

Umsetzungen von Borazinderivaten mit Bis(trimethylsilyl)-acetamid und Lithiumhexamethyldisilazan

Von

Anton Meller und Hans J. Füllgrabe

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 30. Juni 1975)

Reactions of Borazine Derivatives with Bis-(trimethylsilyl)acetamide and Lithium Bis-(trimethylsilyl)-amide

Bis-(trimethylsilyl)acetamide (*BSA*) reacts with borazines $[\text{RNBX}]_3$, $\text{R} = \text{H}$, $\text{X} = \text{F}$; $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{F}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{F}$ and $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}$ to the corresponding borazines, $\text{X} = \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$. The $^1\text{H-NMR}$ signal of the $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -groups of $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NBOSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ is at abnormally high field. With $[\text{CH}_3\text{NBCl}]_3$, *BSA* forms borazines which contain both $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}$ - and $\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NSiR}_3$ groups bonded to the boron atoms. With $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, $[\text{CH}_3\text{NBCl}]_3$ forms silylamino-boranes. $^1\text{H-NMR}$, mass spectrometric and analytical data are reported.

Silylamide haben eine bemerkenswerte Struktur, welcher der Name nicht ganz gerecht wird^{1, 2}. Außerdem zeigen sie ein eigentümliches NMR-Verhalten². Es war daher von Interesse, ihre Umsetzungsprodukte mit Borazinderivaten zu untersuchen. Es zeigte sich, daß der Ablauf der Reaktion dabei wesentlich sowohl von den Substituenten an den Bor- wie an den Stickstoffatomen des Borazinringes beeinflusst wird:

So ergaben 2,4,6-Trifluorborazin, 2,4,6-Trifluor-1,3,5-trimethylborazin, 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triphenylborazin und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triphenylborazin mit Bis(trimethylsilyl)-acetamid (*BSA*) nach kurzer Reaktionszeit die entsprechenden 2,4,6-Tris(trimethylsilyloxy)borazine.

Während die so erhaltenen 2,4,6-Trimethylsilyloxyborazinderivate mit $\text{R} = \text{H}^3$ und $\text{R} = \text{CH}_3^4, 5$ bereits auf anderen Wegen erhalten wurden, ist 2,4,6-Tris(trimethylsilyloxy)-1,3,5-triphenyl-2,4,6-borazin (1), bisher noch nicht beschrieben. Bemerkenswert an dieser Verbindung ist die Lage des Protonenresonanzsignals dieser Verbindung mit $\delta + 0,665$ ppm

372 (66%) ($M_A-\text{CH}_3$); 357 (5%) ($M_A-2 \text{CH}_3$); 339 (26%) [$M_B-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$]; 114 (53%) $\text{CH}_3\text{CNSi}(\text{CH}_3)_3$; 73 (100%) $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Es gelang uns jedoch weder eine saubere Auftrennung des Reaktionsgemisches, noch die Steuerung des Reaktionsablaufes zu einem bestimmten Endprodukt. Das 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(trimethylsilyliminoacetyl)-borazin konnte nicht nachgewiesen werden. Für die Bindung des Trimethylsilylacetamidrestes über den Sauerstoff spricht, daß im Massenspektrum nur das Bruchstück $\text{C}(\text{CH}_3) = \text{NSi}(\text{CH}_3)_3$ bei $m/e = 114$, nicht aber $\text{N} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ bei $m/e = 130$ auftritt.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR-Signale}$ in Trimethylsilyloxyborazinen

Verbindung	in ppm ^a	Zuordnung
[HNBOSi(CH ₃) ₃] ₃	— 0,17 (s, 27 H)	Si(CH ₃) ₃
	— 3,14 (s, 3 H)	NH
[CH ₃ NBOSi(CH ₃) ₃] ₃	— 0,20 (s, 27 H)	Si(CH ₃) ₃
	— 2,62 (s, 9 H)	NCH ₃
[C ₆ H ₅ NBOSi(CH ₃) ₃] ₃	+ 0,665 (s, 27 H)	Si(CH ₃) ₃
	— 7,15 (m, 15 H)	NC ₆ H ₅

^a δ -Werte ppm. 20proz. Lösungen in CH_2Cl_2 . Standard: TMS intern.

2,4,6-Trichlorborazin liefert mit BSA nur Polykondensate ungeklärter Struktur.

(B—H)-Borazine zeigen eine gegenüber B—Halogen-borazinen weit geringere Reaktivität. So reagiert 1,3,5-Trimethylborazin mit BSA zu Gemischen von 1,3,5-Trimethyl-2-trimethylsilyloxyborazin (D*), 1,3,5-Trimethyl-2,4-bis(trimethylsilyloxy)borazin (E*), und 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(trimethylsilyloxy)borazin (F*), die massenspektrometrisch nachgewiesen werden können. Folgende Spitzen konnten zugeordnet werden (Auswahl): 299 (5%) M_E ; 284 (9%) ($M_E-\text{CH}_3$); 226 (2%) [$M_E-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]; 211 (33%) M_D ; 196 (100%) ($M_D-\text{CH}_3$); 138 (6%) [$M_D-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

Spitzen für 387 M_F ; 372 ($M_F-\text{CH}_3$); 332 ($M_F-\text{SiR}_3$) traten erst nach einwöchigem Rückflußkochen auf.

Erste Vertreter von Silylaminoborazinen haben wir kürzlich im Zusammenhang mit der Darstellung eines polycyclischen (BN)-Ringsystems beschrieben⁶. Durch Umsetzung von Trichlor-1,3,5-trimethyl-2,4,6-borazin mit Lithiumhexamethyldisilazan konnten wir nun 1,3,5-

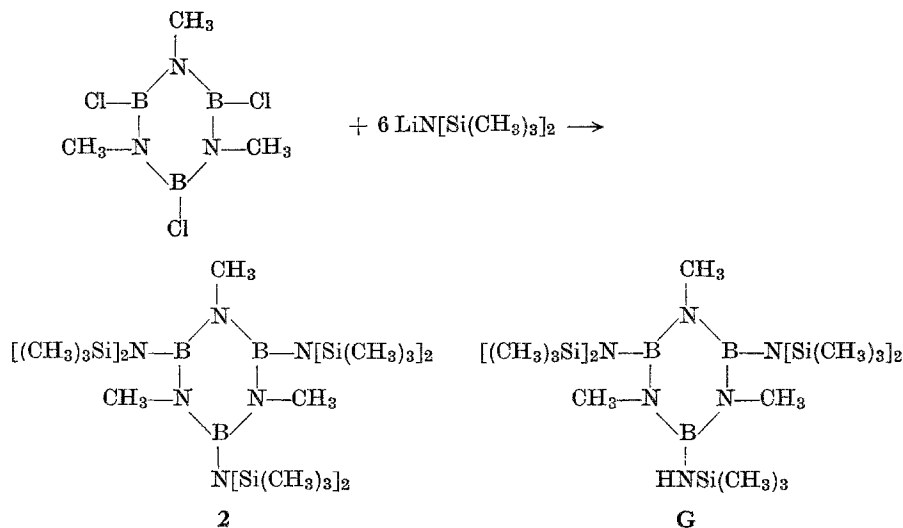
* Auf die Wiedergabe der Formelbilder wird verzichtet.

Tabelle 2. Massenspektren von Trimethylsiloxyborazinen (Spitzen > 130 m/e)

m/e	[HNBOSi(CH ₃) ₃] ₃ relat. Intens. (%)	Zuordnung (Ion) ⁺	m/e	[CH ₃ NBOSi(CH ₃) ₃] ₃ relat. Intens. (%)	Zuordnung (Ion) ⁺	m/e	[C ₆ H ₅ NBOSi(CH ₃) ₃] ₃ relat. Intens. (%)	Zuordnung (Ion) ⁺
345	27	M	387	56	M	573	70	M
330	100	(M—CH ₃)	372	100	(M—CH ₃)	558	100	(M—CH ₃)
314	5		357	4	(M—2 CH ₃)	542	8	
299	3		313	5	(M—SiR ₃)	527	2	
287	18		298	3	(M—OSiR ₃)	499	2	(M—SiR ₃)
272	9	(M—SiR ₃)	283	19	(M—OSiR ₃ —CH ₃)	483	3	(M—OSiR ₃)
242	9	(M—OSiR ₃ —CH ₃)	256	5	[(BOSiR ₃ NCH ₃) ₂]	469	11	
230	10	(M—NH ₂ BOSiR ₃)	242	3	(M—2 SiR ₃)	453	3	
221	6		201	6		428	4	(M—2 SiR ₃)
205	7		185	8	(CH ₃ NBONCH ₃ BOSiR ₃)	377	5	(M—OSiR ₃ —CH ₃ —NC ₆ H ₅)
200	8	(M—2 SiR ₃)	178	8		353	3	(M—3 SiR ₃)
189	6		158	5	(BOSiR ₃ NCH ₃ BO)	335	4	
172	5		147	8		324	3	
157	12		133	8		308	4	(M—3 OSiR ₃)
147	3	(R ₃ SiOBONHBONH)	130	5		283	5	(NC ₆ H ₅ BOSiR ₃ NC ₆ H ₅)
131	8	(CH ₃ CONHSiR ₃)*	100	5		272	23	
100	5		86	6		207	5	
98	5		73	54	(R ₃ Si)	193	2	(NC ₆ H ₅ BNC ₆ H ₅)
73	62	(R ₃ Si)	59	27		176	4	
45	13		45	18		150	13	
28	14	N ₂	28	15	N ₂	147	16	
						91	1	(NC ₆ H ₅)
						77	1	(C ₆ H ₅)
						75	5	(BN) ₃
						74	8	
						73	49	(SiR ₃)
						45	4	
						28	5	N ₂

* Verunreinigung.

Trimethyl-2,4,6-tris[bis(trimethylsilyl)amino]-borazin (2) darstellen, das als Nebenprodukt vor der Feinfraktionierung 1,3,5-Trimethyl-2,4-bis[bis(trimethylsilyl)amino]-6-trimethylsilylaminoborazin (G) enthielt.



Beide Substanzen entstehen nebeneinander und können nur durch mehrfache Sublimation im Hochvakuum voneinander getrennt werden.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter trockener N_2 -Atmosphäre durchgeführt.

Bis(trimethylsilyl)acetamid (*BSA*) ist ein handelsübliches Produkt (Merck). Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben hergestellt: 1,3,5-Trimethylborazin⁷; 2,4,6-Trichlorborazin⁸; 2,4,6-Trichlor-1,3,5-trimethylborazin⁹; 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triphenylborazin¹⁰; 2,4,6-Trifluorborazin¹¹; 2,4,6-Trifluor-1,3,5-trimethylborazin¹¹; 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triphenylborazin¹¹; 2,4,6-Tribrom-1,3,5-trimethylborazin⁷ und Hexamethyldisilazan¹².

Lithiumhexamethyldisilazan: Zu einer 15proz. Lösung von n-Butyllithium in Hexan wurde die äquimolare Menge Hexamethyldisilazan zugegeben und dann bis zur Beendigung der Butanentwicklung am Rückfluß erhitzt.

1,3,5-Triphenyl-2,4,6-tris(trimethylsilyloxy)borazin (1)

Zu 4,2 g (0,014 Mol) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NBF}]_3$, gelöst in 100 ml CH_3CN , wurden 30 ml (0,043 Mol) *BSA* zugegeben und 24 Stdn. am Rückfluß gekocht.

Nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemp. wurde der farblose Niederschlag in der Drucknutzschale abfiltriert und bei 250 °C (Badtemp.)/ $1 \cdot 10^{-3}$ Torr sublimiert, Schmp. 235 °C.

$C_{27}H_{42}B_3N_3O_3Si_3$ (573). Ber. C 56,56, H 7,38, N 7,33.
Gef. C 56,28, H 7,31, N 7,27.

$M = 573$ (massenspektrometrisch).

1 konnte auch aus 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triphenylborazin durch analoge Umsetzung in Benzol dargestellt werden.

Umsetzung von 2,4,6-Trichlor-1,3,5-trimethylborazin mit BSA (Substanzen A, B, C)

Zu 6,5 g (0,028 Mol) $(CH_3NCl)_3$, teilweise gelöst in 100 ml CH_3CN , wurden bei 20 °C 25 ml (0,1 Mol) *BSA* langsam zugetropft. Der an der Eintropfstelle gebildete milchig-weiße Niederschlag war nach beendeter Zugabe wieder gelöst. Nach 20stdg. Rückflußkochen wurde CH_3CN und bei 15 Torr das überschüss. *BSA* abdestilliert. Das Produkt wurde über eine Mikro-Vigreuxkolonne destilliert. Sdp. 137—143°/ $1 \cdot 10^{-2}$ Torr, wobei etwa 4 ml Destillat erhalten wurde. Durch massenspektrometrische Untersuchung konnten die Substanzen **A**: 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(trimethylsiloxy)-borazin; **B**: 1,3,5-Trimethyl-2,4-bis(trimethylsiloxy)-6-(trimethylsilyliminoacetyl)-borazin und **C**: 1,3,5-Trimethyl-2-(trimethylsiloxy)-4,6-bis(trimethylsilyliminoacetyl)-borazin nachgewiesen werden.

Umsetzung von 1,3,5-Trimethylborazin mit BSA (Substanzen D, E, F)

a) 1,9 g (0,016 Mol) 1,3,5-Trimethylborazin, gelöst in 50 ml CH_3CN , wurden mit 12 ml (0,05 Mol) *BSA* 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bei 70° (Badtemp.) und $5 \cdot 10^{-2}$ Torr destillierte eine farblose Flüssigkeit, die laut Massenspektrum nebeneinander 1,3,5-Trimethyl-2-trimethylsiloxyborazin (**D**) und 1,3,5-Trimethyl-2,4-bis(trimethylsiloxy)-borazin enthielt.

b) 2,7 g (0,022 Mol) 1,3,5-Trimethylborazin wurde mit 25 ml (0,1 Mol) *BSA* eine Woche am Rückfluß gekocht. Über eine 20 cm lange Mikro-Vigreuxkolonne wurden bei 90 °C und $1 \cdot 10^{-2}$ Torr 3 ml einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die auf Grund des Massenspektrums 1,3,5-Trimethyl-2,4-bis(trimethylsiloxy)borazin (**E**) und 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(trimethylsiloxy)borazin (**F**), jedoch kein **D** enthielten.

Umsetzung von 2,4,6-Trichlor-1,3,5-trimethylborazin mit Lithiumhexamethyldisilazan (Substanzen 2 und G)

11 g (0,049 Mol) 2,4,6-Trichlor-1,3,5-trimethylborazin wurden in 300 ml Petroläther (*PÄ*, Siedebereich 40—60°) durch Rühren am Rückfluß gelöst und nach Abkühlen eine Lösung von 25 g (0,15 Mol) frisch dargestelltem Lithiumhexamethyldisilazan in 100 ml *PÄ* langsam unter Rühren zugetropft. Nach vierwöchigem Rühren bei Raumtemp. wurde LiCl in der Drucknutzschale abfiltriert, der *PÄ* unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer verdampft und der hierbei verbleibende Rückstand bei 120° (Ölbadtemp.) und 10^{-2} Torr 2mal sublimiert. Ein Massenspektrum der so vorgereinigten Substanz zeigte jedoch, daß neben **2** auch noch 1,3,5-Trimethyl-2,4-[bis(trimethylsilyl)amino]-6-trimethylsilylaminoborazin (**G**) vorhanden war. Nach einer dritten, sehr langsamen Sublimation bei 80°

Badtemp. und $1 \cdot 10^{-2}$ Torr erhält man reines 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-[bis(trimethylsilyl)amino]-borazin (2): Schmp. 260 °C.

$C_{21}H_{63}B_3N_6Si_6$ (601). Ber. C 41,99, H 10,57, N 13,99.
Gef. C 41,06, H 10,59, N 13,52.

Molgew. (massenspektrometrisch) 601.

1H -NMR: — 0,12 ppm [s, 18 H, (Si(CH₃)₃)], δ = — 2,86 ppm [s, 3 H, (NCH₃)]. 20proz. Lösung in CH₂Cl₂, TMS intern.

Aus der Umsetzung von 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triphenylborazin (in sied. Toluol kaum merkbare Reaktion) und von 2,4,6-Trichlorborazin (in P \ddot{A} bei Raumtemp.: Polykondensate) konnten keine einwandfrei charakterisierbaren Produkte erhalten werden.

Literatur

- ¹ J. F. Klebe, H. Finkbeiner und D. M. White, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3390 (1966).
- ² J. Pump und E. Rochow, Chem. Ber. **97**, 627 (1964).
- ³ A. Meller, H. Marecek und H. Batka, Mh. Chem. **98**, 2135 (1967).
- ⁴ D. Seyferth und H. P. Kögler, J. Inorg. Nucl. Chem. **15**, 99 (1960).
- ⁵ N. A. Vasilenko, A. F. Galkin, B. M. Mikhailov und A. N. Pravednikov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1968**, 2519.
- ⁶ A. Meller und H. J. Füllgrabe, Angew. Chem. **87**, 382 (1975).
- ⁷ A. Meller und M. Wechsberg, Mh. Chem. **98**, 513 (1967).
- ⁸ G. A. Brown und A. W. Laubengayer, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3699 (1955).
- ⁹ L. F. Hohnstedt und D. T. Haworth, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 89 (1960).
- ¹⁰ S. J. Groszos und S. F. Stafiej, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1357 (1958).
- ¹¹ K. Niedenzu, Inorg. Chem. **1**, 443 (1962).
- ¹² R. O. Sauer, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1707 (1944).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. A. Meller
Tammannstraße 4
D-3400 Göttingen
Bundesrepublik Deutschland