

Stabilisierung und Reaktionen von Iminoboranen – Kristallstruktur von (*tert*-Butylimino)[tris(trimethylsilyl)silyl]boran

Martin Haase^a, Uwe Klingebiel^{*a}, Roland Boese^{*b} und Michael Polk^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen^a,

Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen, und

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,

Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Eingegangen am 24. August 1985

Die Lithiumsalze des Tris(trimethylsilyl)methans (**1**) und -silans (**2**) reagieren mit Aminohalogenboranen zu den Substitutionsverbindungen **3**–**13**. Chlor[tris(trimethylsilyl)methyl](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**12**) wird als THF-Addukt isoliert. Im Gegensatz zu den Methyl-, Ethyl- und Isopropyl(trimethylsilyl)amino-Verbindungen (**3**–**7**) verlieren Bis(trimethylsilyl)- (**8**, **9**) und die *tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino-Verbindungen (**10**, **11**) thermisch Fluorotrimethylsilan unter Bildung stabiler Iminoborane (**14**–**17**). – **18** wird durch Methanoladdition an **14** gebildet, **19** und **20** entstehen durch Addition von Mesitylamin an **16** und **17**. Die Hydrolyse von **14** führt zur Bildung des Amino(trisilylmethyl)boranols $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{B}(\text{OH})-\text{NHSiMe}_3$ (**21**). Das zweite Hydrolyseprodukt von **14** (**22**) entsteht durch die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf **21**. **22** kondensiert im wasserfreien Medium nicht zum Boroxin. Die Kristallstruktur von **17** zeigt die bislang kürzeste gefundene Bor-Stickstoff-Bindungs-länge.

Stabilisation and Reactions of Iminoboranes – Crystal Structure of (*tert*-Butylimino)[tris(trimethylsilyl)silyl]borane

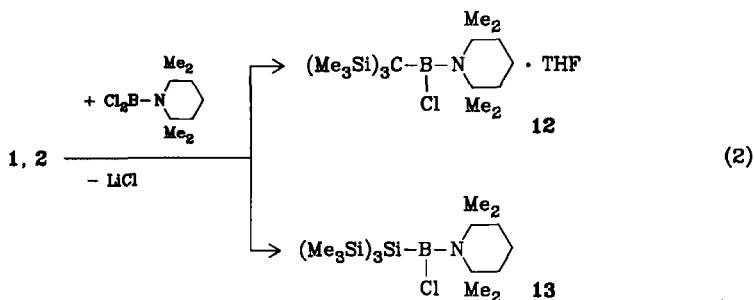
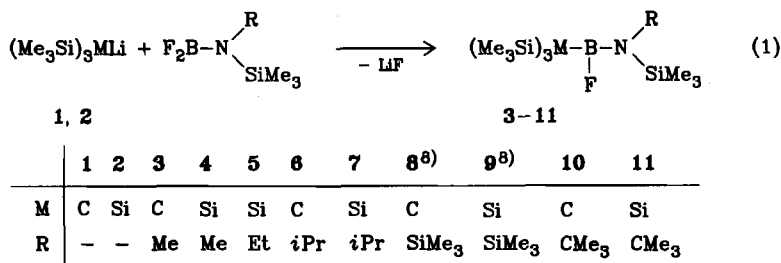
The lithium salts of tris(trimethylsilyl)methane (**1**) and -silane (**2**) react with aminohalogenboranes to give the substitution compounds **3**–**13**. Chloro[tris(trimethylsilyl)methyl](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane (**12**) is isolated as THF adduct. In contrast to methyl-, ethyl- and isopropyl(trimethylsilyl)amino compounds (**3**–**7**) the bis(trimethylsilyl)- (**8**, **9**) and the *tert*-butyl(trimethylsilyl)amino compounds (**10**, **11**) thermally lose fluorotrimethylsilane with formation of stable iminoboranes (**14**–**17**). – **18** is obtained by methanol addition to **14**, **19** and **20** by mesitylamine addition to **16** and **17**, respectively. The hydrolysis of **14** leads to the formation of the amino(trisilylmethyl)boranol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{B}(\text{OH})-\text{NHSiMe}_3$ (**21**). The second product of hydrolysis of **14** (**22**) is obtained by atmospheric moisture from **21**. **22** does not condense to the boroxine in an anhydrous medium. The crystal structure of **17** shows the shortest boron-nitrogen bond length found so far.

Wegweisende Arbeiten von Paetzold und Nöth sowie deren Mitarbb. führten in den letzten Jahren zum Nachweis^{1–3)}, zum Studium des chemischen Reaktionsverhaltens^{2–5)} und zur Isolierung^{4–8)} erster Iminoborane. Vergleichbar der Stabilisierung anderer Hauptgruppenelemente in niederen Koordinationen steigt auch beim

Bor die Beständigkeit der Zweierkoordination mit der Zunahme der Substituentengröße. Wir untersuchten den Effekt der voluminösen Tris(trimethylsilyl)methyl-, -silyl- und Silylaminogruppe primär auf Silicium-Halogenverbindungen und isolierten thermisch unerwartet beständige Produkte^{9,10}. Eine Me₃SiHal-Abspaltung unterblieb bis zu Temperaturen größer 800°C. In Ausweitung dieser Studien auf das Nachbarelement Phosphor erhielten wir bei Einsatz des Tris(silyl)methyligen Phosphaethene, bei Einsatz der Tris(silyl)silylgruppe wiederum stabile Substitutionsprodukte¹¹. Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Reaktionen der Lithiumsalze des Tris(trimethylsilyl)methans (**1**) und -silans (**2**) mit Difluor[(trimethylsilyl)amino]boranen⁹.

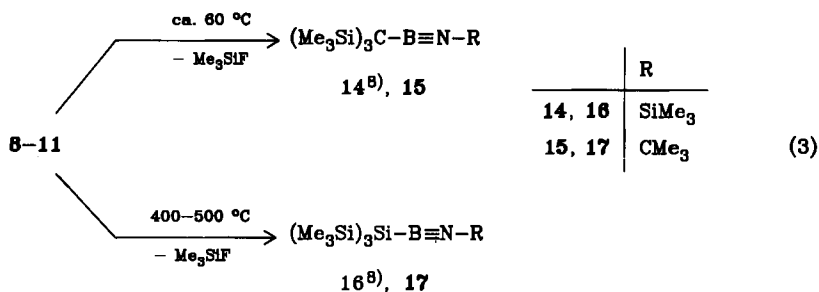
Ergebnisse und Diskussion

Difluor[(trimethylsilyl)amino]borane F₂B-N(R)SiMe₃ reagieren mit den Lithiumsalzen **1** bzw. **2** in THF unter LiF-Abspaltung und Substitution zu **3–11**.



Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran reagiert mit **1** zum THF-gebundenen Substitutionsprodukt **12** und mit **2** zu der THF-freien Verbindung **13**. Die im ¹¹B-NMR-Spektrum von **12** gefundene Resonanz von +25.9 ppm weist im Gegensatz zu der von **13** (48.4 ppm) auf tetrakoordiniertes Bor hin. Die Zusammensetzung des Adduktes **12** ist analytisch und spektroskopisch gesichert. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren belegen zweifelsfrei die Existenz des THF-Ringes, d. h. eine Etherspaltung ist auszuschließen. **12** siedet als THF-Addukt. **8** und **10** verlieren beim Versuch der destillativen Reinigung Me₃SiF. Es entstehen **14** und **15**. **10** kann nur in Lösung nachgewiesen werden.

Diese leichte Bildung von **14** und **15** veranlaßte uns, die thermische Beständigkeit von **3–7**, **9**, **11–13** zu untersuchen. Werden **12** und **13** Temperaturen $> 200^\circ\text{C}$ ausgesetzt, so tritt eine unkontrollierte Zersetzung zu nicht aufarbeitbaren Produkten ein. Keine Tendenz zur Me_3SiF -Abspaltung unter der Bedingung des fließenden Systems zeigen **3–7**. Werden diese Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen (bis 800°C) und Drücken (6–20 mbar) durch ein 30 cm langes Quarzrohr gepumpt, so können sie unzersetzt in einer angeschlossenen Kühlfalle aufgefangen werden. Nur die [Bis(trimethylsilyl)amino]- und [*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]fluorborane (**9**, **11**) spalten unter einem Druck von 6 mbar und Temperaturen von $400–500^\circ\text{C}$ Fluorsilan ab. Es entstehen **16** und **17**.



Die Iminoborane **14–17** sind bemerkenswert thermisch stabil und chemisch reaktionsträge. Sie sind über Monate bei Raumtemperatur lagerfähig. Eine Zersetzung oder Dimerisierung wird nicht beobachtet. Selbst im analytischen Gaschromatographen zeigen sie bis 300°C keine Anzeichen von Zersetzung. Mit AlCl_3 , SiCl_4 , Methacrolein und Benzaldehyd gehen sie keine Additionen oder Cycloadditionen ein.

Eine Vorhersage der Lage der chemischen Verschiebungen der Iminoborane in den ^{11}B -NMR-Spektren erwies sich bisher aufgrund geringen Datenmaterials als schwierig. Ein Vergleich der ^{11}B -NMR-Daten von **13–17** mit denen bekannter Iminoborane^{1,2,6–8)} (Tab. 1) verdeutlicht, daß die ^{11}B -NMR-Resonanzen fast ausschließlich von der Substitution am Stickstoff abhängig sind.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, stabilisieren Alkylgruppen mit ihrem +I-Effekt den Stickstoff und begünstigen die Ausbildung starker $\text{B-N}(\text{p-p})\pi$ -Bindungen. Die gefundenen Resonanzen liegen zwischen 2 und 5 ppm. Arylgruppen mit $-\text{M}$ -

Tab. 1. ^{11}B -NMR-Verschiebungen von Iminoboranen (TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)

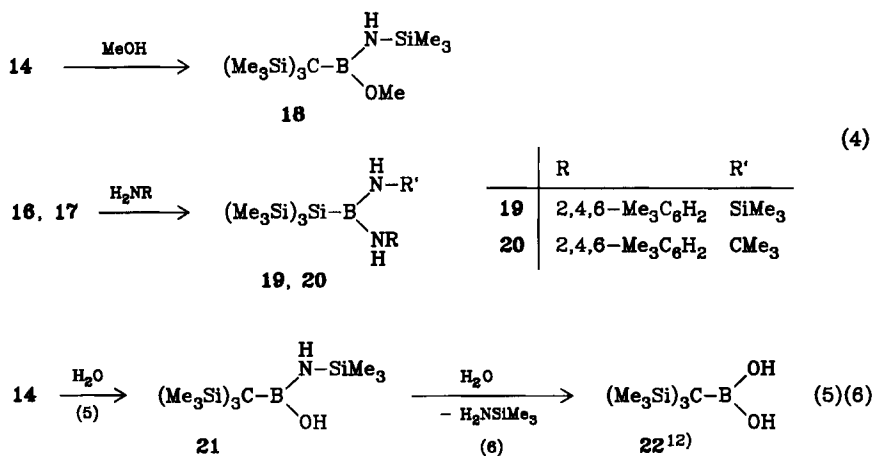
Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$	Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$
$\text{C}_6\text{F}_5\text{B}\equiv\text{NMe}_3$	2.7 ¹⁾	$\text{TMP-B}\equiv\text{N-C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ -(2,4,6)	12.8 ⁷⁾
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-B}\equiv\text{N-CMe}_3$ (17)	2.6	$\text{TMP-B}\equiv\text{N-C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3$ -(2,4,6)	13.2 ⁷⁾
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-B}\equiv\text{N-CMe}_3$ (15)	5.0	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-B}\equiv\text{N-SiMe}_3$ (14)	21.0 ⁸⁾
$\text{Me}_3\text{C-B}\equiv\text{N-CMe}_3$	2.4 ²⁾	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si-B}\equiv\text{N-SiMe}_3$ (16)	21.9 ⁸⁾
$\text{TMP-B}\equiv\text{N-CMe}_3$	4.0 ⁶⁾		

Effekt auf den Stickstoff und Silylsubstituenten mit einer N–Si(p-d) π -Wechselwirkung üben einen Elektronensog aus, der sich zum Bor fortpflanzt und eine stärkere Entschirmung zur Folge hat.

In den ^{29}Si -NMR-Spektren der *N*-silylierten Iminoborane **14** und **16** wird aufgrund des ^{14}N -Quadrupolmomentes für das Siliciumatom der NSiMe_3 -Gruppe ein verbreitertes Resonanzsignal für **16** und ein Triplett breiter Linien für **14** gefunden. Die ^{29}Si - ^{14}N -Kopplungskonstante beträgt 15 Hz. Hervorgerufen wird dieser Effekt durch den polaren Charakter der $-\text{B}\equiv\text{N}$ -Bindung sowie die hohe Eigensymmetrie der linearen XBNSi -Gruppe.

Die IR-Spektren der Iminoborane **14**–**17** liefern für die $\text{B}\equiv\text{N}$ -Schwingung intensive Banden zwischen 1875 und 2030 cm^{-1} . In allen Fällen wird eine Trennung der $^{10}\text{B}\equiv\text{N}$ - und $^{11}\text{B}\equiv\text{N}$ -Schwingung von ca. 50 cm^{-1} beobachtet. In Übereinstimmung mit den ^{11}B -NMR-Spektren werden die Schwingungsfrequenzen der *N*-silylierten Iminoborane **14** und **16** gegenüber denen der *N*-*tert*-butyl-substituierten Verbindungen **15** und **17** um ca. 70 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was eine Schwächung der $\text{B}\equiv\text{N}$ -Bindung verdeutlicht.

Werden den Iminoborane **14**, **16** und **17** protonenaktive Substanzen wie Amine, Alkohol und Wasser angeboten und hohe Reaktionstemperaturen gewählt, entstehen die Additionsverbindungen **18**–**22**.

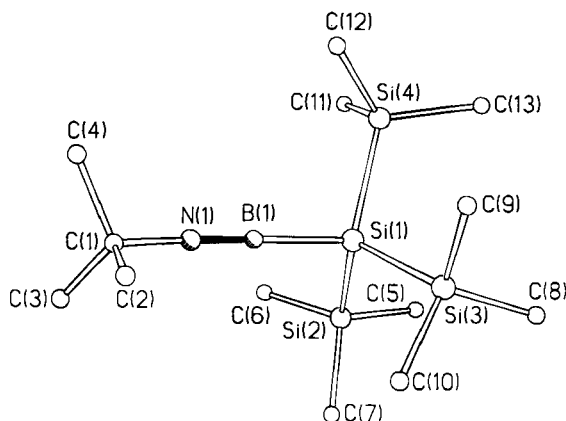


Wird **14** im molaren Verhältnis 1:1 mit H_2O in siedendem *n*-Hexan hydrolysiert, so entsteht die erste Hydrolysestufe **21**. Wird reines **21** über mehrere Tage im offenen Reaktionsgefäß der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so erfolgt quantitative Hydrolyse zu **22**⁽¹²⁾.

22 und auch **21** zeigen keine Tendenz zur Entwässerung. Sowohl massenspektroskopisch als auch osmometrisch in Cyclohexan wird die Molmasse der Monomeren gefunden. **22** kristallisiert beim Entfernen des Lösungsmittels spontan. Dies und der hohe Schmelzpunkt von 201 °C deuten auf starke Wasserstoffbrückenbindungen im Festzustand hin. In Lösung zeigen die ^{11}B -NMR-Verschiebungen von **21** ($\delta = 34.0$) und **22** (31.5) das Vorliegen von sp^2 -hybridisiertem Bor.

Kristallstruktur von 17*

Die Intensitätsmessungen wurden an einem durch ein Miniaturzonenschmelzverfahren¹³⁾ erhaltenen Einkristall bei -60°C vorgenommen. Die Struktur von **17** ist in den wesentlichen Punkten mit der des *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)borans⁴⁾ vergleichbar. Beide Strukturen stimmen in der Linearität der zentralen XBNC-Kette (X = C, Si) und der ekliptischen Anordnung der Liganden überein, wobei **17** eine leichte Abweichung von der Linearität (Winkel Si–B–N = 176.6° , B–N–C = 177.4°) mit einer schwach ausgeprägten *cis*-Stellung der Substituenten zeigt. Für die Bor-Stickstoff-Bindung wird mit 122.1 pm der bislang kürzeste Abstand gefunden, der den für $\text{HB}\equiv\text{NH}$ durch ab initio-MO-Berechnungen

Abb. 1. Molekülstruktur von **17** ohne WasserstoffatomeTab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	x	y	z	U
Si(1)	2840(1)	7883(1)	3769(1)	37(1)*
Si(2)	1080(1)	7185(1)	3126(1)	49(1)*
Si(3)	4710(1)	6341(1)	3912(1)	46(1)*
Si(4)	3752(1)	10917(1)	3620(1)	44(1)*
N(1)	1509(3)	7847(3)	4906(1)	47(1)*
B(1)	1982(4)	7889(4)	4466(2)	41(1)*
C(1)	982(4)	7739(4)	5427(1)	47(1)*
C(2)	1898(6)	6757(5)	5747(2)	86(2)*
C(3)	-550(5)	7300(6)	5374(2)	89(2)*
C(4)	1109(5)	9105(5)	5692(2)	78(2)*
C(5)	1735(5)	7371(5)	2449(2)	72(2)*
C(6)	-572(5)	8207(6)	3171(2)	81(2)*
C(7)	622(7)	5409(5)	3240(2)	109(3)*
C(8)	5479(6)	5821(6)	3281(2)	91(2)*
C(9)	6169(5)	7081(5)	4353(2)	67(2)*
C(10)	4005(5)	4856(5)	4250(2)	83(2)*
C(11)	2418(5)	11099(5)	3241(2)	72(2)*
C(12)	4252(5)	10792(5)	4279(2)	69(2)*
C(13)	5377(5)	9887(6)	3223(2)	78(2)*

*Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

^{*)} Strukturanalyse ergänzt am 16. September 1985.

erhaltenen (123 pm)¹⁴⁾ sogar noch unterschreitet. Intermolekulare Wechselwirkungen, insbesondere Bor-Stickstoff-Wechselwirkungen ($B-N_{\text{interm.}} = 569 \text{ pm}$), werden nicht beobachtet.

Tab. 3. Bindungslängen (pm) und -winkel (°)

Si (1)-Si (2)	234.4 (1)	Si (1)-Si (3)	235.3 (1)
Si (1)-Si (4)	235.5 (2)	Si (1)-B (1)	197.6 (4)
Si (2)-C (5)	185.8 (4)	Si (2)-C (6)	186.8 (5)
Si (2)-C (7)	187.0 (6)	Si (3)-C (8)	186.2 (5)
Si (3)-C (9)	186.1 (4)	Si (3)-C (10)	186.4 (5)
Si (4)-C (11)	187.4 (5)	Si (4)-C (12)	186.9 (4)
Si (4)-C (13)	187.5 (5)	N (1)-B (1)	122.1 (5)
N (1)-C (1)	143.5 (4)	C (1)-C (2)	150.9 (6)
C (1)-C (3)	149.8 (6)	C (1)-C (4)	153.3 (6)
Si (2)-Si (1)-Si (3)	113.0 (1)	Si (2)-Si (1)-Si (4)	114.3 (1)
Si (3)-Si (1)-Si (4)	110.9 (1)	Si (2)-Si (1)-B (1)	107.9 (1)
Si (3)-Si (1)-B (1)	101.8 (1)	Si (4)-Si (1)-B (1)	108.1 (1)
Si (1)-Si (2)-C (5)	110.3 (2)	Si (1)-Si (2)-C (6)	109.9 (2)
Si (1)-Si (2)-C (7)	109.9 (2)	Si (1)-Si (3)-C (8)	112.2 (2)
Si (1)-Si (3)-C (9)	109.7 (2)	Si (1)-Si (3)-C (10)	108.8 (2)
Si (1)-Si (4)-C (11)	112.2 (2)	Si (1)-Si (4)-C (12)	108.3 (2)
Si (1)-Si (4)-C (13)	109.5 (2)	B (1)-N (1)-C (1)	177.4 (4)
Si (1)-B (1)-N (1)	176.6 (3)	N (1)-C (1)-C (2)	108.8 (3)
N (1)-C (1)-C (3)	108.7 (3)	N (1)-C (1)-C (4)	108.0 (3)

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Firma Messer-Griesheim gefördert.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter trockenem N_2 durchgeführt. — Massenspektren: CH 5-Spektrometer, Varian MAT, 70 eV (FI-Messungen). — 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren (30proz. Lösungen in CH_2Cl_2 , TMS, C_6F_6 int.); ^{11}B -, ^{13}C -, ^{14}N - und ^{29}Si -NMR-Spektren (50proz. Lösungen in $CHCl_3/C_6D_6$, TMS int., $BF_3 \cdot OEt_2$ ext., $MeNO_2$ ext.): Bruker WP-80 und AM-250 Kernresonanzgeräte. — IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 325.

Aminoborane 3–13: 50 mmol **1** in 100 ml THF bzw. **2** in 100 ml Toluol werden bei Raumtemp. mit 50 mmol des jeweiligen Aminodihalogenborans in 50 ml THF (**3**, **6**, **8**, **10**, **12**, **13**) bzw. 50 ml *n*-Hexan (**4**, **5**, **7**) versetzt. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und die Lösung vom LiHal getrennt. **3–7**, **9**, **11–13** werden durch Destillation rein erhalten. **8** und **10** verlieren während der Vakuumdestillation ständig Me_3SiF unter Bildung von **14** und **15**. **8** und **10** können NMR-spektroskopisch nur im Rohprodukt identifiziert werden. **4**, **6** und **9** kristallisieren nach der Destillation aus.

Fluor[methyl(trimethylsilyl)amino][tris(trimethylsilyl)methyl]boran (3): Sdp. $84^\circ C/0.01$ mbar; Ausb. 10.7 g (59%). — MS: $m/z = 363 (M^+)$. — 1H -NMR: $\delta = 0.15$ $NSiMe_3$ ($^2J_{HF} = 2.29$ Hz), 0.22 $CSiMe_3$ ($^2J_{HF} = 1.14$ Hz), 2.63 NCH_3 ($^4J_{HF} = 0.45$ Hz). — ^{11}B -NMR: $\delta = 34.3$. — ^{13}C -NMR: $\delta = 0.61$ $NSiC_3$ ($^4J_{CF} = 4.0$ Hz), 5.75 $CSiC_3$ ($^4J_{CF} = 2.3$ Hz), 33.34 NC ($^3J_{CF} = 8.3$ Hz). — ^{19}F -NMR: $\delta = 106$. — ^{29}Si -NMR: $\delta = -0.47$ CSi_3 ($^2J_{SiF} = 11.12$ Hz), 11.92 NSi ($^3J_{SiF} = 11.50$ Hz).

$C_{14}H_{39}BFNSi_4$ (363.6) Ber. C 46.24 H 10.81 Gef. C 45.73 H 10.68

Fluor[methyl(trimethylsilyl)amino][tris(trimethylsilyl)silyl]boran (4): Sdp. $77^\circ C/0.01$ mbar; Ausb. 9.5 g (50%). — MS: $m/z = 379 (M^+)$. — 1H -NMR: $\delta = 0.17$ $NSiMe_3$ ($^2J_{HF} = 1.8$ Hz), 0.23 $SiSiMe_3$ ($^2J_{HF} = 0.4$ Hz), 2.69 NCH_3 ($^4J_{HF} = 0.8$ Hz). — ^{11}B -NMR: $\delta =$

41.0. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 0.32 \text{ NSiC}_3$ ($^4J_{\text{CF}} = 3.18 \text{ Hz}$), 2.67 SiSiC_3 , 33.82 NC ($^3J_{\text{CF}} = 10.6 \text{ Hz}$). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 109.0$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -133.2 \text{ BSi}$, -9.96 SiSi_3 ($^3J_{\text{SiF}} = 5.83 \text{ Hz}$), 11.05 NSi ($^3J_{\text{SiF}} = 9.89 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{39}\text{BFNSi}_5$ (379.7) Ber. C 41.12 H 10.35 Gef. C 40.78 H 10.02

[*Ethyl(trimethylsilyl)amino*]fluor[*tris(trimethylsilyl)silyl*]boran (5): Sdp. $85^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$; Ausb. 12.2 g (62%). — MS: $m/z = 393 \text{ (M}^+)$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.20 \text{ NSiMe}_3$ ($^2J_{\text{HF}} = 1.73 \text{ Hz}$), 0.21 SiSiMe_3 ($^2J_{\text{HF}} = 0.4 \text{ Hz}$), 1.06 CCH_3 , 3.11 NCH_2 ($J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 40.8$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.16 \text{ NSiC}_3$ ($^4J_{\text{CF}} = 3.08 \text{ Hz}$), 2.62 SiSiC_3 ($^4J_{\text{CF}} = 0.8 \text{ Hz}$), 21.04 NCC , 41.21 NC ($^3J_{\text{CF}} = 9.56 \text{ Hz}$). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 111$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -133.5 \text{ BSi}$, -10.12 BSiSi_3 ($^3J_{\text{SiF}} = 6.46 \text{ Hz}$), 10.18 NSi ($^3J_{\text{SiF}} = 10.93 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{41}\text{BFNSi}_5$ (393.7) Ber. C 41.71 H 10.50 Gef. C 42.00 H 10.73

Fluor[*isopropyl(trimethylsilyl)amino*][*tris(trimethylsilyl)methyl*]boran (6): Sdp. $116^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$; Schmp. 88°C ; Ausb. 16.2 g (83%). — MS: $m/z = 391 \text{ (M}^+)$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.22 \text{ CSiMe}_3$ ($^2J_{\text{HF}} = 1.4 \text{ Hz}$), 0.25 NSiMe_3 ($^2J_{\text{HF}} = 2.8 \text{ Hz}$), 1.20 CHCH_3 ($^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{HF}} = 0.6 \text{ Hz}$), 3.94 BNCH ($^4J_{\text{HF}} = 2.4 \text{ Hz}$). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 33.8$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 4.36 \text{ NSiC}_3$ ($^4J_{\text{CF}} = 6.3 \text{ Hz}$), 5.94 BCSiC_3 ($^4J_{\text{HF}} = 2.5 \text{ Hz}$), 8.9 BC , 25.55 NCC_2 ($^4J_{\text{HF}} = 0.6 \text{ Hz}$), 45.29 NC ($^3J_{\text{CF}} = 7.1 \text{ Hz}$). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 110$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{43}\text{BFNSi}_4$ (391.7) Ber. C 49.06 H 11.07 Gef. C 49.48 H 11.80

Fluor[*isopropyl(trimethylsilyl)amino*][*tris(trimethylsilyl)silyl*]boran (7): Sdp. $89^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$; Ausb. 15.1 g (74%). — MS: $m/z = 407 \text{ (M}^+)$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.21 \text{ SiSiMe}_3$ ($^2J_{\text{HF}} = 0.4 \text{ Hz}$), 0.26 NSiMe_3 ($^2J_{\text{HF}} = 2.2 \text{ Hz}$), 1.22 CCH_3 ($^2J_{\text{HF}} = 0.4 \text{ Hz}$), 3.85 NCH ($^4J_{\text{HF}} = 1.6 \text{ Hz}$). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 41.0$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 2.54 \text{ SiSiC}_3$ ($^4J_{\text{CF}} = 0.8 \text{ Hz}$), 3.51 NSiC_3 ($^4J_{\text{CF}} = 4.1 \text{ Hz}$), 25.41 NCC_2 ($^4J_{\text{CF}} = 1.1 \text{ Hz}$), 49.56 NC ($^3J_{\text{CF}} = 9.1 \text{ Hz}$). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 107$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -10.21 \text{ BSiSi}_3$ ($^3J_{\text{SiF}} = 6.59 \text{ Hz}$), 7.55 NSi ($^3J_{\text{SiF}} = 12.91 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{43}\text{BFNSi}_5$ (407.8) Ber. C 44.18 H 10.63 Gef. C 43.86 H 10.21

[*Bis(trimethylsilyl)amino*]fluor[*tris(trimethylsilyl)silyl*]boran (9): Sdp. $100^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$; Schmp. 41°C ; Ausb. 11.1 g (51%). — MS: $m/z = 437 \text{ (M}^+)$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.25 \text{ NSiMe}_3$ ($^2J_{\text{HF}} = 1.1 \text{ Hz}$), 0.27 SiSiMe_3 ($^2J_{\text{HF}} = 0.5 \text{ Hz}$). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 44.4$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 3.18 \text{ SiSiC}_3$ ($^4J_{\text{CF}} = 1.04 \text{ Hz}$), 4.38 NSiC_3 ($^4J_{\text{CF}} = 2.1 \text{ Hz}$). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 156$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -121.5 \text{ BSi}$, -10.22 BSiSi_3 ($^3J_{\text{SiF}} = 8.52 \text{ Hz}$), 4.69 NSi ($^3J_{\text{SiF}} = 15.2 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{45}\text{BFNSi}_6$ (437.9) Ber. C 41.15 H 10.36 Gef. C 41.31 H 10.42

[*tert-Butyl(trimethylsilyl)amino*]fluor[*tris(trimethylsilyl)silyl*]boran (11): Sdp. $105^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$; Ausb. 13.1 g (62%). — MS: $m/z = 421 \text{ (M}^+)$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.25 \text{ SiSiMe}_3$ ($^2J_{\text{HF}} = 0.6 \text{ Hz}$), 0.29 NSiMe_3 ($^2J_{\text{HF}} = 3.0 \text{ Hz}$), 1.39 NCMe_3 ($^2J_{\text{HF}} = 0.3 \text{ Hz}$). — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 41.4$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 2.95 \text{ SiSiC}_3$ ($^4J_{\text{CF}} = 1.3 \text{ Hz}$), 5.67 NSiC_3 ($^4J_{\text{CF}} = 6.7 \text{ Hz}$), 34.97 NCC_3 , 52.65 NC ($^3J_{\text{CF}} = 7.5 \text{ Hz}$). — $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 135$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -115 \text{ BSi}$, -10.24 BSiSi_3 ($^3J_{\text{SiF}} = 9.29 \text{ Hz}$), 6.62 NSi ($^3J_{\text{SiF}} = 16.92 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{45}\text{BFNSi}_5$ (421.8) Ber. C 45.56 H 10.75 Gef. C 45.50 H 10.96

Chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)[*tris(trimethylsilyl)methyl*]boran-Tetrahydrofuran (12): Sdp. $160^\circ\text{C}/0.01 \text{ mbar}$; Ausb. 7.8 g (32%). — MS: $m/z = 489 \text{ (M}^+)$. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.12 \text{ SiMe}_3$, 1.36 CMe_2 , $1.5-1.75 \text{ [CH}_2\text{]}_3$, $\text{O(CH}_2\text{CH}_2\text{)}_2$, 3.94 OCH_2 . — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 25.9$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 2.79 \text{ SiC}_3$, $14.9 \text{ NC}_2\text{C}_2\text{C}$, $27.0 \text{ OC}_2\text{C}_2$, 31.76 NCCH_3 , $38.84 \text{ NC}_2\text{C}_2$, 53.43 NC_2 , 65.4 OC_2 . — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 2.23$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{53}\text{BCINOSi}_3$ (490.2) Ber. C 56.36 H 10.90 Gef. C 56.39 H 10.55

Chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)[tris(trimethylsilyl)silyl]boran (**13**): Sdp. 141 °C/0.01 mbar; Ausb. 2.8 g (13%). — MS: $m/z = 433$ (M^+). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.28$ SiMe_3 , 1.49 NCMe_2 , 1.55–1.65 CH_2 . — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 48.4$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -10.9$ BSiSi_3 .

$\text{C}_{18}\text{H}_{45}\text{BClNSi}_4$ (434.2) Ber. C 49.80 H 10.45 Gef. C 50.01 H 10.39

Ininoborane 14–17: Beim Versuch der destillativen Reinigung von **8** und **10** wird ab ca. 60 °C eine Me_3SiF -Abspaltung beobachtet. Es entstehen **14** und **15**. Zur Gewinnung von **16** und **17** werden **9** bzw. **11** bei 6 mbar durch einen auf 400–500 °C erhitzten, 30 cm langen Ofen geleitet. **14–17** werden destillativ gereinigt.

[(Trimethylsilyl)imino][tris(trimethylsilyl)methyl]boran (**14**)⁸): Sdp. 47 °C/0.01 mbar; Schmp. 15 °C; Ausb. 7.4 g (45%). — MS: $m/z = 329$ (M^+). — IR (rein): 1940 ($^{10}\text{B}\equiv\text{N}$), 1885 ($^{11}\text{B}\equiv\text{N}$) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.10$ NSiMe_3 , 0.23 CSiMe_3 . — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 21.0$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 2.55$ NSiC_3 , 3.15 CSiC_3 . — $^{14}\text{N-NMR}$ (50proz. in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{NO}_2$ ext.): $\delta = -262.4$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -12.21$ NSi ($J_{\text{SiN}} = 15$ Hz), 0.12 CSi_3 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{BNSi}_4$ (329.6) Ber. C 47.38 H 11.01 Gef. C 46.90 H 10.71

[(Trimethylsilyl)imino][tris(trimethylsilyl)silyl]boran (**16**)⁸): Sdp. 50 °C/0.01 mbar; Ausb. 9.8 g (57%). — MS: $m/z = 345$ (M^+). — IR (rein): 1925 ($^{10}\text{B}\equiv\text{N}$), 1875 ($^{11}\text{B}\equiv\text{N}$) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.08$ NSiMe_3 , 0.24 SiSiMe_3 . — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 21.9$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.82$ SiSiC_3 ($J_{\text{SiC}} = 46.22$ Hz), 2.32 NSiC_3 . — $^{14}\text{N-NMR}$: $\delta = -218.3$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -143.5$ BSi , -11.11 NSi , -9.46 SiSi_3 ($J_{\text{SiSi}} = 57.41$ Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{BNSi}_5$ (345.7) Ber. C 41.70 H 10.50 Gef. C 42.06 H 10.02

(*tert*-Butylimino)[tris(trimethylsilyl)methyl]boran (**15**): Sdp. 63 °C/0.01 mbar; Ausb. 4.9 g (31%). — MS: $m/z = 313$ (M^+). — IR (rein): 2030 ($^{10}\text{B}\equiv\text{N}$), 1975 ($^{11}\text{B}\equiv\text{N}$) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.20$ SiMe_3 , 1.21 CMe_3 . — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 5.0$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 3.14$ SiC_3 , 34.20 CC_3 , 47.80 CC_3 . — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = 0.17$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{BNSi}_3$ (313.5) Ber. C 53.64 H 11.57 Gef. C 53.14 H 11.62

(*tert*-Butylimino)[tris(trimethylsilyl)silyl]boran (**17**): Sdp. 47 °C/0.01 mbar; Schmp. 1 °C; Ausb. 12.3 g (75%). — MS: $m/z = 329$ (M^+). — IR (rein): 1995 ($^{10}\text{B}\equiv\text{N}$), 1945 ($^{11}\text{B}\equiv\text{N}$) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.23$ SiMe_3 , 1.25 CMe_3 . — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 2.6$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1.80$ SiC_3 , 34.13 NCC_3 , 48.80 NC . — $^{14}\text{N-NMR}$: $\delta = -212.3$. — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -142.3$ BSi , -9.75 BSiSi_3 .

$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{BNSi}_4$ (329.6) Ber. C 47.37 H 11.01 Gef. C 46.38 H 11.42

Additionsprodukte 18–21: Die Lösung von 50 mmol **14** in 100 ml *n*-Hexan wird mit 50 mmol Methanol (**18**) bzw. Wasser (**21**) versetzt und 6 h unter Rückfluß erhitzt. 50 mmol **16** bzw. **17** werden mit 50 mmol 2,4,6-Trimethylanilin versetzt und ca. 4 h unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wird GC-analytisch verfolgt. Nach beendeter Addition werden **18–21** destillativ gereinigt.

Methoxy[(trimethylsilyl)amino][tris(trimethylsilyl)methyl]boran (**18**): Sdp. 68 °C/0.01 mbar; Ausb. 14.4 g (80%). — MS: $m/z = 361$ (M^+). — IR (rein): 3405 (NH) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.13$ CSiMe_3 , 0.20 NSiMe_3 , 2.75 NH , 3.59 OCH_3 . — $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 33.8$. — $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 2.88$ NSiC_3 , 4.65 CSiC_3 , 52.50 OC . — $^{29}\text{Si-NMR}$: $\delta = -1.33$ CSi_3 , 1.61 NSi .

$\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{BNOSi}_4$ (361.6) Ber. C 46.50 H 11.15 Gef. C 45.98 H 10.79

[(2,4,6-Trimethylphenyl)amino][(trimethylsilyl)amino][tris(trimethylsilyl)silyl]boran (**19**): Sdp. 135 °C/0.01 mbar; Ausb. 16.5 g (69%). — MS: $m/z = 480$ (M^+). — IR (rein): 3420, 3380 (NH) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0.25$ NSiMe_3 , 0.22 SiSiMe_3 , 2.2 C_6Me_3 , 4.3 NH , 6.8

C_6H_2 , $-^{11}B-NMR: \delta = 36.9$. $-^{13}C-NMR: \delta = 1.44 NSiC_3, 2.59 SiSiC_3, 19.76 2,6-C_6H_2Me_2, 20.80 4-C_6H_2Me, 128.9, 134.1, 134.3, 139.3 C_6H_2$. $-^{29}Si-NMR: \delta = -127.8 BSi, -11.09 BSiSi_3, 1.01 NSi$.

$C_{21}H_{49}BN_2Si_5$ (480.9) Ber. C 52.45 H 10.27 Gef. C 51.42 H 10.66

(*tert*-Butylamino)[(2,4,6-trimethylphenyl)amino][tris(trimethylsilyl)silyl]boran (**20**): Sdp. $135^\circ C/0.01$ mbar; Ausb. 18.9 g (81.5%). – MS: $m/z = 464 (M^+)$. – IR (rein): 3445, 3400 (NH) cm^{-1} . $-^1H-NMR: \delta = 0.15 SiMe_3, 1.19 CMe_3, 2.23 C_6H_2Me_3, 3.1, 4.1 NH, 6.84 C_6H_2$. $-^{11}B-NMR: \delta = 33.5$. $-^{13}C-NMR: \delta = 2.78 SiC_3, 19.72, 2,6-C_6H_2C_2, 20.80 4-C_6H_2C, 32.42 NCC_3, 50.59 NCC_3, 129.1, 134.3, 135.7, 140.8 C_6H_2$.

$C_{22}H_{49}BN_2Si_4$ (464.8) Ber. C 56.85 H 10.63 Gef. C 57.33 H 10.09

Hydroxy[(trimethylsilyl)amino][tris(trimethylsilyl)methyl]boran (**21**): Sdp. $60^\circ C/0.01$ mbar; Ausb. 10.6 g (61%). – MS: $m/z = 347 (M^+)$. – IR (rein): 3700 (OH), 3460 (NH) cm^{-1} . $-^1H-NMR: \delta = 0.13 NSiMe_3, 0.18 CSiMe_3, 2.6 NH, 4.2 OH$. $-^{11}B-NMR: \delta = 34.0$. $-^{13}C-NMR: \delta = 1.26 NSiC_3, 4.53 CSiC_3, 7.6 BC$.

$C_{13}H_{38}BNOSi_4$ (347.6) Ber. C 44.92 H 11.02

Gef. C 44.36 H 10.77 Molmasse 339 (osmometr. in Cyclohexan)

Dihydroxy[tris(trimethylsilyl)methyl]boran (**22**)¹²⁾: 10 mmol **21** werden im offenen Reaktionsgefäß der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt. Nach ca. 24 h beginnt **22** langsam bei Raumtemp. und Atmosphärendruck in nadelförmigen Kristallen an der Gefäßwand zu sublimieren. Schmp. $201^\circ C$; Ausb. 2.4 g (87%). – MS (hochauflösend): $m/z = 261.1336 (M^+ - 15)$. – IR (Nujol): 3660 (OH) cm^{-1} . $-^1H-NMR: \delta = 0.19 SiMe, 4.2 OH$. $-^{11}B-NMR: \delta = 31.5$. $C_{10}H_{29}BO_2Si_3$ (276.4) Ber. C 43.45 H 10.57

Gef. C 42.89 H 10.92 Molmasse 300 (osmometr. in Cyclohexan)

Kristallstrukturanalyse von **17**¹⁵⁾: Der vermessene Kristall wurde in einer Kapillare mit 0.3 mm \varnothing bei $-1^\circ C$ gewonnen, nachdem unterhalb $-73^\circ C$ Kristallkeime erzeugt wurden. Kristallzeitlich mit 80% Leistung und Ziehgeschwindigkeit von 10 mm/12 h mit einer Strahlungskristallzichanlage¹³⁾. Syntex R 3-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator. $a = 9.349(5)$, $b = 10.097(4)$, $c = 25.181(21) \text{ \AA}$, $\beta = 93.66(3)^\circ$, $V = 2372(2) \text{ \AA}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $D_x = 0.92 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 2.37 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta: \omega$ -scan. Datensammlung von 4149 unabhängigen Intensitäten bei $-60^\circ C$ ($2\theta_{max} = 55^\circ$), davon 2897 beobachtet ($F_o \geq 4.0 \cdot \sigma(F)$). Strukturlösung nach direkten Methoden. Strukturverfeinerung nach Block-Kaskaden-Methoden und Darstellungen mit SHELXTL-Programmsystem¹⁶⁾ auf einem NOVA 3/12-Rechner (Data General). Die CH_3 -Gruppen wurden als starre Gruppen (C–H-Abstand 96 pm, H–C–H-Winkel 109.5°) mit einem isotropen Temperaturfaktor der Wasserstoffatome verfeinert, der dem 1.2-fachen des U_{ij} -Tensors des zugehörigen C-Atoms entspricht. $R = 0.062$, $R_w = 0.052$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 \cdot F^2$. Maximale Restelektronendichte 0.36 e/\AA^3 .

CAS-Registry-Nummern

1: 28830-22-0 / 2: 4110-02-5 / 3: 100103-16-0 / 4: 100103-17-1 / 5: 100103-18-2 / 6: 100103-19-3 / 7: 100103-20-6 / 8: 95464-57-6 / 9: 95464-54-3 / 10: 100103-21-7 / 11: 100103-22-8 / 12: 100111-81-7 / 13: 100103-23-9 / 14: 95464-55-4 / 15: 100103-24-0 / 16: 95464-56-5 / 17: 100103-25-1 / 18: 100103-26-2 / 19: 100103-27-3 / 20: 100103-28-4 / 21: 100103-29-5 / 22: 87122-56-3 / $F_2BN(Me)TMS$: 36637-05-5 / $F_2BN(Et)TMS$: 36637-04-4 / $F_2BN(iPr)TMS$: 36637-02-2 / $F_2BN(TMS)_2$: 2251-46-9 / $F_2BN(CMe_3)TMS$: 100103-30-8 / Dichlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran: 79855-29-1 / 2,4,6-Trimethylanilin: 88-05-1

- ¹⁾ P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Würtenberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).
- ²⁾ K. Delphy, H.-U. Meier, P. Paetzold und Ch. v. Plotho, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1696 (1984).
- ³⁾ P. Paetzold, Ch. v. Plotho, H. Schwan und H.-U. Meier, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 610 (1984).
- ⁴⁾ P. Paetzold, Ch. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bourgeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber. **117**, 1089 (1984).
- ⁵⁾ H. Nöth und S. Weber, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1460 (1983).
- ⁶⁾ H. Nöth, S. Weber, R. Rasthofer, Ch. Narula und A. Konstantinov, Pure Appl. Chem. **55**, 1453 (1983).
- ⁷⁾ H. Nöth, Nachr. Chem. Techn. Lab. **32**, 956 (1984).
- ⁸⁾ M. Haase und U. Klingebiel, Angew. Chem. **97**, 335 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 324 (1985).
- ⁹⁾ U. Klingebiel und L. Skoda, Z. Anorg. Allg. Chem. **510**, 175 (1984).
- ¹⁰⁾ M. Haase und U. Klingebiel, Z. Anorg. Allg. Chem. **524**, 106 (1985).
- ¹¹⁾ M. Haase, U. Klingebiel und L. Skoda, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1500 (1984).
- ¹²⁾ C. Eaborn, M. N. El-Kheli, N. Retta und J. O. Smith, J. Organomet. Chem. **249**, 23 (1983).
- ¹³⁾ D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese und W. Oßwald, J. Appl. Cryst. **18** (1985), im Druck.
- ¹⁴⁾ N. C. Baird und R. K. Datta, Inorg. Chem. **11**, 17 (1972).
- ¹⁵⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 650, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁶⁾ G. M. Sheldrick, Komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten (Rev. 4. 1) Göttingen (1983).

[194/85]