

## HEINRICH NÖTH, HASSO BEYER und HANS-JOACHIM VETTER

Beiträge zur Chemie des Bors, XXV<sup>1)</sup>**Bis(amin)-dihydrido-bor(III)-halogenide, [(R<sub>3-n</sub>H<sub>n</sub>N)<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>]X<sup>2)</sup>**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

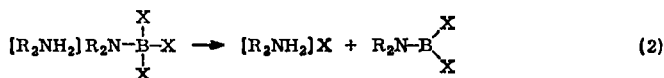
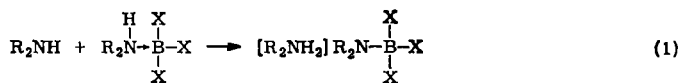
(Eingegangen am 23. Juli 1963)

Die Einwirkung von Ammoniak, primären und sekundären Aminen sowie von Pyridin auf Amin-Monohalogenborane R<sub>3-n</sub>H<sub>n</sub>N·BH<sub>2</sub>X (X = Cl, Br, J) führt zu Bis(amin)-dihydrido-bor(III)-halogeniden. Die Chloride entstehen auch bei der Umsetzung dieser N-Basen mit BH<sub>2</sub>Cl in Äther.

Borhalogenide BX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br, J) lagern leicht Amine im Molverhältnis 1:1 zu Amin-Borhalogeniden (Borazanen) R<sub>3-n</sub>H<sub>n</sub>N·BX<sub>3</sub> an. Die *ungewöhnliche* Zusammensetzung BH<sub>2</sub>Cl·2 RNH<sub>2</sub> der einheitlichen ätherunlöslichen Verbindungen, die bei der Reduktion von Benzoylchlorid mit Amin-Boranen RH<sub>2</sub>N·BH<sub>3</sub> anfallen<sup>3)</sup>, war deshalb ebenso überraschend wie der Befund, daß Pyridin im Gegensatz zu Trimethylamin oder Triäthylamin mit BH<sub>2</sub>Cl in Äther zu ätherunlöslichem BH<sub>2</sub>Cl·2 Pyr<sup>4)</sup> reagiert<sup>5)</sup>.

Durch Vereinigung einer Lewis-Säure BX<sub>3</sub> mit einer Lewis-Base R<sub>3-n</sub>H<sub>n</sub>N sättigt sich sowohl das Bor- als auch das Stickstoffatom koordinativ ab; beide Atome erreichen sp<sup>3</sup>-Konfiguration. Weitere Addition ist mangels geeigneter freier Orbitale am Boratom verwehrt. Infolgedessen kann es sich bei Verbindungen der Zusammensetzung BX<sub>3</sub>·2 Amin nicht um einfache Addukte handeln, vielmehr muß der Angriff eines Amins auf ein Amin-Boran unter Bildung von BX<sub>3</sub>·2 Amin mit einem tieferehenden Eingriff in die Struktur des Amin-Borans verbunden sein.

Für den Aminangriff auf ein Amin-Boran R<sub>2</sub>HN·BX<sub>3</sub> hat man folgende Fälle zu diskutieren. Das Amin entreißt dem Amin-Boran das positivierete Wasserstoffatom der N-H-Bindung. Die Reaktion kann dabei entweder auf der Stufe eines Alkylammonium-trihalogeno-dialkylamino-borates stehenbleiben (1) oder unter Abspaltung von



1) XXIV. Mittel.: H. NÖTH, W. REGNET und H. SUCHY, *Advances Chem. Ser.*, im Druck.

2) Über Verbindungen dieses Typs berichteten wir erstmals während der Südwestdeutschen Chemiedozententagung in Tübingen, April 1959, vgl. *Angew. Chem.* **71**, 383 [1959] sowie Dissertat. H. BEYER, Univ. München, 1960.

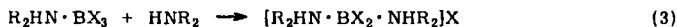
3) H. NÖTH und H. BEYER, *Chem. Ber.* **93**, 1078 [1960].

4) Pyr = Pyridin.

5) H. NÖTH und H. BEYER, *Chem. Ber.* **93**, 2251 [1960].

Alkylammoniumhalogenid, d. h. einer HX-Eliminierung aus dem Amin-Boran, zu einem Dialkylamino-dihalogenboran (Borazen) führen (2).

Die Summe der Gleichungen (1) und (2) entspricht dem normalen Verlauf der Aminolyse eines Borhalogenides. Außer diesen Möglichkeiten ist auch die nucleophile Substitution eines Halogenatoms durch ein Amin denkbar unter Bildung eines Bis(di-alkylamin)-dihalogeno-bor(III)-Kations.



Ziel der Arbeit war die Darstellung weiterer Verbindungen vom Typ  $BH_2Cl \cdot 2$  Amin auf neuen Wegen und die Sicherung ihrer Struktur.

Zu Beginn der vorliegenden Untersuchung waren Verbindungen vom Typ  $BX_3 \cdot 2$  Amin nur vereinzelt bekannt. Erst im Laufe der letzten beiden Jahre wurden weitere Vertreter beschrieben. Den Addukten aus Alkoxybordichloriden und 2 Mol Pyridin wurde die Struktur  $[Pyr_2B(OR)Cl]Cl$  zugeordnet<sup>6)</sup>. J. GOUBEAU und A. ZAPPEL erhielten bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf *B*-Methyl-borazolidin Äthylendiamin-methyl-chloro-bor(III)-chlorid  $[(CH_2NH_2)_2B(Cl)CH_3]Cl$ <sup>7,8)</sup>, und R. W. PARRY und Mitarbb.<sup>9)</sup> zeigten in sehr schönen Untersuchungen, daß dem Diammoniakat des Diborans die Struktur  $[(H_3N)_2BH_2]BH_4$  zukommt. J. M. DAVIDSON und C. M. FRENCH<sup>10)</sup> gewannen Salze des Kations  $[Pyr_2BPh_2]^{\oplus}$  und E. L. MUETTERTIES<sup>11)</sup> fand bei der Reaktion von Pyridin mit Borjodid das Salz  $[Pyr_2BJ_2]J$ . Bei der Oxydation von  $Pyr \cdot BH_2Ph$  mit Jod in Pyridin entsteht das Kation  $[Pyr_2BPh]^{\oplus 12)}$  und B. M. MICHAJLOW, N. S. FEDOTOV, T. A. SCHEGOLEWA und W. D. SCHELUDJAKOW<sup>13)</sup> erhielten  $[Ph_2B(NH_3)_2]Cl$ ,  $[Ph_2B(NH_2R)_2]Cl$  und  $\{H_2B[NH(CH_3)_2]_2\}Cl$ . Über derartige Komplexsalze haben wir ebenfalls berichtet, desgleichen über  $\{[(CH_3)_2NH]_2BCl_2\}Cl$ <sup>14, 15)</sup>.

#### REAKTION VON ALKYLAMIN-MONOCHLORBORANEN MIT AMINEN

Die Reduktion des Benzoylchlorids durch  $R_3N \cdot BH_3$  verläuft über die Zwischenstufe des Benzaldehyds zum Benzylalkohol<sup>16)</sup>. Das Amin-Boran geht dabei in  $R_3N \cdot BH_2Cl$  über. Dieser Befund legt nahe, daß auch bei der Reduktion des Benzoylchlorids mit  $RNH_2 \cdot BH_3$  die Stufe des in diesem Falle allerdings nicht isolierbaren Benzaldehyds durchlaufen wird unter Bildung von  $RH_2N \cdot BH_2Cl$ . Die weitere Reduktion des Aldehyds durch Amin-Boran zu Benzylalkohol setzt Amin  $RNH_2$  frei, das mit gebildetem  $RH_2N \cdot BH_2Cl$  zu isolierbarem  $BH_2Cl \cdot 2$   $RNH_2$  reagiert<sup>3)</sup>.

Während Trimethylamin- und Triäthylamin-Monochlorboran in Äther bei Raumtemperatur weder mit sekundären oder primären Aminen noch mit Ammoniak reagieren, erweist sich Pyridin-Monochlorboran,  $Pyr \cdot BH_2Cl$ , als recht reaktionsfreudig. Zwar bleiben Trialkylamine ohne Einwirkung, jedoch wird Pyridin im Molverhältnis 1:1 addiert:

6) P. B. BRINDLEY, W. GERRARD und M. F. LAPPERT, J. chem. Soc. [London] 1957, 1540.

7) Z. anorg. allg. Chem. 279, 38 [1955].

8) Im folgenden werden abgekürzt:  $C_2H_5 = \text{Ät}$ ,  $C_3H_7 = \text{Pr}$ ,  $C_4H_9 = \text{Bu}$ ,  $C_6H_5 = \text{Ph}$ .

9) D. R. SCHULTZ und R. W. PARRY, J. Amer. chem. Soc. 80, 4 [1958]; R. W. PARRY, G. KODAMA und D. SCHULTZ, ebenda 80, 26 [1958].

10) Chem. and Ind. 1959, 750.

11) J. inorg. nuclear Chem. 15, 182 [1960].

12) J. E. DOUGLAS, J. Amer. chem. Soc. 84, 121 [1962].

13) Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 145, 340 [1962].

14) H. NÖTH, Angew. Chem. 74, 506 [1962].

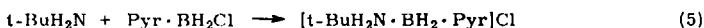
15) H. NÖTH und S. LUKAS, Chem. Ber. 95, 1505 [1962].

16) Unveröffentlichte Versuche von H. NÖTH und H. BEYER.

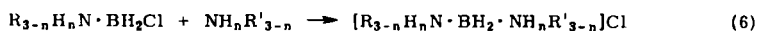


Die Struktur der Verbindung folgt eindeutig aus der maximalen Koordinationszahl des Boratoms, der Elektronegativität der Liganden und dem chemischen Verhalten der Verbindung.

Salzartige, ätherunlösliche Produkte fallen auch beim Versetzen einer ätherischen  $\text{Pyr} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$ -Lösung mit sekundären und primären Aminen aus:



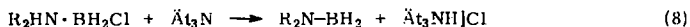
Gleiches gilt auch für Dialkylamin- und Monoalkylamin-Monochlorborane, so daß folgendes Reaktionsschema



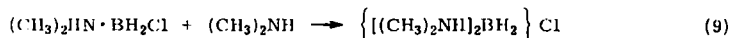
weitgehend gültig ist. In dieser Gleichung ist  $n < 3$ , und zwar sowohl für R als auch für R'. Erstaunlich ist, daß z. B. Triäthylamin aus  $(\text{CH}_3)_2\text{HN} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$  kein HCl eliminiert. Danach ist die Protonenübertragungsreaktion



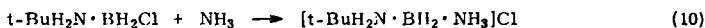
ebenso unterdrückt wie die HCl-Eliminierung nach



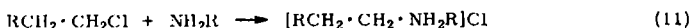
Versetzt man jedoch ein Amin-Monochlorboran mit dem Amin, das bereits Bestandteil des Adduktes ist, so erhält man sofort „symmetrische“ Salze



während bei der Reaktion mit einem andersartigen Amin „asymmetrische“ Salze entstehen:



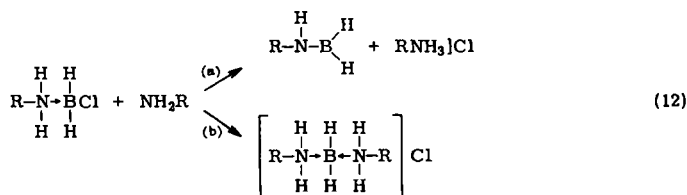
Die Amin-Monochlorborane (*B*-Chlor-borazane, *B*-Borazylchloride)  $\text{RH}_2\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$  sind mit Chloralkanen (Alkylchloriden)  $\text{RCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  isoelektronisch. Die Bildung von Alkylammoniumchloriden nach



entspricht den Reaktionen der Gleichungen (5), (9), (10) bzw. (6). Aus diesem Grunde kann man den borhaltigen Salzen den Sammelnamen „Borazyl-alkylammonium-“ oder einfacher „Borazylammonium“-Salz zuerteilen. In der Literatur hat sich für derartige Salze auch die Bezeichnung „Boronium“-Salz eingebürgert, da sich Salze des Typs  $[(\text{Amin})_2\text{BX}_2]\text{X}$  von einem Boronium-Kation  $\text{BX}_2^{\oplus}$  durch Einlagerung zweier Amin-Moleküle in die beiden Elektronenlücken des Kations ableiten lassen. Durch diese elektronische Absättigung tauscht

aber das Boratom seine positive Formalladung gegen eine negative aus, während den Stickstoffatomen positive Formalladungen zukommen. Für ein Boronium-Kation würde man außerdem  $sp$ -hybridisierte Bindungen am Boratom erwarten, nicht jedoch eine  $sp^3$ -Hybridisierung, wie sie in diesen Salzen tatsächlich vorliegt. Aus diesen Gründen lehnen wir die Bezeichnung dieser Verbindungen als Boronium-Salze ab. Im Gegensatz dazu weist der Name „Borazylammonium“ für das Kation  $[(\text{Amin})_2\text{BX}_2]^{\oplus}$  sowohl auf die genetische Beziehung zu den Borazanen als auch auf den Ammonium-Charakter der Verbindungen hin. Für eine rationelle Bezeichnung einzelner Verbindungen ist der Name „Borazylammonium“-halogenid nicht gut geeignet, wohl aber als Sammelbegriff für Substanzen dieser Art. Zur eindeutigen Benennung wendet man zweckmäßig die für Komplexverbindungen geltende Nomenklatur an. Danach ist  $[\text{Pyr}_2 \cdot \text{BH}_2]\text{Cl}$  als Dipyridin-dihydrido-bor(III)-chlorid,  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{BCl}_2\}\text{J}$  als Bis(dimethylamin)-dichloro-bor(III)-jodid zu bezeichnen.

Die Reaktionen der Amin-Monochlorborane mit Aminen lassen sich im Sinne einer nucleophilen Substitution des Chloratoms durch Amin deuten. Diese erfolgt bei Alkylamin-Monochlorboranen wahrscheinlich nach dem  $S_{\text{N}}2$ -Mechanismus, da im Falle eines  $S_{\text{N}}1$ -Mechanismus auch Trialkylamin-Monochlorborane  $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$  mit Aminen analog zu Salzen  $[\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BH}_2 \cdot \text{Amin}]\text{Cl}$  reagieren sollten. Hingegen ist eine erschwerte Substitution im Falle einer  $S_{\text{N}}2$ -Reaktion mit zunehmender Zahl von Alkylgruppen am Stickstoffatom zu erwarten. In allen untersuchten Fällen verläuft die „Salz“-Bildung (12b) rascher als die Eliminierung von Chlorwasserstoff (12a):

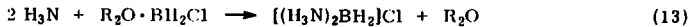


Die im Vergleich zu den Trialkylamin-Monochlorboranen große Reaktivität des Pyridin-Monochlorborans  $\text{Pyr} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$  kann auf eine Mesomeriestabilisierung des Kations  $\text{Pyr} \cdot \text{BH}_2^{\oplus}$  zurückgeführt werden, die ein Abreagieren nach  $S_{\text{N}}1$  ermöglicht.  $\text{Pyr} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$  ist mit Benzylchlorid isoelektronisch. Dessen im Vergleich zu anderen Alkylhalogeniden große Reaktionsfähigkeit wird auf die Resonanzstabilisierung des Benzylkations  $\text{PhCH}_2^{\oplus}$  zurückgeführt. Die Abnahme der Reaktionsbereitschaft der Alkylamin-Monochlorborane in der Reihe  $\text{RH}_2\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{R}_2\text{HN} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$  hat möglicherweise dieselben Ursachen, die der abnehmenden Verseifungsgeschwindigkeit von den Amin-Monochlorboranen isosteren Alkylhalogeniden zu Grunde liegen. Bekanntlich verläuft die Verseifung des Neopentylchlorids etwa um den Faktor 1000 langsamer als die eines  $n$ -Alkylchlorids.

#### REAKTIONEN VON AMINEN MIT MONOCHLORBORAN

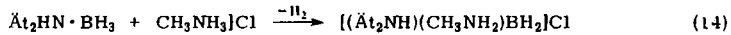
Eine Variation der oben beschriebenen Methode zur Darstellung von Borazylammoniumsalzen bietet die Verwendung von Monochlorboran  $\text{BH}_2\text{Cl}$  in Äther. Hier führt die Umsetzung mit Trialkylamin, wie bereits berichtet<sup>5)</sup>, zu Trialkylamin-Monochlorboranen  $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$ . Analoge Addukte hat man deshalb auch bei der Umsetzung mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen zu erwarten, die dann nach Gleichung (6) mit überschüssigem Amin weiter reagieren können.

Leitet man z. B. Ammoniak in eine Ätherlösung von  $\text{BH}_2\text{Cl}$  ein, so fällt kristallines  $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 \text{NH}_3$  aus:



Diese Methode beschränkt sich natürlich auf die Synthese von „symmetrischen“ Salzen.

Borazylammoniumsalze sind außerdem durch Umsetzung eines Alkylammoniumhalogenides mit einem Amin-Boran zugänglich. Beim Erhitzen eines Gemisches aus Methylammoniumchlorid und Diäthylamin-Boran in Chloroform entwickelt sich Wasserstoff und aus der eingeengten Lösung kristallisiert Methylamin-diäthylamin-dihydrido-bor(III)-chlorid aus:



Damit stehen drei präparativ sehr einfache Methoden zur Gewinnung der Borazylammoniumsalze zur Verfügung.

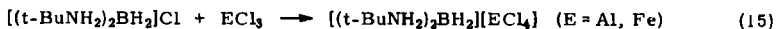
#### CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Bis(amin)-dihydrido-bor(III)-halogenide sind farblose, kristalline, in Äther schwerlösliche Verbindungen. Sie lösen sich in Wasser ohne Zersetzung und sind auch in verdünnten Säuren einigermaßen stabil. Dieses Verhalten lehrt, daß in den Salzen kein Boranat-Anion  $[\text{BH}_2\text{ClNR}_2]^\ominus$  vorliegt, denn Boranate und ihre Substitutionsprodukte entwickeln in saurer Lösung Wasserstoff ( $\text{BH}_{4-n}\text{X}_n]^\ominus + 3 \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^\oplus} \text{B}(\text{OH})_3 + n \text{HX} + 4 - n \text{H}_2$ ). Als Borazylammoniumsalze sind diese Verbindungen in saurem Medium stabil, nicht jedoch in Gegenwart von Basen. Natronlauge setzt z. B. unter partieller Wasserstoffentwicklung Amin in Freiheit. Erst nach Ansäuern der Reaktionslösung wird der gesamte Hydridgehalt des Kations als Wasserstoff entbunden. Dies deutet darauf hin, daß bei der alkalischen Hydrolyse z. T. Hydroxoboranate  $[\text{BH}_{4-n}(\text{OH})_n]^\ominus$  gebildet werden, deren  $\text{H}^\ominus$ -Gehalt erst bei der sauren Hydrolyse als Wasserstoff frei wird.

Die meisten der hier beschriebenen Salze besitzen einen relativ scharfen Schmelzpunkt. Das Schmelzen ist jedoch von einer unter Wasserstoffentwicklung verlaufenden Zersetzung begleitet. Die Salznatur der Verbindungen wird durch ihre elektrische Leitfähigkeit in Chloroform bewiesen.

Die bisher aufgeführten chemischen Eigenschaften sprechen gegen die Struktur  $[\text{R}_2\text{NH}_2][\text{R}_2\text{NBH}_2\text{Cl}]$ . Dies bestätigen auch die IR-Spektren der Verbindungen, da z. B. im Spektrum von  $\text{BH}_2\text{Cl} \cdot 2 (\text{CH}_3)_2\text{NH}$  keine  $\delta\text{-NH}_2$ -Bande auftritt, in Übereinstimmung mit der Borazylammoniumsalz-Struktur  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{BH}_2\}\text{Cl}$ .

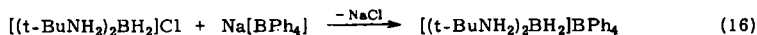
Mit Chlorokomplexbildnern reagieren die Salze  $[(\text{Amin})_2\text{BH}_2]\text{Cl}$  sehr leicht. So führt die Umsetzung von  $\{(\text{t-BuNH}_2)_2\text{BH}_2\}\text{Cl}$  mit  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{AlCl}_3$  nach



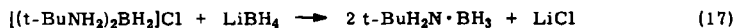
zum entsprechenden Tetrachloroferrat bzw. Tetrachloroaluminat. Das IR-Spektrum der Chlorokomplexe entspricht weitestgehend dem der Ausgangsverbindung, so daß

keine wesentliche Änderung der Molekelstruktur während der Komplexbildung erfolgt. Dies ist nur mit der Struktur eines Bis(amin)-dihydrido-bor(III)-halogenides in Einklang zu bringen.

In wäßriger Lösung fällt Natrium-tetraphenylborat das entsprechende Borazylammonium-tetraphenylborat:



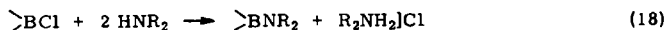
Hingegen war das entsprechende Boranat durch Umsetzung von Bis(tert.-butylamin)-dihydrido-bor(III)-chlorid mit Lithiumboranat in Äther nicht zugänglich. In der Hauptreaktion entsteht tert.-Butylamin-Boran,  $t\text{-BuH}_2\text{N} \cdot \text{BH}_3$ :



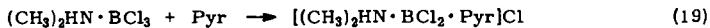
Geringfügige Wasserstoffentwicklung deutet auf eine Nebenreaktion hin.

#### SCHLUSSBETRACHTUNG

Die Aminolyse von Borhalogeniden ist eine der wichtigsten Methoden zur Gewinnung von Bor-Stickstoff-Verbindungen. Sie verläuft in den meisten Fällen entsprechend dem Schema:



Die Untersuchungen von J. F. BROWN<sup>17)</sup> zur Chlorwasserstoff-Eliminierung aus  $(\text{CH}_3)_2\text{HN} \cdot \text{BCl}_3$  zeigen, daß nur Triäthylamin, nicht jedoch Pyridin in der Lage ist, Chlorwasserstoff aus dieser Verbindung abzuspalten. Pyridin lagert sich an  $(\text{CH}_3)_2\text{HN} \cdot \text{BCl}_3$  an. Nach den oben angeführten Untersuchungen ist diese Reaktion zu formulieren:



Dieser Reaktionstyp ist bei der Aminolyse von  $\text{BH}_2\text{Cl}$  vorherrschend. Gleiches gilt für die Aminolyse von  $\text{Ph}_2\text{BCl}$ <sup>13, 18)</sup> sowie z. T. auch für  $\text{PhBCl}_2$ <sup>18)</sup> und  $\text{BCl}_3$ <sup>17, 19)</sup>. Entscheidend für den Reaktionsverlauf scheint die Stabilität des entstehenden Borazylammoniumsalzes zu sein, dessen Beständigkeit im wesentlichen von sterischen Faktoren abhängt. Ist das Borazylammoniumsalz instabil, so beobachtet man eine normal verlaufende Aminolyse im Sinne der Gleichung (18). So ist zwar das Salz  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{BCl}_2\}\text{Cl}$ <sup>15)</sup> darstellbar, nicht jedoch  $\{[\text{Ät}_2\text{NH}]_2\text{BCl}_2\}\text{Cl}$ . Den Einfluß sterischer Faktoren erkennt man auch an der Stabilitätsabnahme der Salze in der Reihe  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{BPh}_2\}\text{Cl}$ ,  $\{[\text{CH}_3\text{NH}_2]_2\text{BPh}_2\}\text{Cl}$  und  $\{[\text{NH}_3]_2\text{BPh}_2\}\text{Cl}$ . Damit wirft die vorliegende Untersuchung neues Licht auf die Aminolyse der Borhalogenide, denn im Falle der Aminolyse von  $\text{BH}_2\text{Cl}$  ist zu erwarten, daß sich besonders stabile Salze

<sup>17)</sup> J. Amer. chem. Soc. 74, 1220 [1952].

<sup>18)</sup> H. NÖTH, Habilitationsschrift, Univ. München, 1961.

<sup>19)</sup> B. M. MICHAJLOW, W. D. SCHEUDJAKOW und T. A. SCHATSCHEGOLEWA, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR 1962, 1698.

$[(\text{Amin})_2\text{BX}_2]\text{Cl}$  bilden, da  $\text{X} = \text{H}$  einen sehr kleinen Raumbedarf hat. Über weitere Untersuchungen zur Aminolyse von Borhalogeniden berichten wir an anderer Stelle.

Herzlicher Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG für die Förderung dieser Arbeit, desgleichen dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE. Fräulein R. HUMMEL danken wir für die Aufnahme von IR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Schmp. (unkorrigiert) wurden in einem Kupferblock ermittelt. Stickstoff wurde nach KJELDAHL, Halogenid nach VOLHARD oder MOHR, Bor als Mannitborsäure bestimmt. Wasserstoff wurde nach Hydrolyse der Verbindungen volumetrisch gemessen.

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen ist bereits an anderer Stelle beschrieben<sup>5)</sup>. Die im Rahmen der Arbeit erhaltenen Borazylammoniumsalze sind unter Angabe der Darstellungsmethode in der Tabelle aufgeführt. Nachfolgend werden einige typische Reaktionen beschrieben.

$[\text{Pyr}_2\text{BH}_2]\text{Cl}$ : 0.765 g  $\text{Pyr} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$  wurden in 30 ccm Äther gelöst und unter Rühren mit 0.7 ccm Pyridin in 10 ccm Äther tropfenweise versetzt. Kristalliner Niederschlag (1.0 g, 81% d. Th.), nach Umkristallisieren Schmp. 93° (Analyse s. Tabelle).

Die Verbindung ist in Wasser, Äthanol und Chloroform gut, in Tetrahydrofuran schwer und in Benzol, Petroläther und Äther unlöslich. Mit konz. Salzsäure versetzt, beginnt die Wasserstoffentwicklung erst nach längerer Zeit sehr langsam. Hingegen wird bei Zusatz von 2n NaOH sofort Wasserstoff frei; weiterer Wasserstoff entwickelt sich nach Ansäuern der alkalischen Lösung. Wäßr. oder äthanol. Silbernitratlösung wird von der Substanz langsam zu Silber reduziert.

$[(t\text{-BuNH}_2)_2\text{BH}_2]\text{Cl}$ : 0.65 g  $t\text{-BuH}_2\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$  in 10 ccm Äther wurden mit 0.6 ccm  $t\text{-BuNH}_2$  versetzt. Nach einigen Stdn. hatte sich in fast quantitativer Ausb. (1.04 g, 99% d. Th.) das Borazylammoniumsalz gebildet. Aus  $\text{CHCl}_3$  Schmp. 182° (Zers.).

$[(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{BH}_2]\text{Cl}$ : In 300 ccm äther. 0.16 m  $\text{BH}_2\text{Cl}$ -Lösung (48 mMol  $\text{BH}_2\text{Cl}$ ) wurden unter Rühren 5.0 g  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  eingeleitet. In exothermer Reaktion entstand unter Nebelbildung ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wurde nach einigen Stdn. auf etwa 50 ccm eingengt, der Niederschlag abgefrittet und getrocknet. Aus  $\text{CHCl}_3/\text{Äther}$  Ausb. 4.2 g (79% d. Th.), Schmp. 76–78°.

$[\text{Pyr}(t\text{-BuNH}_2)\text{BH}_2]\text{Cl}$ : 1.75 g  $\text{Pyr} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$  wurden in 20 ccm Äther unter Rühren tropfenweise mit 2.0 ccm  $t\text{-BuNH}_2$  versetzt. 2.5 g (91% d. Th.), Schmp. 168–171° (Zers.). Das Produkt war mit einem aus  $t\text{-BuH}_2\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{Cl}$  und Pyridin dargestellten Salz identisch (Misch-Schmp. und IR-Spektrum).

$[\text{Ät}_2\text{NH}(\text{CH}_3\text{NH}_2)\text{BH}_2]\text{Cl}$ : 0.52 g  $N\text{-Diäthylborazan}$  wurden mit 0.41 g  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$  in 35 ccm  $\text{CHCl}_3$  unter Rückfluß erhitzt, wobei sich das Methylammoniumchlorid unter Wasserstoffentwicklung löste. Die klare Lösung wurde eingengt und das Salz aus dem Konzentrat mit Äther gefällt. Ausb. 0.9 g (99% d. Th.), Schmp. 73°.

$[(t\text{-BuNH}_2)_2\text{BH}_2]\text{FeCl}_4$ : 20 ccm äther. 0.1 m  $\text{FeCl}_3$ -Lösung wurden zu einer Suspension von 320 mg  $[(t\text{-BuNH}_2)_2\text{BH}_2]\text{Cl}$  in Äther gefügt. Beim Umschütteln ging das Salz in Lösung und schied sich z. T. wieder aus. Nach Einengen der Lösung wurde mit Petroläther gefällt. Die gelben Nadeln vom Schmp. 135° (Zers.) waren in Äther unlöslich. Ausb. 500 mg (82% d. Th.).

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{BN}_2\text{Cl}_4\text{Fe}$  (356.8) Ber. B 3.09 Cl 39.76 Fe 15.65 N 7.85

Gef. B 3.03 Cl 39.79 Fe 16.23 N 7.99

## Schmelzpunkte und analytische Daten der dargestellten Borazylammoniumsalze

Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Schmp. (°C)	Methode *)	Ber.	Gef.	
(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> ]Cl	H <sub>8</sub> BCIN <sub>2</sub> (82.4)	—	b	B	13.14	12.90
				Cl	43.05	42.87
				N	34.02	33.83
				H <sup>⊖</sup>	2.44	2.42
[(CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> ]Cl	C <sub>2</sub> H <sub>12</sub> BCIN <sub>2</sub> (110.4)	76—78	a, b, d	B	9.80	9.52
				Cl	32.11	31.65
				N	25.38	24.93
				H <sup>⊖</sup>	1.82	1.75
[(PrNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> ]Cl	C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> BCIN <sub>2</sub> (166.5)	115	a, b, d	B	6.49	6.61
				Cl	21.29	21.13
				N	16.83	17.02
				H <sup>⊖</sup>	1.20	1.20
[(t-BuNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> ]Cl	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> BCIN <sub>2</sub> (194.6)	182	a, b, d	B	5.56	5.21
				Cl	18.22	18.06
				N	14.40	13.81
				H <sup>⊖</sup>	1.03	1.02
[(t-BuNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> ]Br	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> BBrN <sub>2</sub> (239.0)	186	a	B	4.53	4.38
				Br	33.43	33.17
				N	11.72	11.21
				H <sup>⊖</sup>	3.78	3.84
[(t-BuNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> ]J	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> BJN <sub>2</sub> (286.0)	202	a	J	44.37	44.27
				N	9.80	9.81
				H <sup>⊖</sup>	0.70	0.68
				B	7.83	7.77
{[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH] <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> }Cl	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> BCIN <sub>2</sub> (138.5)	78	a, b, c	Cl	25.61	25.33
				N	20.24	19.38
				H <sup>⊖</sup>	1.45	1.44
				B	5.24	4.98
[Pyr <sub>2</sub> BH <sub>2</sub> ]Cl	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> BCIN <sub>2</sub> (206.5)	93	a, b	Cl	17.17	16.84
				N	13.70	12.46
				H <sup>⊖</sup>	0.98	0.93
				B	7.83	7.57
[NH <sub>3</sub> (t-BuNH <sub>2</sub> )BH <sub>2</sub> ]Cl	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> BCIN <sub>2</sub> (138.5)	164	a	Cl	25.61	24.76
				N	20.24	20.01
				H <sup>⊖</sup>	1.45	1.40
				B	4.86	4.80
[Ät <sub>3</sub> N(t-BuNH <sub>2</sub> )BH <sub>2</sub> ]Cl	C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> BCIN <sub>2</sub> (222.6)	183	a	Cl	15.93	16.43
				N	12.58	12.48
				B	5.41	5.11
				Cl	17.73	17.10
[Pyr(t-BuNH <sub>2</sub> )BH <sub>2</sub> ]Cl	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> BCIN <sub>2</sub> (200.5)	168—171	a	N	13.99	13.72
				H <sup>⊖</sup>	1.00	0.98
				B	7.11	7.03
				Cl	23.17	23.00
[Ät <sub>2</sub> NH(CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> )BH <sub>2</sub> ]Cl	C <sub>5</sub> H <sub>18</sub> BCIN <sub>2</sub> (152.5)	73	a, c	N	18.40	18.02

\*) a) Amin-Monochlorboran + Amin; b) Monochlorboran + Amin; c) Amin-Boran + Alkylammoniumchlorid; d) Amin-Boran + Benzoylchlorid<sup>3)</sup>.

[*(t-BuNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>*]AlCl<sub>4</sub>: Das Tetrachloroaluminat wurde analog dem Tetrachloroferrat aus 358 mg des Borazylammoniumsalzes und 260 mg AlCl<sub>3</sub> gewonnen. Ausb. 0.55 g (91% d. Th.). Die farblosen Spieße zersetzten sich beim Erhitzen. Bis 300° wurde kein Schmelzen beobachtet.

C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>BN<sub>2</sub>]AlCl<sub>4</sub> (327.9) Ber. Al 8.23 B 3.30 Cl 43.26 N 8.54

Gef. Al 8.21 B 3.23 Cl 41.93 N 8.53

Die IR-Spektren von [(t-BuNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>]Cl, dessen Tetrachloroferrat und Tetrachloroaluminat zeigen folgende Banden (aufgenommen in Nujol-Suspension bzw. in KBr).



$[(t\text{-BuNH}_2)_2\text{BH}_2]\text{Cl}$ : 3450(mst), 3147 (sst), 3090 (st), 3012 (st), 2910 (st), 2825 (ms), 2478 (st), 2358 (s), 2295 (s), 1598 (sst), 1480 (st), 1406 (mst), 1377 (sst), 1352 (sst), 1303 (s), 1238 (sst), 1212 (st), 1158 (mst), 1072 (mst), 968 (st), 933 (mst), 884 (st), 872 (s), 818/cm (s).

$[(t\text{-BuNH}_2)_2\text{BH}_2]\text{FeCl}_4$ : 3440 (mst), 3218 (mst), 3113 (st), 3000 (st), 2930 (st), 2500 (st), 2358 (s), 2300 (s), 1588 (sst), 1473 (st), 1408 (mst), 1382 (sst), 1337 (sst), 1232 (sst), 1218 (st), 1151 (mst), 1061 (mst), 960 (st), 931 (mst), 880 (st), 863 (s), 809/cm (s).

$[(t\text{-BuNH}_2)_2\text{BH}_2]\text{AlCl}_4$ : 3430 (mst), 3100 (st), 3000 (st), 2478 (st), 2358 (s), 1588 (sst), 1473 (st), 1408 (mst), 1380 (sst), 1352 (sst), 1236 (sst), 1210 (st), 1156 (mst), 1061 (mst), 960 (st), 932 (mst), 885 (mst), 807/cm (s).

*tert.-Butylamin-Boran*: 1.5 g  $[(t\text{-BuNH}_2)_2\text{BH}_2]\text{Cl}$  wurden in etwas Äther suspendiert und tropfenweise unter Rühren bei Raumtemperatur mit 9.6 ccm 0.8 *m*  $\text{LiBH}_4$ -Lösung in Äther umgesetzt. Nach 3 Stdn. wurde vom feinteiligen Niederschlag abgefrittet (G4!) und die Ätherlösung eingeeengt. Es kristallisierten 1.3 g (97% d. Th.)  $t\text{-BuH}_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$ , Schmp. 96°, Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum.

$[(t\text{-BuNH}_2)_2\text{BH}_2]\text{BPh}_4$ : 700 mg  $[(t\text{-BuNH}_2)_2\text{BH}_2]\text{Cl}$  wurden in wenig Wasser gelöst und bei 5° mit einem Unterschub an  $\text{NaBPh}_4$  (2.5 mMol) in Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 1.1 g (92% d. Th., bezogen auf  $\text{NaBPh}_4$ ).

$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{N}_2$  (478.3) Ber. B 4.52 N 5.86 Gef. B 4.2 N 5.62