

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

99. Jahrg. Nr. 4

S. 1089–1434

Heinrich Nöth, Peter Schweizer und Felix Ziegelgänsberger

Beiträge zur Chemie des Bors, XXXIV¹⁾

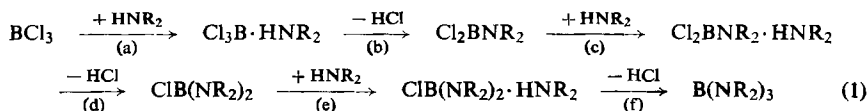
Zur Reaktion von Bortrichlorid-Dimethylamin mit Aminen²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. September 1965)

Bei Raumtemperatur vermögen nur sperrige Amine, z. B. Triäthylamin, aus $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ Chlorwasserstoff zu eliminieren. Trimethylamin, Pyridin sowie sekundäre und primäre Amine liefern unter sonst gleichen Bedingungen Di(amin)-dichlor-bor-chloride vom Typ $\{(\text{Amin})[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]\text{BCl}_2\}\text{Cl}$.

Die Aminolyse von Bortrichlorid durch überschüssiges primäres oder sekundäres Amin durchläuft eine Reihe von Zwischenprodukten. Über Aminoborchloride und Diaminoborchloride entstehen letztlich die Triamino-borane, deren Bildung man sich gemäß dem Reaktionsschema (1) als Folgen von Additions- und Eliminierungsschritten denken kann.



Die HCl-Eliminierung wird entweder durch überschüssiges Amin oder aber durch gebildetes Aminoboran bewerkstelligt. Die Teilschritte (a), (b), (c) und (d) sind experimentell gesichert, die Formulierung der Schritte (e) und (f) folgt aus Analogiegründen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von *J. F. Brown*³⁾ sprechen gegen eine Allgemeingültigkeit des eben skizzierten Reaktionsverlaufs. Während nämlich Triäthylamin aus $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ (1) glatt HCl eliminiert, versagt Pyridin als HCl-Akzeptor.

¹⁾ XXXIII. Mittel.: *H. Nöth, S. Lukas und P. Schweizer*, Chem. Ber. **98**, 962 (1965).

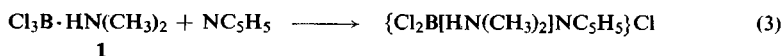
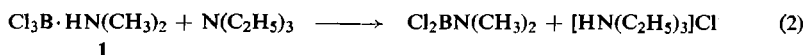
²⁾ Teil der Dissertat. *P. Schweizer*, Univ. München 1965.

³⁾ *J. F. Brown*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1220 (1952).

Es lagert sich im Molverhältnis 1:1 an **1** an. Dieses Ergebnis veranlaßte im Zusammenhang mit anderen systematischen Untersuchungen an Aminoborane zu einem eingehenderen Studium von Aminolysereaktionen der Borhalogenide. Die vorliegende Arbeit unterrichtet über das Verhalten von **1** gegenüber verschiedenen Aminen.

Reaktion tertiärer Amine mit $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$

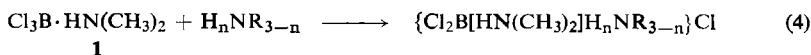
Die Wiederholung der *J. F. Brownschen* Versuche³⁾ unter etwas anderen Versuchsbedingungen bestätigt die oben beschriebenen Ergebnisse. Äquimolare Mengen **1** und $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ setzen sich in Äther nach (2) quantitativ um. Die Ausbeute an Dimethylamino-bordichlorid betrug 72%. Pyridin hingegen liefert in Benzol oder Äther nach (3)



schwerlösliches $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$. Wie Triäthylamin verhalten sich auch Tripropylamin und Tributylamin, nicht jedoch Trimethylamin. Letzteres reagiert ebenso wie α -Picolin Pyridin-analog nach (3). Das α -Picolin-Addukt war allerdings nur als Rohprodukt zugänglich.

Reaktion sekundärer und primärer Amine mit $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$

Das Verhalten von **1** gegenüber tertiären Aminen wird vorwiegend von sterischen Faktoren diktiert. Deshalb überrascht die glatte Adduktbildung zwischen **1** und Diäthylamin nicht. Dem Diäthylamin völlig analog reagieren auch Dimethylamin, Butylamin, Isopropylamin und tert.-Butylamin sowie Ammoniak. Somit gibt die



Gleichung (4) den bevorzugten Weg zur „Borazylammonium“-Salzbildung wieder, während beim Einsatz stöchiometrischer Mengen Amin die HCl-Eliminierung nach (1b) bei Raumtemperatur eigentlich den Ausnahmefall bildet.

Eigenschaften von Amin-dimethylamin-dichloro-bor-chloriden

Überschüssiges primäres oder sekundäres Amin solvolysiert BCl_3 und damit auch nach (1a) gebildetes $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{H}_n\text{NR}_{3-n}$ bis zur Stufe der Triamino-borane^{4,5)}, während bei stöchiometrischer Einwirkung von 2 Moll. Amin auf BCl_3 bzw. 1 Mol. Amin auf $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{H}_n\text{NR}_{3-n}$ die im Reaktionsschema (1) nicht aufgeführten Di(amin)-dichloro-bor-chloride anfallen⁶⁾. So liefert z. B. die Einwirkung von 2 Moll. Dimethylamin auf 1 Mol. BCl_3 glatt $\{\text{Cl}_2\text{B}[\text{HN}(\text{CH}_3)_2]_2\}\text{Cl}$ ⁷⁾. Dieses Salz wird ebenso wie die oben erwähnten „gemischten“ Borazylammoniumchloride von Triäthylamin glatt

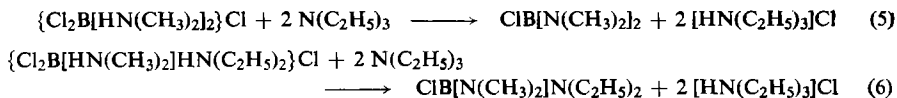
⁴⁾ *E. Wiberg* und *K. Schuster*, *Z. anorg. allg. Chem.* **213**, 77 (1933).

⁵⁾ *M. F. Lappert*, *D. W. Aubrey* und *K. Majumdar*, *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 4088.

⁶⁾ *H. Nöth*, *H. Beyer* und *H. J. Vetter*, *Chem. Ber.* **97**, 110 (1964).

⁷⁾ *B. M. Mikhailov*, *B. L. Sheludyakov* und *T. A. Shchegoleva*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1962**, 1698, C. A. **58**, 4408 b (1963).

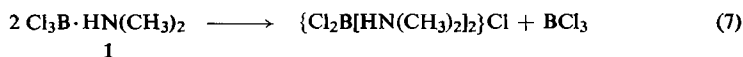
deprotoniert. Nach (5) resultiert Bis(dimethylamino)-borchlorid, während gemäß (6) die bisher unbekannt gemischten Di(amino)-borchloride zugänglich sind⁸⁾.



Die Hydrolysebeständigkeit der untersuchten Salze ist nicht beträchtlich. Sowohl in saurem wie alkalischem Milieu werden sie mehr oder minder rasch zu Borsäure und Alkylammoniumsalzen (bzw. Aminen) abgebaut. Deshalb fällt beim Versetzen der wäßr. Lösungen der hier beschriebenen Borazylammoniumsalze mit $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ nicht ein Borazylammoniumtetraphenylborat aus, sondern ein Gemisch von Alkylammoniumtetraphenylboraten. Im nichtwäßrigen System läßt sich die Salznatur der „Addukte“ leicht durch Chlorokomplexbildung mittels SnCl_4 oder FeCl_3 nachweisen.

Zur thermischen Stabilität von $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$

Die überraschend bevorzugte Bildung von Borazylammoniumsalzen aus 2 Moll. Amin und 1 Mol. BCl_3 legte eine Prüfung der thermischen Stabilität von $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ nahe. Nach *J. F. Brown*³⁾ gewinnt man **1** durch Vereinigen der Komponenten in gekühltem Benzol. Die Verwendung von Petroläther als Lösungsmittel ist zur Gewinnung reiner Produkte zweckmäßiger, da man bei wesentlich tieferer Temperatur arbeiten kann. Ein Reinigen von **1** durch Umkristallisieren ist fast immer von einer Zersetzung begleitet. So zerfällt **1** in siedendem Äther nach (7). Das frei werdende BCl_3 wird als Ätheraddukt abgefangen. Verwendet man siedendes Dioxan zum Umkristallisieren von **1**, so wird, bedingt durch die höhere Temperatur, nicht nur eine



Zersetzung von **1** nach (7) eingeleitet, sondern das gebildete Komplexsalz zersetzt sich wahrscheinlich im Sinne von (8) weiter⁹⁾. BCl_3 und $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ reagieren unter den Reaktionsbedingungen mit Dioxan in nicht näher untersuchter Art, weshalb beide Produkte bei der Zersetzung von **1** in Dioxan nicht gefaßt wurden.

Auch in Chloroform unterliegt **1** dem Zerfall. Der heißen Lösung entweicht Borchlorid. Die Analysen für die isolierten Produkte weisen aber darauf hin, daß **1** sich nicht nur im Sinne von (7) verändert.

Diskussion der Ergebnisse

Die Umsetzungen von $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ mit Aminen im Molverhältnis 1:1 lehren, daß der im Schema (1) angeführte Schritt (b) nur unter bestimmten Voraussetzungen bei Normaltemperatur stattfindet. Gegenüber der HCl -Eliminierung ist die in (4) formulierte Salzbildung, die man als eine Substitutionsreaktion aufzufassen hat, be-

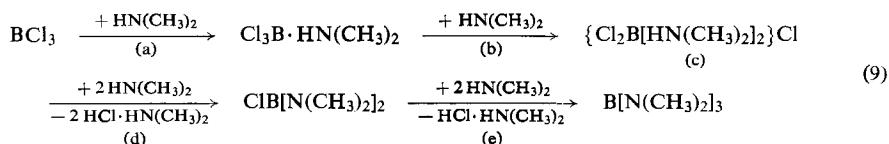
⁸⁾ Die Stabilität dieser gemischten Bisaminoborchloride gegenüber Disproportionierung in die symmetrischen Glieder wurde noch nicht untersucht.

⁹⁾ *H. Nöth* und *S. Lukas*, Chem. Ber. **95**, 1505 (1962).

vorzuzug. Man sollte zwar annehmen, daß stark basische Amine die HCl-Abspaltung nach (1b) begünstigen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß die Basizität nicht der entscheidende Faktor ist, denn die zur Borazylammonium-Salzbildung konkurrierende HCl-Eliminierung kommt nur bei relativ sperrigen Aminen zum Zuge. Das unterschiedliche Verhalten von Trimethylamin und von Triäthylamin gegenüber **1** illustriert diesen Punkt, da beide Amine etwa dieselbe Basizität besitzen.

Eine gewisse Mindestbasenstärke scheint jedoch erforderlich, damit ein stabiles Komplexsalz mit dem Boratom im Kation entsteht. Versetzt man nämlich Bortrichlorid-Acetonitril in Äther mit 1 Mol. Pyridin, so beobachtet man nur eine Basenaustauschreaktion, obgleich man ein Salz $[\text{Cl}_2\text{B}(\text{NCCH}_3)\text{NC}_5\text{H}_5]\text{Cl}$ leicht im Modell konstruieren kann.

Für die Aminolyse von BCl_3 mit Dimethylamin sind die Schritte (1a)–(1f) nun zu formulieren:



Danach bildet sich über (9a–b) das Borazylammoniumsalz (c), das unter dem Einfluß weiteren Amins ohne Bildung der Stufe $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ unter Deprotonierung Bis(dimethylamino)-borchlorid liefert, während Dimethylamino-bordichlorid nur bei der thermischen Zersetzung von $\{\text{Cl}_2\text{B}[\text{HN}(\text{CH}_3)_2]_2\}\text{Cl}$ im Laufe der Dimethylaminolyse von BCl_3 entsteht.

Da der Platzanspruch der Amine offenbar den Reaktionsablauf steuert, dürfen die bisher im System $\text{BCl}_3/\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ erzielten Ergebnisse nicht verallgemeinert werden. Sie dürften auch bei den Reaktionen zwischen Bortrichlorid und Monoalkylaminen ähnlich sein. Jedoch ist anzunehmen, daß sich $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und insbesondere $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{HN}(\text{iso-C}_3\text{H}_7)_2$ gegenüber Aminen anders als **1** verhalten werden und die HCl-Eliminierung hier mit einer größeren Zahl von Aminen durchführbar sein wird.

Nicht zuletzt spielt auch die Basizität des im Bortrichlorid-Addukt gebundenen Amins eine Rolle, was man daran erkennt, daß z. B. durch Erhitzen von $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5$ Chlorwasserstoff unter Bildung von *B*-Trichlor-*N*-triphenylborazol abgespalten wird¹⁰. Schließlich dürften sich auch die Borbromid- und Borjodid-Amin-Addukte graduell von den Bortrichlorid-Verbindungen verschieden verhalten, und zwar nicht nur, weil die Bindungsstärke von der B–Cl- zur B–J-Bindung abnimmt und damit die B–N-Bindung aus thermodynamischen Gründen begünstigt wird, sondern auch durch das größere Halogen zusätzlich ein sterischer Effekt zur Wirkung kommt. Eine Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Größe des Halogens wurde z. B. bei der Spaltung der B–N-Bindung in Aminoboranen durch die Halogenwasserstoffe HCl, HBr und HJ¹¹) beobachtet, einer Reaktion, die als Umkehr des hier diskutierten Aminolyseprozesses anzusehen ist.

¹⁰) C. R. Kinney und M. T. Kolbezen, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1584 (1942).

¹¹) H. Nöth und P. Fritz, Z. anorg. Chem. **322**, 297 (1963).

Die bevorzugte Komplexsalzbildung beim Arbeiten mit Aminunterschluß unterdrückt oder mindert die Aminoboranausbeuten. Da ihre thermische Zersetzung, die in Gegenwart eines Lösungsmittels offenbar begünstigt wird, zu jenen Produkten führt, die man bei „normalem“ Verlauf der Aminolyse von Borchlorid (vgl. (1)) erwartet, folgt, daß man partielle Aminolysen zweckmäßig bei erhöhter Temperatur durchführt. Günstiger erscheint jedoch der Zusatz entsprechender Mengen Triäthylamin, das nicht nur aus den Borazylammoniumchloriden, sondern auch aus den Aminaddukten der Borchloride HCl abspaltet.

Beschreibung der Versuche

Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Borchlorids sowie seines Dimethylamin-Addukts erfordert das Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß.

Bortrichlorid-Dimethylamin (1): 117.2 g BCl_3 wurden in 500 ccm Petroläther (Sdp. 30–60°) unter Kühlen eindestilliert und bei –70° unter kräftigem Rühren mit 45.1 g *Dimethylamin* umgesetzt. Der feinkristalline, farblose Niederschlag wog nach dem Abfiltrieren in einer geschlossenen Nutsche mit G3-Filterplatte, Waschen mit 150 ccm Petroläther und Trocknen i. Vak. 153.5 g (94.6%), Schmp. 132–138° (Zers.), Lit.³⁾: 135–137°.

$C_2H_7BCl_3N$ (162.3) Ber. B 6.67 Cl 65.55 N 8.63 Gef. B 6.38 Cl 64.72 N 8.49

Dimethylamino-bordichlorid: Eine Suspension von 5.01 g **1** (31.7 mMol) in 100 ccm Äther wurde mit 3.2 g *Triäthylamin* unter Rühren bei Raumtemperatur umgesetzt. Der Äther färbte sich mit fortschreitender Reaktion intensiv gelb. Nach 72 Stdn. trennte man vom farblosen, borfreien *Triäthylammoniumchlorid* ab (Ausb. 4.215 g = 97%, Schmp. 250–252°, Ber. Cl 25.76, Gef. Cl 25.44). Vom Filtrat blieb nach Abdestillieren des Äthers ein gelbes Öl, das bei 111–112° ein farbloses Destillat von monomerem $Cl_2BN(CH_3)_2$ lieferte, das langsam zum Dimeren erstarrte (Schmp. 139°). Ausb. 2.9 g (72.5%).

$C_2H_6BCl_2N$ (125.8) Ber. B 8.60 Cl 56.37 N 11.14 Gef. B 8.3 Cl 54.7 N 10.8

Reaktion von $Cl_3B \cdot HN(CH_3)_2$ mit Aminen im Molverhältnis 1:1: Die bei den Umsetzungen erzielten Ergebnisse sind in der Tabelle S. 1094 zusammengefaßt. **1** wurde in Äther oder Benzol vorgelegt und unter Rühren das jeweilige *Amin* zugetropft (NH_3 wurde eingeblasen!). Nach Abfiltrieren vom Niederschlag und Waschen mit Äther bestimmten wir die Ausbeute. Die Filtrate enthielten meist nur geringe Mengen Substanz und wurden deshalb verworfen.

Reaktion von Borchlorid mit Dimethylamin (Molverhältnis 1:2): Das Einleiten von 3.3 g *Dimethylamin* (73.3 mMol) in eine Lösung von 4.29 g BCl_3 (36.7 mMol) in 100 ccm Äther bei –70° unter kräftigem Rühren lieferte einen feinkristallinen Niederschlag. Nach Auftauen auf Raumtemperatur ließen sich 5.96 g $\{Cl_2B[HN(CH_3)_2]_2\}Cl$ (78.6%) vom Schmp. 140 bis 158° abfrühen.

$C_4H_{14}BCl_3N_2$ (207.4) Ber. B 5.22 Cl 51.30 N 13.51 Gef. B 4.79 Cl 51.55 N 13.04

Bis(dimethylamino)-borchlorid: 10.52 g $\{Cl_2B[HN(CH_3)_2]_2\}Cl$ wurden in 200 ccm Äther suspendiert und unter Rühren mit 10.2 g *Triäthylamin* umgesetzt. Nach 48 Stdn. betrug die Ausbeute an ätherunlöslichem *Triäthylammoniumchlorid* 13.25 g (95%, Schmp. 248–249°, Ber. Cl 25.76, N 10.18; Gef. Cl 25.3, N 10.3). Vom Filtrat wurde der Äther über eine Vigreux-Kolonnen langsam abdestilliert. Danach ging bei 52–54°/30 Torr $ClB[HN(CH_3)_2]_2$ (4.2 g = 63%) über, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Dimethylamino-butylamino-borchlorid: 4.7 g $\{Cl_2B[HN(CH_3)_2]H_2NC_4H_9\}Cl$ und 4.25 g *Triäthylamin* wurden in 100 ccm Äther bei kräftigem Rühren zur Reaktion gebracht. Nach

Zur Umsetzung von $\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ mit Aminen

$\text{Cl}_3\text{B} \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ mmol	Amin g	Lösungsmittel ccm	Reakt.- Bedingung	Ausbeute g	Produkt	Schmp.	Summenformel Mol.-Gew.	Analyse B Cl N
27.75	4.499							
	NC_2H_5	Benzol	$20^\circ/2$ Stdn.	3.92	$\{\text{Cl}_2\text{B}[\text{HN}(\text{CH}_3)_2]\text{NC}_2\text{H}_5\}_2\text{Cl}$	$98 - 101^\circ$	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (241.4)	Ber. 4.5 44.1 11.6 Gef. 4.3 43.6 5.8 ^{a)}
71.40	11.540							
	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	Äther	$-35^\circ/3$ Stdn.	14.25	$\{\text{Cl}_2\text{B}[\text{HN}(\text{CH}_3)_2]\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_2\text{Cl}$	$130 - 145^\circ$	$\text{C}_3\text{H}_{16}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (221.4)	Ber. 4.9 48.1 12.5 Gef. 4.8 48.2 12.7
29.8	4.828							
	NC_6H_5	Benzol	$20^\circ/24$ Stdn.	4.585	$\{\text{Cl}_2\text{B}[\text{HN}(\text{CH}_3)_2]\text{NC}_6\text{H}_5\}_2\text{Cl}$	Öl	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (256.4)	Ber. 4.2 41.6 11.0 Gef. 4.1 41.2 6.8 ^{a)}
56.5	9.12							
	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	Äther	$20^\circ/24$ Stdn.	12.57	$\{\text{Cl}_2\text{B}[\text{HN}(\text{CH}_3)_2]\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2\text{Cl}$	$92 - 93^\circ$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (235.4)	Ber. 4.6 45.2 11.9 Gef. 4.4 44.7 11.8
22.4	3.63							
	$\text{HN}(\text{CH}_3)_2$	Äther	$-5^\circ/2$ Stdn.	4.31	$\{\text{Cl}_2\text{B}[\text{HN}(\text{CH}_3)_2]\}_2\text{Cl}$	$120 - 137^\circ\text{b)}$	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (207.4)	Ber. 5.2 51.3 13.5 Gef. 4.9 50.6 13.9
34.05	5.510							
	$\text{H}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)$	Äther	$-20^\circ/7$ Stdn.	5.84	$\{\text{Cl}_2\text{B}[\text{HN}(\text{CH}_3)_2]\text{H}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\}_2\text{Cl}$	$120 - 125^\circ$	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (235.4)	Ber. 4.6 45.2 11.9 Gef. 4.3 42.4 12.2
89.2	14.45							
	$\text{H}_2\text{N-iso-C}_3\text{H}_7$	Äther	$-30^\circ/6$ Stdn.	18.95	$\{\text{Cl}_2\text{B}[\text{HN}(\text{CH}_3)_2]\text{H}_2\text{N-iso-C}_3\text{H}_7\}_2\text{Cl}$	$100 - 118^\circ$	$\text{C}_5\text{H}_{16}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (221.4)	Ber. 4.9 48.1 12.7 Gef. 5.0 47.5 12.7
20.2	3.28							
	NH_3	Äther	$-30^\circ/4$ Stdn.	3.355	$\{\text{Cl}_2\text{B}(\text{NH}_3)\text{HN}(\text{CH}_3)_2\}_2\text{Cl}$	Zers. 160°	$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{BCl}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (179.3)	Ber. 6.0 59.3 15.6 Gef. 5.8 56.8 15.9

a) Der Aufschluß der Verbindung nach Kjeldahl erfaßte den Gesamtstickstoff des Rohproduktes nur partiell.

b) *H. Nöth* und *S. Lukas*, Chem. Ber. **95**, 1505 (1962).

24 Stdn. wurde vom Unlöslichen (5.95 g unreines *Triäthylammoniumchlorid*, Ber. Cl 25.76, Gef. Cl 25.05) abfiltriert und das Filtrat destilliert. Nach dem Äther ging bei 10 Torr im Temperaturbereich von 25–60° eine farblose Flüssigkeit über, die sich bei der Redestillation teilweise zersetzte. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1.6 g (51 %).

$C_6H_{16}BClN_2$ (162.5) Ber. B 6.66 Cl 21.82 N 17.24 Gef. B 6.22 Cl 21.06 N 16.9

Dimethylamino-däthylamino-borchlorid: Wie oben kamen mit 4.65 g *Triäthylamin* 5.33 g $\{Cl_2B[HN(CH_3)_2]HN(C_2H_5)_2\}Cl$ zur Reaktion. Nach 70 Stdn. betrug die Ausbeute an *Triäthylammoniumchlorid* (Schmp. 248–250°) 2.96 g (95 %). Das *Aminoboran* destillierte bei 72–73° im Wasserstrahlpumpenvakuum. Ausb. 2.12 g (59 %).

$C_6H_{16}BClN_2$ (162.5) Ber. B 6.66 Cl 21.82 N 17.24 Gef. B 6.24 Cl 20.90 N 17.06

Bildung von Chlorokomplexen: In eine Lösung von 0.6397 g $\{Cl_2B(NH_3)HN(CH_3)_2\}Cl$ (3.57 mMol) in 50 ccm Chloroform wurden unter Rühren 0.472 g $SnCl_4$ (1.81 mMol), gelöst in 5 ccm Chloroform, zugetropft. Vom feinkristallinen Produkt wurde nach 20 Stdn. und nach Einengen der Lösung abfiltriert. Das noch unreine Produkt unterwarfen wir einer Nachbehandlung mit 0.46 g $SnCl_4$ in Chloroform. Nach Waschen mit Äther betrug die Ausbeute an $[Cl_2B(NH_3)HN(CH_3)_2]_2SnCl_6$ 1.00 g (94 %). Das Produkt ist in $CHCl_3$ etwas löslich und schmilzt bis 290° nicht.

$C_4H_{20}B_2Cl_4N_4\}SnCl_6$ (619.1) Ber. B 3.50 Cl 57.27 N 9.05 Gef. B 3.0 Cl 56.3 N 8.7

Analog erhalten wurde $\{Cl_2B[HN(CH_3)_2]HN(iso-C_3H_7)_2\}_2SnCl_6$ aus 1.5657 g *Borazylammoniumsalz* und 0.935 g $SnCl_4$ in 50 ccm Chloroform. Ausb. 2.0 g (80 %); Sintern ab 104°, Schwarzfärbung ab 280° (Zers.). Sn wurde qualitativ im Produkt nachgewiesen.

$C_{10}H_{32}B_2Cl_4N_4\}SnCl_6$ (703.3) Ber. B 3.08 Cl 50.42 N 7.97 Gef. B 2.5 Cl 49.1 N 7.8

Borrichlorid-Pyridin: In 50 ccm Acetonitril wurden 7.44 mMol BCl_3 eingeblasen und danach die Lösung mit 2 ccm *Pyridin* versetzt. Nach 14 Stdn. filtrierte man von einer geringen Trübung ab und erhielt nach Verjagen des Lösungsmittels i. Vak. farblose Kristalle. Ausb. 1.14 g $Cl_3B \cdot NC_5H_5$ (78.3 %), Schmp. 110–113° (aus Äther); Lit.: 113–114°.

$C_5H_5BCl_3N$ (196.3) Ber. B 5.51 Cl 54.22 N 7.14 Gef. B 4.99 Cl 53.65 N 6.71

Zersetzung von $Cl_3B \cdot HN(CH_3)_2$ (I)

a) in Äther: 2.12 g **1** wurden in 70 ccm Äther 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach ließen sich 1.01 g $\{Cl_2B[HN(CH_3)_2]_2\}Cl$ (74.2 %, Schmp. 145°) abfiltrieren. Nach Verjagen des Äthers vom Filtrat blieben 1.01 g einer farblosen, klebrigen, sehr feuchtigkeitsempfindlichen Masse zurück, die neben **1** *Borrichlorid-Äther* enthielt und IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Gemäß der Borazylammoniumsalz-Ausbeute sollten im Ätherfiltrat 1.3945 g Produkte enthalten sein.

$C_4H_{14}BCl_3N_2$ (207.4) Ber. B 5.22 Cl 51.30 N 13.51 Gef. B 4.89 Cl 50.80 N 13.09

b) in Dioxan: Beim Rückflußkochen von 3.74 g **1** in 75 ccm Dioxan löste sich das Produkt. Die Lösung färbte sich langsam braun. Nach 5 Stdn. wurde abgekühlt, das Dioxan i. Vak. abdestilliert. Es ging bei der Redestillation bei 101° über. Aus dem mit Blättchen durchsetzten öligen Rückstand löste Äther das Öl heraus. Zurück blieben 728 mg *Dimethylammoniumchlorid* (77.9 %), Schmp. 169° (Lit.: 172°; Ber. Cl 43.49, Gef. Cl 42.52).

Aus dem Ätherfiltrat fielen nach kurzer Zeit 32 mg farbloser Kristalle aus, die IR-spektroskopisch als $\{Cl_2B[HN(CH_3)_2]_2\}Cl$ identifiziert wurden. Das nach Verjagen des Äthers erhaltene braune Öl lieferte bei der Destillation eine farblose Flüssigkeit (Sdp.₁ 74–78°, 507 mg), die in der Vorlage teilweise erstarrte. Die Analyse ergab 3.9 % B, 1.45 % N und 19.4 % hydrolysierbares Chlorid. Bei dem Produkt handelt es sich mit Sicherheit nicht um eine einheitliche Verbindung.

c) in Chloroform: Beim Kochen einer Lösung von **1** (2.83 g) in Chloroform entwich BCl_3 . Nach 8 Stdn. wurde das Chloroform i. Vak. bei Raumtemperatur verjagt und der Rückstand so lange mit Äther gewaschen, bis ein kristallines Produkt vorlag. Ausb. 1.84 g. Das Produkt wurde erneut in Chloroform gelöst und nach Einengen der Lösung mit Äther versetzt. Es fielen 623.5 mg *Dimethylammoniumchlorid* (87.6%), Schmp. 166°, an (Ber. Cl 43.49, N 17.18; Gef. Cl 41.16, N 16.32).

Löst man **1** in Chloroform und läßt die Lösung mehrere Tage stehen, so fallen nach dem Einengen farblose verfilzte Nadeln vom Schmp. 123–126° aus, deren Zusammensetzung sich der Formel $Cl_3B \cdot 3HN(CH_3)_2 \cdot HCCl_3$ nähert.

Ber. C 22.61 H 6.51 B 2.91 Cl_(hydrolysierbar) 28.61 N 11.30

Gef. C 23.01 H 6.64 B 2.85 Cl_(hydrolysierbar) 30.06 N 10.53

Beim Behandeln dieses Produktes mit *Triäthylamin* in Äther/Chloroform wurde unreines $\{Cl_2B[HN(CH_3)_2]_2\}Cl$ (Ber. B 5.22, Cl 51.30, N 13.51, Gef. B 4.30, Cl 43.46, N 13.45) erhalten.

[432/65]