

HEINRICH NÖTH und SIEGMAR LUKAS

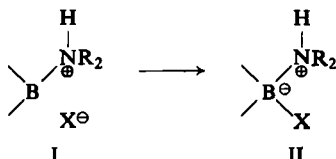
Beiträge zur Chemie des Bors, XIV¹⁾**Die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Tris(dialkylamino)-boranen. Das Salz $[\text{Cl}_2\text{B}(\text{HNMe}_2)_2]\text{Cl}^*$**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. Dezember 1961)

Die Reaktion von HCl mit $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{B}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_3$ wurde in Ätherlösung untersucht. Danach sind Hydrochloride $\text{B}(\text{NR}_2)_3 \cdot n \text{HCl}$ ($n = 1, 2, 3$) nicht existenzfähig. Mit überschüssigem HCl setzt sich $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ nur im Molverhältnis 4:1 unter Bildung von $\text{BCl}_3 \cdot 2 \text{HNMe}_2$ und $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ um, während $\text{B}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_3$ mit 5 Moll. HCl reagiert. Hierbei entsteht neben $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ Diäthylamin-Bortrichlorid, $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NH} \cdot \text{BCl}_3$. Die Verbindung $\text{BCl}_3 \cdot 2 \text{HNMe}_2$, leicht aus HCl und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ erhältlich, besitzt die Struktur $[\text{Cl}_2\text{B}(\text{HNMe}_2)_2]\text{Cl}$.

Die Untersuchungen von WIBERG und Mitarbb.^{2a-c)} zeigten, daß sich Halogenwasserstoffe HX leicht an die B—N-Bindung der Amino-borane (Borazene) anlagern. Die HX-Additionsprodukte wurden als Hydrohalogenide der Amino-borane (I) aufgefaßt, deren Übergang zu Amin-Boranen $\text{BX} \cdot \text{HNR}_2$ (II) diskutiert wurde:



Die Tendenz zur Anlagerung von HCl an die Amino-borane $(\text{Me}_2\text{N})_n\text{BCl}_{3-n}$ war, auf Grund der beobachteten Reaktionsheftigkeit, im Falle des Me_2NBCl_2 am größten, obgleich man eigentlich annehmen sollte, daß diese ihr Maximum bei der Verbindung $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ erreichen sollte, da hier zur Addition von HCl effektiv mehr freie Elektronenpaare zur Verfügung stehen als bei Me_2NBCl_2 , bei dem das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom weitgehend von einer $p_\pi-p_\pi\text{-B-N}$ -Doppelbindung³⁾ in Anspruch genommen ist.

Während Me_2NBCl_2 mit 1 Mol. HCl, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ mit 2 Moll. HCl reagierte, setzte sich $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ mit 5 Moll. HCl um. Die beiden zuerst genannten Reaktionen können dem „Hydrohalogenid-Postulat“ entsprechend gedeutet werden; bei der

*) Verwendete Abkürzungen: Me = Methyl, $\ddot{\text{A}}\text{t} = \ddot{\text{A}}\text{thyl}$.

1) XIII. Mittel.: H. NÖTH, Z. Naturforsch. **16b**, 618 [1961].

2) a) E. WIBERG und K. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 77 [1933]; b) E. WIBERG, A. BOLZ und P. BUCHHEIT, Z. anorg. allg. Chem. **256**, 285 [1948]; c) E. WIBERG und K. HERTWIG, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 141 [1947].

3) J. GOUBEAU, M. RAHTZ und H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 161 [1954].

zuletzt angeführten Reaktion muß dagegen eine Lösung der B—N-Bindung erfolgt sein, entsprechend einer Umsetzung nach



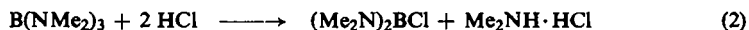
Auch $\text{B}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_3$ reagiert mit HCl in Pentanlösung in demselben Molverhältnis wie $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$, wie W. GERRARD, M. F. LAPPERT und C. A. PEARCE⁴⁾ zeigten. Sie konnten die in Analogie zu Gl. (1) entstandenen Reaktionsprodukte $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ und $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ isolieren, was bei der im Hochvakuum durchgeführten Reaktion zwischen $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ und HCl nicht möglich war. GERRARD, LAPPERT und PEARCE⁴⁾ wiesen außerdem darauf hin, daß dem Produkt $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$, das auch aus $\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{NBCl}_2$ und HCl dargestellt wurde, auf Grund der elektrischen Leitfähigkeit in Nitrobenzol wahrscheinlich die Struktur eines Diäthylamin-Bortrichlorids $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ zukomme und nicht die eines Hydrohalogenides $[\text{Cl}_2\text{B} \cdot \text{HN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2]\text{Cl}$.

Aus den Untersuchungen von WIBERG und SCHUSTER^{2a)} bzw. denen von GERRARD, LAPPERT und PEARCE⁴⁾ kann man zwar schließen, daß HCl in der Lage ist, die B—N-Bindung in den Tris(dialkylamino)-boranen zu sprengen, jedoch erlauben sie keine Schlüsse über den Reaktionsverlauf. Die Frage nach dem letzteren war für uns jedoch von großem Interesse, da wir die Bedingungen kennen lernen wollten, unter denen es gelingt, die B—N-Bindung eines Amino-borans durch Einwirkung von HCl in eine B—Cl-Bindung überzuführen. Gelänge nämlich eine vollständige Überführung so sollte man, von dem leicht zugänglichen $\text{B}_2(\text{NR}_2)_4$ ⁵⁾ ausgehend, das schwer darstellbare B_2Cl_4 in einfacher Weise gewinnen können.

Reaktion von HCl mit $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$

Bei der Untersuchung dieser Reaktion arbeiteten wir in Äther als Lösungsmittel, da wir uns wegen der leichten Abführbarkeit der Reaktionswärme und der zu erwartenden verschiedenen Löslichkeiten der Reaktionsprodukte eine Aufklärung der Zwischenstufen der Reaktion erhofften. So sollten eventuell auftretende Amino-borane $(\text{Me}_2\text{N})_n\text{BCl}_{3-n}$ im Lösungsmittel gelöst bleiben, während gebildetes $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ oder eventuell auftretende Amino-boran-hydrochloride ausfallen sollten.

Beim Zutropfen der ätherischen HCl-Lösung zu $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ erfolgte eine sofortige Abscheidung eines farblosen Festproduktes. Bei der Umsetzung im Molverhältnis 1 : 1 ließ sich kein Produkt der Zusammensetzung $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 \cdot \text{HCl}$ nachweisen. Der erhaltene Niederschlag bestand im wesentlichen aus $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$, während in der Ätherlösung unverändertes $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ neben gebildetem $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ vorlag. Auf Grund der gebildeten Mengen $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ erfolgt, auch wenn man im Molverhältnis 1 : 1 arbeitet, sofort eine Reaktion nach (2):



Gl.(2) läßt sich nahezu quantitativ realisieren, wenn man die Umsetzung im Molverhältnis $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 : \text{HCl} = 1 : 2$ vornimmt. Hierbei macht sich jedoch bereits eine Folgereaktion bemerkbar, da sich bei fortschreitender Reaktion (2)

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1957, 381.

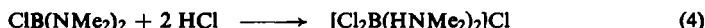
⁵⁾ H. NÖTH und W. MEISTER, Chem. Ber. 94, 509 [1961].

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ in der Lösung anreichert, während die Konzentration an $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ zurückgeht, so daß ein Teil des eingesetzten HCl auch mit dem gebildeten $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ in Reaktion tritt.

Wie die Umsetzungen von $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ mit HCl im Molverhältnis 1 : 4 bis 1 : 6 zeigten, bleibt die Reaktion nach einem Verbrauch von 4 Moll. HCl stehen. Das gesamte eingesetzte Bor findet sich dann im Unlöslichen, entsprechend der Reaktionsgleichung



Eine Trennung der Reaktionsprodukte gelang nicht, jedoch konnte dieser Reaktionsverlauf eindeutig auf indirekte Weise gesichert werden. Setzt man nämlich das Zwischenprodukt der ersten Reaktionsstufe $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ mit HCl um, so werden 2 Moll. HCl zu ätherunlöslichem $[\text{Cl}_2\text{B}(\text{HNMe}_2)_2]\text{Cl}$ aufgenommen:



Die Struktur des ätherunlöslichen Produktes sei hier bereits vorweggenommen. Die Verbindung entspricht dem von WIBERG und SCHUSTER^{2a)} beschriebenen Dihydrochlorid $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl} \cdot 2 \text{HCl}$.

Reaktion von HCl mit $\text{B}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_3$

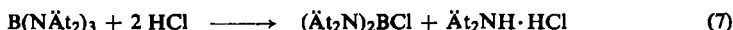
Um den eventuellen sterischen Einfluß der Alkylgruppe auf die Spaltung der B—N-Bindung der Tris(dialkylamino)-borane durch HCl festzustellen, untersuchten wir auch die Umsetzung von HCl mit $\text{B}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_3$. In völliger Übereinstimmung mit den Ergebnissen von GERRARD, LAPPERT und PEARCE⁴⁾ fanden auch wir ein Umsetzungsverhältnis von 5 : 1, entsprechend der Gleichung



Da sich bei einer Umsetzung von $\text{B}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_3$ mit HCl im Molverhältnis 1 : 4 die Reaktion



verwirklichen ließ, besteht kein Zweifel daran, daß auch hier zunächst eine Umsetzung in Analogie zu Gl. (2) gemäß



erfolgt. Da außerdem bekannt ist⁴⁾, daß HCl mit $\text{Cl}_2\text{BN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ zu $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ führt, sind alle Teilschritte der Gesamtreaktion (5) sichergestellt. Anzeichen für die Bildung von Hydrochloriden $\text{B}(\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_3 \cdot n \text{HCl}$ fanden sich auch hier wieder nicht. Wir haben jedoch gewisse Hinweise darauf, daß man die Verbindungen $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HNR}_2$ eventuell doch als Hydrochloride von R_2NBCl_2 auffassen kann, da sich die IR-Spektren dieser Verbindungen charakteristisch von denen der Verbindungen $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{NR}_3$ unterscheiden und die Substanzen FeCl_3 zu Tetrachloroferraten anlagern. Über diese Untersuchungen werden wir in einer gesonderten Arbeit berichten.

Diskussion der Reaktionen

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß es nicht gelingt, $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ mittels HCl unter den Bedingungen einer Lösungsmittelreaktion bei Raumtemperatur in BCl_3 bzw. $\text{BCl}_3 \cdot \text{OR}_2$ überzuführen. Im Falle des $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ gelingt allerdings die Substitution einer NMe_2 -

Gruppe gegen Cl, im Falle des $B(N\ddot{A}t_2)_3$ sogar zweier $N\ddot{A}t_2$ -Gruppen. Dieser Unterschied dürfte im wesentlichen auf sterische Einflüsse zurückzuführen sein. Eindeutig nachgewiesen ist jedoch die Nichtexistenz von Hydrochloriden $B(NR_2)_3 \cdot n HCl$.

Die beobachteten Reaktionen werden unter den folgenden Gesichtspunkten leicht verständlich. Bei der Einwirkung von HCl auf $B(NR_2)_3$ wird zunächst ein Mol. HCl angelagert; das primär gebildete Dialkylamin-Bis(dialkylamino)-borchlorid $R_2NH \cdot BCl(NR_2)_2$ dissoziiert, wegen der geringen Lewis-Säurenstärke des Bis(dialkylamino)-borchlorids leicht in Dialkylamin und Bis(dialkylamino)-borchlorid.



Das freie Dialkylamin vermag nun HCl abzufangen und zwar entweder direkt in Konkurrenz zum $B(NR_2)_3$ oder indirekt durch HCl-Eliminierung aus dem $R_2NH \cdot BCl(NR_2)_2$. Aus diesen Gründen ist es verständlich, weshalb auch bei einer Reaktion von $B(NR_2)_3$ mit HCl im Molverhältnis 1:1 nur Reaktion (2) beobachtet wird.

Das unterschiedliche Verhalten von $(Me_2N)_2BCl$ und $(\ddot{A}t_2N)_2BCl$ gegenüber HCl dürfte im wesentlichen auf einen sterischen Effekt zurückzuführen sein. Sicherlich erfolgt die Umsetzung dieser Verbindungen mit HCl zunächst unter Anlagerung von 1 Mol. HCl zu einem Dialkylamin-Dialkylaminobordichlorid:



Dieses ist im Fall $R = \ddot{A}t$ instabil und weitgehend in die Komponenten zerfallen, so daß das freie Diäthylamin wieder HCl abzufangen vermag, sei es direkt oder indirekt durch HCl-Eliminierung aus dem nach (9) gebildeten Zwischenprodukt. Aus diesem Grunde läßt sich die Reaktion (6) beobachten. Wegen der kleineren Alkylgruppen ist $Me_2NH \cdot B(NMe_2)Cl_2$ stabil, was auch die Existenz der Verbindung $Me_3N \cdot B(NMe_2)Cl_2$ ⁶⁾ nahelegt. Da in dieser Verbindung jedoch noch ein freies Elektronenpaar am Stickstoffatom der Me_2N -Gruppe vorliegt, vermag sich noch ein weiteres Mol. HCl zu $[Cl_2B(HNMe_2)_2]Cl$ anzulagern. Da sich jedoch bei einer Umsetzung von $B(NMe_2)_3$ mit HCl im Molverhältnis 1:3 nicht die Verbindung $Me_2NH \cdot B(NMe_2)Cl_2$ bildet, sondern das Salz $[Cl_2B(HNMe_2)_2]Cl$, folgt, daß die HCl-Addition an $(Me_2N)_2BCl$ zu diesem Salz nach (4) die bevorzugte Reaktion ist. Dieses ist bei Raumtemperatur das Endprodukt der Einwirkung von HCl auf $B(NMe_2)_3$. Unter den Bedingungen der stark exotherm verlaufenden Reaktion ohne Lösungsmittel, zerfällt das nach (4) gebildete Salz in $Me_2NH \cdot HCl$ und Me_2NBCl_2 , wobei letzteres 1 Mol. HCl aufnimmt, so daß die Reaktion entsprechend Gleichung (1) abläuft. Der unscharfe Schmelzpunkt von $[Cl_2B(HNMe_2)_2]Cl$ spricht für diese Zersetzung des Salzes, da es beim Erhitzen i. Vak. gemäß



zerfällt.

Die hier abgeleiteten Anschauungen zum Reaktionsverlauf stehen in bester Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen, die wir bei der Reaktion von HCl mit anderen Amino-boranen erhalten haben.

Zur Struktur der Verbindungen $[Cl_2B(HNMe_2)_2]Cl$

Der Verbindung der Zusammensetzung $BCl_3 \cdot 2 HNMe_2$ haben wir bisher immer die Struktur $[Cl_2B(HNMe_2)_2]Cl$ zugeschrieben, ohne experimentelle Belege dafür anzuführen. Einer Verbindung $BCl_3 \cdot 2 HNR_2$ kann man drei verschiedene Strukturen zuordnen: 1. $[R_2NH_2][R_2NBCl_3]$, 2. $[ClB(HNR_2)_2]Cl_2$, 3. $[Cl_2B(HNR_2)_2]Cl$. Eine Entscheidung, welche der drei Möglichkeiten für die Verbindung $BCl_3 \cdot 2 HNMe_2$ zutrifft, kann durch das IR-Spektrum getroffen werden, da nur das Dimethylammoniumsalz $[Me_2NH_2][Me_2NBCl_3]$ eine NH_2 -Deformationsschwingungsbande bei etwa 1600/cm zeigen sollte. Die $N-H$ -Valenzschwingungsbanden sind zur Charakterisierung weniger geeignet, da ihre Lage stark durch H -Brückenbindungen zum Cl -Anion beeinflusst wird. Das IR-Spektrum des $BCl_3 \cdot 2 HNMe_2$ zeigt jedoch keine $\delta-NH_2$ -Bande, so daß die Strukturmöglichkeit 1. sicher auszuschließen ist. Dies steht in Übereinstimmung mit einem chemischen Befund, da $BCl_3 \cdot 2 HNMe_2$ mit HCl nicht mehr reagiert, während man im Falle einer Struktur 1. erwarten sollte, daß sich HCl an das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms der Me_2N -Gruppe im Me_2NBCl_3 -Anion anzulagern vermag, wonach eine Weiterreaktion zu $Me_2NH \cdot HCl$ und $Me_2NH \cdot BCl_3$ zu erwarten wäre.

Die Strukturmöglichkeit 2. kann man auf Grund des IR-Spektrums zunächst nicht direkt ausschließen. Da sich jedoch keine Hydrochloride $B(NMe_2)_3 \cdot n HCl$ isolieren ließen, kann man folgern, daß auch ein Hydrochlorid $(Me_2N)_2BCl \cdot 2 HCl = [ClB(HNMe_2)_2]Cl_2$ nicht existenzfähig ist und in eine stabilere Form, die Struktur 3. übergeht. In dem Kation $[ClB(HNMe_2)_2]^{2\oplus}$ sind beide N -Atome formal mit einer positiven Ladung behaftet, so daß zu erwarten ist, daß das Boratom eine starke Akzeptorwirkung haben sollte, die durch eine zusätzliche $p_\pi-p_\pi$ -Bindung zwischen B - und Cl -Atom sicherlich nicht aufgehoben würde. Durch Anlagerung eines Cl -Anions in die Lücke am Boratom wird der Elektronenbedarf des Boratoms jedoch weitgehend befriedigt. Diese Überlegung ließ sich auch durch das Experiment stützen. $FeCl_3$ vermag Chlorid-Ionen leicht zum Tetrachloroferrat(III)-Anion anzulagern, und in der Tat setzt sich $BCl_3 \cdot 2 HNMe_2$ leicht mit einem Mol. $FeCl_3$ um. Da das IR-Spektrum dieses Tetrachloroferrates mit dem der Ausgangsverbindung weitgehend identisch ist, dürfte die Struktur 3. weitgehend sichergestellt sein. Die Verbindung $BCl_3 \cdot 2 HNMe_2$ ist damit ein weiterer Vertreter der in der Borchemie bisher noch recht seltenen Stoffklasse $[Y_2B(Amin)_2]X^{7)}$.

Im IR-Spektrum der Verbindung $[Cl_2B(HNMe_2)_2]Cl$ läßt sich keine ausgeprägte $N-H$ -Valenzschwingung im Bereich von 3300–3100/cm beobachten, wohl aber zwei recht scharfe Banden mittlerer Intensität bei 2762 und 2650/cm, sowie eine weitere schwächere Bande bei 2475/cm. Nach der Komplexbildung mit $FeCl_3$ erkennt man die beiden zuerst genannten nur mehr in stark verminderter Intensität, dafür tritt aber eine starke und sehr scharfe Bande bei 3120/cm auf, die der $N-H$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist. Dieselben Banden verschiebungen treten auch bei den IR-Spektren der Verbindungen $[Me_2NH_2]Cl$ und $[Me_2NH_2][FeCl_4]$ auf, die zu Vergleichszwecken untersucht wurden. Das Auftreten der Banden bei kleineren Wellenzahlen hängt zweifelsohne mit $N \cdots H \cdots Cl$ -Brückenbindungen zusammen, die bei der Überführung des Cl^\ominus - in das $FeCl_4^\ominus$ -Ion weitgehend zurückgedrängt

⁶⁾ J. F. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 74, 1220 [1952].

⁷⁾ Vgl. die folgende Mitteilung und die dort zitierte Literatur.

werden, so daß dann die normale N—H-Valenzschwingungsbande gut zu beobachten ist. Ähnliche Assoziationsbanden finden sich auch bei den Hydrochloriden der Aminosäuren. Die der B—N-Bindung zuzuordnende Bande liegt bei 925/cm. Sie ist von einer zweiten, schwächeren Bande bei 943/cm begleitet. Der B—Cl-Bindung kann man die Banden bei 849 und 842/cm zuordnen. Im Tetrachloroferrat verschieben sich von allen beobachteten Banden im wesentlichen nur die B—N-Banden, und zwar beide um 25/cm nach kleineren Wellenzahlen. Dieser Effekt ist eventuell auf die Wasserstoffbrückenbindung zurückzuführen, wonach die N-Atome in der Verbindung $[\text{Cl}_2\text{B}(\text{HNMe}_2)_2]\text{Cl}$ etwas weniger positiv polarisiert sind als im Tetrachloroferrat, entsprechend einer gewissen Verfestigung der B—N-Bindung. Die Lage der $\nu_{\text{as}}\text{BN}$ entspricht etwa der im $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{N}_2\text{H}_4$ (912/cm)⁸⁾. Auf weitere Argumente, die zugunsten der hier abgeleiteten Formulierung für $\text{BCl}_3\cdot 2\text{HNMe}_2$ sprechen, wird im Zusammenhang mit den Arbeiten über die Verbindungen $[\text{H}_2\text{B}(\text{Amin})_2]\text{X}$ eingegangen. Dort wird auch die Nomenklatur dieser Verbindungen erörtert.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG sind wir für die Förderung dieser Arbeit und für die finanzielle Unterstützung durch Institutsmittel zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK unterstützte uns durch Spenden von BF_3 , AlCl_3 , Me_2NH und $\text{Ät}_2\text{NH}$, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in wasserfreiem Äther als Lösungsmittel durchgeführt. $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ wurde aus BCl_3 und überschüss. HNMe_2 in Gegenwart von Petroläther oder Äther als Lösungsmittel in 70-proz. Ausb. dargestellt, Sdp.₉ 38°, n_D^{20} 1.4435. $\text{B}(\text{NÄt}_2)_3$ wurde in gleicher Weise unter Verwendung von HNÄt_2 in Anlehnung an eine Vorschrift von GERRARD, LAPPERT und PEARCE⁴⁾ gewonnen, Sdp.₉ 91—92°, n_D^{20} 1.4447.

Me_2NBCl_2 und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ wurden durch Komproportionierung von BCl_3 und $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ bereitet: Me_2NBCl_2 , Sdp.₃₅ 35°, 50.6% Ausb.; $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$, Sdp.₂₀ 51°, d_4^{20} 0.832, 90% Ausb.

Reaktionen von HCl mit $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$

a) im Molverhältnis 1 : 1: Zu 4.14 g $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ (28.9 mMol) in 40 ccm Äther ließ man unter äußerer Kühlung mit Eis/Kochsalz und unter Rühren 9.35 ccm einer 3.09 mol. äther. HCl-Lösung (28.9 mMol HCl) tropfen. Es entstand sofort ein farbloser Niederschlag, der, nachdem das Gemisch nach Auftauen auf Raumtemperatur noch 2 Stdn. gerührt worden war, abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde. Ausb. 1.11 g $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$.



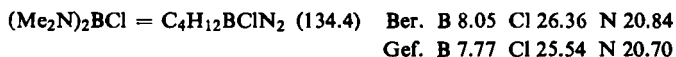
Vom Filtrat wurde der Äther bei 60 Torr verjagt. Der flüssige Rückstand ging bei 40 Torr und 66—68° über. Ausb. 3.37 g. Das Destillat enthielt 7.18 B, 12.48 Cl und 24.27 N. Für ein 1 : 1-Gemisch von $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$, das sich destillativ nur sehr unvollständig trennen läßt, errechnen sich folgende Prozentwerte: B 7.80, Cl 12.78 und N 25.24, in relativ guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten.

Danach setzt sich also nur die Hälfte des $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ mit HCl zu $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ um. Die hierfür berechneten Auswaagen an $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ und dem Gemisch von $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ betragen 1.18 g und 4.0 g.

b) im Molverhältnis 2 : 1: Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte wie unter a). 4.14 g $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ (28.9 mMol) wurden in Ätherlösung mit 40 ccm einer 1.445 mol. äther. HCl-Lösung (57.8 mMol) umgesetzt. Es bildete sich ein Niederschlag, der 2.73 g wog (ber. 2.36 g).

⁸⁾ J. GOUBEAU und E. RICKER, Z. anorg. allg. Chem. 310, 123 [1961].

Er enthielt 1.52 B, 44.48 Cl und 15.97 N, bestand also aus sehr unreinem $Me_2NH \cdot HCl$. Aus dem Filtrat wurden 2.74 g (ber. 3.76 g) einer einheitlich siedenden Substanz (Sdp.₄₀ 66°) isoliert.



Danach war das isolierte $(Me_2N)_2BCl$ noch mit etwas $B(NMe_2)_3$ verunreinigt, in Übereinstimmung mit dem Befund, daß das ausgefallene $Me_2NH \cdot HCl$ seinerseits durch eine borhaltige Verbindung, nämlich $[Cl_2B(HNMe_2)_2]Cl$ verunreinigt war, wodurch ein Teil des eingesetzten $B(NMe_2)_3$ nicht mit HCl in Reaktion trat.

c) *im Molverhältnis 3 : 1*: Wie oben wurden 4.14 g $B(NMe_2)_3$ in 40 ccm Äther mit 26.35 ccm einer 86.7 mMol HCl enthaltenden äther. HCl -Lösung umgesetzt. Es wurden 5.61 g eines krist. Niederschlages, der 3.21 B und 48.12 Cl enthielt, isoliert. Für ein Gemisch von 2 Moll. $Me_2NH \cdot HCl$ und 1 Mol. $[Cl_2B(HNMe_2)_2]Cl$ errechnet sich ein Gehalt von 2.92 B und 47.85 Cl in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten. Der Rückstand des Filtrates destillierte bei 40 Torr/64–66°. Ausb. 1.12 g (ber. 1.94 g) $(Me_2N)_2BCl$.

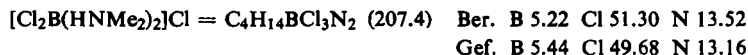
d) *im Molverhältnis 4 : 1*: 4.14 g $B(NMe_2)_3$ in 40 ccm Äther wurden mit 35.2 ccm einer 3.29 mol. äther. HCl -Lösung (115.7 mMol HCl), wie unter a) beschrieben, umgesetzt. Der Niederschlag (7.95 g, ber. 8.3 g) besaß die für ein äquimol. Gemisch von $Me_2NH \cdot HCl$ und $[Cl_2B(HNMe_2)_2]Cl$ zu erwartende Zusammensetzung: Ber. B 3.75 Cl 49.09 N 14.55, gef. B 3.82 Cl 48.60 N 14.37. Der Äther des Filtrates ließ sich ohne Rückstand verjagen.

e) *im Molverhältnis 6 : 1*: 1.66 g $B(NMe_2)_3$ (11.6 mMol) wurden in 20 ccm Äther gelöst und wie unter a) mit 21.1 ccm einer 3.37 mol. äther. HCl -Lösung (71.0 mMol HCl) umgesetzt. Der gebildete Niederschlag (3.12 g, ber. 3.35 g) enthielt 4.04 B und 48.54 Cl, bestand also aus dem unter d) angeführten Gemisch.

Zur Neutralisation des im Ätherfiltrat enthaltenen HCl wurden 22.20 ccm *n* NaOH verbraucht. Demnach haben sich $71.0 - 22.2 = 48.8$ mMol HCl mit 11.6 mMol $B(NMe_2)_3$ umgesetzt, entsprechend dem Molverhältnis 4.2 : 1.0.

Auch bei der Umsetzung von 1.66 g $B(NMe_2)_3$ mit 57.8 mMol HCl in Äther wurden 3.15 g Niederschlag erhalten, der 4.08 B und 48.33 Cl enthielt. Bei der Reaktion blieben 12.6 mMol HCl unverbraucht. Da 45.2 mMol HCl reagierten, betrug das Umsetzungsverhältnis $HCl : B(NMe_2)_3 = 3.9 : 1.0$.

$[Cl_2B(HNMe_2)_2]Cl$: Unter Eiskühlung und Rühren ließ man einer Lösung von 4.72 g $(Me_2N)_2BCl$ (35.1 mMol) in 30 ccm Äther 43.6 ccm einer 3.22 mol. äther. HCl -Lösung zutropfen (140.1 mMol HCl). Es bildete sich ein farbloser krist. Niederschlag, der abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde. Ausb. 6.97 g (ber. 7.27 g). Das Filtrat enthielt noch 67.2 mMol HCl . Also haben sich nur $140.1 - 67.2 = 72.9$ mMol HCl mit 35.1 mMol $(Me_2N)_2BCl$ umgesetzt, entsprechend dem Molverhältnis 2.08 : 1.00.



Die Verbindung ist in Äther, Benzol und Petroläther unlöslich. Von Wasser wird sie rasch hydrolysiert. Das Produkt, das wir bisher noch nicht durch Umkristallisieren reinigen konnten, begann bei 115° zu sintern und ab 140° zu schmelzen. Bei 158° war es durchgeschmolzen. Das Schmelzen ist von Zers. begleitet.

IR-Spektrum einer etwas reineren Verbindung (Cl 50.5%) in Nujol (alle Angaben in cm^{-1}): 3125 (ss), 2762 (m), 2650 (st), 2475 (ms), 1410 (ms), 1360 (mst), 1308 (Sch, s), 1138 (m), 1121

(m), 1052 (s), 1013 (mst), 1002 (mst), 943 (m), 925 (st), 865 (m), 849 (st), 842 (st), 825 (s, Sch), 802 (m), 772 (st), 718 (ss)⁹⁾.

$[Cl_2B(HNMe_2)_2]FeCl_4$: 410.0 mg der vorstehenden Verbindung (1.98 mMol) wurden, in 20 ccm Äther suspendiert, mit einer Lösung von 354.0 mg $FeCl_3$ in 35 ccm Äther versetzt. Nach spontaner Auflösung des Salzes fiel sofort wieder ein gelber Niederschlag aus, der nach 2 Stdn. abfiltriert und mit Äther gewaschen wurde. Ausb. 612.7 mg (83.9% d. Th.). Die Verbindung begann ab 100° zu sintern und schmolz bei 125° durch.

$[Cl_2B(HNMe_2)_2]FeCl_4 = C_4H_{14}BCl_6Fe$ (369.6) Ber. B 2.93 Cl 57.56 N 7.58 Fe 15.10
Gef. B 3.09 Cl 57.04 N 7.61 Fe 14.95

IR-Spektrum in Nujol: 3120 (st), 2740 (ms), 2662 (ms), 1408 (ms), 1353 (mst), 1330 (ms), 1288 (m), 1273 (m), 1262 (m), 1048 (s), 1008 (mst), 996 (mst), 918 (mst), 900 (st), 863 (m), 846 (st), 838 (mst, Sch), 823 (s, Sch), 804 (m), 773 (st), 718 (ss)⁹⁾.

Pyrolyse von $[Cl_2B(HNMe_2)_2]Cl$: Ca. 1 g des Salzes wurde i. Hochvak. 30 Min. bei 180–200° zersetzt. In einer mit flüssigem N_2 gekühlten Falle kondensierte monomeres Me_2NBCl_2 (ca. 0.6 g), gleichzeitig sublimierte $Me_2NH \cdot HCl$ ab.

$Me_2NH \cdot HCl = C_2H_5ClN$ (81.5) Ber. Cl 43.48 N 17.18 Gef. Cl 42.80 N 16.81

$Me_2NBCl_2 = C_2H_6BCl_2N$ (125.8) Ber. Cl 56.37 N 11.13 Gef. Cl 56.01 N 10.77

Bei der bei Normaldruck durchgeführten Zers. entsteht neben $Me_2NH \cdot HCl$ hauptsächlich $[Me_2NBCl_2]_2$.

Reaktionen von HCl mit $B(N\ddot{A}t_2)_3$

a) *im Molverhältnis 6 : 1*: Die Durchführung der Versuche erfolgte wie oben. 2.47 g $B(N\ddot{A}t_2)_3$ (10.87 mMol) wurden, in 30 ccm Äther gelöst, mit 20 ccm einer 3.22 mol. äther. HCl-Lösung (65.3 mMol) umgesetzt. Der gebildete Niederschlag wog 3.27 g und enthielt 1.96 B, 39.75 Cl und 10.92 N. Vom Filtrat wurde i. Vak. bei -20° alles Leichtflüchtige abdestilliert und mit flüss. N_2 auskondensiert. Das Kondensat enthielt 10.74 mMol HCl. Als Rückstand verblieben 1.136 g festes $Cl_3B \cdot HN\ddot{A}t_2$.

$Cl_3B \cdot HN\ddot{A}t_2 = C_4H_{11}BCl_3N$ (190.3) Ber. B 5.69 Cl 55.89 N 7.36
Gef. B 5.68 Cl 55.15 N 7.39

Der entstandene Niederschlag bestand aus einem Gemisch von hauptsächlich $\ddot{A}t_2NH \cdot HCl$ neben $Cl_3B \cdot HN\ddot{A}t_2$. Insgesamt hatten sich 65.3–10.7 = 54.6 mMol umgesetzt, entspr. dem Umsetzungsverhältnis $HCl : B(N\ddot{A}t_2)_3 = 5.02 : 1.0$.

b) *im Molverhältnis 4 : 1*: Wie oben wurden 4.11 g $B(N\ddot{A}t_2)_3$ (18.1 mMol) in 40 ccm Äther gelöst und mit 22.5 ccm einer 3.22 mol. äther. HCl-Lösung (72.4 mMol) umgesetzt. Der gebildete Niederschlag wog 3.81 g (ber. 3.96 g) und bestand im wesentlichen aus $\ddot{A}t_2NH \cdot HCl$ (ber. Cl 32.35, N 12.78; gef. B 0.28, Cl 32.90, N 12.36). Der nach Verjagen des Äthers verbliebene flüssige Rückstand ging bei 20 Torr/51–52° über. Ausb. 1.47 g $\ddot{A}t_2NBCl_2$ (52.8% d. Th., Lit.⁴⁾; Sdp.₁₈ 47°).

$\ddot{A}t_2NBCl_2 = C_4H_{10}BCl_2N$ (153.9) Ber. B 7.05 Cl 41.19 Gef. B 6.96 Cl 41.59

⁹⁾ Es bedeuten: s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, ss = sehr schwach. Die Aufnahmen wurden mit einem Infracorordergerät gemacht. Die Banden des Nujols wurden nicht angegeben.