

## HEINRICH NÖTH, SIEGMAR LUKAS und PETER SCHWEIZER

Beiträge zur Chemie des Bors, XXXIII<sup>1)</sup>Über Bis(dimethylamin)-phenyl-chloro-bor-chlorid,  
{[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH]<sub>2</sub>B(Cl)Ph}Cl<sup>2)</sup>

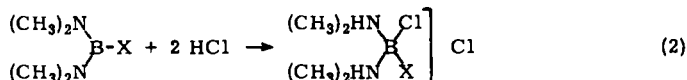
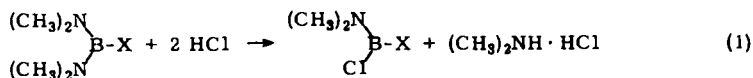
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 5. August 1964)

Phenyl-bis(dimethylamino)-boran addiert Chlorwasserstoff zum Bis(dimethylamin)-phenyl-chloro-bor-chlorid, das sich in der Hitze zu Dimethylammoniumchlorid und Phenyl-dimethylamino-bor-chlorid zersetzt.

Die Größe und Art der Gruppe X bestimmt in Dimethylamino-boranen vom Typ [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>BX das Verhalten gegenüber Chlorwasserstoff. Ist ihr Raumbedarf groß, so führt die Einwirkung von 2 Moll. HCl zur Substitution einer Dimethylaminogruppe gegen ein Chloratom (Gl. (1)). Dieser Reaktionsverlauf ist für X = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>3)</sup>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>3)</sup>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4)</sup>, SiPh<sub>3</sub><sup>4)</sup>, B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>5)</sup> und N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>6)</sup> bekannt.

Ist hingegen der Platzanspruch von X nicht sonderlich gravierend, wie z. B. bei X = H<sup>7)</sup>, CH<sub>3</sub><sup>3)</sup> und Cl<sup>6)</sup>, dann resultiert ein stabiles „Borazylammoniumsalz“<sup>8)</sup> gemäß (2).



Die allgemeinste Formel für Salze dieser Art ist [(Base)<sub>2</sub>BXY]Z. Auch wenn der Raumbedarf von X und Y beträchtlich ist, können derartige Salze isolierbar sein, vorausgesetzt, daß dann die Base weniger Platz beansprucht. So entsteht z. B. bei der Einwirkung von Pyridin auf Bortrijodid [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>BJ<sub>2</sub>]J<sup>9)</sup> oder durch Chlorierung von {[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N]<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>}Cl mit JCl das gegenüber Hydrolyse recht beständige Kation {[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N]<sub>2</sub>BCl<sub>2</sub>}<sup>9)</sup>, das man z. B. als Hexafluorophosphat fällen kann<sup>10)</sup>.

1) XXXII. Mittel.: H. NÖTH und W. SCHRÄGLE, Chem. Ber. **98**, 352 [1965].

2) Teil der Dissertat. S. LUKAS, Univ. München 1962. Als Abkürzung für C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> verwenden wir das Symbol Ph.

3) H. NÖTH und P. FRITZ, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 297 [1963].

4) H. NÖTH und G. HÖLLERER, Angew. Chem. **74**, 718 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 551 [1962].

5) H. NÖTH und W. MEISTER, Z. Naturforsch. **17b**, 714 [1962].

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

7) H. NÖTH, W. A. DOROCHOV, P. FRITZ und F. PFAB, Z. anorg. allg. Chem. **318**, 293 [1962].

8) H. NÖTH, H. BEYER und H. J. VETTER, Chem. Ber. **97**, 110 [1964].

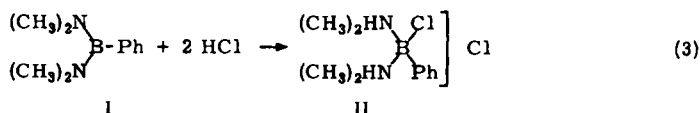
9) E. L. MUETTERTIES, J. inorg. nuclear Chem. **15**, 182 [1960].

10) N. E. MILLER und E. L. MUETTERTIES, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1033 [1964].

## BIS(DIMETHYLAMIN)-PHENYL-CHLORO-BOR-CHLORID

In der Reihe der bisher von uns untersuchten Borazylammoniumsalze vom Typ  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{B}(\text{Cl})\text{R}\}\text{Cl}$  erwies sich nur die Methylverbindung ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) als bei Raumtemperatur isolierbar. Verbindungen mit einer größeren Alkylgruppe sind instabil; ihr Nachweis gelingt jedoch bei tiefer Temperatur. Auf Grund des induktiven Effektes der Phenylgruppe erwarteten wir in Salzen von obigem Typ eine Festigung der B—N-Bindung. Dabei mußte zunächst offen bleiben, ob dieser Effekt in der Lage ist, den im Vergleich zur Alkylgruppe etwas angestiegenen sterischen Effekt der Phenylgruppe zu kompensieren. Betrachtungen an Kalottenmodellen zeigen, daß das  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{B}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_5\}^{\oplus}$ -Kation existenzfähig sein sollte.

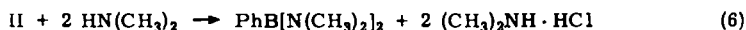
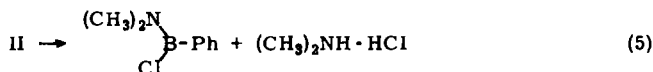
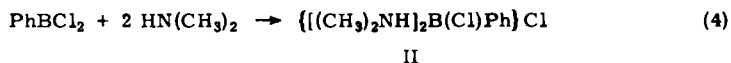
Phenyl-bis(dimethylamino)-boran (I) addiert bei Raumtemperatur in Ätherlösung maximal 2 Moll. HCl und zwar unabhängig vom eingesetzten Molverhältnis. Dies entspricht der Reaktion (3). Würde nämlich die B—N-Bindung von I im Sinne der



Reaktion (1) durch HCl gespalten, so müßte sich an das entstehende  $\text{PhB}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)_2$  in Gegenwart von HCl-Überschuß ein weiteres Mol. HCl zu  $\text{PhBCl}_2 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$  anlagern, entsprechend einem Gesamtverbrauch von 3 Moll. HCl je Mol. I.

Das Salz II ist nicht nur gemäß Gl. (3), sondern auch sehr leicht nach (4) zugänglich. Die Wahl des Lösungsmittels spielt dabei eine untergeordnete Rolle, solange nicht ein zu großer Überschuß an Amin vorliegt.

II läßt sich aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisieren, ohne daß dabei der Schmelzpunkt schärfer wird. Er ist außerdem von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig. Als Ursache dafür ist die etwa  $30-40^\circ$  unterhalb des Schmelzpunktes von II beginnende thermische Zersetzung anzusehen, die bei  $200^\circ$  praktisch quantitativ im Sinne von (5) abläuft. Hierbei resultieren die Produkte, die man bei der Einwirkung von HCl auf I unter B—N-Spaltung erwarten würde (vgl. Gl. (1)).



I

Die Hydrolyse-Beständigkeit von II ist nicht sonderlich ausgeprägt. Bereits nach 40 Minuten ist in wäßriger Lösung das gesamte Chlor als Chlorid faßbar. Schwerlösliche Salze des der Verbindung II zugrundeliegenden Kations waren durch Fällungsreaktionen aus wäßriger Lösung nicht zu gewinnen.

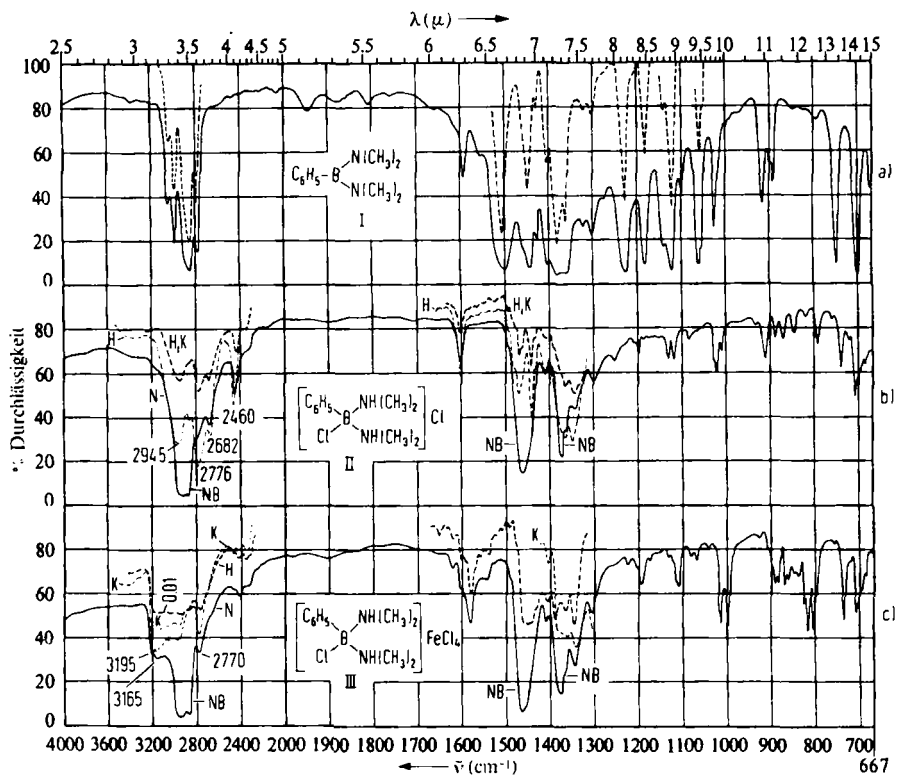
Die Dimethylaminolyse von II liefert erwartungsgemäß Phenyl-bis(dimethylamino)-boran. Die Summe der Gleichungen (4) und (6) gibt den Ablauf der Dimethylaminolyse von  $\text{PhBCl}_2$  wieder. An Stelle von Dimethylamin kann man aus II auch mittels Triäthylamins zwei Moll.  $\text{HCl}$  eliminieren (entspr. Gl. 6).

II liegt als Chlorokomplex vor, denn mit Eisen(III)-chlorid ist nur ein Chlorid-Ion von II in ein Tetrachloroferrat  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{B}(\text{Cl})\text{Ph}\}\text{FeCl}_4$  (III) überzuführen. Damit scheidet die auch mögliche „Hydrohalogenid“-Struktur  $\{\text{PhB}[\text{HN}(\text{CH}_3)_2]_2\}\text{Cl}_2$  aus.

Weitere Aufschlüsse über die Struktur der Verbindung II erbrachte die IR- und PMR-spektroskopische Untersuchung.

#### IR-SPEKTREN

Die Zahl der IR-aktiven Schwingungen nimmt beim Übergang von I zu II und III erwartungsgemäß zu. Überraschend ist dabei, daß die Banden bei 1405, 1384 und 1365/cm, die man der B-N-Bindung in I zuordnen kann, bei der Überführung in II an Intensität nur wenig verlieren und zu größeren Wellenzahlen (1410, 1368 und



IR-Spektren von a)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  (I) (Kapillarfilm), b)  $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl})\text{B}[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]_2]\text{Cl}$  (II) (0.109 mMol in 110 mg Nujol, bzw. 0.109 mMol in 200 mg Hostafilonöl, Schichtdicke 0.01 mm bzw. als Kapillarfilm K) und c) dessen Tetrachloroferrat (III) (dieselbe molare Konzentration wie bei II). NB = Nujolbande, H = in Hostafilon, N = in Nujol, K = kapillar

1347/cm) verschoben werden. Hingegen verlieren die Banden bei 1232 und 1188/cm stark an Intensität, so daß diese vielleicht der B—N-Bindung zuzuordnen sind. II besitzt im Bereich von 910—740/cm fünf Banden mittlerer Intensität, die bei I praktisch fehlen (dort finden sich nur zwei schwache, breite und wenig charakteristische Banden). Das Spektrum von III ähnelt dem von II, was auf Grund der Strukturähnlichkeit zu erwarten ist. Von einer vollständigen Zuordnung aller Banden sei abgesehen.

Wie die Abbildung zeigt, sind die Bandenverschiebungen im Bereich von 3330 bis 2000/cm besonders charakteristisch. In I finden sich bei 3020 und 3012/cm C—H-Schwingungen der Phenylgruppe und bei 2860 und 2796/cm die C—H-Schwingungen der Methylgruppe. Im IR-Spektrum von II ist keine ausgeprägte N—H-Valenzschwingung zu erkennen; sie wird wohl durch die Schulter bei 3205/cm angedeutet. Auch die C—H-Valenzschwingungen der Phenylgruppe sind von jenen der Methylgruppe nicht aufgelöst. Charakteristisch sind hingegen die Banden bei 2682 und 2460/cm, die man in diesem Bereich bei Salzen dieser Art findet und die auf N—H—Cl-Bindungen zurückzuführen sind<sup>\*)</sup>. Im Tetrachloroferrat III verlieren beide, insbesondere aber erstere, stark an Intensität, was auf den weitgehenden Zusammenbruch der Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist. Ursächlich damit zusammen hängt das Auftreten der N—H-Valenzschwingungen bei 3195 und 3165/cm.

Bei 1600/cm ist im Spektrum von II keine NH<sub>2</sub>-Deformationsbande zu erkennen, sondern nur die Ring-Schwingung des Phenylkerns. Damit ist die Gegenwart von Dimethylammoniumchlorid, das durch eine mögliche B—N-Spaltung (vgl. Gl. (I)) entstanden sein könnte, auszuschließen.

#### PMR-SPEKTREN

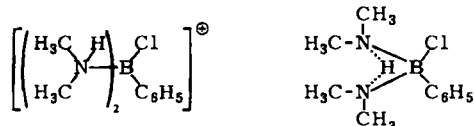
Die Methylprotonen<sup>\*\*</sup>) erscheinen in CHCl<sub>3</sub>-Lösung als breites Signal von 9 Hz Halbwertsbreite. Diese wird entweder durch Relaxationseffekte oder dadurch verursacht, daß die einzelnen Methylgruppen magnetisch sehr ähnlich, aber nicht völlig identisch sind. Die Protonen des Stickstoffs konnten nicht nachgewiesen werden. Das Phenylprotonensignal fällt offensichtlich mit dem des Lösungsmittels zusammen. In Trichloracetonitril kann es als Multiplet bei —455.5 und —440 Hz beobachtet werden. Überraschenderweise treten in diesem Lösungsmittel die Methylprotonen in Form von zwei Dubletts bei —158.5 und —153 bzw. —148.5 und —142.5 Hz mit einem geschätzten Intensitätsverhältnis von 1:2 auf. Diese Erscheinung läßt sich bisher nicht widerspruchsfrei deuten. Möglicherweise ist sie durch die Existenz von am Modell nachweisbaren Konfigurationen verursacht, deren Signale sich in CHCl<sub>3</sub> überlagern, in dem polareren Lösungsmittel CCl<sub>3</sub>CN jedoch erwartungsgemäß besser getrennt werden.

Eine andere Deutungsmöglichkeit ergibt sich durch die Annahme, daß ein Teil der Moleküle ein Proton vom Stickstoff auf das als Protonenakzeptor bekannte Lösungsmittel überträgt. Das zweite Proton könnte dann zum deprotonierten N der Dimethyl-

<sup>\*)</sup> In {Cl<sub>2</sub>B[NH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>}Cl liegen sie z. B. bei 2650 und 2475/cm; H. NÖTH und S. LUKAS, Chem. Ber. 95, 1509 [1962].

<sup>\*\*</sup>) Die Aufnahmen erfolgten mit einem VARIAN A-60 Kernresonanzspektrometer. Als innerer Standard diente Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Signale bei niedrigeren Feldstärken werden negativ gezählt.

aminogruppe eine Wasserstoffbrücke (mit schnellem Austausch zwischen beiden N) bilden und so diese Form stabilisieren. Durch den schnellen Austausch, der bei einem aciden Proton möglich wäre, würden die beiden N-Atome und damit gegenüberliegende Methylgruppen magnetisch identisch. In Lösung liegen dann die beiden Formen

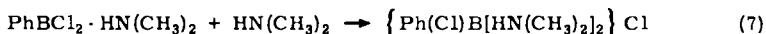


(in einem Gleichgewicht durch Vermittlung der Lösungsmittel) vor. Jede Form besitzt zwei Arten magnetisch nicht identischer Methylgruppen. Nimmt man an, daß die mittlere Lebensdauer der beiden Formen lang ist gegenüber der Umklappzeit des Kernspins, dann sollte für das Gleichgewicht ein Spektrum der beobachteten Form erwartet werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß auch noch andere Wechselwirkungen zwischen  $\text{CCl}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel und II stattfinden. Eine endgültige Entscheidung über die Ursache der in Trichloracetonitril beobachteten Spektren steht daher noch aus.

#### DISKUSSION

Die Zahl der in den letzten Jahren aufgefundenen Aminaddukte von Borhalogeniden „anomaler Zusammensetzung“  $\text{BXYZ} \cdot 2 \text{ Amin}$  ist vom Standpunkt der Koordinationschemie ohne Schwierigkeiten im Sinne der Bildung von Komplexsalzen  $[(\text{Amin})_2 \cdot \text{BXY}]\text{Z}$  zu erklären, wonach nach erfolgter Adduktbildung ( $\text{BXYZ} + \text{Amin} \rightarrow \text{BXYZ} \cdot \text{Amin}$ ) ein Ligand am Bor durch Amin substituiert wird ( $\text{BXYZ} \cdot \text{Amin} + \text{Amin} \rightarrow [(\text{Amin})_2 \text{BXY}]\text{Z}$ ). Die Stabilität der entstehenden Salze ist sowohl durch elektronische wie sterische Faktoren bedingt.

Bei den Umsetzungen von  $\text{HCl}$  mit Bis(dimethylamino)-boranen  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BX}$  verläuft die Addition zum Komplexsalz rascher als die Substitutionsreaktion nach (1). Es gibt Gründe zur Annahme, daß auch im Falle einer Reaktion nach (1) das Komplexsalz als Zwischenstufe auftritt. Des weiteren kann man nachweisen, daß die Bis(amin)-Borsalze auch Zwischenprodukte der Aminolyse von Borhalogeniden sind. Wie wir hier zeigen konnten, verläuft die Aminolyse von Phenylbordichlorid über II. Dabei ist anzunehmen, daß der erste Reaktionsschritt bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Phenylbordichlorid die Adduktbildung zu  $\text{PhBCl}_2 \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$  ist, denn aus diesem Produkt isolierten R. J. BROTHERTON, H. M. MANASEVIT und A. L. McCLOSKEY<sup>11)</sup> durch Einwirkung von Triäthylamin ein Phenyl-dimethylamino-bor-chlorid,  $\text{PhB}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . In diesem Falle tritt also die Komplexsalzbildung zugunsten der  $\text{HCl}$ -Eliminierung zurück, wahrscheinlich deshalb, weil  $\{\text{Ph}(\text{Cl})\text{B}[\text{HN}(\text{CH}_3)_2]\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}\text{Cl}$  aus sterischen Gründen nicht mehr existenzfähig ist. Im Falle der Reaktion mit Dimethylamin unterbleibt hingegen die  $\text{HCl}$ -Eliminierung aus  $\text{PhBCl}_2 \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ , da nun die Substitutionsreaktion



unter II-Bildung zum Zuge kommt.

<sup>11)</sup> Inorg. Chem. 1, 749 [1962].

Für ein tieferes Verständnis der Aminolyse und letztlich auch der Solvolyse von Borhalogeniden kommt den Bis(amin)-Borsalzen eine zentrale Stellung zu, desgleichen auch für das Verständnis der B—N-Spaltungsreaktionen der Amino-borane durch Protonsäuren. Dies ist für uns Anlaß, eingehendere Studien auf diesem Gebiet durchzuführen, deren Ergebnisse im Rahmen dieser Reihe besprochen werden sollen.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. E. WIBERG und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE. Herrn Priv.-Doz. Dr. H. P. FRITZ sind wir für die Diskussion der Spektren, Fräulein A. BÜHLER für deren Aufnahme zu Dank verpflichtet. Die Fa. FARBWERKE HOECHST AG, WERK GENDORF, unterstützte uns durch eine Spende von Tetraphenylzinn.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche erfordern das Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß. Auf Abwesenheit von Sauerstoff muß nicht sonderlich geachtet werden.

#### *Phenyl-bis(dimethylamino)-boran (I)*

a) Aus *Phenylbordichlorid*,  $\text{PhBCl}_2$  (durch Umsetzung von  $\text{BCl}_3$  mit  $\text{SnPh}_4$  erhalten<sup>12)</sup>), gewann man durch Reaktion mit 5 Mol.-Äquiv. *Dimethylamin* in Äther bei  $-20^\circ$  76.3% I. Sdp.<sub>9</sub> 91–92°,  $d_4^{20}$  0.9242.

b) Zu 19.24 g  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$  in 100 ccm absol. Äther wurden nach Kühlen auf  $-78^\circ$  unter Rühren bei möglichst tiefer Temperatur 136 ccm 1.05 *m Phenyllithium-Lösung* in Äther innerhalb von 90 Min. getropft. Das Lithiumchlorid fällt erst beim Erwärmen auf  $-40$  bis  $-20^\circ$  aus. Am andern Morgen wurde der Niederschlag abgefrittet, mit Äther gewaschen, das Lösungsmittel aus dem Filtrat verjagt und der Rückstand destilliert. Nach einem geringen Vorlauf gingen bei 89–91°/9 Torr 19.5 g  $\text{PhB}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2$  (77%),  $n_D^{20}$  1.5183, über.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BN}_2$  (176.1) Ber. B 6.14 N 15.91 Gef. B 6.04 N 15.49

#### *Reaktion von I mit HCl zu $\{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{B}(\text{Cl})\text{Ph}\}\text{Cl}$ (II)*

a) *Im Molverhältnis 1:1*: 2.68 g I (15.2 mMol) in 30 ccm Äther wurden unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Min. mit 4.7 ccm einer äther. *HCl-Lösung* (15.2 mMol HCl) umgesetzt. Von 1.80 g II (7.2 mMol, 95%) wurde abfiltriert; Schmp. 140–150° (Zers.). Die destillative Aufarbeitung des Filtrates lieferte 0.87 g I (65%) zurück, Sdp.<sub>9</sub> 91–92°. Der abdestillierte Äther war HCl-frei.

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{BClN}_2\text{Cl}$  (249.0) Ber. B 4.35 Cl 28.48 N 11.25 Gef. B 4.46 Cl 27.92 N 11.18

b) *Im Molverhältnis 1:4*: Wie vorstehend wurden 1.85 g I (10.5 mMol), gelöst in 25 ccm Äther, mit 41.3 mMol HCl, gelöst in 13.1 ccm Äther, zur Reaktion gebracht. Nach Abfiltrieren und Nachwaschen mit Äther wurde das Filtrat i. Vak. rückstandsfrei überdestilliert (Kondensation mit flüssigem Stickstoff). Nach Versetzen des Kondensates mit Wasser konnten 20.04 mMol HCl zurücktitriert werden. Also haben 21.9 mMol HCl mit I reagiert (Verhältnis 2.08:1). Ausb. an II 2.46 g (94.3%), Schmp. 145–153° (Sintern ab 140°).

Die Verbindung löst sich in Chloroform und leitet hierin den elektrischen Strom. In Äther, Dioxan und Tetrahydrofuran ist sie unlöslich. Wasser und Äthanol solvolysieren relativ leicht. Lösungen in Trichloracetonitril und Methylenchlorid wurden nicht näher untersucht. Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3$  verbessert das Schmelzverhalten nicht.

Gef. B 4.52 Cl 28.64 N 11.07

<sup>12)</sup> K. NIEDENZU, H. BEYER und J. W. DAWSON, *Inorg. Chem.* 1, 738 [1962].

c) *Im Molverhältnis 1:2*: Zur Darstellung von II läßt man zweckmäßig etwas mehr als 2 Mole HCl auf 1 Mol I einwirken. Aus 7.0 g I (39.8 mMol) wurden wie vorstehend mit 85 mMol HCl in Ätherlösung (insgesamt 140 ccm) 9.7 g II (98%) gewonnen. Schmp. 147–151°.

*Reaktion von Phenylbordichlorid mit 2 Moll. Dimethylamin zu II*: In 50 ccm Benzol wurden 5.5 g  $PhBCl_2$  (34.6 mMol) gelöst und bei 0–5° langsam unter Rühren 3.2 g Dimethylamin (71 mMol) eingeleitet. Die Lösung blieb nahezu klar, bis etwa die Hälfte des Amins verbraucht war. Dann bildete sich rasch unlösliches II. Ausb. 8.3 g (95.5%), Schmp. 145–156°.

$C_{10}H_{19}BClN_2$  (249.0) Ber. B 4.35 Cl 28.48 N 11.25 Gef. B 4.4 Cl 28.17 N 11.12

*Thermische Zersetzung von II*: 9.70 g II (38.9 mMol) wurden in einem Kolben, versehen mit kurzer Vigreux-Kolonnenkopf, zunächst langsam auf 150°, schließlich 30 Min. auf 200° erhitzt. Danach wurde i. Vak. alles Flüchtige abdestilliert. Das mit Kristallen durchsetzte Destillat lieferte beim Fraktionieren 6.13 g  $(CH_3)_2NB(Cl)Ph$  (94.1%), Sdp.<sub>1</sub> 58–60°,  $n_D^{20}$  1.5324 (Lit.<sup>11)</sup>: Sdp.<sub>0.2</sub> 51–52°,  $n_D^{20}$  1.5320). Der feste Rückstand war nahezu borfrei und erwies sich auf Grund seines Cl-Gehalts (ber. 43.5, gef. 42.8) und IR-Spektrums als Dimethylammoniumchlorid.

$C_8H_{11}BClN$  (167.5) Ber. B 6.46 Cl 21.18 N 8.37 Gef. B 6.51 Cl 21.34 N 8.22

*Reaktion von II mit Triäthylamin*: 6.59 g II (26.5 mMol) wurden unter Rühren in 100 ccm Äther suspendiert. Beim Zutropfen von 8 ccm Triäthylamin (57.9 mMol), gelöst in 20 ccm Äther, war keine spontane Reaktion zu erkennen. Erst nach einigen Stdn. verfärbte sich das Festprodukt. Nach 24 Stdn. wurde der violettstichige Bodenkörper abfiltriert. Ausb. 7.175 g  $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$  (95%, bez. auf den gefundenen Chloridgehalt des Festprodukts: ber. B 0.00 Cl 25.76 N 10.18; gef. B 0.08 Cl 24.9 N 10.9, Schmp. 244°).

Vom Filtrat wurde der Äther über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnenkopf abdestilliert. Bei 92 bis 94/9 Torr destillierten 3.47 g (74.5%) I,  $n_D^{20}$  1.5198, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

*Reaktion von II mit Dimethylamin*: Die Suspension von 13.5 g II (654.3 mMol) in 150 ccm Äther wurde unter Rühren bei –20° mit 5.5 g Dimethylamin (122 mMol) versetzt. Nach 3 Stdn. wurde auf 0° erwärmt, danach weitere 3 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und schließlich noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren von 8.9 g Unlöslichem lieferte das Filtrat 8.2 g (85.8%) I, Sdp.<sub>15</sub> 98–99°.

*Reaktion von II mit  $FeCl_3$  zu  $\{[(CH_3)_2NH]_2B(Cl)Ph\}FeCl_4$  (III)*: Zur Suspension von 698.5 mg (2.56 mMol) II in 25 ccm Äther fügt man unter Rühren aus einer Bürette eine 0.0818 m äther.  $FeCl_3$ -Lösung. Nach Verbrauch von 32 ccm war II unter Gelbgrünfärbung in ein Öl gleicher Farbe verwandelt. Dieses ließ sich nicht zur Kristallisation bringen. Der Äther wurde dekantiert, das Öl mit Äther gewaschen und dann i. Vak. zur Trockne gebracht. Das gelbgrüne Pulver sinterte bereits bei 60° und war bei 160° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit geschmolzen.

Zur Eisenbestimmung ist die Abtrennung des Eisens als  $Fe(OH)_3$  durch Ammoniakfällung unbedingt erforderlich.

$C_{10}H_{19}BClN_2$  (411.2) Ber. Cl 43.11 Fe 13.58 N 6.81  
Gef. Cl 43.21 Fe 13.77 N 6.79