

Borimide beim thermischen Zerfall der Dialkyl[silyl(silyloxy)-amino]borane

Peter Paetzold* und Theo von Bennisen-Mackiewicz

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

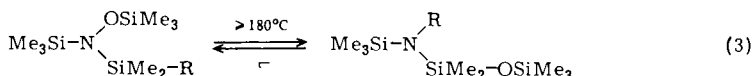
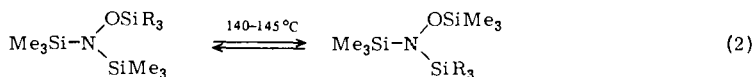
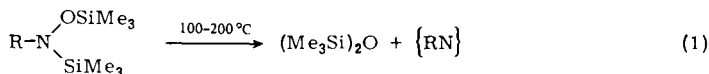
Eingegangen am 14. Mai 1980

Die aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{OSiMe}_3$ und R_2BCl zugänglichen Dialkyl[(trimethylsilyl)(trimethylsilyloxy)-amino]borane $\text{R}_2\text{B}-\text{N}(\text{OSiMe}_3)\text{SiMe}_3$ (**1a–c**) zerfallen in flüssiger Phase bei 70°C unter Abspaltung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ in ein Gemisch aus $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}-\text{BR}-\text{N}(\text{OSiMe}_3)\text{SiMe}_3$ (**2a–c**) und $(\text{RBNR})_3$ (**3a–c**). Im Überschuß von BR'_3 erhält man aus **1b, c** neben $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ die Diborylamine $\text{RR}'\text{B}-\text{NR}-\text{BR}'_2$ (**4b, c**). In der Gasphase entstehen bei 270°C aus **1b, c** $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und ein Gemisch aus $(\text{RBNR})_3$ und Polymeren. Das Polymere $(\text{EtBNEt})_n$ depolymerisiert oberhalb 150°C zu **3b**. Flüssiges **1c** reagiert mit einer aus **1b** durch Gasphasenthermolyse gebildeten Zwischenstufe zum Abfangprodukt **2c'**. Einer geschlossenen Deutung aller Befunde liegt die Annahme von Borimiden $\text{RB}=\text{NR}$ (**5a–c**) als Zwischenstufen zugrunde.

Boron Imides from the Thermal Decomposition of Dialkyl[silyl(silyloxy)amino]boranes

Dialkyl[(trimethylsilyl)(trimethylsilyloxy)amino]boranes $\text{R}_2\text{B}-\text{N}(\text{OSiMe}_3)\text{SiMe}_3$ (**1a–c**), prepared from $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{OSiMe}_3$ and R_2BCl , can be thermolyzed in the liquid phase at 70°C to form $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ and a mixture of $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}-\text{BR}-\text{N}(\text{OSiMe}_3)\text{SiMe}_3$ (**2a–c**) and $(\text{RBNR})_3$ (**3a–c**). In the presence of an excess of BR'_3 , **1b, c** can be transformed into $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ and diborylamines $\text{RR}'\text{B}-\text{NR}-\text{BR}'_2$ (**4b, c**). $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ and a mixture of $(\text{RBNR})_3$ and polymer material are formed from the gas-phase thermolysis of **1b, c** at 270°C . The polymer $(\text{EtBNEt})_n$ depolymerizes to the borazine **3b** above 150°C . An intermediate from the gas-phase thermolysis of **1b** can be trapped by liquid **1c**, yielding **2c'**. A conclusive explanation of all these observations is possible by the assumption that boron imides $\text{RB}=\text{NR}$ (**5a–c**) occur as intermediates.

Beim Erhitzen von Silyl(silyloxy)aminen (*O,N*-Disilylhydroxylaminen) des Typs $\text{X}-\text{N}(\text{OSiR}_3)\text{SiR}_3$ werden drei verschiedene Reaktionen beobachtet: die zu den Folgeprodukten von Nitrenen führende irreversible Disiloxan-Abspaltung [Gl. (1); $\text{X} = \text{Me}$,

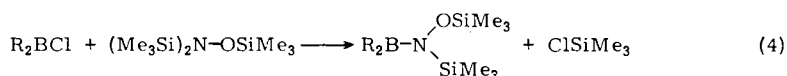


Ph]¹⁾, der reversible Austausch *O*- und *N*-gebundener Silylgruppen [Gl. (2); X = Me₃Si]²⁾ und der irreversible Austausch der Silyloxygruppe und eines organischen Liganden einer *N*-Silylgruppe [Gl. (3); X = Me₃Si]³⁾.

Wir stellten Dialkyl[(trimethylsilyl)(trimethylsilyloxy)amino]borane, R₂B–N(OSiMe₃)–SiMe₃, her und untersuchten ihren thermischen Zerfall in der flüssigen Phase und in der Gasphase.

Darstellung von Dialkyl[(trimethylsilyl)(trimethylsilyloxy)amino]boranen

Die Dialkyl[(trimethylsilyl)(trimethylsilyloxy)amino]borane **1a–c** entstehen aus Dialkylchlorboranen und Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin in Pentan unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan in guten Ausbeuten, Gl. (4).



1a : R = Me

b : R = Et

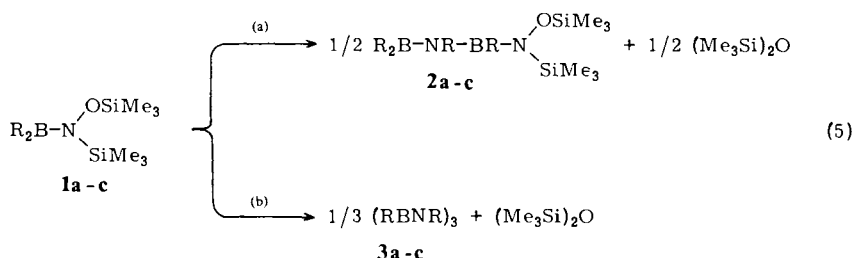
c : R = Pr

Die farblosen Flüssigkeiten **1a–c** können beim Erhitzen nicht nur in kontrollierter Weise, sondern auch schlagartig zerfallen und sind insofern den Azidodiorganoboranen verwandt⁴⁾. Die Konstitution von **1a–c** folgt hauptsächlich aus den ¹H-NMR-Spektren (s. u.). Das Vorliegen von Dialkyl[bis(trimethylsilyl)amino]boranen, die mit den isomeren Verbindungen **1** durch eine zu Gl. (2) analoge Gleichung zusammenhängen könnten, wird dadurch ausgeschlossen, daß für **1a–c** jeweils zwei Singulets gleicher Intensität für die *O*- und die *N*-SiMe₃-Protonen gefunden werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1a** weist für die *B*-CH₃-Protonen zwei scharfe Singulets im Verhältnis 1 : 1 auf, die bis zur Zersetzungstemperatur von 70 °C scharf bleiben. Wir führen dies auf eine Behinderung der Rotation um die BN-Bindung relativ zur NMR-Zeitskala zurück, so daß die beiden *B*-Methylgruppen ungleichwertig sind. Bei den Verbindungen **1b, c** ist eine vergleichbare Aufspaltung wegen des Zusammenfallens der *B*-CH₂- und der *C*-CH₃-Multipletts zu einem breiten Gesamtsignal nicht beobachtbar.

Lösungsmittelfreier thermischer Zerfall der Dialkyl[silyl(silyloxy)amino]borane in flüssiger Phase

Die Verbindungen **1a–c** zerfallen bei 70 °C im Autoklaven vollständig nach Gl. (5), Weg (a) oder (b).

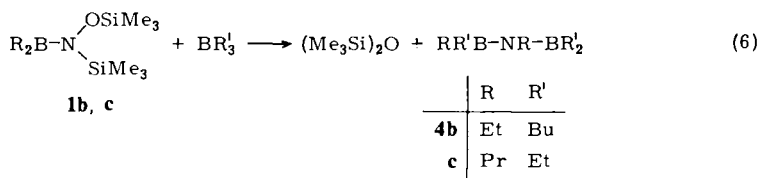


Die 1,3-Diaza-2,4-diborabutane **2** konnten wir von den Borazinen **3** durch Destillation nicht trennen; ein Teil des Borazins kristallisiert aus dem Gemisch nach mehrtägigem Stehenlassen in der Kälte aus. Da die charakteristischen spektroskopischen Daten der bekannten Borazine **3a–c** aufgrund unabhängig synthetisierter Proben zur Verfügung stehen, konnten die ^1H - und ^{11}B -Signale in den NMR-Spektren und die Peaks in den Massenspektren der vier Gemische den Produkten **2** und **3** zugeordnet und damit die Konstitution von **2a–c** nachgewiesen werden.

Die Stoffmengenanteile x_2 und x_3 an **2** und **3** ergaben sich aus der Integration voneinander abgegrenzter NMR-Signale; sie stimmten mit der gefundenen Ausbeute an $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ überein und ermöglichten die Berechnung der mit den gemessenen Werten übereinstimmenden elementaranalytischen Daten. Der Wert x_2 liegt zwischen 0.80 und 0.93, kann jedoch auf 0.20 absinken, wenn die Zersetzungstemperatur höher als 70°C wird. Die Verwendung eines Lösungsmittels wie Benzol bei der Thermolyse hat auf x_2 keinen erkennbaren Einfluß.

Thermischer Zerfall der Dialkyl[silyl(silyloxy)amino]borane in Trialkylboranen

Die Verbindungen **1b, c** setzen sich in einem Überschuß von BR'_3 bei $70–80^\circ\text{C}$ vollständig nach Gl. (6) um.



Die Produkte **4b, c** sind farblose, destillierbare, analysenreine, an der Luft entzündliche Flüssigkeiten. Hinsichtlich ihrer Konstitution ist vor allem die Unterscheidung von den isomeren Produkten $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'-\text{BR}'_2$ oder – von der Bildung her weniger wahrscheinlich – $\text{RR}'\text{B}-\text{NR}'-\text{BRR}'$ von Belang. Hier schuf das ^1H -NMR-Signal der $N\text{-CH}_2$ -Protonen mit seiner charakteristischen Verschiebung Aufklärung: ein Quartett für 2 Protonen bewies die $N\text{-Et}$ -Gruppierung in **4b** und ein für die beiden α -Methylenprotonen der $N\text{-Propyl}$ gruppe charakteristisches Multiplett die $N\text{-Pr}$ -Gruppierung in **4c**; die zu **4c** isomeren Verbindungen hätten das nicht beobachtete CH_2 -Quartett einer $N\text{-Ethyl}$ gruppe zeigen müssen. Überdies wird bei der Butanolyse von **4b** und **c** jeweils nur EtNH_2 bzw. PrNH_2 frei, die wir jeweils als Hydrochloride identifizierten.

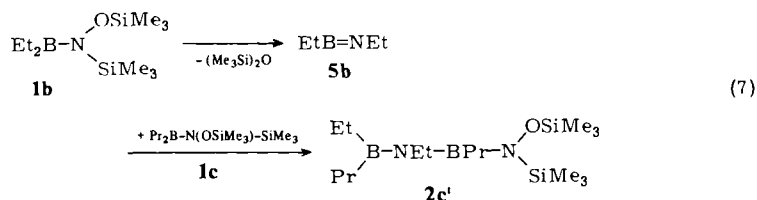
Thermischer Zerfall der Dialkyl[silyl(silyloxy)amino]borane in der Gasphase

Die Verbindungen **1b** bzw. **c** wurden in einem heißen Rohr bei 270°C als Gase zersetzt. In der gekühlten Vorlage sammelten sich neben $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ die Borazine **3b** bzw. **c** in 7- bzw. 46proz. Ausbeute. Als Hauptprodukt entstanden farblose, wachsartige, unlösliche Polymere. Die Verbindungen **2b** bzw. **c** sowie die Edukte **1b** bzw. **c** waren nicht unter den Produkten. Das aus **1b** gebildete Polymere hatte die Zusammensetzung von **3b** und ging bei 150°C vollständig in **3b** über, so daß es durch die Formel $(\text{EtBN}(\text{Et}))_n$

beschrieben werden kann. Das aus **1c** gebildete Polymere ging beim Erhitzen nicht in **3c** über. Die Produkte **3b**, **c** und wohl auch die Polymeren entstehen auf einem zu Weg (b) von Gl. (5) analogen Weg. Wir vermuten, daß als primäre Produkte der Zersetzung von **1b**, **c** in der Gasphase neben $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ die Borimide $\text{RB}=\text{NR}$ **5b**, **c** gebildet werden und in der Vorlage teilweise trimerisieren, teilweise polymerisieren.

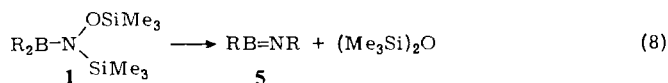
Umsetzung der Produkte der Gasphasenthermolyse von **1b** mit **1c**

Um die bei der Gasphasenthermolyse aus **1b** vermutlich gebildete Zwischenstufe $\text{EtB}=\text{NEt}$ (**5b**) nachzuweisen, wurden die Zersetzungsgase bei 10°C durch flüssiges **1c** als Abfangmittel hindurchgeleitet. Die Zersetzungskomponente $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ sammelte sich in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten zweiten Vorlage, und zwar zusammen mit **3b** und dem entsprechenden Polymeren, die jene Anteile an der vermuteten Zwischenstufe repräsentierten, die mit **1c** nicht reagiert hatten. Das in der ersten Vorlage neben wenig **3b** in 91proz. Ausbeute (in Bezug auf **1c**) isolierte Produkt **2c'** rechtfertigt die Annahme der Zwischenstufe **5b** [Gl. (7)]. Für die Konstitution von **2c'** ist besonders das $N\text{-CH}_2$ -Quartett im ^1H -NMR-Spektrum charakteristisch. Eine alternative Konstitution für **2c'**, nämlich $\text{Pr}_2\text{B}-\text{NEt}-\text{BEt}-\text{N}(\text{OSiMe}_3)\text{SiMe}_3$, können wir nicht ausschließen, doch halten wir angesichts des Verlaufs von Reaktion (6) eine Alkyloborierung von **5b** für wahrscheinlicher als eine Aminoborierung.



Diskussion der Ergebnisse

Die Zerfallsreaktionen der Titelverbindungen können übereinstimmend verstanden werden, wenn ein Borimid **5** als Zwischenstufe postuliert wird, das sich aus **1** nach Gl. (8) bildet.



Reaktion (8) hat Verwandtschaft mit der Thermolyse der Azidodiorganoborane, $\text{R}_2\text{B}-\text{N}=\text{N}_2$, für deren Zerfall unter N_2 -Abspaltung das Durchlaufen einer Zwischenstufe **5** wahrscheinlich gemacht wurde⁴⁾. Hier wie dort kommen als Mechanismus der Bildung von **5** zwei Alternativen in Betracht: der einstufige Synchronprozeß, bei dem die Wanderung von R und der Austritt von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ bzw. N_2 gleichzeitig ablaufen, und der Zweistufenprozeß, bei dem der Wanderung von R die Bildung einer Nitren-Zwischenstufe $\text{R}_2\text{B}-\text{N}$ vorausgeht. Bei den Azidodiorganoborane folgt das Vorliegen eines Synchronmechanismus aus kinetischen Messungen und aus einer Analyse der

Wanderungstendenzen konkurrierender Organo-Reste. Beim Zerfall von **1** vermuten wir deshalb einen Synchronprozeß, weil wir bei Reaktion (6) kein Nitren abfangen konnten: die Alkyloborierung eines Nitrens R_2B-N mit BR'_3 hätte anstelle von **4** Produkte des Typs $R_2B-NR'-BR'_2$ ergeben müssen; NR' -Gruppierungen sind aber bei Reaktion (6) nicht entstanden.

Die Bildung der Produkte **2** und **3** bei Reaktion (5) stellen wir uns als das Ergebnis einer Konkurrenz der Zwischenstufen **5** mit dem Edukt (\rightarrow **2**) und mit sich selbst (\rightarrow **3**) vor. In Analogie zu Reaktion (6) kann sich **2** durch Alkyloborierung von **5** mit **1** bilden; wir können aber auch eine Aminoborierung von **5** mit **1**, die zum selben Produkt **2** führen würde, nicht ausschließen.

Besonders einleuchtend scheint uns das Auftreten von **5** bei der Gasphasenthermolyse von **1** zu sein. Im heißen Rohr kann sich das dort gebildete **5** nicht zum thermodynamisch stabilen **3** trimerisieren, weil Dreierstöße bei geringem Druck selten sind bzw. weil die als Produkte von Zweierstößen denkbaren Dimeren von **5** keine genügend lange Lebensdauer haben, um ein drittes Molekül **5** einzufangen. Also gelangt **5** in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage und ist dort kinetisch stabil. Beim Auftauen kommt es dann zu einer kinetisch kontrollierten Konkurrenz zwischen Trimerisierung und Polymerisierung; **2** kann sich in Ermangelung von **1** ja nicht bilden.

Wahrscheinlich sind die Borazine bei vergleichbar großer Enthalpie aber größerer Entropie thermodynamisch stabiler als Polymere derselben Zusammensetzung. Der Übergang von $(EtBNEt)_n$ in $(EtBNEt)_3$ erfordert jedoch eine beachtliche freie Aktivierungsenthalpie und läuft daher erst bei $150^\circ C$ ab. Die Stabilität von **3** gegenüber entsprechenden Polymeren verhindert beim Zerfall in kondensierter Phase die Bildung Polymerer; denn, eingebettet in die stark polaren Edukte und Produkte, sind die Zwischenstufen **5** in der geringen Konzentration, in der sie bei Reaktion (5) auftreten, genügend selektiv, um thermodynamisch kontrolliert weiterzureagieren.

Die Abfangreaktion nach Gl. (7) liefert schließlich ein weiteres Indiz für das Auftreten eines Borimids als Zwischenstufe. Die Analogie dieser Reaktion zur Thermolyse nach Gl. (5) stützt die Annahme derselben Zwischenstufe auch beim Zerfall von **1** in flüssiger Phase.

Die vorliegende Arbeit hat mit ihren thermisch labilen Titelverbindungen einen neuen Zugang zu den Borimiden als Zwischenstufen aufgezeigt. Der Grundkörper der Borimide, $HBNH$, entsteht bei der Photolyse von H_2N-BH_3 und wurde in Matrix isoliert⁵⁾. Borimide entstehen auch beim thermischen Azidodiorganoboran-Zerfall⁴⁾ und bei der Gasphasen-Eliminierung von Chlortrimethylsilan aus Chlor[(trimethylsilyl)amino]boranen $RB(Cl)-NR'(SiMe_3)$; auf letzterem Wege gelang unlängst die Isolierung von (Pentafluorphenyl)bor-*tert*-butylimid in Substanz⁶⁾.

Experimenteller Teil

Die hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Borane wurden unter trockenem Stickstoff in trockenen und sauerstofffreien Lösungsmitteln gehandhabt. – C, H und N wurden durch mikroanalytische Verbrennung bestimmt. – NMR-Spektren: In CCl_4 (wenn nicht anders angegeben) bei üblicher Standardisierung, Jeol JNM-C-60 HL (^1H) bzw. JNM-PS-100 (^{11}B). – Massenspektren: Varian MAT CH 5 (70 eV). – Triethylboran⁷⁾, Tripropylboran⁸⁾, Chlordimethylboran⁹⁾, Chlordiethylboran¹⁰⁾, Chlordipropylboran¹⁰⁾ und Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin¹¹⁾ wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. Die temperaturempfindlichen Verbindungen **1a**–**c** wurden bei -18°C im Tiefkühlschrank gelagert.

Dimethyl[(trimethylsilyl)(trimethylsilyloxy)amino]boran (1a): Zu 38.5 g (154 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSiMe}_3$ in 60 ml Pentan werden unter Rühren innerhalb 1 h bei -78°C 12.0 g (157 mmol) Me_2BCl kondensiert. Beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemp. wird die anfangs trübe Reaktionsmischung klar. Nach 2 h Rühren werden Lösungsmittel, Me_3SiCl und überschüssiges Me_2BCl bei Raumtemp. im Wasserstrahlvak. entfernt. Bei Sdp. $21^\circ\text{C}/0.02$ Torr erhält man in einer gekühlten Vorlage 29.8 g (89%) reines **1a**. – ^1H -NMR (ohne Lösungsmittel): $\delta = 0.14$ (s; 9H, NSiMe_3), 0.25 (s; 9H, OSiMe_3), 0.36 und 0.40 (s; je 3H, BMe_2); zum Vergleich ^1H -NMR von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSiMe}_3$: $\delta = 0.13$ (NSiMe_3), 0.19 (OSiMe_3). – ^{11}B -NMR (ohne Lösungsmittel): $\delta = 50.5$. – MS: $m/e = 217$ (72%; M^+), 202 (6; $\text{M} - \text{Me}$), 160 (58; $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^+$), 147 (100; $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2^+$), u. a.

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{BNOSi}_2$ (217.3) Ber. C 44.22 H 11.13 N 6.44 Gef. C 44.09 H 11.28 N 6.32

Diethyl[(trimethylsilyl)(trimethylsilyloxy)amino]boran (1b): Zu 10.0 g (40.1 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSiMe}_3$ in 50 ml Pentan werden unter Rühren bei -78°C langsam 6.0 g (57.5 mmol) Et_2BCl in 50 ml Pentan getropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemp. gebracht und 1 h gerührt. Die fraktionierende Destillation liefert bei Sdp. $24.5^\circ\text{C}/0.003$ Torr 9.4 g (96%) reines **1b**. – ^1H -NMR (ohne Solvens): $\delta = 0.12$ (s; 9H, NSiMe_3), 0.24 (s; 9H, OSiMe_3), 0.79–0.98 (10H, BEt_2). – ^{11}B -NMR (ohne Solvens): $\delta = 51.9$. – MS: $m/e = 245$ (16%; M^+), 230 (11; $\text{M} - \text{Me}$), 216 (9.5; $\text{M} - \text{Et}$), 147 (100; $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2^+$), 133 (50; $\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2\text{H}^+$), u. a.

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{BNOSi}_2$ (245.3) Ber. C 48.96 H 11.50 N 5.71 Gef. C 48.49 H 11.57 N 5.40

Dipropyl[(trimethylsilyl)(trimethylsilyloxy)amino]boran (1c): Wie bei **1b** beschrieben, werden 18.1 g (72.5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NOSiMe}_3$ mit 13.2 g (99.7 mmol) Pr_2BCl umgesetzt und aufgearbeitet. Bei Sdp. $38^\circ\text{C}/0.001$ Torr erhält man 15.3 g (77%) **1c**. – ^1H -NMR (ohne Solvens): $\delta = 0.13$ (s; 9H, NSiMe_3), 0.24 (s; 9H, OSiMe_3), 0.65–1.70 (14H; BPr_2). – ^{11}B -NMR (ohne Solvens): $\delta = 51.5$. – MS: $m/e = 273$ (23%; M^+), 258 (3; $\text{M} - \text{Me}$), 230 (3.5; $\text{M} - \text{Pr}$), 147 (100; $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2^+$), u. a.

$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{BNOSi}_2$ (273.4) Ber. C 52.72 H 11.80 N 5.12 Gef. C 52.74 H 11.42 N 5.57

Thermolyse von 1a im Autoklaven: 19.0 g (87 mmol) **1a** werden im Autoklaven 20 h auf 70°C erhitzt. Die Aufarbeitung erbringt als flüchtiges Produkt 6.50 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, das IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert wird. Bei $34-36^\circ\text{C}/0.01$ Torr erhält man 9.40 g eines Gemisches aus 2,3,4,4-Tetramethyl-1-(trimethylsilyl)-1-(trimethylsilyloxy)-1,3-diaza-2,4-diborabutan (**2a**) und Hexamethylborazin (**3a**). – ^1H -NMR der Mischung: $\delta = 0.15$ (s; NSiMe_3), 0.21 (s; OSiMe_3 sowie BMe in **2a**), 0.27 und 0.35 (s; BMe_2 in **2a**, aufgespalten wegen BN-Rotationshinderung), 0.44 (s; BMe in **3a**), 2.57 (s; NMe in **2a**) und 2.85 (s; NMe in **3a**) im Intensitätsverhältnis 43.40 (Summe der erstgenannten 5 Signale): $4.71:1.00 = (27x_2 + 9x_3):3x_2:9x_3$; hieraus ergeben sich die Mengenanteile an **2a** und **3a** zu $x_2 = 0.934$ bzw. $x_3 = 0.066$. – ^{11}B -NMR: $\delta = 37.8$ (– BMe– in **2a** und **3a**), 49.4 (– BMe_2 in **2a**). – MS: $m/e = 271$ (1.3%; $\text{M}(\mathbf{2a}) - \text{H}$), 257 (43; $\text{M}(\mathbf{2a}) - \text{Me}$), 183 (16; $\text{M}(\mathbf{2a}) - \text{OSiMe}_3$), 165 (8; $\text{M}(\mathbf{3a})^+$), 147 (41; $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2^+$), 73 (100; SiMe_3^+), u. a.

– Aus x_2 und x_3 ergeben sich Ausbeuten von 76% **2a** und 8% **3a**; damit korrespondieren nach Gl. (5) 6.54 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (gefunden: 99%). Die Berechnung der Analysenwerte für C, H und N folgt aus x_2 und x_3 .

Ber. C 44.1 H 11.1 N 11.3 Gef. C 44.39 H 10.72 N 11.52

Thermolyse von 1b im Autoklaven: 11.0 g (44.8 mmol) **1b** werden ebenso wie **1a** im Autoklaven erhitzt. Nach Entfernen von 3.64 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ erhält man bei 70–80°C/0.002 Torr 6.30 g eines Gemisches aus 2,3,4,4-Tetraethyl-1-(trimethylsilyl)-1-(trimethylsilyloxy)-1,3-diaza-2,4-diborabutan (**2b**) und Hexaethylborazin (**3b**). – ^1H -NMR der Mischung: $\delta = 0.18$ (s; NSiMe_3), 0.25 (s; OSiMe_3), 0.78–1.28 (BEt und Me von NEt), 3.05 (q, $J = 7.0$ Hz; NCH_2 in **2b**) und 3.32 (q, $J = 7.0$ Hz; NCH_2 in **3b**) im Intensitätsverhältnis 3.50:3.50:7.90:1.00 = $9x_2:9x_3:(18x_2 + 24x_3):(2x_2 + 6x_3)$; hieraus ergeben sich die Mengenanteile an **2b** und **3b** zu $x_2 = 0.913$ und $x_3 = 0.087$. – ^{11}B -NMR: $\delta = 37.1$ (–BEt– in **2b** und **3b**), 46.7 (–BEt₂ in **2b**). – MS: $m/e = 313$ (2%; $\text{M}(\mathbf{2b}) - \text{Me}$), 299 (100, $\text{M}(\mathbf{2b}) - \text{Et}$), 249 (15; $\text{M}(\mathbf{3b})^+$), 234 (87; $\text{M}(\mathbf{3b}) - \text{Me}$), 216 (84; $\text{EtB} - \text{N}(\text{OSiMe}_3)\text{SiMe}_3^+$), u. a. – Aus x_2 und x_3 ergeben sich Ausbeuten von 80% **2b** und 11% **3b**; dem entsprechen nach Gl. (5) 3.73 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (gefunden: 97%). – Zersetzt man 10.0 g (40.7 mmol) **1b** in 75 ml Benzol bei 70°C, so erhält man ein Gemisch aus **2b** und **3b** mit denselben spektroskopischen Eigenschaften und derselben Zusammensetzung. Die Berechnung der Analysenwerte folgt aus x_2 und x_3 .

Ber. C 51.8 H 11.7 N 9.3 Gef. C 51.68 H 11.60 N 9.07

Thermolyse von 1c im Autoklaven: 14.3 g (52.3 mmol) **1c** werden 20 h auf 70°C erhitzt und liefern 4.60 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$. Bei 90–100°C/0.001 Torr destillieren 8.30 g eines Gemisches aus 2,3,4,4-Tetrapropyl-1-(trimethylsilyl)-1-(trimethylsilyloxy)-1,3-diaza-2,4-diborabutan (**2c**) und Hexapropylborazin (**3c**). – ^1H -NMR des Gemischs: $\delta = 0.17$ (s; NSiMe_3), 0.25 (s; OSiMe_3), 0.50–1.70 (BPr und Et von NPr) und 2.70–3.24 (NCH_2 in **2c** und **3c**) im Intensitätsverhältnis 2.40:2.40:9.40:1.00 = $9x_2:9x_3:(26x_2 + 36x_3):(2x_2 + 6x_3)$; hieraus ergeben sich die Mengenanteile an **2c** und **3c** zu $x_2 = 0.767$ und $x_3 = 0.233$. – ^{11}B -NMR: $\delta = 35.9$ (–BPr– in **2c** und **3c**), 46.1 (BPr_2 in **2c**). – MS: $m/e = 341$ (50%; $\text{M}(\mathbf{2c}) - \text{Pr}$), 333 (3; $\text{M}(\mathbf{3c})^+$), 327 (18; $\text{M}(\mathbf{2c}) - \text{Et}$, – C_2H_4), 304 (52; $\text{M}(\mathbf{3c}) - \text{Et}$), 147 (24; $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_2^+$), 73 (100; SiMe_3^+), u. a. – Aus x_2 und x_3 ergeben sich Ausbeuten von 65% **2c** und 30% **3c**; damit korrespondieren nach Gl. (5) 5.31 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (gefunden: 87%). Die elementaranalytischen Daten werden wie oben berechnet.

Ber. C 58.3 H 12.2 N 8.5 Gef. C 58.13 H 12.50 N 8.69

(Butylethylboryl)(dibutylboryl)ethylamin (4b): Eine Lösung von 5.7 g (23.2 mmol) **1b** in 16.0 g (87.8 mmol) BBu_3 wird 26 h auf 80°C erhitzt. Die fraktionierende Destillation erbringt bei 60°C/200 Torr 3.2 g (85%) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, bei 105°C/18 Torr 11.1 g überschüssiges BBu_3 und bei 155°C/7 Torr 5.4 g (88%) **4b**. – ^1H -NMR: $\delta = 0.88$ –1.25 (35H; BBu , BEt und Me von NEt), 3.36 g (q, $J = 7.0$ Hz; 2H, NCH_2). – ^{11}B -NMR: $\delta = 58.9$. – MS: $m/e = 264$ (1.5%; $\text{M} - \text{H}$), 236 (91; $\text{M} - \text{Et}$), 208 (52; $\text{M} - \text{Bu}$), 180 (100; $\text{M} - \text{Et}$, – C_4H_8), u. a.

$\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{N}$ (265.1) Ber. C 72.49 H 14.07 N 5.28 Gef. C 71.73 H 13.98 N 5.26

(Diethylboryl)(ethylpropylboryl)propylamin (4c): Ausgehend von 8.5 g (31.1 mmol) **1c** und 24.0 g (245 mmol) BEt_3 erhält man nach 24stdg. Erhitzen auf 70°C bei 0–10°C/0.3–0.6 Torr 24.2 g eines Gemisches aus überschüssigem BEt_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$. Bei 47°C/0.002 Torr folgen 5.8 g (89%) **4c**. – ^1H -NMR von **4c**: $\delta = 0.68$ –1.64 (27H; BPr, BEt und Et von NPr), 2.06–2.36 (2H; NCH_2). – ^{11}B -NMR: $\delta = 60.1$. – MS: $m/e = 209$ (44%; M^+), 180 (85; $\text{M} - \text{Et}$), 166 (60; $\text{M} - \text{Pr}$), 138 (100; $\text{M} - \text{Et}$, – C_3H_6).

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{N}$ (209.0) Ber. C 68.96 H 13.98 N 6.70 Gef. C 68.71 H 13.36 N 6.22

Thermolyse von 1b in der Gasphase: 2.1 g (8.6 mmol) **1b** werden bei 50°C/0.001 Torr aus einem Vorratskolben als Gas in ein mit Quarzstücken beschicktes, auf 270°C geheiztes Glasrohr transportiert, wobei sich ein Durchsatz von 6 mmol/h einstellt. In der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage sammeln sich 1.2 g (86%) (Me₃Si)₂O sowie 1.0 g eines Feststoffgemischs, aus dem sich mit Toluol 50 mg **3b** nach Soxhlet extrahieren lassen. Der übrige Teil des Feststoffs läßt sich bei 150°C unter Schmelzen vollständig in **3b** überführen.

Thermolyse von 1c in der Gasphase: Ebenso werden 4.8 g (17.6 mmol) **1c** zersetzt. Man erhält 2.3 g (81%) (Me₃Si)₂O und 1.7 g Feststoff, aus dem sich mit Toluol 0.90 g **3c** extrahieren lassen.

Reaktionen von 5b mit 1c: Ebenso werden 4.7 g (19.2 mmol) **1b** im heißen Rohr zersetzt. Die Zersetzungsgase werden durch 4.1 g auf 10°C gekühltes **1c** geleitet. Die destillative Aufarbeitung der dabei gebildeten Produkte erbringt bei 75–80°C/0.001 Torr 3.4 g eines Gemisches von 3,4-Diethyl-2,4-dipropyl-1-(trimethylsilyl)-1-(trimethylsilyloxy)-1,3-diaza-2,4-diborabutan (**2c'**) und wenig **3b**. – ¹H-NMR der Mischung: δ = 0.19 (s; NSiMe₃), 0.26 (s; OSiMe₃), 0.60–1.64 (BEt, BPr und Me von NEt), 3.06 (q, J = 7.0 Hz; NCH₂ in **2c'**), 3.33 (q, J = 7.0 Hz; NCH₂ in **3b**) im Intensitätsverhältnis 3.79:3.79:9.95:1.00 = 9x₂:9x₂:(22x₂ + 24x₃):(2x₂ + 6x₃); hieraus ergeben sich die Mengenanteile an **2c'** und **3b** zu x₂ = 0.940 bzw. x₃ = 0.060. – ¹¹B-NMR: δ = 37.4 (–BPr– in **2c'** und –BEt– in **3b**), 49.5 (–BEtPr in **2c'**). – MS: m/e = 341 (8%; M(**2c'**) – Me), 327 (3; M(**2c'**) – Et), 313 (81; M(**2c'**) – Pr), 249 (9; M(**3b**)⁺), 234 (33; M(**3b**) – Me), 147 (73; Me₃SiOSiMe₂⁺), 73 (100; SiMe₃⁺). – Die für die Mischung berechneten Analysendaten folgen aus x₂ und x₃.

Ber. C 54.2 H 11.9 N 8.4 Gef. C 54.31 H 11.83 N 8.46

In einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage findet man 3.1 g (99%) (Me₃Si)₂O, 1.4 g **1c** und 0.6 g des polymeren Feststoffs (EtBNet)_n neben wenig **3b**. In der 10°C-Vorlage standen demnach nur 2.7 g **1c** zur Reaktion mit **5b** bereit, der Rest ist in die kältere Vorlage umkondensiert; bezogen auf verbliebenes **1c** beträgt die Ausbeute an **2c'** daher 91%.

- ¹⁾ F. P. Tsui, T. M. Vogel und G. Zon, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7144 (1974).
- ²⁾ P. Nowakowski und R. West, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5616 (1976).
- ³⁾ R. West, P. Nowakowski und P. Boudjouk, J. Am. Chem. Soc. **98**, 5620 (1976).
- ⁴⁾ P. I. Paetzold, Fortschr. Chem. Forsch. **8**, 437 (1967).
- ⁵⁾ E. R. Lory und R. F. Porter, J. Am. Chem. Soc. **95**, 1766 (1973).
- ⁶⁾ P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Württemberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).
- ⁷⁾ H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **67**, 374 (1945).
- ⁸⁾ L. H. Long und D. Dollimore, J. Chem. Soc. **1953**, 3902.
- ⁹⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 399 (1968).
- ¹⁰⁾ R. Köster und M. A. Grassberger, Liebigs Ann. Chem. **719**, 169 (1968).
- ¹¹⁾ K. Wittke, P. Reich und H. Kriegsmann, J. Organomet. Chem. **15**, 37 (1968).

[160/80]