

Beiträge zur Chemie des Bors, 180¹⁾**Zur Kenntnis von [(Trimethylsilyl)amino]borinium-Kationen**

Peter Kölle und Heinrich Nöth*

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

Eingegangen am 7. August 1986

Fluor[(trimethylsilyl)amino]borane reagieren mit einem Überschuß von Bortribromid zu den (Silylamino)borinium-tetrabromoboraten **3**. Deren thermische Stabilität nimmt mit der Anzahl der Trimethylsilylgruppen im Kation ab. $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\text{BBr}_4$ (**3e**) zerfällt bereits bei Raumtemperatur zu Me_3SiBr und $(\text{Me}_3\text{SiN}-\text{BBr})_4$ (**4**).

Contributions to the Chemistry of Boron, 180¹⁾**Syntheses of [(Trimethylsilyl)amino]borinium Cations**

Fluoro[(trimethylsilyl)amino]boranes react with an excess of boron tribromide to give the (silylamino)borinium tetrabromoborates **3**. The thermal stability of these salts decreases as the number of trimethylsilyl groups increases. Already at room temperature $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\text{BBr}_4$ (**3e**) decomposes into Me_3SiBr besides $(\text{Me}_3\text{SiN}-\text{BBr})_4$ (**4**).

Borinium-Ionen des Typs $\text{R}_2\text{N}=\text{B}=\text{NR}_2^+$ besitzen eine Allen-Struktur und bilden sich leicht bei der Halogenid-Abspaltung aus Bis(dialkylamino)borchloriden oder -bromiden mit starken Halogenid-Akzeptoren^{2,3)}. Liegen sterisch sehr anspruchsvolle Aminogruppen vor, dann liefern selbst Bis(dialkylamino)borfluoride Borinium-Salze, falls ein geeigneter Halogenid-Akzeptor (z. B. AlCl_3) gewählt wird. Dies ist etwa der Fall bei Gegenwart von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Gruppen⁴⁾. Ferner entstehen Bis(diamino)borinium-Ionen auch bei der Addition von Trimethylsilyliodid oder -triflat an (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran, $\text{tmpB}\equiv\text{N}-\text{CMe}_3$ ⁵⁾. Salze des Typs $[\text{R}_2\text{N}=\text{B}=\text{NR}(\text{SiMe}_3)]\text{X}$ weisen allerdings nur eine mäßige thermische Stabilität auf⁶⁾.

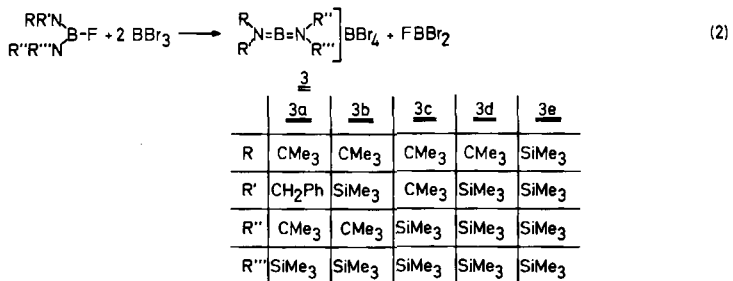
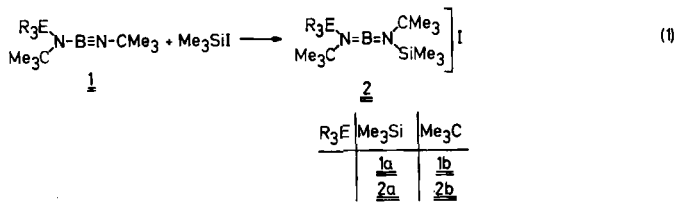
Da bei der Einwirkung von Borhalogeniden auf [(Trimethylsilyl)amino]borane üblicherweise die Si-N-Spaltung dominiert, untersuchten wir die Einwirkung von Borhalogeniden auf [(Trimethylsilyl)amino]borhalogenide, um die Konkurrenz zwischen SiN-Spaltung und Borinium-Salzbildung auszuloten.

Ergebnisse

In Analogie zur Umsetzung von $\text{tmpB}\equiv\text{N}-\text{CMe}_3$ mit Me_3SiI erhielten wir das Borinium-iodid **2a** nach (1) aus dem Aminoiminoboran **1a**, $\text{Me}_3\text{C}-(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{B}\equiv\text{N}-\text{CMe}_3$ ^{7,8)}, und Me_3SiI . Analog dazu fällt **2b** an, wenn man das Iminoboran **1b** einsetzt⁷⁾.

Mono-, Bis-, Tris- sowie Tetrakis(trimethylsilyl)diamino-borinium-Salze **3** entstehen in hoher Ausbeute gemäß (2) bei der Einwirkung von überschüssigem Bor-

tribromid auf die entsprechenden [(Trimethylsilyl)amino]borfluoride. Die mögliche SiN-Spaltung durch BBr_3 unterbleibt; der Halogen-Austausch, der letztlich zum Tetrabromoborat führt, bestimmt das Reaktionsgeschehen.

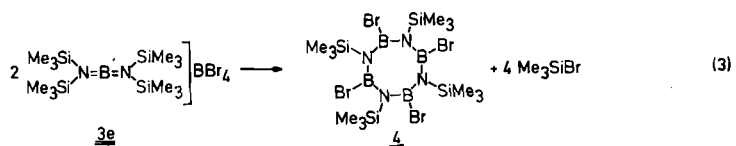


Ein Grund für diese Selektivität dürfte in der sterischen Abschirmung der Stickstoff-Atome in den Bis(amino)borfluoriden zu suchen sein. Kalottenmodelle zeigen, daß das Fluor-Atom in diesen Verbindungen leichter als die N-Atome dem Angriff eines Elektrophils zugänglich sein sollte. Da die Anzahl der BF-Bindungen erhalten bleibt, über FBBR_2 aber letztlich gasförmiges BF_3 entsteht, ist die beobachtete Salzbildung nach (2) entropisch begünstigt.

Versuche, in Analogie zur Umsetzung (2) durch Einwirkung von AlCl_3 in CH_2Cl_2 Tetrachloroaluminat wie $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{RN}=\text{B}=\text{NR}(\text{SiMe}_3)]\text{AlCl}_4$ darzustellen, gelangen nicht. Dies entspricht vergeblichen Versuchen *Webers*, aus AlCl_3 und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{BCl}$ das Salz $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{B}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\text{AlCl}_4$ zu erzeugen⁹.

Die Zersetzung der (Silylamino)borinium-tetrabromoborate haben wir am Beispiel von **3e** untersucht. In CH_2Cl_2 -Lösung ist das ¹¹B-NMR-Signal des BBr_4^- -Anions nach 4 h nicht mehr nachweisbar. 2 mol Me_3SiBr bilden sich aus **3e**. Isoliert wurde das Borazocan $(\text{Me}_3\text{SiN}-\text{BBr})_4$, d. h. **3e** zerfällt gemäß Gl. (3).

Ausgehend von **3e** dürfte über SiN-Spaltung zunächst $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BBr}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{BBr}_2$ entstehen, das unter intramolekularem Me_3SiBr -Verlust zunächst das Diazadiboretidin $(\text{Me}_3\text{SiN}-\text{BBr})_2$ liefert, das dann zum Borazocan dimerisiert¹⁰.



Spektren

Bis(amino)borinium-Ionen zeigen charakteristische IR-Banden im Bereich $1750\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$, die der antisymmetrischen BN_2 -Valenzschwingung zugeordnet werden. Die $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotopenaufspaltung ist nicht immer problemlos erkennbar. In allen hier beschriebenen Borinium-Salzen findet sich mindestens eine starke Bande in dem angegebenen Bereich. $\nu_{\text{as}}\text{BN}_2$ ist, erstaunlicherweise, ziemlich unabhängig vom Grad der Silyl-Substitution. In dem mono- Me_3Si -haltigen Kation liegt das beobachtete Bandenpaar bei $1840/1785\text{ cm}^{-1}$ (vgl. Tab. 1), bei den Di-, Tri- und Tetrakis(trimethylsilyl)diaminoborinium-Salzen stellt sich mit $1830/1770 (\pm 5)\text{ cm}^{-1}$ fast eine konstante Bandenlage ein.

Die Me_3Si -Substitution beeinflusst $\delta^{11}\text{B}$ wenig: mit steigender Anzahl von Me_3Si -Gruppen verschiebt sich das Signal geringfügig zu höheren Frequenzen. Die ^{11}B -NMR-Signallage des Tetrabromoborat-Anions bleibt durch die *N*-Substituenten am Kation unbeeinflusst.

Das ^{29}Si -NMR-Signal spricht auf das Anion kaum an; wohl aber unterscheiden sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$ - deutlich von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{RN}$ -Gruppen. Verglichen mit den (Silylamino)boran-Vorstufen induziert der Übergang zum Kation einen Abschirmungsverlust von $15\text{--}16\text{ ppm}$. Dieser geht zurück auf den Entzug von Elektronendichte am N-Atom durch die Kation-Bildung. Ziemlich charakteristisch ist auch der Abschirmungsverlust von $6\text{--}7\text{ ppm}$, den das Signal des quartären Kohlenstoffs der *tert*-Butylgruppe beim Übergang vom Boran zum Borinium-Salz im ^{13}C -NMR-Spektrum erfährt.

In Tab. 1 finden sich die für Borinium-tetrabromoborate und -iodide charakteristischen NMR-Daten.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, u. a. für die Bereitstellung eines Multikern-NMR-Spektrometers sowie der *BASF Aktiengesellschaft*. Frau *U. Stara* und Herrn cand. chem. *S. Sauer* danken wir für geschickte experimentelle Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter striktem Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt, üblicherweise in einer Atmosphäre von O_2 -freiem Stickstoff. — Geräte: Bruker WP 200 für ^{11}B - und ^{13}C -, ^{29}Si -, Jeol FX 90 für ^1H -NMR-Messungen (Standards: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, TMS), Perkin-Elmer 325 für IR-Spektren. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts. — Di-*tert*-butylamin wurde nach Lit.^{11) erhalten.}

[*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino](di-*tert*-butylamino)bor(1+)-iodid (**2b**): Eine Lösung von 1.87 g (8.9 mmol) (*tert*-Butylimino)(di-*tert*-butylamino)boran (**1b**)⁹ in 80 ml Pentan wurde auf -35°C gekühlt. Unter Rühren tropfte man $0.5\text{ ml Me}_3\text{SiI}$ in 15 ml Pentan langsam zu. Beim Auftauen entstand bei $\approx -20^\circ\text{C}$ ein farbloser, voluminöser Niederschlag. Nach 2 h Rühren bei 20°C wurde das Unlösliche abgetrennt (G3-Fritte), mit Pentan gewaschen und danach i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.9 g 2b (80%) vom Schmp. $128\text{--}132^\circ\text{C}$ (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{BIN}_2\text{Si}$ (410.3) Ber. C 43.91 H 8.84 N 6.83 Gef. C 42.01 H 9.12 N 6.80

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (Trimethylsilyl)-diaminobor(1+)-tetrabromoborate **3**: Zur Lösung von 3.0 mmol Diaminoborfluorid in $85\text{ ml CH}_2\text{Cl}_2$ tropfte man bei

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten von Aminoiminoboranen und Di(amino)bor(1+)-Salzen (Standards: iTMS, eBF₃ · OEt₂) sowie charakteristische IR-Banden der Borinium-Salze

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Lösungs- mittel	IR [cm^{-1}] B=N, N=B=N
	5.4		53.6 (C-1) 33.2 (C-2)	1.27 1.22	C ₆ D ₆	2040, 1990
	36.1	16.0	61.6 (C-1) 32.6 (C-2) 2.5 (C-5)	1.57 1.53 0.53	CD ₂ Cl ₂	1840, 1785
	26.9	—	54.3 (C-1) 31.1 (C-2) 53.0 (C-3) 33.0 (C-4) 4.5 (C-5)	7.26 4.88, 4.40 ^{a)} 1.32 1.22 0.2	C ₆ D ₆	—
	35.8 -24.5	16.6	61.6 (C-1) 32.3 (C-2) 59.0 (C-3) 29.0 (C-4) 2.5 (C-5)	7.5 4.31, 4.27 ^{b)} 1.55 1.17 0.33	CD ₂ Cl ₂	1860, 1810
	7.0	—	53.3 (C-1) 32.7 (C-2)	1.28 1.19 0.21	CDCl ₃	2040, 1980
	36.1	15.1	60.6 (C-1) 32.1 (C-2)	1.57 0.56	CD ₂ Cl ₂ ^{e)}	1835, 1780

Tab. 1 (Fortsetzung)

Chemical Structure	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^1\text{H}$	Lösungsmittel	IR [cm^{-1}] B=N, N=B=N
	27.1		54.3 (C-1) 30.0 (C-2) 6.0 (C-3)	1.34 0.31	C_6D_6	—
	35.2 -24.5	15.5	61.4 (C-1) 32.2 (C-2) 2.6 (C-3)	1.54 0.53	CD_2Cl_2	1830, 1780
	26.9	3.7	54.3 (C-1) 34.0 (C-2) 4.1 (C-3)	1.34 0.29	C_6D_6	—
	32.8 -24.5	19.4	59.2 (C-1) 32.1 (C-2) 1.7 (C-3)	1.59 0.53	CD_2Cl_2^e	1835, 1780
	26.9	3.6 0.4	54.0 (C-1) 32.8 (C-2)	1.34 0.27 0.22	C_6D_6	—
	33.3 -24.5	19.0 14.0	60.3 (C-1) 32.5 (C-2)	1.54 0.51 0.50	CD_2Cl_2^e	18.30, 1775
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{BF}$	27.1	3.6	3.5 (C-1)	0.23	C_6D_6	—
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{B}^e\text{BBrr}^e$ 3c	32.8 -24.5	18.4	1.7	0.50	CD_2Cl_2^e	1830, 1770

^{a)} AB-System. — ^{b)} AB-System, $J(\text{A,B}) = 12 \text{ Hz}$. — ^{e)} Meßtemp. — 30 °C.

– 50°C unter Rühren eine Lösung von 9.0 mmol BBr_3 in 10 ml CH_2Cl_2 zu. Danach ließ man die Lösung langsam auf Raumtemp. erwärmen. Bei 0°C wurden i. Vak. Lösungsmittel, gebildete Bromofluorborane und überschüssiges BBr_3 in eine mit flüss. N_2 gekühlte Falle kondensiert. Das zurückbleibende Tetrabromoborat wurde mit Pentan digeriert, das Salz isoliert und getrocknet. Ausbeuten: 95–100%.

Zersetzung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{B}]/\text{BBr}_4$ (**3e**): 1.88 g (2.83 mmol) **3e** wurden in 50 ml CH_2Cl_2 2 d bei Raumtemp. gerührt. Danach war die ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgte Zersetzung beendet. Anschließend wurden das Lösungsmittel und Me_3SiBr i. Vak. in eine auf –178°C gekühlte Falle kondensiert. Sie enthält Me_3SiBr ($\delta^1\text{H}$: 0.58; $\delta^{13}\text{C}$: 4.7). Zurück blieb als beigefarbener Feststoff $(\text{Me}_3\text{SiN}-\text{BBr})_4$ vom Schmp. 240°C (Zers.), der NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert wurde ($\delta^1\text{H}$ (CDCl_3): 0.43; $\delta^{11}\text{B}$: 32.0; $\delta^{13}\text{C}$: 1.8). Ber. $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_4\text{N}_4\text{Si}_4$ (711.5). MS: Gef. 708 (M^+), 629 ($\text{M}^+ - \text{Br}$), 693 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 605 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{Si}(\text{CH}_3)_4$), 541 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - (\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$, metastabiler Peak nachgewiesen), 339 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - (\text{BrB}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_2)_2$; metastabiler Peak bei 165.8 nachgewiesen (^{11}B , ^{79}Br); korrekte Isotopenmuster.

Charakterisierende und analytische Daten finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. Schmelzpunkte (Zers.) und analytische Daten der Borinium-Salze **3a–e**

Verbindung	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	N
(Benzyl- <i>tert</i> -butylamino)- [<i>tert</i> -butyl(trimethylsilyl)- amino]bor(1+)-tetrabromoborat (3a)	90–93	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2\text{Si}$ (647.8)	Ber. 33.37 Gef. 30.56	5.29 5.47	4.32 4.17
Bis[<i>tert</i> -butyl(trimethylsilyl)amino]bor(1+)- tetrabromoborat (3b)	116–118	$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2\text{Si}_2$ (629.9)	Ber. 26.70 Gef. 24.90	5.76 5.46	4.45 4.35
[Bis(trimethylsilyl)amino]- (di- <i>tert</i> -butylamino)- bor(1+)-tetrabromoborat (3c)	78–80	$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2\text{Si}_2$ (629.9)	Ber. 26.70 Gef. 24.36	5.76 5.51	4.45 4.29
[Bis(trimethylsilyl)amino]- [<i>tert</i> -butyl(trimethylsilyl)amino]bor(1+)- tetrabromoborat (3d)	83–84	$\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2\text{Si}_3$ (654.9)	Ber. 24.17 Gef. 20.35	5.62 5.55	4.34 5.02
[Bis[bis(trimethylsilyl)amino]bor(1+)- tetrabromoborat (3e)	89–94	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{Br}_4\text{N}_2\text{Si}_4$ (662.0)	Ber. 21.77 Gef. 19.94	5.48 4.80	4.23 4.92

¹⁾ 179. Mitteilung: B. Glaser und H. Nöth, Chem. Ber. 119, 3253 (1986).

²⁾ H. Nöth, R. Staudigl und H.-U. Wagner, Inorg. Chem. 22, 706 (1982).

³⁾ J. Higashi, A. D. Eastman und R. W. Parry, Inorg. Chem. 22, 716 (1982).

⁴⁾ H. Nöth, B. Rasthofer und S. Weber, Z. Naturforsch., Teil B, 39, 1058 (1984).

⁵⁾ H. Nöth und S. Weber, Chem. Ber. 118, 2144 (1985).

- ⁶⁾ *Ch. Euringer*, Diplomarbeit, Univ. München, 1985.
⁷⁾ *P. Kölle*, Diplomarbeit, Univ. München, 1984.
⁸⁾ *P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid* und *R. Boese*, *Chem. Ber.* **118**, 3205 (1985).
⁹⁾ *S. Weber*, Dissertation, Univ. München, 1984.
¹⁰⁾ Vergleiche die Dimerisierung von Diazadiboretidinen: *K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold* und *Ch. von Plotho*, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39**, 1696 (1984); *Th. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stöcker, W. Storch* und *G. Winter*, *Chem. Ber.* **119**, 900 (1986).
¹¹⁾ *T. G. Baak* und *D. H. R. Barton*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1977**, 924.

[181/86]