massenspektren: Varian-CH-7. — He(I)-PE-Spektren: Perkin-Elmer PS 16. — Die Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, $(\text{CH}_2\text{NCH}_3)_2\text{BCl}$ (**10**), $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}[\text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}]_2$, $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ sowie von **1** und **2** erfolgte nach Literaturvorschriften. Alle übrigen Präparate standen über den Handel zur Verfügung und wurden meist destillativ gereinigt (NMR-Reinheit).

Bis(dimethylboryl)methylamin (2): 3.55 g (50 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ wurden mit $\text{LiC}(\text{CH}_3)_3$ in Ether/Pentan metalliert³⁾ und anschließend das gebildete **1** bei -50°C mit 6.03 g (50 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ in 20 ml Pentan in 2h unter Rühren umgesetzt. Nach 6h kondensierte man alles Flüchtige i. Vak. in eine -196°C -Falle. Der nichtflüchtige Rückstand wog 4.8 g. Das Kondensat zeigt im ^1H -NMR-Spektrum neben Lösungsmittelsignalen nur Signale von **2** bei $\delta = 2.88$ und 0.56 im Verhältnis 1:4. Nach Einengen des Kondensats bei -50°C auf ≈ 40 ml lieferte die fraktionierende Destillation (Drehbandkolonne) 2.4 g (43%) **2** vom Sdp. $103^\circ\text{C}/720$ Torr. Zurück blieben 0.9 g Hexamethylborazin, Schmp. 97°C .

Da das an Luft selbstentzündliche **2** bereits charakterisiert ist¹⁰⁾, wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet, jedoch die NMR-Daten überprüft, um $\delta^{13}\text{C}$ - sowie PE-Daten ergänzt und das Massenspektrum aufgenommen. Der Molekülpeak ließ sich nur bei 15 eV beobachten: $m/e = 111$ (^{11}B , korrekte Isotopenmuster). PE: 9.51, 10.71, 11.79, 12.87 eV.

Dimethylamino[[dimethylboryl)methylamino]methylboran (3): 3.10 g (40.3 mmol) **1** in 50 ml Ether wurden unter Rühren bei -40°C in 1h mit 6.03 g (40.3 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ in 20 ml Pentan versetzt. Es entstand sofort ein farbloser Niederschlag, dessen Menge sich beim Erwärmen auf Raumtemp. vermehrte. Nach erneutem Abkühlen auf -40°C wurde auf ≈ 30 ml i. Vak. eingeengt, das Unlösliche (3.0 g) abgefrittet und das Filtrat fraktionierend destilliert (Drehbandkolonne). Nach 1.0 g Vorlauf, der $\approx 80\%$ **3** neben 20% Ether enthielt, Sdp. $25-40^\circ\text{C}/720-21$ Torr, gingen 2.3 g (41%) **3** bei $43-45^\circ\text{C}/21$ Torr über. Der geringe, feste Rückstand wurde nicht untersucht. — PE: 8.63, 9.11, 10.07, 11.14 eV. — IR (Film): 3000w, 2925st, 2880st,

2850st, 2800st, 1525sch, 1510st, 1455m, 1400st, 1372st, 1305st, 1235st, 1198m, 1155sch, 1140st, 1105m, 1085m, 1055m, 960w, 925w, 875cm⁻¹w.

C₆H₁₈B₂N₂ (139.9) Ber. C 51.53 H 12.97 B 15.46 N 20.03
 Gef. C 51.62 H 12.86 B 15.33 N 18.69
 Molmasse 140 (MS, korrektes Isotopenmuster)

Pentamethyl-N-(trimethylsilyl)borazin (8): Eine Lösung von 3.0 g (10 mmol) (CH₃)₃Si – N(BBrCH₃)₂ (**6**) in 15 ml Pentan fügte man bei –40°C unter Rühren zu 1.54 g (20 mmol) **1** in 20 ml Ether. Nach 24h zeigte das ¹¹B-NMR-Spektrum der Lösung Signale bei δ¹¹B 38.0 und 58.8 (beide intensiv), ein mittelstarkes bei 86 (BR₃!) und sehr schwache bei 50.7 und 45.1. Die Lösung wurde dann auf ein Viertel des Volumens i. Vak. eingeengt, vom Unlöslichen befreit und das Filtrat bei Raumtemp. umkondensiert. Das Kondensat (–78°C) zeigte im ¹H-NMR-Spektrum neben Signalen von Ether weitere bei δ = 2.88 (2.2), 0.57 (8.0) (**2**), 2.80 (1.2), 2.70 (1.0), 0.5, 0.43, 0.37 (zus. 4.4), 0.23 (3.5), 0.16 (2.3), 0.13, 0.08 und 0.05 (zus. 2.5). δ¹¹B: 58.5 (stark, **2**), 51.5, 45.8 und 37.7 (alle schwach).

Der nicht flüchtige Rückstand destillierte bei 70°C Badtemp./10⁻³ Torr. Die zähflüssige Flüssigkeit (1.0 g, 47%) zeigte neben den ¹H-NMR-Signalen von **8** (in CH₂Cl₂: δ = 2.79 NCH₃ (5.33), 0.50 BCH₃ (**6**), 0.47 BCH₃ (**3**), 0.24 SiCH₃ (9.2)) noch weitere Signale bei 0.21, 0.19 und 0.09 (zus. 2.0). δ¹¹B (in CH₂Cl₂): 38.2 (nur **8** als borhaltige Spezies). Eine Redestillation erbrachte keinen Reinigungseffekt. — PE: 8.67, 10.40, 12.63 eV.

C₈H₂₄B₃N₃Si (222.8) Ber. C 43.12 H 10.86 N 18.86 Gef. C 44.4 H 11.96 N 17.62
 Molmasse 223 (MS), Verunreinigung N[Si(CH₃)₃]₃ m/e = 233.

2-[(Dimethylboryl)(trimethylsilyl)amino]-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (11): 7.4 g (10.0 ml, 58 mmol) (CH₃)₂B – NH – Si(CH₃)₃ überführte man mit LiC(CH₃)₃ in Hexan (57.8 mmol) in die *N*-Lithium-Verbindung³⁾. Nach Kühlen auf –20°C tropfte man 7.67 g (57.9 mmol) 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (**10**) in 20 ml Pentan in 1 h zu. Die entstehende Suspension wurde 1 d gerührt, auf das halbe Volumen i. Vak. eingeengt und das Unlösliche abgefrittet. Das ¹H-NMR-Spektrum des Filtrats wies nur Signale des Lösungsmittels neben denen von **11** auf. Die destillative Aufarbeitung brachte 5.9 g (46%) **11**, Sdp. 37 – 38°C/10⁻² Torr. — PE: 7.52, 9.13, 9.43, 10.08, 10.84 eV. — IR (Film): 2960st, 2890st, 2830st, 2785st, 1505sch, 1497st, 1472m, 1440sch, 1433st, 1405sch, 1400st, 1330sch, 1315st, 1288st, 1272st, 1260st, 1248st, 1215m, 1155m, 1112m, 1065w, 1025m, 952m, 867m, 838st, 755w, 682w, 618 cm⁻¹w.

C₉H₂₅B₂N₃Si (225.0) Ber. C 48.04 H 11.20 B 9.61 N 18.67
 Gef. C 47.66 H 11.14 B 9.76 N 19.02

[(Dimethylboryl)methylamino]trimethylsilan (12): Zu 3.0 g (15.5 mmol) (CH₃)₂B – N(CH₃)Li · (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂ in 30 ml Ether wurden 1.68 g (15.5 mmol) (CH₃)₃SiCl kondensiert. Aus der gerührten Mischung fiel beim Auftauen ein farbloser Niederschlag aus, der abgetrennt wurde. Nach Einengen des Filtrats ergab die Destillation 1.75 g einer Flüssigkeit vom Sdp. 36°C/14 Torr, die gemäß ¹H-NMR-Analyse zu 75% aus **12** und zu 25% aus (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂ bestand.

1-Brom-3-[(dimethylboryl)methylamino]-1,1,2,3,3-pentamethyldisilazan (13): Zu 2.89 g (37.4 mmol) **1** in 20 ml Ether fügte man bei –60°C unter Rühren 5.72 g (18.7 mmol) CH₃N[Si(CH₃)₂Br]₂ in 20 ml Pentan. Nach 2h Rühren bei –30°C wurde auf die Hälfte eingeengt (0°C), dann das Unlösliche (3.05 g) nach 3h abgefrittet. Die fraktionierende Destillation lieferte 5.1 g einer farblosen Flüssigkeit, Sdp. 45 – 47°C/10⁻⁴ Torr, die laut NMR-Spektren zu ≈ 80% aus **13** bestand. Im Rückstand blieben 2 g nichtidentifizierte SiN- bzw. SiNB-Polymere. Die Redestillation des Rohprodukts (Drehbandkolonne) und anschließendes Ausfrieren von **13** erhöhte

den Reinheitsgrad auf $\approx 92\%$ (^1H -NMR). Eine weitere Reinigung gelang nicht²⁶⁾. — $\delta^{11}\text{B}$: 52.0, Schulter bei 38. Verunreinigung (**15**) bei 2.66 NCH₃ (0.7), 0.68 (CH₃)₂Si (1.5), 0.12 BCH₃ (0.3).

C₈H₂₄BBrN₂Si₂ (295.2) Ber. B 3.66 Br 27.07 Gef. B 3.0 Br 29.2

Bis[(dimethylboryl)methylamino]dimethylsilan (**14**): a) Wie vorstehend brachte man 4.5 g (35 mmol) (CH₃)₂SiCl₂ in 20 ml Ether mit 5.53 g (72 mmol) **1** bei -50°C zur Reaktion. Nach 3 d bei Raumtemp. wurde filtriert und mit einer Drehbandkolonne fraktionierend destilliert. Beim Sdp. 30–34°C/10⁻¹ Torr gingen 3.5 g (50%) **14** über. **14** zersetzte sich in 3 d in siedendem Benzol nicht. — PE: 8.85, 9.20, 10.20, 11.31 eV.

C₈H₂₄B₂N₂Si (198.0) Ber. C 48.53 H 12.22 B 10.92 N 14.15
Gef. C 48.16 H 12.67 B 10.49 N 13.84

b) Auf 2.24 g (11.6 mmol) **1** · (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂ in 20 ml Ether kondensierte man 2.42 g (11.6 mmol) (CH₃)₂B–NCH₃–Si(CH₃)₂Br. Nach Auftauen und Reaktion bei Raumtemp. frittete man Unlösliches ab, engte i. Vak. ein und destillierte. Ausb. 0.45 g (20%) **14** vom Sdp. 30°C/10⁻² Torr.

[(Dimethylboryl)methylamino]dimethylphosphan (**18**): 3.85 g (50 mmol) **1** in 30 ml Ether und 70 ml Petrolether wurden bei -40°C in 2 h mit 4.07 g (42.2 mmol) (CH₃)₂PCl in 25 ml Pentan versetzt. Nach 2 h Auftauen auf Raumtemp. engte man auf 15 ml ein, filtrierte vom Unlöslichen (2.2 g) ab und destillierte das Filtrat mit einer Drehbandkolonne. Die Fraktion bei 73°C/15 Torr (3.1 g) lieferte bei der Redestillation, Sdp. 55°C/2·10⁻² Torr, 1.43 g (25.9%) reines **18**, Schmp. $\approx 15^\circ\text{C}$. Der Destillationsrückstand erwies sich NMR-spektroskopisch als Hexamethylborazin.

Das Produkt stimmte gemäß ^1H -, ^{31}P - und ^{11}B -NMR-Spektrum mit einem authentischen Präparat überein¹²⁾.

[(Dimethylboryl)methylamino]dimethylarsan (**19**): 3.85 g (50 mmol) **1** (in ≈ 150 ml Ether/Pentan) wurden bei -40°C mit 7.0 g (50 mmol) (CH₃)₂AsCl in 30 ml Ether umgesetzt. Nach mehreren h bei Raumtemp. wurden nach Abfrühen vom Unlöslichen durch Destillation 5.41 g (66%) **19** vom Sdp. 76°C/4 Torr erhalten. **19** ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. — PE: 8.67, 9.05, 10.15, 11.20 eV. — IR (Film): 2975st, 2920st, 2905st, 1432st, 1355sch, 1340sst, 1302st, 1250w, 1170sch, 1155m, 1097st, 1045m, 925w, 890sch, 878m, 825m, 805w, 730 cm⁻¹w.

C₅H₁₅AsBN (174.9) Ber. C 34.33 H 8.64 B 6.18 N 8.01
Gef. C 35.47 H 8.42 B 5.98 N 8.46
Molmasse 175 (MS, bez. auf ^{11}B)

Literatur

- 1) CIV. Mittel.: H. Nöth, H. Fußstetter, H. Pommerening und T. Taeger, Chem. Ber. **113**, 342 (1980).
- 2) H. Fußstetter, Dissertation, Univ. München 1977.
- 3) H. Fußstetter und H. Nöth, Chem. Ber. **111**, 3596 (1978); H. Fußstetter, R. Kroll und H. Nöth, **110**, 3829 (1977).
- 4) H. Nöth, Progr. Boron Chem. **3**, 211 (1970); K. Barlos und H. Nöth, Chem. Ber. **110**, 2790 (1977), und dort zit. Lit.
- 5) ^{5a)} W. Storch, W. Jaksties, H. Nöth und G. Winter, Angew. Chem. **89**, 494 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 478 (1977). — ^{5b)} H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. **110**, 2607 (1977).
- 6) S. Lukas, Dissertation, Univ. München 1962; H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **16**, 357 (1969).
- 7) M. J. S. Dewar und P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc. **83**, 187 (1961); R. J. Wagner und J. L. Bradford, Inorg. Chem. **1**, 99 (1962); I. Geisler und H. Nöth, Chem. Ber. **106**, 1943 (1973); H. Nöth und G. Abeler, ebenda **101**, 969 (1968); P. Fritz, K. Niedenzu und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **4**, 886 (1965).

- ⁸⁾ Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 22, S. 282, Springer, Berlin 1975.
- ⁹⁾ Diese Beobachtung bestätigt Vermutungen, daß die unter Lewis-sauren Bedingungen über die Silazan-Spaltung erhaltenen peralkylierten Diborylamine durch saure Verunreinigungen katalytisch zersetzt werden, vgl. auch Lit.¹⁰⁾
- ¹⁰⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **16**, 357 (1969).
- ¹¹⁾ Diesen Vergleich führen wir in einer eigenen Arbeit aus.
- ¹²⁾ H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. **110**, 1636 (1977).
- ¹³⁾ Lit.⁸⁾, S. 23, 80, 128.
- ¹⁴⁾ R. Goetze und H. Nöth, Z. Naturforsch. Teil B, **30**, 875 (1975).
- ¹⁵⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, NMR-Basic Principles and Progress, NMR of Boron Compounds, Herausgeber: P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin 1978.
- ¹⁶⁾ W. McFarlane, B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. **108**, 3831 (1975).
- ¹⁷⁾ Ausführlichere Untersuchungen zur Rotationshinderung werden wir in Lit.¹¹⁾ diskutieren.
- ¹⁸⁾ H. Vahrenkamp, Dissertation, Univ. München 1967.
- ¹⁹⁾ H. Bock und W. Fuß, Chem. Ber. **104**, 1687 (1971).
- ²⁰⁾ Wahrscheinlich ist die Konformation und Geometrie an dem vergleichbaren N-Atom von **11** und **12** verschieden.
- ²¹⁾ Für diese Aufspaltung kann man eine geringe NSiN- π -Wechselwirkung diskutieren, die aus einer \pm -Kombination der BN-Orbitale mit einer \pm -Kombination geeigneter Si(d)-Orbitale hervorgeht.
- ²²⁾ J. Kroner, Habilitationsschrift, Univ. München 1976.
- ²³⁾ M. F. Lappert, J. B. Pedley, B. T. Wilkins, O. Stelzer und E. Unger, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1207.
- ²⁴⁾ S. Elbel, H. Bergmann und W. Ensslin, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **70**, 555 (1974).
- ²⁵⁾ Entsprechende Untersuchungen von G. Gundersen, Univ. Oslo.
- ²⁶⁾ Weitere Versuche: siehe Dissertation H. Fußstetter, Univ. München 1977²⁾.