

Eine einfache Synthese von N-Trialkyl-borazanen

Von Dr. R. KÖSTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

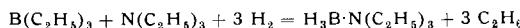
Die Hydrierung der Bor-Kohlenstoffbindung¹⁾ in Bortrialkylen mit Wasserstoff unter Druck führt zu Verbindungen der allgemeinen Formel:



Führt man diese Reaktion in Anwesenheit eines tertiären Amins aus, so erhält man infolge Disproportionierung von Zwischenverbindungen der Formel $\text{HBR}_2\cdot\text{NR}'_3$, die in dieser Reihe stabilsten Additionsverbindungen der Amine²⁾, die N-trisubstituierten Borazane $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NR}'_3$:



Aus einem äquimolekularen Gemisch von Bortriäthyl und Triäthylamin wird beispielsweise zwischen 200 und 220 °C durch Einwirkung von Wasserstoff — die Höhe des Drucks ist für die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung maßgebend — neben Äthan das N-Triäthylborazan quantitativ gebildet.



Bei der Herstellung von Borazanen mit aliphatischen Aminen verläuft die Reaktion trotz der hohen Temperatur von etwa 200 °C ohne irgendwelche Komplikation, da die entstehenden Verbindungen thermisch sehr stabil sind. Man kann die Hydrierung auch durch Katalysatoren beschleunigen bzw. die Hydrierungstemperatur herabsetzen. Nötig ist dies jedoch nicht.

Bisher wurden so außer dem bereits bekannten, festen N-Tri-methylborazan⁴⁾ folgende Verbindungen mit aliphatischen Resten am Stickstoff neu hergestellt:

N-Trialkylborazan	FP	Kp
$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	-4 °C	100–101 °C/12 mm
$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(n-\text{C}_4\text{H}_9)$	-33 bis -32 °C	125 °C/14 mm
$\text{H}_3\text{B}\cdot\text{N}(n-\text{C}_4\text{H}_9)_3$	—	87 °C/10 ⁻³ mm

Im Gegensatz zu den sublimierbaren, festen N-Tri-methylborazan sind die N-Trialkylborazane mit höheren Trialkylaminen destillierbare Flüssigkeiten. Beispielsweise ist das N-Triäthylborazan eine sehr bequem zu handhabende farblose, in den meisten organischen Solventien lösliche Flüssigkeit von Campher-ähnlichem Geruch. Sie ist bei Raumtemperatur nicht besonders luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Die N-trisubstituierten Borazane eignen sich für vielerlei Umsetzungen. Hierüber wird später ausführlich berichtet werden.

Eingegangen am 10. Dezember 1956 [Z 422]

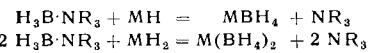
Neue Herstellungsmethoden für Metallborhydride

Von Dr. R. KÖSTER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

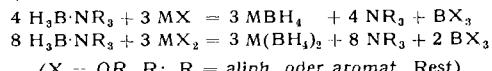
Obwohl N-Trialkylborazane⁵⁾ $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NR}_3$ thermisch sehr stabil sind, gelingt es leicht, aus ihnen sowohl Alkali- als auch Erdalkaliborhydride herzustellen.

Durch Einwirkung der N-Trialkylborazane auf die Suspension eines fein verteilten Metallhydrids MH bzw. MH_2 in einem geeigneten inerten Lösungsmittel (z.B. Kohlenwasserstoff oder Äther) erhält man beim Erhitzen auf über 100 °C nach folgenden Gleichungen die entsprechenden Metallborhydride in quantitativer Ausbeute⁶⁾:



Dabei wird das tert. Amin frei, und nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt als Rückstand das Alkali- bzw. Erdalkaliborhydrid in reinster Form. Es ist also, was nicht ohne weiteres vorausgesehen werden konnte, die komplexe Bindung von BH_4^- an das tert. Amin schwächer als die an das Metallhydrid.

Statt der Metallhydride können auch die Alkoholate MOR bzw. $\text{M}(\text{OR})_2$ oder die Metallverbindungen mit Kohlenwasserstoffresten MR bzw. MR_2 für die Herstellung der Borhydride verwendet werden⁶⁾:



(X = OR, R; R = aliph. oder aromat. Rest)

¹⁾ R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956].

²⁾ H. J. Schlesinger, N. W. Flodin u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 61, 1078 [1939].

³⁾ Zum Patent angemeldet.

⁴⁾ A. B. Burg u. H. J. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 59, 780 [1937].

⁵⁾ Vgl. vorstehende Zuschrift.

⁶⁾ Zum Patent angemeldet.

Die bei der Umsetzung entstehenden Borsäureester oder Boralkyle bzw. -aryle werden entweder durch Destillation (bei leichtflüchtigen Bor-Verbindungen) oder durch Extraktion mit Hilfe eines Kohlenwasserstoffs von den komplexen Metallborhydriden abgetrennt. Diese Verfahren bieten dann Vorteile, wenn die betreffenden Metallhydride, wie z. B. das Magnesiumhydrid, nicht besonders leicht zugänglich sind.

Nach den angegebenen Methoden konnten bisher die Borhydride des Lithiums, Natriums, Kaliums, Magnesiums und Calciums hergestellt werden.

Soweit der Verf. feststellen kann, scheinen bei allen bisher für die technische Herstellung von Metallborhydriden in Frage kommenden Verfahren diese Hydride zunächst stets in Mischung mit anderen festen Metallverbindungen anzufallen, deren Abtrennung meist mehr oder weniger schwierig ist. Nach dem hier angegebenen Arbeitsprinzip ist es möglich, unmittelbar die reinen komplexen Metallborhydride in technisch leicht ausführbaren Arbeitsgängen zu erhalten.

Während diese Untersuchung lief, wurde ein Patent der Firma DuPont⁷⁾ bekannt, nach dem Metallborhydride aus Boralkylen, Alkali- bzw. Erdalkalihydriden (oder den Metallen selbst) und Wasserstoff hergestellt werden. Bei glattem Verlauf würde für diesen Prozeß das gleiche gelten. Die Angaben der Patentschrift entsprechen aber keinem glatten Verlauf⁸⁾. Zur Zeit der Anmeldung dieses Patents waren Boralkyle keine technisch zugänglichen Ausgangsstoffe.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Eingegangen am 10. Dezember 1956 [Z 423]

Über die Herstellung von Diboran

Von Dr. R. KÖSTER und Prof. Dr. K. ZIEGLER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

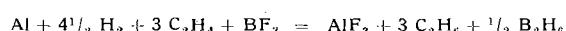
Die in den beiden voranstehenden Zuschriften erwähnten Verfahren eröffnen durch geeignete Kombinationen verschiedener jeweils sehr glatt verlaufender Reaktionen Möglichkeiten zur Herstellung von Diboran B_2H_6 . Die meisten der hierbei verwendeten Stoffe werden wiedergewonnen und sind im Kreislauf erneut einzusetzen.

Zwei vielleicht bedeutungsvolle Reaktionswege dieser Art sind die folgenden:

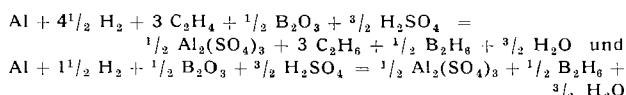
1.) Die N-Trialkylborazane reagieren bei der Einwirkung von Borfluorid unter Entstehung von reinem Diboran B_2H_6 ⁹⁾:



Da man die Borfluorid-Trialkylamin-Verbindung mit Aluminiumtrialkyl ohne weiteres wieder in die für die Hydrierung notwendige Mischung von Bortrialkyl und Trialkylamin zurückverwandeln kann und die Aluminiumtrialkyl¹⁰⁾ aus Aluminium, Olefin (z. B. Äthylen) und Wasserstoff zugänglich sind, gilt folgende Bruttogleichung für die Herstellung des Diborans:

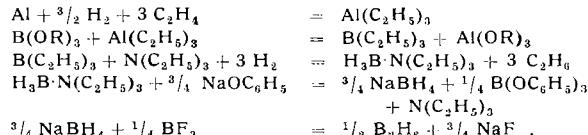


Bei einer Fabrikation im Großen würde auch das Fluor im Kreislauf geführt und auf Aluminiumsulfat als Endprodukt hingearbeitet werden können, auch ließe sich das Äthan in bekannter Weise in die Äthylen-Erzeugung zurückführen. Die Stoffbilanz würde dann in den Grenzen der folgenden zwei Bruttogleichungen liegen:



2.) Eine weitere ähnliche Kombination mehrerer Teilreaktionen, bei denen andere Nebenprodukte entstehen, führt ebenfalls zum Diboran.

In ihren wesentlichen Teilstufen wird diese Möglichkeit durch folgende Vorgänge beschrieben:



⁷⁾ A.P. 2729540 (DuPont), Erf. N. G. Fisher, angemeldet am 24. 9. 1945, erteilt am 3. 1. 1956.

⁸⁾ Vgl. auch R. Köster, diese Ztschr. 68, 383 [1956].

⁹⁾ Zum Patent angemeldet.

¹⁰⁾ K. Ziegler, H. G. Gellert, K. Zosel, H. Lehmkühl u. W. Pfohl, diese Ztschr. 67, 424 [1955].

