

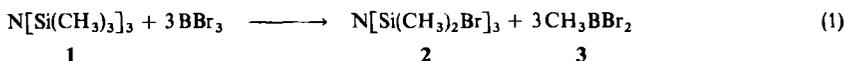
# Eine einfache Methode zur Darstellung von Methylbordibromid

Kleomenis Barlos und Heinrich Nöth\*

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

Eingegangen am 3. Februar 1977

Zur Darstellung von Methylboranen  $\text{CH}_3\text{BX}_2$  und zur Einführung der Methylbor-Gruppe in Ringsysteme eignet sich das reaktionsfreudige, bei  $60^\circ\text{C}$  siedende Dibrommethylboran,  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$ . Es ist über die leicht kontrollierbare Reaktion zwischen  $\text{BBr}_3$  und  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ <sup>1)</sup>,  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ <sup>2)</sup> oder  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ <sup>3)</sup> zugänglich, jedoch führt die Umsetzung weiter zu  $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ <sup>2,4)</sup> und ist somit nicht spezifisch. Im Tris(trimethylsilyl)amin (**1**) fanden wir ein Reagens, das  $\text{BBr}_3$  ausschließlich zu  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  (**3**) gemäß Gleichung (1) methyliert.



Die Methylierungswirkung von **1** beobachteten erstmals *Haubold* und *Kraatz*<sup>5)</sup> bei Reaktion (2). Die erwartete Si–N-Spaltung setzte erst bei höherer Temperatur ein, bei der, wie die Reaktionen (3) und (4) zeigen, die Orientierungsspezifität verloren geht. Unter unseren Bedingungen – Reaktion zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $20^\circ\text{C}$ , danach Erhitzen unter Rückfluß – werden die Methylgruppen aus **1** übertragen und die zu  $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$  führende Si–N-Spaltung liegt unter 5%. Man erreicht im Molmaßstab ohne Schwierigkeiten  $\approx 95$ proz. Ausbeuten an **3**.  $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$  beobachteten wir bei keinem unserer Versuche.

**1** entsteht in hohen Ausbeuten aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und  $\text{NaNH}_2$ . **2** kann als multifunktionelle Verbindung für weitere Synthesen dienen. Mit  $\text{HBr}$  wird es praktisch quantitativ in  $(\text{CH}_3)_2\text{SiBr}_2$  übergeführt.

## Experimenteller Teil

*Methylbordibromid (3) und Tris(bromdimethylsilyl)amin (2)*: In einem mit trockenem  $\text{N}_2$  gefüllten Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter teigt man 69.9 g  $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  (**1**)<sup>6)</sup> (0.30 mol) mit 7 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an. Unter Außenkühlung mit Eiswasser tropft man langsam

<sup>1)</sup> H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 297 (1963).

<sup>2)</sup> W. Haubold und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 251 (1976).

<sup>3)</sup> U. S. Borax & Chemical Co. (Erf. G. W. Willcockson), US-Pat. 3 083 228 (26. März 1963) [C. A. **59**, 8788 (1963)].

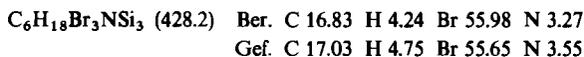
<sup>4)</sup> P. I. Paetzold und H. J. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 197 (1971).

<sup>5)</sup> W. Haubold und U. Kraatz, Z. Anorg. Allg. Chem. **421**, 105 (1976).

<sup>6)</sup> Hergestellt aus  $\text{NaN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  in Toluol.

( $\approx 75$  min) 223 g  $BBr_3$  (0.89 mol), das auf  $0^\circ C$  gekühlt ist, zu. Danach entfernt man das Kühlbad <sup>7)</sup>, läßt das Gemisch unter Rühren auf Raumtemp. kommen und bringt es nach 1 h im Verlauf von 60 min auf  $45^\circ C$ . Nach weiteren 30 min erhitzt man 3 h unter gelindem Rückfluß. Dabei nimmt die Mischung eine dunkelbraune Farbe an. Unter Abschalten des Rückflußkühlers wird direkt über diesen Kühler abdestilliert. Bis  $58^\circ C$  erhält man  $\approx 10$  ml Vorlauf, der außer  $CH_2Cl_2$  aus einem Gemisch von  $CH_3BBr_2$  (3) mit wenig  $(CH_3)_3SiBr$  besteht. Zwischen  $58^\circ C$  und  $63^\circ C$  gehen 152 g 3 über (Badtemp. bis  $160^\circ C$ ). I. Vak. kondensiert aus dem Rückstand weiteres 3 ab. Die Redestillation ergibt bei  $58-60^\circ C$  158 g (95%) 3 (Lit. <sup>2)</sup> Sdp.  $58-60^\circ C$ ).

Umkristallisieren des festen Rückstands aus 20 ml  $CH_2Cl_2$  bei  $-20^\circ C$  liefert farblose Nadeln, die mit einer gekühlten Fritte abgetrennt und i. Vak. von  $CH_2Cl_2$ -Resten befreit werden. Nach zweimaligem Umlösen sublimieren die Kristalle bei  $75^\circ C/2$  Torr,  $\delta^1H = -0.92$  (i. TMS), Ausb. 55 g (43%) 2.



<sup>7)</sup> Dieses Auftauen muß sorgfältig und langsam erfolgen, um die stark exotherme Reaktion zu kontrollieren (eventuell nochmals kühlen). Dieser Schritt beeinflußt entscheidend die Ausbeute von 3.