

Heinrich Nöth und Heinrich Vahrenkamp

Beiträge zur Chemie des Bors, XXXVIII¹⁾

Bis(dialkylamino)-borfluoride

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 16. März 1966)

■
Bis(dialkylamino)-borfluoride, $(R_2N)_2BF$, entstehen aus $B(NR_2)_3$ und $[R_2NBF_2]_2$ bei 150 bis 170°. Während $[(CH_3)_2N]_2BF$ (1) mit einer Halbwertszeit von etwa 3 Tagen in die Ausgangsverbindungen zerfällt, sind die Äthyl- (2) und Butylverbindung (3) stabil. Chemisch ordnen sie sich den Bis(dialkylamino)-borhalogeniden ein.

■
Trotz intensiver Untersuchung von Dialkylaminoborhalogeniden $(R_2N)_{3-n}BX_n$ war für $X = F$ und $n = 1$ bisher nur die Verbindung $[(CH_3)_2N]_2BF$ (1) bekannt^{2,3)}. 1 zersetzt sich sehr leicht, was insofern überrascht, als das Silylderivat $\{[(CH_3)_3Si]_2N\}_2BF$ ⁴⁾ durch beachtliche Stabilität auffällt und sich in dieser Hinsicht mit den übrigen Bis(dimethylamino)-borhalogeniden ($X = Cl, Br, J$) messen kann. Zum Studium von Stabilitätsverhältnissen in dieser Verbindungsklasse wurden weitere Bis(dialkylamino)-borfluoride gewonnen. Hierüber sowie über einige chemische und spektroskopische Eigenschaften wird berichtet.

Darstellung

Burg und Banus³⁾ erhielten 1 durch Erhitzen von $[(CH_3)_2NBF_2]_2$ mit $N(CH_3)_3$. Dabei diente das Amin zum Abfangen des im Gleichgewicht (1) befindlichen Bortrifluorids nach (2). Dieses Verfahren eignet sich aber nur bedingt für die Gewinnung von 1 im präparativen Maßstab. Zweckmäßiger erschien uns die Substituentenaustauschreaktion (3), die Vorzügliches bei der Gewinnung von zahlreichen Bis(dialkylamino)-borchloriden und -bromiden leistet⁵⁾. Jedoch zeigte die ¹¹B-NMR-spektroskopische Verfolgung von (3), daß in dem entstehenden Gemisch auch nach Zugabe von nur geringen Mengen BF_3 kein $(R_2N)_2BF$ nachweisbar ist, sondern nur $(R_2NBF_2)_2$. Deshalb muß angenommen werden, daß über (4) entstandenes $(R_2N)_2BF$ nach (5) schneller reagiert als das im Überschuß vorliegende $B(NR_2)_3$.

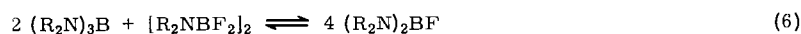
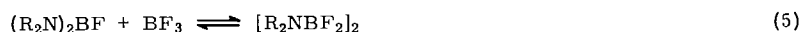
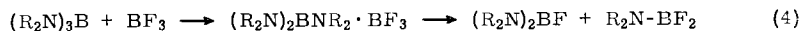
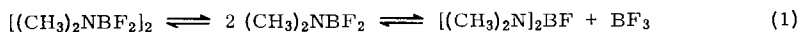
1) XXXVII. Mitteil.: H. Nöth und W. Regnet, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

2) K. Niedenzu und J. W. Dawson, Boron-Nitrogen-Compounds, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1965.

3) A. B. Burg und J. Banus, J. Amer. chem. Soc. 76, 3903 (1954).

4) C. R. Russ und A. McDiarmid, Angew. Chem. 76, 500 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 509 (1964).

5) R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson und H. Steinberg, J. Amer. chem. Soc. 82, 6242 (1960).



1: R = CH₃

2: R = C₂H₅

3: R = C₄H₉

Dies ist insofern verständlich als durch Addition von BF₃ an (R₂N)₂BF und Fluoridverschiebung direkt dimeres Dialkylaminobordifluorid entstehen kann und die Addition von BF₃ an (R₂N)₂BF gegenüber der Addition von BF₃ an (R₂N)₃B sterisch begünstigt ist.

Zur Gewinnung der Bis(dialkylamino)-borfluoride wählten wir deshalb die Variante (6), wobei uns als Fluoridquelle die dimeren, kristallinen Dialkylaminobordifluoride⁶⁾ dienten. Erhitzen stöchiometrischer Mengen von Tris(dialkylamino)-boran und von Dialkylaminobordifluorid nach (6) lieferte **1**, Bis(diäthylamino)-borfluorid (**2**) und Bis(dibutylamino)-borfluorid (**3**). Reaktion (6) setzte erst oberhalb von 100° ein. Dies legt nahe, daß an der Austauschreaktion nicht die dimeren, sondern nur die monomeren Dialkylaminobordifluoride beteiligt sind, was auch vom Standpunkt des Reaktionsmechanismus aus plausibel erscheint.

Eine Verfolgung der Umsetzung (6) mittels der ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie lehrte, daß das Gleichgewicht für R = CH₃ nicht völlig auf die Seite von **1** zu verschieben ist. Nach Abschrecken der erhitzten Proben fanden sich immer noch die ¹¹B-Signale der Ausgangsverbindungen. Schlüssige Aussagen über die Lage des Gleichgewichtes werden erst nach Messungen bei der Reaktionstemperatur möglich sein. Andererseits bilden sich jedoch **2** und **3** quantitativ, da in den Spektren nur mehr die ¹¹B-Signale von **2** bzw. **3** zu erkennen waren.

Zersetzung

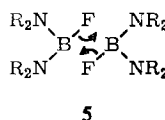
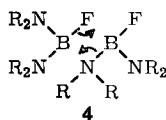
Bei Raumtemperatur beobachteten wir nur bei **1** Zersetzung, während **2** und **3** auch nach 2 Monaten unverändert waren. Die Verfolgung des in Umkehr zu (6) erfolgten Zerfalls von **1** lieferte eine Halbwertszeit von 3 Tagen bei Raumtemperatur⁷⁾. Reaktion (6) ist danach reversibel; durch Abscheidung von [(CH₃)₂NBF₂]₂ ver-

⁶⁾ N. N. Greenwood, K. A. Hooton und J. Walker, J. chem. Soc. [London] 1966 A, 21.

⁷⁾ Für den von Burg und Banus³⁾ beobachteten Zerfall von **1** in N(CH₃)₃ und polymeres CH₃NBF fanden wir keine Anzeichen.

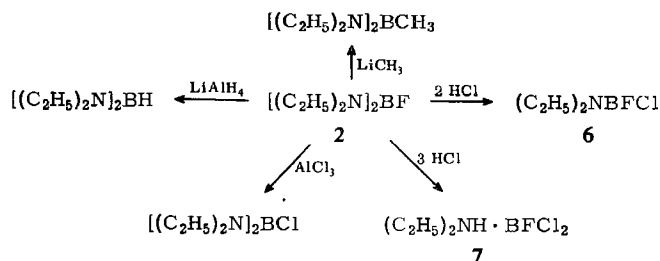
schiebt sich das Gleichgewicht (6) nach links, während sich durch das bei Temperaturen über 100° vorliegende reaktionsfähige $(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2$ das Gleichgewicht auf die Seite von **1** verlagert. Aus diesem Grunde gelang es uns nicht, analysenreines **1** darzustellen. Bei der Destillation von **1** wurde immer etwas Tris(dimethylamino)-boran mitgeschleppt, während das schwerer flüchtige $[(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2]_2$ entfernt werden konnte.

Für die Stabilität von **2** und **3** dürften sterische Effekte verantwortlich sein. Man kann abschätzen, daß aufgrund der Resonanzenergie von Tris(dialkylamino)-boranen und der Dimerisierungs- und Gitterenergie der dimeren Dialkylaminobordifluoride diese Komponenten um etwa 10–15 kcal stabiler sind als die Bis(dialkylamino)-borfluoride. Die gegenüber den Äthyl- und Butylgruppen weniger sperrigen Methylgruppen begünstigen den für die Ligandenaustauschreaktion vierbindigen Übergangszustand **4**, so daß dieser gegenüber dem F–F-Austausch, **5**, noch ins Gewicht fällt (vgl. S. 2762).



Chemische Eigenschaften

Die chemischen Eigenschaften der Bis(dialkylamino)-borfluoride studierten wir vorwiegend an **2**. Die folgende Übersicht informiert über die wichtigsten Reaktionen.



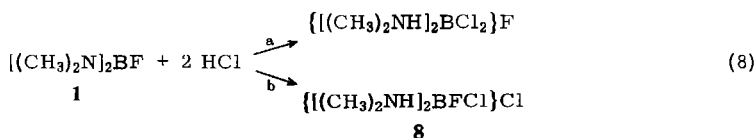
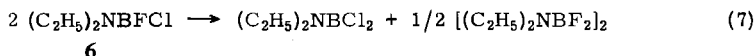
Die Alkylierung von **2** mit Methyl lithium lieferte Bis(diäthylamino)-methyl-boran in 65-proz. Ausbeute⁸⁾. Die Hydrierung von **2** mittels aktiver LiH-Suspension versagte, während bei Verwendung von LiAlH_4 Bis(diäthylamino)-boran resultierte.

Die Chlorierung von **2** durch AlCl_3 , die aufgrund der beträchtlichen Bildungsenthalpie von AlF_3 begünstigt sein sollte, erwies sich als kritisch. Die Reaktionen verliefen zwar exotherm, jedoch führte nur die Verwendung von Benzol als Lösungsmittel sowie eine möglichst kurze Reaktionszeit zum Erfolg. Wahrscheinlich beruhen die Schwierigkeiten auf der Konkurrenz der Chlorierungsreaktion mit einer Säure-Base-Wechselwirkung, die zu einer Koordinationsverbindung, z. B. **2**· AlCl_3 , führt.

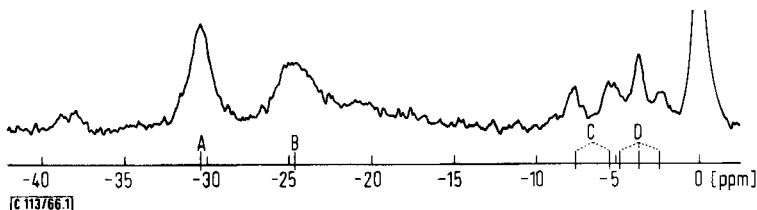
HCl substituierte erwartungsgemäß eine Diäthylaminogruppe in **2**. Da unter den Reaktionsprodukten ^{11}B -kernresonanzspektroskopisch Diäthylaminobordichlorid

⁸⁾ Durch Spaltung der B–N-Bindung mit LiCH_3 bildete sich $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Die zu erwartenden Nebenprodukte $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]\text{B}(\text{CH}_3)\text{F}$ entgingen der Isolierung.

und dimeres Diäthylaminobordifluorid beobachtet wurden, muß man eine Disproportionierung von **6** nach (7) annehmen. In der Tat lieferten bei -40° bzw. -78° in Äther durchgeführte Versuche vorzugsweise dimeres **6**.



Obwohl dessen Isolierung als Reinprodukt nicht gelang, konnte es durch sein Dublett bei -6 ppm, J_{BF} 67 Hz, im ^{11}B -Kernresonanzspektrum eindeutig identifiziert werden. Signale um 0 ppm, die vor allem bei längerem Stehen der Lösungen auftraten (vgl. Abbild.), weisen auf weitere Reaktionsprodukte hin, die wir aber nicht isolieren konnten. Möglicherweise handelt es sich u. a. um $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{BF}_3$. Somit gleicht **6** dem jüngst nachgewiesenen Dimethylaminoborchloridbromid⁹⁾, das sich ebenfalls nur anreichern, wegen Zerfalls in Dimethylaminobordichlorid und Dimethylaminobordibromid aber nicht analysenrein fassen läßt.



^{11}B -Kernresonanzspektrum der bei der Reaktion von **2** mit 2 Mol HCl erhaltenen ätherlöslichen Produkte, aufgenommen nach 24 Stdn. ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als äußerer Standard). A: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$, -30.3 ppm, B: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBFCl}$, -24.6 ppm, C: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBFCl}]_2$, -6 ppm, J_{BF} 67 Hz; D: $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_2]_2$, -3.8 ppm, J_{BF} 45 Hz

Überschüssiges HCl reagierte mit **2** in Äther bei 0° zu bei Raumtemperatur flüssigem Diäthylamin-Borfluoriddichlorid (7). Obleich wir nur ein Rohprodukt untersuchen konnten, war im ^{11}B -Kernresonanzspektrum nur das Signal dieser Verbindung (-7.1 ppm, J_{BF} 68 Hz) zu erkennen.

7 entsteht über **6** durch Anlagerung von HCl. Durch die HCl-Addition wird also die Disproportionierung von **6** verhindert. Danach entspricht **2** in seinem Verhalten gegenüber HCl dem Bis(diäthylamino)-borchlorid¹⁰⁾.

Während eine der beiden Diäthylaminogruppen in **2** durch HCl substituiert wird, fanden wir bei der Einwirkung von 2 Mol HCl auf **1** nur eine Addition, wie dies z. B.

⁹⁾ N. N. Greenwood und J. Walker, Inorg. nuclear Chem. Letters **1**, 65 (1966). **6** erhielten wir nicht aus $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_2]_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$. Erst nach mehrtägigem Erhitzen auf 200° traten im ^{11}B -Kernresonanzspektrum zwei neue, sehr schwache Signale auf, die **6** (-24.4 ppm) bzw. dimerem **6** (-6 ppm, J_{BF} 66 Hz) zuzuordnen sind.

¹⁰⁾ H. Nöth und S. Lukas, Chem. Ber. **95**, 1505 (1962).

auch bei dem Bis(dimethylamino)-borchlorid¹⁰⁾ der Fall ist. Daß die Reaktion nicht nach (8a) sondern nach (8b) verlaufen war, beweist das Dublett im ¹¹B-Kernresonanzspektrum bei -6.3 ppm, J_{BF} 48 Hz.

8 ist hydrolytisch stabiler als $\{[(CH_3)_2NH]_2BCl_2\}Cl$ ¹⁰⁾. Während dieses schon in der Kälte rasch hydrolysiert, wird 8 erst bei 60° in etwa 10 Min. zu Borsäure und Ammoniumsalzen abgebaut. Damit ordnet es sich bezüglich seiner hydrolytischen Stabilität dem Salz $\{[(CH_3)_2NH]_2BHCl\}Cl$ zu¹¹⁾.

Spektroskopische Untersuchung

Die als Kapillarfilme aufgenommenen IR-Spektren von 1–3 glichen weitgehend denen anderer Bis(dialkylamino)-borane, was den Schluß auf analoge Struktur- und Bindungsverhältnisse zuläßt. Durch ihre beträchtliche Intensität und die Isotopenaufspaltung waren die den BN-Valenzschwingungen zuzuordnenden Banden leicht zu erkennen. Hingegen ließ sich die Zuordnung der BF-Valenzschwingung (die im bandenreichen Teil des Spektrums bei 1000–1200/cm zu erwarten ist) nicht völlig widerspruchsfrei vornehmen. Die in Tab. 1 für 1 und 2 angegebenen BF-Banden folgen aus einem Vergleich mit den Spektren anderer Bis(dialkylamino)-borane; eine einigermaßen gerechtfertigte Zuordnung der BF-Valenzschwingung in 3 ist bisher nicht möglich.

Tab. 1. BN- und BX-Schwingungsbanden einiger Bis(dialkylamino)-borane (R₂N)₂BX (in cm⁻¹)

R X	CH ₃ F	C ₂ H ₅ F	C ₄ H ₉ F	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ J	CH ₃ ¹²⁾ H	CH ₃ ¹²⁾ CH ₃
$\nu_{as}^{10}BN_2$	1560	1531	1522	1558	1555	1552	1548	1521
$\nu_{as}^{11}BN_2$	1541	1509	1498	1539	1536	1532	1530	1502
$\nu_s^{10}BN_2$	1416	1403	1400	1415	1416	1412	1409	1392
$\nu_s^{11}BN_2$	1405	1380	1382	1401	1400	1397	1398	1376
$\nu^{10}BX$	1128		—	918				891
$\nu^{11}BX$	1115	1140	—	898	867	842	2450	878

Innerhalb der Reihe der Bis(dimethylamino)-borane nimmt gemäß den Werten der Tab. 1 die Stärke der BN-Bindung nur geringfügig ab, wenn man das Fluoratom gegen schwerere Halogene austauscht, und der induktive Effekt des Fluors macht sich, im Gegensatz zu den monomeren Dimethylaminobordihalogeniden¹³⁾, kaum in einer Verstärkung der BN-Bindung bemerkbar. Die Abnahme der BN-Valenzfrequenz in 2 und 3 hat zwei Ursachen: die geringere, wenn nicht fehlende Kopplung der gleichrassigen BN₂- und NC₂-Schwingungen sowie die durch die größeren Alkylreste bedingte stärkere Verdrillung der BN₂- gegenüber der NC₂-Ebene. Der zweite Effekt führt zu einer Schwächung der BN- π -Bindung. Ein Teil dieser Abschwächung wird durch eine verstärkte BF- π -Bindung wettgemacht, wie das Ansteigen von ν_{BF} in 2 lehrt.

¹¹⁾ H. Nöth, W. A. Dorochow, P. Fritz und F. Pfab, Z. anorg. allg. Chem. **318**, 293 (1962).

¹²⁾ J. W. Dawson, P. Fritz und K. Niedenzu, J. organometall. Chem. **5**, 13 (1966).

¹³⁾ A. J. Banister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan und J. Walker, J. chem. Soc. [London] **1964**, 995.

Die an **1**–**3** gemessenen Kernresonanzdaten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die im ^1H -NMR-Spektrum für **1** und **2** beobachteten Signale sind nur mit einer freien oder weitgehend freien Rotation der BN-Bindung im Einklang. Wäre die BN- π -

Tab. 2. Chemische Verschiebungen von Bis(dialkylamino)-borfluoriden $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BF}$

Kern \ R	CH_3	C_2H_5	C_4H_9	Standard, Lösungsmittel
^1H	-2.60	-2.89 (Quartett) -1.03 (Triplet)	-	innerer Standard TMS, 1-proz. CCl_4 -Lösg.
^{19}F	+134	+133	+129	äußerer Standard CFC_3
^{11}B	-21.8	-22.5	-22.5	äußerer Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Bindung stark genug, so müßte man für **1** zwei Signale für die beiden fixierten CH_3 -Gruppen der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Reste erwarten, da sich erstere dann in verschiedener magnetischer Umgebung befänden.

Den erstaunlichen Befund der fehlenden B–F-Kopplung deuten wir durch einen raschen Fluoraustausch über den in **5** wiedergegebenen Zustand. Daß andererseits eine B–H-Kopplung bei den Bis(dialkylamino)-boranen $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BH}$ auftritt¹⁴⁾, hängt sicherlich damit zusammen, daß mangels freier Elektronenpaare am H-Atom ein Austausch in Analogie zu **5** nur über eine Mehrzentrenbindung möglich wäre, der aber hier nicht zum Zuge kommen kann, da es dieser Verbindungsklasse an der Voraussetzung zum Aufbau eines derartigen Bindungstyps mangelt.

Die beobachtete chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ liegt in dem erwarteten Bereich. Nach dem von Nöth und Vahrenkamp¹⁴⁾ angegebenen Verfahren berechnet man für die Bis(dialkylamino)-borfluoride eine chemische Verschiebung von -20 ppm.

Beschreibung der Versuche

Die Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen erforderte strengen Feuchtigkeitsschluß. Den Reaktionsverlauf kontrollierten wir mittels ^{11}B -Kernresonanzspektroskopie (Varian-HA-100-Kernresonanzspektrometer, Meßfrequenz 32.1 MHz). Als externer Standard diente Borfluorid-Ätherat.

Tris(dialkylamino)-borane bereiteten wir aus BCl_3 und überschüssigem sekundärem Amin in Petroläther¹⁵⁾. Ihre Umsetzungen mit BF_3 führten zu den kristallinen, dimeren Dialkylaminobordifluoriden⁶⁾.

Versuchter Nachweis von Bis(dialkylamino)-borfluoriden: Tris(diäthylamino)-boran wurde in Benzol gelöst, Tris(dibutylamino)-boran auf 50–70° erwärmt. In die Aminoborane wurde langsam BF_3 -Gas eingeblasen, bis letztlich ein Überschuß vorlag. In gleichmäßigen Zeitabständen zogen wir Proben ab, verdünnten sie mit Benzol und untersuchten sofort das NMR-Spektrum. Die ^{11}B -Spektren zeigten zunächst nur das Signal des Tris(dialkylamino)-borans, dessen Intensität im Verlauf der Reaktion abnahm, um zu verschwinden. Das Signal des dimeren Dialkylaminobordifluorids nahm an Intensität zu und war schließlich allein vorhanden. Darüber hinaus trat im Verlauf der Reaktion nur noch jeweils ein sehr schwaches Signal bei -16 bis -18 ppm auf, das sich dem monomeren Dialkylaminobordifluorid zuordnen läßt. Ein Signal für Bis(dialkylamino)-borfluoride (-22 ppm) wurde hingegen nicht beobachtet.

¹⁴⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966).

¹⁵⁾ D. W. Aubrey, M. F. Lappert und M. K. Majumdar, J. chem. Soc. [London] 1962, 4088.

Bis(dialkylamino)-borfluoride: Ein Einschlußrohr wurde mit exakt abgemessenen äquimolaren Mengen $B(NR_2)_3$ und $[R_2NBF_2]_2$ beschickt. Nach Abschmelzen und Erhitzen isolierten wir durch Destillation die reinen Produkte. Tab. 3 enthält die erforderlichen Daten.

Schwierigkeiten bereitete die Reindarstellung der Methylverbindung. Da sie sich relativ rasch zersetzt und die Trennung von $B[N(CH_3)_2]_3$ schwierig ist (Azeotrop?), war sie stets mit dieser Verbindung verunreinigt. Ein ^{11}B -kernresonanzspektroskopisch einwandfreies Produkt wurde nicht erhalten, deshalb der Verzicht auf chemische Analyse.

Tab. 3. Gewinnung und Charakterisierung von Bis(dialkylamino)-borfluoriden $(R_2N)_2BF$

R	Reakt.-zeit [Tage]	Reakt.-temp. [°C]	Ausb. %	Sdp. °C/Torr	n_D^{20}	Summenformel Mol.-Gew.	C	H	B	N	F	
1	CH ₃	6	150	56	27/18*)	—	C ₄ H ₁₂ BFN ₂ (118.0)	Ber. —	—	—	—	—
2	C ₂ H ₅	4	160	83	52/9	1.4187	C ₈ H ₂₀ BFN ₂ (174.2)	Ber. 55.21	11.58	6.21	16.09	10.91
3	C ₄ H ₉	4	170	77	140/9	1.4371	C ₁₆ H ₃₆ BFN ₂ (286.4)	Ber. 67.13	12.68	3.78	9.79	6.64
								Gef. 66.99	12.31	3.74	9.77	6.58

*) Lit.³⁾: 25°/27.5 Torr.

Bis(diäthylamino)-methyl-boran: 6.12 g (35 mMol) **2** wurden in Äther bei -10° langsam mit 40 mMol *Methylolithium* umgesetzt. Von LiF filtrierte man ab. Beim Verjagen von Äther i. Vak. fiel $LiN(C_2H_5)_2$ kristallin aus. Zugabe von n-Pentan erlaubte eine Trennung des Amids vom Produkt. Die Destillation ergab bei 72°/14 Torr 3.8 g (65%) des *Methylborans*, n_D^{20} 1.4332; $\delta^{11}B$ -33.8 ppm.

C₉H₂₃BN₂ (170.2) Ber. C 63.54 H 13.63 B 6.36 N 16.47
Gef. C 62.77 H 13.45 B 6.09 N 16.77

Bis(diäthylamino)-boran: 1.74 g (10 mMol) **2**, in 10 ccm Äther gelöst, wurden bei 0° mit 2.5 mMol *LiAlH₄* (6 ccm einer 0.41 M Ätherlösung) hydriert. Zugabe von n-Pentan zum nach Verjagen des Äthers erhaltenen Öl erzeugte einen gallertartigen Niederschlag, der abfiltriert wurde. Das Filtrat lieferte 0.75 g (48%) des *Borans* vom Sdp.₈ 43° (Lit.¹¹⁾: Sdp.₉ 48–50°, $\delta^{11}B$ -28.5 ppm, J_{B-H} 119 Hz.

Bis(diäthylamino)-borchlorid: Zu einer Lösung von 1.74 g (10 mMol) **2** in 5 ccm Benzol fügte man rasch einen Überschuß von *AlCl₃*, erhitzte kurz auf 80° und filtrierte vom F[⊖]-haltigen Unlöslichen ab. Nach Verjagen von Benzol destillierten 0.9 g (47%) $[(C_2H_5)_2N]_2BCl$ bei 84° und 11 Torr, $\delta^{11}B$ -28.5 ppm.

Umsetzung von 2 mit HCl: 1) im Molverhältnis 1:2

a) 1.74 g (10 mMol) **2**, gelöst in 10 ccm Äther, wurden bei 0° mit 20 mMol *HCl*, gelöst in 30 ccm Äther, umgesetzt. Es fielen 1.04 g (96%) *Diäthylammoniumchlorid* vom Schmp. 225° aus. Beim Abziehen des Äthers vom Filtrat färbte sich das Filtrat schwarzbraun. Die Identifizierung der Produkte durch das ^{11}B -Kernresonanzspektrum zeigte die Gegenwart von monomeren $(C_2H_5)_2NBFCl$ (-24.4 ppm) als Hauptprodukt, $(C_2H_5)_2NBCl_2$ (-30.5 ppm) und $[(C_2H_5)_2NBF_2]_2$ (-3.5 ppm, J_{BF} 46 Hz) an. Bereits nach einem Tag war die Menge von $(C_2H_5)_2NBCl_2$ größer als die von $(C_2H_5)_2NBFCl$ (vgl. Abbild.). Die Isolierung reiner Komponenten mißlang.

b) Ein mit gleichen Mengen bei -40° bzw. -78° durchgeführter Versuch lieferte nach Abtrennen von 1.05 g *Diäthylammoniumchlorid* eine dunkle Flüssigkeit, deren ^{11}B -Kernresonanzspektrum nur geringe Mengen an $(C_2H_5)_2NBFCl$ und $(C_2H_5)_2NBCl_2$ erkennen ließ. Hingegen wies das Dublett bei -6 ppm auf $[(C_2H_5)_2NBFCl]_2$ als Hauptprodukt hin. Zusätzlich traten zwischen 0 und -7 ppm mehrere Signale auf. Das Hauptzersetzungsprodukt absorbierte bei -0 ppm. Reine Produkte ließen sich nicht isolieren.

c) Die Umsetzung von 1.74 g (10 mMol) **2** mit 52 ccm einer 0.35 *n* *HCl*-Lösung in Benzol bei 0° lieferte 0.91 g (83%) *Diäthylammoniumchlorid*. Die nach Abziehen des Benzols verbleibende Flüssigkeit erstarrte innerhalb einiger Tage. ¹¹B-kernresonanzspektroskopisch waren $(C_2H_5)_2NBFCI$ und $[(C_2H_5)_2NBFCI]_2$ neben Verunreinigung nachweisbar. Diese ließen sich durch Destillation bei 100° Ölbadtemperatur/1 Torr nicht abtrennen.

2) im Molverhältnis 1:3

Zu 64.4 mMol *HCl* in Äther tropften bei 0° unter Rühren 3.20 g (18.4 mMol) **2** in 20 ccm Äther. Von 2.15 g *Diäthylammoniumchlorid* (Schmp. 226°) wurde abfiltriert und der Äther vom Filtrat bei 0° verjagt. Es blieben 2.65 g (83%) eines braunen Öles zurück, das sich im Kühlschrank zersetzte und das bei ~-20° erstarrte. Das ¹¹B-NMR-Spektrum der frisch dargestellten Probe zeigte neben dem Dublett für $(C_2H_5)_2NH \cdot BFCI_2$ bei -7.1 ppm ($J_{BF} = 68$ Hz) keine Verunreinigung an. Eine Reinigung des Addukts durch Umfällen, Umkristallisieren oder Destillieren mißlang. Die unten angeführten Analysenergebnisse beziehen sich auf das Rohprodukt.

Umsetzungen in Benzollösungen lieferten schlechtere Resultate.

$C_4H_{11}BCl_2FN$ (173.9) Ber. B 6.22 Cl 40.81 F 10.93 N 8.06
Gef. B 6.65 Cl 39.45 F 10.02 N 7.60

Bis(dimethylamin)-fluoro-chloro-bor-chlorid (**8**): 2.0 g (17 mMol) frisch destilliertes **1**, das etwa 3–4% $B[N(CH_3)_2]_3$ enthält, wurden in 5 ccm Äther gelöst. In die -78° kalte Lösung tropften unter Rühren 47 ccm einer 0.725 *m* *HCl*-Lösung in Äther. Es bildeten sich 3.23 g (84%) unlösliches, mikrokristallines $\{(CH_3)_2NH\}_2BFCI\}Cl$ (**8**) vom Schmp. 124°. Das Filtrat war borhaltig ($[(CH_3)_2N]_2BCI?$). Die wäßr. Lösung zeigte im ¹¹B-Kernresonanzspektrum ein Dublett (J_{BF} 41 Hz) bei -2.7 ppm; in $CHCl_3$ -Lösung waren die Werte $\delta^{11}B = 6.3$ ppm, J_{BF} 48 Hz. In wäßr. Lösung trat außerdem ein Signal bei -19.5 ppm auf, das nach 10 Min. langem Erhitzen der Lösung auf 60° als einziges blieb und der Borsäure (Lit.¹⁶): -18.3 ppm) zuzuordnen ist.

$C_4H_{14}BCl_2N_2F$ (190.9) Ber. B 5.67 Cl 37.15 F 9.95 N 14.67
Gef. B 5.39 Cl 36.85 F 9.44 N 14.62

¹⁶) T. P. Onak, H. Landesmann, R. W. Williams und I. Shapiro, J. physik. Chem. 63, 1553 (1959).