

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

113. Jahrg. Nr. 7

S. 2333 – 2588

Oxidation von Diboran(4)-Verbindungen mit Chloraminen

Wolfgang Haubold* und Konrad Zurmühl

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 25. Oktober 1979

Die Bor-Bor-Bindungen in den Diboran(4)-Molekülen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**), $(\text{Me}_2\text{N})\text{ClB}-\text{BCl}(\text{NMe}_2)$ (**5**) und $\text{Cl}_2\text{B}-\text{BCl}_2$ (**8**) wie auch in B_4Cl_4 werden durch die Chloramine Me_2NCl (**2**), MeNCl_2 und EtNCl_2 (**9**) gespalten. Als Oxidationsprodukte lassen sich BCl_3 oder das entsprechende Aminoboran und Diborylamine isolieren. Die Umsetzung von **8** und **2** führt zusätzlich zur Bildung von $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BCl}_3$. – Elementares Chlor spaltet in **1** nicht nur die B–B–sondern auch die B–N-Bindung; Me_2NCl ist eines der Reaktionsprodukte. – Die Eigenschaften des *N*-Ethylbis(dichloroboryl)amins (**11**) werden diskutiert.

Oxidation of Diborane(4) Molecules by Chloramines

The boron-boron bonds in the diborane(4) molecules $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**), $(\text{Me}_2\text{N})\text{ClB}-\text{BCl}(\text{NMe}_2)$ (**5**) and $\text{Cl}_2\text{B}-\text{BCl}_2$ (**8**) as in B_4Cl_4 are cleaved by the chloramines Me_2NCl (**2**), MeNCl_2 and EtNCl_2 (**9**). As oxidation products BCl_3 or the corresponding aminoborane and diborylamines can be isolated. The interaction of **8** and **2** leads to the formation of $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BCl}_3$ as additional product. – Elementary chlorine does not only cleave the B–B but also the B–N bond in **1**, giving Me_2NCl as one of the reaction products. – The properties of the *N*-ethylbis(dichloroboryl)amine (**11**) are discussed.

Zur oxidierenden Spaltung der Bor-Bor-Bindung in Diboran(4)-Molekülen wurden bisher Halogene, Schwefel und Sauerstoff eingesetzt¹⁾, die entweder zu reaktionsträge waren – wie Schwefel und Iod –, so daß beim eingesetzten B_2Cl_4 thermischer Zerfall auftrat, oder – wie bei Halogenen oder Sauerstoff – die verwendete Diborkomponente in die erwartete B^{III} -Verbindung überführten^{2–4)}. Zwischenstufen konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Oxidation mit R_2NCl oder RNCl_2 (R = Alkyl) sollte bei Verwendung von z. B. B_2Cl_4 als Diboran(4)-Verbindung zu BCl_3 und Aminoboranen $\text{R}_2\text{N}-\text{BCl}_2$ bzw. Diborylaminen $\text{Cl}_2\text{B}-\text{NR}-\text{BCl}_2$ führen, sofern die Lewisäure-Lewisbase-Addukt-

Chem. Ber. **113**, 2333 – 2341 (1980)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

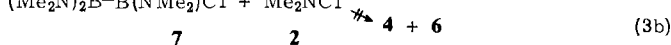
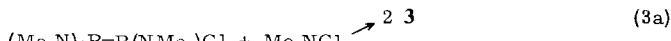
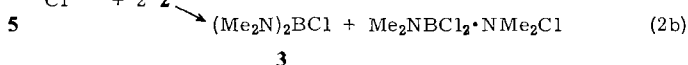
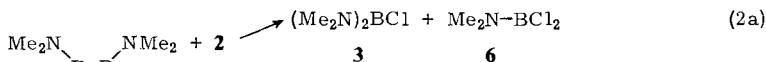
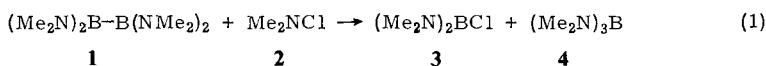
0009 – 2940/80/0707 – 2333 \$ 02.50/0

bildung oder andere Nebenreaktionen die B–B-Bindungsspaltung nicht vollkommen in den Hintergrund drängen. Uns interessierte sowohl das grundsätzliche Verhalten von Molekülen mit einer Bor-Bor-Bindung gegenüber Oxidationen als auch die Frage, ob mit Hilfe dieser Reaktion bisher nicht zugängliche Verbindungen hergestellt werden können. Als Borkomponenten setzten wir Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) (**1**), 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) (**5**) und die Borchloride B_2Cl_4 sowie B_4Cl_4 ein. Reaktionspartner waren Chlordimethylamin (**2**) und Dichlordimethylamin bzw. Dichlorethylamin (**9**)⁵. Das Verhalten von BCl_3 gegenüber Chloraminen wurde in die Untersuchung einbezogen, soweit es nicht bereits von Haasnoot⁶) untersucht worden war.

Umsetzungen mit Monochlordimethylamin

Die beiden Dimethylaminodiborverbindungen **1** und **5** werden durch Me_2NCl (**2**) bei Raumtemperatur in Stunden zu Chlorbis(dimethylamino)boran (**3**) und Tris(dimethylamino)boran (**4**) bzw. Dichlordimethylaminoboran (**6**) oxidiert [Gl. (1) und (2a)]. In inerten Lösungsmitteln wie CCl_4 ist die Reaktion erst nach Tagen vollständig abgelaufen; gleichzeitig treten Nebenprodukte in höherer Konzentration auf.

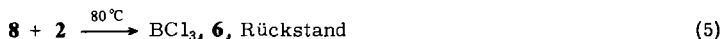
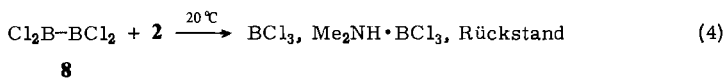
Auf Grund seiner starken Akzeptoreigenschaften bindet das zunächst entstehende Aminoboran **6** noch nicht umgesetztes Me_2NCl (**2**) zum Addukt $Me_2NCl \cdot BCl_2(NMe_2)$. Der Ablauf der Oxidation läßt sich bei einer Umsetzung im Molverhältnis 1 : 2 besser erkennen [Gl. (2b)]. Dieses Verhalten von $Me_2N - BCl_2$ gegenüber Me_2NCl wird durch Vergleichsexperimente bestätigt.



Das unsymmetrische Chlortris(dimethylamino)diboran(4) (**7**) könnte durch Me_2NCl nach Gl. (3a) in zwei Moleküle $(Me_2N)_2BCl$ (**3**), nach Gl. (3b) in $(Me_2N)_3B$ (**4**) und $Me_2N - BCl_2$ (**6**) oder in eine Mischung von allen drei Produkten übergeführt werden. Unter milden Bedingungen wird nur $(Me_2N)_2BCl$ gebildet. Der Verlauf zeigt, daß die Base Me_2NCl am Lewis-acideren Boratom, das gleichzeitig räumlich weniger stark abgeschirmt ist, angreift. Dieses Zwischenprodukt geht in zwei Moleküle **3** über.

Beim langsamen Erwärmen einer Mischung von Tetrachlordiboran(4) (**8**) und Me_2NCl (**2**) bildet sich in einem ersten Reaktionsschritt ein $B_2Cl_4 \cdot ClNMe_2$ -Addukt. Bei

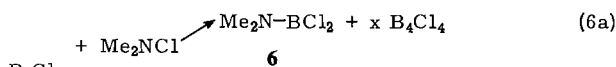
der Weiterreaktion bei Raumtemperatur wird die CH_3 -Gruppe in das Redoxgeschehen einbezogen. BCl_3 und Dimethylamin-trichlorboran, $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BCl}_3$, wurden neben einem nicht flüchtigen Rückstand als Reaktionsprodukte isoliert. Wird das Gemisch der Komponenten **2** und **8** dagegen schnell auf ca. 80°C erwärmt, lassen sich BCl_3 und $\text{Me}_2\text{N} - \text{BCl}_2$ (**6**) von einem nicht flüchtigen Anteil abtrennen [Gl. (5)].



Bortrichlorid und Me_2NCl (**2**) ergeben in erster Stufe das Addukt $\text{Me}_2\text{NCl} \cdot \text{BCl}_3$ ⁶⁾, bei dessen thermischer Zersetzung BCl_3 , HCl , Cl_2 und wiederum das Aminboran $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BCl}_3$ entstehen. Das von *Haasnoot* zusätzlich aufgefundene $\text{Me}_2\text{N} - \text{BCl}_2$ konnten wir nicht nachweisen.

Einen genauen Mechanismus für den Verlauf der Aminboranbildung können wir nicht angeben. Die Anwesenheit von Lewisäuren scheint die Selbstzersetzung der Chlordialkylamine in Dialkylaminderivate zu begünstigen.

Für Tetrachlortetraboran B_4Cl_4 , das in festem Zustand Tetraedersymmetrie besitzt⁷⁾, wird ein leichter Übergang in eine planare Anordnung angenommen⁸⁾. Gegenüber Chlordimethylamin (**2**) zeigt B_4Cl_4 nur eine mäßige Reaktivität. Setzt man beide Verbindungen im Molverhältnis 1 : 1 um, findet man nach Tagen bei Raumtemperatur ca. 1 Moläquivalent $\text{Me}_2\text{N} - \text{BCl}_2$ (**6**) neben unumgesetztem B_4Cl_4 , während 4 Moläquivalente Me_2NCl zur Spaltung aller B - B-Bindungen führen. Ein teilweise oxidiertes Molekül wird sehr viel schneller abgebaut als das intakte B_4Cl_4 -Molekül von überschüssigem Me_2NCl angegriffen wird.



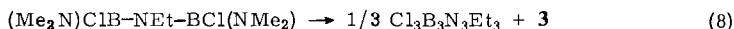
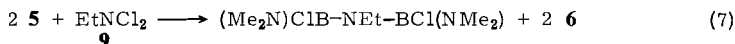
Auch B_2F_4 reagiert mit Me_2NCl ; als Produkt läßt sich $(\text{Me}_2\text{N} - \text{BF}_2)_2$ isolieren. Allerdings konnten keine BF_mCl_n -Anteile nachgewiesen werden.

Umsetzung mit Dichlormethylamin und Dichlorethylamin

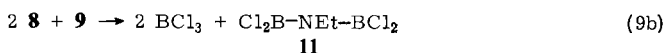
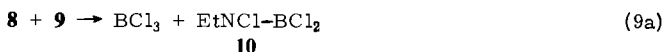
Die Oxidation der Aminodiboran(4)-Moleküle **1** und **5** durch Dichlormethylamin und Dichlorethylamin (**9**) setzt erst bei relativ hohen Temperaturen ein, so daß gleichzeitig eine Reihe von Folge- und Nebenreaktionen abläuft. Die Zahl der anfallenden Verbindungen wird dadurch vergrößert und eine genaue Produktanalyse erschwert. Zwei Beispiele sollen dies verdeutlichen.

Zwei mol **1** und ein mol MeNCl_2 gehen zwar in das erwartete Diborylamin $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B} - \text{NMe} - \text{B}(\text{NMe}_2)_2$ über, aber neben $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ (**3**) sind auch $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}$ (**4**), $\text{Cl}(\text{Me}_2\text{N})\text{B} - \text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ (**5**) und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B} - \text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ (**7**) entstanden. Getrennt durchgeführte Versuche ergaben, daß unter gleichen Bedingungen **1** und **3** durch Ligandenaustausch in **4** und **7** und daß **3** und **7** in **4** und **5** übergehen⁹⁾.

Bei der Umsetzung von **5** und **9** [Gl. (7)] lassen sich die Produkte $(\text{Me}_2\text{N})\text{ClB}-\text{NEt}-\text{BCl}(\text{NMe}_2)$ und $\text{Me}_2\text{N}-\text{BCl}_2$ (**6**) spektroskopisch nachweisen. Bei der destillativen Auftrennung zersetzt sich das Diborylamin [Gl. (8)], so daß schließlich *B*-Trichlor-*N*-triethylborazin und **3** erhalten werden.



Die milderen Reaktionsbedingungen bei der Oxidation von B_2Cl_4 (**8**) mit EtNCl_2 (**9**) erlauben dagegen die Isolierung der Produkte Dichlor[chlor(ethyl)amin]boran (**10**) und *N*-Ethylbis(dichlorboryl)amin (**11**) [Gl. (9a) (9b)]. Das schwierig zugängliche B_2Cl_4 (**8**) kann effizienter zur Darstellung von **11** eingesetzt werden, wenn man nach Gl. (10) zunächst das Aminoboran **10** gewinnt⁶⁾ und dieses mit **8** weiterreagieren läßt⁷⁾.



Umsetzungen mit Chlor

B_2Cl_4 (**8**) und Chlor gehen bei -45°C in glatter Reaktion in BCl_3 über²⁾. Bei der wiederum sehr viel langsameren Reaktion von **1** mit Cl_2 werden $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ (**3**), $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}$ (**4**) und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ (**7**) gebildet. Als Zwischenprodukt läßt sich zusätzlich Me_2NCl (**2**) spektroskopisch nachweisen und in Substanz isolieren, Gl. (12).



Wegen des Auftretens von **2** kann das bei der Reaktion gebildete Aminoboran **4** nicht nur durch Ligandenaustausch aus **1** und **3** entstanden sein sondern auch bei der unmittelbaren Oxidation von **1** durch **2**, Gl. (1).

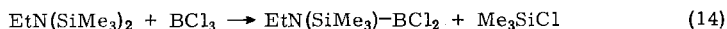
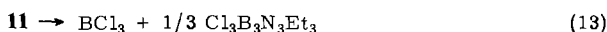
Die Spaltung der *B*-*N*-Bindung durch elementares Chlor unter Bildung von Me_2NCl wird auch bei einfachen Aminoboranen wie z. B. $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}$ beobachtet.

N-Ethylbis(dichlorboryl)amin

Die bei den vorstehend beschriebenen Oxidationen entstehenden Borverbindungen **3**, **4** und **5** sind wohlbekannte Aminoborane. Die Eigenschaften anderer Reaktionsprodukte wie $\text{Me}_2\text{NCl} \cdot \text{B}(\text{NMe}_2)\text{Cl}_2$ oder $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BCl}_3$ entsprechen der Erwartung. Bisher nicht zugänglich waren *N*-Alkylbis(dichlorboryl)amine wie z. B. **11**, da sie leicht in

*) Da $\text{MeNCl}-\text{BCl}_2$ nicht entsprechend Gl. (10) hergestellt werden kann und die CH_3 -Gruppe teilweise am Redoxgeschehen beteiligt war, haben wir als Dichloraminokomponente größtenteils EtNCl_2 eingesetzt.

Borazin und Bortrichlorid zerfallen [Gl. (13)]. Die bei Raumtemperatur rasch ablaufende Oxidation [Gl. (11)] ermöglicht die Isolierung von **11** als Reinsubstanz. Das Diborylamin ist bei 20°C thermisch beständiger als erwartet. Beim Umkondensieren in der Vakuumapparatur tritt dagegen Zersetzung ein. Offensichtlich wird dabei die BCl₃-Eliminierung erleichtert.



12



Im Vergleich zu anderen Diborylaminen wie (Me₂N)₂B-NMe-B(NMe₂)₂, Me₂B-NMe-BMe₂ oder den erst kürzlich von Nöth und Mitarbeitern¹⁰ beschriebenen Verbindungen Cl₂B-N(SiR₃)-BCl₂ bzw. Cl₂B-N(BCl₂)-BCl₂ zeigen die Eigenschaften von **11**, daß die Basizität an dessen N-Atom zur Koordinierung weiterer BCl₂-Gruppen und damit zur Einleitung der Borazinbildung ausreicht. Die höhere Stabilität der Diborylamine R₃Si-N(BCl₂)₂ geht auf die geringe Basizität am N-Atom¹⁰, die der Diborylamine (R₂N)₂B-NMe-B(NR₂)₂ auf die geringe Acidität am Boratom zurück. Me₂B-NMe-BMe₂ und **11** nehmen eine Mittelstellung ein. Allerdings dürfen sterische Einflüsse nicht ganz außer acht gelassen werden. Die Lage des ¹¹B-NMR-Signals von **11** bei 38.5 ppm ist mit der gegebenen Deutung in Übereinstimmung.

Versuche, **11** auch direkt aus BCl₃ und EtN(SiMe₃)₂ durch Chlortrimethylsilanabspaltung herzustellen, zeigen, daß Cl₂B-NEt-BCl₂ (**11**) zwar im Reaktionsgemisch vorliegt, aber durch große Anteile EtN(SiMe₃)-BCl₂ (**12**) oder bei Erzwingung einer vollständigen Umsetzung [Gl. (15)] bereits mit Borazin verunreinigt ist.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in einer Standardhochvakuumapparatur oder, im Falle zu geringer Flüchtigkeit der Substanzen, in N₂-Atmosphäre unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

Für die Aufnahme der Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung: ¹H-NMR: WP 60-, WP 80- und HFX 90-Geräte; ¹¹B- und ¹⁹F-NMR: WP 80- und HFX 90-Geräte der Firma Bruker AG. Die δ(¹H)-, δ(¹¹B)- und δ(¹⁹F)-Werte sind auf Tetramethylsilan, Bortrifluorid-Etherat und Trifluoressigsäure als externe Standards bezogen. Positives Vorzeichen bedeutet in allen Fällen eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. — Schwingungsspektren: Perkin Elmer IR-Spektrophotometer 457; Coderg Raman Spektrophotometer PH O, Anregung durch die blaugrüne (4880 Å) oder gelbgrüne (5145 Å) Linie eines Argonlasers. — Massenspektren: Massenspektrometer 111 der Fa. Varian MAT mit Lichtpunktschreiber.

Ausgangssubstanzen

Die Borverbindungen B₂(NMe₂)₄^{11,12}, B₂Cl(NMe₂)₃¹³, B₂Cl₂(NMe₂)₂¹³, B₂Cl₄¹⁴, B₄Cl₄¹⁴ und B₂F₄¹⁵ wurden in Anlehnung an bekannte Literaturvorschriften dargestellt. Das gleiche gilt für die zu Vergleichszwecken benötigten Verbindungen B(NMe₂)₃¹⁶, ClB(NMe₂)₂¹⁷, Cl₂B(NMe₂)¹⁸ und Cl₃B₃N₃Et₃¹⁹.

Tab. 1. Reaktionen mit CINMe_2

Borver- bindung	Menge [mmol]	CINMe_2 Menge [mmol]	Lösungs- mittel	Reaktionsbedingungen	Produkte
$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$	5.2	5.2	—	20 h bei 25°C	$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$; ClBNMe_2
$\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$	1	1	—	20 h bei 25°C	$\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$; Cl_2BNMe_2 ; CINMe_2 unverbrautes $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$
$\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$	3.4	6.8	—	20 h bei 25°C	$\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$; Cl_2BNMe_2 ; CINMe_2
Cl_2BNMe_2	1.9	1.9	CCl_4	2 h bei 25°C	Cl_2BNMe_2 ; CINMe_2
$\text{B}_2\text{Cl}(\text{NMe}_2)_3$	7.3	7.3	—	Reaktionsbeginn bei 20°C, Gemisch erhitzte sich auf etwa 70°C	$\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ über 80%; $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$; $\text{B}_2\text{Cl}(\text{NMe}_2)_3$; $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$
B_2Cl_4	0.6	0.6	CDCl_3	Langsames Erwärmen auf Raumtemp.	B_2Cl_4 ; CINMe_2 ; BCl_3 ; HNMe_2
B_2Cl_4	1.15	1.15	—	Rasches Erwärmen auf 80°C	0.8 mmol BCl_3 ; 0.69 mmol Cl_2BNMe_2 ; Rückst.
B_2Cl_4	1.67	1.67	—	Langsames Erwärmen auf Raumtemp.	1.0 mmol BCl_3 ; BCl_3 ; HNMe_2 ; Rückst.
BCl_3	0.6	0.6	CDCl_3	Langsames Erwärmen auf Raumtemp.	BCl_3 ; CINMe_2
BCl_3	7	7	—	27 h bei 80°C	HCl ; BCl_3 ; Cl_2 ; BCl_3 ; HNMe_2 ; u. a.
B_4Cl_4	0.1	0.1	CDCl_3	72 h bei 25°C	Cl_2BNMe_2 ; (B_4Cl_4 ; CINMe_2 ?) unverbrautes B_4Cl_4
B_4Cl_4	0.03	0.13	—	400 h bei 25°C	Cl_2BNMe_2 ; (B_4Cl_4 ; CINMe_2 ?)
B_2F_4	0.62	0.62	CDCl_3	Langsames Erwärmen auf Raumtemp.	($\text{F}_2\text{B} - \text{NMe}_2$) ₂

Tab. 2. Reaktionen mit Cl_2NMe , Cl_2NEt , $\text{Cl}(\text{Et})\text{BCl}_2$ und Cl_2

Borverbindung	Menge mmol	N-Cl-Verbindung	Menge mmol	Lösungsmittel	Bedingungen	Produkte
$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$	7.68	Cl_2NMe	3.8	CCl_4	Zusammengabe bei -78°C . Nach Auftauen Reaktion bei Raumtemp.	$\text{Me}-\text{N}(\text{B}(\text{NMe}_2)_2)_2$ $\text{B}_2\text{Cl}(\text{NMe}_2)_3$; $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$; $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$; $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$
$\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$	22.8	Cl_2NEt	11.4	CCl_4	Zutropfen der Lösung von EtNCl_2 zur Lösung von $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$	$\text{Me}_2\text{NB}(\text{Cl})-\text{N}(\text{Et})-\text{B}(\text{Cl})\text{NMe}_2$; Me_2NBCl_2
B_2Cl_4	0.56	Cl_2NEt	0.56	CDCl_3	Fraktion Sdp. $50-55^\circ\text{C}/10$ Torr, Rückstand im Kolben	$\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$; $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2$ (ClBNEt)
B_2Cl_4	1.14	Cl_2NEt	0.55	CDCl_3	Nach Zusammenkondensieren langsames Auftauen auf Raumtemp.	$\text{ClN}(\text{Et})\text{BCl}_2$; BCl_3
B_2Cl_4	3.5	$\text{Cl}(\text{Et})\text{BCl}_2$	3.0	CDCl_3	Nach Zusammenkondensieren langsames Auftauen auf Raumtemp.	$(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{NEt}$; BCl_3
$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$	10.2	Cl_2	10.2	—	Bei -196°C zusammenkondensiert und langsam auf Raumtemp. erwärmt. 15 min bei Raumtemp.	$(\text{Cl}_2\text{B})_2\text{NEt}$; BCl_3
$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$	10.0	Cl_2	10.0	—	Bei -196°C zusammenkondensiert und langsam auf Raumtemp. aufgetaut. Bei -45°C flüchtiger Anteil abkondensiert	$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$; $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ $\text{B}_2\text{Cl}(\text{NMe}_2)_3$; ClNMe_2 ClNMe_2
					Bei -196°C zusammenkondensiert. Auf Raumtemp. erwärmt. Nach 1.5 h flüchtigen Anteil aufgetrennt	ClNMe_2 6 mmol

Die Synthese der Chloramine ClNMe_2 , Cl_2NMe und Cl_2NEt erfolgte ausschließlich nach dem von *Bock* und *Kompa*²⁰ beschriebenen Verfahren aus Natriumhypochlorit und dem entsprechenden Amin. $\text{Cl}_2\text{BN(Et)Cl}$ wurde nach den Angaben von *Haasnoot*⁶) bereitet. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NEt}$ wurde analog dem für die Methylverbindung beschriebenen Verfahren^{21,22}) dargestellt. Die nicht optimierte Ausbeute lag zwischen 5 und 10%. Sdp. $42^\circ\text{C}/10$ Torr. NMR (in CDCl_3): δ (^1H) = 0.1 ($\text{CH}_3 - \text{Si}$), 1.0 (t, $\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$), 2.87 (q, $\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$), $J = 6.8$ Hz. – Die Schwingungsspektren (IR, Raman) und das Massenspektrum wurden aufgenommen⁵).

Ligandenaustauschversuche

In einem Gemisch aus 13.7 mmol $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ (**1**) und 13.7 mmol $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**) waren kurz nach dem Zusammengeben $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ (**4**) und $\text{B}_2\text{Cl}(\text{NMe}_2)_3$ (**7**) nachzuweisen, nach 1 h betrug das Verhältnis **1** : **7** ca. 3/2.

In einem Gemisch aus 2.6 mmol $\text{B}_2\text{Cl}(\text{NMe}_2)_3$ (**7**) und 2.6 mmol $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ (**3**) konnte sofort nach dem Zusammengeben $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ (**4**) nachgewiesen werden. Hier hatten sich 37% des eingesetzten **3** zu **4** umgesetzt.

In beiden Fällen wurden auch nach längerer Zeit keine größeren Anteile der entstandenen Verbindungen erhalten.

Dichlor[ethyl(trimethylsilyl)amino]boran (**12**): 0.12 g (1.03 mmol) BCl_3 und 0.196 g (1.03 mmol) $\text{EtN}(\text{SiMe}_3)_2$ werden bei -196°C zusammenkondensiert und anschließend auf Raumtemp. erwärmt. Dabei wird eine farblose Flüssigkeit und etwas farbloser Feststoff erhalten, der sich nach kurzem Erwärmen mit einem Fön verflüssigt. Die fraktionierende Kondensation ergibt 1 mmol Me_3SiCl und 0.19 g (92.7%) **12**. – NMR: δ (^{11}B) = 32.5; δ (^1H) (in CDCl_3) = 0.33 ($\text{CH}_3 - \text{Si}$), 1.11 (t, $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$), 3.33 (q, $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$), $J = 7.1$ Hz.

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{BCl}_2\text{NSi}$ (197.7) Ber. Cl 35.8 Gef. Cl 33.9

Dimethylamin-Trichlorboran, $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BCl}_3$: Bei der direkten Vereinigung von BCl_3 und Me_2NH treten noch Nebenreaktionen auf^{23,24}). Diese können umgangen werden, wenn man ein durch Zusammenkondensieren von äquimolaren Mengen BCl_3 und Me_2NH erhaltenes Gemisch in einem gasdichten Kolben 20 h auf 80°C erhitzt. Nach dem Erkalten kann aus Chloroform umkristallisiert werden. Ausb. 90%.

$\text{C}_2\text{H}_7\text{BCl}_3\text{N}$ (162.2) Ber. C 14.8 H 4.3 N 8.6 Cl 65.5 Gef. C 14.7 H 4.3 N 8.6 Cl 63.9

N-Ethylbis(dichlorboryl)amin (**11**): 1.3 g (8 mmol) B_2Cl_4 (**8**) und 0.70 g (4.4 mmol) ClN(Et) - BCl_2 (**10**) werden bei -196°C zusammenkondensiert, auf Raumtemp. erwärmt und 10 min bei dieser Temp. gehalten. Danach wird entstandenes BCl_3 abgepumpt und das zurückbleibende **11** durch Umkondensieren auf kurzem Weg von Zersetzungsprodukten abgetrennt. Rohausb. beinahe quantitativ, nach Reinigung 1.65 mmol (37.5%) **11**.

NMR: δ (^{11}B) = 38.5; δ (^1H) (in CDCl_3) = 1.27 (t, CH_3), 3.74 (q, CH_2), $J = 6.95$ Hz. – IR (flüss.): 2990 s, 2940 s, 2925 m, 2883 m, 2835 vw, 2630 vw, 2540 vw, 2490 vw, 1750 w, 1480 s, 1455 s, 1360 vs, br, 1300 s, br, 1280 s, br, 1255 vs, br, 1205 s, br, 1185 s, br, 1135 s, br, 1090 s, 1040 s, br, 985 s, br, 955 vs, br, 915 s, 875 s, br, 805 s, 780 m, 755 s, 740 s, 685 w, 680 w, 630 s, 605 s, br, 550 w, 520 m, 479 m, 450 s, 390 w, 325 vw, 300 cm^{-1} m. – Raman (flüss.): 2990 m, p, 2932 m, dp, 2940 s, sh, tp, 2935 s, p, 2882 m, p, 1480 w, dp, 1456 m, dp, 1370 w, dp, 1300 vw, sh, p; 1282 m, tp, 1260 vw, dp, 1140 vw, dp, 1095 s, p, 1010 m, p, 1007 vw, sh, p, 884 w, dp, 480 m, sh, tp, 455 vs, dp, 392 vs, tp, 367 s, p, 335 m, p, 307 w, dp, 243 s, dp, 215 w, p, 190 m, dp, 158 cm^{-1} s, dp.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}$ (206.4) Ber. B 10.5 Cl 68.8 N 6.8 Gef. B 10.7 Cl 69.5 N 6.3 (Kjeldahl)

Ausführung der Umsetzungen: Die Versuchsergebnisse von Reaktionen, bei denen keine neuen sondern bekannte Verbindungen als Endprodukte auftraten, sind in den Tabellen 1 und 2 zusam-

mengefaßt. Die Ausgangssubstanzen wurden entweder schichtweise zusammenkondensiert oder, wenn die Flüchtigkeit nicht ausreichte, zusammenpipettiert. Ansatzgrößen, Reaktionsbedingungen und Endprodukte sind in den Tabellen enthalten. Die Reaktionsprodukte wurden im wesentlichen spektroskopisch (vor allem NMR- und Schwingungsspektren) identifiziert. Zu Vergleichszwecken standen von allen aufgeführten Produkten authentische Proben zur Verfügung.

Literatur

- 1) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.-Werk zur 8. Aufl., Bd. 53, Borverbindungen, Teil 19, S. 241 ff., Springer-Verlag, Heidelberg 1978.
- 2) E. F. Apple und Th. Wartik, J. Am. Chem. Soc. **80**, 6153 (1958).
- 3) A. K. Holliday und A. G. Massay, J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 108 (1961).
- 4) H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **324**, 129 (1963).
- 5) Genauere Angaben s. K. Zurmühl, Dissertation, Univ. Stuttgart 1979.
- 6) J. G. Haasnoot, Dissertation, Univ. Leiden 1975.
- 7) M. Atoji und W. N. Lipscomb, Acta Cryst. **6**, 547 (1953).
- 8) W. N. Lipscomb, IME-BORON IV, Salt Lake City, U.S.A. 1979.
- 9) Vgl. auch K. G. Hancock, A. K. Uriarte und D. A. Dickinson, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6980 (1973).
- 10) T. Gasparis, H. Nöth und W. Storch, Angew. Chem. **91**, 357 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 326 (1979).
- 11) R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6242 (1960).
- 12) H. Nöth und W. Meister, Chem. Ber. **94**, 509 (1961).
- 13) H. Nöth, H. Schick und W. Meister, J. Organomet. Chem. **1**, 401 (19064).
- 14) A. G. Massey, D. Urch und A. K. Holliday, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 365 (1966).
- 15) A. Finch und H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3573 (1958).
- 16) K. Niedenzu und J. W. Dawson, Inorg. Synth. **10**, 135 (1967).
- 17) E. Bessler und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem. **352**, 67 (1967).
- 18) J. Goubeau, M. Rahtz und H. J. Becher, Z. Anorg. Chem. **275**, 161 (1954).
- 19) I. M. Butcher und W. Gerrard, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 823 (1965).
- 20) H. Bock und K. L. Kompa, Chem. Ber. **99**, 1347 (1966).
- 21) R. O. Sauer und R. H. Hasek, J. Am. Chem. Soc. **68**, 241 (1946).
- 22) R. Osthoff und S. Kantor, Inorg. Synth. **5**, 58 (1957).
- 23) G. E. Ryschkewitsch und W. H. Myers, Synth. Reakt. Inorg. Metal.-Org. Chem. **5**, 123 (1975).
- 24) H. Nöth, P. Schweizer und F. Ziegelgänsberger, Chem. Ber. **99**, 1089 (1966).

[357/79]