

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 275

März 1954

Heft 4-5, S. 161-288

Zur Struktur halogen-substituierter Borazene

Von J. GOUBEAU, MARTHA RAHTZ und H. J. BECHER¹⁾

Mit 3 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Die RAMAN-Spektren der Verbindungen $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ werden mitgeteilt, zugeordnet und teilweise berechnet. Damit wird auch für halogenierte Borazene ein ebener, olefinähnlicher Bau und ein Doppelbindungsgrad der BN-Bindung bestätigt.

Die Struktur des Additionsproduktes von HCl an $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ wird an Hand einiger Versuche, in deren Verlauf auch das RAMAN-Spektrum des $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{CH}_3)_3$ aufgenommen wurde, besprochen.

Einleitung

In einer früheren Arbeit haben wir gezeigt, daß für aminosubstituierte Borinderivate X_2BNR_2 , die sogenannten Borazene, eine olefinähnliche Struktur



ramanspektroskopisch nachgewiesen werden kann²⁾. Durch Einbeziehung des freien Elektronenpaares vom Stickstoff in die BN-Bindung entsteht eine koordinative Doppelbindung. — Das Borazen $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ hatten wir damals schon untersucht¹⁾, eine Veröffentlichung aber zurückgestellt, bis durch Kenntnis mehrerer Vergleichsspektren eine vollständige Zuordnung und damit eine Beurteilung der Symmetrie und der Kraftkonstanten möglich war. Das ist nunmehr der Fall, nachdem außer den Spektren der B-Methylborazene²⁾ auch dasjenige des $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ aufgenommen wurde. Die vorliegende Arbeit zeigt, wie sich die RAMAN-Spektren dieser verschiedenen Borazene unter der Annahme einer ebenen Struktur und einer BN-Doppelbindung widerspruchsfrei zuordnen lassen.

¹⁾ Vgl. M. RAHTZ, Dissertation, Universität Göttingen 1948.

²⁾ H. J. BECHER u. J. GOUBEAU, Z. anorg. allg. Chem. 268, 133 (1952).

Ergebnisse

1. Erwartungsspektren für $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$

Um ein Erwartungsspektrum abzuleiten, trennt man zweckmäßig CH-Schwingungen von Gerüstschwingungen. Von den letzteren sind für beide Verbindungen 12 zu erwarten. Bei einer olefinähnlichen Struktur wäre die Symmetrie dieser Borazene C_{2v} . Die 12 Gerüstschwingungen verteilen sich dann so auf die 4 Symmetrieklassen A_1 , A_2 , B_1 und B_2 , wie es in Tabelle 1 für $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ wiedergegeben ist. Sinngemäß gilt Tabelle 1 auch für $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$. Würden die Verbindungen nicht durch die BN-Doppelbindung zur Ebenheit gezwungen, hätten sie nur die Symmetrie C_s . In diesem Fall sind die Schwingungen der Symmetrieklassen A_1 und B_2 , sowie A_2 und B_1 zusammenzufassen.

Für die Bezeichnungen der Schwingungsformen in Tabelle 1 ist jeweils die am stärksten beanspruchte Bindung maßgeblich. Es darf nicht daraus abgeleitet werden, daß alle Schwingungen charakteristisch sind.

Tabelle 1
Erwartete Gerüstschwingungen für $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$

Klasse	Symmetrie	Bezeichnung	Form
A_1	totalysymm.	ω_1	BN-Valenzschwingung (ν_{BN})
		ω_2	NC-Valenzschwingung (ν_{NC_2})
		ω_3	BCl-Valenzschwingung (ν_{BCl_2})
		ω_4	CNC-Deformation (δ_{CNC_2})
		ω_5	ClBCl-Deformation (δ_{ClBCl_2})
A_2	symm. zur Drehachse C_z	ω_6	Drillschwingung (τ)
B_1	symm. zur Molekülebene	ω_7	asymm. NC-Valenzschwingung (ν_{asNC_2})
		ω_8	asymm. BCl-Valenzschwingung (ν_{asBCl_2})
		ω_9	asymm. CNB-Deformation (δ_{asCNB})
		ω_{10}	asymm. ClBN-Deformation (δ_{asClBN})
B_2	asymm. zur Molekülebene	ω_{11}	$C_2\text{NB}$ -Wedelschwingung ($\gamma_{C_2\text{NB}}$)
		ω_{12}	Cl_2BN -Wedelschwingung ($\gamma_{\text{Cl}_2\text{BN}}$)

Neben diesen Gerüstschwingungen sind zu erwarten:

6 CH_3 -Valenzschwingungen (ν_{CH_3} von 2800–3000 cm^{-1})

6 CH_3 -Deformationsschwingungen (δ_{CH_3} von 1400–1460 cm^{-1})

4 CH_3 -Pendelschwingungen (ρ_{CH_3} von ~ 900 – ~ 1200 cm^{-1}).

Enthalten Verbindungen wie die hier untersuchten mehrere CH_3 -Gruppen, treten bei gleichen Formen einzelner CH_3 -Schwingungen im allgemeinen Entartungen auf, so daß die Zahl der beobachteten CH_3 -Frequenzen erheblich kleiner ist.

Unter den CH_3 -Schwingungen lassen sich die Pendelschwingungen zunächst nicht von den Gerüstschwingungen trennen. Für beide zusammen sind $12 + 4 = 16$ Frequenzen zu erwarten.

2. Beobachtungsergebnisse und Zuordnung

Beobachtet wurden die folgenden RAMAN-Spektren:

1. $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ 240(0), 257(7), 290(2), 393(9), 511(2), 530(10), 898(5), 978(0), 1066(1), 1146(6), 1413(5), 1457(8), 1526(3), 2880(5), 2945(3) cm^{-1} .

2. $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ 167(3), 197(1), 230(0?), 296(0), 316(4), 342(1/2), 360(?), 480(2b), 692(1), 724(?), 876(2), 965(0), 1029(1/2b), 1133(2b), 1298(1/2), 1404(5), 1452(5), 1516(1), 2870(6), 2935(4) cm^{-1} .

Beide Spektren enthalten die für Borazene charakteristische Frequenz bei $\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$, die der BN-Doppelbindung zugehört. Eine weitere Zuordnung läßt sich durchführen, wenn man die Schwingungen des Molekülteiles $\leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_2$ getrennt von denen des Teils $\text{Cl}_2\text{B} \leftarrow \text{N} \leftarrow$ bzw. $\text{Br}_2\text{B} \leftarrow \text{N} \leftarrow$ behandelt. Dazu wird das RAMAN-Spektrum des $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ herangezogen. Die Schwingungen des Molekülteiles $\leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_2$ konnten bei dieser Verbindung durch den spektralen Vergleich $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2 - (\text{CH}_3)_2\text{BNHCH}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ zugeordnet werden²). Sie sind in Tabelle 2 den Frequenzen des $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CN}_3)_2$ und $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ gegenübergestellt, die der Lage nach für $\leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_2$ in Frage kommen (Tabelle 2 siehe Seite 164).

In den CH_3 -Deformations- und Valenzschwingungen treten nur geringe Änderungen auf. Dagegen fallen die NC-Gerüst- und die NCH_3 -Pendelschwingungen sämtlich vom $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ zum $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ hin ab. Da sich die Kraftkonstanten der $\leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in der Verbindungsreihe kaum nennenswert ändern werden, ist dieser Gang auf die Kopplung mit den gleichrassigen B—C- bzw. B-Halogen-Schwingungen zurückzuführen, die ja in der gleichen Reihenfolge sehr stark absinken. Bei den Deformationsschwingungen ist die Kopplung so beträchtlich, daß dort die Charakterisierung als $\leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Schwingungen kaum noch möglich ist und nur der Bezeichnung wegen beibehalten wird. Diese Kopplung ist als zusätzlicher Beweis für die ebene Struktur der Borazene anzusehen. Wären nämlich die NC-Bindungen aus der Ebene $\text{Cl}_2\text{BN} \leftarrow$ herausgewinkelt, dürften die NC-Schwingungen erfahrungsgemäß weniger mit den ebenen Schwingungen des Molekülteiles $\text{Cl}_2\text{BN} \leftarrow$ koppeln. Der Frequenzgang ist sehr gleichmäßig und wird für die symmetrischen Schwingungen durch die Berechnung ausgezeichnet unterstützt. (Vgl. weiter unten.)

Tabelle 2

Schwingungen der Gruppe $\leftarrow N(CH_3)_2$ in den Verbindungen $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$, $Cl_2BN(CH_3)_2$ und $Br_2BN(CH_3)_2$

	$\delta_s NC_2 \text{ cm}^{-1}$	$\delta_{as} NC_2 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_s NC_2 \text{ cm}^{-1}$	$\rho CH_3 \text{ cm}^{-1}$	$\rho CH_2 \text{ cm}^{-1}$
$(CH_3)_2B \leftarrow N \leftarrow$	431 (6)	446 (6)	934 (3)	983 (3)	1105 (2)
$Cl_2B \leftarrow N \leftarrow$	393 (9)	393 (9)	898 (5)	978 (0)	1066 (1)
$Br_2B \leftarrow N \leftarrow$	316 (4)	$\left\{ \begin{array}{l} 342 (1/2) \\ 360 (?) \end{array} \right.$	876 (2)	965 (0)	1029 (1/2)
	$\nu_{as} NC_2 \text{ cm}^{-1}$	$\delta_s CH_3 \text{ cm}^{-1}$	$\delta_{as} CH_3 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_s CH_3 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{as} CH_3 \text{ cm}^{-1}$
$(CH_3)_2B \leftarrow N \leftarrow$	1162 (4)	1409 (6)	1455 (6)	2871—	2917 (6 b)
$Cl_2B \leftarrow N \leftarrow$	1146 (6)	1413 (5)	1457 (8)	2880 (5)	2945 (3)
$Br_2B \leftarrow N \leftarrow$	1133 (2)	1404 (5)	1452 (5)	2870 (6)	2935 (4)

Für die Molekelteile $Cl_2BN \leftarrow$ und $Br_2BN \leftarrow$ sind je 5 ebene und eine nichtebene Schwingung zu erwarten. Von diesen ist die BN-Frequenz bereits der in allen Borazenen beobachteten Linie bei $\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Für die Deformationsschwingungen δ_s und δ_{as} des $Cl_2B \leftarrow N \leftarrow$ und ebenso für die symmetrische und asymmetrische BCl-Valenzschwingung lassen sich Vergleichswerte aus den Spektren der gleichfalls von uns untersuchten Verbindungen $Cl_2BCH_3^3)$ und $Cl_2BOCH_3^1)$ angeben. Die einander entsprechenden Frequenzen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

BCl-Frequenzen in einigen Derivaten des BCl_3

	$\delta_s BCl_2 \text{ cm}^{-1}$	$\delta_{as} BCl_2 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_s BCl_2 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{as} BCl_2 \text{ cm}^{-1}$
Cl_2B-CH_3	273	273	537	825/1090 ⁴⁾
$Cl_2B-O \leftarrow$	260	260	540	970
$Cl_2B \leftarrow N \leftarrow$	257	290	530	898 oder 978
BCl_3	251 (II)		471	946 (II)

Für $Cl_2BN \leftarrow$ passen die beobachteten BCl-Frequenzen gut zu denen der übrigen Verbindungen in Tabelle 3, so daß bezüglich ihrer Zuordnung kaum Zweifel bestehen kann. Unsicher ist nur $\nu_{as} BCl_2$, für die die RAMAN-Linien bei 898 oder 978 in Frage kommen. Beide sind aber bereits Schwingungen des Molekelteils $(N \leftarrow CH_3)_2$ zugeordnet: 898 als

³⁾ H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 243 (1953).

⁴⁾ Beim Cl_2BCH_3 sind für $\nu_{as} BCl_2$ 2 Frequenzen, 825 und 1090, angegeben. Von diesen ist eine die CH_3 -Pendelschwingung. Die Berechnung ergab, daß beide Schwingungsformen in Resonanzabstoßung stehen; eine getrennte Zuordnung ist daher nicht möglich.

$\nu_s \text{NC}_2$ und 987 als ρCH_3 . Da in dem in Frage kommenden Bereich keine weitere Linie beobachtet worden ist, muß $\nu_{as} \text{BCl}_2$ offenbar durch eine von ihnen überdeckt werden. Am wahrscheinlichsten fällt sie mit 898 zusammen. Dies folgt aus dem Vergleich mit dem Spektrum des $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, wo infolge einer Verschiebung der NC-Schwingungen $\nu_{as} \text{BCl}_2$ nicht mehr überlagert wird. (Vgl. weiter unten.) Für die bisher nicht berücksichtigte Wedelschwingung des $\text{Cl}_2\text{BN} \left\langle \right.$ kommt die Linie bei 511(2) in Frage, da sie im BCl_3 bei 450 cm^{-1} liegt. Damit sind für $\text{Cl}_2\text{B} \leftarrow \text{N} \left\langle \right.$ alle 6 Frequenzen zugeordnet.

Die Zuordnung für $\text{Br}_2\text{BN} \left\langle \right.$ ergibt sich unmittelbar aus Abb. 1, in der der Übergang $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2 - \text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2 - \text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ dargestellt ist. Symmetrieklassen und Bezeichnung der beobachteten

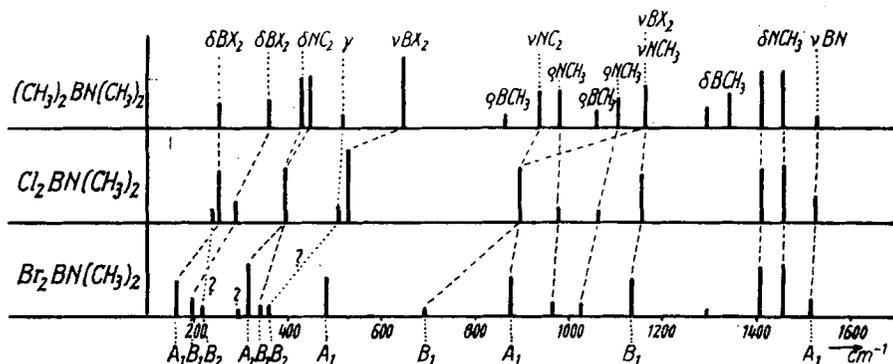


Abb. 1. Spektraler Übergang $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2 - \text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2 - \text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$

Normalschwingungen gehen daraus hervor. Die Zuordnung ist nahezu lückenlos und zumindest in den Hauptfrequenzen eindeutig. Der gleichmäßige Gang der Frequenzen spricht für die gleichartige Struktur dieser Borazene.

3. Vergleich der Spektren des $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und des $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Als zusätzliche Bestätigung der Zuordnung beim $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ dient der Vergleich seines Spektrums mit dem des $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Die Schwingungen des Molekelteils $\text{Cl}_2\text{B} \leftarrow \text{N} \left\langle \right.$ sollten in beiden Verbindungen nahezu unverändert sein. Für $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wurden folgende RAMAN-Linien gemessen:

254(5), 293(1), 390(5), 470(5), 516(1), 544(3), 779(2), 839(2), 885(1b), 950(1), 1010(3b), 1077(3b), 1142(3), 1277(6), 1348(2), 1453(7), 1490–1505(4b), 2785(3), 2878(4), 2914–2944(5b), 2980(6) cm^{-1} .

Eine Gegenüberstellung mit den Frequenzen des $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ im Bereich bis 1600 cm^{-1} zeigt Abb. 2. In der Tat sind die dem Molekelteil $\text{Cl}_2\text{B} \leftarrow \text{N} \leftarrow$ zugeordneten Frequenzen nahezu gleich. Die BN-Doppelbindungsfrequenz beim $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ tritt nicht so deutlich in Erscheinung, weil sie durch die stärkere Belastung des Stickstoffs mit den Äthylgruppen etwas tiefer rückt, etwa nach 1505 cm^{-1} , und dort in den Schatten der sehr hoch liegenden CH-Deformationsschwingung bei 1490 cm^{-1} gerät. Im Bereich der Gerüstdeformationsschwingungen enthält das Spektrum des $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ nur eine zusätzliche Linie bei 470 cm^{-1} , die als N—C—C-Deformationsschwingung anzusehen ist. Im Bereich der NC-Valenzschwingungen ist $\nu_s\text{NC}_2$ durch die Kopplung mit

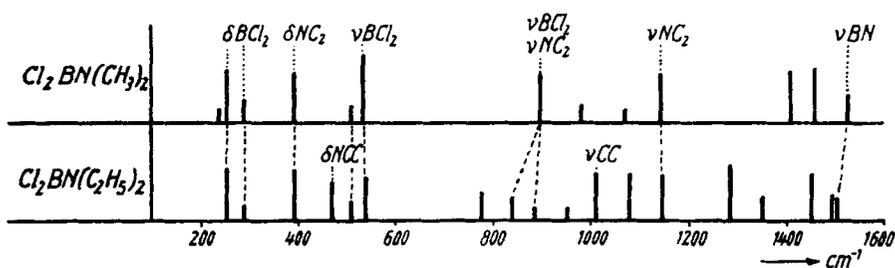


Abb. 2. RAMAN-Spektren des $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

einer CC-Schwingung auf 839 cm^{-1} gesunken. Dadurch tritt die asymmetrische BCl_2 -Valenzschwingung, die beim $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ durch $\nu_s\text{NC}_2$ verdeckt wurde, bei 885 cm^{-1} frei in Erscheinung. Den CC-Valenzschwingungen sind eventuell die beiden Linien bei $1010(3b)$ und $1077(3b)$ oder auch $950(1)$ und $1010(3)\text{ cm}^{-1}$ zuzuordnen, wobei bei einer die Äthylgruppen im Gleichtakt, bei der anderen phasenverschoben schwingen. Die übrigen gegenüber dem $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ veränderten Banden des $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wird man als Deformations- und Pendelschwingungen der CH_2 -Gruppen zu deuten haben. Eine sichere Festlegung der einzelnen Schwingungsformen ist aber nicht möglich.

4. Raman-Spektren der isosteren Verbindungen $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

Das RAMAN-Spektrum der zum $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ isosteren Verbindung $\text{Cl}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_2$ haben wir ebenfalls aufgenommen und erhielten das folgende, mit den Ergebnissen früherer Bearbeiter⁵⁾ gut übereinstimmende Spektrum:

⁵⁾ PRILESKAJEVA, SYRKIN u. WOLKENSTEIN, Acta Physicochim. URSS **12**, 176 (1940).

289(5), 378(3), 431(2), 513(3), 539(8), 873(4), 1070(3), 1089(3), 1381(6), 1442(5b), 1633(7), 2726(3), 2855(4), 2917(9b), 2935—2954(3), 2993(1).

In Abb. 3 werden die Spektren der beiden isosteren Verbindungen miteinander verglichen. Man bemerkt dabei eine Reihe Unterschiede: Die Deformationsschwingungen liegen beim $\text{Cl}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_2$ sämtlich höher als beim $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$. Dagegen stimmen symmetrische CCl_2 -Valenzschwingung und BCl_2 -Valenzschwingung überein. Die asymmetrische CCl_2 -Valenzschwingung ist auch beim $\text{Cl}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_2$ wahrscheinlich nicht beobachtet. Ein Vergleich mit dem $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$ und dem $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ läßt sie bei $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ erwarten. Die CC-Valenzschwingungen liegen beim

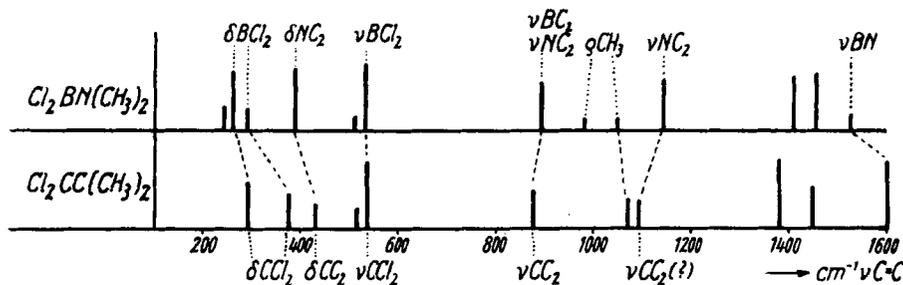


Abb. 3. RAMAN-Spektren der isosteren Verbindungen $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Cl}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_2$

$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ tiefer als die NC-Valenzschwingungen beim $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, was wegen der größeren Valenzkraftkonstante der NC-Bindung zu erwarten war. Dagegen liegt die $\text{C}=\text{C}$ -Frequenz erheblich höher als die $\text{B}\leq\text{N}$ -Frequenz, worauf schon in einer früheren Arbeit hingewiesen wurde²⁾. Diese Unterschiede sind auf die verschiedenen Massen und Kraftkonstanten in beiden isosteren Verbindungen zurückzuführen. Offenbar sind die Deformationskonstanten der Gruppe $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}$ größer als die der Gruppe $\text{Cl}_2\text{B}\leq\text{N}$, und die Valenzkraftkonstante der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung größer als die der $\text{B}\leq\text{N}$ -Bindung. Dagegen sind die Kraftkonstanten k_{BCl} und k_{CCl} wahrscheinlich gleich groß, wie aus der Übereinstimmung der symmetrischen BCl- und CCl-Frequenzen in Abb. 3 hervorgeht.

5. Berechnung der Frequenzen

Der Versuch, die Spektren der untersuchten Borazene zu berechnen, wurde mit doppelter Zielsetzung unternommen:

1. Die getroffene Zuordnung sollte weiter bestätigt werden, weil der beobachtete Frequenzgang in der Übergangsreihe $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2 - \text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2 - \text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ auch in den berechneten Spektren auftreten muß.

2. Die Valenzkraftkonstanten der BCl-, BBr- und BN-Bindung sollten durch Anpassung der berechneten an die beobachteten Frequenzwerte ermittelt werden.

Die Berechnung wurde nur für die Molekelgerüste ausgeführt. Die CH_3 -Gruppen wurden als einheitlich schwingende Massen mit der Atommasse 15 eingesetzt. Die dadurch bedingte Unsicherheit wird sich vorwiegend bei der Valenzkraftkonstante der NC-Bindung auswirken. Die Frequenzgleichungen für die 5 symmetrischen Gerüstfrequenzen brauchen nicht wiedergegeben zu werden, da sie sich aus der Kombination der Gleichungen für $\text{Cl}_2\text{B} \leftarrow \text{N}$ (Phosgenmodell) und $\leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ergeben. Zusätzliche Glieder treten in den Matrizen nicht auf. Der Potentialansatz war der gleiche, wie wir ihn bei der Berechnung der Gerüstschwingungen des $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$ verwandt haben²⁾: Als einzige Wechselwirkungskonstante wurde die zwischen den beiden Bor-Halogenbindungen berücksichtigt.

Die Bezeichnung der Kraftkonstanten erfolgte nach dem Schema unserer früheren Arbeiten^{2) 6)}:

$$\begin{aligned} k_{\text{BCl}} &= \text{Valenzkraftkonstante der BCl-Bindung,} \\ k_{\text{BCl/BCl}} &= \text{Wechselwirkungskonstante zweier BCl-Bindungen,} \\ k_{\text{ClBCl}} &= \text{Deformationskonstante des Winkels ClBCl.} \end{aligned}$$

Entsprechend sind die Konstanten der übrigen Bindungen und Winkel bezeichnet.

In den Gleichungen für die symmetrischen Frequenzen treten einzelne dieser Konstanten nur miteinander kombiniert auf, so daß nur die Summen, nicht die Einzelwerte eingehen. Diese sind:

$$\begin{aligned} k_{\text{BCl}} + k_{\text{BCl/BCl}}, \quad 2 k_{\text{ClBCl}} + \frac{r_{\text{BN}}}{r_{\text{BCl}}} \cdot k_{\text{ClBN}}, \\ k_{\text{BBr}} + k_{\text{BBr/BBr}}, \quad 2 k_{\text{BrBBr}} + \frac{r_{\text{BN}}}{r_{\text{BBr}}} \cdot k_{\text{BrBN}}, \\ k_{\text{NC}} + k_{\text{NC/NC}}, \quad 2 k_{\text{CNC}} + \frac{r_{\text{BN}}}{r_{\text{NC}}} \cdot k_{\text{BNC}}, \end{aligned}$$

r sind die Bindungslängen.

Bei der Berechnung der symmetrischen Frequenzen in der Verbindungsreihe $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2 - \text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2 - \text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ wurden folgende Konstanten eingesetzt

⁶⁾ J. GOUBEAU u. H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **268**, 1 (1952).

(Einheiten in 10^5 dyn/cm):

$$\begin{aligned}
 k_{\text{BC}} + k_{\text{BC/BC}} &= 3,80, & k_{\text{BBr}} + k_{\text{BBr/BBr}} &= 3,10 \\
 2 k_{\text{CBC}} + \frac{r_{\text{BN}}}{r_{\text{BC}}} \cdot k_{\text{CBN}} &= 0,60, & 2 k_{\text{BrBBr}} + \frac{r_{\text{BN}}}{r_{\text{BBr}}} \cdot k_{\text{BrBN}} &= 0,70 \\
 k_{\text{BCl}} + k_{\text{BCl/BCl}} &= 3,90, & k_{\text{CN}} + k_{\text{CN/CN}} &= 4,50 \\
 2 k_{\text{ClBCl}} + \frac{r_{\text{BN}}}{r_{\text{BCl}}} \cdot k_{\text{ClBN}} &= 0,90, & 2 k_{\text{CNC}} + \frac{r_{\text{BN}}}{r_{\text{CN}}} \cdot k_{\text{BNC}} &= 1,00 \\
 k_{\text{BN}} &= 7,0 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm.}
 \end{aligned}$$

Diese Werte sind fast alle abgerundet vom $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, BCl_3 , BBr_3 bzw. $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ übernommen worden. Dabei wurde das letztere der Vergleichbarkeit halber als Dreimassenmodell gerechnet. Die Kraftkonstante k_{BN} wurde gegenüber der beim $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$ berechneten von $7,5$ auf $7,0 \cdot 10^5$ dyn/cm erniedrigt, da sonst die BN-Frequenz, wegen der in der Rechnung bei vernachlässigten Wechselwirkungsgliedern zu stark in Erscheinung tretenden Kopplung, beträchtlich zu hoch herauskommt.

Alle Valenzwinkel wurden zu 120° angenommen²⁾. Für r_{BN} setzten wir $1,40 \text{ \AA}^2$, für r_{BC} , r_{BCl} , r_{BBr} , r_{NC} die entsprechenden Literaturwerte.

Mit diesen Kraftkonstanten wurden die in Tabelle 4 angegebenen Frequenzwerte berechnet.

Tabelle 4
Berechnete Frequenzen in der Verbindungsreihe
 $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ — $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ — $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$

	ber.	beob.	$\Delta(\%)$	ber.	beob.	$\Delta(\%)$	ber.	beob.	$\Delta(\%)$
$(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	1562	1530	+ 2,1	915	934	-1,8	632	644	-1,9
$\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	1565	1526	+ 2,6	891	898	-0,8	542	530	+ 2,3
$\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	1548	1516	+ 2,1	861	876	-1,7	495	480	+ 3,1
$(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	425	431	- 1,4	274	255	+ 7,5			
$\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	363	393	- 7,6	244	257	-5,1			
$\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	279	316	-11,7	166	167	-0,6			

Angesichts des einfachen Potentialansatzes und der Tatsache, daß die Kraftkonstanten nicht ausprobiert, sondern übernommen wurden, ist die außer bei einigen Deformationsschwingungen um $\sim 2\%$ liegende Abweichung zwischen Berechnungs- und Beobachtungswerten überraschend gering.

Die 4 unsymmetrischen Gerüstfrequenzen in B_1 ließen sich nicht mit diesem einfachen Potentialansatz berechnen, da sie sich in der Rechnung ohne Wechselwirkungsglieder zu stark gegenseitig abstoßen. Für $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ wurde beispielsweise erhalten:

$(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	ber.	1265	1106	404	191
	beob.	1162	1162	448	360
$\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	ber.	1189	921	325	119
	beob.	1142	898	393	297

Das Versagen der Frequenzberechnung in der unsymmetrischen Klasse konnte bei der Vernachlässigung von Wechselwirkungskräften erwartet werden. Da aber für deren Berücksichtigung die Zahl der beobachteten Frequenzen zu gering ist, mußte auf eine genauere Ermittlung der Valenzkraftkonstanten verzichtet werden.

6. Diskussion der Bindungsverhältnisse

Fassen wir die Ergebnisse dieser Berechnung zusammen:

a) Die Zuordnung der Frequenzen und damit der olefinähnliche Bau der Borazene wird bestätigt.

b) Die Valenzkraftkonstante k_{BN} entspricht mit $7,0 \cdot 10^5$ dyn/cm gut dem Wert $7,5 \cdot 10^6$ dyn/cm, den wir bei $(\text{CH}_3)_2\text{BNH}_2$ ²⁾ erhalten haben.

Die Erniedrigung dürfte nur auf die in der Berechnung zu stark hervortretende Kopplung zwischen ν_{BN} und ν_{NC_2} zurückzuführen sein. Damit wird die Festigkeit der BN-Bindung in Borazenen allgemein durch eine über $7 \cdot 10^5$ dyn/cm liegende Kraftkonstante wiedergegeben.

Aus der Beobachtung, daß $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CN}_3)_2$ zur Dimerisation neigt, $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ dagegen nicht, schloß WIBERG auf stärkeren Doppelbindungscharakter des ersteren ⁷⁾. Das trifft aber offenbar auf den Bindungsgrad und damit die Zahl der an der Bindung beteiligten Elektronen nicht zu. Was sich in den verschiedenen Borazenen ändert, ist nur die Asymmetrie der Elektronenverteilung in der BN-Bindung, die beim $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ zu einer größeren Elektronendichte am Stickstoff führt, während beim $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ der induktive Effekt der Chloratome eine leichte Verschiebung zum Bor hin hervorruft. Die Intensität der RAMAN-Frequenzen ist bekanntlich sehr gering, wenn die Bindungselektronen vorwiegend einem Partner angehören. Daher ist die BN-Frequenz in den RAMAN-Spektrten der Borazene sehr schwach. Sie ist in Übereinstimmung mit dem eben Gesagten beim $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ stärker als beim $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$, da die Asymmetrie der Elektronenverteilung in der BN-Bindung bei ihnen geringer ist. Auf der anderen

Seite ist damit bei ihnen auch die Ladungsverteilung $\overset{(-)}{\text{B}} : \overset{(+)}{\text{N}}$ stärker ausgeprägt, die der unterschiedlichen Elektronegativität des Bors und Stickstoffs entgegengesetzt ist und sich daher in der Dimerisation auszugleichen bemüht.

7. Addition von HCl an $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$

Die Addition von HCl an die BN-Bindung in Borazenen hat schon WIBERG untersucht ⁸⁾. Das entstehende Additionsprodukt kann ent-

⁷⁾ E. WIBERG, P. BUCHEIT u. A. BOLZ, Z. anorg. Chem. **256**, 235 (1948).

⁸⁾ E. WIBERG u. K. HERTWIG, Z. anorg. Chem. **255**, 141 (1947).

weder die Struktur eines Ammoniumsalzes (a) oder die einer Additionsverbindung von $N(CH_3)_2H$ (b) an BCl_3 haben.



Für (a) sprechen die Beobachtungen, daß die entstandene Verbindung im Gegensatz zum $Cl_3BN(CH_3)_3$ leicht hydrolysiert und daß sie Basen wie Pyridin im Verhältnis 1:1 anlagert⁹⁾. Für (b) spricht die nähere Untersuchung der Reaktion von HCl mit Borazenen wie $(CH_3)_2BNH_2$ ⁸⁾, bei der über die Additionsstufe hinausgehend $(CH_3)_2BCl$ erhalten wurde, sowie die Tatsache, daß $Cl_2BN(CH_3)_2$ Acceptoren wie $B(CH_3)_3$ und BCl_3 nicht anzulagern vermag⁹⁾¹⁰⁾.

Da offenbar beide Strukturen sich je nach der anschließenden Folgereaktion leicht ineinander umwandeln können, haben wir physikalische Untersuchungsmethoden angewandt. Wir untersuchten nach P. WALDEN die Leitfähigkeit von $Cl_3BN(CH_3)_3$, $Cl_2BN(CH_3)_2 \cdot HCl$ und $[N(CH_3)_2H_2]Cl$ in Chloroform. Tabelle 5 gibt die gemessene Löslichkeit der Verbindungen in 100 cm³ Lösung an.

Tabelle 5

Löslichkeit von $BCl_3 \cdot N(CH_3)_3$ und $BCl_3 \cdot NH(CH_3)_2$ in Chloroform

t(°C)	$BCl_3 \cdot N(CH_3)_3$	$BCl_3 \cdot NH(CH_3)_2$
16	1,42 gr	1,88 gr
50	3,43 gr	4,02 gr

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden jeweils Lösungen von 1 g Substanz in 100 cm³ Lösung verwandt. Nur für $[N(CH_3)_2H_2]Cl$ konnte eine meßbare Leitfähigkeit beobachtet werden, für die beiden Borverbindungen dagegen nicht. Das spricht für eine übereinstimmende Struktur des $Cl_3BN(CH_3)_3$ und des $Cl_2BN(CH_3)_2 \cdot HCl$. Auch die RAMAN-Spektren beider Verbindungen hätten eine Aussage zu diesem Problem ermöglichen können. Leider gelang es nicht, für $Cl_2BN(CH_3)_2 \cdot HCl$ ein brauchbares Spektrum zu erhalten, da sich die Substanz bei der Aufnahme verfärbte. Für $Cl_3BN(CH_3)_3$ dagegen konnte bei der Belichtung in einem Festsubstanzröhrchen folgendes RAMAN-Spektrum erhalten werden:

153(3) ?, 176(3) ?, 230(2), 249(2), 345(1), 441(2), 506(2), 600—620(1b)
662(2), 802(2b), 876(2), 904(2), 1026(2), 1180(2), 1240(2), 1394(2b),
1450(2), 2720(2), 2755(2), 2812(2), 2945(2), 2971(3b).

Auf eine nähere Besprechung soll an dieser Stelle verzichtet werden, da sie ohne Vergleichsspektren kaum möglich ist.

⁹⁾ TH. A. BROWN u. R. C. OSTHOFF, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2340 (1952).

¹⁰⁾ H. J. BECHER, Vortrag, Chemiedozententagung 1952, Freiburg/Brsg.

Experimentelles

I. $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$

Diese Verbindung wurde von WIBERG¹¹⁾ durch Umsetzung entsprechender Mengen BCl_3 und $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ dargestellt. Das gewünschte $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ entstand nur in mäßiger Ausbeute und wurde durch Hochvakuumdestillation von den Nebenprodukten getrennt. Bei unserer Darstellung wurde ein anderer Weg eingeschlagen:

Aus BCl_3 und $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ im Molverhältnis 1:6 wurde die Verbindung $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ erhalten. Diese Reaktion verlief, auf BCl_3 bezogen, nahezu quantitativ. Sie wurde durch Einleiten sorgfältig getrockneten Dimethylamins (MERCK'sches Präparat) in flüssiges BCl_3 (hergestellt aus AlCl_3 und BF_3) bei guter Kühlung ausgeführt. Nach 24stündigem Stehen wurde im Wasserstrahlvakuum das entstandene $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ abdestilliert und durch Fraktionierung gereinigt. Die Analyse wurde wie folgt durchgeführt:

Die eingewogene Substanz wurde in einem geschlossenen Gefäß hydrolysiert. Das entstandene $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ mit $n/10$ H_2SO_4 gegen Methylrot neutralisiert. Dann wurde ein abgemessener Überschuß von $n/10$ NaOH zugegeben und das $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ verkocht. Durch Zurücktiteren der überschüssigen Lauge ergab sich wiederum derselbe Wert des $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$. Durch Kontrollbestimmung nach der KJELDAHL-Methode wurde die Genauigkeit dieses Verfahrens sichergestellt. In der neutralen Lösung wurde schließlich das Bor wie üblich nach Mannitzzusatz titriert.

Tabelle 6
Analyse des $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$

	Einwaage 0,3268 g	Einwaage 0,2563 g	Theoretische Werte
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	300 mg = 92,0%	234 mg = 91,5%	92,3%
B	25,5 mg = 7,8 %	20,2 mg = 7,85%	7,7%

Aus dem $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ wurde das gesuchte $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ durch Umsetzung mit weiterem BCl_3 nach der Gleichung



hergestellt. Das BCl_3 wurde in das $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ eingeleitet. Das Reaktionsgemisch darf sich nicht über Zimmertemperatur erwärmen, weil sich die Ausbeute dann rasch verschlechtert. Das Reaktionsprodukt wird destilliert, und das $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ in Aceton-Kohlensäure ausgefroren. Die Verbindung muß wegen ihrer Neigung zur Dimerisation in der Kälte aufbewahrt werden. Während der RAMAN-Aufnahme, die bei Zimmertemperatur erfolgte, wurde die Substanz mehrfach frisch destilliert, weil sich sonst die Ausscheidung des dimeren Produktes störend bemerkbar machte. Zur Analyse wurde die Substanz mit Wasser hydrolysiert, mit $n/10$ NaOH neutralisiert, mit abgemessener überschüssiger $n/10$ NaOH versetzt und anschließend das $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ verkocht. Rücktitration der verbrauchten Lauge ergab die Menge $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$. In der neutralen Lösung wurde wie üblich die Borsäure und anschließend das Chlor durch Titration mit AgNO_3 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ als Indikator bestimmt.

¹¹⁾ E. WIBERG u. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 77 (1933).

Tabelle 7
Analyse des $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$

	Einwaage 0,4253 g	Einwaage 0,2575 g	Theoretische Werte
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	148 mg = 34,8%	90,2 mg = 35,0%	34,96%
B	37,9 mg = 8,9%	22,8 mg = 8,85%	8,74%
Cl	239,0 mg = 56,2%	145,7 mg = 56,5%	56,3 %

II. $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Die Darstellung erfolgte völlig analog der des $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ bei Verwendung von $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ statt $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$.

Tabelle 8
Analyse des $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

	Einwaage 0,2761 g	Einwaage 0,3025 g	Theoretische Werte
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	127,5 mg = 46,2%	139,1 mg = 46,0%	46,7 %
B	20,95 mg = 7,6%	22,68 mg = 7,5%	7,15%
Cl	128,0 mg = 46,3%	140,7 mg = 46,5%	46,15%

Der Schmelzpunkt dieser Substanz wurde bei -58° beobachtet.

III. $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

Die Darstellung erfolgte nach Z. JOCITCH¹²⁾ und WILLGERODT¹³⁾. Essigsäure-Acetonchloroform-Ester wurde durch Umsetzung von Aceton-Chloroform und Acetylchlorid hergestellt und dieser dann in alkalischer Lösung mit Zinkstaub umgesetzt, wobei die gesuchte Äthylenverbindung vom Siedepunkt $107,5-108,5^\circ$ entstand. (Schmelzpunkt -43° .) Durch sorgfältiges Fraktionieren konnte die Substanz siedepunktsrein gewonnen werden. Ein Teil wurde zur RAMAN-Aufnahme verwandt.

IV. $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde ein anderer Weg als bei der entsprechenden Chlorverbindung eingeschlagen: $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ wurde in BBr_3 , das in Benzol etwa 1:3 verdünnt wurde, unter Kühlen und Rühren eingeleitet. Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen fällt die Anlagerungsverbindung $\text{BBr}_3 \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ aus. Durch Eintropfen von $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wird aus dieser HBr abgespalten und das gesuchte $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ in guter Ausbeute erhalten. Die Trennung der flüchtigen Reaktionsprodukte erfolgte durch Destillation im Hochvakuum.

Tabelle 9
Analyse des $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$

	Einwaage 0,1424 g	Theoretische Werte
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	29,2 mg = 20,5%	20,52%
B	7,26 mg = 5,1%	5,04%
Br	105,9 mg = 74,3%	74,44%

¹²⁾ JOCITCH, J. russ. Phys. Ges. **30**, 998 (1899).

¹³⁾ WILLGERODT u. GENIESER, J. prakt. Chem. **37**, 2, 362 (1904); Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 2451 (1881).

Das $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ dimerisiert nicht so schnell wie das $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ¹⁴⁾. Eine Neudestillation während der RAMAN-Aufnahme war nicht erforderlich.

V. $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{CH}_3)_3$

In einem mit Einleitungsrohr versehenen Kolben wurde in eine Lösung von BCl_3 in reinem CCl_4 die der Verbindung $\text{BCl}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ entsprechende Menge $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ eingeleitet. Die Verbindung fiel als weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und mit CCl_4 gewaschen wurde. Die Substanz kann aus Methanol, besser Äthanol umkristallisiert werden. Im Wasser ist sie praktisch unlöslich, wird davon aber selbst beim Kochen nicht angegriffen. Das umkristallisierte Produkt stellt eine aus langen, dünnen Nadeln bestehende Masse dar, die bei $243\text{--}244^\circ$ schmolz¹⁵⁾.

Sie wurde in einem Festsubstanzröhrchen spektroskopiert.

VI. $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{CH}_3)_2\text{H}$

Unter Rühren wurde in eine Lösung von BCl_3 in CCl_4 ein Unterschub von $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ eingeleitet. Es muß unter sorgfältigem Luftfeuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden. Die Ausbeuten sind nur dann befriedigend, wenn der Tetrachlorkohlenstoff sehr sorgfältig gereinigt und getrocknet ist. Die Anlagerungsverbindung fiel als weißes Produkt aus, wurde abfiltriert und mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen.

Die Substanz kann aus Chloroform umkristallisiert bzw. im Vakuum sublimiert werden.

Das auf diese Weise hergestellte Produkt war nie vollkommen rein; selbst beim Sublimieren im Vakuum — der gründlichsten Reinigungsmethode — trat leicht Zersetzung auf.

Für die RAMAN-Aufnahme wurde schließlich dadurch ein reines Produkt gewonnen, daß man an die Verbindung $\text{BCl}_2 \leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_2$ Salzsäure anlagerte. Dies wurde in Chloroform gelöst und die Lösung mit Salzsäure gesättigt. Das so gewonnene Produkt war sehr rein.

Analyse 1: Einwaage 0,3640 g

$\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	= 22,3 cm ³ n/10 NaOH	= 100,5 mg	= 27,5%
B	= 22,67 cm ³ n/10 NaOH	= 24,9 mg	= 6,85%
Cl	= 67,4 cm ³ n/10 AgNO_3	= 239,0 mg	= 65,8%

Analyse 2: Einwaage 0,2260 g

$\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	= 13,86 cm ³ n/10 NaOH	= 62,35 mg	= 27,6%
B	= 14,18 cm ³ n/10 NaOH	= 15,6 mg	= 6,9%
Cl	= 42,0 cm ³ n/10 AgNO_3	= 149,0 mg	= 66,0%

	$\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}$	Bor	Cl
berechnet	27,7%	6,7 %	65,6%
gefunden 1)	27,5%	6,85%	65,8%
2)	27,6%	6,9 %	66,0%

VII. Aufnahme der Ramanspektren

Zur Aufnahme der Spektren wurden alle flüssigen Verbindungen im Hochvakuum in kleine Kölbchen mit angeschmolzenen RAMAN-Rohr destilliert. Die Aufnahme der

¹⁴⁾ E. WIBERG u. P. BUCHHEIT, Vgl. Doktordissertation P. BUCHHEIT Universität München 1942.

¹⁵⁾ E. WIBERG u. W. SÜTTERLIN, Z. anorg. allg. Chem. **202**, 31 (1931).

Substanzen mit Ausnahme des $\text{Br}_2\text{NB}(\text{CH}_3)_2$ erfolgte mit dem ZEISSschen Dreiprismen spektrographen für Physiker unter Benutzung der ZEISSschen RAMAN-Lampe. Aufnahmen auf Agfa blau rapid Platten.

Belichtungszeiten: 12 Stunden bei ungefilterten und 24–36 Stunden bei e-Filter-Aufnahmen. Die Substanzen streuten gut, die erhaltenen Spektren waren gut durchbelichtet und nahezu untergrundfrei.

$\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ das zu einem späteren Zeitpunkt untersucht wurde, wurde mit dem RAMAN-Spektrographen des chemischen Instituts der Bergakademie Clausthal untersucht. Herrn Dr. H. SIEBERT sind wir für tätige Mithilfe hierbei dankbar. Auch von dieser Substanz wurden ungefilterte und e-Filter Aufnahmen gemacht. Infolge der lichtstärkeren RAMAN-Lampe brauchte nur 2 bis 4 Stunden belichtet zu werden.

Stuttgart, Laboratorium für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. September 1953.