

HERMANN J. BECHER und HELMUT DIEHL

**Dipolmomentmessungen an Monoaminoboranen
zur Konstitutionsbestimmung der Rotationsisomeren des
Methylphenylamino-methyl-chlor-borans¹⁾**

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 8. August 1964)

Die Dipolmomente der Monoaminoborane



$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ wurden in Benzollösung nach der Methode von GUGGENHEIM bestimmt. Zur Berechnung der Dipolmomente unsymmetrisch substituierter Aminoborane vom Typ $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'\text{R}''$ aus denen der symmetrischen Derivate $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'_2$ und $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}''_2$ wurde eine Beziehung abgeleitet und deren Gültigkeit an den Verbindungen $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ nachgewiesen. Die Anwendung dieser Beziehung auf die Dipolmomente der *cis*- und *trans*-Konfiguration von $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ermöglichte den Nachweis, daß bei Raumtemperatur die *trans*-Form überwiegt. Die induktive Beeinflussung der resultierenden Dipolmomente durch die verschiedenen Substituenten an der B-N-Bindung wird im Zusammenhang mit dem Frequenzwert der BN-Valenzschwingung diskutiert. Das bisher nicht bekannte $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wird beschrieben und für $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ein neues Darstellungsverfahren angegeben.

In den letzten Jahren wurde bei den unsymmetrisch substituierten Monoaminoboranen $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{Ph})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5^*)$ durch ¹H-NMR-Messungen *cis-trans*-Isomerie der Substituenten an der BN-Bindung nachgewiesen²⁻⁴⁾. Im Isomerengleichgewicht der beiden ersteren Verbindungen herrschte bei Raumtemperatur jeweils eine Form stark vor. Wir bestimmten die Konstitution dieser begünstigten Form durch die Messung von Dipolmomenten. Da beim $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ die ¹H-NMR-Messungen gezeigt hatten, daß das Isomerenverhältnis bei Raumtemperatur wenigstens 10:1 beträgt, muß das Dipolmoment des Gemisches nahe bei dem der stabileren Form liegen. Wegen der großen Isomerisierungsgeschwindigkeit konnte an eine Trennung der Isomeren nicht gedacht werden, so daß Anhaltswerte für die Dipolmomente beider Formen aus Vergleichsmessungen berechnet werden mußten. Hierzu entwickelten wir aufgrund der folgenden Überlegungen eine einfache Beziehung.

*) Ph = Phenyl.

1) Dissertat. H. DIEHL, Techn. Hochschule Stuttgart 1964.

2) T. TOTANI, H. WATANABE, T. NAKAGAWA, O. OHASHI und M. KUBO, *Advances Chem.*, Ser. 42, 108 [1964].

3) H. BAECHLE und H. J. BECHER, *Advances Chem.*, Ser. 42, 71 [1964].

4) W. S. BREY JR., M. E. FULLER II, G. E. RYSCHKWITSCH und A. S. MARSHALL, *Advances Chem.*, Ser. 42, 100 [1964].

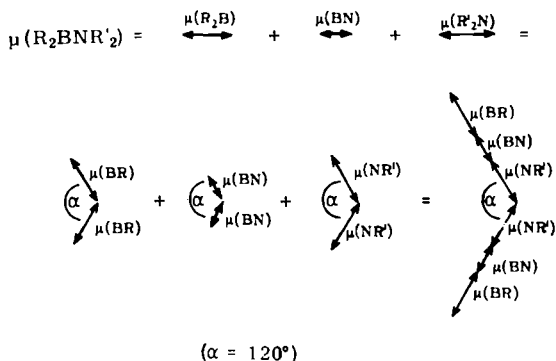
In Monoaminoboranen ist die Valenzkonfiguration der Gruppe $\text{>B}\cdots\text{N}<$ überwiegend planar. Man kann daher die Dipolmomente von Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'_2$ additiv aus Gruppenmomenten der Molekelteile $\text{R}\text{>B}$, $\text{B}\cdots\text{N}$ und $\text{N}<\text{R}'$ zusammensetzen, die alle in der BN-Bindungsrichtung orientiert sind. Die Gruppenmomente von R_2B und $\text{R}'_2\text{N}$ sind die resultierenden Vektoren von je zwei Bindungsmomenten $\mu(\text{BR})$ und $\mu(\text{NR}')$, entsprechend den Gleichungen

$$\mu(\text{R}_2\text{B}) = \sqrt{2\mu^2(\text{BR})(1 + \cos\alpha)}$$

$$\mu(\text{R}'_2\text{N}) = \sqrt{2\mu^2(\text{NR}') (1 + \cos\alpha)},$$

wobei α der Valenzwinkel $\text{R}\text{>B}$ bzw. $\text{R}'<\text{N}$ ist.

Bei Valenzwinkeln von 120° , die in Monoaminoboranen infolge der sp^2 -Hybridisierung am Bor- und Stickstoffatom annähernd verwirklicht sein werden, haben die Gruppenmomente $\mu(\text{R}_2\text{B})$ und $\mu(\text{R}'_2\text{N})$ den gleichen Betrag wie die entsprechenden Bindungsmomente. Wenn die Valenzwinkel $\text{R}\text{>B}$ und $\text{R}'<\text{N}$ zwar etwas von 120° abweichen, die Koplanarität der Bindungen an der $\text{B}\cdots\text{N}$ -Gruppe aber erhalten bleibt, lassen sich die Gruppenmomente $\mu(\text{R}_2\text{B})$ und $\mu(\text{R}'_2\text{N})$ auf die Vektoren von zwei scheinbaren Bindungsmomenten zurückführen, die zueinander in 120° -Winkeln stehen, und deren Betrag den Gruppenmomenten gleich ist. Auch das BN-Bindungsmoment läßt sich formal auf die Vektoraddition von zwei derartigen 120° -Bindungsmomenten zurückführen. Das Gesamtmoment kann dann entweder aus Gruppenmomenten oder aus 120° -Bindungsmomenten entsprechend dem folgenden Schema gebildet werden:



Konstruiert man nun das Dipolmoment eines Monoaminoborans vom Typ $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}''$ in gleicher Weise aus den einzelnen 120° -Bindungsmomenten, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß man sein Dipolmoment aus denen der analog substituierten Aminoborane $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'_2$ und $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}''_2$ durch Vektoraddition berechnen kann. Wenn man mit μ_1 das gesuchte Dipolmoment der Verbindung $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}''$, mit μ_2 und μ_3 die bekannten Momente der Verbindungen $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'_2$ und $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}''_2$ bezeichnet, lautet die zugehörige Beziehung

$$\mu_1 = \sqrt{\mu_2^2 + \mu_3^2 - \mu_2 \cdot \mu_3}$$

In der gleichen Weise kann man aus geeigneten Vergleichsverbindungen die Dipolmomente von am Boratom oder gleichzeitig am Bor- und Stickstoffatom unsymmetrisch substituierten Aminoboranen berechnen.

Der Vorteil der vorstehenden Beziehung liegt darin, daß die einzelnen Gruppenmomente dem Betrag nach nicht festgelegt werden müssen, da nur die aus ihnen resultierenden Gesamtmomente der Vergleichsverbindungen benötigt werden. Die Verlässlichkeit der so berechneten Werte hängt davon ab, ob in den unsymmetrisch substituierten Monoaminoboranen die Bindungen in Bezug auf ihre Orientierung zur BN-Bindung und ihre Polarität denen in den symmetrisch substituierten Derivaten entsprechen. Deshalb wurde zunächst geprüft, ob die Beziehung bei den Verbindungen $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ mit der Beobachtung übereinstimmende Werte liefert.

Von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Aminoboranen wurden die Dielektrizitätskonstanten und Brechungszahlen verdünnter benzolischer Lösungen gemessen und nach dem Auswertverfahren von GUGGENHEIM⁵⁾ daraus die Orientierungspolarisationen berechnet. Die Atompolarisation wurde zusätzlich mit einem Anteil von 5% der Molrefraktion berücksichtigt. Sie ist damit nur recht grob erfaßt, doch ist ihre Auswirkung auf das Dipolmoment bei allen über 1 Debye liegenden Werten gering. Ferner haben wir aus unseren Meßwerten die Molpolarisation nach der Mischungsregel bestimmt und graphisch auf unendlich verdünnte Lösungen extrapoliert. Bei den stärker polaren Amino-dichlor-boranen war diese Extrapolation infolge starker Konzentrationsabhängigkeit der Molpolarisation mit einiger Unsicherheit behaftet. Sie führte zu um 2–4% niedrigeren Dipolmomenten als die Auswertung nach GUGGENHEIM. Bei den Amino-dimethyl-boranen wurde dagegen nach beiden Verfahren das gleiche Ergebnis erhalten. Da bei unseren Messungen die Dielektrizitätskonstanten, die Quadrate der Brechungszahlen und die Dichten der Lösungen lineare Abhängigkeit vom Gewichtsverhältnis „Gelöstes zu Lösung“ zeigten, vermag die Extrapolation nach GUGGENHEIM die verlässlicheren Werte zu liefern.

Die nach der Gleichung von GUGGENHEIM erhaltenen Orientierungspolarisationen, die Molrefraktionen R_D und die nach der Gleichung $\mu = 0.01281 \sqrt{T(P_0 - 0.05 R_D)}$ berechneten Dipolmomente der untersuchten Aminoborane sind in Tab. 1 zusammengestellt. Bei den letzten vier Verbindungen der Tab. wurden die Molrefraktionen aus Messungen an benzolischen Lösungen gewonnen. Die Molrefraktionen der Amino-dichlor-borane wurden dagegen aus den Werten für die Amino-dimethyl-borane durch Verwendung eines Inkrementes von 16.1 für die BCl_2 -Gruppe statt 15.1 für die $\text{B}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe berechnet.

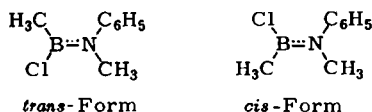
Tab. 1. Dipolmomentmessungen an Aminoboranen

	P_0	R_D	μ (D)	μ (ber.)
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	195.1	30.3	3.05	
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	178.6	51.0	2.91	2.88
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	152.8	71.2	2.68	
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$			1.40 ⁶⁾	
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	32.4	50.0	1.20	1.22
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	10.8	70.2	0.59	
$\text{CH}_3(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	119.7	49.8	2.37	2.32 (<i>trans</i> -Form) 2.80 (<i>cis</i> -Form)

5) E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 [1949] und **47**, 573 [1951].

6) H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 273 [1952].

Die bei den unsymmetrisch substituierten Aminoboranen angegebenen berechneten Werte für μ sind aus den Dipolmomenten der entsprechend symmetrisch substituierten Derivate nach der oben angegebenen Beziehung berechnet worden. Die gute Übereinstimmung zwischen Erwartung und Beobachtung beim $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ rechtfertigte die Anwendung der Beziehung zur Berechnung von Erwartungswerten für die *cis*- und *trans*-Form des $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$.



Das für das Isomerengemisch des $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ gefundene Dipolmoment liegt nur wenig über dem berechneten Wert der reinen *trans*-Form, die von den Isomeren das kleinere Moment hat. Demnach besitzt die im Gleichgewicht zu über 90% vorliegende Molekelart die *trans*-Konfiguration.

Die Dipolmomente der Tab. 1 ermöglichen noch einige Aussagen über wechselseitige Bindungsbeeinflussungen in den Aminoboranen. Wenn die Elektronenverteilung in den Bindungen des Molekelteils $\text{>B}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ beim $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ übereinstimmt, muß man den Unterschied von 1.65 Debye-Einheiten in ihren Dipolmomenten auf die Differenz der BCl_2 - und $\text{B}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppenmomente zurückführen. Diese Differenz läßt sich aus den Dipolmomenten von Alkyl-dichlor-boranen⁷⁾ zu 1.45 D abschätzen. Bei ihrer Übertragung auf die Verbindungen $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ folgt aus dem Wert von 1.65 D für die Differenz ihrer Dipolmomente, daß die Teilmomente der Gruppe $\text{>B}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ in diesen beiden Verbindungen nicht ganz übereinstimmen. Die größere Differenz kann erklärt werden, wenn beim $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ in der Gruppe $\text{B}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ die auf das Boratom hin gerichtete Elektronenverschiebung größer ist als beim $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Bei den Verbindungen $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ beträgt die Differenz der Dipolmomente 2.1 D. Im Vergleich zu den Dimethylamino-boranen ist hier durch die Wechselwirkung zwischen den freien Elektronen des Stickstoffatoms und den π -Elektronen der Phenylringe in der Gruppe $\text{B}=\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ der Elektronenübergang in Richtung auf das Boratom vermindert. Dieser Effekt äußert sich in der Erniedrigung der Dipolmomente beim Übergang von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zu $\text{Cl}_2\text{B}-\text{NPh}_2$ und von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zu $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NPh}_2$ ($\Delta = 0.37$ bzw. 0.81 D). Die BCl_2 -Gruppe gibt aber dem durch die aromatische Substitution am Stickstoff verursachten Elektronenzug weniger nach als die $\text{B}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe. Diese Folgerung aus den Dipolmomenten steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Gang der BN-Valenzschwingung in den gleichen Aminoboranen. Um die bisher nicht untersuchte Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in den Frequenzvergleich einbeziehen zu können, haben wir ihr Raman- und Infrarotspektrum gemessen und die gefundenen Frequenzen in Anlehnung an die Beobachtung an anderen Aminoboranen zugeordnet. In Tab. 2 sind für zwei Reihen von Aminoboranen die Frequenzen angegeben worden, die überwiegend durch die Valenzschwingung der BN-Bindung bestimmt sind. Beim $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sind vorläufig je zwei Frequenzen als

⁷⁾ C. CURRAN, P. A. MCCUSKER und H. MARKOWSKI, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5188 [1957].

ν_{BN} zur Diskussion gestellt worden, da in neueren Arbeiten ein Tausch der früher als ν_{BN} angesehenen Frequenz bei ~ 1525 mit einer früher als δ_{NCH_3} bezeichneten bei $1415/\text{cm}$ angeregt wurde⁸⁾. Unabhängig von diesem Problem, das zur Zeit von uns geklärt werden soll, erkennt man den Einfluß der Phenylierung am N-Atom in einem Absinken der Frequenz ν_{BN} . Der Effekt ist, in Übereinstimmung mit dem Gang der Dipolmomente, in der Reihe der Amino-dimethyl-borane größer als in der der Amino-dichlor-borane.

Tab. 2. BN-Valenzschwingungen in einigen Aminoboranen

	$\nu_{\text{BN}} (\text{cm}^{-1})$		$\nu_{\text{BN}} (\text{cm}^{-1})$
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2^9)$	1414 oder 1528	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2^9)$	1415 oder 1527
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5^{10)}$	1400	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5^{10)}$	1385
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{11)}$	1378	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	1350

ZUR DARSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON DIPHENYLAMINO-DIMETHYL-BORAN
UND METHYLPHENYLAMINO-METHYL-CHLOR-BORAN

Von den in dieser Arbeit untersuchten Aminoboranen ist das $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NPh}_2$ bisher nicht beschrieben. Wir konnten es durch Methylieren von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{NPh}_2$ mit CH_3MgBr erhalten. Dabei ist es nicht erforderlich, das aus BCl_3 und Diphenylamin in Benzol durch HCl -Abspaltung gebildete $\text{Cl}_2\text{B}-\text{NPh}_2$ zu isolieren. $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NPh}_2$ ist eine stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit, wird durch Wasser rasch hydrolysiert und verfärbt sich an der Luft bald braun.

$\text{CH}_3(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ wurde von TOTANI und Mitarbb.²⁾ für die NMR-spektroskopische Untersuchung durch partielle Umsetzung von CH_3BCl_2 mit Methyl-anilin synthetisiert. Wir konnten diese Verbindung durch Komproportionieren von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ mit $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$, die wir beide für die beschriebenen Messungen darstellen mußten, erhalten. Das Gemisch beider Verbindungen wurde unter Stickstoff 20 Stunden auf 160° erhitzt und dann bei 12 Torr fraktioniert. Als Hauptfraktion ging die gemischt substituierte Verbindung $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ einheitlich über. Die Abwesenheit der beiden Ausgangsprodukte wurde durch das IR- und ^1H -NMR-Spektrum sichergestellt. Die Verbindung ist frisch destilliert farblos und stark lichtbrechend, färbt sich aber mit ganz geringen Luft- und Feuchtigkeitsspuren rasch gelb bis rosa. Sie hydrolysiert in sehr heftiger Reaktion.

Bei der Methylierung von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{Me})\text{Ph}$ mit CH_3MgBr machten wir eine Beobachtung, die eine Erklärung für die schwankende und oft unbefriedigende Ausbeute bei der Alkylierung von Amino-dichlor-boranen zu geben vermag. Wir stellten als flüchtiges Nebenprodukt Trimethylbor und als Nachlauf bei der Destillation die bisher nicht bekannte Verbindung $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}]_2$ fest. Beide Verbindungen sind

8) Privatmittel. von H. NÖTH, Institut für Anorg. Chemie der Universität München, und K. NIEDENZU, Army Research Office Durham, North Carolina.

9) H. J. BECHER, Spectrochim. Acta [London] 19, 575 [1963].

10) H. BAECHLE und H. J. BECHER, Spectrochim. Acta [London], im Druck.

11) H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. 289, 262 [1957].

sehr wahrscheinlich infolge einer Reaktion von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ mit örtlichem Überschuß an Grignard-Reagens nach der Gleichung



entstanden. Als weiteres Nebenprodukt wurde in zwei Ansätzen das bereits bekannte $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}]_3$ beobachtet.

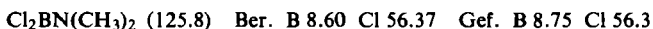
Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sind wir für die Förderung der Arbeit durch Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

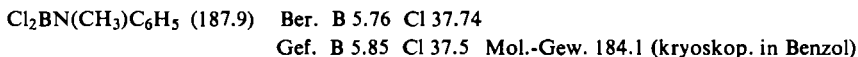
Alle nachstehenden Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt. Bei der Darstellung und Handhabung der Methylborane wurde zusätzlich stets unter strömendem Stickstoff oder im abgeschlossenen System gearbeitet.

$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$: Nach J. F. BROWN¹²⁾ wurden 88 g BCl_3 in 750 ccm wasserfreies Benzol unter Kühlung bis dicht an den Erstarrungspunkt eingeleitet und dann bei lebhaftem Rühren und Kühlen auf $0-5^\circ$ 34 g wasserfreies *Dimethylamin* zukondensiert. Nach Zutropfen von 78 g Triäthylamin in 200 ccm Benzol, 8 stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur und anschließendem Filtrieren wird das Filtrat an einer 80-cm-Ringspaltkolonne fraktioniert. $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ geht bei $111.5^\circ/740$ Torr über. Ausb. 76 g. Das Produkt geht rasch in die feuchtigkeitsbeständige dimere Form über, aus der die monomere Form jeweils frisch durch Destillation i. Hochvak. zurückgewonnen werden kann.

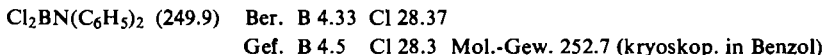
Bei den folgenden analytischen Bestimmungen wurde Cl potentiometrisch mit AgNO_3 titriert, B als $\text{B}(\text{OH})_3$ acidimetrisch bestimmt, C, H und N durch Verbrennung ermittelt.



$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ¹⁰⁾: Zu 160 g BCl_3 in 1.2 l Benzol wurden wie vorstehend 146.6 g *Methylanilin* und 138 g Triäthylamin gegeben. Die Fraktionierung bei 10 Torr ergab 201 g $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$, Sdp.₁₀ 96.5° .



$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$: Die Darstellung erfolgte nach dem früher beschriebenen Verfahren¹¹⁾. Umgesetzt wurden 47 g BCl_3 in 700 ccm Benzol mit 64 g *Diphenylamin* in 200 ccm Benzol. Die konzentrierte Benzollösung des gebildeten $\text{Cl}_2\text{B}-\text{NPh}_2$ wurde in einer ganz verblasenen Glasapparatur vom Benzol befreit und dann das $\text{Cl}_2\text{B}-\text{NPh}_2$ i. Vak. von besser als 10^{-3} Torr bei 105° Ölbadtemperatur in eine Vorlage übergetrieben. Reinigung durch erneutes Umdestillieren i. Hochvak. Ausb. 44.5 g.



$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ^{10, 13)}: Aus 31 g *Magnesiumspänen* wurde in 1 l Äther mit CH_3Br eine Grignard-Lösung hergestellt, aus der der Äther zunächst bei 10 Torr und dann i. Hochvak. entfernt wurde. Der Rückstand wurde in 700 ccm Benzol suspendiert und unter Kühlung auf -15° eine Mischung von 100 ccm Benzol und 86 g $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ zugetropfelt. Nach 8 Stdn. wurde die Temperatur auf 40° gesteigert. Dabei entwickelte sich etwas Trimethylbor, das wegen seiner Selbstentzündlichkeit durch einen Stickstoffstrom weggeführt und bei -78° kondensiert wurde. Aus dem Filtrat destillierte man zunächst bei Normaldruck

¹²⁾ J. F. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1220 [1952].

¹³⁾ K. NIEDENZU und J. DAWSON, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5553 [1959].

das Benzol ab und rektifizierte dann an der Kolonne $(CH_3)_2B-N(CH_3)C_6H_5$ bei $63^\circ/12$ Torr. Im Anschluß daran geht als Nebenprodukt $CH_3B[N(CH_3)C_6H_5]_2$ bei $120^\circ/12$ Torr über. Ausb. an $(CH_3)_2B-N(CH_3)C_6H_5$ 24 g. — In einer Abwandlung dieser Methode wurde die äther. Lösung von CH_3MgBr zur benzol. Lösung von $Cl_2B-N(CH_3)C_6H_5$ getropft. Die Ausbeuten waren dabei ähnlich.

$(CH_3)_2BN(CH_3)C_6H_5$ (147.0) Ber. B 7.36 N 9.53
Gef. B 7.0 N 9.4 Mol.-Gew. 146 (kryoskop. in Benzol)

$CH_3B[N(CH_3)C_6H_5]_2$ (238.1) Ber. C 75.68 H 8.04 N 11.76 Gef. C 75.0 H 7.6 N 11.5
Mol.-Gew. 235.0 (kryoskop. in Benzol)

$(CH_3)_2B-N(C_6H_5)_2$: Eine Grignard-Lösung, bereitet aus 24 g *Mg* und 100 g CH_3Br in 1000 ccm Äther, wurde zu einer Lösung von $Cl_2B-N(C_6H_5)_2$ in 900 ccm Benzol, hergestellt aus 52 g BCl_3 und 69 g Diphenylamin im gleichen Lösungsmittel ohne Isolierung des $Cl_2B-N(C_6H_5)_2$, getropft. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit Benzol extrahiert und nach Filtrieren und Konzentrieren des Extraktes das $(CH_3)_2B-N(C_6H_5)_2$, wie beim $Cl_2B-N(C_6H_5)_2$ beschrieben, i. Hochvak. destilliert. Es ging bei 84° Ölbadtemperatur über.

$(CH_3)_2BN(C_6H_5)_2$ (209.1) Ber. C 80.44 H 7.71 B 5.17 N 6.70
Gef. C 79.8 H 7.8 B 5.4 N 6.7
Mol.-Gew. 210 (kryoskop. in Benzol)

$CH_3(Cl)B-N(CH_3)C_6H_5$: 11 g $(CH_3)_2B-N(CH_3)C_6H_5$ und 16 g $Cl_2B-N(CH_3)C_6H_5$ wurden in Gegenwart einer geringen Menge metallischen Quecksilbers, das nach K. NIEDENZU¹³⁾ die Komproportionierung von Aminoboranen beschleunigen soll, in einem Reaktionskolben unter Stickstoff 20 Stdn. auf 160° erhitzt. Dann wurde rektifiziert; $CH_3(Cl)B-N(CH_3)C_6H_5$ geht bei $83^\circ/12$ Torr einheitlich über. Ausb. nach Umdestillieren i. Hochvak. 15 g.

$CH_3(Cl)BN(CH_3)C_6H_5$ (167.4) Ber. B 6.46 Cl 21.18
Gef. B 6.6 Cl 20.9 Mol.-Gew. 165.3 (kryoskop. in Benzol)

Dielektrizitätskonstanten: Die Messungen wurden mit dem Dipolmeter der Firma K. Slevogt ausgeführt. Meßfrequenz 1.8 MHz. Die Bereitung der Meßlösungen, die Füllung des Meßkondensators sowie der Pyknometer zur Dichtebestimmung wurden stets in einem Schutzgaskasten unter trockenem Stickstoff vorgenommen.