

Beiträge zur Chemie des Bors, LXXXVII¹⁾

B,Si-Funktionelle (Silylamino)borane: ein Beitrag zur Si–N-Spaltung durch Borhalogenide²⁾

Kleomenis Barlos und Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000-München 2

Eingegangen am 5. November 1976

(Silylamino)borane sind weitgehend inert gegenüber einer Umsilylierung bzw. BN-Spaltung durch Chlormethylsilane. Hingegen erhält man *B*- und/oder *Si*-halogenierte (Silylamino)borane aus *Si*-halogenierten Disilazanen und Borhalogeniden oder besonders einfach aus Nonamethylcyclotrisilazan **14** und Borhalogeniden. Verschiedene Zwischenprodukte, die bei der Reaktion von **14** und $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ gebildet werden, geben Hinweise auf den Abbau dieses Ringsystems.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXXXVII¹⁾

B,Si-Functional (Silylamino)boranes: a Contribution to the SiN-Cleavage by Boron Halides²⁾

(Silylamino)boranes are virtually inert towards transsilylation or BN-cleavage by chloromethylsilanes. However, *B*- and/or *Si*-halogenated (silylamino)boranes are easily obtained from *Si*-halogenated disilazanes and boron halides, and, especially, from nonamethylcyclotrisilazane **14** and boron halides. Information concerning the degradation of this ring system have been obtained from several intermediates formed in the reaction of **14** with $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$.

Heteroborazine^{3–5)} und andere Heterocyclen des Bors⁶⁾ kann man durch Cyclokon-
densation, Cycloaddition oder Cyclosubstitution darstellen. Dabei kommt der Cyclo-
kondensation besondere Bedeutung zu. Wannagat hat die der Synthese anorganischer
Ringverbindungen zugrundeliegenden Prinzipien systematisiert und auf eine Fülle von
Heterocyclen des Siliciums angewendet⁷⁾. Für die Darstellung von Silaborazinen^{3,4)}
und anderer *B*- und *Si*-Atome als Ringglieder enthaltender Heterocyclen⁸⁾ benötigt man
z. B. *B,Si*-funktionelle (Silylamino)borane des Typs $X_nR_{3-n}Si-NR-BR'_2-mY_m$ ($X, Y =$

¹⁾ LXXXVI. Mitteil.: K. Jonás, H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. 110, 2783 (1977), vorstehend.

²⁾ Teil der Diplomarbeit K. Barlos, Univ. München 1974.

³⁾ I. Geisler und H. Nöth, Chem. Ber. 103, 2234 (1970).

⁴⁾ H. Nöth, W. Tinhof und T. Taeger, Chem. Ber. 107, 3113 (1974).

⁵⁾ H. Nöth und W. Tinhof, Chem. Ber. 107, 3806 (1974).

⁶⁾ K. Niedenzu und J. W. Dawson, Boron-Nitrogen Compounds, Springer Verlag, Heidelberg 1965; I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, J. Wiley, New York 1970; A. Meller, Organomet. Chem. Rev. 2, 1 (1967).

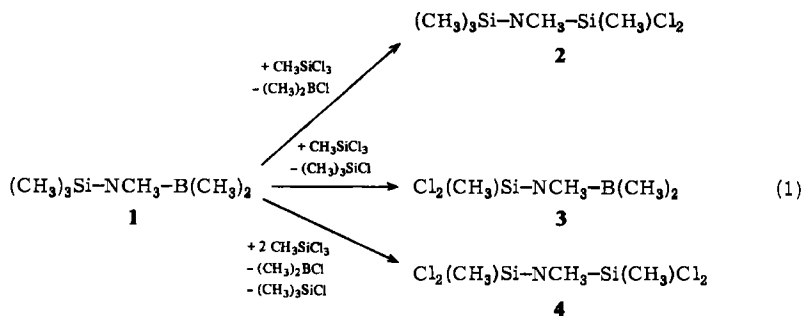
⁷⁾ U. Wannagat, Chem.-Ztg. 97, 105 (1973); U. Wannagat und M. Schlingman, Z. Anorg. Allg. Chem. 424, 87 (1976), und die dort zitierte Literatur; U. Wannagat, M. Schlingman und H. Autzen, Z. Naturforsch., Teil B 31, 621 (1976).

⁸⁾ K. Barlos, H. Nöth, W. Reichenbach und W. Winterstein, Vorträge während des „1. Internationalen Symposiums über Anorganische Heterocyclen“, Bésancon, Juni 1975.

Halogen, SR, NHR). Diese sollten über die SiN-Spaltung von Silazanen darstellbar sein. Obgleich die Silazan-Spaltung durch Borverbindungen schon ausführlich untersucht worden ist^{9,10}, sind derartige (Silylamino)borane zwar kaum bekannt¹⁰, aber dennoch gut zugänglich. Dabei zielten unsere Untersuchungen nicht nur auf die Darstellung dieser Verbindungen ab, sondern insbesondere auf Informationen über die Selektivität der SiN-Spaltung von (Silylamino)boranen, Disilazanen und Cyclosilazanen.

Spaltung von (Silylamino)boranen und Disilazanen durch Borhalogenide

Durch Umsilylierung von Heptamethyldisilazan mit Chlorsilanen $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{SiCl}_n$ erhält man Si-funktionelle Disilazane^{11,12}. Bei der Einwirkung von Chlorsilanen auf (Silylamino)borane können mindestens drei Reaktionsprodukte entstehen, z. B. bei der Reaktion von **1** nach (1) die Verbindungen **2**–**4**. Die Produktverteilung gibt somit Hinweise auf die Selektivität.



Reaktionen von **1** nach (1) laufen aber weder mit SiCl_4 noch mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ unter Rückflußbedingungen ab. CH_3SiCl_3 reagiert sehr langsam und unvollständig, wobei nur die Spaltung der B–N-Bindung zu **2** beobachtet wird¹³. Keine Umsetzung erfolgt auch zwischen $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ bei 100°C nach (2) oder (3). Eine Silazanspaltung von **5** durch BCl_3 führt hingegen zu den (Silylamino)borchloriden **6** und **7**, die in einem destillativ nicht trennbaren Gemisch im Molverhältnis 8:1 anfielen. Somit ist $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ die besser austretende Gruppe und nicht die acidere Cl_3Si -Gruppe. Auch bei BCl_3 -Überschuß wird die Trimethylsilylgruppe aus **7** bei Raumtemperatur nicht abgespalten^{14,15}.

⁹ O. J. Scherer, *Organomet. Chem. Rev.* **13**, 281 (1968).

¹⁰ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 22, Borverbindungen, Teil 4; Springer Verlag, Heidelberg 1975.

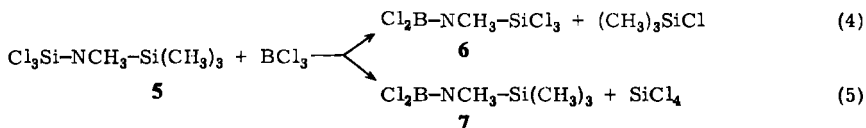
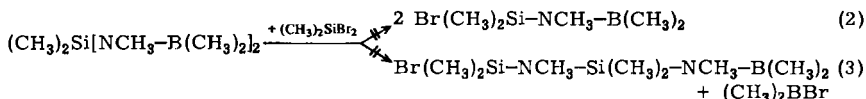
¹¹ U. Wannagat und E. Bogusch, *Monatsh. Chem.* **102**, 1806 (1971).

¹² J. P. Mooser, H. Nöth und W. Tinhof, *Z. Naturforsch.*, Teil B **29**, 166 (1974).

¹³ Bevorzugt ist normalerweise eine Si–N-Spaltung durch Borhalogenide, d. h. entstehendes $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ sollte, da sich **1** sehr langsam mit CH_3SiCl_3 umsetzt, mit diesem unter SiN-Spaltung reagieren. Die hohe Flüchtigkeit von $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ könnte für die beobachtete Reaktionsrichtung verantwortlich sein. Dabei dürfte die geringe Reaktivität von **1** auf dessen schwache Lewis-Basizität sowie die schwache Lewis-Acidität der Chlorsilane zurückzuführen sein, denn mit stärkeren Lewis-Säuren, z. B. Borhalogeniden, setzt sich **1** relativ schnell um. In der Reihe der Chlormethylsilane reagiert CH_3SiCl_3 am schnellsten, z. B. auch bei Umsilylierungen¹².

¹⁴ Bei höherer Temperatur zersetzt sich **7**, insbesondere in Gegenwart von Borhalogeniden, wie Umsetzungen von Heptamethyldisilazan mit Borhalogeniden belegen: H. Nöth, *Z. Naturforsch.*, Teil B **16**, 618 (1961).

¹⁵ H. Nöth und M. J. Sprague, *J. Organomet. Chem.* **22**, 11 (1970).



Naturgemäß sind (Silylamino)borane ausgehend von Heptamethyldisilazan gut zugänglich. Allerdings sind Verbindungen analog **7** mit funktionellen Gruppen am Boratom thermisch wenig beständig¹⁵⁾. Immerhin gelang es nun, das als sehr instabil beschriebene $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}$ (**8**)¹⁵⁾ ¹H-NMR-spektroskopisch als erstes Reaktionsprodukt der Umsetzung von CH_3BBr_2 mit $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]$ in Lösung nachzuweisen. Es zerfällt, wie bekannt¹⁵⁾, bei 0°C rasch in $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ und Hexamethylborazin. Das ebenfalls als sehr instabil charakterisierte $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ (**9**)¹⁶⁾ – in analoger Reaktion mit Phenylbordichlorid dargestellt – konnten wir sogar isolieren. In Substanz zersetzt es sich innerhalb von 3 Tagen quantitativ in $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNCH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$; seine wesentlich höhere Stabilität in Lösung spricht dafür, daß die Borazin-Bildung intermolekular unter $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ -Abspaltung erfolgt.

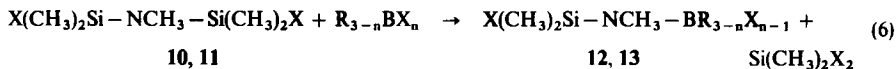
Thermisch stabiler als diese *B*-funktionellen (Silylamino)borane sind die *B*,*Si*-halogenierten Derivate. Als Ursache sehen wir die durch den –I-Effekt der Halogene herbeigeführte Basizitätsminderung des Stickstoffs an, durch den die intermolekulare Kondensation zum Borazinderivat über *B*–*N*-Kettenaufbau und Ringschluß stark verzögert wird. Dementsprechend erhält man nach (**6**) ausgehend von **10** mit Borchloriden in glatter Reaktion die destillierbaren [(Chlordimethylsilyl)methylamino]borane **12**, aus denen bei Raumtemperatur im Laufe von 3 Wochen kein Borazin-Derivat entstand. Führt man Umsetzung (**6**) ausgehend von **10** mit CH_3BBr_2 durch, so erhält man ein nicht trennbares Gemisch der Isomeren $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}$ und $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, wobei ersteres das thermodynamisch begünstigte Produkt zu sein scheint¹⁷⁾. Es erfolgt also eine Umhalogenierung¹⁸⁾. Nach (**6**) reagieren Bromide mit **11**. Von den Brom(bromsilylamino)boranen **13** ist **13b** das instabilste. Es zersetzt sich langsam in $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$, das sofort anfällt, wenn man die Silazanspaltung von **11** mit CH_3BBr_2 bei Raumtemperatur bzw. die Reaktion im Molverhältnis 2:1 durchführt. Hierbei ergeben sich keine Anzeichen etwa für die Bildung von $\text{CH}_3\text{B}[\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_2$, z. B. aus **13b** und **11**, vielmehr nur für die sehr viel raschere Zersetzung von **13b** in $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$, ohne daß ¹H-NMR-spektroskopisch der *BN*-Kettenaufbau nachweis-

¹⁶⁾ R. H. Neilson und R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **13**, 480 (1974).

¹⁷⁾ Bei Raumtemperatur nimmt der Gehalt an $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}$ im Produkt auf Kosten von $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ zu. Nach Destillation findet sich das ursprünglich ermittelte Molverhältnis von 1:2,2 wieder.

¹⁸⁾ Die Umhalogenierung wasserfreier Chloride der Metall- und Nichtmetallchloride mit BBr_3 ist eine elegante Methode zur Darstellung wasserfreier Bromide: M. F. Lappert und B. Prokai, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 129; P. M. Druer und M. F. Lappert, ebenda **1971**, 3595.

bar wäre. Offenbar ist die Kondensation von 2 mol **13b** zu $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{BCH}_3-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}$ unter $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ -Abspaltung der langsamste Reaktionsschritt.

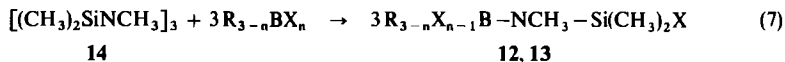


	10	11	12a	12b	13a	13b	13c	13d
X	Cl	Br	Cl	Cl	Br	Br	Br	Br
R	—	—	—	C ₆ H ₅	—	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
n	—	—	3	2	3	2	1	2

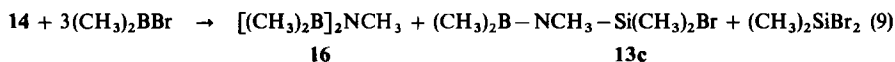
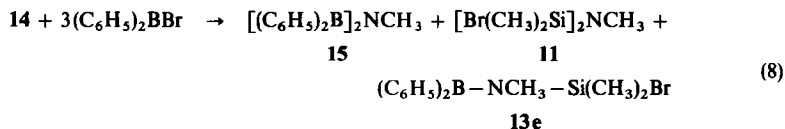
Die thermische Instabilität von **13b** im Vergleich zu **13c** erklärt sich aus der geringen Wanderungstendenz der CH_3B -Gruppe, während die im Vergleich dazu höhere Stabilität von **13a** auf die durch die Br_2B -Gruppe induzierte Basizitätsabsenkung des Stickstoffs zurückgehen dürfte. Für die höhere Stabilität von **13d** im Vergleich zu **13b** führen wir sterische Gründe an. Analoges haben wir bei den (Silylamino)boranen $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{BCl}_2$ bereits kennengelernt.

Abbau von Nonamethylcyclotrisilazan (**14**) durch Borhalogenide

Wannagat und Mitarb.¹⁹⁾ erhielten aus Cyclosilazanen und Halogensilanen $\text{Si}_2\text{Si}'$ -halogenierte Disilazane. Analog sollte der Abbau von Cyclosilazanen mit Borhalogeniden zu B_2Si -halogenierten (Silylamino)boranen führen. Da aber bei der Cyclosilazanspaltung mit Borhalogeniden bereits Borazine, Silaborazine und Diborylamine erhalten wurden^{4, 14)}, wird ersichtlich, daß eine Umsetzung im Sinne von (7) von Neben- oder Folgereaktionen



	12a	12b	13b	13c	13d	13e
X	Cl	Cl	Br	Br	Br	Br
R	—	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
n	3	2	2	1	2	1
% Ausb.	62	57	49	72	37	—



¹⁹⁾ U. Wannagat, J. Herzog, P. Schmid und M. Schulze, Monatsh. Chem. **102**, 1817 (1971).

Während 17 bei Raumtemperatur zumindest kurzfristig stabil ist, zersetzt es sich teilweise bei der Destillation. Dabei wird das Cyclotrisilazan 14 teilweise zurückgebildet und das dabei freiwerdende $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ baut 17 bevorzugt zu 18 und 11 (die angenähert in den zu erwartenden gleichen Molmengen nachweisbar waren) ab. Außerdem wurde noch 13c gefunden.

Das bei dieser Spaltungsrichtung zu erwartende 19 ließ sich nicht nachweisen. Es geht mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ offenbar rasch in 13c über. Die weitere Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ führt zum Diborylamin 16 und dies belegt, daß 18 schneller als 11 reagiert, während für die Umsetzung von 11 mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ zu 13c und $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ etwa 2 Tage erforderlich waren²³⁾. Hieraus wird ersichtlich, daß 13c das bevorzugte Reaktionsprodukt der Umsetzung von 14 mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ ist. Außerdem findet nun auch das Ergebnis, daß bei der Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_2\text{SiNH}]_3$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ alle möglichen Silaborazine neben $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BNH}]_3$ gebildet werden⁴⁾, eine einleuchtende Erklärung.

Kernresonanzspektren

Die NMR-Daten der neuen Verbindungen – vgl. Tab. 1 – sind leicht zuzuordnen. Bei Raumtemperatur beobachtet man keine Aufspaltung der $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ - oder $\text{CH}_3(\text{X})\text{B}$ -Signale entsprechend einer freien Rotation um die B–N-Bindung. Die Absenkung der Rotationsbarriere in Aminoboranen durch die Einführung von Silylgruppen ist bekannt²⁴⁾; sie wird auf sterische und mesomere Effekte zurückgeführt. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen^{12, 19)} werden die CH_3Si - und CH_3N -Protonen der Verbindungsreihe 13 und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_{2-n}\text{Br}_n$ ($n = 0, 1, 2$) mit steigender Br-Substitution linear zu tieferem Feld verschoben, ein Hinweis auf den induktiven Effekt der Bromatome.

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten funktioneller (Silylamino)borane in CH_2Cl_2 ($\delta^1\text{H}$ bezogen auf $i\text{TMS}$, $\delta^{11}\text{B}$ bezogen auf externes $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Positive Werte bedeuten Verschiebung zu tieferem Feld, bezogen auf den Standard

Verbindung	NCH_3	$\delta^1\text{H}$ (ppm)		BCH_3	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)
			SiCH_3		
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ (13c)	+2.76	+0.71	+0.53	+53.3	
$\text{Br}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ (13b)	+2.96	+0.83	+0.93	+45.1	
$\text{Br}_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ (13a)	+3.14	+0.92	–	+30.0	
$\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ (13d)	+3.11	+0.416	– ^{a)}	+40.2	
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (12a)	+3.00	+0.68	–	+34.9	
$\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (12b)	+2.96	+0.36	– ^{b)}	+42.6	
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{SiCl}_3$ (6)	+3.21	–	–	+37.1	
$(\text{CH}_3)_2\text{B}[\text{NCH}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_3\text{Br}$ (17)	+2.70 +2.45 +2.53	+0.25 +0.18 +0.63	+0.41	+52.6	

^{a)} Multiplett der Phenylprotonen mit Signalmaximum bei +7.36 ppm.

^{b)} Multiplett der Phenylprotonen mit Signalmaximum bei +7.43 ppm.

²³⁾ 16 zersetzt sich unter den Reaktionsbedingungen relativ rasch in Hexamethylborazin.

²⁴⁾ H. Nöth, W. Tinhof und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 107, 518 (1974).

Die Halogensubstitution am Silicium senkt die Abschirmung des Bors im Vergleich zur Reihe $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{BR}_{2-n}\text{X}_n$ ²⁵⁾, und dieser erwartete Effekt macht sich auch in einer Verschiebung des ¹⁴N-NMR-Signals von $\delta^{14}\text{N} = +287$ ppm in $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ nach $+260$ ppm in **13c** bemerkbar, entsprechend einer Abnahme der π -Elektronendichte am N-Atom²⁴⁾. Diese geringere „Verfügbarkeit“ des freien Elektronenpaares am Stickstoff und damit verbunden dessen Basizität kann man dem Gang der Bande im He(I)-Photoelektronenspektrum entnehmen, die dem Orbital mit dem größten Koeffizienten am N-Atom zuzuordnen ist. Tab. 2 enthält die entsprechenden Daten. Für die Ionisierungspotentiale IE der Reihe $\text{R}-\text{NCH}_3-\text{BX}_n(\text{CH}_3)_{2-n}$ läßt sich die Beziehung ableiten:

$$\text{IE} = 8.92 + \alpha + 0.32x[\text{eV}]$$

Hier bedeutet x die Zahl der Halogenatome im Aminoboranmolekül, $\alpha = 0$ für $\text{R} = \text{CH}_3$ und 0.05 für $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{X}$. Mit 0.11 eV weicht $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{BCl}_2$ am stärksten von dieser Beziehung ab; für alle übrigen Verbindungen werden 0.04 eV nicht überschritten.

Tab. 2. Vertikale Ionisierungsenergien IE des „freien Elektronenpaares“ am Stickstoff von Aminoboranen

Verbindung	IE (eV) gemessen	IE (eV) berechnet
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	8.92	8.92
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (1)	8.97	8.97
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	8.94	8.95
$[(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3]_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (18)	8.84	8.95
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ (13c)	9.38	9.29
$\text{Br}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	9.24	9.24
$\text{Br}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ (13b)	9.61	9.61
$\text{Br}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	9.60	9.56
$\text{Br}_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ (13a)	9.87	9.93
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	9.56	9.56
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (12a)	9.82	9.93

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die Förderung unserer Arbeit, den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, für die Bereitstellung von Chlorsilanen. Unser Dank gilt ferner Fräulein *U. Britzke* für das Registrieren der PE-Spektren, Fräulein *G. Bienlein*, Herrn Dr. *B. Wrackmeyer* und Herrn Dipl.-Chem. *H. Fußstetter* für die Aufnahme der NMR-Spektren sowie Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* für elementaranalytische Arbeiten.

²⁵⁾ Ein besonders typisches Beispiel ist $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{NBCl}_2$.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in einer N_2 -Atmosphäre ausgeführt. Den Ablauf der Reaktionen verfolgten wir 1H -NMR-spektroskopisch (Varian A 60- oder EM 360-Gerät). Der Bor-Gehalt der Verbindungen wurde als Mannitoborsäure alkalimetrisch, der Halogen-Gehalt potentiometrisch (Hillerkus-Potentiograph) bestimmt. Nach Literaturvorschriften erhielten wir $CH_3N[Si(CH_3)_3]_2$ ²⁶⁾, $[(CH_3)_2SiNCH_3]_3$ (14)²⁶⁾ und $(CH_3)_3Si-NCH_3-B(CH_3)_2$ (1)¹⁵⁾, $(CH_3)_2BBr$ ²⁷⁾, CH_3BBr_2 ²⁸⁾, $C_6H_5BCl_2$ ²⁹⁾, $(C_6H_5)_2BBr$ ²⁹⁾, $C_6H_5BBr_2$ ²⁹⁾.

Reaktionen von Dimethyl[methyl(trimethylsilyl)amino]boran (1) mit Chlorsilanen: Die Mischungen aus jeweils 6,2 g 1 (43 mmol) und 100 mmol des Chlorsilans wurden unter Rückfluß gekocht und die Reaktionen 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt.

a) Mit $SiCl_4$: 6,2 g 1 und 17 g $SiCl_4$, 24 h, keine Änderung des 1H -NMR-Spektrums.

b) Mit CH_3SiCl_3 : 6,2 g 1 und 15 g CH_3SiCl_3 , 40 h. Langsame Bildung von $Cl_2(CH_3)Si-N-CH_3-Si(CH_3)_3$ (2) ($\delta^1H = +2,65, +0,81, +0,23$ ppm (1:1:3)) und $(CH_3)_2BCl$ ($\delta^{11}B = +76$ ppm, Lit.³⁰⁾ +77,2 ppm, Flächenverhältnis für $\delta^{11}B$ von 1:($CH_3)_2BCl$ wie 19:1). Die fraktionierte Destillation ergab 5,45 g 1 (88%) und 0,43 g 2 (4,5%) vom Sdp. 36°C/1 Torr (Lit.¹²⁾ Sdp. 51°C/10 Torr).

c) Mit $(CH_3)_2SiCl_2$: 6,2 g 1 und 13 g $(CH_3)_2SiCl_2$, 15 h. Nach NMR-Spektren keine merkliche Umsetzung. Eine kurze Selbstentzündung beim Zerlegen der Apparatur legt aber eine geringfügige $(CH_3)_2BCl$ -Bildung nahe.

Umsetzung von $Cl_3Si-NCH_3-Si(CH_3)_3$ (5) mit BCl_3 : Zu 5,0 g 5¹²⁾ (20 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 kondensierte man bei $-78^\circ C \approx 20$ ml BCl_3 . Das verschlossene Reaktionsgefäß ließ man langsam auf Raumtemp. kommen. Nach 5 d wurde überschüssiges BCl_3 und gebildetes $(CH_3)_3SiCl$ und $SiCl_4$ bei ≈ 1 Torr abkondensiert. Aus dem Rückstand destillierten 4,8 g beim Sdp. 26–28°C/2 Torr ab. Das Produkt erwies sich 1H -NMR-spektroskopisch als 8:1-Gemisch von (Dichlorboryl)methyl(trichlorsilyl)amin (6) ($\delta^1H = 3,16$ ppm, $\delta^{11}B = 37,2$ ppm) mit (Dichlorboryl)methyl(trimethylsilyl)amin (7) ($\delta^1H = 2,76$ ppm, $\delta^{11}B = 34,1$ ppm). Eine destillative Trennung in seine Komponenten gelang nicht.

Reaktionen von Heptamethyldisilazan

a) Mit CH_3BBr_2 : Brommethyl[methyl(trimethylsilyl)amino]boran (8): Zur eingefrorenen Lösung von 3,5 g Heptamethyldisilazan in 20 ml CH_2Cl_2 wurden 3,7 g CH_3BBr_2 (20 mmol) aufkondensiert. Nach dem Auftauen zeigte eine Probe 1H -NMR-Signale bei +0,58 ppm [$(CH_3)_3SiBr$] sowie bei +2,68, +0,26 und +0,83 ppm (1:3:1) (8). Nach 3 h bei Raumtemp. lag nur mehr $(CH_3)_3SiBr$ neben Hexamethylborazin ($\delta^1H = +2,68, +0,45$ ppm, 1:1) vor.

b) Mit Phenylbordichlorid: Chlor[methyl(trimethylsilyl)amino]phenylboran (9): Bei $-78^\circ C$ setzte man 7,0 g Heptamethyldisilazan (40 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 mit 6,3 g $C_6H_5BCl_2$ in 25 ml CH_2Cl_2 um. Die bei $\approx 0^\circ C$ exotherme Reaktion ist durch Kühlen zu kontrollieren. Die Destillation ergab 7,67 g (85%) 9 vom Sdp. 66°C/10⁻³ Torr.

$C_{10}H_{17}BClNSi$ (225,6) Ber. C 53,23 H 7,59 B 4,79 Cl 15,71 N 6,20
Gef. C 53,70 H 7,69 B 5,1 Cl 15,18 N 5,90

²⁶⁾ S. Haskmars und Ch. A. Brown, Inorg. Synth. 5, 56, 58 (1957).

²⁷⁾ H. Nöth und P. W. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. 322, 4223 (1960).

²⁸⁾ P. I. Paetzold und H.-J. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. 345, 79 (1966).

²⁹⁾ K. Niedenzu, Organomet. Chem. Rev. 1, 312 (1966).

³⁰⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 11, 399 (1968).

Führte man die Reaktion bei Raumtemp. durch, so erhielt man 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-triphenylborazin, Schmp. 270–272°C, Lit.³¹⁾ 268°C, und Chlortrimethylsilan ($\delta^1\text{H} = +0.39$ ppm). **9** zersetzte sich beim Stehenlassen in 3 d quantitativ in dieses Borazin (Schmp. 270°C) und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. In CH_2Cl_2 -Lösung war **9** in 5 d etwa zu 50% zersetzt.

Reaktionen von Bis(chlordimethylsilyl)methylamin (10) mit Borhalogeniden

a) Mit Bortrichlorid: Dichlor[(chlordimethylsilyl)methylamino]boran (**12a**): 7.3 g **10** (33 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurden mit 23.4 g BCl_3 (200 mmol) bei -78°C versetzt. Nach 3 d bei Raumtemp. wurde alles Flüchtige bei 0°C und 1 Torr entfernt und der Rückstand destilliert; Ausb. 6.1 g (91%) **12a** vom Sdp. $24^\circ\text{C}/2$ Torr (gekühlte Vorlage!). **12a** ist ein sehr hydrolyseempfindliches Öl, das sich mit den üblichen protoneninaktiven organischen Lösungsmitteln gut mischt.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{BCl}_3\text{NSi}$ (204.4) Ber. C 17.63 H 4.43 B 5.29 Cl 52.04 N 6.85
Gef.³²⁾ C 19.63 H 4.67 B 5.0 Cl 51.3 N 6.60

b) Mit Phenylbordichlorid: Chlor[(chlordimethylsilyl)methylamino]phenylboran (**12b**): 23 stdg. Erhitzen von 3.37 g **10** (15.6 mmol) mit 2.63 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ (16.5 mmol) bei 70°C und weitere 4 h bei 90°C lieferte $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ und 3.25 g (85%) **12b** vom Sdp. $64^\circ\text{C}/2$ Torr.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{BCl}_2\text{NSi}$ (246.0) Ber. B 4.39 Cl 28.82 N 5.69 Gef. B 4.7 Cl 28.35 N 5.71

c) Mit Methylbordibromid: 4.3 g **10** (20 mmol) wurden in einer Hochvak.-Apparatur mit 3.5 g CH_3BBr_2 (19 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 zur Reaktion gebracht. Die leichtflüchtigen Anteile kondensierte man ab. Der Rückstand lieferte 3.87 g einer hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit vom Sdp. $44^\circ\text{C}/2$ Torr. Ihr $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte 6 Signale, die wir aufgrund der Intensitäten und Lage wie folgt zuordnen: $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}$: 0.65 (2.2), 3.00 (1.06), 0.96 ppm (1.0); $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}$: 0.83³³⁾, -2.91 (2.2), 0.83 ppm (6.3), Molverhältnis 1:2.2¹⁷⁾.

Reaktionen von Bis(bromdimethylsilyl)methylamin (11) mit Borhalogeniden

a) Mit Dimethylborbromid: [(Bromdimethylsilyl)methylamino]dimethylboran (**13c**): 3.50 g **11** (10 mmol) und 1.28 g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (10.6 mmol) ließ man 2 d bei Raumtemp. in 5 ml CH_2Cl_2 reagieren. Bei 1 Torr wurden CH_2Cl_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ verjagt. Der Rückstand brachte 1.83 g (88%) **13c** vom Sdp. $32^\circ\text{C}/2$ Torr. Das Produkt war mit dem aus **14** und $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ gewonnenen identisch.

b) Mit Methylbordibromid: Brom[(bromdimethylsilyl)methylamino]methylboran (**13b**): Wie unter a) wurden 3.05 g **11** (10 mmol) mit 1.85 g CH_3BBr_2 (10 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 bei -78°C umgesetzt. Ausb. 2.0 g (73%) **13b** vom Sdp. $46^\circ\text{C}/2$ Torr als sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Das Produkt war spektroskopisch mit dem aus **14** und CH_3BBr_2 erhaltenen identisch.

c) Reaktion mit CH_3BBr_2 (2:1): Nach Umsetzen von 6.1 g **11** (20 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 bei -78°C mit 1.85 g CH_3BBr_2 (10 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach dem Auftauen Signale bei $\delta = 3.05, 0.96$ und 0.85 ppm (1:1:2), 2.63 und 0.683 ppm (1:4) sowie 1.10 ppm, die den Verbindungen **13b**, **11** und $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ entsprechen. Nach den Signalintensitäten lagen die Verbindungen im Molverhältnis $\approx 1:1:1$ vor. Die Signalintensitäten änderten sich beim Stehenlassen der Lösung. Neu auftretende Signale $\delta^1\text{H} = 2.96$ und 0.46 ppm (1:1). $\delta^{11}\text{B} = 36.1$ ppm, zeigten die Bildung von Hexamethylborazin an, die voll zu Lasten des Zerfalls von **13b** geht. Anzeichen für ein $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{BCH}_3-\text{NCH}_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ fanden sich nicht.

³¹⁾ H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **16**, 470 (1961).

³²⁾ C/H-Werte durch Hydrolyse bei der Einwaage zu hoch.

³³⁾ Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - und CH_3B -Gruppe in $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ fallen praktisch zusammen. Eine getrennte Integration oder Angabe der chemischen Verschiebung ist nicht möglich.

d) Mit *Bortribromid*: *Dibrom[(bromdimethylsilyl)methylamino]boran (13a)*: Analog a) aus 3.05 g 11 (10 mmol) und 5.0 g BBr_3 (20 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 . Ausb. 2.12 g (63%) **13a** vom Sdp. $52^\circ\text{C}/2$ Torr.

$\text{C}_3\text{H}_9\text{BBr}_3\text{NSi}$ (337.7) Ber. C 11.59 H 2.91 B 3.47 Br 68.45 N 4.50
Gef. C 11.41 H 2.63 B 3.60 Br 68.11 N 4.27

e) Mit *Phenylbordibromid*: *Brom[(bromdimethylsilyl)methylamino]phenylboran (13d)*: Nach a) aus 3.05 g 11 und 2.5 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$ (je 10 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 ; 2 d Reaktionszeit. Ausb. 1.93 g (58%) **13d** vom Sdp. $75-78^\circ\text{C}/2$ Torr.

Das Produkt war spektroskopisch mit dem aus 14 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$ dargestellten identisch.

Reaktionen von Nonamethylcyclotrisilazan (14)

a) Mit *Dimethylborbromid*: *[(bromdimethylsilyl)methylamino]dimethylboran (13c)*: Bei -78°C wurden zu 8.7 g **14** (33 mmol) in 30 ml CH_2Cl_2 12.1 g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (100 mmol) in 25 ml CH_2Cl_2 langsam getropft. Nach dem Auftauen und weiteren 10 min Rühren bei Raumtemp. wurde alles Flüchtige bei 0.1–1 Torr (u. a. $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$, $\delta^{11}\text{B} = 58.2$ ppm) abkondensiert, zum mit flüssigem N_2 eingefrorenen Rückstand nochmals 4.0 g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ in 10 ml CH_2Cl_2 zugefügt und nach 2-tägigem Rühren bei Raumtemp. destillativ aufgearbeitet. Ausb. 15.9 g **13c** (72%) vom Sdp. $31-32^\circ\text{C}/2$ Torr.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BBrNSi}$ (207.9) Ber. C 28.87 H 7.26 B 5.19 Br 38.41 N 6.73
Gef.³²⁾ C 30.89 H 7.36 B 4.9 Br 37.4 N 6.90
Mol.-Masse 209 (MS, ^{11}B , ^{81}Br)

b) Mit *Methylbordibromid*: *Brom[(bromdimethylsilyl)methylamino]methylboran (13b)*: Wie vorstehend aus 19.5 g CH_3BBr_2 (103 mmol) und 8.7 g **14** (33 mmol) in 60 ml CH_2Cl_2 . Nach Abklingen der exothermen Reaktion und Verjagen von CH_2Cl_2 und etwas $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ gingen aus dem Rückstand bei 45°C Badtemp. und ≈ 1 Torr zunächst farblose Kristalle von $(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$ (Schmp. $95-96^\circ\text{C}$, $\delta^1\text{H} = 2.91$ und 0.46 ppm (1:1)) über. Nach Wechseln der Brücke destillierte man rasch 13.7 g **13b** (49%) vom Sdp. $40^\circ\text{C}/1$ Torr ab. **13b** zerfiel in 5 d bei Raumtemp. in Hexamethylborazin und Dibromdimethylsilan.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BBr}_2\text{NSi}$ (272.9) Ber. C 17.60 H 4.43 B 3.96 Br 58.56 N 5.13
Gef.³²⁾ C 18.28 H 4.50 B 4.2 Br 57.75 N 5.47

c) Mit *Bortribromid*: 26.0 g **14** (100 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 wurden mit 75 g BBr_3 (300 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 bei -78°C umgesetzt. Nach 20 h Kochen unter Rückfluß wurden 43 g $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ (71%) vom Sdp. 112°C abdestilliert und 32.4 g (90%) $(\text{BrBNCH}_3)_3$, Schmp. 143°C ³⁴⁾, $\delta^1\text{H} = 3.31$ ppm, $\delta^{11}\text{B} = 29$ ppm (Lit.³⁵⁾ 28.7 ppm) gewonnen. Nach dieser Methode ist $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$ präparativ sehr gut zugänglich.

d) Mit *Diphenylborbromid*: Ein bei -78°C aus 8.7 g **14** (33 mmol) und 23.4 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BBr}$ (100 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 bereitetes Gemisch wurde 4 d bei Raumtemp. gerührt, wobei sich am vierten Tag rasch ein Niederschlag bildete, der, aus CH_2Cl_2 umkristallisiert, 4.3 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ (**15**) (13%, Schmp. 103°C ²¹⁾, $\delta^1\text{H} = 7.2$, 3.2 ppm (10:2.8), $\delta^{11}\text{B} = 55.8$ ppm²¹⁾) ergab. Aus dem Filtrat ließ sich keine reine Verbindung abtrennen, außer 3.2 g $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_2$ (**11**) (10%) vom Sdp. $35^\circ\text{C}/0.5$ Torr. Das bei 180°C Ölbadtemp. erhaltene Öl (≈ 0.8 g) zeigte drei $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei 0.35, 3.01 und 7.66 bis 7.16 ppm (2:1:5) neben weiteren Peaks. Das Flächenverhältnis läßt auf $\text{Br}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NCH}_3-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**13e**) schließen, das aber bestenfalls 80% des

³⁴⁾ L. M. Butcher, Spectrochim. Acta **18**, 1487 (1962).

³⁵⁾ D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 235 (1974).

Produkts ausmachte. Der zähliche Destillationsrückstand ließ sich zu keinem definierten Produkt aufarbeiten.

e) Mit *Phenylbromid*: *Brom[(bromdimethylsilyl)methylamino]phenylboran (13d)*: Ein unter Eiskühlung hergestelltes Gemisch von 8.7 g **14** (33 mmol) und 27.8 g $C_6H_5BBr_2$ (100 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 wurde 35 h bei Raumtemp. gerührt. Alles Flüchtige wurde dann bei 1 Torr abkondensiert. Aus dem Kondensat wurden 3.2 g $(CH_3)_2SiBr_2$ gewonnen. Zum mit Festsubstanz durchsetzten Rückstand fügte man 10 ml Hexan, ließ 12 h bei $-30^\circ C$ stehen und isolierte dann 5 g $(C_6H_5BNCH_3)_3$ (16%) (mehrmals mit kaltem Hexan nachwaschen) vom Schmp. $260-261^\circ C^{31}$. Aus dem Filtrat wurden 20.7 g rohes **13d** isoliert, das bei der Redestillation 13.6 g **13d** (37%) vom Sdp. $75-78^\circ C/2$ Torr lieferte. Im Rückstand verblieb weiteres $(C_6H_5BNCH_3)_3$. **13d** zersetzt sich schnell, insbesondere bei Lichteinwirkung.

$C_9H_{14}BBr_2NSi$ (334.9) Ber. C 32.30 H 4.21 B 3.23 Br 47.71 N 4.17
Gef.³²⁾ C 34.42 H 4.53 B 3.6 Br 46.98 N 3.73

f) Mit BCl_3 : *Dichlor[(chloridimethylsilyl)methylamino]boran (12a)*: Analog c) aus 2.62 g **14** (10 mmol) und 8.20 ml BCl_3 (11.7 g, 100 mmol). Destillation nach 4 d gab 3.8 g (62%) **12a** vom Sdp. $25^\circ C/1$ Torr.

$C_3H_9BCl_3NSi$ (204.4) Ber. C 17.63 H 4.43 B 5.28 Cl 52.04 N 6.85
Gef.³²⁾ C 18.63 H 4.67 B 5.0 Cl 51.3 N 6.60

g) Mit $C_6H_5BCl_2$: *Chlor[(chloridimethylsilyl)methylamino]phenylboran (12b)*: Wie unter b) beschrieben aus 2.61 g **14** (10 mmol) und 3.69 g $C_6H_5BCl_2$ (30 mmol). 30 h Erhitzen auf $65^\circ C$. Destillation lieferte neben $(CH_3)_2SiCl_2$ 3.6 g (57%) **12b** vom Sdp. $62^\circ C/2$ Torr. Identisch mit dem aus **10** erhaltenen Produkt.

h) Mit $(CH_3)_2BBr$ (1:1): *1-Brom-1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-enneamethyl-2,4,6-triaza-1,3,5-trisila-7-boraheptan (17)*: Zu der mit flüssigem N_2 eingefrorenen Lösung von 8.73 g **14** (33.4 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 tropfte man 4.04 g $(CH_3)_2BBr$ (33 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 . Nach langsamem Auftauen unter Rühren (≈ 3 h) zeigte die 1H -NMR-Untersuchung, daß in Lösung nur **17** vorlag (1H -NMR-Signale in Tab. 1). Bei 1 Torr wurde CH_2Cl_2 verjagt; der ölige Rückstand erwies sich ebenfalls als unzersetztes **17**. Die Destillation bei 1 Torr lieferte 4 Fraktionen, deren Zusammensetzung weitgehend ($>90\%$) aufgrund der 1H -NMR-Signale qualitativ und quantitativ bestimmt werden konnte, und zwar wurden neben **14**, **17**, $[(CH_3)_2B-NCH_3]_2Si(CH_3)_2$ (**18**) und $CH_3N[Si(CH_3)_2Br]_2$ (**11**) noch $(CH_3)_2B-NCH_3-Si(CH_3)_2Br$ (**13c**) aufgefunden. Diese Fraktionen waren: *Fraktion 1*, Sdp. $41-44^\circ C/1$ Torr; 0.8 g: 0.85 mmol **14**, 1.28 mmol **18**, 0.4 mmol **11** und 0.69 mmol **13c**; *Fraktion 2*, Sdp. $45-50^\circ C/1$ Torr, 1.1 g: 1.72 mmol **14**, 0.85 mmol **18**, 0.75 mmol **11** und 0.21 mmol **13c**; *Fraktion 3*, Sdp. $50-70^\circ C/1$ Torr, 2.05 g: 2.72 mmol **14**, 2.52 mmol **17**, 0.2 mmol **18**, 0.51 mmol **11** und 0.51 mmol **13c**; *Fraktion 4*, Sdp. $70-75^\circ C/1$ Torr, 3.4 g: 1.89 mmol **14**, 5.26 mmol **17**, 1.4 mmol **11**, 1.05 mmol **13c**; Rückstand: 2.1 g: 0.52 mmol **14**, 5.14 mmol **17**. Die Produkte, die sich in der vorgeschalteten Falle ($-178^\circ C$) angesammelt hatten, ließen sich nicht eindeutig identifizieren. 74% der eingesetzten Stoffmenge wurden in diesen Fraktionen erfaßt. Bezogen auf eingesetzte 33 mmol **14** haben (mindestens) 23% von **17** zu **14** zurückreagiert. 38.8% von **17** blieben unzersetzt. **18** wurde mit 12.6% Ausb. erfaßt, **11** mit 9.1%. **13c** fiel in 7.4% Ausb. an.

i) Mit $(CH_3)_2BBr$ (1:2): Analog h) wurden 8.7 g **14** (33 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 mit 8.1 g $(CH_3)_2BBr$ (67 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Das 1H -NMR-Spektrum zeigte bei Raumtemp. 32.5% **18**, 42.5% **13c** und 25% **11** an. Die Destillation ergab 11.3 g eines Gemisches von **13c** mit **18** vom Sdp. $28-32^\circ C/1-2$ Torr sowie 4.1 g (20%) **11** vom Sdp. $38-40^\circ C/2$ Torr.

k) Mit $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (1:2.8): Nach Auftauen eines Gemisches von 8.7 g **14** (33 mmol) und 11.3 g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (93 mmol) in 25 ml CH_2Cl_2 ließen sich $\text{CH}_3\text{N}[\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**16**) ($\delta^{11}\text{B} = 58.2$ ppm, $\delta^1\text{H} = 2.91, 0.58$ ppm (1:4)) und $\text{CH}_3\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Br}]_2$ (**11**) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen. Lösungsmittel und **16** wurden bei 1 Torr abkondensiert. Danach gingen bei $29-30^\circ\text{C}/2$ Torr 6.6 g (36%) **13c** und bei $36-39^\circ\text{C}/2$ Torr 3.4 g (12%) **11** über. Das Diborylamin muß möglichst schnell entfernt werden, da Hexamethylborazin, das aus ihm bei seiner Zersetzung entsteht, die Trennung der Produkte erschwert.

[471/76]