

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS XLI*. DARSTELLUNG VON ORGANYLBORHALOGENIDEN**

HEINRICH NÖTH UND HEINRICH VAHRENKAMP

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

(Eingegangen am 16. September 1967)

SUMMARY

The preparation of organohaloboranes $R_{3-n}BX_n$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$; $X = F, Cl, Br, I$) by two convenient procedures is described. These are based on the action of boron halides on tetraorganostannanes and dialkylamino-organoboranes respectively.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Darstellung von Organylborhalogeniden $R_{3-n}BX_n$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$; $X = F, Cl, Br, I$) werden einfache Vorschriften angegeben. Sie beruhen auf der Einwirkung von Borhalogeniden auf Tetraorganylstannane oder Dialkylamino-organylbore.

EINLEITUNG

Die heute für die Darstellung der Organylborhalogenide zur Verfügung stehenden Methoden hat vor kurzem K. Niedenzu² zusammenfassend diskutiert. Wegen ihrer Funktion als Ausgangsmaterial für zahlreiche weitere Organoborane kommt dieser Verbindungsklasse große Bedeutung zu. Möglichst einfache präparative Vorschriften zu ihrer Gewinnung sind deshalb wünschenswert. Dies gilt im besonderen für die Methylborhalogenide, für die es außer für die Methylborbromide kaum Angaben für die Gewinnung in größerem Maßstab gibt, was in beschränktem Umfang auch für die Äthyl- und Phenylborhalogenide gilt. Wir haben die Überführung der Borhalogenide in Organylborhalogenide mit Tetraorganylstannanen unter diesem Aspekt untersucht, desgleichen die B-N-Spaltung von Dialkylamino-organylbore.

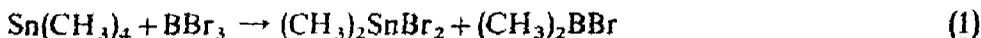
REAKTION VON TETRAORGANYLSTANNANEN MIT BORHALOGENIDEN

Die Verwendung von SnR_4 zur Übertragung von Organylgruppen auf Borhalogenide geht auf Stone³ zurück. Untersuchungen von Gerrard *et al.*⁴, Nöth und Fritz⁵ sowie von Niedenzu *et al.*⁶ zeigten, daß zwei Organylgruppen von SnR_4 zur Gewinnung von RBX_2 ($X = Cl, Br$; $R = CH_3, CH_2=CH, C_6H_5$ u.a.) genutzt werden. Paetzold und Hansen⁷ fanden $Sn(CH_3)_4$ geeignet, um zwei Methylgruppen nach (1)

* XL. Mitteilung: siehe Ref. 1.

** Teil der Dissertation von H. Vahrenkamp, Univ. München, 1966.

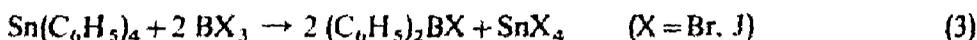
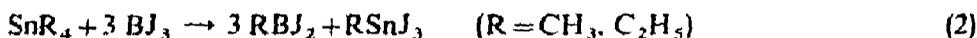
auf das Boratom von BBr_3 zu übertragen. Somit können Borhalogenide schrittweise



mittels SnR_4 über RBX_2 , R_2BX letztlich in BR_3 überführt werden.

Zwei Hindernisse standen bisher einer allgemeineren Verwendung von Tetraorganylstannanen zur Bereitung von Organylborhalogeniden vor allem entgegen: 1. die ungenügende Nutzung der Organylreste (nur 2 statt 4); 2. die schwere Zugängigkeit von SnR_4 insbesondere von $Sn(CH_3)_4$.

Heute ist $Sn(C_6H_5)_4$ ein technisches Produkt, $Sn(C_2H_5)_4$ leicht über $Al(C_2H_5)_3$ ^b und $Sn(CH_3)_4$ aus $Na[CH_3AlCl_2]$ und $SnCl_4$ ⁹ erhältlich; damit entfällt Punkt 2. Wir können auch Punkt 1 entkräften, da wir fanden, daß bei Verwendung von BBr_3 oder BJ_3 drei bzw. alle vier Organylgruppen von SnR_4 nutzbar sind. Die Gleichungen (2)–(5) fassen unsere Ergebnisse zusammen. Bei Durchführung der Reaktionen nach (3) und (4) haben wir die Phenylborjodide nicht isoliert, sondern den Reaktionsverlauf und die Stöchiometrie der Umsetzungen nur ¹¹B-kernresonanzspektroskopisch verfolgt und gesichert. Bei Beachtung der in den Gleichungen (3)–(5)



angegebenen Stöchiometrie geht die Übertragung von R auf BX_3 stufenweise vonstatten. Daraus folgt eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Alkylierung—bzw. Arylierung—der Borhalogenide BX_3 ($X = Cl, Br, J$) in der Reihe BX_3, RBX_2, R_2BX . Die Reaktionsgeschwindigkeit geht also mit der Abnahme der Lewis-Säurestärke von $R_{3-n}BX_n$ konform. Die Lewis-Acidität scheint für die Organylierung von BX_3 durch R_4Sn von entscheidender Bedeutung, denn BF_3 , die schwächste Lewis-Säure in der Reihe der Borhalogenide, wird unter Normaldruck und niedrigen Temperaturen nur langsam angegriffen*, während in der Reihe $BCl_3 < BBr_3 < BJ_3$, also bei Zunahme der Lewis-Acidität der Borhalogenide, nicht nur die Zahl der von SnR_4 übertragbaren Organylgruppen (bis zu 4) zunimmt, sondern auch die Reaktionen an Heftigkeit gewinnen. Letzteres ist sicherlich auch eine Folge der abnehmenden Bindungsstärke der B-X-Bindungen.

Wahrscheinlich handelt es sich bei den Umsetzungen zwischen BX_3 und SnR_4 um reversible Reaktionen, wobei speziell bei den Methyl- und Äthylborhalogeniden das Gleichgewicht der Umsetzungen durch die große Flüchtigkeit dieser Verbindungen leicht auf die Seite der Organylborverbindungen verschoben wird. Da in den Reihen $R_{3-n}BX_n$ und $R_{4-n}SnX_n$ mit steigendem n die Lewis-Acidität zunimmt und des weiteren eine Zunahme in der Reihe $BCl_3 < BBr_3 < BJ_3$ jedoch eine Abnahme in der Reihe $SnCl_4 > SnBr_4 > SnJ_4$ erfolgt, wird verständlich, daß bei der Alkylierung oder Arylierung von BCl_3 die Reaktionen schon nach Übertragung von zwei R-Resten zum Stillstand kommen**, während bei Verwendung von

* Brinckmann und Stone¹⁰ erhielten aus $Sn(C_2H_5)_4$ und BF_3 in vierwöchiger Reaktion nur eine 30 proz. Ausbeute an $C_2H_5BF_2$.

** Bei vollständiger Übertragung aller Reste R entstünde $SnCl_4$. Dieses könnte als starke Lewis-Säure von R_2BCl oder R_2B über $RSnCl_3$ zu R_2SnCl_2 alkylt oder arylt werden.

BJ_3 das SnR_4 in RSnJ_3 oder gar SnJ_4 umgewandelt wird. Dies könnte bedeuten, daß man z.B. durch Einwirkung von BR_3 auf SnCl_4 Diorganylborchloride darstellen kann*. Untersuchungen in dieser Richtung haben wir noch nicht angestellt.

REAKTIONEN VON DIALKYLAMINO-ORGANYLBORANEN MIT BORHALOGENIDEN

Nach dem oben genannten Verfahren gelingt die Gewinnung von Organylborfluoriden nur in mäßigen Ausbeuten; auch die Darstellung von CH_3BCl_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ erfordert wegen der großen Flüchtigkeit der Produkte besondere Vorsichtsmaßnahmen, das Arbeiten in Bombenrohren oder der Hochvakuumapparatur. Einfacher ist es in diesen Fällen, Borhalogenide mit den heute leicht gewinnbaren Dialkylamino-organylboranen umzusetzen. Gemäß (6) erhält man die gewünschten Verbindungen in ausgezeichneten Ausbeuten. Dieses Verfahren geht auf Becher¹¹ bzw. Burg und Banus¹² zurück, die bei Verwendung von $(\text{CH}_3)_2\text{B-N}(\text{CH}_3)_2$ mittels BCl_3 ¹¹ oder BF_3 ¹² Dimethylborchlorid bzw. Dimethylborfluorid synthetisierten. Wir fanden, daß sich diese Methode bei Verwendung der Dimethyl- oder Diäthylaminoderivate vorzüglich zur Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{BF}$, CH_3BF_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BF}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BF}$ eignet. Auf gleichem Wege haben wir auch $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$ erhalten. Oft ist es zweckmäßig, statt eines Dimethylaminoborans ein anderes Diorganylaminoboran zu verwenden, damit eine glatte destillative Trennung von R_2NBCl_2 und $\text{R}_{3-n}\text{BCl}_n$ möglich ist. Organylborbromide und -jodide sind sicherlich ebenfalls nach (6) zu gewinnen, doch ist hierfür eine der Umsetzungen (2)-(5) der bequemere Weg.

CHARAKTERISIERUNG DER ORGANYLBORHALOGENIDE

Nach den oben beschriebenen Wegen erhielten wir die vollständige Reihe der Methyl-, Äthyl- und Phenylborhalogenide. Von diesen sind die meisten in der

TABELLE I

CHARAKTERISIERUNG DER ORGANYLBORHALOGENIDE

Verbindung	Sdp. ^a (°C/mm)	$\delta^{11}\text{B}^b$ (ppm)	Verbindung	Sdp. ^a (°C/mm)	$\delta^{11}\text{B}^b$ (ppm)	Verbindung	Sdp. ^a (°C/mm)	$\delta^{11}\text{B}^b$ (ppm)
Me_3B^c	-22	-86.2 ¹⁷	Et_3B^d		-86.5 ¹⁷	Ph_3B^e	193.10	-60 ± 4 ¹⁸
Me_2BF	-44	-59.0 ^f	Et_2BF		-59.6 ^g	Ph_2BF		-47.4 ^h
Me_2BCl	5	-77.2	Et_2BCl	78	-78.0	Ph_2BCl	133.10	-61.0
Me_2BBr	30	-78.8	Et_2BBr	106	-81.9	Ph_2BBr	156.10	-66.7
Me_2BJ	65	-79.1	Et_2BJ	129	-84.4	Ph_2BJ		-69.1
MeBF_2	-62	-28.2 ⁱ	EtBF_2	-25	-28.7 ⁱ	PhBF_2	98/760	-24.8 ^h
MeBCl_2	11	-62.3	EtBCl_2	50	-63.4	PhBCl_2	65.10	-54.8
MeBBr_2	57	-62.5	EtBBr_2	95	-65.6	PhBBr_2	83.10	-57.9
MeBJ_2	132	-50.5	EtBJ_2	51/10	-55.9	PhBJ_2		-48.2

^a Falls nicht anders angegeben bei 720 mm. ^b Gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. ^c $\text{Me} = \text{CH}_3$. ^d $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$. ^e $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$. ^f $J(\text{B-F}) = 119 \text{ Hz}$. ^g $J(\text{B-F}) = 125 \text{ Hz}$. ^h $J(\text{B-F})$ nicht zu beobachten. ⁱ $J(\text{B-F}) = 76 \text{ Hz}$. ^j $J(\text{B-F}) = 81 \text{ Hz}$. ^k $J(\text{B-F}) = 58 \pm 5 \text{ Hz}$.

* Falls dies der Fall ist, sollte das Gleichgewicht der Reaktionen dann erreicht sein, wenn $\text{R}_{3-n}\text{BX}_n$ und R_4-nSnX_n etwa gleich starke Lewis-Säuren sind. Verschiebungen des Gleichgewichts durch Flüchtigkeitseinflüsse sind in dieser Überlegung nicht berücksichtigt.

Literatur bereits beschrieben². Nähere Angaben fehlten von $(\text{CH}_3)_2\text{BJ}^{13}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BJ}^*$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BF}^{15}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2^{16}$. Nicht beschrieben waren unseres Wissens CH_3BJ_2 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BF}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{BBr}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{BJ}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BJ}$.

In der Tabelle 1 sind die Siedepunkte und ^{11}B -Kernresonanzdaten der oxydations- und hydrolyseempfindlichen Verbindungen angegeben. Die chemischen Verschiebungen werden ebenso wie die Protonenresonanzspektren der Verbindungen an anderer Stelle diskutiert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche wurden unter Reinststickstoff in handelsüblichen Schliffgeräten durchgeführt. Zinntetraphenyl erhielten wir von den Farbwerken Hoechst AG, Werk Gendorf; zur Darstellung der übrigen Ausgangsverbindungen dienten Literaturvorschriften.

Nachfolgend werden nur einige Versuche eingehend beschrieben. Die übrigen Organylborhalogenide wurden analog dazu erhalten; die Ausbeuten lassen sich bei einer Reihe von Verbindungen sicher noch leicht auf >80 Prozent steigern.

Äthylbordibromid

Ein Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffhahn wurde mit 13.2 g (53 mMol) BBr_3 beschickt und auf -35° gekühlt. Unter magnet. Rühren tropften in 20 Min 6.2 g (26.4 mMol) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ zu. Dabei setzte eine heftige Reaktion ein. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde nach 2 Stdn. bei Normaldruck Äthylbordibromid abdestilliert. Die Ölbadtemperatur steigerte man dabei bis 210° . Bei der Redestillation gingen 9.1 g (86%) $\text{C}_2\text{H}_5\text{BBr}_2$ bei 95° über. [Gef.: B, 5.66; Br, 79.9. $\text{C}_2\text{H}_5\text{BBr}_2$ (199.7) ber.: B, 5.41; Br, 80.0%]

Diphenylborbromid¹⁹

Zu 42.7 g (101 mMol) Tetraphenylzinn tropfte man bei -78° unter Rühren langsam 50.1 g (202 mMol) BBr_3 hinzu. Die Umsetzung verlief selbst unter diesen Bedingungen sehr heftig, weshalb man langsam und vorsichtig auf 20° auftauen ließ. Danach wurde 2 Stdn. auf 250° erhitzt. Bei der anschließenden Destillation ging zwischen 80° und $140^\circ/10$ mm SnBr_4 als unreines Produkt über. Danach destillierten 37.3 g (76%) Diphenylborbromid bei $153-159^\circ/10$ mm, das ^{11}B -kernresonanzspektroskopisch rein war.

Dimethylborbromid⁷

Bei -50° wurden zu 57.5 g (0.23 mMol) BBr_3 innerhalb von 1 Std. 41 g (0.23 mMol) $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ getropft. Nach Abklingen der sehr heftigen Reaktion wurde langsam erwärmt und kurz unter Rückfluß erhitzt. Anschließend destillierten bei einer Badtemperatur bis zu 170° 27 g $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (97%) vom Sdp. $30^\circ/720$ mm ab.

Dimethylborjodid

8.2 g (21 mMol) BJ_3 und 3.7 g (21 mMol) $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ lieferten 2.5 g (72%) $(\text{CH}_3)_2\text{BJ}$ vom Sdp. $65^\circ/720$ mm.

* Diäthylborjodid soll bei der Grignardierung von $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ in Dibutyläther entstehen¹⁴.

Methylbordiiodid

15.6 g (40 mMol) BJ_3 und 2.4 g (13 mMol) $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ ergaben nach 1-stdg. Erhitzen unter Rückfluß 7.7 g CH_3BJ_2 (69%) vom Sdp. 130–135°/720 mm. Der Rückstand wurde protonenresonanzspektroskopisch als mit wenig $(\text{CH}_3)_2\text{SnJ}_2$ verunreinigtes CH_3SnJ_3 identifiziert. [Gef.: C, 5.41; H, 1.39; B, 3.89; J, 89.35 (C/H = 1:3.1). CH_3BJ_2 (279.7) ber.: C, 4.30; H, 1.03; B, 3.87; J, 90.80%.]

*Diäthylborbromid*²⁰

11.6 g (49 mMol) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ und 12.3 g (49 mMol) BBr_3 lieferten 6.6 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BBr}$ (91%) vom Sdp. 106–107°.

*Diäthylborjodid*¹⁴

13.9 g (35.5 mMol) BJ_3 und 5.8 g (24.7 mMol) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ergaben 4.6 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BJ}$ (66%) vom Sdp. 128–130°, das in ¹¹B-kernresonanzspektroskopischer Reinheit übergang.

Äthylbordiiodid

13.27 g (33.6 mMol) BJ_3 und 2.7 g (11.5 mMol) $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ reagierten heftig zu 4.3 g (44%) $\text{C}_2\text{H}_5\text{BJ}_2$ vom Sdp. 50–52°/10 mm und einem Gemisch (1:1) von $\text{C}_2\text{H}_5\text{BJ}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BJ}$ vom Sdp. 37–49°/10 mm (1.7 g). [Gef.: B, 3.8; J, 84.3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{BJ}_2$ (293.8) ber.: B, 3.69; J, 86.10%.]

Phenylbordiobromid

10 g (23.5 mMol) $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ reagierten mit 11.7 g (71 mMol) BBr_3 sehr heftig. Es wurden 9.9 g (69%) $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$ vom Sdp. 80–85°/10 mm gewonnen.

*Phenylbordiiodid*¹⁶

0.535 g (1.37 mMol) BJ_3 und 0.146 g (0.34 mMol) $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ wurden in Toluol im NMR-Röhrchen 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Danach war nur mehr das ¹¹B-Signal von $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$ bei –48.2 ppm zu sehen.

Diphenylborjodid

0.373 g (0.95 mMol) BJ_3 und 0.205 g (0.48 mMol) $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ wurden in 1 ml Toluol im NMR-Röhrchen 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Es war dann nur mehr das ¹¹B-Signal von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BJ}$ bei –69.1 ppm erkennbar.

Dimethylborfluorid^{12,21}

Bei 70° leitete man in 1.5 g (13 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ langsam BF_3 ein, das dabei vollständig aufgenommen wurde. Über einen Rückflußkühler entwich $(\text{CH}_3)_2\text{BF}$, das in einem NMR-Röhrchen bei –78° auskondensiert wurde. Der Kühler hielt $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_2]_2$ zurück. Das Reaktionsende war durch das Entweichen von BF_3 aus der Apparatur erkennbar. Umkondensieren des $(\text{CH}_3)_2\text{BF}$ lieferte ein reines Produkt vom Sdp. –44°. Ausbeute: 0.45 g (65%).

*Methylbordifluorid*²¹

3.0 g $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ wurden in 10 ml Xylol gelöst. Die Reaktion mit BF_3 verlief stark exotherm. CH_3BF_2 wurde bei –78° in einer Falle aufgefangen, während

$[(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2]_2$ von einem Intensivkühler zurückgehalten wurde. Als BF_3 aus der Apparatur entwich, wurde der BF_3 -Strom abgestellt und das gebildete CH_3BF_2 unkondensiert und so von BF_3 befreit. Ausbeute: 1.5 g (90%), Sdp. -62° .

Diäthylborfluorid

In 16.0 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wurde bei $60-100^\circ$ etwa 30 Min lang BF_3 eingeleitet und das entweichende Gemisch von $\text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_2$ und wenig $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_2$ bei -78° kondensiert. Die Redestillation lieferte 6.5 g (65%) selbstentzündliches $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BF}$ vom Sdp. $35^\circ/720$ mm. Im Kolben blieben 10.0 g (72%) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_2]_2$ zurück. [Gef.: C, 50.69; H, 10.75; B, 11.70; F, 21.70. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BF}$ (87.94) ber.: C, 54.63; H, 11.46; B, 12.30; F, 21.60%]

Dimethylborchlorid²⁰

Bei -20° kamen 11.4 g (101 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{B-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit 9.8 g (81 mMol) zur Reaktion. Zwischen 0 und 5° destillierten 5.5 g (90%) reines $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ ab.

Diäthylborchlorid*

Bei -50° destillierten unter Rühren in 150 g (1.06 Mol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 123 g (1.06 Mol) BCl_3 ein. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches wurden 105 g (94%) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ vom Sdp. $77-79^\circ/720$ mm sowie 159 g (94%) Diäthylaminobordichlorid vom Sdp. $145-150^\circ/720$ mm erhalten.

Diphenylborfluorid¹⁵

12.4 g (59 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-N}(\text{CH}_3)_2$ wurden in 20 ml n-Pentan mit BF_3 zur Reaktion gebracht. Gebildetes $[(\text{CH}_3)_2\text{NBF}_2]_2$ wurde abfiltriert. Nach Verjagen des Pentans blieben 9.6 g (86%) ^{11}B -kernresonanzspektroskopisch identifiziertes $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BF}$ zurück. Kurzzeitiges Erhitzen auf 100° führte zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, wie ^{11}B -kernresonanzspektroskopisch festgestellt wurde. Das Produkt ließ sich nicht unzersetzt destillieren; man erhielt $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ und $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ vom Sdp. $190^\circ/16$ mm. [Gef.: B, 5.61; F, 9.85. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BF}$ (184.0) ber.: B, 5.87; F, 10.92%]

Phenylborfluorid¹¹

4.55 g (26 mMol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ setzten sich mit BF_3 bei 0° zu 1.7 g (52%) $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ vom Sdp. 98° um.

Diphenylborchlorid¹⁴

156 g (0.66 Mol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 77 g (0.66 Mol) BCl_3 lieferten 98 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$ und 123 g (94%) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$ vom Sdp. $130-135^\circ/10$ mm**.

DANK

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Mittel zur Anschaffung einer ^{11}B -Meßprobe, den Farbwerken Hoechst AG., Werk Gendorf, für zinnorganische Verbindungen, der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten.

* Bei der Komplexproportionierung von $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit BCl_3 bei 340° wurde $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ in 35 proz. Ausbeute erhalten²².

** Dieser Versuch wurde von Herrn Dipl.-Chem. W. Regnet ausgeführt.

LITERATUR

- 1 H. NÖTH UND G. ABELER, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 K. NIEDENZU, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 305.
- 3 F. G. A. STONE, *Abstracts of Papers, 135th Meeting Amer. Chem. Soc.*, 19, 26M.
- 4 J. E. BURCH, W. GERRARD, M. HOWARTH UND E. F. MOONEY, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4916.
- 5 H. NÖTH UND P. FRITZ, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 322 (1963) 297.
- 6 P. FRITZ, K. NIEDENZU UND J. W. DAWSON, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 626.
- 7 P. I. PAETZOLD UND H. J. HANSEN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 345 (1966) 79.
- 8 W. P. NEUMANN, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 653 (1962) 157.
- 9 W. SUNDERMEYER, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 107.
- 10 F. E. BRINCKMANN UND F. G. A. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 6218.
- 11 H. J. BECHER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 288 (1959) 3235.
- 12 A. B. BURG UND J. BANUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1959) 3903.
- 13 E. WIBERG *et al.*, zitiert durch J. GOUBEAU, in *FIAT Reviews of German Science, Anorg. Chem.*, 1 (1946) 218.
- 14 "MONTECATINI" SOCIETA' GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA, *Ital. Patent* 631928 (18.1.1962); *Chem. Abstr.*, 58 (1963) 7973f.
- 15 E. KRAUSE UND K. NITSCHKE, *Chem. Ber.*, 55 (1922) 1261.
H. NÖTH UND W. REGNET, *Advan. Chem. Ser.*, 42 (1964) 166.
- 16 R. A. BOWIE UND O. C. MUSGRAVE, *Proc. Chem. Soc.*, (1964) 15.
- 17 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1049.
- 18 H. LANDESMANN UND R. E. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2663.
- 19 B. M. MICHAILOW, A. N. BLOKHINA UND N. S. FEDOTOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1958) 891; *Chem. Abstr.*, 53 (1959) 1204.
- 20 E. WIBERG UND W. RUSCHMANN, *Ber.*, 70 (1937) 1583.
- 21 A. B. BURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62 (1940) 2228.
- 22 C. H. LONG UND M. G. H. WALLBRIDGE, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2181.
- 23 P. A. MCCUSKER UND H. S. MAKOWSKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5185.
- 24 E. W. ABEL, S. H. DANDEGOANKER, W. GERRARD UND M. F. LAPPER, *J. Chem. Soc.*, (1956) 4687.
J. Organometal. Chem., 11 (1968) 399-405