

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS LII*. BIS[(SILYLAMINO)BORYL]AMINE, AGENTIEN FÜR BORAZIN- UND HETEROCYCLLEN-SYNTHESEN

H. NÖTH** UND M. J. SPRAGUE

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn, Gutenbergstr. 18 (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Oktober 1969)

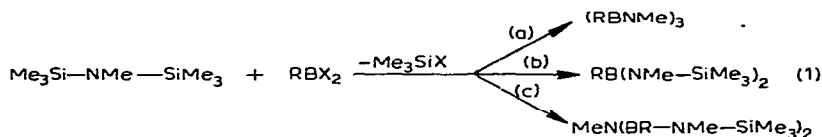
SUMMARY

Symmetric and asymmetric borazines are produced by double SiN cleavage of $RN(BR'-NR-SiR_3)_2$ (I) using organoboron dihalides. Sila-, stanna- and phosphaborazines were not obtained on treating (I) with Ph_2SiCl_2 , Me_2SnBr_2 or $PhPCl_2$. A thiaborazine $MeN(BPhNMe)_2S$, a new heterocyclic system, was formed as a main product by reaction of (I) with SCl_2 at room temperature; however, it could not be separated from $(PhBNMe)_3$ formed also in this reaction.

ZUSAMMENFASSUNG

Borazinderivate, auch asymmetrische, entstehen bei der doppelten SiN-Spaltung von $RN(BR'-NR-SiR_3)_2$ (I) mit Organobor-dihalogeniden. Sila-, Stanna- und Phosphaborazine liessen sich bei der Umsetzung von (I) mit Ph_2SiCl_2 , Me_2SnBr_2 und $PhPCl_2$ nicht gewinnen, jedoch entsteht bei der Reaktion von (I) mit SCl_2 das Thiaborazin $MeN(BPhNMe)_2S$, das allerdings nicht vom begleitenden $(MeNBPh)_3$ abgetrennt werden konnte.

Die Einwirkung von Organobor-dihalogeniden auf Heptamethyldisilazan führt unter bestimmten Reaktionsbedingungen unter Abspaltung von Trimethylhalogensilan nicht nur zu symmetrisch substituierten Borazinen, $(RBNMe)_3$, oder Bis[[trimethylsilyl)methylamino]organoboranen, $RB(NMe-SiMe_3)_2$, sondern auch zu Bis[[[(trimethylsilyl)methylamino]organoboryl]methylamin, (I)¹. Diese unter

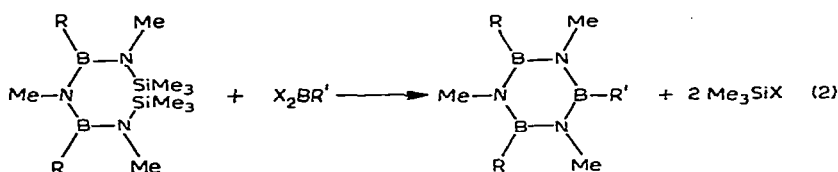


Konkurrenz ablaufenden Reaktionen sind im Schema (1) zusammengestellt. Die Verbindungen vom Typ (I) können Zwischenprodukt der nach (1a) ablaufenden

* Für LI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität, Meiserstrasse 1, München (Deutschland).

Borazinsynthese sein, wie dies die Gl. (2) andeutet. Wenn diese Annahme richtig ist, dann müssten nach (2) unsymmetrisch substituierte Borazine leicht zugänglich werden. Diese wurden bislang durch Substitutionsreaktionen am vorgebildeten Borazinkern gewonnen². Allerdings wird der Angriff von $R'BX_2$ nach (2) auf (I) nicht nur an Si-N-, sondern auch an B-N-Bindungen erfolgen. Neben der Basizität der einzelnen N-Atome werden zweifelsohne sterische Effekte den Ablauf der Reaktion stark beeinflussen. So ist aus räumlichen Gründen der Angriff von $R'BX_2$ an der



N-SiMe₃-Gruppe weniger begünstigt, obgleich die Basizität des B-N-Si-Stickstoffs grösser als jene des B-N-B-Stickstoffs sein sollte. Andererseits ist die Eliminierung von Me₃SiX thermodynamisch begünstigt. Dennoch sollte bei der Einwirkung von $R'BX_2$ auf (I) auch die B-N-Spaltung eine wesentliche Rolle spielen; tritt diese in Konkurrenz zur Si-N-Spaltung, dann müssen auch entsprechende Anteile an den symmetrisch substituierten Borazinen (RBNMe)₃ und (R'BNMe)₃ auftreten, andernfalls sollte das unsymmetrisch substituierte Borazin R₂R'B₃N₃Me₃ als Reaktionsprodukt dominieren.

BORAZINSYNTHESEN

Die Reaktion von Phenylbor-dichlorid mit MeN(BPh-NMe-SiMe₃)₂ liefert in praktisch quantitativer Ausbeute *B*-Triphenyl-*N*-trimethylborazin; analog fällt auch Hexamethylborazin bei der Umsetzung von Methylbor-dibromid mit MeN(BMe-NMe-SiMe₃)₂ an. Hingegen erhält man aus MeBBr₂ und MeN(BPh-NMe-SiMe₃)₂ das nach (2) zu erwartende 2,4-Diphenyltetramethylborazin in 55% Ausbeute; umgekehrt konnte bei der Einwirkung von PhBCl₂ auf MeN(BMe-NMe-SiMe₃)₂ kein 2-Phenylpentamethylborazin erhalten werden.

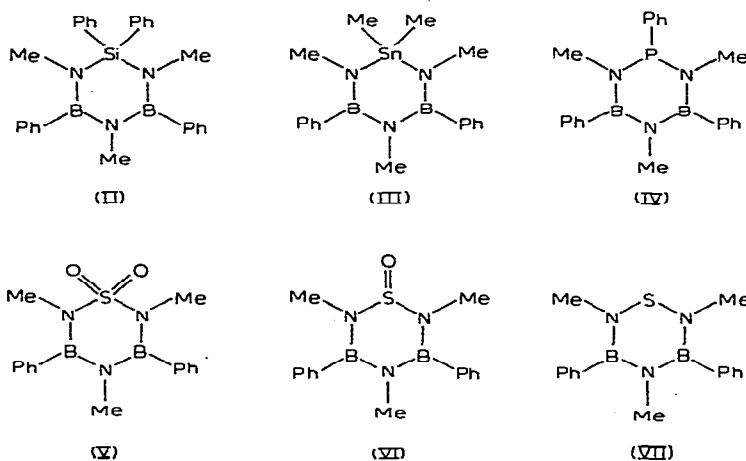
Diese Ergebnisse beweisen die Nützlichkeit von Verbindungen des Typs (I) zur Synthese von Borazinen. Die zunächst genannten, zu (PhBNMe)₃ bzw. (MeBNMe)₃ führenden Reaktionen sagen über den Ablauf der Reaktion kaum etwas aus, da sowohl über B-N- als auch Si-N-Spaltung diese Borazine entstehen. Jedoch kann die relativ hohe Ausbeute an dem unsymmetrisch substituierten Borazin als starkes Argument dafür gewertet werden, dass die doppelte Si-N-Spaltung gemäss (2) bevorzugt vor einer B-N-Spaltung abläuft und der Kettenverbindung Me₃Si-NMe-BPh-NMe-BPh-NMe-BMe-X eine endliche Lebensdauer zukommt. Damit scheint das Auftreten von monomeren Borazinen³ als Zwischenprodukt bei der unter recht milden Bedingungen erfolgenden neuen Borazinsynthese wenig wahrscheinlich; allerdings müsste diese Feststellung unter den Bedingungen einer Abfangreaktion für monomeres Borazin geprüft werden.

Verbindungen vom Typ (I) sollten ausser zur Borazinsynthese für den Aufbau von BN-Ketten sowie weiteren Heterocyclen dienen können. Die Reaktion von MeN-

(BPh-NMe-SiMe₃)₂ mit 2 Mol Diphenylbor-chlorid liefert bei 70° jedoch kein Ph₂B-NMe-BPh-NMe-BPh-NMe-BPh₂, sondern Triphenylboran und *B*-Triphenyl-*N*-trimethylborazin, d.h. dieselben Produkte, die auch bei der Umsetzung von Ph₂BCl mit (Me₃Si)₂NMe bei 100° entstehen¹. Dieses Ergebnis steht in guter Uebereinstimmung mit anderen Versuchen zum Aufbau von BN-Kettenverbindungen mit mehr als fünf Kettengliedern⁴.

VERSUCHE ZUR SYNTHESE VON HETEROBORAZINEN

Auch den Versuchen zum Aufbau der Ringsysteme (II)–(VI) durch Umsetzung von MeN(BPh-NMe-SiMe₃)₂ mit den entsprechenden Chloriden des Si, Sn, P und S blieb bisher der Erfolg versagt. So entwickelte sich beim Erhitzen äquimolarer Mengen MeN(BPh-NMe-SiMe₃)₂ mit Ph₂SiCl₂, Me₂SnCl₂ bis 100° kein Trime-



thylchlorosilan. Bei der Reaktion mit Phenyldichlorphosphin beginnt die Me₃SiCl-Entwicklung um 70°, jedoch konnte aus dem festen Reaktionsprodukt kein (IV) abgetrennt werden. SO₂Cl₂, SOCl₂ und SCl₂ liefern mit MeN(BPh-NMe-SiMe₃)₂ bereits unterhalb Raumtemperatur quantitativ Me₃SiCl. Allerdings gelang die

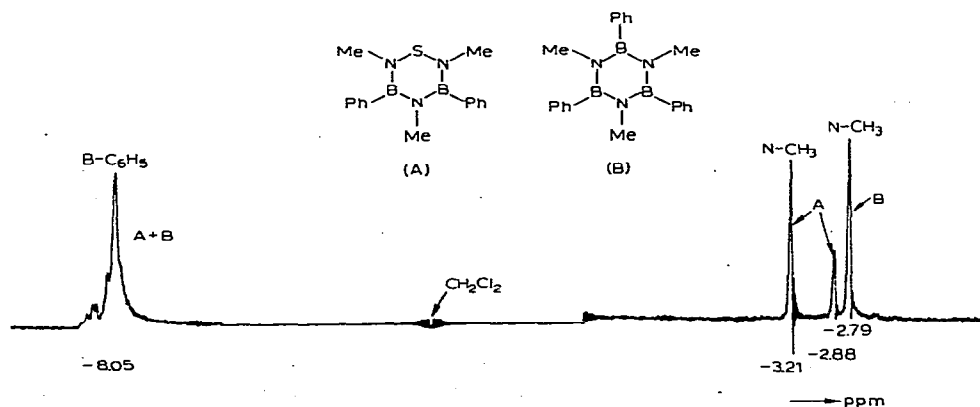


Fig. 1. ¹H-NMR Spektrum der schwerflüchtigen Reaktionsprodukte von I mit SCl₂ in CH₂Cl₂ (innerer Standard); δ(¹H) bezogen auf TMS.

Abtrennung von (V) und (VI) von ebenfalls entstandenem $(\text{PhBNMe})_3$ und anderen Produkten durch fraktionierte Kristallisation oder Destillation nicht. Hingegen lässt sich protonenresonanzspektroskopisch eindeutig beweisen, dass bei der Reaktion von I mit SCl_2 der Heterocyclus (VII) als Hauptprodukt gebildet wird (vgl. Fig. 1).

Wahrscheinlich entstehen die Verbindungen (IV)–(VII) bei den genannten Umsetzungen, jedoch sind die von uns durchgeführten Operationen noch zu ungenügend entwickelt, um eine Trennung des Reaktionsgemisches in die Komponenten zu bewerkstelligen. Chromatographische Methoden könnten z.B. besser geeignet sein. An der Existenz der neuen Heterocyclen besteht nämlich kaum ein Zweifel, da z.B. das Silaborazin vom Typ (II) auf einem anderen Syntheseweg darstellbar ist⁵. Wir werden daher diese Untersuchungen weiterführen und darüber an anderer Stelle ausführlich berichten.

VERSUCHE

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss, z.T. in einer konventionellen Hochvakuumapparatur ausgeführt. Bezüglich der Ausgangsverbindungen wird auf die vorangegangene Mitteilung verwiesen¹.

Reaktion von PhBCl_2 mit $\text{MeN}(\text{BPh-NMe-SiMe}_3)_2$

Auf 1.28 g (3.13 mMol) $\text{MeN}(\text{BPh-NMe-SiMe}_3)_2$ wurden bei -196° 0.50 g (3.14 mMol) PhBCl_2 im Hochvakuum kondensiert. Während des Auftauens auf Zimmertemperatur begann die Me_3SiCl -Entwicklung. Nach einer Woche liessen sich 0.62 g (5.8 mMol) (92%) Me_3SiCl abkondensieren. Der feste, weisse Rückstand wurde im Vakuum bei 200° sublimiert. Waschen mit 15 ml Pentan entfernte eventuell vorliegendes $\text{MeN}(\text{BPh-NMe-SiMe}_3)_2$ und lieferte 0.90 g (2.57 mMol, 82%) $(\text{PhB-NMe})_3$, das durch IR- und NMR-Spektrum identifiziert wurde.

Reaktion von MeBBr_2 mit $\text{MeN}(\text{BMe-NMe-SiMe}_3)_2$

Wie oben brachte man 1.07 g (5.75 mMol) MeBBr_2 mit 1.62 g (5.68 mMol) $\text{MeN}(\text{BMe-NMe-SiMe}_3)_2$ zur Reaktion. Nach 24 Std. liessen sich bei 0° im Hochvakuum 1.06 g (11.0 mMol, 97%) Me_3SiBr abkondensieren. Sublimation des festen Rückstands ergab 0.93 g (5.6 mMol, 99%) Hexamethylborazin, das spektroskopisch identifiziert wurde.

Reaktion von MeBBr_2 mit $\text{MeN}(\text{BPh-NMe-SiMe}_3)_2$

Bei 0° kamen 1.16 g (6.26 mMol) MeBBr_2 mit 2.56 g (6.25 mMol) $\text{MeN}(\text{BPh-NMe-SiMe}_3)_2$ zur Reaktion. Nach einwöchigem Stehen bei Raumtemperatur liessen sich 1.87 g (12.2 mMol, 98%) Me_3SiBr abkondensieren. Wiederholte Vakuumsublimation des Rückstandes bei 130° gab 0.99 g (55%) der Verbindung $\text{MePh}_2\text{B}_3\text{N}_3\text{-Me}_3$ in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 124° . (Gef.: B, 10.5; N, 13.6. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{-B}_3\text{N}_3$ ber.: B, 11.2; N, 14.5%.)

Das ^1H -Kernresonanzspektrum der Verbindung in CH_2Cl_2 (gleichzeitig innerer Standard, Werte auf TMS umgerechnet) zeigte Signale bei -7.32 ppm ($\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$), -2.74 ppm ($\text{PhB-NCH}_3\text{-BMe}$), -2.43 ppm ($\text{PhB-NCH}_3\text{-BPh}$) und -0.56 ppm (BCH_3) im Verhältnis 10/6/3/3. $\delta(^{11}\text{B})$ lag bei -36.6 ppm; das breite Signal liess keine Auftrennung in BPh- und BMe-Gruppen erkennen, was bei den geringen

Unterschieden in der chemischen Verschiebung von $(\text{PhBNMe})_3$ (-37.7 ppm) und $(\text{MeBNMe})_3$ (-35.8 ppm) nicht überrascht.

Die Reaktion, in Petrolätherlösung durchgeführt, lieferte $\text{Ph}_2\text{MeB}_3\text{N}_3\text{Me}_3$ in 53 proz. Ausbeute.

Reaktion von Ph_2BCl mit $\text{MeN}(\text{BPh-NMe-SiMe}_3)_2$

Im Vakuum wurden 1.42 g (3.46 mMol) $\text{MeN}(\text{BPh-NMe-SiMe}_3)_2$ mit 1.40 g (6.99 mMol) Ph_2BCl zur Reaktion gebracht. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildete sich langsam eine flüssige Phase. Diese wurde 18 Tage auf 70° erwärmt. Danach liessen sich 0.71 g (6.5 mMol, 95%) Me_3SiCl abkondensieren. ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektrum des festen Rückstands zeigte ein Gemisch von BPh_3 und $(\text{PhBNMe})_3$ an.

DANK

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG und den Bayerwerken Leverkusen.

LITERATUR

- 1 H. NÖTH UND M. J. SPRAGUE, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 11.
- 2 H. STEINBERG UND R. J. BROTHERTON, *Organoboron Chemistry*, Vol. 2, Interscience Publishers, New York, 1966.
- 3 P. I. PAETZOLD UND H. MAISCH, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2870.
- 4 H. GAHM, Staatsexamensarbeit, Universität München, 1966.
- 5 H. NÖTH UND I. GEISLER, unveröffentlichte Versuche.