

Beiträge zur Chemie des Bors, 122¹⁾**Synthese und Reaktivität von Trimethylsilylboranen²⁾***Werner Biffar, Heinrich Nöth* und Rüdiger Schwerthöffer*Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 23. März 1981

Herrn Professor Dr. L. Horner zum 70. Geburtstag gewidmet.

$\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3$ (**4**) ist ein nützliches Reagens zur Darstellung elektronenreicher Trimethylsilylborane. Reaktionen mit Aminoborhalogeniden lieferten $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{B}(\text{NR}_2)_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{B}-\text{NR}_2$. Auch $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{B}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**3**) ließ sich so darstellen, ein Produkt, das bei der Koreduktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ mit $\text{ClB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ebenfalls anfällt. Sowohl bei $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**1**) als auch **3** verhindert die effektive elektronische und sterische Abschirmung des Bors die Borat-Bildung mit **4**. Diese erfolgt jedoch aus $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**6**) und **4**, wobei $\text{Li}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**7**) entsteht. – Die B–Si-Bindung in **1** ist – außer gegen Oxidation – vergleichsweise inert. Reaktionen mit protonenaktiven Verbindungen erfolgen an der B–N-Bindung. Auf diese Weise wurden Silylborane mit B–Cl- bzw. B–O-Bindungen erhalten. Überraschenderweise setzt sich **6** mit Methanol zwar zum Addukt $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{BOCH}_3 \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ um, das aber vorwiegend wieder unter CH_3OH -Abspaltung dissoziiert. $(\text{CH}_3)_2\text{BOCH}_3 \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ist wesentlich weniger stabil als das Silylboran-Addukt und zerfällt in $(\text{CH}_3)_2\text{BOCH}_3$ und Dimethylamin.

Contributions to the Chemistry of Boron, 122¹⁾. – Synthesis and Reactivity of Trimethylsilylboranes²⁾

$\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3$ (**4**) is a useful reagent in the synthesis of electron-rich trimethylsilylboranes. With amino-boron halides $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{B}(\text{NR}_2)_2$ or $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{B}-\text{NR}_2$ are formed. $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{B}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**3**) was synthesized in the same way. The product **3** was also obtained by coreduction of $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ and $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$. The efficient electronic and steric shielding of the boron atom in $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**1**) and **3** prevent borate formation with **4**; however this occurs with $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**6**) giving rise to $\text{Li}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (**7**). – The B–Si bond of **1** is found to be rather inert, except to oxidation. Reactions with proton active compounds occur at the B–N bond. Silylboranes with B–Cl or B–O bonds have been obtained in this way. **6** reacts with methanol to produce the adduct $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{BOCH}_3 \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ which surprisingly dissoziates with elimination of CH_3OH . The adduct $(\text{CH}_3)_2\text{BOCH}_3 \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ is much less stable than the silylborane adduct and decomposes into $(\text{CH}_3)_2\text{BOCH}_3$ and dimethylamine.

Die Entwicklung einer Chemie der den Organylboranen elementhomologen Silylborane steht noch in den Anfängen. Der Grund dafür liegt in dem vergleichsweise schwierigen Zugang zu den geeigneten Modellverbindungen, der insbesondere dann gegeben

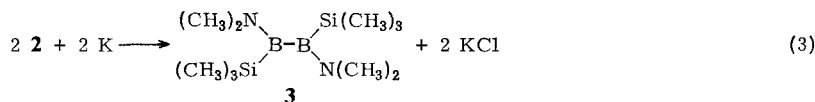
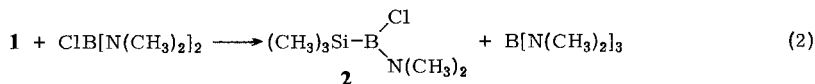
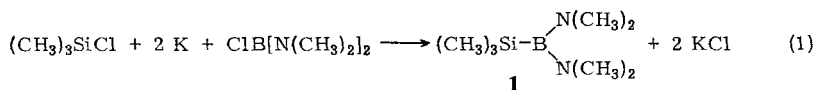
Liebigs Ann. Chem. 1981

ist, wenn es sich um Moleküle mit keinen oder möglichst wenigen organischen Schutzgruppen handelt. So gelang zwar *Seyferth* und *Kögler*³⁾ sowie *Cowley*, *Sisler* und *Ryschkewitsch*⁴⁾ die *B*-Silylierung von Borazinen. Auch elektronenreiche Borane ließen sich mit KSiH_3 silylieren, während das Cl-Atom im elektronenarmen Dibutylborchlorid nicht durch H_3Si substituierbar war⁵⁾. Perchloriertes Silylboran $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{BCl}_2$ fällt in geringer Ausbeute bei der elektrischen Entladung durch ein $\text{SiCl}_4/\text{BCl}_3$ -Gasgemisch in Gegenwart von Quecksilber an⁶⁾; gleiches gilt für perfluorierte Silylborane, wie $\text{F}_3\text{Si}-\text{SiF}_2-\text{BF}_2$ oder $\text{F}_3\text{Si}-\text{BF}_2$, die bei der Cokondensation von BF_3 und SiF_2 bzw. Si_2F_4 entstehen⁷⁾. Präparativ leichter zugänglich sind nach einer Wurtz-analogen Enthalogenieierung Diamino(trimethylsilyl)borane⁸⁾ und (Dialkoxyboryl)silane⁹⁾. Dieses Verfahren eignet sich aber nur für die Synthese elektronenreicher Silylborane.

Wir haben untersucht, ob man mit Trimethylsilyllithium^{10–13)} als nucleophilem Reagens einen einfacheren „Einstieg“ in die Chemie elektronenreicher Silylborane finden und über Substitutionsreaktionen elektronenärmere Trimethylsilylborane darstellen kann. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Darstellung und Eigenschaften von Amino(trimethylsilyl)boranen, und in folgenden Arbeiten über Reaktionen von $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3$ mit Alkoxy-, Alkylthio- sowie Halogenboranen.

Enthalogenieierung

Wie bereits bekannt⁸⁾ entsteht Bis(dimethylamino)trimethylsilylboran (**1**) bei der Co-reduktion von Chlortrimethylsilan und Bis(dimethylamino)borchlorid nach (1). Versuche, das Verfahren zu verbessern¹⁴⁾ brachten keinen Erfolg; sie ließen erkennen, daß die Anteile an den Hauptprodukten der Reaktion, **1**, $\text{Si}_2(\text{CH}_3)_6$, $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ und $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ um bis zu 300% von den in Lit.⁴⁾ angegebenen Ausbeuten abweichen können. Darüber hinaus ließ sich das disilylierte Diboran (4)-Derivat **3** aus dem schwerflüchtigen, bisher nicht näher untersuchten Destillationsrückstand¹⁵⁾ abtrennen. **3** könnte im Zuge der Umsetzung (1) nach den Gleichungen (2) und (3) entstehen; dabei bietet der Schritt (2) eine Erklärung für das Auftreten von $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ im Verlauf der Enthalogenieierung.



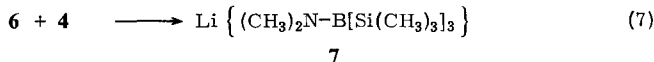
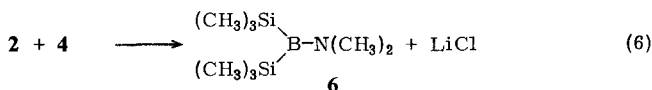
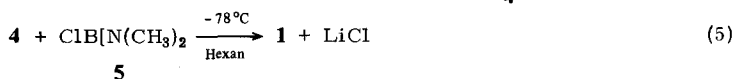
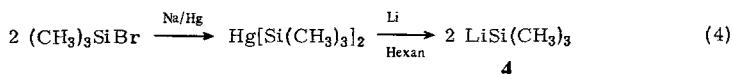
Trimethylsilylierung

Die Darstellung von Trimethylsilyllithium (**4**) nach Reaktionsgleichung (4) in einem unpolaren Reaktionsmedium gelingt problemlos. Voraussetzung für seinen Einsatz als

Reagens war eine wesentliche Ausbeuteverbesserung des klassischen Verfahrens¹⁶⁾ zur Gewinnung von Bis(trimethylsilyl)quecksilber, die nach unserer Variante nun bei 80% liegt. Seine Transmetallisierung mit Lithium-Staub zu **4** erfolgt in *n*-Hexan quantitativ.

Wir bevorzugen diese Methode der Darstellung von **4** vor anderen^{10–13)}, da bei ihr **4** in hoher Reinheit frei von Nebenprodukten anfällt und für Umsetzungen mit Halogenboranen apolare, nicht basische Lösungsmittel unabdingbar sind. Zudem läßt sich Unlösliches aus Hexanlösungen leichter abtrennen als aus Benzollösungen¹³⁾.

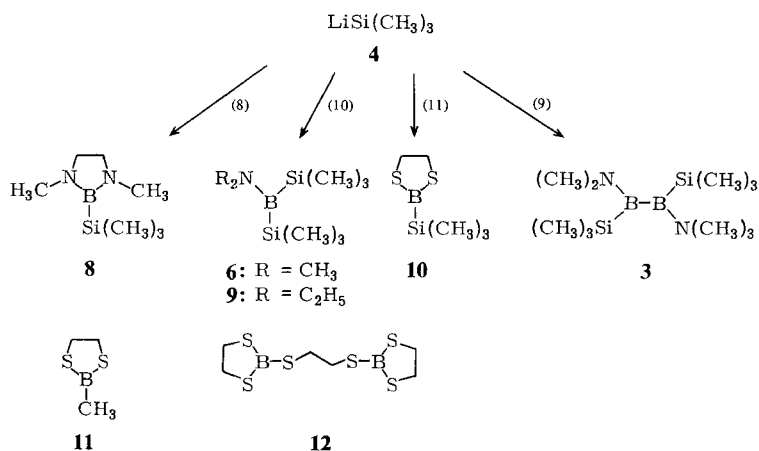
Die Silylierung von Bis(dimethylamino)borchlorid mit **4** zu **1** gelingt bei -78°C in Ausbeuten von mehr als 75%. Seine Darstellung nach Gleichung (5) ist somit jener nach (1) überlegen. Jedoch sind die Reaktionsbedingungen kritisch. Das Boran muß **4** zugefügt werden, und die Reaktionstemperatur darf -70°C nicht übersteigen. Bereits bei -60°C entstehen nämlich merkliche Mengen der Disproportionierungsprodukte $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ (**6**); ab etwa -40°C bildet sich zusätzlich das Silylborat **7**.



Wir nehmen an, daß die „Disproportionierung“ von **1** nur eine scheinbare ist, und **6** im Zuge einer Konkurrenzreaktion nach (2) und (6) entsteht, wobei **6** in Gegenwart des Silylierungsagens als Dimethylaminotris(trimethylsilyl)borat (**7**) abgefangen wird. Der örtliche Überschuß von **4** sorgt dann dafür, daß $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ (**5**) rasch zu **1** abreagiert. Das Boratom in **1** ist elektronisch durch die beiden B–N-Bindungen soweit abgesättigt, daß sich kein Silylborat $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2^{\ominus}$ bildet. Die Reaktion (5) läuft daher in der Kälte schneller ab als der für die „Disproportionierung“ erforderliche $(\text{CH}_3)_2\text{N}/\text{Cl}$ -Austausch nach Gleichung (2), der mit steigender Temperatur und steigender Konzentration an **1** in Konkurrenz zur Silylierung (5) tritt. Wird hingegen das Chlorboran **5** vorgelegt, dann dominiert selbst in der Kälte wegen des örtlichen Überschusses an **5** Reaktion (2); wodurch die Umsetzung in Richtung der Produkte **6** und **7** gelenkt wird. – Tab. 2 enthält die NMR-spektroskopisch ermittelten Produktverteilungen bei verschiedenen Reaktionsbedingungen.

Im Gegensatz zur Silylierung von **5** setzt sich das cyclische Diaminoborchlorid 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin problemlos zum Silylboran **8** um. Ein $\text{R}_2\text{N}/\text{Cl}$ -Austausch müßte hier zur Ringöffnung führen, einer thermodynamisch und entropisch gleich ungünstigen Reaktion.

Die Disilylierung von symmetrischen Bis(dimethylamino)dibordihalogeniden (Chlorid, Bromid) nach Reaktionsweg (9) liefert **3** in Ausbeuten bis 70%. Hier ist im Gegensatz zur Umsetzung nach (5) auch die „inverse“ Reaktionsführung möglich, da bei



Monoaminoborverbindungen R_2NBXY der R_2N /Halogen-Austausch wegen der geringen Basizität der R_2N -Gruppe und durch die Sperrigkeit des Substituenten $\text{Y} = \text{BXNR}_2$ unterdrückt wird. Ersteres gilt auch für die Reaktionen nach (10) mit Dialkylaminobordichloriden. Auf diesem Wege erhält man die Bis(trimethylsilyl)borane **6** und **9** in Ausbeuten um 70%. Bei einem Überschuß an **4** kann **6** zum Borat **7** weiterreagieren. Diese Reaktion verwirklichten wir präparativ in einer Umsetzung nach Gleichung (7). Das Borat **7** zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam in noch unbekannter Weise.

Das Produkt **6** erhält man auch bei der Einwirkung von **4** auf 2-Dimethylamino-1,3,2-dioxaborolan. Dieses Verfahren eignet sich aber weit weniger als Reaktion (10) zur Darstellung von **6**, da sich das unlösliche Lithiumglycolat nur sehr schwer abtrennen läßt und außerdem die Borat-Bildung begünstigt ist.

Eine Trimethylsilylierung gelingt schließlich auch beim 2-Chlor-1,3,2-dithiababorolan. Bei -30°C reagieren laut ^{11}B -NMR-Spektrum 70% des Dithiababorolans zu **10**. Nebenprodukte sind 2-Methyl-1,3,2-dithiababorolan (**11**) sowie Bis(dithiababorolan-2-yl)dithiaethan (**12**)¹⁷. Isoliert wurde **10** mit einer Verunreinigung von 5–10% **11**¹⁸.

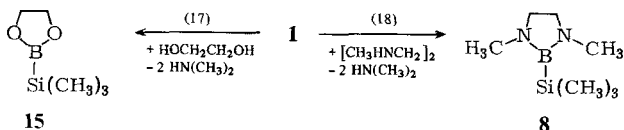
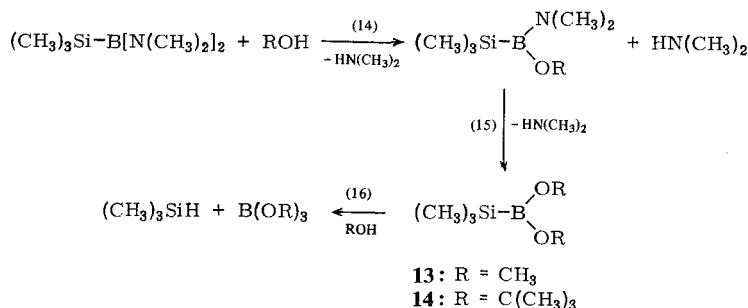
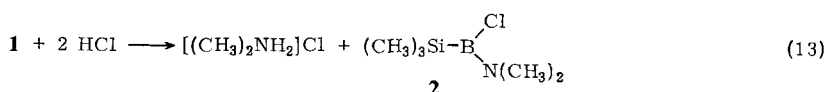
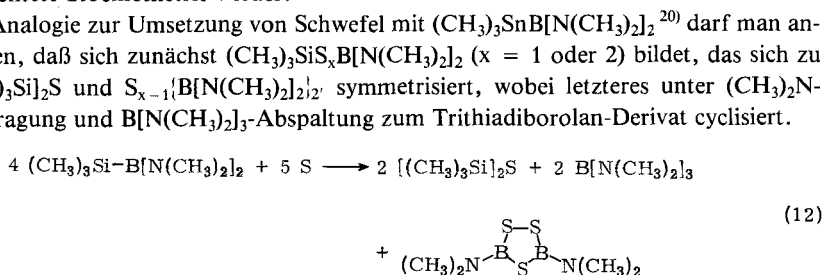
Reaktivität von Bis(dimethylamino)trimethylsilylboran (**1**)

Oxidationen

Die leicht zugängliche Verbindung **1** wurde als Modellschubstanz zum Studium einiger chemischer Eigenschaften von Silylboranen gewählt. Prinzipiell sollten diese ähnliden von Alkylbis(dimethylamino)boranen sein mit dem Unterschied, daß das Si-Atom in **1** elektrophiler als das eines an Bor gebundenen C-Atoms ist und somit eine erhöhte Reaktivität der B–Si-Bindung im Vergleich mit einer B–C-Bindung, d. h. eine Konkurrenz zwischen B–N- und B–Si-Spaltung zu erwarten war.

Tetrakis(dimethoxyboryl)silan⁹ ist sehr oxidationsempfindlich; es kann sich an Luft entzünden. Die B–Si-Bindung ist somit ebenso wie die B–C-Bindung relativ leicht oxidierbar. Diese Oxidationsanfälligkeit gilt auch für **1**: Brom wird in CCl_4 -Lösung sofort entfärbt. ^1H -NMR-spektroskopisch beobachtet man danach das Auftreten von

$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ ($\delta^1\text{H}$ 0.58) sowie im ^{11}B -NMR-Spektrum das von $\text{BrB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ 28.5); Brom spaltet somit die B–Si-Bindung von **1**. Die Oxidation von **1** mit Sauerstoff erfolgt bei Raumtemperatur relativ langsam. ^{11}B -NMR-spektroskopisch¹⁹⁾ ließen sich $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ($\delta^{11}\text{B}$ 27.5), Dimethylaminoboroxin ($\delta^{11}\text{B}$ 21 und – mutmaßlich – $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ($\delta^{11}\text{B}$ 33.1) neben **1** ($\delta^{11}\text{B}$ 36) nachweisen. Auch Schwefel oxidiert in Benzol unter Rückfluß die B–Si-Bindung ohne daß aber anschließend ein „Einschiebungsprodukt“ mit B–S–Si-Gerüst nachweisbar oder gar isolierbar ist; erhalten wurden $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$. Gleichung (12) gibt die beobachtete Stöchiometrie wieder.



Reaktionen mit protonenaktiven Reagentien

Chlorwasserstoff in Ether spaltet quantitativ eine der beiden B–N-Bindungen von **1** gemäß Gleichung (13)⁸⁾. Chlor(dimethylamino)trimethylsilan (**2**) ist so gut darstellbar^{2a)}; es ist sehr viel stabiler als die analoge Trimethylstannylverbindung²⁰⁾. Reaktionen von **1** mit größeren Mengen HCl als in Gleichung (13) angegeben verliefen unübersichtlich.

Die Solvolyse von **1** mit Alkoholen (Methanol, *tert*-Butylalkohol) erfolgt schrittweise über die Stufe der Alkoxy(dimethylamino)-trimethylsilylborane zu Dialkoxy(trimethylsilyl)boranen [Gleichungen (14) – (16)]. Der zweite Schritt wird bei der Methanolyse von **1** bereits von der Spaltung der B – Si-Bindung begleitet. Diese verläuft auch bei *tert*-Butylalkohol-Überschuß langsam; nach 8 h bei Raumtemperatur war erst ein etwa 10proz. Umsatz erreicht, und selbst nach viertägigem Erhitzen unter Rückfluß ließen sich noch etwa 15% **14** neben $\text{B}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$ nachweisen. Glycol reagiert in siedendem Benzol rasch zu 2-Trimethylsilyl-1,3,2-dioxaborolan (**15**) das gemäß NMR-Daten in Lösung nicht assoziiert.

Wie fast alle Bis(dimethylamino)borane unterliegt auch **1** der Hydrolyse. Dabei wird in Tetrahydrofuran ein unlösliches, farbloses Produkt gebildet, dessen IR-Spektrum Banden bei 2125 und 2452 cm^{-1} aufweist, was für die Bildung von B – H-Bindungen spricht. Das Festprodukt ist uneinheitlich, denn analytisch ergab sich ein Verhältnis von C : H : N : B $\cong 4.2 : 1.5 : 1 : 2.4$. Seine weitere Hydrolyse lieferte ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachweisbare Borsäure ($\delta^{11}\text{B}$ 13.6¹⁹).

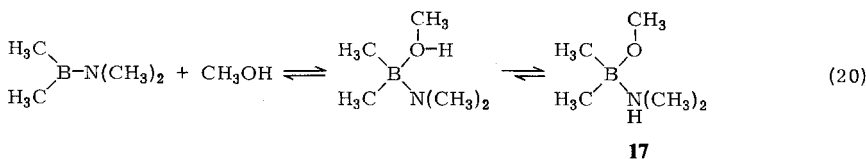
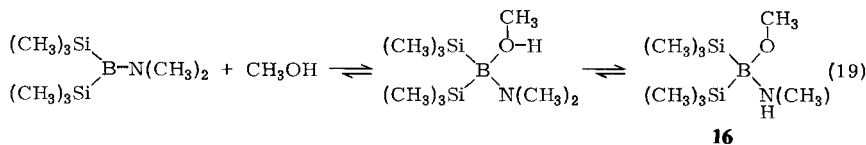
Ebenso wie $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^8$ unterliegt **1** der Transaminierung; sie verläuft bei **1** offenbar schneller und zumindest bei der Umaminierung⁸) mit *N,N'*-Dimethylethandiamin ohne Wasserstoffentwicklung. **8** war so in 87proz. Ausbeute zugänglich.

Methanolyse von Dimethylaminobis(trimethylsilyl)boran (**6**) und Dimethyl-(dimethylamino)boran

Die sauren Eigenschaften von **6** kamen bereits in der Fähigkeit, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}^\ominus$ zum Borat **7** anzulagern, zum Ausdruck. Dementsprechend greifen Nucleophile **6** leicht an. Außer der Umsetzung von **6** mit **4** untersuchten wir die Methanolyse von **6** näher.

Die Einwirkung von 1 mol Methanol in *n*-Hexan setzt kein Dimethylamin frei. Es entsteht vielmehr ein unlösliches, luftempfindliches festes Addukt **16**, das sich ab 55°C (Normaldruck) hauptsächlich wieder in die Edukte zersetzt. NMR-spektroskopisch waren darüber hinaus **13** und $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ sowie ein Monohydridoboran mit tetrakoordiniertem Bor ($\delta^{11}\text{B} - 12$) nachweisbar.

Dem Addukt schreiben wir die in Gleichung (19) formulierte Konstitution **16** zu. Sein NH-Proton vermag offenbar leicht zum Sauerstoff der Methoxygruppe zu wandern, da die Abspaltung von CH_3OH beim Erwärmen oder i. Vak. bevorzugt ist. Dieser Befund überrascht insofern, als sich die üblicherweise thermodynamisch begünstigte, starke



B–O-Bindung eines Borans nicht bildet, sondern hier der Erhalt der B–N-Bindung trotz größerer Flüchtigkeit des Amins das Reaktionsgeschehen bestimmt.

Obwohl **16** im Vakuum sublimierbar ist, beobachtet man in seinen Massenspektren kein Molekül-Ion, sondern als massenhöchstes Fragment das des erwarteten Methanolysenprodukts $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{BOCH}_3]^+$. Dieses Kation bildet sich bei der Fragmentierung anstelle von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]^+$. Es beansprucht 9% relative Intensität, während $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$ zu 38% vertreten ist. Wir werten dieses Verhalten als weiteren Hinweis dafür, daß **16** als Amin-Addukt vorliegt.

Ein zu **16** analoges Addukt **17** entsteht bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Methoxy(dimethyl)boran nach Gleichung (20). Es ist wegen der geringen Lewis-Säuren-Stärke des Borans nur unterhalb 0°C stabil und zersetzt sich reversibel und im Gegensatz zu **16** in Amin und Methoxyboran. Erwähnt sei, daß Di(*tert*-butyl)dimethylaminoboran im Gegensatz zu Silizium-analogen mit Methanol kein Addukt bildet und nicht solvolysiert. Der nucleophile Angriff auf das Bor-Atom ist hier sterisch stark gehindert²¹⁾. Die damit zum Ausdruck kommende spezifische Tendenz von **6** zum Erhalt der B–N-Bindung im neutralen Molekül führen wir darauf zurück, daß sterische Effekte die Ausbildung eines koplanaren Si_2BNC_2 -Gerüsts nicht beeinträchtigen und damit optimale Bedingungen für die Ausbildung einer starken B–N-Bindung (σ - und π -Bindung) gegeben sind, so daß das System **6** + CH_3OH im Vergleich zum System $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{BOCH}_3 + \text{HN}(\text{CH}_3)_2]$ begünstigt ist. Im Gegensatz dazu ist aber $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{BOCH}_3]^+$ offenbar deutlich stabiler als $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2]^+$.

In den IR-Spektren von **6** und **7** zeigen Banden im Bereich von 2700 cm^{-1} NH-Valenzschwingungen des vierfach koordinierten Stickstoffs an²²⁾. Nach den ^{13}C -chemischen Verschiebungen (siehe Tab. 1) liegen Dimethylamino- und Methoxy-Kohlenstoffatome vor. Im Vergleich mit **6** sind die ^1H - und ^{13}C -Signale der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

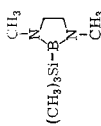
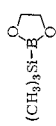
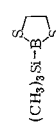
Die Stabilitätsunterschiede zwischen **16** und **17** äußern sich besonders deutlich in ihren ^{11}B -NMR-Spektren. $\delta^{11}\text{B} = 6.6$ zeigt für **16** vierfach koordiniertes Bor an¹⁹⁾. Im Gegensatz dazu liegt das ^{11}B -NMR-Signal von **17** mit $\delta^{11}\text{B} 28$ in einem für tetrakoordiniertes Bor untypischen Bereich. Seine Lage erklärt sich durch raschen Austausch der im Gleichgewicht (20) stehenden Komponenten.

Kernresonanzspektren

Die NMR-spektroskopischen Daten der untersuchten Silylborane, in Tab. 1 zusammengefaßt, belegen die vorgeschlagenen Konstitutionen. Wegen der Linienverbreiterung durch den unmittelbar dem Silizium benachbarten Bor-Quadrupolkern waren $\delta^{29}\text{Si}$ -Werte nicht meßbar. Die $\delta^1\text{H}$ -Werte der Verbindungen sind nur teilweise miteinander vergleichbar, da teils die reinen Verbindungen, teils Lösungen gemessen wurden. Die Intensitäten der Signale entsprachen in allen Fällen den erwarteten.

Eine ausführlichere Diskussion der ^{11}B -NMR-Daten werden wir im Vergleich mit analogen *tert*-Butylboranen²¹⁾ vornehmen. Die beobachteten Werte liegen meist bei etwas tieferem Feld als bei den homologen Organylboranen. Dies ist überraschend, denn das im Vergleich mit Kohlenstoff elektropositive Silizium sollte induktiv weniger Elektrophil vom Bor abziehen, und damit in vergleichbaren Verbindungen zu einer etwas

Tab. 1. NMR-Daten von Trimethylsilylboranen und Trimethylsilylboraten

| | $\delta^{11}\text{B}$ | $\delta^{14}\text{N}$ | $\delta^1\text{H}$ SiCH ₃ NCH ₃ | SiCH ₃ | $\delta^{13}\text{C}$ NCH ₃ | NCH ₂ |
|---|-----------------------|-----------------------|--|-------------------|---|------------------|
| $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ | 36.5 | -320 | — | — | — | — |
|  | — | — | — | — | — | — |
| $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ | 32.9 | -259 | 0.10 | 2.68 | 41.71 ^{b)} | — |
| $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{BCl}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 41.3 | -253 | 0.12 | 2.80 | — | — |
| $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{BOCH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 33.8 | — | 0.15 | 2.84 | — | — |
| $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{BOC}(\text{CH}_3)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 32.2 | — | 0.05 | 2.67 | 3.65 OCH ₃ | — |
| $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{BSCH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 46.9 | — | 0.13 | 2.70 | 1.32 CCH ₃ | — |
| $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{BN}(\text{CH}_3)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ | 60.2 | -260 | 0.02 | 2.86 | 2.15 SCH ₃ | — |
| $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ | 34.5 | — | 0.05 | 2.94 | 47.68 | — |
| $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ | 34.4 | — | 0.08 | 2.81 | 45.74 | — |
|  | — | — | — | — | — | — |
| $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{B}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_2$ | 31.4 | — | 0.05 | — | — | — |
|  | 72.8 | — | 0.16 | — | — | — |
| $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 57.6 | -240 | 0.10 | 3.01 | — | — |
| $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 56.4 | -203 | 0.08 | — | 0.858 CCH ₃ | — |
| $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{BOCH}_3 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ | 6.2 | -345 | 0.23 | 1.82 | 3.07 NCH ₂ | — |
| $[(\text{CH}_3)_2\text{NB}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3\text{Li}]$ | -21.7 ^{j)} | — | 0.18 | 2.25 | 3.42 OCH ₃ | — |

a) $^1J(^{13}\text{CH})$ 119 ± 1 Hz. — b) $^1J(^{13}\text{CH})$ 135 ± 1 Hz. — c) $^1J(^{13}\text{C}^{29}\text{Si})$ -41.5 Hz. — d) $^1J(^{13}\text{C}^{29}\text{Si})$ -40 ± 1 Hz. — e) $^1J(^{13}\text{CH})$ 119 ± 1 Hz. — f) $^1J(^{13}\text{CH})$ 135 ± 1 Hz. — g) $^1J(^{13}\text{CH})$ 120 ± 1 Hz. — h) $^1J(^{13}\text{CH})$ 142 ± 1 Hz. — i) $^1J(^{13}\text{C}^{29}\text{Si})$ -46 ± 1 Hz. — j) $^1J(^{13}\text{C}^{29}\text{Si})$ -54 ± 1 Hz. — k) $^1J(^{13}\text{C}^{29}\text{Si})$ -47.3 Hz. — l) $^1J(^{13}\text{CH})$ 118.2 Hz. — m) $^1J(^{13}\text{CH})$ 134.0 Hz. — n) $^1J(^{14}\text{CH})$ 136.8 Hz.

höheren Elektronendichte am Bor-Atom und somit besserer Abschirmung führen. Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte reflektieren diesen Einfluß nicht; folglich müssen andere Faktoren auf die Abschirmung des Bors einen stärkeren, dem induktiven Effekt entgegengesetzten Einfluß nehmen^{2b,23}.

Schlußbetrachtung

Die vorgestellten, thermisch relativ stabilen, elektronenreichen^{5,8} Trimethylsilylborene zeichnen sich durch vergleichsweise hohe Reaktivität aus. Insbesondere wird das Bor-Atom der Bis(trimethylsilyl)-Verbindung **6** für ein Monoaminboran leicht nucleophil angegriffen wie die Borat-Bildung zu **7** oder das Addukt **16** belegen. Ein Grund dafür ist sicher, daß die B–Si-Bindung wesentlich länger als die B–C-Bindung ist²⁴ und der Angriff eines Nucleophils daher sterisch weniger gehindert ist als etwa in Di-*tert*-butylaminoboranen. Dieser sterische Effekt überkompensiert offenbar den positiv induktiven Effekt des Siliziums, bzw. der Trimethylsilylgruppe. Die hohe Tendenz von Silylboranen, in Verbindungen mit tetrakoordiniertem Bor überzugehen²⁵, kennzeichnet diese Stoffklasse.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gilt unser Dank für die Bewilligung des BRUKER-WP-200-Multikernresonanzspektrometers, das die Untersuchungen wesentlich erleichterte. Auch danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft* für die langjährige Förderung unserer Arbeiten. Dank und Anerkennung zollen wir Fräulein *I. Huber*, Frau *D. Ewald*, Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönmayer* für experimentelle Hilfe sowie Herrn Dr. habil. *B. Wrackmeyer* für anregende Diskussionen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche führten wir unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß aus und arbeiteten deshalb entweder mit einer Hochvakuumapparatur oder unter sauerstofffreiem Argon. – Die Kernresonanzspektren registrierten wir mit einem Varian-A 60-A-Gerät (^1H), einem Varian-HA-100-Spektrometer (^{11}B , ^{14}N) oder einem Bruker-WP-200-Multikernresonanzgerät. Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich auf internes TMS (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) oder externes $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ und NaNO_3 in H_2O . Positive Werte bezeichnen Signale bei höherer Frequenz (niedriger Feldstärke) als die des Standards. Für die Aufnahme von Massenspektren stand ein Varian-CH 7-Gerät zur Verfügung. – Die Elementanalysen wurden im mikrochemischen Labor unseres Instituts ausgeführt. – Das zur Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiLi}$ erforderliche Lithium-Pulver lieferte die Hans Heinrich Hütte, Langelsheim. Trimethylbromsilan fiel bei der SiO-Spaltung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ mit BBr_3 an.

Bis(trimethylsilyl)quecksilber: Diese Reaktion ist in einem sehr gut ziehenden Abzug auszuführen! – In einem ausgeheizten, mit Reinstickstoff gefüllten 350-ml-Zweihalskolben, an dessen Boden sich ein Hahn mit Schliff befand, füllte man 1780 g Quecksilber. Nachdem es mit einer Paraffinölschicht dünn überschichtet worden war, trug man 10.7 g (465 mmol) Natrium (frei von Krusten) in kleinen Stücken in das Quecksilber ein. In heftiger Umsetzung entstand 0.6proz. Natriumamalgam, das man über den Hahn in das mit Stickstoff oder Argon durchgespülte Reaktionsrohr überführt. Durch den seitlichen Schliffansatz des Reaktionsrohres (siehe Abb. 1) pipettierte man anschließend 101.0 g (850 mmol) reines Bromtrimethylsilan ein. Nachdem mit flüssigem Stickstoff ausgefroren worden war, wurde auf 200 Torr evakuiert und an den in Abb. 1 angegebenen Stellen abgeschmolzen. Das aufgetaute Bromsilan ließ man nun zum Amalgam fließen und schüt-

telte dann kräftig *im Dunkeln*. Dabei bildete sich in 3–4 Tagen ein homogener grünschwarzer Schlamm. Bei weiterem Schütteln schied sich Quecksilber ab und daneben ein grüner, fester Stoff. Nach etwa 14 Tagen war die Umsetzung beendet. Unter Schutzgas wurde nun das Glaskugelventil zerschlagen und das Produkt in mehreren Schritten mit insgesamt 1 l Benzol extrahiert. Danach extrahierte man mit *n*-Hexan (50-ml-Portionen) weiter, bis der Extrakt nur noch schwach grün war. Das nach Einengen der organischen Phasen zurückgebliebene Produkt lieferte nach Sublimation bei $60^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 64.3 g (185 mmol, (80%) $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ mit $\delta^1\text{H} = 0.23$ (in Hexan). Die lichtempfindlichen, gelbgrünen Kristalle bewahrt man zweckmäßig in abgeschmolzenen Ampullen im Dunkeln auf.

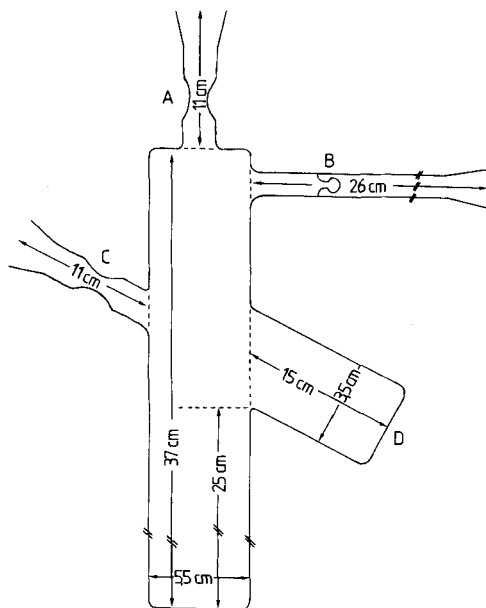


Abb. 1. Reaktionsgefäß zur Synthese von Bis(trimethylsilyl)quecksilber

A: Schliffansatz mit Abschmelzverengung zum Einfüllen des Natriumamalgams. B: Schliffansatz mit Glaskugelventil. C: Schliffansatz mit Abschmelzverengung zum Einfüllen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$. D: Seitlicher Rohransatz zum Kühlen des $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$.

Trimethylsilyllithium (4): Unter Argon wurden 0.7 g (100 mmol) Lithium-Pulver und 10.78 g (31 mmol) $\text{Hg}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ in 90 ml *n*-Hexan bei Raumtemp. 3 Tage im Dunkeln kräftig gerührt. Dabei bildete sich eine goldgelbe Lösung über einem sich rasch absetzenden Niederschlag. Dieser wurde durch Filtration entfernt, und der Gehalt des Filtrats an **4** acidimetrisch ermittelt (0.668 M Lösung entsprechend 60.1 mmol **4**), danach betrug die Ausbeute 97%. Beim Stehenlassen der Lösung bei -40°C kristallisierte **4** in gelben Kristallen, die sich bei Luftzutritt sofort entzündeten. Die Lösungen von **4** sind mehrere Tage stabil. Gesättigte Lösungen (ca. 1 M bei Raumtemp.) sind wegen ihrer sehr hohen Reaktivität besonders vorsichtig zu handhaben. Zweckmäßig wählt man die Hexanmenge bei der Darstellung von **4** so, daß 0.5–0.7 M Lösungen anfallen. – Folgende NMR-Daten wurden für **4** registriert: $\delta^1\text{H}$ 0.18 in *n*-Hexan; $\delta^{13}\text{C}$ 4.77, $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}) = -22.6 \pm 1$ Hz, $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 118.1$ Hz, $^3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 3.9$ Hz in C_6D_6 , $\delta^{29}\text{Si} -38.15$; $\delta^7\text{Li}$ 3.10 (gegen M LiCl in H_2O), $\delta^6\text{Li}$ 3.10; $\delta^6\text{Li}$ 2.43 nach Zugabe von THF zur C_6D_6 -Lösung.

Bis(dimethylamino)trimethylsilylboran (1) und 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-bis(trimethylsilyl)-diboran(4) (3)

a) In eine Mischung von 51.5 g (0.474 mol) Chlortrimethylsilan und 38.8 g (0.289 mol) Bis(dimethylamino)borchlorid tropfte man unter kräftigem Rühren zunächst 10 ml einer Na/K-Legierung aus 7 g Na und 28 g K. Vorsicht: Die Reaktion setzt meist langsam ein, sie kann aber auch relativ schnell anspringen! Durch die exotherme Reaktion kam das Chlortrimethylsilan zum Sieden. Weitere Legierung fügte man so zu, daß das Gemisch stets unter Rückfluß blieb. Gelegentliches Unterstützen der Reaktion durch Erwärmen auf 70–80°C erwies sich als vorteilhaft. Nach Zugabe von ca. 2/3 der Alkalimetalle war die Mischung schwer zu rühren; man fügte nun 100 ml *n*-Hexan hinzu, dann den Rest der Legierung und rührte so lange bei 70°C, bis eine Probe der Lösung frei von Cl[−] war. Nach Abtrennen vom Unlöslichen, zweckmäßig durch Zentrifugieren oder aber auch durch Filtration mit einer G3-Fritte, lieferte die fraktionierende Destillation mit einer Silbermantel-Drehbandkolonne vier Fraktionen: 1) B[N(CH₃)₂]₃, 10.2 g (34% ber. für B), Sdp. 42–43°C/11 Torr, δ¹¹B 27.2; 2) **1**, Sdp. 65–68°C/12 Torr, 5.4 g (11%); 3) B₂[N(CH₃)₂]₄, 9.0 g (51% ber. auf B), Sdp. 85–90°C/11 Torr, δ¹¹B 36.5; 4) unreines **3**, 1 g, Sdp. 45–50°C/0.5 Torr. Der Rückstand wog 6 g. – Die vierten Fraktionen und Rückstände von 10 Umsetzungen, insgesamt 60 g, trennte man erneut durch fraktionierende Destillation. Nach B[N(CH₃)₂]₃ gingen bei 48°C/0.5 Torr 2.6 g **3** über. Weitere, einheitliche Fraktionen fielen nicht an.

1: C₇H₂BN₂Si (172.1) Ber. C 48.80 H 12.32 N 15.91 Gef. C 48.85 H 12.01 N 15.45

3: C₁₀H₃₀B₂N₂Si₂ (256.1) Ber. C 46.77 H 11.83 N 10.94 Gef. C 48.29 H 12.08 N 11.25

b) 15 mmol **4** in 22 ml *n*-Hexan wurden auf −72°C gekühlt und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 14.9 mmol Bis(dimethylamino)borchlorid in 25 ml *n*-Hexan versetzt. In 3 h ließ man die Suspension sich auf Raumtemp. erwärmen. Danach wurde vom Unlöslichen abgetrennt. Anschließende Destillation ergab 1.3 g (51%) **1** mit Sdp. 62–64°C/8 Torr. Tab. 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der ¹¹B-NMR-spektroskopisch bestimmten Produktverteilung.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung der Umsetzung von LiSi(CH₃)₃ mit ClB[N(CH₃)₂]₂; Angaben in Mol-% B

| Temp. [°C] | [(CH ₃) ₂ N] ₂ BSi-(CH ₃) ₃ | (CH ₃) ₂ NB-[Si(CH ₃) ₃] ₂ | B[N(CH ₃) ₂] ₃ | Li[(CH ₃) ₂ NB-[Si(CH ₃) ₃] ₃] |
|-------------------|--|--|---|---|
| −72 | 70 | 15 | 15 | — |
| −60 | 38 | 31 | 31 | — |
| −30 | 10 | 4 | 45 | 41 |
| −78 ^{a)} | 3 | 2 | 49 | 46 |

a) Zugabe von LiSi(CH₃)₃ zu [(CH₃)₂N]₂BCl.

c) 2.0 g (11.6 mmol) Dichlorbis(dimethylamino)diboran(4) und 25 ml *n*-Hexan wurden auf −70°C gekühlt und mit 23.2 mmol LiSi(CH₃)₃ in 23.2 ml *n*-Hexan unter kräftigem Rühren versetzt. Nach dem Auftauen trennte man das Unlösliche ab und wusch es mit 3 mal je 10 ml *n*-Hexan. Nach Abdestillieren des Hexans von den Filtraten destillierte man 2.05 g (70%) **3** beim Sdp. 43–47°C/0.3 Torr. Auf analoge Weise erhält man **3** aus B₂Br₂[N(CH₃)₂]₂ in 61proz. Ausbeute.

Dimethylaminobis(trimethylsilyl)boran (6): Unter kräftigem Rühren tropfte man zu −70°C kaltem LiSi(CH₃)₃ (28.5 mmol) in 60 ml *n*-Hexan-Lösung 1.50 ml (14.3 mmol) Dichlor(dime-

thylamin)boran in 25 ml *n*-Hexan. Nach dem Auftauen ließ man 15 h bei Raumtemp. abreagieren. Mit einer Umlauffritte extrahierte man das Unlösliche bei 30°C/180 Torr mit lösungsgeeignem Hexan. Danach kondensierte man bei 20°C/20 Torr das Lösungsmittel ab. 2.05 g (72%) **6** gingen als farblose Flüssigkeit beim Sdp. 85°C/9 Torr über. **6** wurde nur NMR-spektroskopisch analysiert (vgl. Tab. 1).

Diethylaminobis(trimethylsilyl)boran (9): 50 ml 0.24 M $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3$ -Lösung wurden bei -78°C mit 0.94 g (6 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$ in 5 ml *n*-Hexan umgesetzt. Nach Auftauen, Absaugen von LiCl (580 mg, ber. 530) und Abdestillieren des Hexans destillierten 0.94 g (35%) **9** bei 49–51°C/0.5 Torr über.

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{BNSi}_2$ (229.3) Ber. C 52.31 H 12.33 N 6.11 Gef. C 52.47 H 11.12 N 6.53

2-Trimethylsilyl-1,3,2-dithiaborolan (10): Bei -30°C wurden 8.44 g (60.9 mmol) 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan mit 62 mmol $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3$ in 98 ml *n*-Hexan umgesetzt. ^{11}B -NMR-spektroskop. lagen danach in der Lösung 72% **10** ($\delta^{11}\text{B}$ 72.4), 11% 2-Methyl-1,3,2-dithiaborolan ($\delta^{11}\text{B}$ 69.1) und 17% Bis(dithiaborolan-2-yl)ethyldithiol ($\delta^{11}\text{B}$ 64.2) vor. **10** destillierte man bei 61°C/4 Torr. Ausb. 4.58 g (43%) **10**, das etwa 5% Methylderivat enthielt.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{BS}_2\text{Si}$ (176.2) Ber. B 6.14 Gef. B 6.5

1,3-Dimethyl-2-trimethylsilyl-1,3,2-diazaborolidin (8): Eine *n*-Hexanlösung von 30 ml 0.33 M $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3$ wurde bei -78°C unter Rühren mit 1.30 g (9.8 mmol) 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin umgesetzt. Nach Auftauen, Abfiltrieren des Unlöslichen (0.48 g, ber. 0.41 g) lieferte die Destillation 1.2 g (70%) **8**, das mit dem durch Umaminierung von **1** erhaltenen Produkt (s. unten) identisch war.

Lithiumdimethylaminotris(trimethylsilyl)borat (7): 1.3 g (6.5 mmol) **6** in 10 ml *n*-Hexan wurden bei -30°C mit 10.3 ml einer *n*-Hexanlösung, die 7 mmol $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3$ enthielt, in 5 min unter Rühren umgesetzt. Vom Niederschlag pipettierte man die klare Lösung ab und fügte 3mal je 5 ml Pentan zu, die nach dem Aufwirbeln des Unlöslichen wieder abpipettiert wurden. Nach Trocknen i. Vak. wog das schwerlösliche **7** 0.9 g (50%). Es begann bei 97°C unter Gasentwicklung zu schmelzen. An Luft raucht **7**; nach 14tägigem Stehen bei Raumtemp. hatte sich **7** völlig zersetzt.

$\text{C}_{11}\text{H}_{33}\text{BLiNSi}_3$ (281.4) Ber. C 46.95 H 11.82 N 4.98 Gef. C 42.84 H 11.04 N 4.36

Reaktionen von Bis(dimethylamino)trimethylsilylboran (**1**)

a) *Mit Sauerstoff*: Durch eine Lösung von 2.0 g **1** in 10 ml Benzol ließ man 2 h langsam Sauerstoff perlen. Danach fanden sich im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 36.1$ (**1**), 33.1 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, 27.5 $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ sowie ein sehr breites bei $\delta = 20$. Eine destillative Auftrennung des Gemisches gelang nicht.

b) *Mit Schwefel*: 560 mg Schwefelpulver wurden mit 3.02 g (17.5 mmol) **1** versetzt. In wenigen Minuten löste sich der Schwefel unter schwach exothermer Reaktion. Nach Abklingen der Reaktion wurde ca. 12 h bei 80–90°C gehalten. Nach Zugabe von 20 ml *n*-Hexan zum abgekühlten Produkt klärte man durch Filtration. Durch fraktionierende Destillation erhielt man bei Sdp. 35–36°C/Torr 0.5 g (20%) $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ mit ($\delta^{11}\text{B}$ 27.2, beim Sdp. bis zu 45°C/3 Torr 2.0 g Gemisch von $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$ mit $\delta^1\text{H}$ 0.30, 2.50 und $\delta^{11}\text{B}$ 27.3. Bei 50–53°C/4 Torr sublimierten 0.8 g $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$ mit $\delta^{11}\text{B}$ 44.6, $\delta^1\text{H}$ 2.16 (Benzol); identisch mit einer authentischen Probe²⁶⁾.

c) *Mit tert-Butylalkohol im Verhältnis 1:1*. – Zugabe von 0.74 g *tert*-Butylalkohol in 10 ml Benzol zu 4.0 ml (20 mmol) **1** in 10 ml Benzol setzte Dimethylamin frei, das durch Erhitzen zum Rückfluß vertrieben wurde. Destillativ ließen sich danach 3.7 g (ca. 90%) nicht ganz reines *tert*-Butoxy(dimethylamino)trimethylsilylboran beim Sdp. 74–75°C/14 Torr mit $\delta^{11}\text{B}$ 32.0; $\delta^1\text{H}$ 2.70 (**1**), 1.32 (**3**), 0.05 (**3**); 0.04, 1.2 abtrennen.

d) Mit *tert*-Butylalkohol im Verhältnis 1:2. – Wie unter c) ließ man 4.0 ml **1** mit 1.47 g (40 mmol) *tert*-Butylalkohol in 30 ml Benzol reagieren. Nach 4stdg. Kochen unter Rückfluß wurden 4.1 g (90%) *Bis(tert-butoxy)trimethylsilylboran* (**14**) isoliert; Sdp. 63°C/14 Torr.

$C_{11}H_{27}BO_2Si$ (230.2) Ber. C 57.40 H 11.82 Gef. C 55.85 H 10.90

e) Mit *tert*-Butylalkohol im Verhältnis 1:3. – 4.0 ml **1** und 2.3 g *tert*-Butylalkohol wurden entsprechend f) umgesetzt. Neben **12** mit $\delta^{11}B$ 31.5 zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 15.5$. *Tris(tert-butoxy)boran* an. Nach 4tägigem Kochen unter Rückfluß war **12** noch nachweisbar.

f) Mit Glycol: In der Siedehitze tropfte man zu 2.1 g (12 mmol) **1** in 10 ml Benzol 0.76 g (23 mmol) Glycol in 15 ml Benzol. Nach 1 h wurde kurz i. Vak. Dimethylamin abgepumpt, wieder gekocht usw., bis nach viermaliger Wiederholung die Lösung frei von Amin war. Die Destillation lieferte beim Sdp. 45°C/14 Torr 1.3 g (74%) *2-Trimethylsilyl-1,3,2-dioxaborolan* (**13**).

$C_5H_{13}BO_2Si$ (144.0) Ber. C 41.70 H 9.10 Gef. C 41.40 H 9.01

g) Mit Methanol: Zu 3.0 ml (2.58 g, 15 mmol) **1** in 20 ml Benzol fügte man 0.96 g (30 mmol) Methanol in 10 ml Benzol. Nach Kochen unter Rückfluß bis zur Beendigung der Dimethylamin-Entwicklung wurden beim Sdp. 24–25°C/15 Torr 1.1 g (50%) Dimethoxy(trimethylsilyl)boran (**13**) isoliert. Nach 1H -NMR enthielt das Produkt ca. 7% einer Verunreinigung.

$C_5H_{15}BO_2Si$ (146.0) Ber. B 7.40 Gef. B 7.1

i) Mit *N,N'*-Dimethyl-1,2-ethandiamin: 3.36 g (19.5 mmol) **1** und 1.7 g (19 mmol) *N,N'*-Dimethyl-1,2-ethandiamin wurde in 25 ml Benzol unter Rückfluß gehalten, bis die Aminentwicklung beendet war (ca. 3 h). Bei der anschließenden fraktionierenden Destillation der Lösung gingen 2.9 g (87%) *1,3-Dimethyl-2-trimethylsilyl-1,3,2-diazaborolidin* (**8**) beim Sdp. 68°C/14 Torr über.

$C_7H_{19}BN_2Si$ (170.1) Ber. C 49.42 H 11.26 N 16.47

Gef. C 49.31 H 11.84 N 16.46 Molmasse 168.2 (kryoskop. in Benzol)

Dimethylamino(methylthio)trimethylsilylboran: Zu 9.0 g $Pb(SCH_3)_2$ in 30 ml Benzol fügte man 3.1 g (18.3 mmol) **2** und erhitze die Suspension 12 h unter Rückfluß. Das Filtrat lieferte beim Sdp. 75°C/4 Torr 3.0 g (93%) Produkt.

$C_6H_{18}BNSSi$ (175.1) Ber. C 41.14 H 10.36 N 8.00 Gef. C 41.38 H 10.50 N 7.96

Methoxybis(trimethylsilyl)boran-Dimethylamin (**16**): Bei –20°C pipettiert man in eine gerührte Lösung von 1.0 g (5 mmol) **6** in 10 ml *n*-Hexan 0.2 ml Methanol. Beim Auftauen bildete sich ein unlösliches Produkt. Nach 10 min Stehenlassen bei Raumtemp. wurde auf –50°C gekühlt und die klare Lösung vom sich rasch absetzenden Niederschlag abgetrennt. Nach kurzem Trocknen i. Vak. wog das Produkt 0.89 g (73%). **16** beginnt bei 55°C zu schmelzen; bei 72°C setzt Gasentwicklung ein. Die Verbindung sublimiert bei 40°C/10⁻¹ Torr unter Zersetzung. Beim Einführen der Substanz in das Verbrennungsrohr der C/H-Bestimmungsapparatur reagierte die Verbindung explosionsartig. NMR-spektroskopisch waren keine Verunreinigungen erkennbar. Die Verbindung spaltete im Massenspektrometer bevorzugt $(CH_3)_2NH$ ab. – Die thermische Zersetzung (90°C/30min) lieferte ein Produkt, das folgendes ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte: $\delta = 58.5$ (32%) **6**, 33.5 (21%) $(CH_3)_3SiB(OCH_3)_2$ (**13**), 17.4 (4%) $B(OCH_3)_3$, 4.03 (32%), –12.1 (11%) Dublett mit $^1J(^{11}B^1H)$ 85 Hz, $\delta^1H = 2.92$ (30%) (**6**), Signale um 0.49 [$(CH_3)_3Si$ -Gruppen]]. – Das Addukt **16** wurde mit $LiC(CH_3)_3$ in Pentan umgesetzt. NMR-spektroskopisch bildete sich nur **6** zurück.

16: $C_9H_{28}BNOSi_2$ (233.3) Ber. N 6.00 B 4.63 Gef. N 5.28 B 4.6

Methoxy(dimethyl)boran-Dimethylamin (**17**): Auf eine Lösung von 730 mg $(CH_3)_2BOCH_3$ in 10 ml *n*-Hexan wurde i. Vak. ein Überschuß von $(CH_3)_2NH$ kondensiert. Beim Auftauen bildete sich ein Niederschlag. Flüchtige Anteile wurden bei –30°C i. Vak. abkondensiert. Zurück blie-

ben 1.15 g (95%) **17**. Die Produktreinheit wurde nur NMR-spektroskopisch überprüft (Lsg. in CDCl_3): ($\delta^{11}\text{B}$ = 28.2 (96%), 44.6 (4%) $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, $\delta^1\text{H}$ = 3.75 (1), 3.35 (3), 2.36 (6), -0.12 (6), -0.12 (6), $\delta^{13}\text{C}$ (gemessen bei -20°C) = 50.6, 36.9, 2.4; $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ = 38 ± 4 Hz. Die NMR-spektroskopisch verfolgte Reaktion des Addukts mit $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_3$ führte vor allem zu $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ mit $\delta^{11}\text{B}$ 48.2 sowie zu mehreren Silylboraten.

- ¹⁾ 121. Mitteil.: H. Nöth und R. Staudigl, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- ²⁾ ^{2a)} R. Schwerthöffer, Teil der Dissertation Univ. München 1974. – ^{2b)} W. Biffar, Teil der Dissertation Univ. München 1981.
- ³⁾ D. Seyferth und H. P. Kögler, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **15**, 99 (1960).
- ⁴⁾ A. H. Cowley, H. H. Sisler und G. E. Ryschkewitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 501 (1960).
- ⁵⁾ E. Amberger und R. Römer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345**, 1 (1966).
- ⁶⁾ A. G. Massey und D. S. Urch, *Proc. Chem. Soc.*, London, **1964**, 284.
- ⁷⁾ P. L. Timms, T. C. Ehlert, J. L. Margrave, F. L. Brinkmann, T. C. Farrar und T. C. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3919 (1965).
- ⁸⁾ H. Nöth und G. Höllerer, *Chem. Ber.* **99**, 2197 (1966).
- ⁹⁾ R. J. Wilcsek, D. S. Matteson und J. G. Douglas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 401.
- ¹⁰⁾ N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, E. N. Gladyshev und S. P. Korneva, *J. Organomet. Chem.* **7**, 353 (1967).
- ¹¹⁾ E. Hengge und N. Holtschmidt, *J. Organomet. Chem.* **12**, 15 (1968).
- ¹²⁾ T. F. Schaaf und J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4327 (1969); *ibid.* **96**, 7593 (1974).
- ¹³⁾ T. F. Schaaf, M. D. Glick, W. H. Ilsley und J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3769 (1980).
- ¹⁴⁾ Wir haben dabei nur das Verhältnis der beiden Halogenverbindungen variiert, nicht jedoch die Metallkomponente. Möglicherweise bietet Li-Staub⁹⁾ Vorteile gegenüber der Na/K-Legierung.
- ¹⁵⁾ Diese enthalten weitere silylierte Polybor-Verbindungen.
- ¹⁶⁾ E. Wiberg, E. Staude, O. Stecher, H.-J. Andrascheck und L. Kreuzbichler, *Angew. Chem.* **75**, 516 (1963).
- ¹⁷⁾ Verbindung **4** wirkt bei relativ sauren Bor-Verbindungen methylierend^{2b)}. **12** fällt bei Disproportionierungen von 1,3,2-Dithiaborolanen relativ häufig an. Es wurde erstmals von E. W. Abel, D. A. Armitage und R. P. Bush, *J. Chem. Soc.* **1965**, 7098, beschrieben.
- ¹⁸⁾ Die destillative Abtrennung von **11** ist zwar prinzipiell möglich, wegen der geringen thermischen Stabilität von **10** aber äußerst verlustreich. Wir verzichteten daher auf die Gewinnung eines analysenreinen Produkts.
- ¹⁹⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, Bd. 14 der Reihe *NMR Basic Principles and Applications*; (P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld) Springer, Berlin – Heidelberg – New York 1978.
- ²⁰⁾ H. Nöth und R. Schwerthöffer, *Chem. Ber.* **114**, 3056 (1981).
- ²¹⁾ H. Bauer, Diplomarbeit Univ. München 1980.
- ²²⁾ D. H. Williams und I. Fleming, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1971.
- ²³⁾ W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöffer, W. Storch und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **114**, 49 (1981).
- ²⁴⁾ G. Gundersen, persönliche Mitteilung 1980, bestimmte in **1** den B–Si-Abstand zu 209 pm (B–C: 155–160 pm).
- ²⁵⁾ W. Biffar und H. Nöth, *Angew. Chem.* **92**, 65 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 64 (1980).
- ²⁶⁾ H. Nölle, Dissertation Univ. München 1975.

[49/81]