

# CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER  
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

117. JAHRGANG · HEFT 3 · SEITE 863 – 1262

Dieses Heft wurde am 5. März 1984 ausgegeben.

---

Beiträge zur Chemie des Bors, 134<sup>1)</sup>

## Addukte von (Dimethylamino)boranen mit Aluminium- und Galliumhalogeniden<sup>2)</sup>

*Klaus Anton, Peter Konrad und Heinrich Nöth\**

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 9. Mai 1983

---

Die (Dimethylamino)borane  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  (**1**) und  $\text{RB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  (**2**, **3**) bilden mit  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{GaCl}_3$  1:1-Addukte **1a–c** und **2a, b**, **3a, b**, während  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  (**4**) mit  $\text{GaCl}_3$  zu einem 1:2-Addukt **4a** reagiert. NMR- und IR-Daten weisen den beiden erstgenannten Verbindungstypen Strukturen mit einer einfachen N–Al- bzw. N–Ga-Koordination zu. Im Gegensatz dazu ist **4a** als Tris(dimethylamino)boran-dichlorgallium(1+)-tetrachlorogallat aufzufassen, in der die Aminoboran-Komponente als zweizähliger Ligand wirkt.

Contributions to the Chemistry of Boron, 134<sup>1)</sup>

### Adducts of (Dimethylamino)boranes with Aluminium and Gallium Halides<sup>2)</sup>

The (dimethylamino)boranes  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  (**1**) and  $\text{RB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  (**2**, **3**) form 1:1 adducts **1a–c** and **2a, b**, **3a, b** with  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ , and  $\text{GaCl}_3$ , respectively, in contrast to  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  (**4**) which reacts with  $\text{GaCl}_3$  to produce a 1:2 adduct **4a**. NMR and IR data are in accord with the presence of a simple N–Al or N–Ga coordinative bond for the first two classes of compounds. However, **4a** is to be regarded as a tris(dimethylamino)borane-dichlorogallium(1+) tetrachlorogallate containing a bidentate aminoborane component.

---

Vor kurzem konnten *Parry* und Mitarbb.<sup>3)</sup> sowie unsere Arbeitsgruppe<sup>4)</sup> unabhängig voneinander zeigen, daß Lewis-Säuren, wie  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  oder  $\text{GaCl}_3$  von Bis(dialkylamino)borchloriden bzw. -bromiden Halogenid ablösen unter Bildung von Bis(dialkyl-

Chem. Ber. 117, 863 – 874 (1984)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984

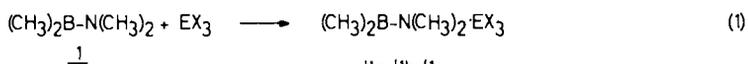
0009 – 2940/84/0303 – 0863 \$ 02.50/0

amino)bor(1+) -Kationen. Danach greift die Lewis-Säure nicht an den Stickstoffatomen, sondern an den Halogenatomen an, obwohl man erstere als basischer ansehen würde. Die Ursache dafür ist in der Bildung des resonanzstabilisierten Kations  $R_2N=B=NR_2^+$  zu sehen.

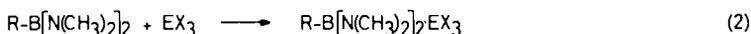
Unter diesem Aspekt interessierte die Frage, ob Aminoborane  $R_nB[N(CH_3)_2]_{3-n}$  mit den obengenannten Lewis-Säuren Addukte bilden und ob dabei, ähnlich wie bei der Umsetzung dieser Aminoborane mit Bortrihalogeniden<sup>5)</sup>, die BN-Bindung gespalten wird. Daß Aminoborane basischen Charakter besitzen, ist seit langem bekannt: die Aminoborierungen von COS<sup>6)</sup>, CO<sub>2</sub><sup>7)</sup>, RNCO und RNCS<sup>8)</sup> oder die Umsetzung von  $B[N(CH_3)_2]_3$  mit  $(CH_3)_3N \cdot BH_3$ <sup>9)</sup> seien als Beispiele aufgeführt.

### Darstellung

AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub> und GaCl<sub>3</sub> reagieren bereits bei tiefer Temperatur (−78 °C) in *n*-Hexan mit den Aminoboranen 1–3 zu schwerlöslichen 1:1-Addukten **1a–c**, **2a, b**, **3a, b**. Tris(dimethylamino)boran (**4**) liefert mit GaCl<sub>3</sub> kein 1:1-Addukt, sondern reagiert unabhängig vom Molverhältnis (1:0.5–2.5) stets zu einem sehr stabilen 1:2-Addukt **4a**.

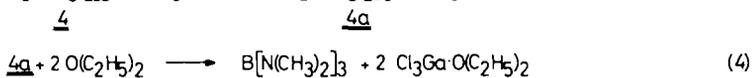
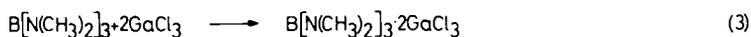


<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1c</u>
E	Al	Ga
X	Cl	Cl



<u>2</u>	<u>3</u>
R   CH <sub>3</sub>	R   C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>3a</u>	<u>3b</u>
E	Al	Ga	Al
X	Cl	Cl	Cl
R	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



Im Gegensatz zu den gut in CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> löslichen Addukten **1a–c** und **2a, b, 3a, b**, die damit Molekülcharakter nahelegen, weist die Schwerlöslichkeit von **4a** auf einen anderen Verbindungstyp hin.

### Thermische Stabilität und Zersetzung

Die Verbindungen **1a–c** zersetzen sich beim Versuch der Isolierung oberhalb von −20 °C rasch zu gelben Ölen uneinheitlicher Zusammensetzung, wie das Auftreten zahlreicher Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum anzeigt. Bei der Zersetzung der Chloride **1a** und **1c** findet man außer dem <sup>11</sup>B-NMR-Signal, das noch die Gegenwart unzersetzter Addukte nach ≈ 30 min nachweist, ein weiteres, intensiver werdendes <sup>11</sup>B-Signal bei δ = 39.8, das vermutlich von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NBCl(CH<sub>3</sub>), δ<sup>11</sup>B = 38.5<sup>10)</sup>, herrührt und damit auf einen CH<sub>3</sub>/Cl-Austausch hinweist. Die erwartete BN-Spaltung zu (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BCl bleibt aber aus.

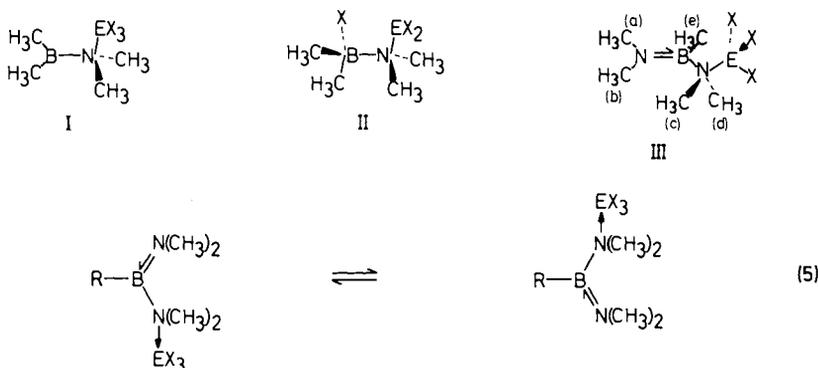
Thermisch wesentlich stabiler sind die Addukte **2a, b** und **3a, b**. Sie zersetzen sich erst beim Schmelzen. Näher untersucht wurde bisher aber nur der Zerfall von **4a**, der stabilsten Verbindung in der Reihe aller Addukte. Er beginnt i. Vak. bei 120°C und verläuft relativ rasch bei 150°C. Neben geringen Mengen eines farblosen, viskosen Öls tritt ein wachsweiches Sublimat auf, das auch bei wiederholtem Umsublimieren zu keinem reinen Produkt führte. In Benzol gelöst, dominiert ein <sup>1</sup>H-NMR-Signal bei 1.95 ppm; es wird von weniger intensiven Signalen bei 2.25, 2.14, 1.83, 0.26 und 0.23 ppm flankiert. Sein Massenspektrum weist bei  $m/e = 281$  (11% rel. Intensität) und 207 (100%) rein organische Komponenten auf, während Peakgruppen um  $m/e = 198$  (70%), 183 (27%) und 139 (7.5%) aufgrund der Intensitätsverhältnisse Fragmenten mit GaCl<sub>2</sub>-Gruppen entsprechen. Die erste Peak-Gruppe wäre danach als Cl<sub>2</sub>GaN(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> anzusprechen, die beiden anderen als Cl<sub>2</sub>GaN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> bzw. Cl<sub>2</sub>Ga<sup>+</sup>. Folglich muß bei der Pyrolyse von **4a** BN-Spaltung stattfinden unter Methylierung der Dimethylaminogruppe. Dieser recht ungewöhnliche Prozeß erfolgt jedoch bei der thermischen Zersetzung von ClAl[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> quantitativ<sup>11)</sup>, nur daß dabei freies Trimethylamin und nicht wie bei der Zersetzung von **4a** gebundenes auftritt. Im Gegensatz dazu ließen sich bei der thermischen Zersetzung von **4a** im Massenspektrometer keine leichtflüchtigen, borhaltigen oder galliumhaltigen Ionen nachweisen.

Während somit die Pyrolyse von **4a** zwar den Nachweis einer BN-Spaltung erbringt und es sicher ist, daß sie nicht einfach und einheitlich verläuft, läßt sich durch Umsetzung von **4a** in Diethylether gemäß (4) ein langsames Freisetzen von B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> nachweisen. Gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen war eine Umsetzung nach (4) in 3 h erst zu 20% abgelaufen. Nur in sehr untergeordnetem Maße (< 10% der Umsetzung) findet man das <sup>1</sup>H-NMR-Signal von ClB[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Da die thermische Zersetzung der Addukte keinen einfachen Zugang zu (Dimethylamino)-halogenboranen und -gallanen ermöglichte, unterließen wir ein ausführliches Studium.

### Spektroskopische Untersuchungen und Struktur der Addukte

In den Gleichungen (1)–(3) formulierten wir die gebildeten Produkte als Lewis-Säure-Base-Addukte von Aminoboranen. Reaktion (4) scheint diese Auffassung zu bestätigen. Für **1a–c** sind aber mindestens die beiden Isomeren **I** und **II** zu diskutieren, wobei das Isomere **II** sicher nicht stabil sein kann, da es dreifach koordiniertes Al bzw. Ga enthielte und sich mutmaßlich über Halogenbrücken dimerisieren würde.



Da von keinem der Addukte Einkristalle erhalten wurden, stützen sich die folgenden Strukturvorschläge auf NMR- und IR-spektroskopische Informationen. Die NMR-Daten finden sich in Tab. 1, Angaben zu den IR-Banden im Versuchsteil.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (in ppm) der Aminoborane **1–3** und ihrer Addukte mit  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{GaCl}_3$ . In Klammern Halbhöhenbreiten (in Hz) sowie die Zuordnungen gemäß **III. 1–1c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ , **2–2b** in  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , **3–3b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$	$\delta^{27}\text{Al}$	$\text{CH}_3\text{N}$	$^1\text{H}$ $\text{CH}_3\text{B}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$	$\text{CH}_3\text{N}$	$^{13}\text{C}$ $\text{CH}_3\text{B}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$
$(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ( <b>1</b> )	45.0 (65)	-296	-	2.63	0.31	-	35.96	4.8	-
<b>1</b> · $\text{AlCl}_3$ ( <b>1a</b> ) <sup>a</sup>	74.3 (177)	-337 (240)	104 (660)	2.03	0.60	-	-	-	-
<b>1</b> · $\text{AlBr}_3$ ( <b>1b</b> )	74.1 (192)	-336 (130)	96 (330)	2.24	0.72	-	38.5	9.6	-
<b>1</b> · $\text{GaCl}_3$ ( <b>1c</b> )	73.8 (70)	-337 (156)	-	2.04	0.53	-	-	-	-
$\text{CH}_3\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ ( <b>2</b> )	34.0 (58)	-337	-	2.59 (a-d)	0.27 (7, c)	-	40.5 (a-d)	-1.0	-
<b>2</b> · $\text{AlCl}_3$ ( <b>2a</b> ) <sup>b</sup>	38.5 (270)	-356 (280)	109.7 (50)	2.45 (17, a-d)	0.38 (6, e)	-	45.2 (c,d) 43.1 (b) 41.7 (a)	4.2	-
<b>2</b> · $\text{GaCl}_3$ ( <b>2b</b> ) <sup>b</sup>	38.6 (280)	-350 (287)	-	2.63 (b) 2.45 (c, d)	0.36	-	45.7 (c,d) 42.8 (b) 41.4 (a)	3.4	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ ( <b>3</b> )	33.2 (133)	-285	-	2.28 (a) 2.65	-	7.24 m	41.1	-	141.5 CB, 133.8 (o-C), 127.7 (m-C), 127.7 (p-C)
<b>3</b> · $\text{AlCl}_3$ ( <b>3a</b> ) <sup>c</sup>	36.9 (322)	-354 (57)	109.7 <sup>a</sup> (57)	2.87 (b) 2.45 (c, d)	-	7.26 m	47.9 (c, d) 44.8 (b)	-	137.9 CB, 131.0 (o-C), 128.7 (m-C), 128.5 (p-C)
<b>3</b> · $\text{GaCl}_3$ ( <b>3b</b> )	37.6 (244)	-354 (260)	-	2.85 (b) 2.43 (c, d)	-	7.24 m	48.4 (c, d) 44.3 (b) 41.6 (a)	-	136.1 CB, 130.7 (o-C), 128.6 (m-C), 128.7 (p-C)

a) Im  $^{27}\text{Al}$ -NMR ein zusätzliches scharfes Signal bei 110.2 geringer Intensität; NMR aufgenommen mit  $\text{AlCl}_3$ -Überschuß. — b) Im  $^{13}\text{C}$ -NMR noch ein Signal geringer Intensität bei 39.3 ppm, mutmaßlich etwas freies **2**. — c) Im  $^{27}\text{Al}$ -NMR noch ein weiteres Signal bei 104.3, Intensität 10% des Signals bei 109.7.

### Addukte **1a** – **c** von (Dimethylamino)dimethylboran (**1**)

Die Anlagerung von  $\text{EX}_3$  an **1** führt zu einer beachtlichen Entschirmung des Bor-Kerns um 29 ppm. Damit rücken die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von **1a** – **c** in den Bereich von Dimethylborchlorid ( $\delta^{11}\text{B} = 75.0$ ) bzw. Dimethylborbromid ( $\delta^{11}\text{B} = 79.2$ )<sup>12</sup>, die durch BN-Spaltung entstehen könnten. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der  $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe der Addukte sind verglichen mit **1** zu wesentlich tieferem Feld verschoben, unterscheiden sich aber deutlich von denen der Dimethylborhalogenide<sup>13</sup>. Durch die Adduktbildung werden die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe hochfeldverschoben; parallel dazu erfährt auch der  $^{14}\text{N}$ -Kern einen Abschirmungsgewinn. Dies ist typisch für den Übergang eines an einer  $\pi$ -Bindung beteiligten N-Atoms vom  $\text{sp}^2$ -Typ zu tetrakoordiniertem Stickstoff.

Wegen der relativ raschen Zersetzung der Addukte bei Raumtemperatur registrierten wir nur von **1b** ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Es zeigt eintretende Zersetzung an. Die intensivsten Signale sind relativ zu jenen von **1** zu höheren Frequenzen verschoben; wir können sie unzersetztem **1b** zuordnen.

Die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektren belegen tetrakoordiniertes Aluminium; die beachtliche Signalbreite zeigt relativ locker gebundenes  $\text{AlCl}_3$  an (Austausch). Dem breiten Signal ist ein sehr scharfes geringer Intensität überlagert. Es stammt von  $\text{AlCl}_4^-$ , das entweder bei der Zersetzung von **1a** oder als Folge geringfügiger Hydrolyse entstanden ist.

Zusammengefaßt stützen alle NMR-spektroskopischen Informationen die Auffassung, daß **1a** – **c** die Struktur **I** zuzuweisen ist. Der erhebliche Abschirmungsverlust des Bors sowie jener der  $^{13}\text{C}$ -Atome der  $\text{CH}_3\text{B}$ -Gruppen<sup>14</sup> geht auf den Verlust der BN- $\pi$ -Bindung zurück, da das Bor in den Addukten an ein N-Atom vom Ammonium-Typ gebunden ist. Dadurch wird das Bor zu einem stark Lewis-aciden Zentrum und macht damit auch die geringe thermische Stabilität der Addukte **1a** – **c** verständlich.

### Addukte der Bis(dimethylamino)borane **2** und **3**

Die Addition von  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{GaCl}_3$  an **2** und **3** führt wie bei **1** zu einer Entschirmung des Bor-Kerns, jedoch fällt die Änderung der chemischen Verschiebung,  $\Delta^{11}\text{B}$ , mit  $\approx 4.5$  ppm wesentlich geringer aus.  $\delta^{11}\text{B}$  rückt damit in den Bereich von Monoaminoboranen vom Typ  $\text{RB}(\text{Hal})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <sup>12</sup>. In der Tat zeigen auch alle übrigen NMR-spektroskopischen Daten, daß man die Addukte **2a**, **b**, **3a**, **b** zweckmäßig als Monoaminoborane der Struktur **III** aufzufassen hat. Zwei Befunde belegen dies überzeugend:

Die  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanz weist zwei Signale auf. Eines liegt im typischen Bereich für Monoaminoborane (vgl. **1**), das andere im „Ammonium-Stickstoff“-Bereich, wobei dieser Stickstoff sogar besser abgeschirmt ist als in **1a** – **c**, da das Bor-Atom in **2a**, **b**, **3a**, **b** elektronenreicher ist als in den  $\text{EX}_3$ -Addukten von **1**.

Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der nicht koordinierten Dimethylaminogruppe sind magnetisch nicht äquivalent und zeigen damit im  $^{13}\text{C}$ - oder im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gehinderte Rotation um ihre BN-Bindung an, ein bei Monoaminoboranen bekanntes und typisches Phänomen<sup>15</sup>.

Den am meisten entschirmten Protonen der Methylgruppe ordnen wir dabei die Stellung (b) zu, da sie am stärksten dem Anisotropieeffekt der Halogenatome unterliegen sollten. Die Protonen

der Methylgruppe (a) müßten von diesem Effekt am geringsten beeinflusst werden. Sie sind daher relativ gut abgeschirmt. Die Protonen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen (c), (d) bleiben magnetisch äquivalent und sind daher aus Intensitätsgründen eindeutig zuzuordnen.

Die Intensitätsverhältnisse in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **2a**, **b**, **3a**, **b** sprechen im Bereich der Dimethylamino-Kohlenstoffe dafür, daß die am schlechtesten abgeschirmten  $^{13}\text{C}$ -Atome der koordinierten Aminogruppe zuzusprechen sind. Mit  $\Delta^{13}\text{C}$  bis zu 7.3 ppm übertrifft der Abschirmungsverlust bei weitem den bei der Bildung von  $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{EX}_3$ -Addukten beobachteten ( $\text{X} = \text{F}$ : +0.6 ppm;  $\text{X} = \text{Cl}$ : -0.5 ppm;  $\text{X} = \text{Br}$ : -1.2 ppm,  $\text{X} = \text{I}$ : -4.1 ppm)<sup>16)</sup>.

Im Gegensatz zu **2b** weist **2a** im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein einziges, mit 17 Hz allerdings sehr breites Signal für alle  $\text{CH}_3\text{N}$ -Protonen auf; die Separierung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale von **2a** unterscheidet sich aber kaum von der in **2b**. Diese Beobachtung legt nahe, daß Systeme vom Typ **III** fluktuierendes Verhalten im Sinne von Gleichung (5) zeigen können (s. o.).

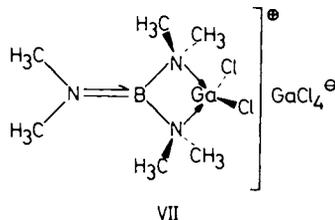
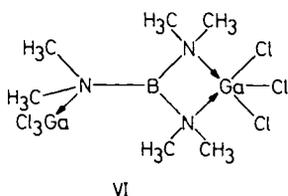
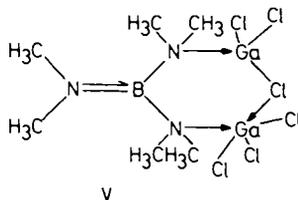
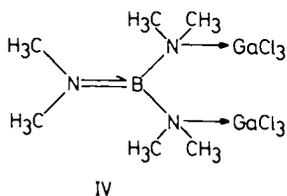
Die aus den NMR-Spektren von **2a**, **b**, **3a**, **b** abgeleitete Konstitution **III** wird auch von den IR-spektroskopischen Daten bekräftigt. Banden bei 395 (sst) und 358 (sch) bzw. 398 (sst), 382 (sst) sowie 357 (st)  $\text{cm}^{-1}$  in **2b** bzw. **3b** ordnen wir  $\nu_{\text{as}}\text{GaCl}_3$  und  $\nu_s\text{GaCl}_3$  zu. Die Phenylgruppe in **3b** bewirkt offenbar eine Aufhebung der lokalen  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie, da  $\nu_{\text{as}}\text{GaCl}_3$  aufspaltet. Diese Banden entsprechen den in  $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{GaCl}_3$  (392, 360  $\text{cm}^{-1}$ ) beobachteten<sup>17)</sup> und schließen pentakoordiniertes ( $\nu\text{GaCl}_3$  365  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>18)</sup> oder hexakoordiniertes ( $\nu\text{GaCl}_3$  306–342  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>19)</sup> Gallium aus. Analoges gilt für die  $\text{AlCl}_3$ -Addukte **2a** und **3a** ( $\nu_{\text{as}}\text{AlCl}_3$  523 (sst),  $\nu_s\text{AlCl}_3$  420 (m)  $\text{cm}^{-1}$  in **2a**; 523 (sst), 502 (sst) und 415 (st)  $\text{cm}^{-1}$  in **3a**).  $\text{AlCl}$ -Valenzschwingungen von pentakoordiniertem Al ordnet man in  $\text{AlCl}_3\cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  Banden bei 504 und 439  $\text{cm}^{-1}$  zu<sup>18)</sup>, für hexakoordiniertes  $\text{AlCl}_3$  finden sie sich bei 470 und 380  $\text{cm}^{-1}$ <sup>20)</sup>, während  $\nu_{\text{as}}\text{AlCl}_3$  in  $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{AlCl}_3$  mit 502  $\text{cm}^{-1}$  angegeben wird<sup>21)</sup>.

Wenig charakteristisch sind  $\nu\text{AlN}$  und  $\nu\text{GaN}$ . Unter Berücksichtigung von Literaturvorschlägen<sup>17–21)</sup> können wir lediglich Banden bei 476 (s) (**2b**) bzw. 487 (m)  $\text{cm}^{-1}$  (**3b**)  $\nu\text{GaN}$  zuordnen.

Auffällige Änderungen beobachtet man bei den Addukten im Vergleich zur Boran-Base im Bereich von  $\text{CH}$ - und  $\text{BN}$ -Valenzschwingungen. Beide erfahren eine Verschiebung zu größeren Wellenzahlen, wobei  $\nu\text{BN}_2$  von 1502 bzw. 1508  $\text{cm}^{-1}$  (**2**, **3**) nach 1520–1550  $\text{cm}^{-1}$  wandern und eine typische  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotopenaufspaltung zeigen<sup>22)</sup>. Neben  $\nu_{\text{as}}\text{EX}_3$  zählen diese Banden zu den intensitätsstärksten in den IR-Spektren und sind der  $\text{BN}$ -Bindung mit Doppelbindungscharakter in **III** zuzuordnen.

#### Das Addukt $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\cdot 2\text{GaCl}_3$ (**4a**)

Die Schwerlöslichkeit von **4a** in nichtbasischen Lösungsmitteln vereitelte die Aufnahme guter Kernresonanzspektren. Daher basiert der Strukturvorschlag auf dem IR-Spektrum der Verbindung. **4a** legt bereits aufgrund des im Vergleich zu den übrigen untersuchten Addukten unterschiedlichen Lösungsverhaltens nahe, daß es sich um keine einfache Koordinationsverbindung handeln kann. Da Ether aus **4a**  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  in Freiheit setzt, gehen wir davon aus, daß in **4a** intaktes **4** als Strukturbestandteil vorliegt. Unter dieser Voraussetzung entsprechen **IV**–**VII** plausiblen Konstitutionen.



Da im IR-Spektrum von **4a** nur eine starke Bande mit Schulter bei 389 (sch), 370 (sst)  $\text{cm}^{-1}$  im Bereich der GaCl-Valenzschwingungen tetrakoordinierten Galliums beobachtbar ist, scheidet Strukturen **V** und **VI** mit pentakoordiniertem Ga aus. Die relativ scharfe Bande bei 370  $\text{cm}^{-1}$  entspricht in Lage und Intensität dem Tetrachlorogallat-Ion<sup>23)</sup>. Die Schulter bei 389  $\text{cm}^{-1}$  ordnen wir  $\nu_{\text{as}}\text{GaCl}_2$  zu, eine Bande mittlerer Stärke bei 432  $\text{cm}^{-1}$  sehen wir als  $\nu_{\text{as}}\text{GaCl}_2$  oder  $\nu\text{GaN}$  an. Sie stützen somit den Strukturvorschlag **VII** und sprechen gegen **IV**, für den GaCl<sub>3</sub>-Schwingungen in Analogie zu **2b** bzw. **3b** auftreten müßten. Mit beiden Strukturvorschlägen vereinbar wäre das „Dublett“ im Bereich der BN-Valenzschwingung bei 1620/1590 (m, sst)  $\text{cm}^{-1}$ . Sie entspricht einer augenfällig starken Veränderung der „ $\nu_{\text{as}}\text{BN}_3$ -Bande“ bei 1384 (sst)  $\text{cm}^{-1}$  in **4**. Ihre sehr hochfrequente Lage, auch im Vergleich mit den entsprechenden Banden in **2a**, **b**, **3a**, **b** werten wir als weiteres Indiz für die ionische Formulierung **VII**.

Käme **4a** die Konstitution **IV** zu, dann sollte auch die Bildung eines 1:3-Addukts möglich sein<sup>24)</sup>. Da aber **4a** aus **4** und GaCl<sub>3</sub> unabhängig vom Molverhältnis der Reaktanten entsteht und alle Versuche zum Nachweis oder zur Isolierung eines 1:1-Addukts scheiterten, ist die Bildung eines einfachen Säure-Base-Addukts nicht sehr wahrscheinlich.

### Chemische Verschiebung und BN-Rotationsbarriere

<sup>11</sup>B- und <sup>13</sup>C-chemische Verschiebungen borständiger C-Atome werden durch die  $\pi$ -Ladungsdichte am B-Atom gleichsinnig beeinflusst<sup>25)</sup>. Dieser Zusammenhang gilt auch für die hier untersuchten Addukte **1a** – **c**, **2a** und **2b**.

Ferner kann man aus den <sup>1</sup>H-NMR-Signalen der Dimethylamino-Gruppen von **2a**, **b**, **3a**, **b** schließen, daß GaCl<sub>3</sub> eine stärkere Lewis-Säure gegenüber den Bis(dimethylamino)boranen **2** und **3** sein sollte als AlCl<sub>3</sub>, da nur ein einziges, breites Austauschsignal für **2a** beobachtet wird. Für das AlCl<sub>3</sub>-Addukt **3a** muß die Koaleszenztemperatur knapp über 100°C liegen. Wegen der Zersetzung der Addukte konnten wir keine Bestimmung der BN-Rotationsbarriere vornehmen. Geht man aber von der Annahme

aus, daß diejenigen Signale, die bei niedrigerer Temperatur näher beieinander stehen, bei weiterer Temperatursteigerung auch eher kollabieren, so läßt sich daraus qualitativ eine Zunahme der Rotationsbarriere für die Verbindungen in der Reihe **2a** < **2b** < **3a** < **3b** ableiten (vgl. Tab. 2). Danach muß GaCl<sub>3</sub> der bessere Akzeptor als AlCl<sub>3</sub> sein, wobei die höhere Rotationsschwelle in den Bis(dimethylamino)phenylboran-Addukten dem sterischen Effekt der Phenylgruppe zuzuschreiben ist und nicht einer im Vergleich zu **2** höheren Basizität von **3**. Immerhin läßt sich aus dem Gang von  $\Delta v$  ein  $\Delta G^*$  von > 75 kJ·mol<sup>-1</sup> abschätzen, das damit im Bereich der (Dimethylamino)borane (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NBXY und damit deutlich höher als für Bis(dimethylamino)borane<sup>15)</sup> liegt.

Tab. 2. Verschiebungsdifferenzen  $\Delta v$  [Hz] zwischen den nichtäquivalenten Protonen (a, b) der Dimethylaminogruppe in **2a**, **b** und **3a**, **b**, Messungen bei 200 MHz

Temp. [°C]	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>
25	0	69.2	129.1	121.2
100	–	35.0	95.0	115.5

## Diskussion

Im Vergleich mit Aminen sind Aminoborane schwache Basen. Die in der Reihe der Aminoborane R<sub>2</sub>BN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> < RB[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> < B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> ansteigende Basizität<sup>26)</sup> geht auf zunehmende Elektronendichte an ihren sp<sup>2</sup>-hybridisierten N-Atomen, Folge der abnehmenden  $\pi$ -Bindungsordnung ihrer BN-Bindung zurück. Wegen der Analogie der C=C- zur B=N-Doppelbindung widmete man den Aminoboranen als potentielle  $\pi$ -Donatorliganden besonderes Augenmerk und fand in den Verbindungen B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·Ni(CO)<sub>3</sub><sup>27)</sup> und CH<sub>3</sub>B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·PdCl<sub>2</sub><sup>28)</sup>, CH<sub>3</sub>B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·Fe(CO)<sub>3</sub> bzw. ( $\eta$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Ni[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NB(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>29)</sup> entsprechende Hinweise. Dennoch entgingen die  $\sigma$ -Donatoreigenschaften der (Dimethylamino)borane nicht der Aufmerksamkeit. So ist bekannt, daß **4** mit HgCl<sub>2</sub> oder VOCl<sub>3</sub> 1:1-Addukte<sup>30)</sup>, allerdings unbekannter Struktur, bildet. Es reagiert, ebenso wie **2**, wenn auch in komplexer Weise, mit TiCl<sub>4</sub> unter BN-Spaltung<sup>31)</sup>. Als Säure-Base-Reaktionen sind ferner die Reaktionen von **1**–**4** mit Borhalogeniden oder Diboran aufzufassen, obgleich die verlässliche und eindeutige Charakterisierung der 1:1-Adduktstufen noch aussteht.

Die hier beschriebenen Addukte bestätigen nicht nur die Basizitätsskala, sondern geben zugleich Einblick in diejenigen Faktoren, die ihre Stöchiometrie und Stabilität bestimmen. Danach führen wir die Instabilität der Addukte **1a**–**c** auf den völligen Verlust der BN- $\pi$ -Bindung und damit auf eine erhebliche Reduktion der Elektronendichte am Bor-Atom zurück. Unter diesem Gesichtspunkt wird auch verständlich, warum **2** und **3** nur je 1 mol Lewis-Säure anlagern und recht stabile Addukte bilden: der entstehende Stickstoff vom Ammoniumtyp ist stark elektronegat. Dadurch verstärkt sich auch induktiv die BN-Bindung zum nichtkoordinierten Stickstoff, dessen Basizität dadurch sinkt, weshalb die Addition eines zweiten mols EX<sub>3</sub> unterbleibt, die sterisch durchaus möglich wäre. Die elektronische Stabilisierung des 1:1-Addukts dürfte auch dafür verantwortlich sein, daß **2** und **3** nicht als zweizählige Liganden wirken, denn

rein formal könnten  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{GaCl}_3$  auch die Koordinationszahl 5 bei der 1:1-Addition der beiden Basen erreichen, deren N-Atome dann allerdings in der ungünstigen axial-äquatorialen Position angeordnet sein müßten.

Die denkbare Zweizähnigkeit von Aminoboranen kommt jedoch im Tris(dimethylamino)boran zum Durchbruch. Hierzu trägt die elektronische Absättigung des Bors durch eine starke BN- $\pi$ -Bindung ebenso bei, wie der Energiegewinn durch elektrostatische Kräfte.

Diese Interpretation wird durch Ergebnisse abgesichert, die an cyclischen Aminoboran-Systemen erhalten wurden, zumal bei diesen die Strukturen der Addukte mittels Röntgenbeugung aufgeklärt werden konnten<sup>32)</sup>. Hierüber werden wir in Kürze berichten.

Die vorliegende Arbeit wurde in großzügiger Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert. Hierfür danken wir aufrichtig. Dank gebührt auch dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* für die Unterstützung unserer Arbeiten, ferner Frau *D. Ewald* für die Aufnahme der Massenspektren, Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* für sorgfältige Elementaranalysen sowie Frau *G. Hanatschek* für das Registrieren zahlreicher IR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Es wurde unter strengem Feuchtigkeitsschluß in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gearbeitet. Die eingesetzten (Dimethylamino)borane entstanden bei der Dimethylaminolyse der entsprechenden Halogenborane nach bekannten Verfahren<sup>32)</sup>.  $\text{AlCl}_3$  wurde durch wiederholte Sublimation eines technischen Produkts (BASF) gereinigt.  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{GaCl}_3$  erhielten wir aus den Elementen; sie wurden dreimal i. Vak. vor Gebrauch sublimiert.

NMR-Spektren: Bruker WP 200-Gerät mit Multikernausstattung, Varian A 60A. Als Standards dienen: TMS für  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ; 1 M  $\text{Al}(\text{OH}_2)_6^{3+}$  für  $^{27}\text{Al}$ ;  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  für  $^{11}\text{B}$  und 1 M  $\text{NO}_3^-$  für  $^{14}\text{N}$ . – IR-Spektren: Perkin-Elmer-325-Gerät. – Massenspektren: Atlas CH 7. – Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert angegeben; sie wurden mit einem Mel-Temp-Block ermittelt.

Die *Darstellung der Addukte* folgte den Methoden A und B:

*Methode A:* 3–10 mmol des Aminoborans wurden in 30–50 ml *n*-Hexan gelöst. Bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfte man unter kräftigem Rühren die äquimolare Menge der Lewis-Säure, gelöst in 10–20 ml *n*-Hexan, zu. Dabei fiel in der Mehrzahl der Ansätze das Addukt als Feststoff bereits aus. Nach 1 h Rühren erwärmte man in 1–2 h auf  $-20^\circ\text{C}$ . Das ausgefallene Addukt wurde bei dieser Temperatur abgefrittet (G3) und zweimal mit kaltem *n*-Hexan gewaschen, sodann i. Hochvak. bei  $-20^\circ\text{C}$  getrocknet.

*Methode B* (für Lewis-Säuren, die in *n*-Hexan unlöslich sind): Die nach Methode A bereitete Lösung des Aminoborans wurde auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und zu der sehr kräftig gerührten Lösung die abgewogene Menge der Lewis-Säure portionsweise aus einem Schwanenhalskolben hinzugefügt. Neue Lewis-Säure wurde erst hinzugefügt, als das Gemisch ein homogenes Aussehen angenommen hat. Nach beendeter Zugabe wurde 5 h kräftig gerührt. Ein Überschuß an Lewis-Säure ist bei dieser Methode unbedingt zu vermeiden, während ein geringer Aminoboran-Überschuß unschädlich ist. Aufgearbeitet wurde wie unter A.

Die Versuchsergebnisse enthält Tab. 3.

Tab. 3. Angaben zur Darstellung der Addukte und zu ihrer analytischen Zusammensetzung

	Methode	Lewis-Base g (mmol)	Ausb. g (%)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse			
						C	H	N	Ga/Al
<b>2b</b>	Bis(dimethylamino)methylboran-Galliumtrichlorid	0.78 (6.8)	1.17 (6.66)	45	$C_5H_{15}BCl_3GaN_2$ (290.1)	Ber. 20.70 Gef. 15.51	5.21 4.35	9.66	24.03
<b>2a</b>	Bis(dimethylamino)methylboran-Aluminiumtrichlorid	0.78 (6.8)	0.91 (6.65)	≈ 20	$C_5H_{15}AlBCl_3N_2$ (247.3)	Ber. 24.28 Gef. 20.86	6.11 5.85	11.33 10.48	10.91 9.31
<b>3b</b>	Bis(dimethylamino)phenylboran-Galliumtrichlorid	0.69 (3.9)	0.64 (3.63)	32	$C_{10}H_{17}BCl_3GaN_2$ (352.2)	Ber. 34.11 Gef. 29.31	4.87 4.51	7.95 7.58	19.80 19.24
<b>3a</b>	Bis(dimethylamino)phenylboran-Aluminiumtrichlorid	0.92 (5.3)	0.54 (4.03)	≈ 28	$C_{10}H_{17}AlBCl_3N_2$ (309.4)	Ber. 38.82 Gef. 34.66	5.54 5.46	9.05 8.58	8.72 7.58
<b>4a</b>	Dichloro[tris(dimethylamino)boran-N,N']-gallium(1+)-tetrachlorogallat	0.83 (5.8)	2.08 (11.1)	181	$C_6H_{18}BCl_6Ga_2N_3$ (495.2)	Ber. 14.55 Gef. 14.51	3.66 4.20	8.49 7.99	28.16 28.10

*Adduktbildung zwischen (Dimethylamino)dimethylboran (1) und Galliumtrichlorid:* 227 mg (2.67 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CH}_3)_2$  (**1**) wurden in 50 ml *n*-Hexan gelöst. Zu dieser auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung tropfte man eine Lösung von 522.9 mg (2.97 mmol)  $\text{GaCl}_3$  in 20 ml *n*-Hexan langsam hinzu. Das gebildete blaßgelbe Addukt wurde nach 1 h bei  $-40^\circ\text{C}$  abfiltriert (G 3-Fritte). Beim Trocknen i. Hochvak. färbte sich das Addukt gelb; bei Raumtemp. zerfloß es zu einem öligen Produkt.

Einheitliche und reproduzierbare NMR-Signale der Addukte **1a**–**c** (siehe Tab. 1) erhielten wir nur von frisch dargestellten Proben. Das obengenannte ölige Produkt zeigte z. B. im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein sehr breites Signal bei 61.1 ppm, seine Lösung hingegen zwei (73.7 und 39.8 ppm), von denen ersteres dem Addukt, letzteres  $\text{ClB}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$  entspricht.

In gleicher Weise wurden Lösungen der Addukte in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  dargestellt, wobei die Lewis-Säure als  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung mit einer Mikroliterspritze zugefügt wurde. Alle diese Lösungen färbten sich orange. NMR-Daten: siehe Tab. 1.

Ansätze:

- 1.6 mg  $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CH}_3)_2$  (**1**) in 352.4 mg  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 28 mg  $\text{AlCl}_3$  in 150.5 mg  $\text{C}_6\text{D}_6$ .
- 2.1 mg  $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CH}_3)_2$  (**1**) in 452.7 mg  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 69.3 mg  $\text{AlBr}_3$  in 93.7 mg  $\text{C}_6\text{D}_6$ .
- 2.1 mg  $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{CH}_3)_2$  (**1**) in 459.9 mg  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 44.2 mg  $\text{GaCl}_3$  in 163.0 mg  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

*Pyrolyse von 4a:* 4.0 g **4a** (10 mmol) wurden i. Ölpumpenvak. erhitzt und entstehende Produkte in kleinen Fallen ( $0^\circ\text{C}$ ,  $-198^\circ\text{C}$ ) aufgefangen. Bei  $120^\circ\text{C}$  Ölbadtemp. sublimierten langsam farblose Kristalle, die sich bei  $150^\circ\text{C}$  rasch vermehrten. Bei der weiteren Steigerung der Temperatur (bis  $220^\circ\text{C}$ ) ging langsam ein zähes Öl über. In der  $-198^\circ\text{C}$ -Falle befanden sich einige Tropfen einer klaren Flüssigkeit, die bei Raumtemp. rasch verdampften (mutmaßlich  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ ). Das Sublimat wurde bei  $120^\circ\text{C}$  mehrmals sublimiert: sein wachsartiger Charakter änderte sich dabei nicht. Ausb. 1.9 g. Für das in mehreren Ansätzen erhaltene borfreie Produkt ergaben sich folgende Analysenwerte: Gef. Cl 39–49%, Ga 35–42%, N 3.9–6.1%. Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_6\text{NCl}_2\text{Ga}$  (184.7) Cl 38.4, Ga 37.8, N 7.56, für  $\text{CH}_3\text{NCl}_4\text{Ga}_2$  (264.0) Cl 45.7, Ga 44.9, N 4.5.

Ähnliche Produkte entstanden auch bei der thermischen Zersetzung von **2b** und **1c**. Schmp.  $61$ – $66^\circ\text{C}$ . Das IR-Spektrum des Sublimats (3215, 1408, 1250, 1104, 1064, 1012, 982, 880,  $815\text{ cm}^{-1}$ ) gleicht im Habitus weitgehend dem des  $[\text{Cl}_2\text{AlN}(\text{CH}_3)_2]_2$ .

*IR-Daten (in  $\text{cm}^{-1}$ )*

- 2a:** 3020 s; 2930 m, b; 2805 s; 1540 sch; 1515 st; 1465 m; 1400 st; 1322 st; 1220 m; 1200 st; 1162 m; 1120 s; 1062 st; 1042 st; 988 m; 950 m; 895 sst; 807 s; 652 st; 570 s; 523 sst, b; 493 sch; 420 m.
- 2b:** 3020 s; 2950 m, b; 2805 s; 1540 sch; 1520 st; 1465 st, b; 1400 st; 1320 sst; 1278 s; 1240 m; 1200 m; 1166 m; 1135 s; 1062 m; 1045 m; 1000 m; 950 m; 898 m; 874 m; 805 s; 648 m; 597 m; 556 s; 476 s; 395 sst, b; 358 sch.
- 3a:** 3075 s; 3020 m; 2955 m; 2918 m; 2870 s; 2800 m; 1600 m; 1550 st; 1527 sst; 1462 sst, b; 1231 sst, b; 1170 m; 1130 sst; 1110 m; 1052 st; 996 m; 975 st; 942 sst; 920 st; 890 m; 856 sst; 753 sst; 707 sst; 687 m; 659 m; 576 st; 523 sst; 502 sst; 415 st; 331 s.
- 3b:** 3070 s; 3020 s; 2975 s; 2920 s; 1600 m; 1550 st; 1530 sst; 1462 sst, b; 1235 sst, b; 1178 s; 1170 s; 1130 st; 1110 m; 1067 s; 1052 st; 982 st; 948 sst; 920 m; 892 m; 858 st; 752 sst; 709 sst; 622 st; 659 m; 615 s; 567 m; 530 s; 487 m; 398 sst; 382 sst; 357 st; 335 sch.
- 4a:** 2998 s; 2946 s; 1620 m; 1590 sst; 1575 m; 1470 st; 1462 st; 1448 st; 1439 st; 1373 m; 1248 st; 1181 m; 1150 m; 1127 m; 1105 m; 1051 m; 1010 sst; 990 sst; 819 m; 629 st; 548 s; 432 st; 389 sch; 370 sst.

- 1) 133. Mitteil.: H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck.
- 2) Ein Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg durchgeführt; vgl. P. Konrad, Dissertation, Univ. Marburg 1968.
- 3) J. Higashi, A. D. Eastman und R. W. Parry, Inorg. Chem. **21**, 716 (1982).
- 4) H. Nöth, R. Staudigl und H.-U. Wagner, Inorg. Chem. **21**, 706 (1982).
- 5) A. J. Banister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan und J. Walker, J. Chem. Soc. **1964**, 995; R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson und H. Steinberg, Inorg. Chem. **12**, 920 (1973); H. Nöth und S. Lukas, Chem. Ber. **95**, 1505 (1962); W. Siebert, F. R. Rittig und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. **22**, 511 (1970).
- 6) R. H. Cragg, M. F. Lappert, H. Nöth, P. Schweizer und B. P. Tilley, Chem. Ber. **100**, 2377 (1967).
- 7) A. Meller und A. Ossko, Monatsh. Chem. **103**, 577 (1972).
- 8) H. Beyer, J. W. Dawson, H. Jenne und K. Niedenzu, J. Chem. Soc. **1964**, 2115; T. L. Heying und H. D. Smith, Adv. Chem., Ser. **42**, 201 (1964).
- 9) A. B. Burg und J. S. Sandhu, Inorg. Chem. **4**, 1467 (1965).
- 10) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **100**, 3353 (1967).
- 11) H. Nöth und P. Konrad, Chem. Ber. **101**, 3423 (1968).
- 12) H. Nöth und B. Wrackmeyer, "NMR Spectroscopy of Boron Compounds" in NMR, Basic Principles and Progress, Bd. 14, Herausgeber: P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin 1978.
- 13) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **12**, 23 (1968); P. I. Paetzold und H. J. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 79 (1966).
- 14) B. Wrackmeyer, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **12**, 227 (1979).
- 15) R. H. Neilson und R. L. Wells, Inorg. Chem. **16**, 7 (1977); M. J. S. Dewar und P. Rona, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2259 (1969); R. H. Cragg und T. J. Miller, J. Organomet. Chem. **217**, 1 (1981); R. H. Cragg, T. J. Miller und D. O. N. Smith, ebenda **231**, C41 (1982).
- 16) R. A. Geanangel, Inorg. Chem. **14**, 696 (1975); J. M. Miller und T. R. B. Jones, ebenda **15**, 284 (1976).
- 17) N. N. Greenwood, T. S. Srivastava und B. P. Straughan, J. Chem. Soc. A **1966**, 699; N. N. Greenwood und A. Storr, ebenda A **1965**, 3426; J. R. Durig und K. K. Chatterjee, J. Mol. Struct. **95**, 105 (1982).
- 18) T. R. Beattie, T. Gilson und G. A. Ozui, J. Chem. Soc. A **1968**, 1092.
- 19) G. Beran, A. J. Carty, H. A. Patel und G. J. Palenik, J. Chem. Soc. D **1970**, 223; A. J. Carty, Can. J. Chem. **46**, 3779 (1968).
- 20) G. Beran, K. Dymok, H. A. Patel, A. J. Carty und F. M. Boorman, Inorg. Chem. **11**, 896 (1972).
- 21) W. Sawodny, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1963.
- 22) A. Meller, J. Organomet. Chem. Rev. **2**, 1 (1966); vgl. die weitere, dort zitierte Literatur.
- 23) T. G. Buick und P. L. Goggin, Chem. Commun. **1967**, 290; A. J. Carty, Can. J. Chem. **45**, 31 (1967).
- 24) Daß sich Produkte dieser Stöchiometrie bilden, nahm P. Konrad<sup>2)</sup> an, da er bei der Umsetzung von **4** mit einem großen Überschuß an AlBr<sub>3</sub> bzw. GaCl<sub>3</sub> ölige Produkte erhielt, die dieser Zusammensetzung angenähert entsprachen. Sie zeigten aber im IR-Spektrum ebenfalls die hochfrequente BN-Bande und wurden daher als Salze gemäß VII, jedoch mit Al<sub>2</sub>Br<sub>7</sub><sup>-</sup> bzw. Ga<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>-Anion formuliert. Bei einer Überprüfung ergaben sich Hinweise darauf, daß die Öle keiner einheitlichen Substanz entsprechen.
- 25) J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 416 (1973); H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **114**, 1150 (1981).
- 26) H. Nöth, unveröffentlichte Untersuchungen, vgl. die entsprechende Reihe (CH<sub>3</sub>)<sub>3-n</sub>B[NHCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>: H. Nöth, Chem. Ber. **104**, 558 (1971).
- 27) G. Schmid, H. Nöth und J. Deberitz, Angew. Chem. **80**, 282 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 293 (1968).
- 28) G. Schmid und L. Weber, Z. Naturforsch., Teil B **25**, 1083 (1970).
- 29) G. Schmid, Chem. Ber. **103**, 528 (1970).
- 30) M. F. Lappert und G. Srivastava, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **1**, 53 (1965).
- 31) G. S. Kyker und E. P. Schram, J. Am. Chem. Soc. **90**, 3672 (1968).
- 32) K. Anton, Dissertation, Univ. München 1982.