

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

119. JAHRGANG · HEFT 1 SEITE 1–386

Dieses Heft wurde am 10. Januar 1986 ausgegeben.



Umsetzungen von Metall- und Metalloidverbindungen mit  
mehrfunktionellen Molekülen, XL<sup>1)</sup>

## Synthese von *N,N',N''*-Trialkoxy- und *N,N',N''*- Tris(amino)borazinen

*Anton Meller\** und *Michael Armbrecht*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 25. April 1985

*N,N',N''*-Trimethoxyborazine ( $-BX-NOMe-$ )<sub>3</sub> (1: X = Cl, 2: X = OMe) werden aus MeON(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub>BX erhalten. Mit NaOCMe<sub>3</sub> bzw. LiCMe<sub>3</sub> gibt 1 die Derivate 3 (X = OCMe<sub>3</sub>) bzw. 4 (X = CMe<sub>3</sub>). PhBCl<sub>2</sub> reagiert hingegen mit MeON(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu 5, einem Derivat des 1,2,4,3,5-Oxadiazadiborolans. 2 Äquiv. Me<sub>2</sub>BBr geben Me<sub>2</sub>BON(SiMe<sub>3</sub>)BMe<sub>2</sub> (6). Das *N,N',N''*-Tris(amino)borazin ( $-BOMe-NNMe_2-$ )<sub>3</sub> (13) wird aus Me<sub>2</sub>NN-(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Cl<sub>2</sub>BOMe erhalten. 2 und 13 neigen stark zur Kondensation. Die Verbindungen werden spektroskopisch (MS, NMR: <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si) und, soweit die Stabilität ausreicht, analytisch charakterisiert.

Reactions of Metal and Metalloid Compounds with Polyfunctional Molecules, XL<sup>1)</sup>

### Synthesis of *N,N',N''*-Trialkoxy- and *N,N',N''*-Tris(amino)borazines

*N,N',N''*-Trimethoxyborazines ( $-BX-NOMe-$ )<sub>3</sub> (1: X = Cl, 2: X = OMe) are obtained from MeON(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub>BX. With NaOCMe<sub>3</sub> or LiCMe<sub>3</sub> 1 gives the derivatives 3 (X = OCMe<sub>3</sub>) and 4 (X = CMe<sub>3</sub>), respectively. Reaction of PhBCl<sub>2</sub> with MeON(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> leads to the 1,2,4,3,5-oxadiazadiborolane derivative 5. With 2 equivalents of Me<sub>2</sub>BBr Me<sub>2</sub>BON(SiMe<sub>3</sub>)BMe<sub>2</sub> (6) is obtained. The *N,N',N''*-tris(amino)borazine ( $-BOMe-NNMe_2-$ )<sub>3</sub> (13) is made from Me<sub>2</sub>NN(SnMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub>BOMe. 2 and 13 readily give condensed products.

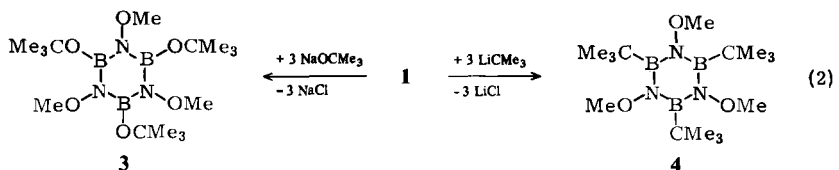
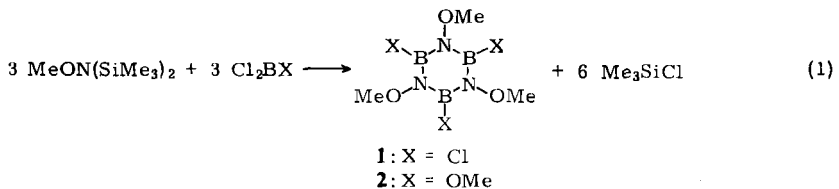
Chem. Ber. 119, 1–8 (1986)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1986  
0009–2940/86/0101–0001 \$ 02.50/0

The substances are characterized by spectroscopic methods (MS, NMR:  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) and if their stability permits by elemental analyses.

Während *B*-Oxy- und *B*-Aminoborazine meist durch Umsetzung der entsprechenden *B*-Chlorborazine mit Alkoholen oder Alkoholaten bzw. Aminen oder deren Lithiumsalzen hergestellt werden<sup>2)</sup>, sind solche Reaktionen mit *N*-Chlorborazinen nicht erfolgreich. So bilden sich aus Alkoholen und Hexachlorborazin neben den Borsäureestern Alkylhypochlorite<sup>3)</sup>. Versuche, 2,4,6-Trichlor-1,3,5-trihydroxyborazin unter HCl-Abspaltung aus Hydroxylammoniumchlorid und Trichlorboran zu erhalten, endeten ebenso unter explosiver Zersetzung<sup>4)</sup> wie die Hochvakuumdestillation des Umsetzungsproduktes von *O*-Methylhydroxylamin mit Diboran<sup>5)</sup>, die 1,3,5-Trimethoxyborazin ergeben sollte. Offenbar kommt es zur explosiven Zersetzung in der letzten Phase der Synthese, d.h. beim Übergang der Hexahydroborazinderivate (mit tetrakoordiniertem Bor) in die Borazine (mit dreibindigem Bor), wenn die Ausbildung der thermodynamisch sehr stabilen B—O-Bindung sowohl thermodynamisch (durch schwache Bindungen der Boratome mit ihren exocyclischen Bindungspartnern) als auch kinetisch (durch geringe sterische Blockierung) besonders günstig ist. Versuche, ausgehend von unsymmetrischem Dimethylhydrazin und Trichlorboran oder Diboran entsprechende 1,3,5-Tris(dimethylamino)borazin-Derivate herzustellen, führen zu Polykondensaten<sup>6)</sup>. Während *N*-Aminoborazine bisher gänzlich unbekannt sind, wurde als einziges bisher bekanntes *N*-Oxyborazin 2,4,6-Trifluor-1,3,5-trimethoxyborazin von Gayoso und Gayoso<sup>7)</sup> durch Umsetzung von *O*-Methyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamin mit Trifluorboran dargestellt. Zweifellos handelt es sich, bedingt durch die sehr starken B—F-Bindungen, bei (—BF—NOMe—)<sub>3</sub> um ein optimal stabilisiertes *N*-Oxyborazin. Andererseits sind die B—F-Bindungen für weitere Umsetzungen wenig geeignet und andere *N*-Oxyborazine aus 2,4,6-Trifluor-1,3,5-trimethoxyborazin auch nicht erhalten worden.

Es ist daher von Interesse, weitere *N*-Oxyborazinderivate herzustellen, um einmal diese Verbindungsklasse sowohl durch physikalische Methoden als auch durch chemische Umsetzungen besser charakterisieren zu können.

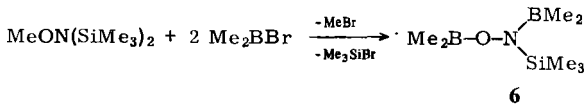
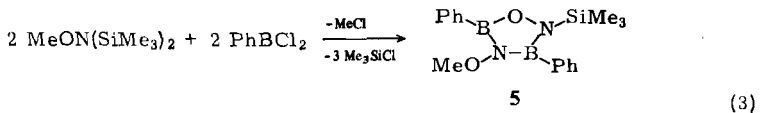


Durch Umsetzung von *O*-Methyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamin mit Trichlorboran bzw. Dichlormethoxyboran wurde 2,4,6-Trichlor-1,3,5-trimethoxyborazin (1) bzw. Hexamethoxyborazin (2) erhalten (Gl. (1)).

Während 1 unerwartet stabil ist, konnte 2 infolge seiner hohen Kondensations-tendenz (Bildung von Dimethylether) wohl spektroskopisch voll charakterisiert, aber nicht analysenrein erhalten werden. 1 läßt sich mit Natrium-*tert*-butylat bzw. mit *tert*-Butyllithium zu 2,4,6-Tri-*tert*-butoxy-1,3,5-trimethoxyborazin (3) bzw. 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-trimethoxyborazin (4) umsetzen (Gl. (2)).

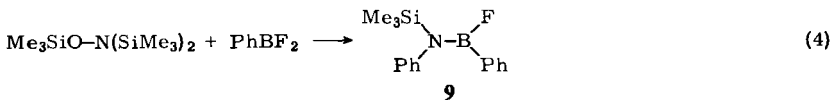
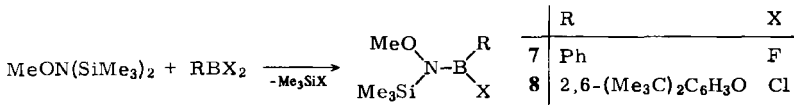
Bemerkenswerterweise wird dabei die N–O-Bindung von den starken Basen in siedendem Hexan nicht angegriffen.

Umsetzungen von *O*-Methyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamin mit Dichlorphenylboran, Difluorphenylboran, Dichlor(2,6-di-*tert*-butylphenoxy)boran sowie mit Bromdimethylboran (2:1) führten nicht zu Borazinen. Mit Dichlorphenylboran wird dabei neben Chlortrimethylsilan auch Chlormethan abgespalten (Etherspaltung) und durch Cyclokondensation 4-Methoxy-3,5-diphenyl-2-(trimethylsilyl)-1,2,4,3,5-oxadiazadiborolan (5), ein bisher unbekanntes Ringsystem, gebildet (Gl. (3)).



Mit 2 Äquivalenten Bromdimethylboran wird ebenfalls die Methyl-Sauerstoffbindung gespalten, und man erhält *N,O*-Bis(dimethylboryl)-*N*-(trimethylsilyl)hydroxylamin (6).

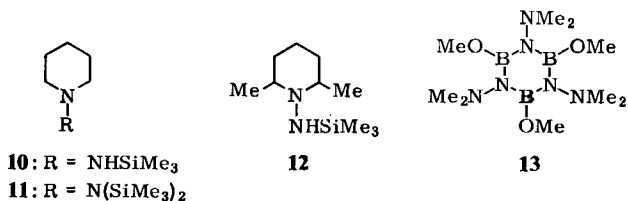
Die Reaktionen mit Difluorphenylboran bzw. Dichlor(2,6-di-*tert*-butylphenoxy)boran führen zu den Boranderivaten 7 bzw. 8.



Setzt man Tris(trimethylsilyl)hydroxylamin mit  $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{BBr}$  oder  $\text{MeBBR}_2$  um, so erhält man Polykondensate. Mit  $\text{MeOBCl}_2$  entsteht ein Produkt, das sich beim Versuch der Sublimation im Hochvakuum unter Verpuffung zersetzt,

und mit  $\text{PhBF}_2$  wird neben anderen Zersetzungsprodukten Fluorphenyl[phenyl-(trimethylsilyl)amino]boran (**9**) gebildet (Gl. (4)).

Versuche, *N*-Aminoborazine ausgehend von 1-[(Trimethylsilyl)amino]piperidin (**10**), 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]piperidin (**11**) oder 2,6-Dimethyl-1-[(trimethylsilyl)amino]piperidin (**12**) und  $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$  bzw.  $\text{MeOBCl}_2$  herzustellen, führten ebenso zu Polykondensaten wie entsprechende Umsetzungen mit mono- bzw. disilyliertem 1,1-Dimethylhydrazin.



Bei der Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylstannyl)hydrazin mit Dichlormethoxyboran konnte jedoch 1,3,5-Tris(dimethylamino)-2,4,6-trimethoxyborazin (**13**) aus der polykondensierten Hauptmenge des Reaktionsprodukts durch Molekularsublimation abgetrennt und spektroskopisch (NMR:  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ; MS) charakterisiert werden. Durch die unter den Sublimationsbedingungen erfolgte teilweise Kondensation ist **13** jedoch nicht analysenrein.

## Spektren

Sowohl in den  $^1\text{H}$ - wie  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren liegen die Werte der chemischen Verschiebungen im Erwartungsbereich<sup>9</sup>. Die Einführung des Methoxy- bzw. Dimethylaminorestes an den Ringstickstoffen des Borazinringes führt zu keinen signifikanten Änderungen von  $\delta^{11}\text{B}$  im Vergleich zu an den Boratomen entsprechend substituierten *N*-Methylborazinen. In **5** führen die  $\text{CB}(\text{O})\text{N}$ - und die  $\text{CBN}_2$ -Gruppierungen nur zu einem etwas verbreiterten Signal für die beiden Boratome. Hingegen erscheinen in **6** zwei um etwa 7 ppm getrennte Signale. Auch die Lage des  $^{14}\text{N}$ -Signals in **1** ist gegenüber jenem in 2,4,6-Trichlor-1,3,5-trimethylborazin<sup>9</sup> kaum geändert. In den Massenspektren entsprechen die Peakgruppen der Molekül-Ionen den berechneten Isotopenmustern. Die FI-Spektren aller Verbindungen zeigen den jeweiligen Molekülpeak als Basis des Spektrums, wobei eventuelle Fragmente in der relativen Intensität deutlich unter 10% bleiben.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

C,H,Cl,N-Bestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen; B-Bestimmungen: Analytisches Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen. — NMR-Spektren in Dichlormethan; Standardsubstanzen TMS intern,  $\text{F}_3\text{B}\cdot\text{OEt}_2$  und  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  extern ( $\delta^{14}\text{N}$  umgerechnet auf  $\text{NaNO}_3$ , gesätt. in  $\text{H}_2\text{O}$  extern);  $^1\text{H}$ : Bruker 60 E;  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ : Bruker WP 80 SY;  $^{14}\text{N}$ : Bruker AM 250. — Massenspektren EI (70 eV) und FI: Varian-MAT-CH 5-Spektrometer.

Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturangaben bereitet:  $\text{CH}_3\text{OBCl}_2$ <sup>10</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-BCl}_2$ <sup>11,12</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ <sup>12</sup>,  $\text{CH}_3\text{BBR}_2$ <sup>13</sup>,  $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ <sup>11</sup>,  $\text{CH}_3\text{ON}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ <sup>14</sup>,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiON}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ <sup>15</sup>,  $(\text{CH}_3)_2\text{NN}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ <sup>16</sup>.

Alle Reaktionen wurden unter  $\text{N}_2$  und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Analytische und NMR-Daten siehe Tab. 1, 2).

Tab. 1. Siede- und Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Sdp. (°C)/Pa (a) Subl.- Temp. bei 1 Pa	Schmp. (°C)	Ausb. g (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		(Element)	
					C	H		
1	70 (a)	106–110	7.8 (84)	$\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_3\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3$ (273.0)	Ber. Gef.	15.39 (N) 15.07	38.96 (Cl) 38.12	
2	80 (a)	Zers.	1.0 (25)	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_6$ (260.7)				
3	130/1	30–33	0.6 (56)	$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_6$ (386.9)	Ber. Gef.	46.57 48.43	9.29 9.38	
4	80 (a)	105	1.3 (70)	$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_3$ (338.9)	Ber. Gef.	53.16 53.63	10.71 10.57	9.6 (B) 10.3
5	134/10	48–50	9.4 (69)	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}$ (324.1)	Ber. Gef.	59.30 59.34	6.84 6.78	6.7 (B) 6.6
6	68/500		7.6 (55)	$\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_3\text{NOSi}$ (185.0)	Ber. Gef.	45.56 45.36	11.44 11.78	
7	75/100		11 (50)	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BFNOSi}$ (225.2)	Ber. Gef.	53.35 53.09	7.61 7.62	
8	95–100/1		27.5 (84)	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BClNO}_2\text{Si}$ (369.8)	Ber. Gef.	58.46 58.63	8.99 8.92	2.9 (B) 2.9
9	95/100	68	2.6 (14)	$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BFNSi}$ (271.2)	Ber. Gef.	66.43 66.88	7.06 7.16	
10	55/130		72 (83)	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Si}$ (172.3)	Ber. Gef.	55.75 55.75	11.70 11.47	
11	42./1		62 (62)	$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Si}_2$ (244.5)	Ber. Gef.	54.03 54.17	11.54 11.24	
12	78–81/1300		152 (76)	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}$ (200.4)	Ber. Gef.	59.93 60.15	12.07 11.94	
13	130 (a)	Zers.	1 (10)	$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{B}_3\text{N}_6\text{O}_3$ (300.6)				

2,4,6-Trichlor-1,3,5-trimethoxyborazin (1), Hexamethoxyborazin (2) und 1,3,5-Tris(dimethylamino)-2,4,6-trimethoxyborazin (13); Eingesetzt wurden  $\text{MeON}(\text{SiMe}_3)_2$ : für 1 19.1 g (0.10 mol); für 2 9.0 g (0.047 mol).  $\text{Me}_2\text{NN}(\text{SnMe}_3)_2$ : für 13 38.4 g (0.10 mol);  $\text{BCl}_3$  für 1 12.9 g (0.11 mol).  $\text{MeOBCl}_2$ : für 2 5.32 g (0.047 mol); für 13 11.3 g (0.10 mol). Zu der gerührten Lösung des Hydroxylaminderivates bzw. Hydrazinderivats in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird das Chlorboranderivat bei  $-78^\circ\text{C}$  kondensiert bzw. in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung zugetropft. Nach 48 h wird die Kühlung entfernt und noch 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann werden  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  im Ölpumpenvak. abgezogen und die Rohprodukte durch Molekularsublimation gereinigt. Die Sublimat sind farblose Feststoffe, die bei 2 und 13 bereits polykondensierte Anteile enthalten.

Tab. 2. NMR-Daten ( $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) und massenspektrometrische Daten (Molekülpeak  $m/z$  (relat. Intensität) und [Basispeak] im EI bei 70 eV) der dargestellten Verbindungen

	$\delta^1\text{H}$	NMR $\delta^{11}\text{B}$ $\delta$ (Kern)		$\delta^{13}\text{C}$	MS (EI)
1	$\text{OCH}_3$ 3.85 (s)	31.7	$-276$ ( $^{14}\text{N}$ )		273 (60) [102]
2	$\text{NOCH}_3$ 3.63 (s) [3H]	24.4			261 (55) [98]
	$\text{BOCH}_3$ 4.00 (s) [3H]				
3	$\text{CCH}_3$ 1.43 (s) [27H]	25.0			387 (15) [57]
	$\text{OCH}_3$ 3.58 (s) [9H]				
4	$\text{CCH}_3$ 1.19 (s) [27H]	38.9		22.9 BC 30.38 $\text{CCH}_3$ 68.31 $\text{OCH}_3$	339 (10) [57]
	$\text{OCH}_3$ 3.57 (s) [9H]				
5	$\text{SiCH}_3$ 0.18 (s) [9H]	32.2	11.7 ( $^{29}\text{Si}$ )	$-0.37$ $\text{SiCH}_3$ 65.7 $\text{OCH}_3$ 127.9–134.3 $\text{C}_6\text{H}_5$	324 (67) [89]
	$\text{OCH}_3$ 3.42 (s) [3H]				
	$\text{C}_6\text{H}_5$ 7.21–8.14 (m) [10H]				
6	$\text{SiCH}_3$ 0.23 (s) [9H]	47.9	11.3 ( $^{29}\text{Si}$ )		185 (1) [73]
	$\text{BCH}_3$ 0.39 (br) [12H]	54.5			
7	$\text{SiCH}_3$ 0.32 (d) [9H]	32.4	45.4 ( $^{19}\text{F}$ )		225 (80) [153]
	$\text{OCH}_3$ 3.53 (s) [3H]				
	$\text{C}_6\text{H}_5$ 7.34–8.18 (m) [5H] $^5J_{\text{HF}} = 1.5$ Hz				
8	$\text{SiCH}_3$ 0.33 (s) [9H]	27.9	13.9 ( $^{29}\text{Si}$ )	0.43 $\text{SiCH}_3$ 31.98 $\text{CCH}_3$ 35.66 $\text{CCH}_3$ 65.19 $\text{OCH}_3$ 123.39–152.56 $\text{C}_6\text{H}_5$	369 (25) [250]
	$\text{CCH}_3$ 1.42 (s) [18H]				
	$\text{OCH}_3$ 3.82 (s) [3H]				
	$\text{C}_6\text{H}_5$ 6.87–7.42 (m) [3H]				
9	$\text{SiCH}_3$ 0.17 (d) [9H]	30.0			271 (75) [93]
	$\text{C}_6\text{H}_5$ 6.55–7.62 (br) [10H] $^5J_{\text{HF}} = 1.7$ Hz				
10	$\text{SiCH}_3$ 0.04 (s) [9H]				172 (30) [73]
	$[\text{CH}_2]_3$ 1.29–1.8 (br) [6H]				
	$\text{NCH}_2$ 2.27–2.63 (br) [4H]				
	$\text{NH}$ 3.21 (br) [1H]				
11	$\text{SiCH}_3$ 0.13 (s) [18H]				244 (100)
	$[\text{CH}_2]_3$ 1.22–1.76 (br) [6H]				
	$\text{NCH}_2$ 2.75–3.0 (br) [4H]				
12	$\text{SiCH}_3$ 0.04 (s) [9H]				200 (100) (F1)
	$\text{CCH}_3$ 1.9 (d) [6H]				
	$\text{CH}, \text{CH}_2, \text{NH}$ 1.23–2.16 (br) [9H] $^3J_{\text{HH}} = 6.25$ Hz				
13	$\text{NCH}_3$ 2.59 (s) [6H]	26.1			300 (60) [241]
	$\text{OCH}_3$ 3.86 (s) [3H]				

2,4,6-Tri-tert-butoxy-1,3,5-trimethoxyborazin (3): Zu einer Suspension von 0.75 g (2.75 mmol) 1 in 80 ml Hexan wird eine Suspension von 0.87 g (9.1 mmol)  $\text{NaOCMe}_3$  in 60 ml Hexan bei Raumtemp. getropft, 2 d unter Rückfluß erhitzt und Hexan im Ölpumpenvak. abgezogen. Die Molekulardestillation ergibt ein farbloses Öl, das nach 2 d bei Raumtemp. erstarrt.

*2,4,6-Tri-tert-butyl-1,3,5-trimethoxyborazin* (**4**): Zu 1.5 g (5.5 mmol) **1** in 30 ml Hexan tropft man bei 0°C 18.1 mmol *tert*-Butyllithium in 50 ml Pentan/Hexan, kocht 2 d unter Rückfluß und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Das Rohprodukt wird zweimal einer Molekularsublimation unterworfen und ergibt farbloses **4**.

*4-Methoxy-3,5-diphenyl-2-(trimethylsilyl)-1,2,4,3,5-oxadiazaborolan* (**5**): Zur Lösung von 15.95 g (83.5 mmol) MeON(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden bei -70°C unter Rühren 13.26 g (83.5 mmol) PhBCl<sub>2</sub> in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Nach 24 h wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und dann noch 48 h gerührt. Nach Abziehen von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i. Vak. wird über eine Minidestillationsapparatur im Ölpumpenvak. destilliert. Das farblos übergehende Öl kristallisiert im Kühlschrank.

*N,O-Bis(dimethylboryl)-N-(trimethylsilyl)hydroxylamin* (**6**): Zur Lösung von 14.33 g (75 mmol) MeON(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden unter Rühren bei -70°C 18.11 g (150 mmol) Me<sub>2</sub>BBr in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Dann wird 12 h unter Kühlung weitergerührt. Während 48 h läßt man allmählich auf Raumtemp. kommen, sammelt Vorlauf bis 120°C Badtemp. und destilliert dann über eine Mikrorehbandkolonne.

*N-(Fluorphenylboryl)-O-methyl-N-(trimethylsilyl)hydroxylamin* (**7**): Unter Rühren tropft man bei -45°C zur Lösung von 18 g (94 mmol) MeON(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 15.9 g (0.1 mol) PhBCl<sub>2</sub> in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach 4 h wird die Kühlung entfernt und nach 12 h bei Raumtemp. noch 8 h unter Rückfluß erhitzt. Me<sub>3</sub>SiF wird in einer Kühlfalle gesammelt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird unter vermindertem Druck destilliert. **7** ist bis 150°C stabil, darüber zersetzt es sich zu einer dunklen, teerartigen Masse.

*N-[Chlor(2,6-di-tert-butylphenoxy)boryl]-O-methyl-N-(trimethylsilyl)hydroxylamin* (**8**): Bei 0°C werden 25.16 g (88.3 mmol) Dichlor(2,6-di-tert-butylphenoxy)boran in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Rühren zu 16.86 g (88.3 mmol) MeON(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft. Dann wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>SiCl erhält man durch Destillation im Hochvak. ein farbloses Öl, das im Kühlschrank kristallisiert. Bei 200°C kann keine weitere Abspaltung von Me<sub>3</sub>SiCl beobachtet werden.

*Fluorphenyl[phenyl(trimethylsilyl)amino]boran* (**9**): Bei Raumtemp. vereinigt man unter Rühren die Lösungen von 16.6 g (66.7 mmol) Me<sub>3</sub>SiON(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 8.4 g (66.7 mmol) PhBF<sub>2</sub>, jeweils in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach 2 d Rückflußkochen werden nach Entfernen des CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> die flüchtigen Produkte im Ölpumpenvak. destilliert und in einer Minidestillationsapparatur fraktioniert. Neben reinem **9** erhält man als Nachlauf bei 100°C/100 Pa ein Gemisch von **9** mit borylierten und silylierten Hydroxylaminderivaten.

*1-[(Trimethylsilyl)amino]piperidin* (**10**): Unter Rühren tropft man zur Lösung von 50 g (0.50 mol) 1-Aminopiperidin und 50.5 g (0.50 mol) Triethylamin in 200 ml Ether 54.3 g (0.50 mol) Me<sub>3</sub>SiCl. Man erhitzt 4 h unter Rückfluß, filtriert an der Drucknutsche das Et<sub>3</sub>NHCl ab und wäscht mit 100 ml Ether. Nach Abdestillieren des Ethers fraktioniert man über eine 20-cm-Vigreuxkolonne.

*1-[Bis(trimethylsilyl)amino]piperidin* (**11**) und *2,6-Dimethyl-1-[(trimethylsilyl)amino]piperidin* (**12**): Zu einer siedenden Lösung von 70 g (0.41 mol) **10** bzw. 51 g (0.41 mol) 1-Amino-2,6-dimethylpiperidin in 300 ml Petrolether werden 0.41 mol *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Nach 6 h Rückflußkochen tropft man 44 g (0.40 mol) Me<sub>3</sub>SiCl zu und kocht noch 5 h. Auf der Drucknutsche wird LiCl entfernt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine 20-cm-Vigreuxkolonne destilliert. **11** und **12** sind farblose Flüssigkeiten.

- <sup>1)</sup> XXXIX. Mitteil.: *W. Maringgele*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **40**, 277 (1984).
- <sup>2)</sup> *Gmelin*, Handbuch der Anorg. Chemie, Erg.-Werk zur 8. Aufl., Bd. 51, Borverbindungen Tl. 17, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- <sup>3)</sup> *J. G. Haasnoot* und *W. L. Groeneveld*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **3**, 597 (1967).
- <sup>4)</sup> *K. Niedenzu*, *D. H. Harrelson* und *J. W. Dawson*, *Chem. Ber.* **94**, 671 (1961).
- <sup>5)</sup> *A. Meller* und *H. Batka* (1967), unveröffentlicht.
- <sup>6)</sup> *A. Meller* (1966), unveröffentlicht.
- <sup>7)</sup> *E. Gayoso* und *M. Gayoso*, *An. Quim. (Madrid)* **73**, 1112 (1977).
- <sup>8)</sup> *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- <sup>9)</sup> *B. Wrackmeyer* und *H. Nöth*, *Chem. Ber.* **109**, 3480 (1976).
- <sup>10)</sup> *W. Gerrard*, *E. F. Mooney* und *W. G. Peterson*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 943 (1967).
- <sup>11)</sup> *H. Nöth* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **11**, 399 (1968).
- <sup>12)</sup> *D. Christen*, *D. G. Lister* und *J. Sheridan*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **70**, 1953 (1974).
- <sup>13)</sup> *H. Nöth* und *P. Fritz*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **322**, 297 (1963).
- <sup>14)</sup> *R. West* und *P. Boudjouk*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3987 (1973).
- <sup>15)</sup> *U. Wannagat* und *O. Smrekar*, *Monatsh. Chem.* **100**, 750 (1969).
- <sup>16)</sup> *N. Wiberg* und *M. Veith*, *Chem. Ber.* **104**, 3191 (1971).

[87/85]