

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS XLVIII*. ZUR KENNTNIS VON BIS(DIALKYLBORYL)AMINEN

HEINRICH NÖTH** UND HEINRICH VAHRENKAMP

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 5. Dezember 1968)

SUMMARY

Diborylamines of the types $(R_2B)_2NH$ and $(R_2B)_2NR'$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$; $R' = CH_3$) are obtained (a) from dialkylhaloboranes and disilazanes, (b) from dialkylhaloboranes and *N*-metalated aminoboranes, and (c) by aminolysis of dialkyl(methylthio)boranes. They are thermodynamically unstable with respect to a decomposition into trialkylboranes and borazine derivatives; their decomposition is catalysed by dialkylhaloboranes primarily.

The high chemical reactivity of diborylamines can be used in many syntheses. The preparation of borazine derivatives and the behaviour of dialkylborylamines towards some proton-active compounds are described.

ZUSAMMENFASSUNG

Diborylamine vom Typ $(R_2B)_2NH$ und $(R_2B)_2NR'$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$; $R' = CH_3$) erhält man (a) aus Dialkylborhalogeniden und Disilazanen, (b) aus Dialkylborhalogeniden und *N*-metallierten Aminoboranen und (c) durch Aminolyse von (Methylthio)dialkylboranen. Sie sind thermodynamisch bezüglich eines Zerfalls in Trialkylborane und *B*-Alkylborazole instabil. Ihre Zersetzung wird vor allem durch Dialkylborhalogenide gefördert.

Die hohe chemische Reaktionsbereitschaft der Diborylamine kann zu zahlreichen Synthesen herangezogen werden. Die Darstellung von Borazol-Derivaten und das Verhalten der Diborylamine gegenüber einigen protonenaktiven Verbindungen wird beschrieben.

EINLEITUNG

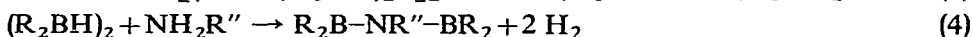
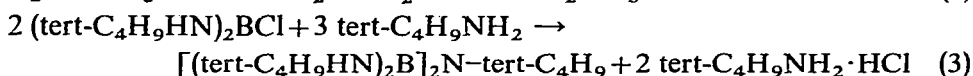
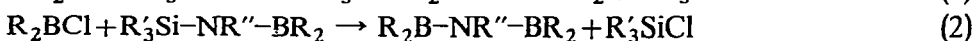
Unter den zahlreichen Typen von Bor-Stickstoff-Verbindungen zählen die Diborylamine*** $(X_2B)_2NY^2$ zu einer noch wenig untersuchten Stoffgruppe. Sie wurden erstmals durch Silazanspaltung nach (1) oder (2) erhalten³, einer Methode, die auf Untersuchungen von Burg und Kuljian⁴ sowie von Sijushi und Witz⁵ beruht.

* Für XLVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Autor an den Anfragen zu richten sind.

*** Der Verbindungstyp der Diborylamine ist gekennzeichnet durch ein dreibindiges N-Atom an das zwei Borylgruppen BX_2 gebunden sind, d.h. auf ein N-Atom treffen zwei B-Atome.

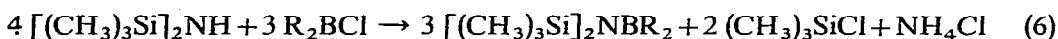
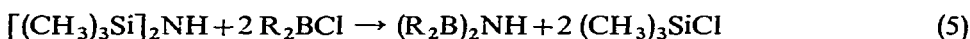
Nach demselben Verfahren erhielt man auch Bis[phenyl(dimethylamino)boryl]-amin⁶, Bis(benzdioxaborolanyl)amin⁷ und Bis(dioxaborolanyl)amin⁸. Die Aminolyse



eines Borchlorids zum Diborylamin $[(RHN)_2B]_2NR^*$ gelang Lappert und Majumdar^{9,10} gemäss (3) bei Verwendung von tert-Butylamin. Der sperrige Alkylrest unterdrückt eine Kondensation zum Borazol-System. Eine weitere, elegante Diborylamin-Synthese (4) geht auf Köster und Iwasaki¹¹ zurück, die allerdings nur bei Verwendung von Bisborolanen glatt abläuft, speziell in Gegenwart von katalytischen Mengen Trimethylamin, während Tetraalkyldiborane unter gleichen Bedingungen als Folge einer basenkatalysierten Disproportionierung Trialkylborane und Borazol-Derivate liefern.

DARSTELLUNG

Von den bisher bekannten Diborylamin-Synthesen zeichnet sich die Silazanspaltung durch einfache Versuchsführung und leicht zugängliche Ausgangsverbindungen aus. Zur Gewinnung der Bis(dialkylboryl)amine verwendet man zweckmässig Hexamethyldisilazan gemäss (5). Wie Wells und Collins¹² bei der Einwirkung von BCl_3 bzw. $BCl_3 \cdot N(C_2H_5)_3$ auf $[(CH_3)_3Si]_2NH$ zeigten, erfolgt neben der Si-N-Spaltung auch eine HCl-Eliminierung. Diese beobachtet man auch bei der Diborylamin-Synthese: es entsteht NH_4Cl nach (6). Diese Störung entfällt bei Umsetzungen mit Heptamethyldisilazan, wenngleich eine Ausbeuteminderung auch durch eine zu (7) analoge, durch R_2BCl beschleunigte Borazolbildung (s.w.u.) erwächst.

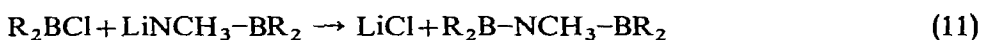
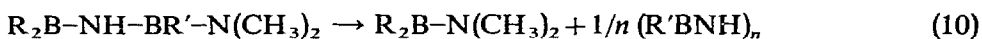
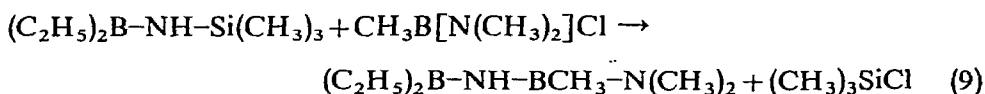
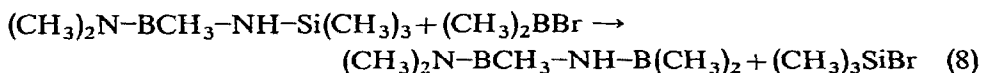


Die Konkurrenzreaktionen (6) und (7) halten sich bei Wahl möglichst schonender Reaktionsbedingungen in erträglichen Grenzen. Bis(dimethylboryl)amin resultiert zwar bei der Einwirkung von Dimethylborbromid auf Hexamethyldisilazan, jedoch ist die Trennung der Reaktionsprodukte wegen ähnlicher Siedepunkte schwierig. Deshalb verwendet man zur Synthese dieses Diborylamins zweckmässig Bis(äthyl(dimethyl)silyl)amin. Sterische und elektronische Effekte spielen bei der Synthese von Diborylaminen durch Silazanspaltung ebenfalls eine Rolle: Dimethylborbromid bewirkt doppelte Si-N-Spaltung von $[(CH_3)_3Si]_2NCH_3$ zu $[(CH_3)_2B]_2NCH_3$, während die analoge Umsetzung mit $(C_2H_5)_2BCl$ auf der Stufe des Silylaminoborans $(C_2H_5)_2BN(CH_3)Si(CH_3)_3$ stehen bleibt.

* Gemäss der Definition auf S. 357 sind Verbindungen des Typs $[(R_2N)_2B]_2NR'$, $[(RHN)_2B]_2NR'$, $[R''(R_2N)B]_2NR'$ und $[R''(RHN)B]_2NR'$ keine Diborylamine im strengen Sinn; sie sind vielmehr den Diamino- bzw. Triaminoboranen zuzuordnen.

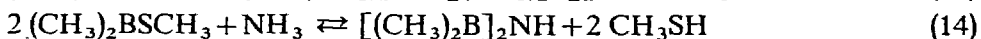
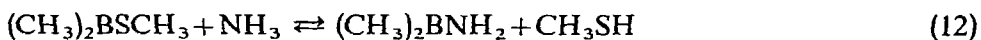
Reaktionen in Analogie zu (6), insbesondere aber zu (7) dominieren bei der Synthese funktioneller Diborylamine nach (5). So fällt z.B. die Ausbeute an Diborylamin bei der Silazanspaltung nach (5) mit Methyl(dimethylamino)borchlorid auf unter 30% ab. Bei der Verwendung von BCl_3 findet sich unter den Reaktionsprodukten kein $\text{Cl}_2\text{B}-\text{NCH}_3-\text{BCl}_2$.

Ausgehend von [(Trimethylsilyl)amino]dialkylboranen kann man gemäss (2) ebenfalls Bis(dialkylamino)borane aufbauen. Nach diesem Verfahren müssten aber auch "unsymmetrische" Diborylamine wie $\text{R}_2\text{B}-\text{NH}-\text{BR}'_2$ oder $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}''-\text{BX}_2$ zugänglich sein. Umsetzungen nach den Gleichungen (8) und (9) erbrachten aber nur die Zersetzungsprodukte der erwarteten Diborylamine, nämlich $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3\text{BNH})_3$ im Falle von (8) sowie $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3\text{BNH})_3$ im Falle von (9). Falls also bei diesen Reaktionen die Diborylamine überhaupt als Zwischenstufen auftreten, dann zersetzen sie sich rasch im Sinne von Gl. (10).



Wenig überzeugende Diborylamin-Ausbeuten erzielt man bei Umsetzungen nach Gl. (11). Immerhin ist so das durch Silazanspaltung unter unseren Bedingungen nicht darstellbare $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ in 10% Ausbeute isolierbar. Diese Methode ist damit günstiger als die Umsetzung von R_2BCl mit $\text{R}_2\text{BNHR}'$ in Gegenwart von Triäthylamin, bei der Köster und Iwasaki¹¹ kein Diborylamin erhielten.

Eine neue, möglicherweise sehr variationsfähige Diborylamin-Synthese eröffnet sich durch die ¹¹B-kernresonanzspektroskopisch gesicherten Umsetzungen (12), (13) und (14) von (Methylthio)dialkylboranen mit Ammoniak bzw. Dialkyl(amino)boranen. Die Gleichgewichte der Reaktionen (12) und (14) liegen praktisch ganz auf der Seite der Bor-Stickstoff-Verbindungen.



In Tabelle 1 sind die von uns dargestellten und charakterisierten Diborylamine zusammengestellt.

STRUKTUR DER DIBORYLAMINE

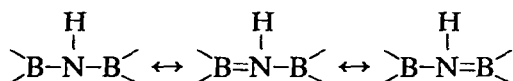
Charakteristisch für Diborylamine ist, dass zwei Boratome an ein Stickstoffatom gebunden sind, d.h. es steht nur ein einziges freies Elektronenpaar zur Rückbindung zur Verfügung während bei den Aminoboranen mindestens ein N-Elektronenpaar auf ein Boratom entfällt. Die Bindungsverhältnisse in den Diborylaminen

TABELLE 1

PYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN EINIGER DIBORYLAMINE

Diborylamin	Sdp. (°C/mm)	μ (D)	n_D^{20}
$(\text{CH}_3)_2\text{B-NH-B}(\text{CH}_3)_2$	71–72°/720	0.9	
$(\text{CH}_3)_2\text{B-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$	104–107°/720		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-NH-B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	56–58°/9		1.4278
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-NCH}_3\text{-B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	65–68°/9		
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{B-NH-B}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	80–84°/3		1.4352
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B-NH-B}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	75–78°/5·10 ⁻³		1.4414
$\{\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{B}\}_2\text{NH}$	77–78°/13		1.4455

kann man, ähnliche Verhältnisse wie bei den Aminoboranen vorausgesetzt, durch nachstehende Grenzformeln beschreiben, gemäss denen man formal eine Bindungsordnung von "1.5" für die BN-Bindung erwarten kann.



Das im Vergleich zu den Aminoboranen geringere Elektronenangebot in den Diborylaminen äussert sich in einer geringeren magnetischen Abschirmung des Boratoms; die Signale der ¹¹B-Kernresonanz liegen im Vergleich zu entsprechenden Aminoboranen R₂B-NR'₂ bei den Tetraalkyldiborylaminen um 8–10 ppm bei niedrigerem Feld. In der Tabelle 2 sind relevante Werte sowie einige Vergleichswerte aufgeführt.

Die chemischen Verschiebungen $\delta(^{11}\text{B})$ der Diborylamine vom Typ [R(R'₂N)-B]₂NH finden sich hingegen im Bereich der Diaminoborane und Borazole, d.h. es

TABELLE 2

KERNRESONANZSPEKTROSKOPISCHE DATEN VON DIBORYLAMINEN UND EINIGEN AMINOBORANEN

Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm) ^a	$\delta(\text{BCH}_3)$ (ppm) ^b	$\Delta\delta(\text{BC}_2\text{H}_5)$ (ppm)
$(\text{CH}_3)_2\text{B-NH-B}(\text{CH}_3)_2$	-56.1	-0.52	
$(\text{CH}_3)_2\text{B-NCH}_3\text{-B}(\text{CH}_3)_2$	-58.5	-0.57	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-NH-B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-57.1		+0.07
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-NCH}_3\text{-B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-59.7		+0.07
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{B-NH-B}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	-57.5		
$\{\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{B}\}_2\text{NH}$	-33.8	-0.24	
$\{\text{C}_6\text{H}_5[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{B}\}_2\text{NH}$	-32.5		
$(\text{CH}_3)_2\text{B-NH}_2$	-47.1	-0.20	
$(\text{CH}_3)_2\text{B-NHCH}_3$	-45.7	-0.20	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-NH}_2$	-48.7		-0.03
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-NHCH}_3$	-46.8		-0.04

^a bzgl. F₃B·OR₂ ext. ^b bzgl. TMS int.

resultiert jene chemische Verschiebung, die für Borverbindungen, in denen das dreibindige Boratom von zwei Stickstoffatomen flankiert wird, charakteristisch ist. Danach sind die Bis(aminoboryl)amine nicht als Diborylamine im engeren Sinne aufzufassen.

In Übereinstimmung mit der geringen Abschirmung des Bors in den Diborylaminen und dem chemischen Verhalten (s.w.u.) ergibt sich nach der von uns abgeleiteten Beziehung^{13,14} zwischen Elektronegativität und chemischer Verschiebung für das Bor die erstaunlich hohe Elektronegativität von 2.40. Sie wird nur mehr von jener der Trialkylborane mit 2.45 übertroffen¹⁴. Im Vergleich zu den Verbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$, $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ erfahren die Protonenresonanzsignale der Methylgruppen in den Diborylaminen eine Verschiebung zu niedrigerer Feldstärke, wie es aufgrund der angenäherten Linearität zwischen $\delta(^{11}\text{B})$, und $\delta(^1\text{H})$ für die CH_3B - und die CH_3N -Gruppe zu erwarten ist¹⁴.

Strukturuntersuchungen mittels IR- und Raman-Spektroskopie* sowie durch Röntgenbeugung¹⁶ beweisen für Aminoborane den sp^2 -Charakter für Bor- und Stickstoff-Atome. Gleiches gilt auch für Diborylamine. Die vorstehend beschriebenen Grenzformeln lassen gehinderte Rotation um die BN-Achsen erwarten, so dass die B-ständigen Alkylgruppen magnetisch nicht äquivalent sind, wie es eine C_{2v} -Symmetrie fordert. Bei Raumtemperatur beobachtet man allerdings Äquivalenz der Methylgruppen in $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NH}$. Analog findet man auch für $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$, ein Molekül für das man ebenfalls C_{2v} -Symmetrie erwartet, nur ein einziges Signal für die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Protonen, obwohl bei eingefrorener Rotation zwei Paare von magnetisch verschiedenen CH_3N -Gruppen vorliegen müssen. Bei Raumtemperatur ist also bei beiden Verbindungen die Rotation um die BN-Achsen weitgehend frei. Jedoch beobachtet man für das Diborylamin, nicht jedoch für das Methylbis(dimethylamino)boran bei -55° eine Aufspaltung in zwei Signale (Abstand 3 Hz), was die angenommene Struktur und damit den Doppelbindungsanteil an der BN-Bindung in Diborylaminen beweist.

Die IR-Spektren der Diborylamine $[\text{R}_2\text{B}]_2\text{NH}$ zeigen eine einzige scharfe NH-Valenzschwingung im Bereich von $3400\text{--}3470\text{ cm}^{-1}$. Bandenlage und Bandenform schliessen eine Assoziation (N-H-N-Brückenbindungen) aus. Die BN-Valenzschwingungen sind wegen der Kopplung mit den CH_3N - und CH_3B -Schwingungen nicht charakteristisch. Der symmetrischen B_2N -Valenzschwingung ordnen wir eine Bande im Bereich von $1210\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, der antisymmetrischen bei $1430\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ zu. Eine vollständige Diskussion der Spektren soll später an anderer Stelle nach Abschluss von Isotopenuntersuchungen erfolgen. Es sei hier aber erwähnt, dass die Schwingungsspektren mit einer C_{2v} -Symmetrie für $\text{H}[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NH}$ vereinbar sind.

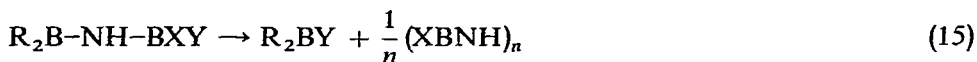
CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Diborylamine verfügen wie alle Bor-Stickstoff-Verbindungen über saure und basische Zentren, wobei die beträchtliche NMR-Elektronegativität des Bors in diesen Verbindungen darauf hinweist, dass der Lewis-acide Charakter dominiert.

Bei der Synthese der Diborylamine fallen häufig auch Borazole an. Dies weist auf die thermodynamische Instabilität der Diborylamine hin. Die kinetische Stabili-

* Vgl. die Zusammenfassung von Meller¹⁵.

tätsgrenze liegt nach unserer Erfahrung bei den unsymmetrisch substituierten Diborylaminen $R_2B-NR'-BX_2$ mit wanderungsfähigen Borsubstituenten X unterhalb von 0° , bei den symmetrischen Diborylaminen $[R(R_2N)B]_2NH$ unterhalb von 100° * und bei $(R_2B)_2NH$ oberhalb von 120° . Die Zersetzungen folgen dem Schema (15), d.h. der wanderungsfreudigste Rest in der BXY-Gruppe wird als Boranderivat eliminiert.



Nach Niedenzu und Dawson¹⁷ wird der Zerfall der Diborylamine durch Säuren katalysiert. Köster und Iwasaki¹¹ schliessen aus den erfolglosen Bemühungen, Diborylamine aus R_2BNHR' und $(R_2BH)_2$ in Gegenwart von NR_3 darzustellen, dass das Amin die Disproportionierung des zunächst gebildeten Diborylamins gemäss (15) fördert, denn in Abwesenheit eines Amins erfolgt Ringschluss zu einem Heterocyclus mit NBN-Bindung.

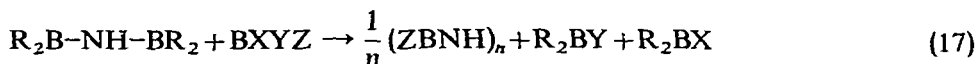
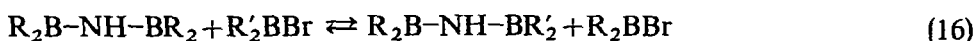
Unseren Untersuchungen zufolge wird die Zersetzung der Diborylamine nach (15) speziell durch R_2BCl oder R_2BNH_2 gefördert, also durch Verbindungen die sowohl über saure als auch basische Zentren verfügen. Verfolgt man die thermische, unkatalysierte Zersetzung von reinstem $[(C_2H_5)_2B]_2NH$ mit der ^{11}B -Kernresonanzspektroskopie, so findet man eine 33% Zersetzung gemäss (15) nach 18 Stunden bei 160° bzw. eine 24% nach 18 Std. bei 120° . Fügt man diesem Diborylamin 10 Volumenprozent Triäthylamin oder Triphenylphosphin hinzu, so ändert sich an der Zersetzungsgeschwindigkeit nichts. Danach scheinen derartige Basen nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Zersetzung der Diborylamine zu haben.

$SnCl_4$ katalysiert den Zerfall des Tetraäthylidiborylamins nicht. Zugabe von $SiCl_4$ zu $[(C_2H_5)_2B]_2NH$ führt zu $(C_2H_5)_2BCl$ durch BN-Spaltung, und nach 2 Std. bei 120° sind 66% des Diborylamins zersetzt. $SbCl_5$ reagiert mit dem Diborylamin zu einem braunen Festprodukt. Das ^{11}B -Kernresonanzsignal des $(C_2H_5)_2BCl$ taucht in diesem Gemisch aber erst nach vierstündigem Erhitzen auf 120° auf, und nach 18 Stunden bei 120° ist das Diborylamin vollständig zersetzt. Auch NH_4Cl beschleunigt den Diborylaminzerfall. Im NMR-Spektrum beobachtet man dabei überraschend das Signal von $(C_2H_5)_2BNH_2$, nicht jedoch von $(C_2H_5)_2BCl$. Nach 2 Stunden bei 120° liegt nur mehr ein Drittel des Diborylamins vor. Fügt man jedoch 10 Volumenprozent $(C_2H_5)_2BCl$ oder $(C_2H_5)_2BBr$ dem reinen Diborylamin zu, dann läuft die Zersetzung bereits bei Raumtemperatur langsam ab. Alle Verbindungen, die durch Reaktion mit dem Diborylamin Dialkylborhalogenide bilden können, müssen somit als Katalysatoren des Diborylamin-Zerfalls angesehen werden.

Zwischen den Bis(dialkylboryl)aminen und Dialkylborhalogeniden lässt sich nun in der Tat eine interessante Wechselwirkung nachweisen. Mischungen von $[(CH_3)_2B]_2NH$ [$\delta(^{11}B) - 56.1$ ppm] und $(CH_3)_2BBr$ [$\delta(^{11}B) - 78.8$ ppm] zeigen im ^{11}B - und 1H -Kernresonanzspektrum (für CH_3B) bei 30° nur je ein einziges Signal, dessen Lage vom Mischungsverhältnis abhängt. Gleiches gilt für das ^{11}B -Spektrum eines Gemisches von $[(C_2H_5)_2B]_2NH$ und $(CH_3)_2BBr$. Danach erfolgt in diesen Fällen ein rascher Austausch der R_2B -Gruppen nach (16). Eine ähnlich rasche "Umborionierung" findet im System $(CH_3)_2BN(C_2H_5)_2/(CH_3)_2BBr$ nicht statt. Die Aus-

* $\{C_6H_5[(CH_3)_2N]B\}_2NH$ siedet bei $158-160^\circ/3$ mm⁶; bei dieser Temperatur beobachteten wir bereits eine beträchtliche Zersetzung dieser Verbindung.

tauschgeschwindigkeit der Dialkylborgruppen zwischen Dialkylborhalogeniden und



den Bis(dialkylboryl)aminen fällt mit steigender Grösse der Alkylreste, wie die getrennt auftretenden Signale in Mischungen von $[(C_2H_5)_2B]_2NH$ mit $(C_2H_5)_2BCl$ lehren. Diese Befunde legen gleichzeitig nahe, dass der zur Disproportionierung führende Übergangszustand in Gegenwart eines Dialkylborchlorids durch (I) wiedergegeben wird. Vom negativierten B-Atom wird die Ablösung eines Alkylrestes als Anion begünstigt. Gleichzeitig interpretiert dieser Übergangszustand die bei günstigen sterischen Verhältnissen rasche Umborierung.



Die Austauschreaktion (16) legt nahe, dass auch andere Borverbindungen in ähnlicher Weise auf Diborylamine einwirken, wobei man in Gegenwart wanderungsfreudigerer Substituenten als Alkyl eine neue Borazolsynthese erwarten kann, da die Zwischenprodukte im Sinne von Gleichung (15) abreagieren sollten. In der Tat sind nach dem Schema (17) Borazole oder polymere Borazine gut zugänglich. Ergebnisse der meist nur analytisch verfolgten Reaktionen sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Aus ihr folgt für die relative Wanderungstendenz der Substituenten Z, Y und X: $CH_3 < Cl < NR_2 < OR$.

TABELLE 3

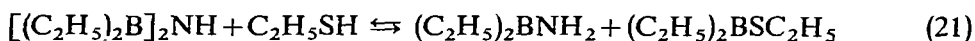
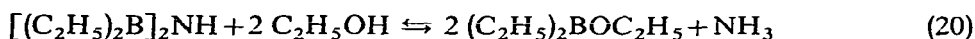
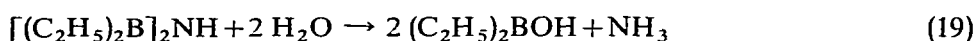
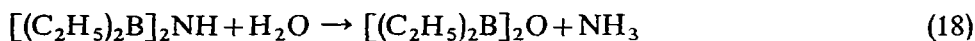
REAKTION VON BORANDERIVATEN BXYZ MIT BIS(DIÄTHYLBORYL)AMIN ($R = C_2H_5$)
 $R_2B-NH-BR_2 + BXYZ \rightarrow \frac{1}{3} (ZBNH)_3 + R_2BX + R_2BY$

BXYZ	$(ZBNH)_3$	R_2BX	R_2BY
BF_3	$(FBNH)_3$	R_2BF	R_2BF
BCl_3	$(ClBNH)_3$	R_2BCl	R_2BCl
BBr_3	$(BrBNH)_3$	R_2BBr	R_2BBr
CH_3BBr_2	$(CH_3BNH)_3$	R_2BBr	R_2BBr
$CH_3B(OCH_3)_2$	$(CH_3BNH)_3$	R_2BOCH_3	R_2BOCH_3
$CH_3B[N(CH_3)_2]_2$	$(CH_3BNH)_3$	$R_2BN(CH_3)_2$	$R_2BN(CH_3)_2$
$CH_3B[N(CH_3)_2]Cl$	$(CH_3BNH)_3$	$R_2BN(CH_3)_2$	R_2BCl
$B[N(CH_3)_2]_3$	$[(CH_3)_2NBNH]_3$	$R_2BN(CH_3)_2$	$R_2BN(CH_3)_2$
$ClB[N(CH_3)_2]_2$	$(ClBNH)_3$	$R_2BN(CH_3)_2$	$R_2BN(CH_3)_2$
$Cl_2BN(C_2H_5)_2$	$(ClBNH)_3$	R_2BCl	$R_2BN(C_2H_5)_2$
$B(SCH_3)_3$	$(CH_3SBNH)_3$	R_2BSCH_3	R_2BSCH_3

Die Bildung von $R_2BNR'_2$ bei der Umsetzung von Aminobordichloriden mit Bis(diäthylboryl)amin ist wegen des hohen Doppelbindungsanteiles der BN-Bindung gegenüber einem Aminoborazol begünstigt, dessen B-Atom durch die beiden flankierenden N-Atome elektronisch bereits gut abgesättigt ist. Das Stoffpaar $R_2BNR'_2 / (ClBNH)_3$ dürfte energieärmer als $R_2BCl / (R_2NBNH)_3$ sein. Wir deuten hiermit die Stellung des Chlors in obiger Reihe.

Die Ergebnisse der mit BF_3 und $\text{CH}_3\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ durchgeführten präparativen Diborylamin-Spaltungen bestätigen die spektroskopischen Ergebnisse. Bei der BF_3 -Reaktion fällt sublimierbares *B*-Trifluorborazol in 50% Ausbeute an, die zweite Hälfte von FBNH ist nicht sublimierbar und daher wahrscheinlich polymer. Diese Darstellung des *B*-Trifluorborazols ist somit ungleich günstiger als dessen Gewinnung durch Fluorierung von *B*-Trichlorborazol mit SbF_3 , KBF_4 ¹⁸ oder TiF_4 ^{19*}.

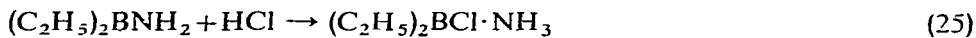
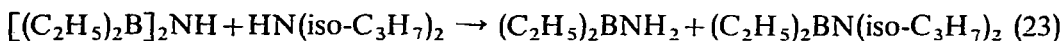
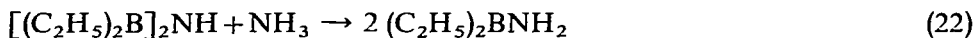
Die beträchtliche Hydrolyseempfindlichkeit der sich z.T. an Luft spontan entzündenden Bis(dialkylboryl)amine kann zur Gewinnung von Bis(dialkylbor)oxiden genutzt werden. Gleichungen (18) und (19) geben den quantitativen Reaktionsverlauf wieder. Entsprechend liefert die Umsetzung von Bis(diäthylboryl)amin mit Äthanol den Diäthylborsäureäthylester nach Gl. (20). Während in diesen Fällen wohl wegen der Bildung der thermodynamisch bevorzugten BO -Bindung das Gleichgewicht der Reaktionen völlig auf der rechten Seite liegt, stellt sich bei der Mercaptoolyse des Diborylamins ein Gleichgewicht (21) ein, das bei 30° die *B*-haltigen Komponenten in etwa gleichmolaren Mengen umfasst, wenn man von einem 1/1-Gemisch ausgeht. Wahrscheinlich lässt sich bei der destillativen Aufarbeitung des Gemisches Bis(di-



äthylboryl)amin zurückgewinnen, da das Äthylmercaptan in diesem System die leichtest flüchtige Verbindung ist. Im Gegensatz zu (21) liegt das Gleichgewicht der Reaktion (13) praktisch völlig auf der Seite des Diborylamins.

Entsprechend diesen Befunden unterliegen die Diborylamine auch leicht einer Aminolyse. Die unter (22) und (23) angeführten Beispiele zeigen, dass sich diese neue Methode zur Gewinnung von Aminoboranen vor allem zur Darstellung von Aminoboranen mit sperrigen Resten am Stickstoff eignet.

Interessant im Vergleich zu den Aminoboranen²⁰ ist das Verhalten von Bis(diäthylboryl)amin gegenüber Chlorwasserstoff in Äther. Selbst bei HCl -Unterschuss bildet sich sehr rasch NH_4Cl . Gleichzeitig findet man ¹¹B-kernresonanzspektrosko-



pisch Diäthylborchlorid neben wenig Diäthylborchlorid-Ammoniak. Daneben ist bis zur Zugabe von 2 Mol HCl stets noch Bis(diäthylboryl)amin nachweisbar und erst nach Zugabe von 3 Mol HCl hat sich quantitativ NH_4Cl gebildet. Andererseits

* In Ref. 19 sind keine Angaben über die $(\text{FBNH})_3$ -Ausbeuten angeführt.

sind die Reaktionen (25) und (26) der Untersuchung unmittelbar zugänglich, wobei gezeigt werden kann, dass bei einer Reaktion nach Gl. (25) NH_4Cl nur in sehr geringen Mengen anfällt. Dies bedeutet, dass bei der Umsetzung von HCl mit Bis(diäthylboryl)-amin die Reaktion (24) geschwindigkeitsbestimmend ist, so dass das nach Gl. (24) gebildete Aminodiäthylboran mit dem vorhandenen HCl -Überschuss gemäss Gl. (25) und (26) rasch weiter reagiert. Hierfür dürfte die im Vergleich zu Bis(diäthylboryl)-amin grössere Basizität des Aminodiäthylborans verantwortlich sein.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*

Die Feuchtigkeits- und Oxydationsempfindlichkeit der Verbindungen erforderten das Arbeiten in einer Stickstoffatmosphäre oder im Vakuumsystem. Auf die Selbstentzündlichkeit einer Reihe von Verbindungen, speziell der *N*-Methyl-Verbindungen sei verwiesen.

Zur Messung von Kernresonanzspektren stand ein Kernresonanzspektrograph der Varian Assoc., HA-100 mit temperaturvariablen Messköpfen zur Verfügung. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrographen, Modell 21 (NaCl-Optik) aufgenommen. Dipolmomente bestimmten wir mit dem Dipolmeter DM 01 der wissenschaft.-techn.-Werkstätten, Weilheim, nach der Methode von Guggenheim in Benzol.

Die Disilazane $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}^{21}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCH}_3^{22}$ und $[\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}^{23}$ resultierten bei der Aminolyse der entsprechenden Trialkylchlorosilane. Die (Silylamino)borane $(\text{CH}_3)_2\text{B-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N-B}(\text{CH}_3)\text{-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ wurden durch partielle Disilazan-Spaltung mit dem entsprechenden Borhalogenid erhalten^{3,24}. Die Alkyl(alkylamino)borane $(\text{CH}_3)_2\text{B-NHCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-NHCH}_3$ erhielten wir durch Aminolyse der Dialkylborbromide¹⁴ bzw. durch Umaminieren von $\text{R}_2\text{B-N}(\text{CH}_3)_2$. Die Darstellung von $\{\text{C}_6\text{H}_5[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{B}\}_2\text{NH}$ folgte der Vorschrift von Niedenzu *et al.*⁶. $\text{CH}_3\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ entstand bei der Methanolyse von $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ unter Rückfluss. Es siedete² bei 53–55°/720 mm.

Bis(dimethylboryl)amin

Bei –78° wurden 48 g (0.4 Mol) $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ und 38 g (0.2 Mol) $[\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NH}$ im Einschlussrohr vereinigt. Nach Abschmelzen erwärmte man 1 Std. auf 50–70°. Danach lieferte die sorgfältige fraktionierte Destillation etwas Trimethylbor und nach einem beträchtlichen Vorlauf von Dimethylborbromid und Diborylamin, 12.6 g (63%) reines Bis(dimethylboryl)amin, Sdp. 71–72°/720 mm. (Gef.: C, 48.58; H, 12.81; B, 22.35; N, 14.12. $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{B}_2\text{N}$ ber.: C, 49.62; H, 13.54; B, 22.38; N, 14.47%.)

Nach einer kleinen Zwischenfraktion destillierten 54 g (82%) Äthyldimethylsilylbromid, Sdp. 105–110°/720 mm.

Bis(diäthylboryl)amin

In 1 Std. wurden 97.5 g (0.935 Mol) Diäthylborchlorid unter Wasserkühlung zu 74.6 g (0.463 Mol) Hexamethyldisilazan getropft. Nach Abklingen der exothermen

* Die experimentellen Arbeiten wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität München ausgeführt.

Reaktion destilliert man bei möglichst niedriger Badtemperatur über eine Kolonne 66 g (65%) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ab. Anschliessend erhitzt man bis etwa 110° und fraktioniert im Vakuum. Nach einem Vorlauf von verunreinigtem $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ gehen 39 g (55%) des Diborylamins über, Sdp. $56-58^\circ/9$ mm, n_D^{20} 1.4278. (Gef.: C, 59.54; H, 14.14; B, 14.22; N, 9.13; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 156. $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{B}_2\text{N}$ ber.: C, 62.84; H, 13.84; B, 14.15; N, 9.16%; Mol.-Gew., 152.9)

Bis(dipropylboryl)amin

(a). Wie oben kamen 13.2 g $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$ mit 8.1 g $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ zur Reaktion. Bei der Destillation wird immer etwas gebildetes NH_4Cl "mitgerissen". Nach der zweimaligen Redestillation ging das Diborylamin bei $77-79^\circ/1$ mm als klare, farblose Flüssigkeit über, n_D^{21} 1.4352. (Gef.: B, 10.13; N, 6.80; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 216, 218. $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{BN}_2$ ber.: B, 10.35; N, 6.70%; Mol.-Gew., 209.0.)

(b). Zu 9.25 g $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{B-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ wurden unter Rühren 7.3 g $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{-BCl}$ zugetropft. Unter schwacher Erwärmung trübte sich das Reaktionsgemisch (NH_4Cl !). Nach zweistündigem Erhitzen auf 65° filtrierte man vom Niederschlag ab (besser: zentrifugieren), destillierte bis zu einer Badtemperatur von 90° Trimethylchlorsilan (4.8 g, 88%) ab und erhielt nach einem Vorlauf 7.2 g (69%) Bis(dipropylboryl)amin vom Sdp. $80-84^\circ/3$ mm.

Bis(dibutylboryl)amin

Wie oben aus 6.5 g Hexamethyldisilazan und 12.8 g Dibutylborchlorid. Nach Abdestillieren von Trimethylchlorsilan verbleibt eine gallertartige Masse, aus der das Diborylamin abdestilliert werden kann, Sdp. $75-78^\circ/0.005$ mm, n_D^{20} 1.4414. (Gef.: B, 7.95; N, 5.49; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 241, 257. $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{B}_2\text{N}$ ber.: B, 8.18; N, 5.28%; Mol.-Gew., 265.1.)

Bis(dimethylboryl)methylamin

(a). $(\text{CH}_3)_2\text{BNHCH}_3$ (2.5 g, 36 mMol) wurde in Äther bei 0° mit 40 mMol LiCH_3 metalliert. Es entwickelten sich 420 cc Methan (52%). Die resultierende Lösung tropfte sodann innerhalb von 30 Min. zu 4.4 g (36 mMol) Dimethylborbromid in 10 ml Äther. Dabei entwich Trimethylbor, das sich an der Luft entzündete. Nach Abkondensieren alles Flüchtigen blieb LiBr zurück. Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile aus dem Kondensat bei $20^\circ/10$ mm lieferte 0.3 cc einer Flüssigkeit als Rückstand, die nach dem ^{11}B -Kernresonanzspektrum zu 80% aus $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ und 20% aus $(\text{CH}_3\text{BNH})_3$ bestand.

(b). Dimethylborbromid (12.5 g, 104 mMol) und 9.1 g (52 mMol) Heptamethyldisilazan wurden im Einschlussrohr 20 Std. auf 50° erwärmt. Nach dem Öffnen des Rohres liess man durch Auftauen das gebildete Trimethylbor entweichen und erhielt bei der fraktionierten Destillation neben 12.6 g (79%) Trimethylbromsilan, Sdp. $79^\circ/720$ mm, schliesslich 2.0 g (34%) Bis(dimethylboryl)methylamin, Sdp. $104-107^\circ/720$ mm. Im Rückstand fand sich Trimethylborazol. $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ ist eine wasserklare, an der Luft selbstentzündliche und ausserordentlich reaktionsfreudige Verbindung. (Gef.: C, 43.94; H, 10.66; B, 19.06; N, 12.02; C/H, 4.11. $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_2\text{N}$ ber.: C, 54.25; H, 13.66; B, 19.55; N, 12.64%; C/H, 3.97.)

Bis(diäthylboryl)methylamin

$(C_2H_5)_2BNHCH_3$ (18.5 g, 190 mMol) wurde bei 0° in 20 Min. mit 200 mMol $LiCH_3$ in Äther metalliert. Dabei entwickelten sich 1200 cc Methan (30%), sowie Trimethylbor, dessen Menge nicht bestimmt wurde. Bei 0° wurde diese Lösung in 40 Min. zu 17.0 g Diäthylborchlorid, gelöst in 100 ml Äther, getropft. Nach Abfiltrieren vom ausgefallenen $LiCl$ ergab die Fraktionierung neben einem Vorlauf (7 g) des eingesetzten Aminoborans bei Sdp. 65–68°/8 mm 2.0 g (10%) Diborylamin als klare, an Luft selbstentzündliche Flüssigkeit. (Gef.: C, 63.13; H, 13.66; B, 12.70; N, 8.05. $C_9H_{23}B_2N$ ber.: C, 64.75; H, 13.87; B, 12.96; N, 8.38%.)

Bis[(dimethylamino)methylboryl]amin

$CH_3B[N(CH_3)_2]Cl$ (14.7 g, 140 mMol) und 10.0 g (62 mMol) $[(CH_3)_3Si]_2NH$ wurden 18 Std. auf 100° (Ölbad) erhitzt. Nach Abziehen von Trimethylchlorosilan im Vakuum gingen nach einem Vorlauf, der viel Trimethylborazol enthielt, 4.1 g (42%) des Diborylamins beim Sdp. 76–80°/13 mm über. (Gef.: C, 44.31; H, 11.91; B, 13.72; N, 26.85. $C_6H_{19}B_2N_3$ ber.: C, 46.53; H, 12.35; B, 13.96; N, 27.16%.) Im Rückstand verblieb ein B- und N-haltiges, unlösliches Pulver.

Versuche zur Darstellung von [(Dimethylamino)methylboryl](dimethylboryl)amin
 $(CH_3)_2N-BCH_3-NH-B(CH_3)_2$

(a). Zu 4.4 g (28 mMol) $(CH_3)_2N-BCH_3-NH-Si(CH_3)_3$ wurden langsam 3.4 g (30 mMol) $(CH_3)_2BBr$ unter Rühren bei –30° getropft. In heftiger Reaktion bildete sich ein Niederschlag. Das sofort aufgenommene Protonenresonanzspektrum des Reaktionsgemisches zeigte, dass das Silylaminoboran quantitativ in Trimethylbromosilan übergegangen war. Tieftemperatur-Vakuumdestillation lieferte ein 1/1-Gemisch von $(CH_3)_3SiBr$ und $(CH_3)_2B-N(CH_3)_2$. Zurück blieb ein B- und N-haltiger Rückstand, vermutlich polymeres CH_3BNH (dies folgt aus der Stöchiometrie der Umsetzung), aus dem sich mit Benzol nur geringe Mengen an Trimethylborazol extrahieren lassen.

(b). Unter Rühren und Wasserkühlung tropfte man zu 8.3 g (65 mMol) $(CH_3)_2B-NH-Si(CH_3)_3$ 7.5 g (72 mMol) $CH_3BCl[N(CH_3)_2]$. Nach dreistündigem Rühren zeigte das Protonenresonanzspektrum des Reaktionsgemisches die Verbindungen $(CH_3)_3SiCl$, $(CH_3)_2B-N(CH_3)_2$ und $(CH_3BNH)_3$ an. Die Destillation lieferte bei 55–65° ein 1/1-Gemisch von $(CH_3)_3SiCl$ und $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ und bei 130° Trimethylborazol. Die Produkte wurden kernresonanzspektroskopisch identifiziert.

Thermische Zersetzung von Bis(diäthylboryl)amin

Das Diborylamin wurde in NMR-Röhrchen eingeschmolzen, die auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurden. Aus den Signalfächen der ^{11}B -Kernresonanzsignale konnte der Zersetzungsgrad ermittelt werden.

In gleicher Weise wurde die katalytische Wirkung von Triäthylamin, Triphenylphosphin, Zinntetrachlorid, Siliziumtetrachlorid, Antimonpentachlorid, Ammoniumchlorid sowie von Diäthylborchlorid- und bromid durch Zumischen von 10 Vol% zum Diborylamin untersucht.

Reaktion von Bis(diäthylboryl)amin mit Boranderivaten

In der Tabelle 4 sind Versuchsbedingungen der im NMR-Massstab durch-

TABELLE 4

VERSUCHSBEDINGUNGEN ZUR REAKTION VON $[(C_2H_5)_2B]_2NH$ MIT BORANDERIVATEN

Boranderivat	(mMol)	$[(C_2H_5)_2B]_2NH$ (mMol)	Temp. (°C)	Reakt. Zeit (Min)
BCl_3	2.3	2.3	0	1
BBr_3	3.6	3.6	0	1
CH_3BBr_2	2.45	2.45	0	1
$CH_3B[N(CH_3)_2]_2$	1.5	1.5	70	15
$CH_3B[N(CH_3)_2]Cl$	1.15	1.15	70	60
$B[N(CH_3)_2]_3$	2.05	2.05	70	1200
$ClB[N(CH_3)_2]_2$	1.3	1.3	20	5
$Cl_2BN(C_2H_5)_2$	2.8	2.8	70	15
$B(SCH_3)_3$	0.65	0.65	70	300

geführten Umsetzungen aufgeführt. Die entstehenden Reaktionsprodukte, die ^{11}B -kernresonanzspektroskopisch identifiziert wurden, sind in Tabelle 3 aufgeführt.

B-Trifluorborazol. In 1.53 g Bis(diäthylboryl)amin wurde bei 0° langsam BF_3 im Überschuss eingeleitet. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wurden im Vakuum 1.2 g Diäthylborfluorid (68%, ^{11}B -kernresonanzspektroskopisch einheitlich) abkondensiert. Die Sublimation des Rückstandes bei $50^\circ/10$ mm ergab 250 mg (57%) B-Trifluorborazol vom Schmp. 109° (Lit.¹⁸ 118°). Zurück blieb ein gelber, unlöslicher Rückstand, der qualitativ F, B und N enthielt, jedoch frei von Alkylgruppen war. Es wird angenommen, dass es sich um polymeres FBNH handelt.

Trimethylborazol. $CH_3B(OCH_3)_2$ (2.4 g, 27 mMol) und 4.1 g (27 mMol) $[(C_2H_5)_2B]_2NH$ wurden 3 Std. auf 80° erhitzt. Nach Abdestillieren von 3.6 g (67%) Diäthylborsäuremethylester, Sdp. $82-88^\circ/720$ mm (NMR-spektroskop. identifiziert), gingen beim Sdp. $125-130^\circ/720$ mm 0.8 g (73%) Trimethylborazol über (Lit.²⁵ Sdp. $129^\circ/760$ mm).

Bis(diäthylbor)oxid. Wasser (65 mg, 3.6 mMol) und 550 mg (3.6 mMol) Bis(diäthylboryl)amin wurden in einem geschlossenen NMR-Röhrchen 5 Std. auf 70° erwärmt. Danach zeigt das ^{11}B -Kernresonanzspektrum nur mehr das Signal von $[(C_2H_5)_2B]_2O$ bei -52.0 ppm.

Aminodiäthylboran. In 3.1 g (21 mMol) $[(C_2H_5)_2B]_2NH$ leitete man langsam einen trockenen NH_3 -Strom. Unter starker Erwärmung wurde rasch NH_3 verbraucht. Nachdem keine NH_3 -Aufnahme mehr stattfand, wurde das Einleiten von NH_3 abgebrochen und das gebildete $(C_2H_5)_2BNH_2$ beim Sdp. $72-75^\circ/720$ mm abdestilliert. Ausbeute 2.6 g (74%).

Aminodibutylboran. Wie oben wurde in 14.6 g (55 mMol) $[(C_4H_9)_2B]_2NH$ NH_3 eingeleitet. Die Destillation ergab 12.5 g (80%) $(C_4H_9)_2BNH_2$ vom Sdp. $67-69^\circ/16$ mm.

(Diisopropylamino)diäthylboran. Je 1.55 mMol Bis(diäthylboryl)amin und Diisopropylamin wurden im NMR-Röhrchen vereint eingeschmolzen und 5 Stdn. auf 70° erhitzt. Danach zeigte das ^{11}B -Kernresonanzspektrum nur mehr die Signale von $(C_2H_5)_2BNH_2$ (-48.6 ppm) und $(C_2H_5)_2BN(iso-C_3H_7)_2$ (-46.4 ppm).

Reaktion von Bis(diäthylboryl)amin mit Chlorwasserstoff

(a). Zu 1.52 g (9.9 mMol) $[(C_2H_5)_2B]_2NH$ in 10 ml Äther wurden bei 0° langsam

9.9 mMol HCl, als 0.9 mol. ätherische Lösung unter Rühren zugetropft. Es fiel sofort NH_4Cl aus. Das ^{11}B -Kernresonanzspektrum der Lösung zeigte neben dem Signal des Diborylamins noch das des Diäthylborchlorids (-78.0 ppm) und des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}\cdot\text{NH}_3$ (-5 ppm).

(b). Ein analoger Ansatz mit 19.8 mMol HCl lieferte 150 mg NH_4Cl (Gef.: Cl, 65.0. Ber.: Cl, 66.2%). In Lösung befand sich neben Diborylamin hauptsächlich Diäthylborchlorid.

(c). Die Umsetzung von 9.9 mMol des Diborylamins mit 29.7 mMol HCl lieferte 0.5 g NH_4Cl (97%). Bei der Destillation ging ein Teil des entstandenen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ mit dem Äther über. Isoliert wurden 1.05 g (51%) reines $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ vom Sdp. $77-79^\circ/720$ mm.

DANK

Die Unterstützung durch den Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Badische Anilin- und Soda-Fabrik AG. ermöglichte diese Arbeit. Ihnen sei herzlicher Dank ausgesprochen. Zu Dank verpflichtet wissen wir uns auch Frl. CHR. EBERLE, Herrn H. GAHM und Herrn cand.chem. K. ZECHEL für gewissenhafte Mitarbeit bei den Experimenten.

LITERATUR

- 1 G. ABELER, H. BAYRHUBER UND H. NÖTH, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 H. VAHRENKAMP, Dissertation, Universität München, 1967, vgl. die dort zitierte Literatur.
- 3 H. NÖTH, *Z. Naturforschg.*, 16b (1961) 618.
- 4 A. B. BURG UND R. J. KULJIAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3103.
- 5 S. SUUSHI UND S. WITZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2447.
- 6 H. JENNE UND K. NIEDENZU, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 68.
- 7 M. F. LAPPERT UND G. SRIVASTAVA, *Proc. Chem. Soc.* (1964) 120.
- 8 A. FINCH, P. J. GARDNER, J. C. LOCKHARDT UND E. J. PEARN, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1428.
- 9 M. F. LAPPERT UND M. K. MAJUMDAR, *Proc. Chem. Soc.*, (1963) 88.
- 10 M. F. LAPPERT UND M. K. MAJUMDAR, *Advan. Chem. Ser.*, 42 (1964) 208.
- 11 R. KÖSTER UND K. IWASAKI, *Advan. Chem. Ser.*, 42 (1964) 148.
- 12 R. L. WELLS UND A. L. COLLINS, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1327; 7 (1968) 419; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2 (1966) 201.
- 13 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2757.
- 14 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 23.
- 15 A. MELLER, *Organometal. Chem. Rev.*, 2 (1967) 1.
- 16 G. J. BULLEN UND N. H. CLARK, *Chem. Commun.*, (1967) 670.
- 17 K. NIEDENZU UND J. W. DAWSON, *Boron-Nitrogen Compounds*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1965. S. 74.
- 18 A. W. LAUBENGAYER, K. WATTERSON, D. R. BIDINOSTI UND R. F. PORTER, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 519.
- 19 H. BEYER, H. JENNE, J. B. HYNES UND K. NIEDENZU, *Advan. Chem. Ser.*, 42 (1964) 266; K. NIEDENZU, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 943.
- 20 H. NÖTH UND S. LUKAS, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1505; H. NÖTH UND P. FRITZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 324 (1963) 270.
- 21 S. HASHMAN UND C. A. BROWN, *Inorg. Syn.*, 5 (1957) 56.
- 22 C. A. BROWN, *Inorg. Syn.*, 5 (1957) 58.
- 23 S. D. BREWER UND C. P. HABER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3888.
- 24 H. GAHM, Staatsexamensarbeit, Universität München, 1967.
- 25 H. I. SCHLESINGER, L. HORVITZ UND A. B. BURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58 (1936) 409.