

DEHYDROFLUORIERUNG UND SPALTUNG DER SILICIUM-STICKSTOFF-BINDUNG IN BORTRIFLUORID/SILYLAMIN-SYSTEMEN

GERNOT ELTER, OSKAR GLEMSER UND WILHELM HERZOG

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Hospitalstraße 8/9 (Deutschland)

(Eingegangen den 30. September 1971)

SUMMARY

Boron trifluoride reacts at 0° with silylamines of the type $\text{Me}_3\text{Si-NHR}$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Pr, i-Pr, Bu, t-Bu, Ph}$) to give adducts which are not stable at room temperature. Their decomposition proceeds with the elimination of Me_3SiF and leads to the formation of aminoboranes having the general composition RNH-BF_2 ; these are unstable, too, and decompose further to give the corresponding primary amine/boron trifluoride adducts and *B*-fluoroborazines. Only if *R* is *i-Pr* or *t-Bu*, the intermediately formed aminoboranes can be observed and, in the case of $\text{R} = \text{t-Bu}$ also isolated.

If the reaction is carried out in the presence of a hydrogen fluoride acceptor, as *e.g.* the diisopropylethylamine/boron trifluoride adduct, one can observe dehydrofluorination and formation of the [(trimethylsilyl)alkylamino]difluoroboranes $\text{Me}_3\text{Si-NR-BF}_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Pr, i-Pr, Bu}$). Their thermal decomposition affords *B*-fluoroborazines in quantitative yields.

The IR and NMR spectra are reported.

ZUSAMMENFASSUNG

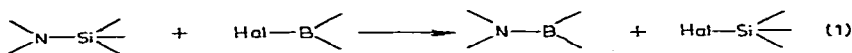
Die Reaktion von Bortrifluorid mit Silylaminen des Typs $\text{Me}_3\text{Si-NHR}$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Pr, i-Pr, Bu, t-Bu, Ph}$) bei 0° liefert Addukte, die bei Raumtemperatur instabil sind. Ihr Zerfall geht unter Eliminierung von Me_3SiF vor sich und führt zur Bildung von Aminoboranen der allgemeinen Zusammensetzung RNH-BF_2 , die ebenfalls instabil sind und sich weiter zu den entsprechenden prim. Amin/Bortrifluorid-Addukten und Fluorborazin-Derivaten zersetzen. Lediglich bei $\text{R} = \text{i-Pr}$ und t-Bu lassen sich die intermediär gebildeten Aminoborane nachweisen und im Fall von $\text{R} = \text{t-Bu}$ auch isolieren.

Führt man die Reaktion in Gegenwart eines HF-Fängers wie z.B. dem Addukt von BF_3 und Diisopropyläthylamin aus, so beobachtet man Dehydrofluorierung und Bildung der [(Trimethylsilyl)alkylamino]difluoroborane $\text{Me}_3\text{Si-NR-BF}_2$ ($\text{R} = \text{Me, Et, Pr, i-Pr, Bu}$). Deren therm. Zersetzung liefert *B*-Trifluoroborazin-Derivate in quantitativer Ausbeute.

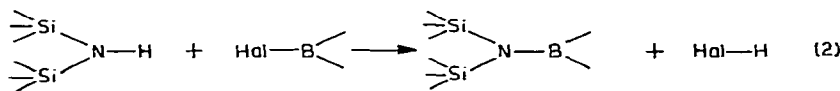
Die IR- und NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen werden mitgeteilt.

EINLEITUNG

Die Spaltung der Si-N-Bindung durch Borhalogenide (erstmalig 1950 von Burg und Kuljian¹ beschrieben) war in den letzten 20 Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen². Die bisher erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass alle derartigen Spaltungsreaktionen nach einem einheitlichen Schema (1) ablaufen, wobei allerdings vorausgesetzt werden muss, dass keine Silylamine eingesetzt werden, die N-H-Bindungen enthalten.



Verwendet man dagegen Silylamine mit N-H-Gruppierungen, so ergibt sich ausserdem noch die Möglichkeit einer Seitenreaktion gemäss Gl. (2):

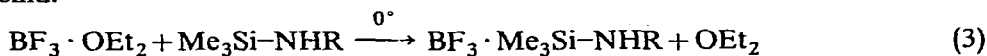


Dieser Typ einer Dehydrohalogenierungsreaktion wurde zuerst von Wells und Collins³ am Beispiel der Umsetzung von Hexamethyldisilazan mit Bortrichlorid beobachtet. Kürzlich konnten wir für die analoge Reaktion mit Bortrifluorid ein entsprechendes Verhalten nachweisen⁴.

In der vorliegenden Arbeit sollte geprüft werden, ob sich die für Hexamethyldisilazan gefundenen Resultate auf weitere Silylamine der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Me}_3\text{Si-NHR}$ übertragen liessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

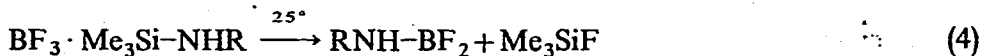
Die Einwirkung von Bortrifluorid-Äthylätherat auf Silylamine des Typs Me_3SiNHR bei 0° führt gemäss Gl. (3) zu kristallinen Addukten, die bis ca. 10° stabil sind.



R = Me, Et, Pr, i-Pr, Bu

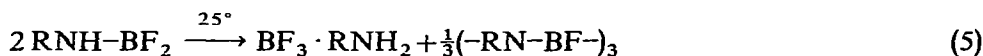
Die Reaktion (3) verläuft nicht ganz quantitativ, weil die entstehenden Verbindungen in Äther etwas löslich sind und dort ein Gleichgewicht bilden, das wegen der nicht so stark ausgeprägten Donoreigenschaften der Silylamine zu einem geringen Teil auf Seiten des BF_3 -Ätherats liegt.

Addukte mit R = t-Bu und Ph lassen sich unter den genannten Reaktionsbedingungen nicht isolieren, da sie bereits unterhalb von 0° zerfallen. Die Zersetzung der übrigen Addukte setzt erst bei Raumtemperatur mit merklicher Geschwindigkeit ein und führt zunächst zur Eliminierung von Me_3SiF (Gl. 4):



In Übereinstimmung mit den Arbeiten von Greenwood *et al.*^{5,6} konnten wir die ent-

standenen (Alkylamino)difluorborane nur bei R=i-Pr und t-Bu beobachten bzw. isolieren (s. auch Fig. 1). In allen anderen Fällen geht der Zerfall sofort weiter und führt nach Gl. (5) zu prim. Amin/Bortrifluorid-Addukten und den entsprechenden Fluorborazin-Derivaten:



Verhindert man den Zerfall nach (4) und setzt statt dessen bei 0° einen Fluorwasserstoffakzeptor zu, so ergibt sich ein völlig anderer Reaktionsverlauf.

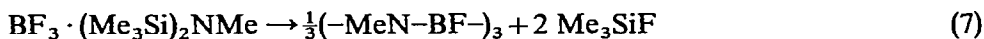
Wie wir schon am Beispiel des Hexamethyldisilazans zeigen konnten, eignet sich als HF-Fänger besonders ein Addukt aus Bortrifluorid und Diisopropyläthylamin, das erstmals von Harris und Rudner⁷ zur Dehydrofluorierung benutzt wurde. Bei einer Reaktion dieses Adduktes mit dem Addukt aus BF₃ und einem N-H-Bindungen enthaltenden Silylamin im Verhältnis 1/1 bei 0° in Äther erhält man gemäss Gl.(6) [(Trimethylsilyl) alkylamino]difluorborane in hoher Ausbeute.



R = Me, Et, Pr, i-Pr, Bu

Me₃Si-NMe-BF₂ ist ein Festkörper, die restlichen Aminoborane sind farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur eine bemerkenswerte Stabilität aufweisen.

Der Syntheseweg über die Dehydrofluorierung ist insofern von Bedeutung, als es unmöglich ist, die gleichen Verbindungen durch therm. Zersetzung von Bortrifluorid/Bis(trimethylsilyl)alkylamin-Addukten zu erhalten. Wie eine Untersuchung von Nöth und Sprague⁸ zeigt, lässt sich auf diesem Weg lediglich die Bildung eines Fluorborazin-Derivates feststellen Gl. (7):



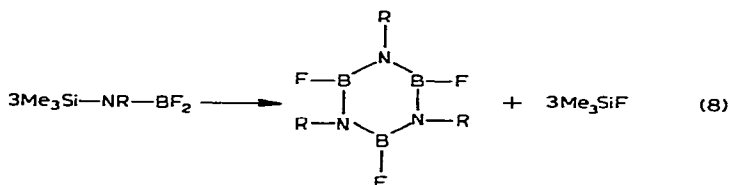
Für eine mögliche Zwischenstufe des Me₃Si-NMe-BF₂ fanden die Autoren keinerlei Anhaltspunkte.

Die von uns angewandte Methode versagt allerdings bei den Substituenten R=t-Bu und R=Ph. Im Falle von R=t-Bu findet keine Dehydrofluorierung statt, als einziges Reaktionsprodukt lässt sich t-BuNH-BF₂ isolieren, während bei R=Ph die Dehydrofluorierung anscheinend nach dem gleichen Schema wie bei den übrigen Substituenten abläuft, das entstandene Aminodifluorboran jedoch unter Abspaltung von Me₃SiF zerfällt.

Auffällig ist, dass die Methylverbindung als einzige bei Raumtemperatur fest ist. Wie ¹⁹F-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, liegt dieses Aminoboran oberhalb des Schmelzpunktes in einem Monomeren/Dimeren Gleichgewicht vor, das sich bei höherer Temperatur zugunsten des Monomeren, bei tieferer Temperatur zugunsten des Dimeren verschiebt. Dieses Verhalten lässt sich dagegen bei den anderen von uns dargestellten Verbindungen nicht beobachten. Die Tatsache, dass die Tendenz zur Dimerisierung in der Reihe der Me₃Si-NR-BF₂-Verbindungen abnimmt, wenn der Raumbedarf der Alkylgruppe R steigt, steht in Übereinstimmung mit Messungen an anderen Aminoboranen⁹.

Weitgehende Ähnlichkeit mit anderen (Silylamino)halogenboranen zeigen die Verbindungen auch in bezug auf ihre Neigung zur Abspaltung von Trimethylhalogen-

silanen¹⁰⁻¹². Erhitzt man sie unter Rückfluss und destilliert das entweichende Me₃-SiF laufend über eine Kolonne ab, so lassen sich nach Gl. (8) *B*-Trifluor-*N*-trialkylborazine in quantitativer Ausbeute darstellen.



SPÉKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Fig. 1 zeigt den thermischen Zerfall von BF₃·Me₃Si-NH-*i*-Pr im ¹⁹F-NMR-Spektrum. Das Ausgangsaddukt liefert ein Quartett bei -28.8 ppm (gegen extern C₆F₆) mit einer Kopplungskonstanten *J*(BF) von 21.3 Hz. Die Zersetzung bei 35° in Dioxan führt zu Me₃SiF (Multiplétt bei -9.0 ppm) und *i*-PrNH-BF₂ (Quartett bei -13.5 ppm, *J*(BF) 41.7 Hz). Letzteres liegt in Dioxan dimer vor. Es zeigt in Lösung nur geringe Beständigkeit und zerfällt weiter zu BF₃·*i*-PrNH₂ (Quartett bei -17.7 ppm, *J*(BF) 17.5 Hz) und (-*i*-PrN-BF-)₃ (Singulett bei -44.2 ppm).

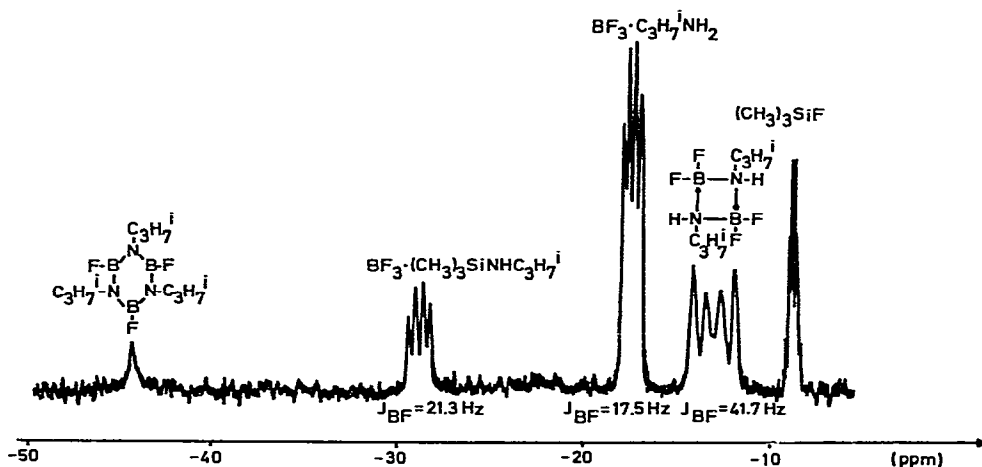


Fig. 1. ¹⁹F-Kernresonanzspektrum der beim Zerfall von BF₃·Me₃Si-NH-*i*-Pr bei 35° in Dioxan entstehenden Produkte, aufgenommen nach 5 Std. (C₆F₆ als externer Standard).

In Tabelle 1 sind die ¹⁹F-NMR-Daten der von uns dargestellten Borfluorid/Silylamin-Addukte, (Silylalkylamino)borane und Fluorborazin-Derivate zusammengefasst. Sämtliche Addukte zeigen infolge von BF-Kopplung Quartetts, deren Kopplungskonstanten im Bereich von 18.8 Hz (R=Me) bis 21.8 (R=SiMe₃) liegen. Bei den monomeren Aminoboranen ist die BF-Kopplung dagegen nicht zu beobachten. Nur für R=*i*-Pr und SiMe₃ zeigen die Signale bei Raumtemperatur Dublettstruktur und bei Temperaturen über 100° Quartettstruktur. Fehlende BF-Kopplung wird in der Literatur allerdings häufiger erwähnt und mit Kernquadrupolwechselwirkungen

TABELLE 1

¹⁹F-NMR-DATENBezogen auf C₆F₆ als ext. Standard.

Verbindung	δ [ppm]	J (BF) (Hz)	Bemerkung
BF ₃ · Me ₃ SiNH ₂	-24.3	19.0	Ref. 4
BF ₃ · Me ₃ SiNHMe	-18.4	18.8	^a
BF ₃ · Me ₃ SiNHEt	-21.9	19.6	^a
BF ₃ · Me ₃ SiNHPr	-21.6	19.3	^a
BF ₃ · Me ₃ SiNHBu	-21.9	19.2	^a
BF ₃ · Me ₃ SiNH-i-Pr	-28.8	21.3	^a
BF ₃ · Me ₃ SiNH-t-Bu	-32.6		^b
BF ₃ · Me ₃ SiNHSiMe ₃	-32.7	21.8	Ref. 4
Me ₃ Si-NMe-BF ₂	-42.1		Monomer
	-22.3	42.0	Dimer
Me ₃ Si-NEt-BF ₂	-43.0		
Me ₃ Si-NPr-BF ₂	-43.3		
Me ₃ Si-NBu-BF ₂	-43.2		
Me ₃ Si-N-i-Pr-BF ₂	-50.9		Dublettstruktur
Me ₃ Si-NSiMe ₃ -BF ₂	-60.3		Dublettstruktur
(-HN-BF-) ₃	-37.4		^{a,c}
(-MeN-BF-) ₃	-35.9		^a
(-EtN-BF-) ₃	-33.5		
(-PrN-BF-) ₃	-35.8		
(-BuN-BF-) ₃	-35.8		
(-i-PrN-BF-) ₃	-44.2		^a
(-PhN-BF-) ₃	-45.0		
(-Me ₃ SiN-BF-) ₃	-70.0		

^a Gesättigte Lösung in Dioxan bei 20°. ^b Gesättigte Lösung in Äther bei 0°. ^c Dargestellt aus (-HN-BCl-)₃ + NaF in Acetonitril bei Raumtemperatur.

von ¹¹B und ¹⁴N begründet¹³. Die wechselnde Aufspaltung der Signale bei unterschiedlichen Temperaturen im Falle von R = i-Pr und SiMe₃ ist vermutlich auf ähnliche Effekte zurückzuführen.

Die dimere Form von Me₃Si-NMe-BF₂ ergibt im Gegensatz zur monomeren wieder ein Quartett, wobei die Kopplungskonstante J(BF) mit 42.0 Hz in der Grössenordnung vergleichbarer dimerer Aminoborane liegt¹³.

Bei am Stickstoff unsymmetrisch substituierten Aminodifluorboranen sind die beiden Fluoratome magnetisch nicht äquivalent, wenn wegen des partiellen Doppelbindungscharakters der B-N-Bindung die freie Drehbarkeit behindert ist^{14,15}. Da in unserem Fall die zu erwartenden 2 Fluorsignale nicht zu beobachten sind, kann man auf freie oder weitgehend freie Rotation um die B-N-Bindung bei Raumtemperatur schliessen. Zweifellos bewirkt die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoff durch die *d*-Orbitale des Siliciums eine Schwächung des Doppelbindungscharakters der B-N-Bindung, ein Effekt, der seine Bestätigung durch die Lage der BN-Valenzschwingung bei verhältnismässig niedrigen Wellenzahlen findet.

Die in Tab. 2 angegebenen BN-Banden folgen aus einem Vergleich mit den Spektren anderer Aminodihalogenborane¹⁶⁻²⁰, wobei allerdings auf die allgemeinen

TABELLE 2

IR-SPEKTREN DER [(TRIMETHYLSILYL)ALKYLAMINO]DIFLUORBORANE

Me	Et	Pr	Bu	i-Pr	Zuordnung
2965 m	2970 m	2965 s	2960 s	2985 m 2965 s	v(CH)
2900 mw	2930 w 2900 w	2940 sh 2900 m 2880 m	2930 m 2900 m 2875 m	2940 m 2900 mw 2880 w	
2860 sh 2810 sh			2865 sh		
1500 s	1501 ms	1500 s	1500 s	1500 s	
1471 vs	1486 s 1467 m 1454 sh	1482 s 1464 s 1448 sh	1482 s 1465 sh 1450 sh	1478 vs	
1405 vs 1391 sh	1436 vs 1412 sh 1378 m 1366 sh 1352 ms	1434 vs 1412 sh 1378 sh 1366 s 1342 w	1432 vs 1412 sh 1378 sh 1365 s	1448 vs 1409 m 1387 sh 1367 s 1352 vs	
1338 vs	1318 vs 1294 m	1320 vs 1296 sh	1320 vs 1295 sh	1307 vs	v _{as} (BF ₂)
1265 sh 1258 s	1264 sh 1253 s	1262 sh 1253 s	1262 sh 1253 s 1229 w	1264 m 1255 s	δ _s (CH)
1168 b,w	1155 w	1160 w 1144 w	1159 w 1142 w	1172 w 1146 mw 1132 w	v(CN)
	1101 m	1105 sh 1086 sh 1078 m	1112 w		
1076 s	1068 m	1078 m	1088 m 1055 w		
1017 w	1017 w	1023 w 1001 w	1035 w 978 sh	1008 sh	
923 s 909 s 898 sh	937 m 922 m	952 m 887 sh 868 m	969 mw 910 ms	998 ms 958 m 946 sh 864 s	
844 vs	842 vs 786 w	840 vs	841 vs	841 vs	ρ _{as} (CH)
759 m 753 m	758 m	759 m	759 m	759 m	ρ _s (CH)
690 sh	688 w	685 m	688 mw 677 mw	692 m	v _{as} (SiC ₃), v(SiN)
666 m	666 m 652 w	661 m	661 ms	668 ms	
		615 w	616 w	622 mw 533 vw	v _s (SiC ₃), Raman vs(p)
517 vw 472 w	497 w	522 w	518 w	523 vw 493 w 447 w 386 w	
	390 w		396 w		

Probleme der Zuordnung wegen der gleichartigen Lage und Intensität der $\delta(\text{CH})$ -Banden hingewiesen werden muss. Schwierigkeiten bereitet auch die Zuordnung der $\nu_s(\text{BF}_2)$ -Schwingungen, während die Lage von $\nu_{as}(\text{BF}_2)$ als einigermassen gesichert angesehen werden kann.

Sieht man einmal von $\nu(\text{SiN})$ ab, so ist die Angabe der Schwingungen der Me_3Si -Gruppe verhältnismässig unproblematisch, da die Vielzahl der Vergleichsmöglichkeiten²¹ und die konstante Lage der Banden eine Identifizierung erleichtern.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluss teils in Stickstoffatmosphäre, teils in einer Hochvakuumapparatur durchgeführt.

Die Silylamine wurden durch Reaktion von Trimethylchlorsilan mit dem entsprechenden primären Amin nach der Methode von Sauer und Hasek²² hergestellt. Bortrifluorid-Äthylätherat und Diisopropyläthylamin waren handelsübliche Produkte, die vor ihrem Gebrauch frisch destilliert wurden. Trimethylfluorsilan wurde durch sein IR-Spektrum identifiziert.

Für die Massenspektren stand ein Varian MAT CH5-Gerät, für die ^{19}F -NMR-Messungen ein Varian A 56/60-Spektrometer zur Verfügung. Chem. Verschiebungen beziehen sich auf C_6F_6 als externen Standard. Die IR-Spektren wurden von kapillaren Filmen zwischen KBr-Platten mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer Modell 325 aufgenommen.

Darstellung der $\text{BF}_3 \cdot \text{Me}_3\text{Si-NHR}$ -Addukte

Zu 0.2 Mol $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in 50 ml Äther werden unter Eiskühlung im Verlauf 1 Std. 0.2 Mol $\text{Me}_3\text{Si-NHR}$ getropft. Der ausgefallene Festkörper wird abfiltriert, mit wenig Petroläther gewaschen und bei 0° im Vakuum getrocknet. Isolieren lassen sich auf diese Weise die BF_3 -Addukte für $\text{R} = \text{Me}(88^\circ)$, $\text{Et}(89^\circ)$, $\text{Pr}(76^\circ)$, $\text{Bu}(45^\circ)$ und $i\text{-Pr}(62^\circ)$ in 70–80% Ausbeute. In Klammern sind die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der frisch dargestellten Verbindungen angegeben. Im Falle von $\text{R} = \text{Bu}$ lässt sich das Reaktionsprodukt nur erhalten, wenn höchstens 10 ml Äther als Lösungsmittel eingesetzt werden. $\text{R} = \text{Me}$ (Gef.: C, 27.82; H, 7.60; B, 6.31; F, 33.3; N, 8.39. $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{BF}_3\text{NSi}$ ber.: C, 28.09; H, 7.66; B, 6.32; F, 33.32; N, 8.19%).

Alle Verbindungen spalten bei Raumtemperatur langsam Me_3SiF ab. Sie sind gut löslich in Dioxan und reagieren rasch mit Wasser. Erhitzt man eine Probe kurze Zeit in wenig Dioxan, so kristallisiert aus der Lösung das BF_3 -Addukt des entsprechenden prim. Amins $\text{BF}_3 \cdot \text{RNH}_2$ aus. In der Lösung lässt sich NMR-spektroskopisch die gleichzeitige Bildung des Fluorborazin-Derivates $(-\text{RN}-\text{BF}-)_3$ beobachten.

Darstellung von (t-Butylamino)difluorboran

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (35.5 g, 0.25 Mol) wird in 100 ml Äther vorgelegt. Im Verlauf 1 Std. werden bei Raumtemperatur 36.25 g (0.25 Mol) $\text{Me}_3\text{Si-NH-t-Bu}$ zugetropft und die Lösung 24 Std. stehengelassen. Das auskristallisierende Produkt wird abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum bei 25° getrocknet. Ausbeute 18 g (0.15 Mol, 60%) farblose Kristalle vom Schmp. 140° (Zers. Lit⁵ 140°). (Gef.: C, 39.97; H, 8.50; B, 8.79; F, 31.0; N, 11.52; Mol.-Gew. osmometr. Dioxan, 243. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BF}_2\text{N}$ ber.: C, 39.73; H, 8.34; B, 8.94; F, 31.42; N, 11.58%; Mol.-Gew. Dimer, 241.9).

Darstellung der [(Trimethylsilyl)alkylamino]difluorborane

$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1 Mol) wird unter Rühren und Eiskühlung mit 0.5 Mol Diisopropyläthylamin versetzt. Anschliessend wird 0.5 Mol $\text{Me}_3\text{Si-NHR}$ langsam zugetropft. Nach Entfernung der Eiskühlung wird die Reaktionsmischung 5 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die bei 0.02 mm bis 30° flüchtigen Produkte werden 10 Std. lang in eine Falle gezogen und der Äther im Wasserstrahlpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand lässt sich durch Sublimation oder Destillation reinigen. Die Analysendaten und physikalischen Konstanten zeigt Tabelle 3.

TABELLE 3

DARGESTELLTE [(TRIMETHYLSILYL)ALKYLAMINO]DIFLUORBORANE

R	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/mm)	Ausb. (%)	Summenformel	Mol.-Gew. (Massenspektr.)	Analysen (%)				
						C	H	B	F	N
Me	37		86	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BF}_2\text{NSi}$	Ber. 151.0	31.81	8.01	7.16	25.16	9.27
					Gef. 151	31.92	7.91	7.32	25.3	9.14
Et	33/43		76	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{BF}_2\text{NSi}$	Ber. 165.1	36.38	8.55	6.55	23.02	8.49
					Gef. 165	36.46	8.62	6.42	23.0	8.57
Pr	43/30		83	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{BF}_2\text{NSi}$	Ber. 179.1	40.24	9.01	6.04	21.22	7.82
					Gef. 179	40.12	8.84	5.94	21.2	7.85
Bu	38/9		86	$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{NSi}$	Ber. 193.1	43.54	9.40	5.60	19.68	7.25
					Gef. 193	43.35	9.31	5.45	19.5	7.22
i-Pr	41/34		59	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{BF}_2\text{NSi}$	Ber. 179.1	40.24	9.01	6.04	21.22	7.82
					Gef. 179	40.25	8.98	5.84	21.3	7.98

Thermische Zersetzung der [(Trimethylsilyl)alkylamino]difluorborane

Das betreffende Aminoboran (0.2 Mol) wird ca. 10 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei das bei dem Zerfall entstehende Me_3SiF laufend über eine Kolonne abdestilliert wird. Es entstehen in quant. Ausbeute die Borazin-Derivate:

(-MeN-BF-)₃ Schmp. 89° (Lit.²³ 90.5°)

(-EtN-BF-)₃ Sdp. 64°/13 mm (Lit.²³ 26°/3 mm)

(-PrN-BF-)₃ Sdp. 107°/15 mm (Lit.²³ 59°/3 mm)

(-BuN-BF-)₃ Sdp. 102°/1 mm (Lit.²³ 89°/3 mm)

(-i-PrN-BF-)₃ Schmp. 36°, Sdp. 90°/14 mm (Lit.⁷ Schmp. 36–38°, Sdp. 94–97°/12 mm)

DANK

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Herrn Bundesminister für wissenschaftliche Forschung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG und den Bayerwerken Leverkusen.

LITERATUR

- 1 A. B. BURG UND E. S. KULJIAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3103.
- 2 O. J. SCHERER, *Organometal. Chem. Rev., Sect. A*, 3 (1968) 281.
- 3 R. L. WELLS UND A. L. COLLINS, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1327.
- 4 G. ELTER, O. GLEMSER UND W. HERZOG, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 115.
- 5 N. N. GREENWOOD, K. A. HOOTON UND J. WALKER, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 21.
- 6 N. N. GREENWOOD UND B. H. ROBINSON, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 226.

J. Organometal. Chem., 36 (1972)

- 7 J. J. HARRIS UND B. RUDNER, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1258.
 - 8 H. NÖTH UND M. J. SPRAGUE, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 11.
 - 9 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3353.
 - 10 P. GEYMAYER, E. G. ROCHOW UND U. WANNAGAT, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 499.
 - 11 C. R. RUSS UND A. G. MACDIARMID, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 500.
 - 12 P. GEYMAYER UND E. G. ROCHOW, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 429.
 - 13 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1049.
 - 14 G. E. RYSCHKEWITSCH, W. S. BREY UND A. SAJI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1010.
 - 15 H. BAECHLE, H. J. BECHER, H. BEYER, W. S. BREY, J. W. DAWSON, M. E. FULLER JR. UND K. NIEDENZU, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1065.
 - 16 J. GOUBEAU, M. RAHTZ UND H. J. BECHER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 275 (1954) 161.
 - 17 A. J. BANISTER, N. N. GREENWOOD, B. P. STRAUGHAN UND J. WALKER, *J. Chem. Soc.*, (1964) 995.
 - 18 H. J. BECHER UND H. T. BAECHLE, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, 48 (1966) 359.
 - 19 A. MELLER, *Organometal. Chem. Rev.*, 2 (1967) 1.
 - 20 H. BÜRGER UND F. HÖFLER, *Spectrochim. Acta, Part A*, 26 (1970) 31.
 - 21 H. BÜRGER, *Organometal. Chem. Rev. Sect. A*, 3 (1968) 425.
 - 22 R. O. SAUER UND R. H. HASEK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 241.
 - 23 K. NIEDENZU, H. BEYER UND H. JENNE, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2649.
- J. Organometal. Chem.*, 36 (1972)