

# Eigenschaften und Bindungsverhältnisse der Borhydrid-Derivate

Von Prof. Dr. ANTON B. BURG\*)

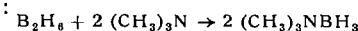
Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles, California (USA)

Nach einem Plenarvortrag auf dem XVII. Internationalen Kongreß für Reine und Angewandte Chemie in München am 3. September 1959

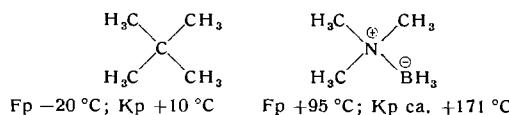
Die Wasserstoffbrücken-Struktur des Diborans wird von vielen Basen unter Bildung von Borin-Komplexen symmetrisch gespalten; seltener erleidet sie eine unsymmetrische Spaltung unter Bildung des Boranat-Ions und eines  $(BH_3^+)$ -Komplex-Ions. Polare Borin-Komplexe reagieren mit Protonensäuren unter Bildung von Wasserstoff; trägt die Base ein Proton, so führt die Proton-Hydrid-Reaktion zu einem substituierten Borin-Derivat. Von den zahlreichen Derivaten werden u. a. die Amino-borhydride mit ihren Polymeren, die Amino-diborane, die Silylamino-borine sowie ein Stibino-borin behandelt. Als überraschend stabil gegenüber erhöhten Temperaturen und chemischen Angriffen erwiesen sich die ringförmigen Phosphino-borine, denen die Arsino-borine verwandt sind. Die höheren Borane werden ebenfalls von Basen angegriffen, wobei gewöhnlich Borin-Komplexe entstehen; die zurückbleibenden Bruchstücke der höheren Borane können sich umlagern, Komplexe bilden oder sehr stabile Harze liefern, welche die angreifende Base enthalten.

## Einleitung

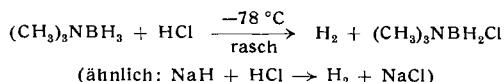
Die Chemie der Borhydride und ihrer Derivate steht in ihren Grundzügen häufig in enger Beziehung zu anderen Gebieten der Chemie. Man findet eine Reihe von Analogien zur organischen Chemie, und in der Tat lohnt sich ein Vergleich zwischen Bor- und Kohlenstoff-Verbindungen, die sich zwar in ihrem Strukturbild gleichen, physikalisch und chemisch jedoch scharf unterscheiden. So besitzt Trimethylamin-borin\*\*), das sich bei  $-110^{\circ}\text{C}$  leicht darstellen läßt<sup>1)</sup>:



die gleiche Atomanordnung wie Neopentan<sup>2)</sup>, doch ist es infolge seiner Polarität weit weniger flüchtig.



Es reagiert rasch mit Chlorwasserstoff unter Bildung von Wasserstoff und dem B-Chlor-Derivat<sup>3)</sup>



und ähnelt damit den Alkali-hydriden, so daß wir mit Recht von der Hydrid-Natur der B—H-Bindung sprechen dürfen. Ganz allgemein können wir annehmen, daß Hydrid-Ionen, die an Elektronenacceptor-Atome wie Bor gebunden sind, diesen durch stärkere Elektronenacceptoren wie z. B. Protonen oder oxydierte Atome nichtmetallischer Elemente entrissen werden. Der Vorschlag eines Hydrid-Potentials würde dann das Gegenteil der Protonenstärke von Säuren darstellen, und möglicherweise besitzen wir eines Tages eine  $p_{\text{Hydrid}}$ -Skala zur Messung dieser Größe. Vorläufig können wir nur nach Hydrid-Übertragungs-Gleichgewichten suchen, um die Stärke der Hydrid-Abgabe verschiedener Hydrid-Verbindungen zu vergleichen. Oder, einfacher, wir können die Reaktionsgeschwindigkeiten von

\*) Prof. Dr. Hans von Wartenberg zum 80. Geburtstag gewidmet.

\*\*) Anmerkung des Übersetzers zur Nomenklatur: Donator-Acceptor-Komplexe der Borine werden durch Voranstellen des Namens des Elektronendonators gekennzeichnet, z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$  = Dimethylamin-borin (Ausnahme: Borin-carbonyl). Borin-Derivate, in denen Wasserstoff durch andere Gruppen substituiert ist, bezeichnet man durch Angabe des in der organischen Nomenklatur üblichen Substituenten-Namens, z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$  = Dimethylamino-borin.

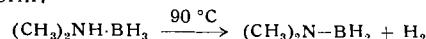
1) A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 59, 785 [1937].

2) S. H. Bauer, ebenda 59, 1811 [1937].

3) H. I. Schlesinger, N. W. Flodin u. A. B. Burg, ebenda 61, 1081 [1939].

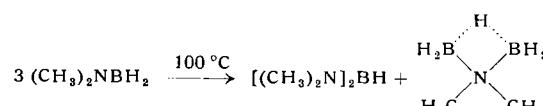
Hydriden mit einer einzelnen starken Säure vergleichen. Eine schnelle Reaktion bei tiefen Temperaturen, wie im Falle des Trimethylamin-borins mit Chlorwasserstoff, zeigt eine geringe Aktivierungsenergie der Hydrid-Reaktion an, und dies bedeutet einen hohen Grad von elektronischer Abschirmung um das Wasserstoff-Atom. Es wäre wünschenswert, derartige Reaktionen zu den magnetischen Kernresonanz-Spektren in Beziehung zu setzen.

In verschiedenen Borin-Komplexen trägt das basische Atom ein Proton, das die hydridische Borin-Einheit unter Bildung von Wasserstoff und einem Substitutionsprodukt angreifen kann. Ein Beispiel hierfür ist das Dimethylamin-borin, das Analogon des Isobutans. Es entwickelt schon bei gelindem Erwärmen Wasserstoff und Dimethylamino-borin:



Die Reaktion verläuft somit wesentlich leichter als die analoge Crackung des Kohlenwasserstoffs.

Stärkere Unterschiede gegenüber Kohlenwasserstoffen zeigt das Dimethylamino-borin in einer Disproportionierungs-Reaktion, die zu einem Amino-diboran führt<sup>4)</sup>:



In dieser Verbindung bildet ein Wasserstoff-Atom eine Brückenbindung zwischen zwei Bor-Atomen. Diese eigenartige Struktur repräsentiert ein wichtiges Ergebnis der Boran-Chemie: ihre Herausforderung an zu einfache Elektronen-Bindungstheorien. Gute Theoretiker mögen zwar nicht geglaubt haben, daß jede kovalente Bindung nur aus einem Elektronenpaar zwischen zwei Atomen besteht; das im Diboran sich offenbarende Dilemma konnte jedoch selbst von einem Anfänger nicht übersehen werden.

## Die Struktur des Diborans

Über die Struktur des Diborans haben letzten Endes physikalische Methoden, wie Elektronenbeugung und Molekül-Spektroskopie, entschieden. Es ist die Struktur, die erstmals Diltrey im Jahre 1921 vorgeschlagen hat: eine äthylen-analoge, ebene  $\text{B}_2\text{H}_4$ -Gruppe mit zwei Wasserstoff-Brückenatomen in den Mittelsenkrechten<sup>5)</sup>.

Der Elektronenzustand in den Brückenbindungen jedoch blieb strittig. Die entgegengesetzten Standpunkte

4) A. B. Burg u. C. L. Randolph jr., ebenda 73, 953 [1951].

5) W. Diltrey, Angew. Chem. 34, 596 [1921].

waren die protonierte Doppelbindung bzw. die Halbbindung oder Hydrid-Brücke. Nach Pitzer (1945) sollen die Bor-Atome durch modifizierte Doppelbindungen, mutmaßlich eine  $\sigma$ - und eine  $\pi$ -Bindung, zusammengehalten werden, während zwei Protonen von der  $\pi$ -Bindung eingehüllt werden<sup>6</sup>). Diese Ansicht ähnelte den Vorschlägen Wibergs<sup>7,8</sup>), nur lokalisierte Pitzer die Protonen in den Brückenbindungen. Der Haupteinwand gegen diese Theorie ist ihr negativer heuristischer Wert: Sie führt zu dem Glauben, Diboran gäbe Protonen an basische Reagentien ab, was im Gegensatz zu experimentellen Tatsachen steht<sup>9</sup>). Das andere Extrem war die Vorstellung von Rundle (1947), daß zwei Hydrid-Einheiten ihre Elektronenpaare gleichmäßig mit zwei Bor-Atomen unter Bildung von vier Halbbindungen teilen<sup>10</sup>). In diesem Falle bestand die Schwierigkeit darin, daß dann an den Bor-Atomen eine Tetraeder-Struktur angenommen werden mußte, ohne daß eine direkte B-B-Bindung möglich war. In Wahrheit verlangt der B-B-Bindungsabstand jedoch eine Bindungsordnung von 1/2. Wir können somit ein Modell aufstellen, das zwischen den Vorschlägen von Pitzer und von Rundle liegt: ein Molekülbahn-System, das von vier positiven Zentren bestimmt und von vier Elektronen besetzt wird. Die verschiedenen Vorschläge zeigen in perspektivischer Form Abb. 1.

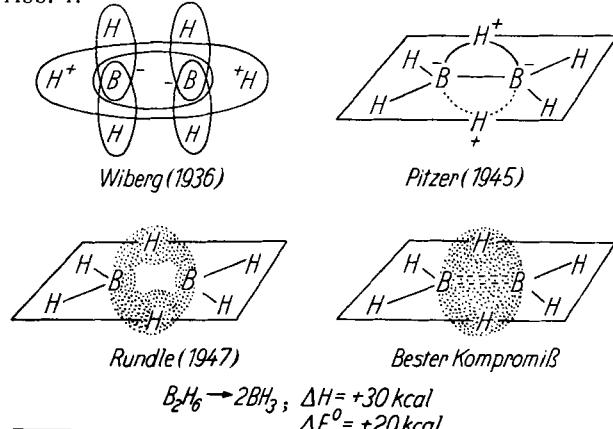


Abb. 1. Diboran, Strukturvorschläge

Wenn wir die Chemie des Diborans betrachten wollen, so benutzen wir am besten das Rundle-Modell, denn alle Reaktionen werden anscheinend durch die Spaltung wenigstens einer Halbbindung eingeleitet. Selbst wenn bei der Zersetzung von Diboran höhere Borane entstehen, so ist der erste Schritt offenbar eine Dissoziation in Borin-Gruppen. Diese greifen ein weiteres Molekül an und starten so die Bildung größerer Einheiten neben Wasserstoff; die Reaktion ist also von der Ordnung 3/2. McCoy und Bauer haben die Dissoziations-Enthalpie zu 28,5 kcal/Mol abgeschätzt<sup>11</sup>). Die Aktivierungsenergie muß jedoch wesentlich unter diesem Wert liegen, da Basen schon bei tiefen Temperaturen rasch unter Bildung von Borin-Komplexen reagieren. Sehr wahrscheinlich tritt die Base unter Ausbildung einer Bindung zum Bor-Atom in das Diboran-Molekül ein und verdrängt dabei ein Brücken-Wasserstoff-atom. Die nur noch über eine Brücke gebundene Borin-Gruppe löst sich nunmehr leicht ab und ist sehr reaktionsfähig. Wir finden infolgedessen, daß viele Basen rasch und sehr fest an die Borin-Gruppe gebunden werden. Da zu er-

warten ist, daß die Bindung zwischen Bor und einer Base in vielen Fällen wesentlich stärker ist als die halbe Brückenbindungs-Energie im Diboran, stellen Borin-Komplexe und ihre substituierten Derivate eine Verbindungsklasse dar, die zahlreiche Verbindungen oder Reaktions-Zwischenzustände umfaßt. Erwähnt sei ein sehr seltener Typ der Diboran-Reaktionen, bei dem die Brücke unsymmetrisch gespalten wird. Hierbei entsteht ein positiv geladenes Bor-dihydrid-Ion, an das zwei Basen-Moleküle gebunden sind; ein Borhydrid-Ion vervollständigt die salzartige Struktur. Etwas derartiges geschieht bei der Reaktion von Diboran mit festem Ammoniak. Möglicherweise existieren weitere solche Salze, deren wahre Natur wegen des Fehlens von Molekulargewichts-Bestimmungen bisher noch nicht erkannt worden ist.

### Borin-Komplexe

#### Nicht umlagerungsfähige Borin-Komplexe

Mit diesen grundlegenden Vorstellungen können wir nunmehr die Chemie der Borin-Komplexe besser verstehen. Zunächst müssen wir einige Vertreter des Typs vergleichen, die sich beim Erhitzen nicht umlagern. Die Beispiele der Tabelle 1 zeigen, daß Borin-Komplexe mit schwachen Basen leicht dissoziieren, während starke Basen sehr stabile

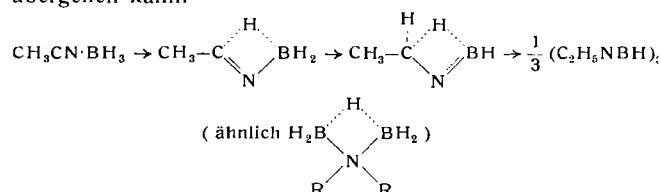
Formel	Dampfdruck/Temp. [Torr]/[°C]	Dissoziation im Dampfzustand
$(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot\text{BH}_3$	18/–78	ca. 100 %
$(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot\text{BD}_3$	32/–78	ca. 100 %
$(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$	4,3/0	60 %/53 °C
$(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{BH}_3$	1/27	0 %/200 °C
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{BH}_3$	1,8/100	0 %/200 °C
$(\text{CH}_3)_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$	3/50	gering/ >200 °C
$(\text{CH}_3)_3\text{As}\cdot\text{BH}_3$	7/47	gering/120 °C
$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}\cdot\text{BH}_3$	Existenz fraglich	100 %

Tabelle 1. Dampfdruck und Dissoziation im Dampfzustand einiger Base-Borin-Komplexe

Komplexe geben. Die Stärke der Basen gegen Protonen-Säuren ist allerdings kein vollkommenes Maß für die Stärke ihrer Bindung an Bor. Wir erkennen die Vielfalt derartiger Komplexe, wenn wir bedenken, daß jede der in Tabelle 1 aufgeführten Basen nur der Prototyp für viele andere ist, und daß alkyl-substituierte Diborane Alkylborin- und Dialkylborin-Gruppen für derartige Kombinationen, speziell mit den stärkeren Basen, liefern. Des weiteren kennt man Komplexe von Halogen-, Alkoxy- und Alkylthio-borinen.

#### Umlagerung von Borin-Komplexen unter Hydrid-Übertragung

Als nächstes seien Borin-Komplexe besprochen, die sich unter Wasserstoff-Übertragung umlagern können. Ein gutes Beispiel ist Acetonitril-borin, das bei Zimmertemperatur mäßig stabil ist, während es sich beim Erhitzen zu Triäthyl-borazol,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NBH})_3$ , oder höheren Polymeren umlagert<sup>12</sup>). Hier ist die Annahme sinnvoll, daß ein Wasserstoff-Atom der Borin-Gruppe eine Brückenbindung zwischen Bor und Kohlenstoff bildet und dann leicht unter Ausbildung der stabilen C–H-Bindung auf Kohlenstoff übergehen kann.



<sup>12)</sup> H. I. Schlesinger u. A. B. Burg, Chem. Reviews 31, 21 [1942].

<sup>6)</sup> K. S. Pitzer, J. Amer. chem. Soc. 67, 1126 [1945].

<sup>7)</sup> E. Wiberg, Z. anorg. allg. Chem. 173, 211 [1928].

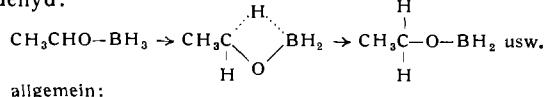
<sup>8)</sup> E. Wiberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 2823 [1936].

<sup>9)</sup> A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 69, 747 [1947].

<sup>10)</sup> R. E. Rundle, ebenda 69, 2075 [1947].

<sup>11)</sup> R. E. McCoy u. S. H. Bauer, ebenda 78, 2065 [1956].

Durch Wiederholung des Vorgangs entsteht die  $C_2H_5NBH$ -Einheit. Die Brückenbindung von Bor zu Kohlenstoff ähnelt der stabilen Brückenbindung in den Amino-di-boranen so sehr, daß dieser Mechanismus vernünftig erscheint. Dieselbe Reaktionsweise dürfte für die Umsetzungen von Diboran mit Aldehyden oder Ketonen zutreffen. *Herbert Brown* zeigte in seiner Dissertation, daß als erster Schritt dieser sehr schnellen Reaktion die Bildung des instabilen Borin-Komplexes am Sauerstoff wahrscheinlich ist<sup>13</sup>); dies läßt einen Wasserstoffbrücken-Mechanismus der intramolekularen Umlagerung erwarten, z. B. für Acetaldehyd:



Dieser Reaktionstyp stellte die erste homogene hydridische Reduktion organischer Carbonyl-Verbindungen dar. Einige Jahre später wurde die Methode auf Alkali-borhydride und -aluminiumhydride ausgedehnt und damit ein bedeutender Fortschritt der organischen Chemie erzielt.

## Hydrid-Reaktion der Borin-Komplexe

Die Tendenz zu hydridischen Reaktionen scheint den Borin-Komplexen, in denen das Elektronen-Oktett des Bors vervollständigt wird, allgemein eigen zu sein. Diese Annahme liegt schon deshalb nahe, weil die Borin-Gruppe eine negative formale Ladung trägt, welche die Aktivierung der Bor-Wasserstoff-Bindung für eine Hydrid-Reaktion erleichtert. Die Beispiele der Tabelle 2 für Reaktionen mit HCl zeigen den Einfluß verschiedener Substituenten am Bor auf die Geschwindigkeit der  $H^+ \cdot H^-$ -Reaktion.

Verbindung	H <sub>2</sub> -Entwickl. mit HCl
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NBH <sub>3</sub> . . . . .	1,0 H <sub>2</sub> in 30 min b. -78 °C <sup>a</sup> )
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NBH <sub>3</sub> Cl . . . . .	0,9 H <sub>2</sub> in 15 h b. 150 °C
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NBHCl <sub>2</sub> . . . . .	0,9 H <sub>2</sub> in 3 d b. 200 °C
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NBH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> . . . . .	1,0 H <sub>2</sub> in 13 min b. -78 °C <sup>a</sup> )
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NBH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1,0 H <sub>2</sub> in 7 min b. -78 °C <sup>a</sup> )

Tabelle 2. Reaktionsgeschwindigkeiten B-substituierter N-Trimethyl-borazane mit HCl

Es ist verständlich, daß ein elektronegativer Substituent wie Chlor die Hydrid-Aktivierung erschwert, so daß die Reaktion selbst in Gegenwart eines großen HCl-Überschusses wesentlich verlangsamt wird. Eine Methylgruppe am Bor bewirkt das Gegenteil, was man aus dem induktiven Effekt der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungselektronen verstehen kann.

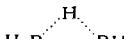
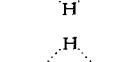
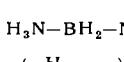
Wesentlich komplizierter ist der Einfluß der Bor-Basis-Bindungsstärke auf die Geschwindigkeit der hydridischen Reaktion mit HCl; möglicherweise beruht der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen den stark und den schwach gebundenen Borin-Komplexen auf Unterschieden im festen Zustand dieser Verbindungen. Beispielsweise beginnt die HCl-Reaktion des sehr instabilen Dimethyläther-Borin-Komplexes ebenso schnell wie die des

Verbindung	H <sub>2</sub> -Entwickl. mit HCl
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O·BH <sub>3</sub>	0,65 H <sub>2</sub> in 15 bis 30 min b. -78 °C
	0,83 H <sub>2</sub> in 15 h b. -78 °C
CH <sub>3</sub> CN·BH <sub>3</sub>	1,0 H <sub>2</sub> in 3 h b. -78 °C
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> P·BH <sub>3</sub>	0,4 H <sub>2</sub> in 30 min b. -78 °C

Tabelle 3. Reaktionsgeschwindigkeiten von Borin-Komplexen mit HCl

Trimethylamin-borins, verlangsamt sich jedoch ziemlich plötzlich, wenn der Prozeß zu zwei Dritteln abgelaufen ist. Der Acetonitril-borin-Komplex, der von mittlerer Stabilität ist, reagiert nur wenig langsamer als Trimethylamin-borin und läßt sich in dieser Hinsicht mit dem weit weniger leicht dissoziierenden Trimethyl-phosphin-borin vergleichen (Tabelle 3).

Einen weiteren Effekt zeigt der Vergleich der HCl-Reaktionsgeschwindigkeiten für Diboran (zwei Wasserstoffbrücken), Amino-diboran (eine Wasserstoffbrücke) und den nicht-brückengebundenen Ammoniak-Komplex des Amino-diborans. Der Vergleich dieser Verbindungen mit Aluminium-borhydrid (Tabelle 4) ergibt, daß Amino-diboran, das einen Elektronenzustand zwischen Diboran und den Borin-Komplexen einnimmt, mit HCl mittelschnell

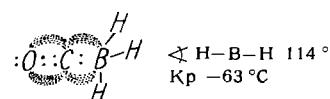
Verbindung	H <sub>2</sub> -Entwickl. mit HCl
	keine b. Zimmertemp.
	0,1 H <sub>2</sub> in 45 min b. -65 °C
H <sub>3</sub> N-BH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> -BH <sub>3</sub>	1,2 H <sub>2</sub> in 1 h b. -78 °C
	3 H <sub>2</sub> sofort b. -78 °C

**Tabelle 4.** Reaktionsgeschwindigkeiten von Borhydrid-Komplexen mit verschiedener Wasserstoff-Brücken-Zahl mit HCl

reagiert, wogegen Diboran mit Chlorwasserstoff bei Abwesenheit von Katalysatoren nicht reagiert. Eine zweifach brückengebundene Struktur bedeutet jedoch nicht in jedem Falle geringe hydridische Reaktionsfähigkeit; denn Aluminium-borhydrid, das mit Sicherheit derartige Brückenbindungen zwischen Bor und Aluminium besitzt, reagiert mit HCl bei  $-78^{\circ}\text{C}$  außerordentlich rasch. In diesem Falle ist die Wasserstoff-Brücke aber unsymmetrisch. Drei Boranat-Ionen sind durch Wasserstoff-Brücken lose an Aluminium gebunden; die hohe Symmetrie und vollkommene Einhüllung des Zentralatoms sind für die hohe Flüchtigkeit der Verbindung verantwortlich. Die Borhydrid-Gruppen haben jedoch immer noch den Charakter anderer Boranate; sie zeigen stark hydridisches Verhalten gegen Protonen-Säuren.

### Borin-carbonyl

Das Borin-carbonyl hat wenig Ähnlichkeit mit anderen Borin-Komplexen, denn seine Polarität ist so gering, daß sein Siedepunkt um 20 °C unter dem des Propans liegt (des hinsichtlich seines Molekulargewichtes ähnlichsten Kohlenwasserstoffs). Die Elektronenstruktur wird noch immer diskutiert; einige Molekularspektroskopiker vertreten die Meinung, daß Borin-carbonyl keine Kohlenstoff-Bor- $\sigma$ -Bindung besitzt, sondern nur eine schwache Bindung vom  $\pi$ -Typ oder ein System unsymmetrischer Drei-Zentren-Bindungen unter Einbeziehung der Bor-Wasserstoff-Bindungselektronen in eine Kohlenstoff-2p-Bahn. Eine solche Vorstellung vermag die geringe Polarität und den relativ großen Wasserstoff-Bor-Wasserstoff-Winkel von 114° wie



auch die Reaktionsträgheit der Verbindung gegen Chlorwasserstoff zu erklären. Es muß allerdings erwähnt werden,

daß dieser inerte Charakter gegen HCl nicht leicht zu demonstrieren ist. Mischt man Borincarbonyl und Chlorwasserstoff bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , so dissoziiert das Borin-carbonyl in üblicher Weise:  $2 \text{H}_3\text{BCO} \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 + 2 \text{CO}$

Anschließend reagiert offenbar das energiereiche freie Borin mit Chlorwasserstoff. Unterdrückt man jedoch den Anfangsschritt der Dissoziation durch Zugabe von Kohlenmonoxyd, so tritt nur eine geringe HCl-Reaktion ein. Infolgedessen können wir das Borin-carbonyl hinsichtlich seines Hydrid-Charakters in eine Klasse mit Diboran einordnen.

An dieser Stelle muß auch das Trifluorphosphinborin,  $\text{F}_3\text{PBH}_3$ , erwähnt werden, das vor einigen Jahren von *Parry* und *Bissot*<sup>14)</sup> entdeckt wurde. Diese Verbindung ähnelt dem Borin-carbonyl hinsichtlich Flüchtigkeit und geringer Polarität wie auch in ihrer Dissoziationsweise so sehr, daß man eine enge strukturelle Verwandtschaft annehmen muß; ebenso bestehen enge Analogien zwischen den Metall-carbonylen und den von *Chatt* entdeckten Trichlorphosphin-metall-Komplexen.

### Borin-Komplexe mit aktiven Protonen

Nachdem wir einige Regeln über den Hydrid-Charakter in Borin-Komplexen kennengelernt haben, können wir die chemischen Konsequenzen für solche Komplexe untersuchen, in denen das basische Atom ein mehr oder weniger aktives Proton trägt. Die Instabilität derartiger Verbindungen kann sich in zweierlei Weise äußern: einmal in einer einfachen Dissoziation in Diboran und die Base, zum andern in der Reaktion des Protons der Base mit der Bor-Wasserstoff-Bindung zu Wasserstoff und einem substituierten Derivat der Borin-Gruppe. Die in Tabelle 5 angegebenen Beispiele zeigen beträchtliche Unterschiede hinsichtlich beider Arten der Instabilität. Interessanterweise läßt sich zwischen ihnen eine allgemeine Beziehung feststellen: die stärker gebundenen Komplexe erfordern höhere Reaktionstemperaturen, um die gleiche Geschwindigkeit der Proton-Hydrid-Reaktion zu erreichen.

Verbindung	Dissoziation	$\text{H}_2$ -Bildung bei	Reaktionsprodukte
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$	keine	$30^{\circ}\text{C}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2$
$\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{BH}_3$	keine	$30^{\circ}\text{C}$	$(\text{CH}_3\text{NBH}_2)_3$
$\text{H}_3\text{NBH}_3$	keine	$30^{\circ}\text{C}$	$(\text{HNBH}_3)_3$ usw.
$(\text{CH}_3)_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$	keine	$150^{\circ}\text{C}$	$[(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]_n, \dots$
$\text{CH}_3\text{PH}_2\cdot\text{BH}_3$	gerig b. $85^{\circ}\text{C}$	$100^{\circ}\text{C}$	$(\text{CH}_3\text{PHBH}_2)_n$
$(\text{CH}_3)_2\text{AsH}\cdot\text{BH}_3$	8 Torr b. $0^{\circ}\text{C}$	$50^{\circ}\text{C}$	$[(\text{CH}_3)_2\text{AsBH}_2]_n$
$\text{CH}_3\text{AsH}_2\cdot\text{BH}_3$	10 Torr b. $-78^{\circ}\text{C}$	$25^{\circ}\text{C}$	$(\text{CH}_3\text{AsHBH}_2)_n$
$\text{CH}_3\text{SH}\cdot\text{BH}_3$	gerig b. $-78^{\circ}\text{C}$	$-78^{\circ}\text{C}$	$(\text{CH}_3\text{SBH}_2)_n$

Tabelle 5. Dissoziation und  $\text{H}_2$ -Entwicklung einiger Borin-Komplexe mit proton-aktiven Basen

Bei diesem Vergleich müssen wir die drei Stickstoff-Bor-Komplexe vernachlässigen, denn ihre Dissoziation läßt sich nicht angeben, und ihre Wasserstoff-Entwicklung verläuft mit ähnlichen Geschwindigkeiten, die sich nicht ohne weiteres mit denen der Phosphin- und Arsin-Komplexe vergleichen lassen. Die anderen Beispiele sind sowohl nach abnehmender Komplexbindungsstärke wie auch nach zunehmender Geschwindigkeit der Proton-Hydrid-Reaktion angeordnet, denn beide Anordnungen sind die gleichen.

Die P-methylierten Phosphin-borine bieten ein gutes Abbild dieser Verhältnisse, da die Methyl-Gruppe, wie sich quantenmechanisch begründen läßt, die Basenstärke des Phosphors stark erhöht. Das sehr stark gebundene Dimethylphosphin-borin muß auf mindestens  $150^{\circ}\text{C}$  erhitzt werden, damit wenigstens langsame Wasserstoff-Abgabe

<sup>14)</sup> R. W. Parry u. T. C. Bissot, J. Amer. chem. Soc. 78, 1524 [1956].

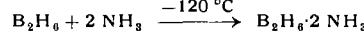
eintritt; hierbei entstehen das Trimere, Tetramere sowie höhere Polymere der Dimethyl-phosphinborin-Gruppe. Das schwächer gebundene Methylphosphin-borin verliert bereits bei  $100^{\circ}\text{C}$  leicht Wasserstoff unter Bildung der für das Methyl-phosphinborin typischen hochpolymeren Form. Das noch schwächer gebundene Dimethylarsin-borin, das bei Zimmertemperatur in der Gasphase weitgehend dissoziiert ist, reagiert bei  $50^{\circ}\text{C}$  leicht zu tri- und höher polymeren Dimethyl-arsinoborinen. Methylarsin-borin schließlich existiert nur bei tiefen Temperaturen, kann aber als Reaktions-Zwischenprodukt bei der Bildung hochpolymerer Methyl-arsinoborine bei Zimmertemperatur aufgefaßt werden.

Diese Parallelität zwischen zwei Zerfallsmöglichkeiten darf jedoch nicht zu der Annahme führen, daß der Borin-Komplex zur Freisetzung von Wasserstoff und des Borin-Derivats dissoziiieren muß. Vielmehr müssen wir bedenken, daß eine Base, die die Borin-Gruppe nur schwach bindet, auch ein Proton nicht sonderlich stark binden wird. Wenn nun alle polaren Borin-Komplexe bei tiefen Temperaturen mit einer starken Säure ungefähr gleich schnell reagieren, können wir erwarten, daß die Geschwindigkeit der  $\text{H}_2$ -Entwicklung bei der besprochenen Gruppe von Komplexen der Fähigkeit der Base zur Protonen-Abgabe parallel läuft.

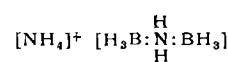
Besonders interessant ist der Methylmercaptan-Borin-Komplex, der im Vakuum bei  $-78^{\circ}\text{C}$  dissoziiert. Überläßt man ihn bei dieser Temperatur sich selbst, so bilden sich mit mäßiger Geschwindigkeit Wasserstoff und Polymere der Methylthioborin-Gruppe<sup>15)</sup>. Die Reaktion bleibt jedoch unvollständig, sofern man das System nicht auf Zimmertemperatur erwärmt. Offenbar liegen einige Borin-Komplex-Einheiten im sich bildenden Polymeren isoliert vor und können nicht für sich allein reagieren, d. h. weder dissoziiieren noch Wasserstoff abspalten. Es ist verständlich, daß eine einsame Komplex-Einheit ihre Borin-Gruppe nur dann verlieren kann, wenn sie eine zweite findet, mit der sie Diboran bildet; daß aber auch für die Wasserstoff-Bildung ein zweites Komplex-Molekül notwendig ist, lehrt uns etwas prinzipiell Neues: daß nämlich das Proton des einen Borin-Komplexes den Hydrid-Wasserstoff eines zweiten angreifen muß. Man kennt für diese Erscheinung eine Reihe weniger durchsichtiger Beispiele, die sich ebenfalls am besten durch die Annahme einer bimolekularen Reaktion erklären lassen.

### Das Diammoniakat des Diborans

Kein eigentlicher Borin-Komplex, aber früher als ein solcher angesehen, ist das Diammoniakat des Diborans; die jüngsten Erkenntnisse hinsichtlich seiner Struktur verleihen der Verbindung neues Interesse. Nach seiner Entdeckung durch *Stock* und *Kuss*<sup>16)</sup> und nachdem die Reaktion



von *Stock* und *Pohland*<sup>17)</sup> eindeutig bewiesen werden konnte, interpretierte *Wiberg*<sup>18)</sup> die Verbindung als Diammonium-Salz  $[\text{NH}_4]^+ [\text{H}_3\text{B}=\text{BH}_2]^{2-}$ . Wir glaubten, daß es sich um das Mono-ammonium-Salz



handle, dessen Anion ein Amid-Ion darstellt, das zwei Borin-Gruppen trägt<sup>19)</sup>. Die Tatsache, daß Diboran keine

<sup>15)</sup> A. B. Burg u. R. I. Wagner, J. Amer. chem. Soc. 76, 3307 [1954].

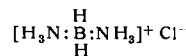
<sup>16)</sup> A. Stock u. E. Kuss, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 807 [1923].

<sup>17)</sup> A. Stock u. E. Pohland, ebenda 59, 2213 [1926].

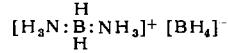
<sup>18)</sup> E. Wiberg, Z. anorg. allg. Chem. 173, 220 [1928].

<sup>19)</sup> H. I. Schlesinger u. A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. 60, 238 [1938].

Protonen mit Deutero-Ammoniak austauscht, ließ diese Ansicht noch wahrscheinlicher erscheinen<sup>9</sup>). Andere For- scher hielten die Verbindung einfach für Ammoniak-borin, und diese Vorstellung findet sich auch in dem *Gmelin*-Band „Bor“ von 1954. Das wirkliche Ammoniak-borin konnten jedoch *Shore* und *Parry*<sup>20</sup>) aus Lithium-boranat und Ammoniumchlorid erhalten. Es erwies sich als eine vom Di- boran-diammoniakat verschiedene Substanz. Unterdessen hatten *G. W. Schaeffer* und Mitarbeiter bewiesen, daß das Bor zur Hälfte als Boranat-Anion vorlag<sup>21</sup>). *Nordman* und *Peters* zeigten durch Röntgenstrukturuntersuchungen die Existenz des positiven Ions des Salzes<sup>22</sup>).



und es ließ sich beweisen, daß dieses Ion auch in Lösungen der Verbindung  $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$  in flüssigem Ammoniak anwesend ist<sup>23</sup>). Somit scheint dieses „Diammoniakat“ die Struktur



zu besitzen. 1947 hatten wir diese Struktur als unwahr- scheinlich verworfen<sup>9</sup>); in der Tat stellt sie das ganaue Ge- genteil derjenigen Struktur dar, die wir auf Grund der bis dahin bekannten Chemie dieser Verbindung angenommen hatten. Die Natur enthüllt eben manchmal ihre feinen Ge- heimnisse nur, wenn sie sehr höflich gefragt wird. Ein Studium der Lösungen dieser Verbindung in flüssigem Ammoniak dürfte weitere Ergebnisse zutage fördern.

### Borin-Derivate

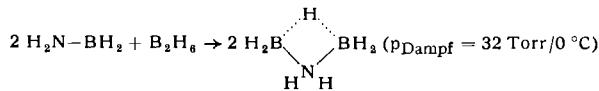
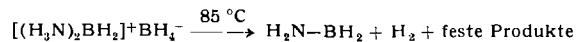
#### Amino-borhydride

Die meisten substituierten Derivate der Borin-Gruppe wurden durch die Proton-Hydrid-Reaktion der entspr. Borin-Komplexe dargestellt. Die Amino-borine sind eine recht gut bekannte Verbindungsklasse, die in jüngster Zeit auf beiden Seiten des Atlantik intensiv untersucht wurde. Dabei hat sich die Regel herausgeschält, daß die am höchsten methylierten Derivate die geringste Polymerisationsneigung zeigen:  $\text{H}_2\text{N}-\text{BH}_2$  ist eine polymere Verbin- dung, die Wasserstoff verliert, ohne zu depolymerisieren;  $\text{H}_3\text{CNH}-\text{BH}_2$  liegt als recht stabiles Trimeres vor<sup>24</sup>). Bei  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$  stellt sich rasch ein Monomer-Dimer-Gleich- gewicht ein<sup>25</sup>); die Dissoziationsenthalpie des Dimeren beträgt 20,7 kcal/Mol<sup>4</sup>).  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BHCH}_3$  ist größtenteils monomer, kann jedoch ein Dimeres bilden, das sich langsam in das Monomere zurückverwandelt<sup>26</sup>).  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$  schließlich ist nur monomer bekannt<sup>27</sup>).

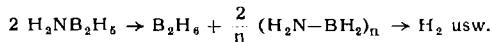
Diese einfachen Verhältnisse wurden jedoch kürzlich durch die Entdeckung gestört, daß  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$  irrever- sibel in ein ringförmiges Trimeres verwandelt werden kann, das bis 300 °C stabil ist. Dieses Analogon eines methylierten Cyclohexans entsteht auf sehr merkwürdige Weise durch Reaktion von  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$  mit Penta- boran  $\text{B}_5\text{H}_9$ , das genau in dem Maße zerfällt, in dem sich  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$  in das Trimer verwandelt. Da die Bildung dieses Trimeren stets nur bei gleichzeitigem Zerfall eines Borhydrids mit B-B-Bindung beobachtet werden konnte, nahm man zunächst an, daß das Produkt eine B-B-Bindung enthielte, was auch durch unsere eigenen, schwierigen und unglücklicherweise nicht ganz vollständigen Analysen

der Alkoholyse-Reaktionen angezeigt zu werden schien<sup>28</sup>). *G. Campbell*, der früher in unserem Laboratorium gearbeitet hatte, konnte jedoch zeigen, daß das angenommene  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{B}_3\text{H}_4$ <sup>28</sup>) in Wahrheit  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{B}_3\text{H}_6$  ist<sup>29</sup>). Es verbleibt die Notwendigkeit eines umfassenden Studiums der Vorgänge, durch die  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$  unter Mitwirkung eines Polyborans mit B-B-Bindung in das Trimere ver- wandelt wird.

Die Umwandlung der Amino-borine in Amino-di- borane war viele Jahre lang von besonderem Interesse. Das erste Amino-diboran wurde über die  $\text{H}_2\text{N}-\text{BH}_2$ -Einheit dargestellt; es bildet sich bei der Zersetzung des Di- boran-diammoniakats in Gegenwart von Diboran<sup>30</sup>):



Diese Verbindung mit einer B-H-B-Brücke erwies sich als recht instabil, da sich unter Diboran-Abgabe stabile Polymerisate bilden:



Weit stabiler ist Dimethylamino-diboran, dessen Zersetzung keine stabilen Polymeren liefert, sondern nur Diboran und Dimethylamino-borin (Monomer-Dimer-Ge- misch). Somit verläuft die Reaktion



bei 100 °C quantitativ. *W. A. G. Graham* konnte diese Reaktion jedoch umkehren, indem er einen Dimethylamino-diboran-Strom bei erniedrigtem Druck auf 300 °C erhielt und das entstehende Diboran und Dimethylamino- borin in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle aus- fror<sup>31</sup>).

Die höhere Flüchtigkeit der methylierten Amino-diborane läßt sich in folgender Weise erklären: Das Brücken-System stellt einen elektrischen Dipol dar, in welchem Stickstoff eine positive formale Ladung und die Bor-Atome negative Teilladungen besitzen. Die zwischenmolekulare Anziehung der Dipole wird dann kleiner sein, wenn die Ladungen durch Methyl-Gruppen in größerer Entfernung gehalten werden. Monomethylamino-diboran besitzt infolgedessen eine mittlere Flüchtigkeit ( $\text{p} = 48 \text{ Torr/0 }^\circ\text{C}$ ).

Interessant sind auch die Ringamino-diborane. Die Verbindungen mit den fünf- und sechsgliedrigen Ring- Aminen Pyrrolidin und Piperidin sind ebenso stabil wie Dimethylamino-diboran. Weniger stabil ist das von dem vier- gliedrigen Ring Azetidin ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}$ ) abgeleitete Amino- diboran, in dem die Bindungen am Stickstoff eine gewisse Spannung aufweisen. Elektronenbeugungs-Untersuchun- gen von *Hedberg* und *Stosick* zeigten, daß der B-N-B-Bin- dungswinkel in den Amino-diboranen bei 76° liegt<sup>32</sup>). Wenn die Symmetrie der Elektronen-Wolke am Stick- stoff infolge eines C-N-C-Bindungswinkels von 90° wei- ter erniedrigt wird, so kann das leicht eine Stabilitätser- niedrigung zur Folge haben. Tatsächlich zerfällt die Ver- bindung  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NB}_2\text{H}_5$  schon bei Zimmertemperatur relativ leicht in Diboran und ein glasiges Polymer der Formel  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{NBH}_2)_n$ , das von dem flüchtigen Monomer-Dimer- Gemisch deutlich verschieden ist<sup>33</sup>). Eine noch stärkere Spannung am Stickstoff müßte ein Amino-diboran des Äthylenimins aufweisen; ein  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NB}_2\text{H}_5$  ließ sich infolgedessen nicht darstellen, denn unter Ringöffnung bildet sich leicht Äthylamino-diboran,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHB}_2\text{H}_5$ <sup>33</sup>).

<sup>20</sup>) *S. G. Shore u. R. W. Parry*, ebenda 80, 12 [1958].

<sup>21</sup>) *G. W. Schaeffer, M. D. Adams u. F. J. Koenig, S. J.*, ebenda 78, 725 [1956].

<sup>22</sup>) *C. E. Nordman u. C. R. Peters*, ebenda 81, 3551 [1959].

<sup>23</sup>) *D. R. Schultz u. R. W. Parry*, ebenda 80, 4 [1958].

<sup>24</sup>) *T. C. Bissot u. R. W. Parry*, ebenda 77, 3481 [1955].

<sup>25</sup>) *E. Wiberg, A. Bolz u. P. Buchheit*, Z. anorg. allg. Chem. 256, 285 [1948].

<sup>26</sup>) *A. B. Burg u. J. L. Boone*, J. Amer. chem. Soc. 78, 1521 [1956].

<sup>27</sup>) *A. B. Burg u. J. Banus*, ebenda 76, 3903 [1954].

<sup>28</sup>) *A. B. Burg*, J. Amer. chem. Soc. 79, 2129 [1957].

<sup>29</sup>) *G. W. Campbell jr. u. L. Johnson*, ebenda 81, 3800 [1959].

<sup>30</sup>) *H. J. Schlesinger, D. M. Ritter u. A. B. Burg*, ebenda 60, 2297 [1938].

<sup>31</sup>) *A. B. Burg u. W. A. G. Graham*, unveröffentl.

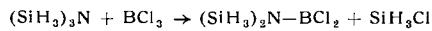
<sup>32</sup>) *K. Hedberg u. A. J. Stosick*, J. Amer. chem. Soc. 74, 954 [1952].

<sup>33</sup>) *A. B. Burg u. C. D. Good*, J. inorg. nucl. Chem. 2, 237 [1956].

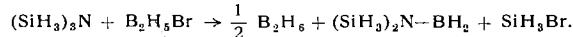
## Silylamino-borine

Wie wir fanden, reagiert  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  nicht mit Diboran. Das Stickstoff-Atom stellt sein einsames Elektronenpaar für eine Bindung mit der Borin-Gruppe nicht zur Verfügung. Wir begründeten dies mit der Beanspruchung dieser Elektronen durch die Silicium-Atome. Wenn ein Atom vom Typ des Siliciums  $\sigma$ -Bindungen ausbildet, so befinden sich Stellen niedriger Elektronendichte in den bindungsfreien Richtungen; diese Stellen lassen sich als zusätzliche Elektronenbahnen beschreiben, die von Elektronen besetzt werden können. Für einen starken Bindungseffekt müssen wir hierfür hybridisierte Bindungsbahnen auf der Basis von Wellenfunktionen vom 3d-Typ konstruieren, deren Maxima auf Linien liegen, die vier Quadranten zweifach schneiden. Somit bildet das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs ein dreibahniges System von  $\pi$ -Bindungen zu den Silicium-Atomen aus, und das Stickstoff-Atom befindet sich im Mittelpunkt eines von diesen Silicium-Atomen gebildeten gleichseitigen Dreiecks<sup>34)</sup>.

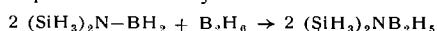
Selbst ein so schwach basisches Stickstoff-Atom konnte jedoch mit Hilfe des extrem starken Elektronenacceptors Bortrichlorid umgesetzt werden. Diese Reaktion verläuft



bereits bei  $-78^\circ\text{C}$ <sup>35)</sup>. Das günstige Ergebnis ermutigte uns zu Versuchen mit Brom-diboran, und tatsächlich reagiert auch dieses bei  $-78^\circ\text{C}$ :



Unter einem Diboran-Druck von 6 atm ging das entstandene Disilylamino-borin beim Erwärmen der Mischung auf Zimmertemperatur in Disilylamino-diboran über:

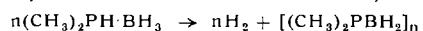


Dieses, eine flüchtige Substanz ( $p = 74$  Torr/ $0^\circ\text{C}$ ), erwies sich als weit weniger beständig als das analoge Dimethylamino-diboran, denn es verliert bei Zimmertemperatur Diboran unter Rückbildung von Disilylamino-borin, das anschließend in Wasserstoff, Monosilan und ein glasiges Polymer zerfällt.

Die Instabilität des  $(\text{SiH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$  lässt sich ebenfalls durch die Annahme zusätzlicher Silicium-Elektronenbahnen vom 3d-Typ erklären. In einem stabilen Amino-diboran dürfen die vier Bindungselektronenpaare ausschließlich  $\sigma$ -Bindungen bilden, und selbst dann bedeuten die B—N—B-Bindungswinkel von  $76^\circ$  eine beträchtliche Spannung. Wenn die zusätzlichen Bindungsbahnen des Siliciums Elektronen von den Bor-Stickstoff-Bindungen abziehen, müssen diese Bindungen schwächer sein. Außerdem kann das monomere  $(\text{SiH}_3)_2\text{NBH}_2$ , ebenso wie  $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$  selbst, nur eine geringe Tendenz zur Bindungsbildung mit anderen Gruppen zeigen, wenn das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs in die Elektronensysteme benachbarter Atome (in diesem Falle zweier Silicium- und eines Bor-Atoms) einschwenkt.

## Phosphinoborin- und Arsinoborin-Polymer

Eine umfangreichere Verbindungsklasse, in der Valenzd-Bahnen eine Rolle spielen, sind die polymeren Phosphino-borine und Arsino-borine. Das erste Beispiel war das trimere Dimethylphosphino-borin, das zusammen mit geringen Mengen des Tetrameren und einem undefinierten, höheren Polymeren bei mehrstündigem Erhitzen von Dimethylphosphin-borin auf  $150^\circ\text{C}$  entsteht<sup>36)</sup>:



$n = 3$ : Ausb. 90 %,  $F_p 88^\circ\text{C}$ ,  $K_p \sim 235^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{fest}} = 0,98$

$n = 4$ : Ausb. 9 %,  $F_p 161^\circ\text{C}$ ,  $K_p \sim 310^\circ\text{C}$

höheres Polymer: Ausb. 1 %, fest, nicht flüchtig

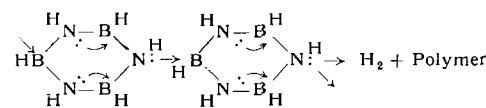
<sup>34)</sup> K. Hedberg, J. Amer. chem. Soc. 77, 6491 [1955].

<sup>35)</sup> A. B. Burg u. E. S. Kuljian, ebenda 72, 3103 [1950].

<sup>36)</sup> A. B. Burg u. R. I. Wagner, J. Amer. chem. Soc. 75, 3872 [1953].

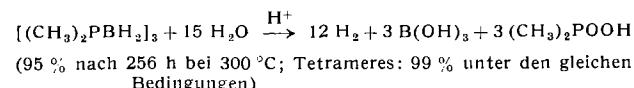
Das Tetramere lieferte beim Erhitzen auf  $350^\circ\text{C}$  (140 h) das Trimere in 16 % Ausbeute, das höhere Polymer ergab nach 88-stündigem Erhitzen auf  $173^\circ\text{C}$  in 100 % Ausbeute das Trimere.

Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind überraschend. Vor allem das Trimere erwies sich als unerwartet hitzebeständig und chemisch schwer angreifbar. Wir hatten uns an die Vorstellung gewöhnt, daß die meisten Borhydrid-Derivate nur wenig stabil sind und von Wasser und Luft leicht angegriffen werden. Zwar können einige stabile Borin-Komplexe ohne Zersetzung an der Luft gehandhabt werden, doch lassen sie sich gewöhnlich unschwer in saurer Lösung hydrolysieren. Selbst die „klassische“ Ringverbindung  $(\text{HNHB})_3$ , obwohl von gleicher Struktur wie Benzol und im Gaszustand recht hitzebeständig, läßt sich nicht allzu schwer hydrolysieren; in flüssiger Phase erleidet sie langsame spontane Kondensation, die ihrer Fähigkeit, Stickstoff als Elektronendonator und Bor als Elektronen-acceptor zu betätigen, zugeschrieben werden kann:



Bedeutend stabiler als flüssiges  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  ist das kürzlich entdeckte  $[(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2]_3$ <sup>28,29)</sup>, das an der Luft stabil ist, von methanolischer Salzsäure bei  $80^\circ\text{C}$  nur langsam angegriffen wird, mit Diboran bei  $100^\circ\text{C}$  nicht reagiert und im geschlossenen Rohr erst oberhalb  $300^\circ\text{C}$  zerfällt.

$[(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]_3$  ist jedoch offensichtlich noch weitaus beständiger und weniger reaktionsfähig. Es entzündet sich an der Luft bei  $180^\circ\text{C}$ , entsteht aber noch bei  $350^\circ\text{C}$  aus dem Tetrameren und zersetzt sich bei  $400^\circ\text{C}$  nur sehr langsam. Es läßt sich aus Methanol und Aceton gut umkristallisieren, obwohl diese Lösungsmittel gegenüber anderen Borhydrid-Derivaten gewöhnlich recht reaktionsfähig sind. Um es zu hydrolysieren, mußten wir es mit konz. Salzsäure auf  $300^\circ\text{C}$  erhitzen, und selbst dann reagierte es nur langsam. Bei dieser hohen Temperatur wurde das erwartete Dimethylphosphin durch Wasserstoff-Ionen zur Dimethylphosphinsäure oxydiert, so daß der entwickelte Wasserstoff zur Hälfte von der Borhydrid-Hydrolyse und zur Hälfte von der Reduktion des  $\text{H}^+$  durch den dreibindigen Phosphor stammte:

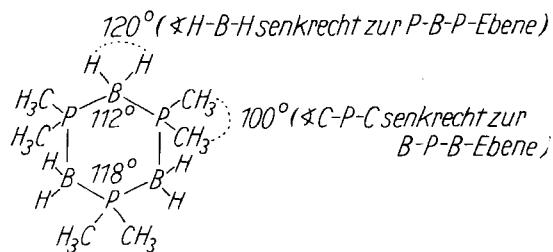


Das etwas weniger stabile Tetramere hydrolysierte unter diesen Bedingungen etwas leichter.

Auch mit Natrium in flüssigem Ammoniak reagiert das Trimere nur schwierig. Nachdem weniger drastische Bedingungen versagten, wurde die Umsetzung bei Zimmertemperatur unter Druck vorgenommen, wobei die blaue Farbe innerhalb von 30 Tagen verschwand. Nach einem weiteren Monat erhielten wir das ursprüngliche Trimere zur Hälfte zurück. 25 % hatten sich in eine andere, mäßig flüchtige Verbindung umgewandelt, die sich als ein Trimeres erwies, in dem eine Methyl-Gruppe durch die Amid-Gruppe ersetzt war. Die Ringstruktur dieses Trimeren wird also selbst durch ein Reagens nicht angegriffen, das bekanntermaßen nahezu alle anderen anorganischen Bindungen reduktiv spaltet.

Die Ringstruktur wurde von Hamilton durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen; er fand, daß die Verbindung

einige abnorme Bindungswinkel aufweist<sup>37)</sup>). Die Struktur ähnelt der des Cyclohexans, ist aber flacher:



Der B-P-B-Winkel erreicht nahezu den trigonalen Winkel ( $120^\circ$ ), wodurch der C-P-C-Winkel um etwa  $9^\circ$  unter den Tetraederwinkel zusammengedrückt wird. Wirklich erstaunlich ist jedoch der bei  $120^\circ$  liegende H-B-H-Winkel (anstelle des erwarteten Wertes von etwa  $109^\circ$ ). Eine derart starke Abweichung erfordert eine Erklärung. Hierzu ist es offenbar nötig, die Beanspruchung der Phosphor-3d-Bahnen näher zu untersuchen.

Wenn wir das Elektronenoktett des Phosphors überschreiten wollen, so sollten die Bor-Wasserstoff-Bindungen die besten Elektronen-Lieferanten sein. Ihre Bindungsbahnen besitzen eine geringere Energie als die C-H-Bindungen (die in geringerem Maße ebenfalls zur elektronischen Umgebung des Phosphors beitragen können). Außerdem ist das Herüberziehen von B-H-Elektronen zum Phosphor insofern von Vorteil, als dadurch die von den Donator-Bindungen hervorgerufene Polarität der  $\sigma$ -Bindungen des  $(PB)_3$ -Rings kompensiert wird. Da jede  $BH_2$ -Gruppe in einer Ebene senkrecht zur P-B-P-Ebene liegt, haben vier B-H-Bindungen die gleiche Lage relativ zu einem Phosphor-Atom. Das heißt, daß wir vier Bindungsbahnen am Phosphor konstruieren müssen, die mit den B-H-Bindungen in Wechselwirkung treten; die einfachste Möglichkeit, diese zusätzlichen Bindungsbahnen zu erhalten, besteht in der Hybridisierung zweier 3d-, einer 4s- und einer 4p-Bahnen. Jedes Hybrid ist asymmetrisch, wie Krebsscheren verschiedener Größe, und zeigt in Richtungen ober- und unterhalb des Rings, so daß eine gute Wechselwirkung mit den B-H-Bindungen gewährleistet ist.

Insgesamt müssen zwölf derartige zusätzliche Bindungen zwischen B-H und P vorhanden sein, da jede B-H-Bindung gleichen Abstand von zwei P-Atomen besitzt. Mag auch jede Zusatz-Bindung nur einen kleinen Beitrag liefern, so kann der gesamte Stabilisierungseffekt dennoch recht beträchtlich sein und damit die wesentlich erhöhte Stabilität des  $[(CH_3)_2PBH_2]_3$  gegenüber der entsprechenden Bor-Stickstoff-Ringverbindung erklären; eine primitivere Theorie würde das Gegenteil vorausgesagt haben. Neben dem direkten Effekt der Zusatz-Bindungen im  $\pi$ -Gebiet des Rings sollten auch die  $\sigma$ -Bindungen zwischen P und B infolge der teilweisen Kompensation der Polarität der Donator-Bindungen verstärkt werden. Schließlich findet auch der gegenüber anderen B-H-Verbindungen weit weniger ausgeprägte Hydrid-Charakter darin seine Erklärung, daß die B-H-Elektronen teilweise anderweitig beansprucht werden.

Ein anderes trimeres Phosphino-borin stellte G. Brendel in unseren Laboratorien dar; es zeigt die Notwendigkeit einer Theorie der Zusatz-Bindungen zur Erklärung seiner Stabilität in noch höherem Maße auf. Brendel fand, daß Diboran einen unpolaren Borin-Komplex mit  $(CF_3)_2PF$  bildet, der anschließend langsam  $BF_3$  freisetzt, wobei das Tri- und Tetramere der  $(CF_3)_2PBH_2$ -Einheit entsteht<sup>38)</sup>. Die Stabilität des trimeren  $[(CF_3)_2PBH_2]_3$  bis zu  $200^\circ C$  ließe sich mit einer einfacheren Theorie kaum verstehen, da die Fluoralkyl-phosphor-Gruppierung nur geringe Elektronendonator-Eigenschaften besitzt. Wir können nicht erwarten, daß  $\sigma$ -Bindungen allein den Ring

zusammenhalten. Die zusätzlichen Bindungen durch B-H-Elektronen sollten dagegen in diesem Falle wesentlich stärker als im Falle der Methyl-Phosphor-Bindung sein, da die  $CF_3$ -Gruppe den Phosphor beträchtlich elektronegativer macht, so daß seine zusätzlichen Bindungsbahnen stärker kontrahiert und demnach energiereicher sein müssen.

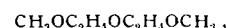
Die Phosphino-borin-Ringe erwiesen sich als so stabil, daß wir annahmen, es müßten auch ähnliche Arsen-Verbindungen existieren. Infolgedessen untersuchte Gordon Stone die Reaktion zwischen Diboran und Dimethylarsin. Tatsächlich zeigte sich, daß das polymere Arsino-borin-System den Phosphino-borinen sehr ähnlich ist, nur verlaufen verschiedene Reaktionen im Falle der Arsen-Verbindung leichter<sup>39)</sup>. Abgesehen von gewissen Abweichungen in der Chemie des Arsino-borins zeigt ein Vergleich einiger besonders markanter Eigenschaften der verschiedenen Polymeren beider Systeme ihre Unterschiede:

$[(CH_3)_2PBH_2]_3$ stabil; entsteht aus dem Tetrameren b. $350^\circ C$ ; Hydrolyse b. 300 bis $325^\circ C \rightarrow 12 H_2$ und $(CH_3)_2POOH$ , kein $CH_4$	$[(CH_3)_2AsBH_2]_3$ entsteht aus dem Tetrameren b. $180^\circ C$ ; Zers. b. $200^\circ C$ ; Hydrolyse b. 200 bis $250^\circ C \rightarrow$ weniger $H_2$ und etwas $(CH_3)_2AsH$ , viel $CH_4$
$[(CH_3)_2PBH_2]_4$ stabil bei $255^\circ C$ ; Zers. b. $350^\circ C$ ; Hydrolyse b. $300^\circ C$	$[(CH_3)_2AsBH_2]_4$ langsame Zers. b. $180^\circ C$
$[(CH_3)_2PBH_2]_X$ geringe Ausb.; liefert b. $173^\circ C$ d. Trimere	$[(CH_3)_2AsBH_2]_X$ mäßige Ausb.; liefert leicht das Tri- u. Tetramere

Tabelle 6. Vergleich zwischen Trimethylphosphino- und Trimethylarsino-borin-Polymeren

#### Dimethylstibino-borin

Wesentlich verschieden von den polymeren Dimethylphosphino- und Dimethylarsino-borinen ist das streng monomere Dimethylstibino-borin,  $(CH_3)_2Sb-BH_2$ . Louis Grant<sup>40)</sup> konnte Dimethylstibin relativ leicht gemäß  $(CH_3)_2SbBr + NaHB(OCH_3)_3 \rightarrow NaBr + B(OCH_3)_3 + (CH_3)_2SbH$  in Diglykol-dimethyläther („Diglyme“),



darstellen. Dieses instabile Stibin lieferte mit  $B_2H_6$  bei  $-78^\circ C$  eine weiße, feste Verbindung, bei der es sich möglicherweise um den Borin-Komplex  $(CH_3)_2SbH \cdot BH_3$  handelte. Die Verbindung ging jedoch bei  $-78^\circ C$  nicht die übliche Proton-Hydrid-Reaktion ein; evakuierte man bei dieser Temperatur, so dissozierte sie in ihre Komponenten, während bei langsamem Erwärmen unter Diboran-Entwicklung quantitativ Wasserstoff und die kakodyl-analoge Antimon-Verbindung,  $Sb_2(CH_3)_4$ , entstanden. Bei plötzlichem Erwärmen liefen dagegen mehrere Reaktionen gleichzeitig ab, und das gewünschte Dimethylstibino-borin entstand, neben größeren Mengen an Tetramethyl-distibin, in 15% Ausbeute. Für bessere Ausbeuten an Dimethylstibino-borin konnten wir eine Methode entwickeln, bei der Diboran die Sb-Sb-Bindung des Distibins bei  $100^\circ C$  spaltet.

Das neue Dimethylstibino-borin erwies sich als recht flüchtig ( $K_p 70^\circ C$ ); sein Molekulargewicht entsprach genau der monomeren Formel  $(CH_3)_2SbBH_2$ . Die Formel konnte durch Hydrolyse bestätigt werden. Die Verbindung lieferte jedoch keinen Komplex mit Trimethylamin, wie man das von vielen anderen  $RBH_2$ -Gruppen her kennt. Sie reagierte weder mit Diboran (unter Bildung eines  $(CH_3)_2NB_2H_5$ -Analogs), noch tauschte sie beim Erhitzen mit Bortrimethyl Wasserstoff gegen Methyl aus, wie das

<sup>37)</sup> W. C. Hamilton, Acta cryst. 8, 199 [1955].

<sup>38)</sup> A. B. Burg u. G. Brendel, J. Amer. chem. Soc. 80, 3198 [1958].

<sup>39)</sup> F. G. A. Stone u. A. B. Burg, ebenda 76, 386 [1954].

<sup>40)</sup> A. B. Burg u. L. R. Grant, ebenda 81, 1 [1959].

häufig bei Borhydrid-Derivaten geschieht. Sie erwies sich als stabiler als die Methyl-diborane und beginnt erst bei 200 °C zu zerfallen.

Diese Tatsachen sowie die Unfähigkeit der Verbindung zur Dimeren-Bildung, weder durch eine diboran-analoge Brückenbildung noch durch Sb-B-Donator-Bindung, führten zu dem Schluß, daß das Valenz-Oktett des Bors durch eine  $\pi$ -Bindung von Antimon zu Bor aufgefüllt wird. Dabei kann es sich jedoch nicht um die gleiche Art von  $\pi$ -Bindungen handeln, die man im monomeren  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$  annimmt, denn eine 5p-Bahn des Antimons kann mit der Bor-2p-Bahn nicht genügend wirksam überlappen. Eher können wir annehmen, daß eine Antimon-5d-Bahn ein relativ niedriges Energieniveau besitzt und sich mit einer 5p-Bahn hybridisieren kann, so daß auf diese Weise ein Elektronenpaar mit der Bor-2p-Bahn in Wechselwirkung tritt. Die Wirkung einer derartigen Hybridisierung illustriert Abb. 2, die in Form einer groben Skizze die Flächenkonturen gleicher

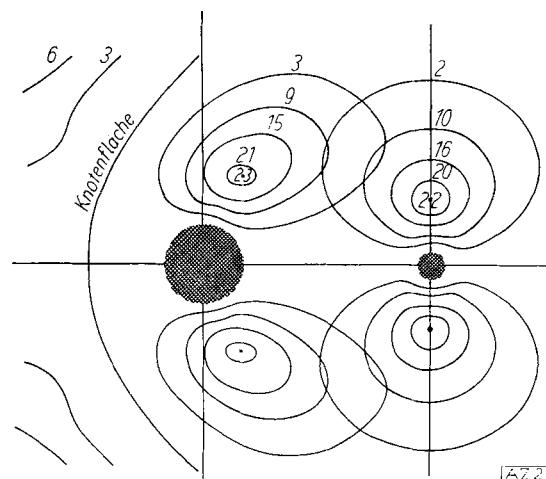


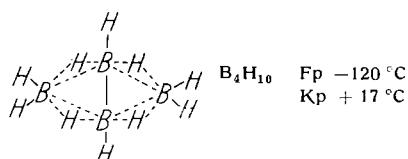
Abb. 2. Schematische Darstellung der Ausbildung einer  $\pi$ -Bindung in Dimethylstibino-borin bei Annahme einer 5d-5p-Hybridisierung ( $\frac{1}{3}$  5d- und  $\frac{2}{3}$  5p-Charakter). Links Antimon, rechts Bor. Die Zahlen geben  $k\psi^2$  (Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit in einem Raumpunkt) der betreffenden Flächenkonturen an. Die Entfernung der beiden Atome voneinander ist noch um etwa 50 % größer, als es der Summe ihrer kovalenten Radien entspricht

Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein Hybrid mit einem Drittel 5d- und zwei Drittel 5p-Charakter im Anfangsstadium der Überlappung mit der Bor-2p-Bahn (Antimon und Bor sind noch um ungefähr 50 % weiter voneinander entfernt, als es der Summe ihrer kovalenten Radien entspricht) zeigt. Es erscheint sicher, daß auf diese Weise eine starke  $\pi$ -Bindung ausgebildet werden kann, aber wir möchten die Aufgabe, diese Vorstellung quantitativ zu erweitern, den Quantentheoretikern überlassen.

### Reaktionen der Polyborane

#### Tetraboran

Die Chemie der Polyborane läßt sich heute, vor allem wegen der glänzenden Erfolge der Röntgenstrukturanalysten, wesentlich leichter verstehen als früher. Wir wollen zunächst die Atomanordnung im Tetraboran, hier in ebener Projektion<sup>41, 42</sup>), näher betrachten.



Das Molekül besitzt vier Brücken-Wasserstoff-Atome, die zwei  $\text{BH}_2$ -Einheiten an eine zentrale  $\text{HBBH}$ -Gruppe binden; in der letzteren ist die Bindungsordnung gleich  $\frac{1}{2}$ . Für chemische Zwecke interessiert vor allem, daß wir drei Borin-Gruppen durch Einwirkung eines Amins herauslösen kön-

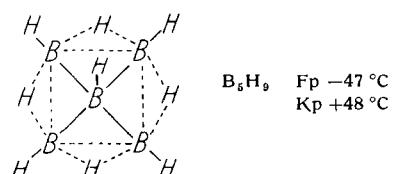
<sup>41</sup> M. E. Jones, K. Hedberg u. V. Schomaker, J. Amer. chem. Soc. 75, 4116 [1953].

<sup>42</sup> C. E. Nordman u. W. N. Lipscomb, ebenda 75, 4116 [1953].

nen, indem wir einen Teil der Brückenbindungen deformieren und die zentrale Halbbindung aufbrechen. Dies läßt sich tatsächlich verwirklichen; als wir Trimethylamin mit Tetraboran in Tetrahydrofuran bei -78 °C reagieren ließen, erhielten wir drei  $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$  pro  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ , und es hinterblieb ein nichtflüchtiges  $\text{BH}$ -Polymeres, das etwas Trimethylamin hartnäckig festhielt<sup>43</sup>). Später gelang es Kodama und Mitarbeitern<sup>44</sup>), nur eine Borin-Gruppe zu entfernen und so stabile Komplexe der  $\text{B}_3\text{H}_7$ -Gruppe darzustellen. Die Chemie dieser Einheit verspricht, recht interessant zu werden.

#### Pentaboran-9

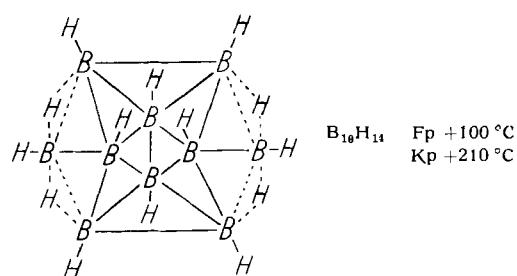
Die Tendenz, Borin-Gruppen an Basen abzugeben, ist für das Pentaboran-9,  $\text{B}_5\text{H}_9$ , wesentlich erschwert. Dieses besitzt eine relativ fest gebundene Struktur, wie die nachstehende Projektion zeigt<sup>45, 46</sup>:



Hier ist das zentrale Bor-Atom an der Spitze einer quadratischen Pyramide lokalisiert und an die anderen vier Bor-Atome nur durch sechs Elektronen gebunden. Wenn es von einer Base wie z. B. Trimethylamin angegriffen wird, entsteht ein Komplex, indem eines der Brücken-Wasserstoff-Atome beiseite gestoßen wird. Beim Erhitzen einer Mischung mit mehr Trimethylamin können zwei  $\text{BH}_3$ -Gruppen als  $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$  herausgebrochen werden. Die zurückbleibende  $(\text{BH})_3$ -Kette weist einen ausgesprochenen Bindungselektronen-Mangel auf und geht infolgedessen in eine polymere Form über, wobei etwas Trimethylamin als Elektronendonator festgehalten wird<sup>48</sup>). In derartigen Polymeren beträgt das Verhältnis Bor : Trimethylamin 4 bis 5:1; das gebundene Trimethylamin macht das Material hinsichtlich des Wasserstoff-Verlustes beim Erhitzen beträchtlich stabiler als ein reines Borhydrid-Polymer.

#### Dekaboran

Wir haben Grund zu der Annahme, daß ein polymeres  $(\text{BH})_x$  eine Netz-Struktur besitzt, die der des Dekaborans ähnelt, das hier in ebener Projektion wiedergegeben ist. Die



dreidimensionale Struktur, die von Kasper, Lucht und Harter<sup>47</sup> bestimmt wurde, hat die Form einer Schüssel; die vier zentralen Bor-Atome befinden sich nahe am Boden, die beiden Borin-Gruppen oberhalb des Randes an zwei gegenüberliegenden Ecken. Genauer: Dekaboran besitzt nahezu regulär-ikosaedrische Struktur mit Bor an den Ecken, wobei zwei benachbarte Eckpunkte nicht besetzt sind. Die vier zentralen Bor-Atome haben jedes fünf fast gleichwertige Bor-Nachbarn, wobei nur acht Elektro-

<sup>43</sup> A. B. Burg u. F. G. A. Stone, ebenda 75, 228 [1953].

<sup>44</sup> G. Kodama, R. W. Parry u. J. C. Carter, ebenda 81, 3534 [1959].

<sup>45</sup> K. Hedberg, M. E. Jones u. V. Schomaker, ebenda 73, 3538 [1951].

<sup>46</sup> W. J. Dulmage u. W. N. Lipscomb, ebenda 73, 3539 [1951].

<sup>47</sup> J. S. Kasper, C. M. Lucht u. D. Harker, ebenda 70, 881 [1948].

nen für die sechs Bindungen benutzt werden. Auch die anderen Bor-Atome sind sechsfach koordiniert, wenn wir bedenken, daß parallel zu den Wasserstoff-Brücken auch eine gewisse B-B-Bindung vorhanden ist. Das allgemeine Prinzip des elektronischen Verhaltens ähnelt hier sehr dem in den Metall-polyboriden, in denen die Elektronen nach Art von Metall-Elektronen delokalisiert sind.

Die Reaktion zwischen Dekaboran und Trimethylamin wurde vor mehr als 20 Jahren untersucht; sie verläuft wesentlich anders als im Falle des Pentaborans: anstatt daß  $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$  gebildet wurde, verlor die auf 130 °C erhitzte Mischung Wasserstoff und nahm die empirische Formel  $(\text{CH}_3)_3\text{NB}_{10}\text{H}_{13}$  an<sup>48</sup>). Kürzlich zeigte eine eingehendere Untersuchung, daß bei der Reaktion zwischen Acetonitril und Dekaboran  $\text{H}_2$  und  $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  entsteht<sup>49</sup>). Die basischen Stickstoff-Atome werden dabei unter Ersatz von Wasserstoff an die durch zwei Wasserstoff-Brücken gebundenen Bor-Atome gebunden, und die Wasserstoff-Brücken verschieben sich in Positionen längs der langen waagerechten Linien des obigen Strukturdiagramms<sup>50</sup>). Dies ist nur ein Beispiel aus einer Vielzahl neuerer Arbeiten über Dekaboran, in denen vor allem die substituierbaren Positionen des Moleküls oder der Grad des Protonen-Charakters der verschiedenen Wasserstoff-Atome untersucht werden. Die besprochene spezielle Untersuchung zeigt, wie labil die Wasserstoff-Brücken beim Angriff einer Base sein können.

### Hochpolymere Borhydride

Für unsere Zwecke ist das Dekaboran besonders deshalb von Interesse, weil es die Bindungsart demonstriert, die sehr wahrscheinlich auch in den hochpolymeren Borhydriden vorliegt. Wenn ein solches Polymer bei seiner Entstehung eine Base wie z. B. Trimethylamin bindet, muß ein Teil der Bor-Atome, die ursprünglich sechsfach koordiniert sind und dabei ein starkes Elektronendefizit aufweisen, die normale Viererkoordination des Bors annehmen, wobei die Labilität und Reaktionsfähigkeit der Wasserstoff-Atome in charakteristischer Weise abnimmt, entsprechend einem Stabilitätsgewinn der Verbindung. In der Tat verliert ein harzartiges Produkt der empirischen Formel  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3\text{B}_{13}\text{H}_{12}$  beim Erhitzen auf 290 °C primär Methan, wobei etwas  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BH}_2$  entsteht, vorwiegend aber ein nichtflüchtiges Material gebildet wird, das vermutlich  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen enthält. Direkter Wasserstoff-Verlust tritt in wesentlich geringerem Maße ein<sup>28</sup>).

### Borhydrid-Harze mit Phosphor-Basen

Da die Instabilität der Amin-Borhydrid-Harze offensichtlich mit der Labilität der  $\text{N}-\text{CH}_3$ -Bindung zusammenhängt, hielten wir es für wahrscheinlich, daß Methylphosphin-Basen die Darstellung von Borhydrid-Harzen größerer Stabilität ermöglichen würden, denn die  $\text{P}-\text{CH}_3$ -Bindung widersteht wesentlich höheren Temperaturen. Tatsächlich erhält man ein sehr stabiles, base-haltiges Borhydrid-Polymer, wenn man Trimethylphosphin mit  $\text{B}_5\text{H}_9$  reagieren läßt. Die folgende empirische Gleichung gibt das Stadium bei 200 °C wieder.

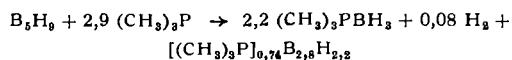


Tabelle 7 zeigt, in welcher Weise das durchscheinende, nichtflüchtige Produkt seine Zusammensetzung und Eigenschaften bei weiterem Erhitzen unter Vakuum änderte, wobei Wasserstoff, Trimethylphosphin und Trimethylphosphin-borin entwickelt wurden. Das Verhältnis Bor:Trimethylphosphin ändert sich oberhalb etwa

<sup>48</sup> A. B. Burg, unveröffentl. 1938.

<sup>49</sup> R. Schaeffer, J. Amer. chem. Soc. 79, 1006 [1957].

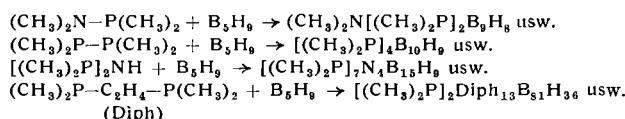
<sup>50</sup> J. v. d. M. Reddy u. W. N. Lipscomb, ebenda 81, 754 [1959].

Temperatur (°C)	Rückstand	
	empir. Formel	Eigenschaften
100	$(\text{CH}_3)_3\text{PB}_{2,17}\text{H}_{2,7}$	durchscheinendes Glas u. weißer Festkörper
203	$(\text{CH}_3)_3\text{PB}_{3,8}\text{H}_3$	braunes Glas, thermoplast. zw. 130 u. 260 °C
352	$(\text{CH}_3)_3\text{PB}_{5,3}\text{H}_{3,4}$	(Bild. eines weißen Sublimates)
432	$(\text{CH}_3)_3\text{PB}_{6,3}\text{H}_{3,14}$	Goldgelbes Glas u. Sublimat
488	$(\text{CH}_3)_3\text{PB}_{6,3}\text{H}_{2,16}$	gesintertes Material u. Sublimat

Tabelle 7. Veränderungen eines Trimethylphosphin-Borhydrid-Harzes beim Erhitzen

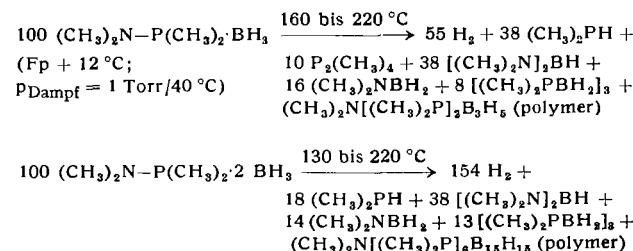
250 bis 300 °C nicht mehr. Erhöht man die Temperatur um weitere 80 °C, so tritt nur ein geringer Wasserstoff-Verlust ein. Wird mehr Wasserstoff ausgetrieben, so erhöht sich die Zahl der Quervernetzungen, und der Temperaturbereich des thermoplastischen Verhaltens wird verengt. Erhitzt man bis zum beginnenden Sintern, so verliert der nichtflüchtige Rückstand seinen harzigen Charakter, obwohl er hell gefärbt bleibt. Das in Spuren entstehende weiße Sublimat stellt möglicherweise niedermolekulare Bruchstücke der hochpolymeren Struktur dar.

Derartige hochpolymere Harze konnten auch aus  $\text{B}_5\text{H}_9$  und Amino-phosphinen bzw. Diphosphinen dargestellt werden. Diese Harze waren ebenfalls durchscheinend, thermoplastisch und, nachdem flüchtige Anteile durch Erhitzen ausgetrieben waren, thermisch stabil.



Die Harze mit den ersten drei dieser polyfunktionellen Basen wiesen ein beträchtlich niedrigeres Verhältnis Bor: basische Atome auf als im Falle der tertiären Basen. Ein Grund könnte die Anwesenheit des trimeren Dimethylphosphinoborin-Rings in den Borhydrid-Polymeren sein, denn in allen Fällen entstand das trimere  $[(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2]_3$  in größerer Menge als Nebenprodukt; ferner bildeten sich kleine Mengen Dimethylphosphin sowie im ersten Fall Aminoborine. Das Diphosphin  $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  wurde gemeinsam mit äquimolekularen Mengen Trimethylphosphin umgesetzt, doch wurde das letztere nicht in das Harz eingebaut; es reagierte lediglich in der Weise, daß  $\text{BH}_3$ -Gruppen als  $(\text{CH}_3)_3\text{PBH}_3$  gebunden und aus der Reaktionsmischung entfernt wurden. Offensichtlich wird das Diphosphin bevorzugt in das Harz eingebaut; daneben ließ sich auch die Bildung seiner ein- und zweifachen Borin-Komplexe beobachten.

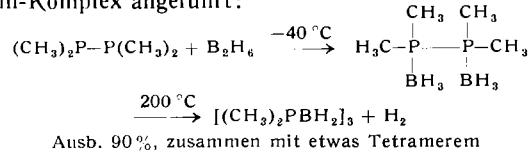
Die Spaltung der N-P- und P-P-Bindungen in den ersten drei Fällen wurde durch die Art der Nebenprodukte wahrscheinlich gemacht. Noch einfacher läßt sie sich an Hand der Reaktionen des Diborans mit N-P- und N-N-Verbindungen demonstrieren. Hier spielt das Hydrid der Borin-Gruppe noch eine zusätzliche Rolle, indem es nämlich die Bindung zwischen den beiden Nichtmetall-Atomen reduktiv spaltet. Beispielsweise entsteht beim Erhitzen sowohl des einfachen als auch des zweifachen Borin-Komplexes des  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  eine Vielzahl von Reaktionsprodukten:



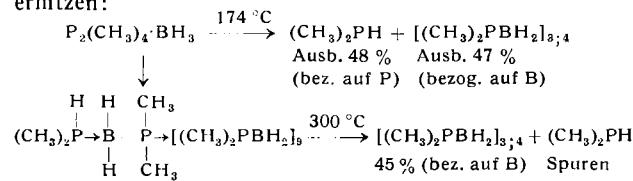
Die Vermutung liegt nahe, daß im  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{BH}_3$  die Borin-Gruppe an Phosphor gebunden ist, denn auch die Methyl-Gruppe geht bei der Methylierung dieses Aminophosphins mit  $\text{CH}_3\text{J}$  an den Phosphor. Offenbar ist die Reaktion von der Stellung der Borin-Gruppe aber überhaupt unabhängig, denn die Art der Reaktionsprodukte deutet darauf hin, daß die Loslösung dieser Gruppe der bestimmende Vorgang ist: es entstehen sowohl Aminoborine als auch Phosphinoborin-Polymeren. Die 20-proz. Ausbeute an Tetramethyl-diphosphin,  $\text{P}_2(\text{CH}_3)_4$ , deutet ebenfalls auf die Anwesenheit von freiem  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  hin, denn wir fanden, daß das Diphosphin mit hoher Ausbeute aus  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  und Dimethylphosphin dargestellt werden kann.

Erhitzen des zweifachen Borin-Komplexes  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2\cdot 2\text{BH}_3$  führt zu einer Anzahl von Produkten, die insgesamt mehr Borhydrid-Material enthalten und eine höhere Ausbeute an einem weißen Harz ergeben, das den aus  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{B}_5\text{H}_9$  entstehenden Harzen sehr ähnlich ist.

Ein- und zweifache Borin-Komplexe entstehen auch aus Tetramethyl-diphosphin und Diboran, und wiederum tritt eine Spaltung zwischen den Atomen der Base ein, wenn die Komplexe erhitzt werden. Als Beispiel sei der zweifache Borin-Komplex angeführt:



Im Gegensatz dazu liefert der Komplex  $\text{P}_2(\text{CH}_3)_4\cdot\text{BH}_3$  nur die Hälfte des erwarteten  $(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2$  in Form des Trimeren und etwas Tetramerem, während der Rest in Gestalt eines linearen Ketten-Polymeren anfällt. In diesem Polymeren dürfte Dimethylphosphin (das in einer Ausbeute entspr. fast der Hälfte der anfänglich anwesenden Phosphor-Atome entsteht) als Elektronendonator fungieren, der sich an Bor in  $(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2$  anlagert, so daß der Phosphor in dieser Gruppe als Elektronendonator gegen das Bor-Atom einer zweiten  $(\text{CH}_3)_2\text{PBH}_2$ -Einheit reagiert und auf diesem Wege eine polymere Kette entsteht<sup>51, 52</sup>. Zur Umwandlung des Polymeren in das stabilere Trimere muß man eine gewisse Zeit auf relativ hohe Temperaturen erhitzen:



### Pentaboran-11

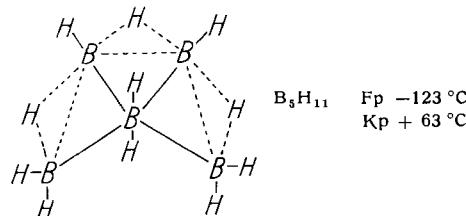
Das instabile Pentaboran-11,  $\text{B}_5\text{H}_{11}$ , ist bei weitem nicht in dem Ausmaß untersucht worden wie das stabile Pentaboran-9; im vergangenen Jahr wurden jedoch zwei neue Reaktionen gefunden, die diesem relativ wenig bekannten Pentaboran neue Bedeutung verleihen. Die eine war die Darstellung des Tetraboran-8-carbonyls,  $\text{B}_4\text{H}_8\text{CO}$ <sup>53</sup>). Wir fanden, daß Pentaboran-11 mit Kohlenmonoxyd in etwas mehr als 1 h bei Zimmertemperatur und 20 atm CO-Druck nahezu quantitativ gleiche Mengen  $\text{B}_4\text{H}_8\text{CO}$  und  $\text{BH}_3\text{CO}$  liefert. Anscheinend dissoziert  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  leicht in  $\text{BH}_3$ - und  $\text{B}_4\text{H}_8$ -Gruppen, und damit wird die Untersuchung der möglichen Reaktionen dieses  $\text{B}_4\text{H}_8$ -Restes ausgesprochen interessant.

<sup>51</sup>) A. B. Burg, J. inorg. nucl. Chem. 11, 258 [1959].

<sup>52</sup>) R. I. Wagner u. F. F. Caserio, ebenda 11, 259 [1959].

<sup>53</sup>) A. B. Burg u. J. R. Spielman, J. Amer. chem. Soc. 81, 3479 [1959].

Die eine Reaktionsmöglichkeit erkennt man sofort, wenn man die nach Entfernung einer  $\text{BH}_3$ -Gruppe aus  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  resultierende Struktur näher betrachtet.  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  selbst besitzt die nachstehend in ebener Projektion wiedergegebene Atomanordnung<sup>54</sup>):

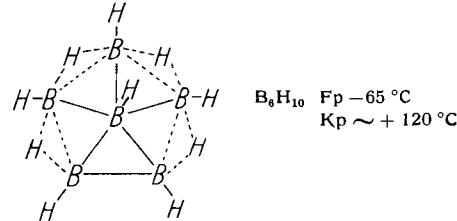


Bei Entfernung einer  $\text{BH}_3$ -Gruppe von einer der unteren Ecken (etwa der rechten) dieses Gebildes hinterbleibt ein  $\text{B}_4\text{H}_8$ -Rest, der sich von  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  lediglich durch das Fehlen zweier H-Atome unterscheidet; diese könnten an das obere rechte Bor-Atom gebunden werden, wobei sich dann noch B-H-B-Brücken entlang der von links unten nach rechts oben gezogenen Linie ausbilden müßten, um die  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ -Struktur zu vervollständigen. Diese Vorgänge könnten ohne wesentliche Veränderung der Positionen der vier Bor-Atome verlaufen, denn das mittlere Bor-Atom des obigen Strukturbildes liegt oberhalb der von den anderen vier Bor-Atomen gebildeten Ebene, so daß der  $\text{B}_4\text{H}_8$ -Rest die gleiche Konstellation wie das  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ -Molekül besitzt. Durch diese Betrachtung wird unsere alte Beobachtung, daß  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  mit Wasserstoff bereitwillig reagiert und dabei hohe Ausbeuten an Tetraboran und gleiche Mengen  $\text{BH}_3$  (in Form von  $\text{B}_2\text{H}_6$ ) liefert<sup>55</sup>), leicht verständlich.

### Hexaboran

Die gleiche Vorstellung dürfte sich auch auf unsere zweite neue  $\text{B}_5\text{H}_{11}$ -Reaktion anwenden lassen, nämlich die kürzlich entwickelte Methode, das seltene Hexaboran,  $\text{B}_6\text{H}_{10}$ , durch Einwirkung schwacher Basen auf  $\text{B}_5\text{H}_{11}$  in guter Ausbeute darzustellen<sup>56</sup>). Beispielsweise findet man nach dem Erwärmen einer Mischung von Pentaboran-11 und Dimethyläther von  $-78^\circ\text{C}$  auf Zimmertemperatur den Bor-Gehalt gleichmäßig auf Diboran, Tetraboran, Hexaboran und ein nichtflüchtiges polymeres Borhydrid verteilt. Bequemer ist es, das Pentaboran-11 bei 10 Torr und  $-20^\circ\text{C}$  über einen flüssigen Polyäther-Film strömen zu lassen. Der genaue Reaktionsablauf, durch den der  $\text{B}_4\text{H}_8$ -Rest in Hexaboran übergeführt wird, ist nicht bekannt, doch können wir zumindest soviel sagen, daß das völlige Ausbleiben einer Wasserstoff-Entwicklung bei dieser Reaktion durch die sehr starke Bindung des Wasserstoffs im  $\text{B}_4\text{H}_8$ -Rest zu erklären ist. Sehr wahrscheinlich entreißt dieser Rest anderen Borhydrid-Gruppen direkt den Wasserstoff und trägt dadurch zur Bildung des (wasserstoff-ärmeren) Hexaborans bei.

Die Struktur des Hexaborans sei in ebener Projektion wiedergegeben. In Wahrheit befindet sich das zentrale Bor-Atom oberhalb der von den anderen B-Atomen gebildeten Ebene<sup>57</sup>).



<sup>54</sup>) L. R. Levine u. W. N. Lipscomb, J. chem. Physics 22, 615 [1954].

<sup>55</sup>) A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 55, 4009 [1933].

<sup>56</sup>) J. L. Boone u. A. B. Burg, ebenda 81, 1766 [1959].

<sup>57</sup>) F. L. Hirshfeld, K. Eriks, R. E. Dickerson, L. L. Lippert jr. u. W. N. Lipscomb, J. chem. Physics 28, 59 [1958].

Unter Bezugnahme auf dieses Strukturbild kann man sich überlegen, auf welchen Wegen die Synthese dieses  $B_6H_{10}$  aus  $B_5H_{11}$  möglich ist. Eine einleuchtende Möglichkeit besteht darin, eine Borin-Gruppe in das  $B_5H_{11}$  einzufügen und mit Hilfe eines  $B_4H_8$ -Restes vier H-Atome zu entfernen. Wir erkennen aber auch, daß die oberen vier Bor-Atome unseres Strukturbildes in der Anordnung des  $B_4H_8$ -Restes vorliegen, an den eine H-B-B-H-Einheit durch zwei B-H-B-Brücken und zwei B-B-Bindungen (von einer Bindungsordnung  $\approx 1$ ) angegliedert ist. Der beste Mechanismus, um eine solche Gruppe einzufügen, läßt sich nicht ohne weiteres erkennen, doch können wir soviel sagen, daß eine gleichzeitige Angliederung von zwei  $BH_3$ -Gruppen kein günstiger Weg sein würde, da die erste  $BH_3$ -Gruppe ja nur das  $B_5H_{11}$ -Molekül wiederherstellen würde. Eine direkte Angliederung eines  $B_3H_6$ -Moleküls (bei anschließender Wasserstoff-Abspaltung) erscheint ebenfalls schwierig.

Tatsächlich gibt es so viele einleuchtende Wege, ein Hexaboran-Molekül aus den verfügbaren Bruchstücken zusammenzubauen, daß es im gegenwärtigen Zeitpunkt das beste sein dürfte, die weniger wahrscheinlichen Wege auszuschließen. Beispielsweise ließe sich die Entfernung zweier  $BH_3$ -Gruppen aus  $B_5H_{11}$  und der Zusammenbau von zwei der hinterbleibenden  $B_3H_5$ -Gruppen im Hinblick auf die

endgültige Struktur des  $B_6H_{10}$  und die anderweitigen Reaktionsmöglichkeiten der  $B_3H_5$ -Reste nur schwer verstehen. Tatsächlich fanden wir, daß bei Anwendung von 2 Molen  $(CH_3)_3N$  pro Mol  $B_5H_{11}$  die Ausbeute an Hexaboran nur 2% beträgt. Verwendeten wir dagegen nur 1 Mol  $(CH_3)_3N$  pro Mol  $B_5H_{11}$ , so betrugen die Ausbeuten bis zu 17%, bezogen auf verbrauchtes  $B_5H_{11}$ . Demnach scheint es, als ob die Bildung des  $B_6H_{10}$  dadurch begünstigt wird, daß man nur ein  $BH_3$  aus dem  $B_5H_{11}$  herauslässt, und zwar besonders dann, wenn man eine schwache Base wie z. B. einen Polyäther verwendet.

Einstweilen sind die neuen Verfahren jedenfalls gut genug, um Hexaboran für ein intensives Studium seiner Chemie in genügender Menge herzustellen — was bisher, seit Stock und Kuss ihre Formel vor über dreißig Jahren aufstellten<sup>58)</sup>, nicht der Fall gewesen ist.

Übersetzt von Dr. Günter Koch, Heidelberg

Eingegangen am 2. November 1959 [A 7]

<sup>58)</sup> A. Stock u. E. Kuss, Ber. dtsch. chem. Ges. 56 B, 802 [1923].

## Flüssiges Distickstoff-tetroxyd als Lösungsmittel

Von Prof. Dr. C. C. ADDISON\*)

Department of Chemistry, The University, Nottingham (Großbritannien)

Die Anwendbarkeit der reinen Verbindung als Reaktionsmedium ist begrenzt, doch werden durch Verdünnen mit geeigneten Solventien Reaktivität, Ionisation und Lösungseigenschaften erhöht. Derartige Solventien lassen sich in inerte,  $\pi$ -Donator- und Onium-Donator-Verbindungen einteilen. Das Studium wasserfreier Metallnitrate, Nitro-Komplexe und Metallnitrat- $N_2O_4$ -Solvate, die in diesem Lösungsmittel dargestellt werden können, ergaben wichtige Aufschlüsse über die Chemie der Nitrat-Gruppe.

Flüssiges Distickstoff-tetroxyd wurde erstmals 1901 von Frankland und Farmer<sup>1)</sup> auf seine Eigenschaften als Reaktionsmedium für Ionen-Reaktionen untersucht. Sie fanden, daß verschiedene Nichtmetalle und viele organische Verbindungen in der reinen Flüssigkeit gut löslich sind, daß sich jedoch einfache Metall-Salze nicht in ihr lösen. In neuerer Zeit wurde festgestellt, daß die Lösungseigenschaften und die Reaktivität des Distickstoff-tetroxyds durch Verdünnung mit anderen Solventien wesentlich erhöht werden können, ohne daß die typischen Züge der  $N_2O_4$ -Chemie verloren gehen. Heute ist die Chemie des Distickstoff-tetroxyds auf breiter Grundlage erforscht<sup>2)</sup>; im flüssigen Zustand kann die Verbindung als ein Lösungsmittel-System mit ungewöhnlichen Eigenschaften dienen.

Flüssigkeit besteht das Gleichgewicht  $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 NO_2$ ; die  $NO_2$ -Moleküle sind für die braune Farbe verantwortlich. Am Siedepunkt ist der Dampf zu 15,9%, die Flüssigkeit dagegen nur zu 0,1% dissoziiert. Am Gefrierpunkt enthält die Flüssigkeit 0,01% Stickstoff-dioxyd<sup>3-7)</sup>, so daß bei chemischen Reaktionen in der Flüssigkeit die Gegenwart von  $NO_2$  bedeutungslos ist. Bei 20 °C beträgt die Dichte der Flüssigkeit 1,4469 g/cm<sup>3</sup><sup>8)</sup>, die Viscosität 0,420 Centipoise<sup>8,9)</sup> und die Oberflächenspannung 26,5 dyn/cm<sup>10)</sup>.

Einige thermische Eigenschaften von Distickstoff-tetroxyd, die für seine Verwendung als Lösungsmittel von Bedeutung sind, gibt Tabelle 1 wieder.

Die elektrische Leitfähigkeit ist von besonderem Interesse, da flüssiges Distickstoff-tetroxyd eine niedrigere

Eigenschaft	Zahlenwert
Schmelzwärme <sup>11)</sup> .....	3,502 kcal/Mol
Kryoskopische Konstante $K_f$ .. (molare Gefrierpunkt-Erniedrigung pro 1000 g $N_2O_4$ ) <sup>12)</sup>	3,64°
Spezifische Wärme <sup>11)</sup> .....	33,9 cal/Grad·Mol (21,15 °C)
Verdampfungswärme .....	9,110 kcal/Mol
Ebullioskop. Konstante $K_s$ .... (molare Siedepunkts-Erhöhung pro 1000 g $N_2O_4$ ) <sup>11)</sup>	1,37°

Tabelle 1. Thermische Eigenschaften von flüssigem  $N_2O_4$

<sup>5)</sup> P. Gray u. P. Rathbone, ebenda 1958, 3550.

<sup>6)</sup> C. M. Steese u. A. G. Whittaker, J. chem. Physics 24, 776 [1956].

<sup>7)</sup> A. G. Whittaker, ebenda 24, 780 [1956].

<sup>8)</sup> C. C. Addison u. B. C. Smith, J. chem. Soc. [London] 1958, 3664.

<sup>9)</sup> G. N. Richter, H. H. Reamer u. B. H. Sage, Ind. Engng. Chem. 45, 2117 [1953].

<sup>10)</sup> Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Berlin 1936, 8. Aufl., Bd. 4, S. 782.

<sup>11)</sup> W. F. Giauque u. J. D. Kemp, J. chem. Physics 6, 40 [1938].

<sup>12)</sup> C. C. Addison, C. P. Conduit u. R. Thompson, J. chem. Soc. [London] 1951, 1303.

### Darstellung und physikalische Eigenschaften

Zur Darstellung von  $N_2O_4$  eignet sich am besten die thermische Zersetzung von Bleinitrat<sup>3,4)</sup>. Hierbei entsteht das Tetroxyd in Gegenwart von Sauerstoff, wodurch Verunreinigung mit  $N_2O_3$  vermieden wird. So dargestelltes  $N_2O_4$  ist ferner frei von sonstigen, nichtmetallischen Begleitsubstanzen. Die Flüssigkeit gefriert bei -11,2 °C und siedet unter Atmosphärendruck bei 21,15 °C. In reinem Zustand gefriert sie zu einem farblosen Festkörper, der in Gegenwart von Feuchtigkeit grün gefärbt ist. Diese Tatsache kann als ein empfindlicher Reinheits-Test dienen. In der

<sup>1)</sup> Prof. Dr. Hans von Wartenberg zum 80. Geburtstag gewidmet.

<sup>2)</sup> P. F. Frankland u. R. C. Farmer, J. chem. Soc. [London] 79, 1356, 1370 [1901].

<sup>3)</sup> P. Gray u. A. D. Yoffe, Chem. Reviews 55, 1069 [1955].

<sup>4)</sup> C. C. Addison, J. Allen, H. C. Bolton u. J. Lewis, J. chem. Soc. [London] 1951, 1289.

<sup>4)</sup> C. C. Addison u. R. Thompson, ebenda 1949, 218.