

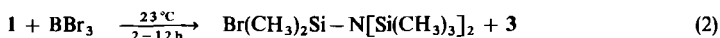
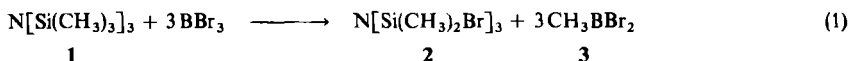
Eine einfache Methode zur Darstellung von Methylbordibromid

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 CH_3BX_2 und zur Einführung der Methylbor-Gruppe in Ringsysteme eignet sich das reaktionsfreudige, bei 60°C siedende Dibrommethylboran, CH_3BBr_2 . Es ist über die leicht kontrollierbare Reaktion zwischen BBr_3 und $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ ¹⁾, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ²⁾ oder $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ³⁾ zugänglich, jedoch führt die Umsetzung weiter zu $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ ^{2,4)} und ist somit nicht spezifisch. Im Tris(trimethylsilyl)amin (**1**) fanden wir ein Reagens, das BBr_3 ausschließlich zu CH_3BBr_2 (**3**) gemäß Gleichung (1) methyliert.



Die Methylierungswirkung von **1** beobachteten erstmals *Haubold* und *Kraatz*⁵⁾ 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°C und 20°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 ≈ 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 NaNH_2 . **2** kann als multifunktionelle Verbindung für weitere Synthesen dienen. Mit 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 N_2 gefüllten Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter teigt man 69,9 g $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (**1**)⁶⁾ (0,30 mol) mit 7 ml CH_2Cl_2 an. Unter Außenkühlung mit Eiswasser tropft man langsam

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

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

³⁾ U. S. Borax & Chemical Co. (Erf. G. W. Willcockson), US-Pat. 3083228 (26. März 1963) [C. A. **59**, 8788 (1963)].

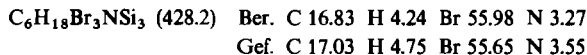
⁴⁾ P. I. Paetzold und H. J. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 197 (1971).

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

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

(≈ 75 min) 223 g BBr_3 (0.89 mol), das auf $0^\circ C$ gekühlt ist, zu. Danach entfernt man das Kühlbad ⁷⁾, 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 ≈ 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. ²⁾ 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.



⁷⁾ 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.