

GEZIELTE SYNTHESEN FÜR BOROXAZINE

RAINER OESTERLE, WALTER MARINGGELE und ANTON MELLER*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 2. Oktober 1984)

Summary

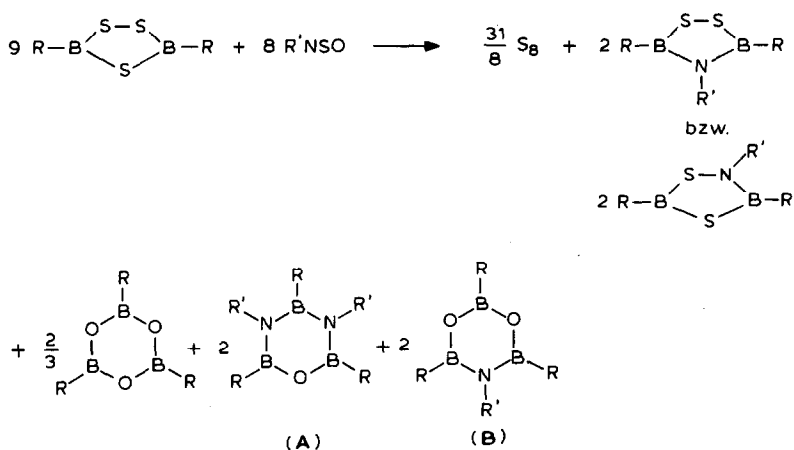
Cyclo-1-oxa-3,5-diaza-2,4,6-triboranes (**A**) and cyclo-1,3-dioxa-5-aza-2,4,6-triboranes (**B**) have been prepared by four different methods: (1) from mixtures of hexamethyldisilazanes and hexamethyldisiloxane with CH_3BBr_2 (**A** and **B**); (2) from $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}[\text{B}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ and CH_3BBr_2 (**B**); (3) from cyclo-1-oxa-3,5-diaza-2,4,6-trisilanes and CH_3BBr_2 (**A**); and (4) from $\text{CH}_3\text{B}[\text{NRB}(\text{CH}_3)\text{Br}]_2$ and hexamethyldisiloxane (**A**). The products and some by-products were characterized by mass and NMR (^1H , ^{11}B , ^{29}Si) spectra. Substances which were separated from the by-products were also analysed.

Zusammenfassung

Cyclo-1-oxa-3,5-diaza-2,4,6-triborane (**A**) und cyclo-1,3-Dioxa-5-aza-2,4,6-triborane (**B**) werden auf vier verschiedene Methoden hergestellt: (1) aus Gemischen von Hexamethyldisilazanen und Hexamethyldisiloxan mit CH_3BBr_2 (**A** und **B**); (2) aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}[\text{B}(\text{CH}_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ und CH_3BBr_2 (**B**); (3) aus cyclo-1-Oxa-3,5-diaza-2,4,6-trisilanen und CH_3BBr_2 (**A**); (4) aus $\text{CH}_3\text{B}[\text{NRB}(\text{CH}_3)\text{Br}]_2$ und Hexamethyldisiloxan (**A**). Die Produkte und einige Nebenprodukte wurden durch Massen- und NMR- (^1H , ^{11}B , ^{29}Si) Spektren charakterisiert. Substanzen, die von Nebenprodukten abgetrennt werden konnten – auch durch Analysen.

Einleitung

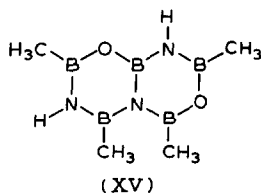
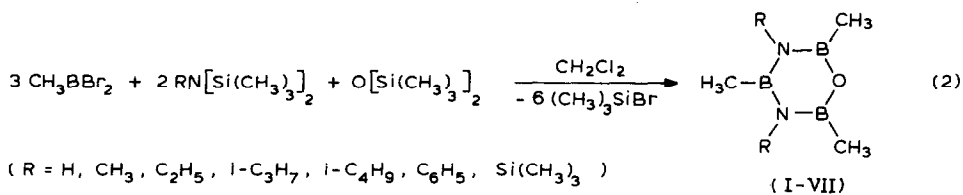
Im Gegensatz zu den seit langem bekannten Ringsystemen der Borazine und Boroxine sind analoge Systeme, die sowohl Stickstoff- als auch Sauerstoffatome im gleichen Ring enthalten – Boroxazine –, erst seit kurzem bekannt [1,2]. Sie entstehen als Nebenprodukte von Umsetzungen von 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolanen mit *N*-Organylsulfinylaminen, welche in Abhängigkeit vom *N*-Sulfinylamin und den Substituenten am Bor zu 1,2-Dithia-4-aza-diborolidinen bzw. 1,4-Dithia-2-aza-3,5-diborolidinen führen, neben elementarem Schwefel und Trimethylboroxin.



Es war nun von Interesse Synthesewege zu untersuchen, die gezielt zu den Boroxazinringssystemen A und B führen.

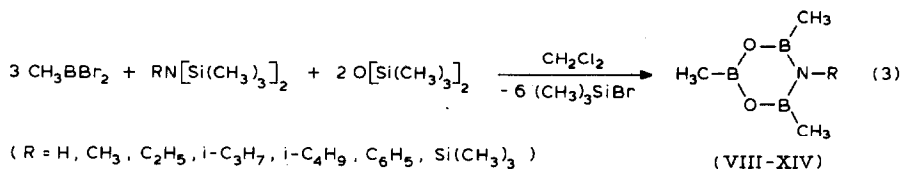
Ergebnisse und Diskussionen

Die Reaktion von Dibrommethylboran mit einem Gemisch von *N*-substituierten Hexamethyldisilazanen und Hexamethyldisiloxan (2/1) nach Gleichung 2 ergab für die cyclo-1-Oxa-3,5-diaza-2,4,6-triborane II–VII Ausbeuten zwischen 11 bis 67%. Lediglich das NH-Derivat I konnte nur in geringen Mengen nachgewiesen werden. Es neigt offenbar noch mehr als NH-Borazine zu Kondensationsreaktionen. Von den gebildeten Kondensationsprodukten wurde das Bicyclo[4.4.0]dioxo-triaza-penta-boran(XV) offenbar als Gemisch der vier möglichen Isomeren isoliert.

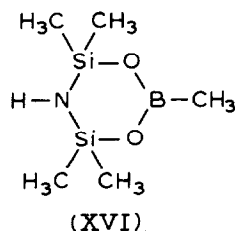


Führt man die vorbeschriebene Umsetzung mit einem Gemisch von einem Äquivalent *N*-substituiertem Hexamethyldisilazan und zwei Äquivalenten Hexamethyldisiloxan aus, bilden sich Derivate des cyclo-1,3-Dioxa-5-aza-2,4,6-triborans (VIII–XIV), siehe Gl. 3.

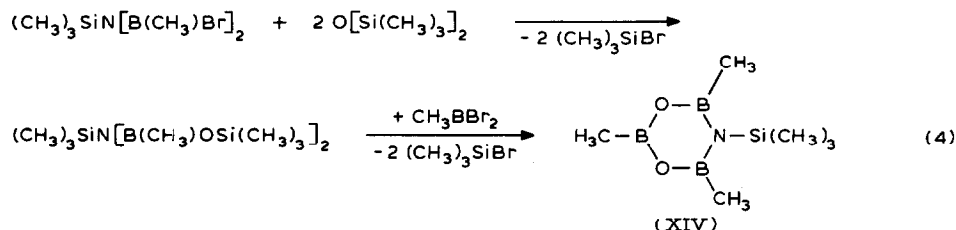
Eine saubere Abtrennung der cyclo-1,3-Dioxa-5-aza-2,4,6-triborane aus dem Reaktionsgemisch erwies sich allerdings als schwierig, so dass die spektroskopische Charakterisierung zwar eindeutig ist, die analytischen Ergebnisse aber überwiegend



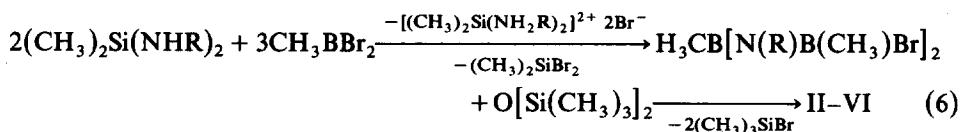
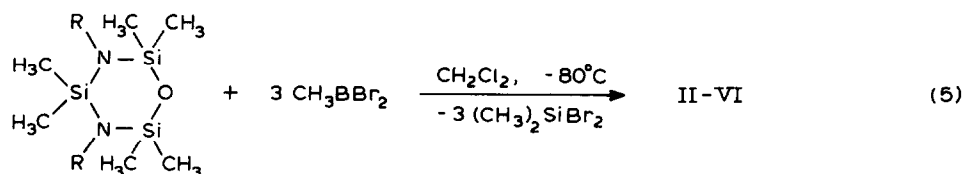
mangelhaft sind. Zum Teil liegt dies an geringen Differenzen der Flüchtigkeit, andererseits an der geringeren kinetischen Stabilität der cyclo-Dioxa-azatriborane im Vergleich zu den cyclo-Oxa-diazatriboranen, so dass gaschromatographische Trennmethoden nicht eingesetzt werden konnten. Bei der Synthese der NH-Verbindung VIII, die nur spektroskopisch nachgewiesen wurde, entsteht auch das cyclo-1,3-Dioxa-5-aza-4,6-disila-2-boranderivat XVI:



Die Synthese von XIV in einer Zweistufenreaktion (Gl. 4) liefert die Verbindung in 55% Ausbeute, aber ebenfalls nicht ganz rein.

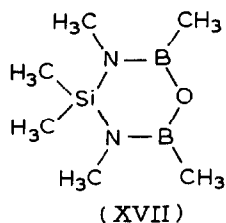


Hingegen sind die cyclo-Oxa-diaza-triborane II–VI noch auf weiteren Wegen zugänglich, nämlich durch Ersatz der Dimethylsilylgruppen in cyclo-1-Oxa-3,5-diaza-2,4,6-trisilanderivaten (Gl. 5) und durch eine Ringsynthese, welche intermediär über das Bis(brommethylboryl-organylamino)methylboran führt (Gl. 6).



Bei der Darstellung von II gemäss Gl. 6 konnte als Nebenprodukt das 2,3,4,4,5,6-

Hexamethyl-cyclo-1-oxa-3,5-diaza-4-sila-2,6-diboran (XVII) nachgewiesen werden.



Da entsprechende Borazine und Boroxine kinetisch stabiler sind als die Boroxazine, können letztere nicht durch Äquilibration der symmetrischen Ringe erhalten werden. Auch eine partielle Hydrolyse von Borazinderivaten in Analogie zur Darstellung von cyclo-1,3-Dioxa-5-aza-2,4,6-trisilanen [3] gelingt nicht. Die vorerwähnten cyclo-Dioxa-azatrisilane geben übrigens mit Dibrommethylboran selbst bei -80°C neben Dibromdimethylsilan nur polykondensierte Produkte. Auch dies deutet auf die grössere Beständigkeit der cyclo-Oxa-diazatriborane (die nach Gl. 5 erhalten werden) gegenüber den cyclo-Dioxa-azatriboranen. Bemerkenswert ist, dass bei der Darstellung von XIV nach Gl. 4 die sterisch gut abgeschirmte exocyclische Si-N-Bindung durch Dibrommethylboran nicht angegriffen wird. Die Si-N-Spaltung, die wir in allen Fällen zur Synthese der Boroxazine verwendet haben, ist als Methode zur Herstellung von B-N-Bindungen ebenso eingeführt [4] wie die Si-O-Spaltung für jene der B-O-Bindungen [5].

Diskussion der Spektren

In den Feldionisation (FI)-Massenspektren (MS) enthält das Isotopenmuster des Molpeaks in fast allen Verbindungen zugleich die Basisspitze des Spektrums. Ausnahmen sind hier die Verbindungen XIII (M^+ mit 38%, Basis $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) und XIV (M^+ mit 82%, Basis $[M - \text{CH}_3]^+$) sowie die massenspektroskopisch als Nebenprodukte nachgewiesenen Silaboroxazine XVI und XVII. In den Elektronenstossionisationsspektren (EI) sind Fragmente charakteristisch, die sich durch Abspaltung einer CH_3 - oder einer CH_3BO -Gruppe (intramolekulare Stabilisierung des Bruchstückes als Vierring) bilden.

In den ^1H -NMR-Spektren findet man für II–XIV für die BCH_3 -Gruppen jeweils 2 Signale (Intensität 3H/6H). In II–V liegt erwartungsgemäss das Signal der NBCH_3N -Gruppe bei tieferem, jenes der NBCH_3O -Gruppen bei höherem Feld. Nur im *N*-Phenylderivat VI sind zufolge der Nachbargruppeneffekte der aus der Ringebene verdrehten Phenylgruppen die Verhältnisse umgekehrt. Analog findet man in IX–XI und XIV das Signal der NBCH_3O -Gruppen bei tieferem, jenes der OBCH_3O -Gruppe bei höherem Feld. Bei XIII werden diese durch die π -Donoreigenschaften von N und O bedingten Effekte wieder durch den Ringstrom der *N*-Phenylgruppe, bei XIV durch die starke p_π - d_π -Wechselwirkung zwischen N und Si überspielt. Für XV findet man zwischen δ 0.2–0.6 ppm eine Reihe von Signalen für Methylprotonen, die zur Annahme eines Gemisches der vier möglichen Isomeren führen.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum liefert XV erwartungsgemäss zwei Signale (Intensität 1/4), wobei das Hochfeldsignal bei δ 25.3 ppm den nur am N und O gebundenen

Boratomen, das Tieffeldsignal bei 37.7 ppm den BCH_3 -Gruppen entspricht. Bei der natürlichen Breite der ^{11}B -Signale kann zwischen Bor mit Bindungen zu O und (oder) N hier nicht immer unterschieden werden [6], weshalb II–VII, IX und XII jeweils nur ein Signal geben. Die spektroskopischen Daten enthält Tabelle 1.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit unter einer Stickstoffatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen wurden nach folgenden Literaturangaben hergestellt: Dibrommethylboran [7], Hexamethyldisiloxan [8], Hexamethyldisilazan [9], *N*-Organylhexamethylsilazane [10–12], 3,5-Diorganyl-2,2,4,4,5,6-hexamethyl-cyclo-1-oxa-3,5-diaza-2,4,6-trisilane [13], Tris(trimethylsilyl)amin [14], Bis(organylamino)dimethylsilane [15], Bis[brom(methyl)boryl]-*N*-trimethylsilylamin [16].

Die Massenspektren (EI bei 70 eV und FI) wurden auf einem Varian CH-5 Spektrometer registriert. Für die NMR-Messungen wurden Bruker Spektrometer (60 E für ^1H , WP 80 SY für ^{11}B und ^{29}Si) eingesetzt. Chemische Verschiebungen für ^1H und ^{29}Si sind auf internes TMS, für ^{11}B auf externes $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bezogen. Die NMR-Spektren von II, IV, IX, XIII und XIV wurden in $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$, jene von III, V und X in $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, von VI in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, von VII in CH_2Cl_2 , von XI in C_6D_6 und von XII in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CCl}_4$ gemessen.

Die einzelnen Verbindungen:

- I–VII: cyclo-1-Oxa-3,5-diaza-2,4,6-trimethyl-2,4,6-triborane
 II: 3,5-Dimethyl-; III: 3,5-Diethyl-; IV: 3,5-Diisopropyl-; V: 3,5-Diisobutyl-; VI: 3,5-Diphenyl-; VII: 3,5-Bis(trimethylsilyl)-.
- VIII–XIV: cyclo-1,3-Dioxa-5-aza-2,4,6-trimethyl-2,4,6-triborane
 IX: 5-Methyl-; X: 5-Ethyl-; XI: 5-Isopropyl-; XII: 5-Isobutyl-; XIII: 5-Phenyl-; XIV: 5-Trimethylsilyl-.
- XV: 2,4,5,7-Tetramethyl-bicyclo-[4,4,0]-dioxo-triaza-2,4,5,7,9-pentaboran (und Isomere)
- XVI: 2,4,4,6,6-Pentamethyl-cyclo-1,3-dioxa-5-aza-4,6-disila-2-boran
- XVII: 2,3,4,4,5,6-Hexamethyl-cyclo-1,3-dioxa-5-aza-4-sila-2,6-diboran
- wurden nach folgenden Methoden dargestellt:

Allgemeine Arbeitsvorschriften

Methode 1. In einer Rührapparatur mit Rückflusskühler und 2 Tropftrichtern werden zu 250 ml CH_2Cl_2 gleichzeitig 0.1 mol Dibrommethylboran und 0.1 mol eines Gemisches aus 0.033 mol Hexamethyldisiloxan mit 0.066 mol des entsprechenden Hexamethyldisilazanderivates (für Oxa-diazaboroxazine, A) bzw. aus 0.066 mol Hexamethyldisiloxan mit 0.033 mol des Hexamethyldisilazanderivates (für Dioxo-aza-boroxazine, B) bei Raumtemperatur zugetropft. Nach 6 h kochen am Rückfluss werden Dichlormethan und Bromtrimethylsilan abdestilliert und die Reaktionsprodukte durch Destillation oder Sublimation aufgetrennt.

Methode 2. In einer Rührapparatur mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden zu 0.033 mol Bis[brom(methyl)boryl]-*N*-trimethylsilylamin, gelöst in 250 ml CH_2Cl_2 , bei Raumtemperatur 0.066 mol Hexamethyldisiloxan zugetropft. Nach 6 h

(Fortsetzung s. S. 289)

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN (NMR: ^1H , ^{11}B , ^{29}Si ; MS) DER VERBINDUNGEN I–XVII

Verbin- dung	NMR (δ in ppm)		^{11}B	MS m/z /Intensität (%) [Fragment] ⁺	Sonstiges
	^1H (J in Hz)				
I			32.8 $\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ 34.6 \end{array} \right\}$	El: 124/12 [M], 73/100 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] Fl: 124/64 [M]; 152/100 [$(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$] El: 151/100 [$M - \text{H}$] Fl: 152/100 [M]	IR: $\nu(\text{NH})$ 3440 cm^{-1} Gemisch mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ und XVI
II	B-CH ₃ B-CH ₃ N-CH ₃	0.41 (s) [6H] 0.44 (s) [3H] 2.8 (s) [6H]	34.9		
III	B-CH ₃ B-CH ₃ C-CH ₃ N-CH ₃	0.42 (s) [6H] 0.47 (s) [3H] 1.04 (t) [6H] $\left\{ \begin{array}{l} 3J = 7 \\ 3.21 \text{ (q) [4H]} \end{array} \right\}$	34.9	El: 180/6 [M], 164/100 [$M - \text{CH}_4$] Fl: 180/100 [M]	
IV	B-CH ₃ B-CH ₃ C-CH ₃ N-CH	0.46 (s) [6H] 0.55 (s) [3H] 1.25 (d) [12H] $\left\{ \begin{array}{l} 3J = 7 \\ 3.55\text{--}4.09 \text{ (br) [2H]} \end{array} \right\}$	35.5	El: 208/5 [M], 151/100 [$M - \text{C}_2\text{H}_6\text{BO}$] Fl: 208/100 [M]	
V	B-CH ₃ B-CH ₃ C-CH ₃ C-CH	0.42 (s) [6H] 0.49 (s) [3H] 0.82 (d) [12H] $\left\{ \begin{array}{l} 3J = 7 \\ 1.42\text{--}1.65 \text{ (br) [2H]} \end{array} \right\}$	35.1	El: 193/100 [$M - \text{C}_3\text{H}_7$] Fl: 236/100 [M]	
VI	N-CH ₂ B-CH ₃ B-CH ₃ N-C ₆ H ₅	2.98 (d) [4H] –0.18 (s) [3H] 0.2 (s) [6H] 6.93–7.38 (m) [10H]	35.0	El: 276/46 [M], 234/100 [$M - \text{CH}_3\text{BO}$] Fl: 276/100 [M]	
VII	Si-CH ₃ B-CH ₃ B-CH ₃	0.32 (s) [18H] 0.36 (s) [6H] 0.41 (s) [3H]	37.7	El: 253/62 [$M - \text{CH}_3$], 98/100 [BNSi(CH ₃) ₃] Fl: 268/100 [M]	enthält $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ u. eine Verb. $m/z = 333$ $\delta(^{29}\text{Si})$ 6.6
VIII			32.3 $\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ 35.3 \end{array} \right\}$	El: 124/24 [$M - \text{H}$], 109/100 [$M - \text{CH}_4$] Fl: 124/100 [$M - \text{H}$]	enthält XVI und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ IR: $\nu(\text{NH})$ 3460 cm^{-1}

IX	B-CH ₃ B-CH ₃ N-CH ₃ B-CH ₃ B-CH ₃ C-CH ₃ N-CH ₂	0.37 (s) [3H] 0.42 (s) [6H] 2.83 (s) [3H] 0.39 (s) [3H] 0.44 (s) [6H] 1.07 (t) [3H] } ³ J = 7 3.19 (q) [2H] }	35.5	EI: 124/85 [<i>M</i> - CH ₃] FI: 139/100 [<i>M</i>]	enthält II
X	B-CH ₃ B-CH ₃ C-CH ₃ N-CH ₂	0.37 (s) [3H] 0.42 (s) [6H] 2.83 (s) [3H] 0.39 (s) [3H] 0.44 (s) [6H] 1.07 (t) [3H] } ³ J = 7 3.19 (q) [2H] }	35.1 } ¹ / ₂ 36.4 }	EI: 138/100 [<i>M</i> - CH ₃] FI: 153/100 [<i>M</i>]	enthält III
XI	B-CH ₃ B-CH ₃ C-CH ₃ N-CH ₂	0.42 (s) [3H] 0.47 (s) [6H] 1.13 (d) [6H] } ³ J = 7 3.32-4.0 (br) [1H] }	32.2 } ¹ / ₂ 35.9 }	EI: 152/100 [<i>M</i> - CH ₃] FI: 167/100 [<i>M</i>]	enthält XVI
XII	B-CH ₃ B-CH ₃ C-CH ₃ C-CH ₃ N-CH ₂	0.38 (s) [6H] 0.40 (s) [3H] 0.86 (d) [6H] } ³ J = 7 1.29-1.8 (br) [1H] 2.85 (d) [2H]	35.7	EI: 181/4 [<i>M</i>], 138/100 [<i>M</i> - C ₃ H ₇] FI: 181/100 [<i>M</i>]	
XIII	B-CH ₃ B-CH ₃ N-C ₆ H ₅	0.40 (s) [6H] 0.44 (s) [3H] 6.55-7.32 (m) [5H]	32.8 } ² / ₁ 35.5 }	EI: 200/36 [<i>M</i> - H], 117/100 [<i>M</i> - 2CH ₃ BO] FI: 201/38 [<i>M</i>], 93/100 [C ₆ H ₅ NH ₂]	enthält (CH ₃ BO) ₃
XIV	Si-CH ₃ B-CH ₃ B-CH ₃	0.28 (s) [9H] 0.39 (s) [3H] 0.46 (s) [6H]	31.8 } ¹ / ₂ 37.2 }	EI: 182/88 [<i>M</i> - CH ₃], 140/100 [<i>M</i> - C ₂ H ₆ BO] FI: 197/82 [<i>M</i>], 182/100 [<i>M</i> - CH ₃]	δ(²⁹ Si) 6.5
XV	B-CH ₃	0.46 (s) [6H]	25.3 } ¹ / ₄ 37.7 }	EI: 190/14 [<i>M</i>], 175/100 [<i>M</i> - CH ₃] FI: 190/100 [<i>M</i>] FI: 189/47 [<i>M</i>]	IR: ν(NH) 3460 cm ⁻¹ (Im Gemisch mit I und (CH ₃) ₃ SiBr)
XVI			29.1	EI: 184/8 [<i>M</i>], 151/100 [<i>II</i> - H] FI: 184/10 [<i>M</i>], 152/100 [<i>III</i>]	
XVII					

TABELLE 2

PRÄPARATIVE UND ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN II–XV

Verbindung	Sdp. (a) oder Subl.-Pkt. (b) (°C/mbar)	Schmp. (°C) (Farbe)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analytische Daten (gef. (ber.) (%))			Darstellungsmethode/ Ausbeute (%)
				C	H	weitere [Elemente]	
II	35/13 (a)	(farbl.) Fikt.	$C_8H_{12}B_3N_2O$ (151.62)	39.10 (39.60)	9.81 (9.97)	18.47 [N] (18.21)	1/65; 3/43; 4/54
III	70/13 (a)	(farbl.) Fikt.	$C_7H_{19}B_3N_2O$ (179.67)	45.23 (46.79)	10.77 (10.66)	17.45 [B] (18.05)	1/65; 3/42; 4/33
IV	95/13 (a)	(farbl.) Fikt.	$C_9H_{23}B_3N_2O$ (207.73)	51.65 (52.04)	10.82 (11.16)	15.14 [B] (15.61)	1/64; 3/49; 4/32
V	115/13 (a)	(farbl.) Fikt.	$C_{11}H_{27}B_3N_2O$ (235.78)	54.67 (56.04)	11.12 (11.54)		1/56; 3/49; 4/28
VI	80/0.01 (b)	(gelblich) 105	$C_{21}H_{19}B_3N_2O$ (275.76)			11.0 (11.7) [B]	1/60; 3/39; 4/55
VII	95/0.01 (a)	(farbl.) Fikt.	$C_9H_{27}B_3N_2OSi_2$ (267.94)		(enthält noch $(CH_3)_3SiBr$)		1/11
VIII	75–90/1030 (a)	(farbl.) Fikt.	$C_3H_{10}B_3NO_2$ (124.55)		(enthält $(CH_3)_3SiBr$ und XVI)		1/20 (Gemisch)
IX	105/1030 (a)	(farbl.) Fikt.	$C_4H_{12}B_3NO_2$ (138.58)		(Gemisch mit II)		1/37 (Gemisch)
X	35.13 (a)	(farbl.) Fikt.	$C_5H_{14}B_3NO_2$ (152.60)		(Gemisch mit III)		1/35 (Gemisch)
XI	65/13 (a)	(farbl.) Fikt.	$C_6H_{16}B_3NO_2$ (166.63)		(Gemisch mit XVI)		1/45
XII	90/13 (a)	(farbl.) Fikt.	$C_7H_{18}B_3NO_2$ (180.66)	45.37 (46.54)	10.58 (10.04)	17.33 [B] (17.95)	1/41
XIII	105/13 (a)	(farbl.) Fikt.	$C_9H_{14}B_3NO_2$ (200.65)		(enthält $(CH_3BO)_3$ und $C_6H_5NH_2$)		1/15
XIV	62/13 (a)	(farbl.) Fikt.	$C_6H_{18}B_3NO_2Si$ (196/74)	34.16 (36.63)	9.14 (9.22)		2/55
XV	50/0.01 (b)	(farbl.) 52	$C_4H_{14}B_3N_3O_2$ (190.23)	25.68 (25.25)	7.44 (7.41)	28.4 [B] (28.4)	1/8

Kochen am Rückfluss werden 0.033 mol CH_3BBr_2 zugetropft und weitere 6 h am Rückfluss gekocht. Hierauf werden CH_2Cl_2 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ bei vermindertem Druck abdestilliert und XIV durch fraktionierte Destillation gewonnen.

Methode 3. In der unter 2. beschriebenen Rührapparatur wird bei -80°C zur Lösung von 0.033 mol des entsprechenden Cyclotrisiloxazans in 250 ml CH_2Cl_2 0.1 mol CH_3BBr_2 zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird 3 h am Rückfluss gekocht und nach Abdestillieren von CH_2Cl_2 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ die Produkte durch Destillation bzw. Sublimation gereinigt.

Methode 4. In der unter 2. beschriebenen Rührapparatur werden bei Raumtemperatur zu 0.066 mol des entsprechenden Bis(organylamino)dimethylsilans, gelöst in 250 ml CH_2Cl_2 , 0.1 mol CH_3BBr_2 zugetropft. Nach 2 h Kochen am Rückfluss werden 0.033 mol Hexamethyldisiloxan zugegeben und weiter 6 h am Rückfluss erhitzt. Hierauf wird das gebildete Hydrochlorid auf der Drucknutsche abfiltriert, man entfernt CH_2Cl_2 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ unter vermindertem Druck und destilliert bzw. sublimiert das Produkt.

Die präparativen und (teilweise) analytischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 C. Habben und A. Meller, *Monatsh. Chem.*, 113 (1982) 139.
- 2 A. Meller, C. Habben, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1504.
- 3 K.A. Andrianov, G.V. Kotrlev, L.J. Nosova, *Zh. Obshh. Khim.*, 42 (1972) 854.
- 4 Siehe Zusammenfassung bei: O.J. Scherer, *Organomet. Chem. Rev.*, A3 (1968) 281.
- 5 E. Wiberg und U. Kruercke, *Z. Naturforsch. B*, 8 (1953) 608.
- 6 H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Berlin-Heidelberg-New York (1978).
- 7 H. Nöth und P. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 322 (1963) 297.
- 8 D.Ya. Zhinkin, G.M. Mal'nova und A.P. Polonskaya, *Zhn. Obshh. Khim.*, 35 (1965) 1054.
- 9 R.O. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1707.
- 10 R.C. Osthoff und S.W. Kantor, *Inorg. Synth.*, 5 (1957) 55.
- 11 L. Birkhofer und D. Brokmeier, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 1325.
- 12 J. Hils, V. Hagen, H. Ludwig und K. Ruhlmann, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 776.
- 13 U. Wannagat, E. Bogusch und F. Höfler, *J. Organomet. Chem.*, 7 (1967) 203.
- 14 E.H. Amonoo-Neizer, R.A. Shaw, D.O. Skovli und B.C. Smith, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 19.
- 15 L.W. Breed und R.L. Elliot, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1622.
- 16 K. Barlos, H. Christl und H. Nöth, *Liebigs Ann. Chem.*, (1976) 2272.