

Ausmaß. Die Butenolide gehen wohl aus der Umsetzung des Diazoketons mit dem Produkt der Wolff-Umlagerung, dem Phenyl-keten, hervor^{23).}

Die Daten der Tabelle 1 lehren, daß in Gegenwart von Kupfer oder Kupfer-Verbindungen die Ausbeute am 1.3-Addukt XXV erheblich ansteigt. Im Einklang mit der oben skizzierten Rolle des Kupfers kommt mit der Verlangsamung der Wolff-Umlagerung die Addition des Ketocarbens

Katalysator	Zerfalls-temperatur °C	% 2,5-Diphenyloxazol
ohne	150	0,4
Kupferschliff	95	16
Kupfer(I)-chlorid	50	3,6
Kupfer(I)-cyanid	90	17
Kupfer(I)-oxyd	140	13
Kupfer(II)-sulfat	100	12
Kupfer(II)-acetylacetonat	105	16

Tabelle 1. Einfluß von Katalysatoren auf die Umsetzung von Diazoacetophenon mit Benzonitril

²³⁾ Das Butenolid XXVII wurde schon von K. B. Wiberg u. T. W. Hutton, J. Amer. chem. Soc. 76, 5367 [1954], bei der Photolyse des Diazoacetophenons erhalten.

bzw. seiner Kupfer-Verbindung an die Nitril-Gruppe zum Zug. Analog vereinigt sich Diazoaceton mit Benzonitril in Gegenwart von Kupferbronze bei 85 °C zu 2-Phenyl-5-methyl-oxazol in 12% Ausbeute.

o-Chinondiazide sind wie Diazoketone der Wolff-Umlagerung zugänglich. Das erfolgreiche Auffangen mittels geeigneten Dipolarophilen im Anschluß an die thermische Ablösung des Stickstoffs beweist, daß die Ketocarbene echte Zwischenstufen (Delle im Energieprofil) sind. Daß auch beim Zerfall der Diazoketone Ketocarbene als Zwischenstufe auftreten, die Wolff-Umlagerung also nicht synchron mit der Stickstoff-Abgabe stattfindet, schließt wohl keine gewagte Extrapolation ein. Die Fortsetzung der Untersuchung muß lehren, wie weit die 1.3-Dipolaren Additionen der Ketocarbene von präparativ-synthetischer Bedeutung sind.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir aufrichtig für die Unterstützung des Arbeitsprogramms.

Eingegangen am 4. April 1961 [A 136]

Anorganische Reaktionen der Alkaliboranate

Von Dr. H. NÖTH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

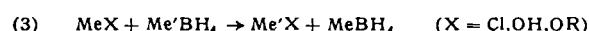
Die Alkaliboranate, $\text{Me}(\text{BH}_4)$, besitzen für die präparative anorganische Chemie große Bedeutung für die Darstellung von Wasserstoffverbindungen, Boranaten und Boranato-metallaten sowie von Borwasserstoff-Derivaten. Über die in den vergangenen 10 Jahren erzielten Fortschritte auf diesem Gebiet wird zusammenfassend berichtet.

Als H. I. Schlesinger und H. C. Brown 1940 erstmals über eine Verbindung LiBH_4 berichteten¹⁾, ließ sich noch nicht ahnen, daß damit der anorganischen und der organischen Chemie eine Substanz von großer präparativer Bedeutung geschenkt wurde. Ihr traten innerhalb weniger Jahre die Verbindungen NaBH_4 ²⁾, KBH_4 ²⁾, RbBH_4 ³⁾ und CsBH_4 ³⁾ zur Seite. Die Alkaliboranate⁴⁾, insbesondere das LiBH_4 und NaBH_4 , eroberten sich rasch einen Platz in der Skala der Reduktionsmittel für organische Verbindungen⁵⁾. Aber auch in der anorganischen Chemie haben sie heute eine zentrale Bedeutung für die Darstellung von Borwasserstoffen und deren Derivaten, von anderen Hydriden und Komplexhydriden erlangt, wie eingehende Untersuchungen der Arbeitskreise um E. Wiberg, H. I. Schlesinger, A. B. Burg und H. C. Brown zeigen.

I. Darstellung der Alkaliboranate

Zur Darstellung der Alkaliboranate steht eine große Zahl von Verfahren zur Verfügung, von denen sich jedoch nur einige für das Laboratorium bzw. die Technik eignen. Als Hydrierungsmittel dienen Diboran, die Alkalihydride oder die Alkaliboranate selbst, so daß man zwischen 3 Synthesen-

prinzipien unterscheiden kann, die in allgemeinst Formulierung durch die Gleichungen (1) bis (3) wiedergegeben werden.



1. Darstellung aus Diboran und dessen Derivaten

Die Alkaliboranate bestehen formal aus einem Alkalihydrid und dem Borwasserstoff BH_3 ($\text{MeBH}_4 = \text{MeH}\cdot\text{BH}_3$). Die einfachste Synthese beruht demnach auf der Vereinigung dieser Komponenten, wobei BH_3 in Form von Diboran (BH_3)₂ angewandt werden muß. Die Umsetzung (4)



verläuft jedoch nur in Gegenwart eines Lösungsmittels für Diboran und Alkaliboranat mit genügender Geschwindigkeit^{2, 6-10}; ein hoher Verteilungsgrad des Hydrids und gute Löslichkeit des Diborans in den als Lösungsmitteln verwendeten Äthern begünstigen die Reaktion.

Sehr gute Ausbeuten an Alkaliboranaten erhält man auch bei der Einwirkung von Diboran auf Alkalialkoholate², -trimethoxyboranate² und -tetramethylborate²). Hier reagiert Diboran bereits ohne Lösungsmittel quantitativ, da offensichtlich der nach Gl. (5) bis (7) ent-

¹⁾ H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 62, 3429 [1940].

²⁾ H. I. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra u. L. R. Rapp, ebenda 75, 199 [1953].

³⁾ M. D. Banus, R. W. Bragdon u. A. A. Hinckley, ebenda 76, 3848 [1954].

⁴⁾ Auf Grund der Richtsätze für die Nomenklatur der Anorganischen Chemie ist das BH_4^- -Ion als Tetrahydridoborat zu bezeichnen. Der von E. Wiberg vorgeschlagene Name „Boranat“ ist dem anderen bei der Nomenklatur der Tripel-hydride überlegen, weshalb die Bezeichnung „Boranat“ vorzuziehen ist.

⁵⁾ N. G. Gaylord: Reduction with Complex Metal Hydrides, Interscience Publ., Inc., New York 1956.

⁶⁾ H. Nöth u. H. Beyer, Chem. Ber. 93, 928 [1960].

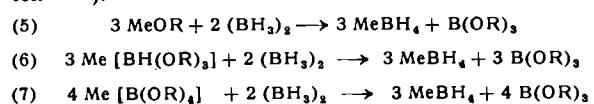
⁷⁾ H. C. Brown u. P. A. Tierney, J. Amer. chem. Soc. 79, 5400 [1957]; 80, 1552 [1958].

⁸⁾ Olin Mathieson Chem. Corp., DAS 1072597 (1958).

⁹⁾ Callery Chem. Co., AP 2796328, 2796329 (1957).

¹⁰⁾ E. Wiberg u. O. Klejnot, unveröff.; O. Klejnot, Diplomarbeit, München 1953.

stehende Borsäureester die Rolle des Lösungsmittels übernimmt. Diese Reaktionen eignen sich in Gegenwart eines Äthers ganz allgemein zur Darstellung von Metallboranaten^{11–13}.

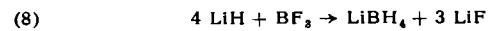


Neuere, im Laboratorium wohl nicht so allgemein anwendbare Verfahren benutzen als Hydrierungsmittel Alkyldiborane¹⁴), oder Polyboran (BH_x) in Gegenwart von Wasserstoff bei erhöhtem Druck und Temperatur¹⁵). Schließlich kann man auch N-Trialkylborazane mit Alkalihydriden¹⁶), Natriumacetylid und Wasserstoff¹⁷), Alkaliarylen oder -alkoxyden¹⁸) bei 100 bis 300 °C, auch in Gegenwart eines Lösungsmittels, wie z. B. Borsäureester¹⁹), zu Alkaliboranaten umsetzen.

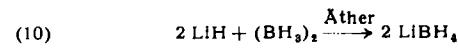
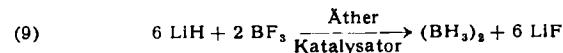
2. Darstellung über Alkalihydride

Die eben besprochenen Alkaliboranat-Synthesen sind technisch wenig attraktiv, da sie vom Diboran ausgehen. Dieses wird in den meisten Fällen aus einem Alkalihydrid und einem Borhalogenid dargestellt. Es ist deshalb zweckmäßig, die Reaktion nach Gl. (4) mit der Diboran-Darstellung zu koppeln.

In einem einstufigen Prozeß gewinnt man Lithiumboranat aus Lithiumhydrid und Borfluorid in Gegenwart von Äther bei 125 °C²⁰) Gl. (8). Wesentlich besser läßt sich diese



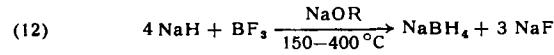
Reaktion lenken, wenn man sie in zwei Teilschritte zerlegt^{6,10}): im ersten Schritt wird Diboran erzeugt (Gl. 9)^{21–23}), welches im zweiten Schritt mit Lithiumhydrid



zu Lithiumboranat reagiert (Gl. 10). Um einen kontrollierbaren Reaktionsablauf zu erzielen, muß die Reaktion nach Gl. (9) durch Zugabe von LiBH_4 ^{10,21}), LiAlH_4 ⁶³), B(OR)_3 ¹⁰ oder ROH ¹⁰) katalysiert werden. Noch besser ist es, Diboran nach der leicht zu beherrschenden Reaktion (11) darzustellen und die Reaktion (10) anzuschließen²⁴).



Die Umsetzungen von LiH mit Borfluorid verlaufen wesentlich übersichtlicher als die mit NaH²²). Ohne Lösungsmittel bilden sich in beiden Fällen, auch bei hoher Temperatur, keine Boranate, sondern im wesentlichen nur die Trifluoroborane: $\text{H}^- + \text{BF}_3 \rightarrow [\text{HBF}_3]^{22,25}$). In Gegenwart von Natriumalkoholat entsteht jedoch aus NaH und BF_3 Natriumboranat²⁶) (Gl. 12).



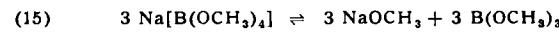
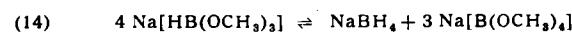
- ¹¹) E. Wiberg u. O. Klejnot, unveröff.; O. Klejnot, Diss., München 1955; O. Klejnot, 17. IUPAC-Kongreß, München 1959, Kurzref. A 212.
- ¹²) E. Wiberg, H. Nöth u. R. Hartwimmer, Z. Naturforsch. 10b, 292 [1954]; E. Wiberg u. R. Hartwimmer, ebenda 10b, 193 [1954].
- ¹³) E. Zange, Chem. Ber. 93, 652 [1960].
- ¹⁴) R. Köster, DAS 1062227 (1957).
- ¹⁵) Callery Chem. Co., AP 2889194 (1959).
- ¹⁶) R. Köster, Angew. Chem. 69, 94 [1957].
- ¹⁷) R. Köster, DAS 1034996 (1956).
- ¹⁸) R. Köster, DAS 1035109 (1956).
- ¹⁹) R. Köster, DAS 1018397 (1955).
- ²⁰) G. Wittig u. P. Hornberger, Liebigs Ann. Chem. 577, 18 [1952]; EP. 711174 (1954).
- ²¹) J. R. Elliot, E. M. Boldeback u. G. F. Roedel, J. Amer. chem. Soc. 74, 5047 [1952].
- ²²) H. J. Schlesinger, H. C. Brown, J. R. Gilbreth u. J. J. Katz, ebenda 75, 195 [1953].
- ²³) H. J. Schlesinger u. H. C. Brown, AP 2543511 (1946).
- ²⁴) Metallgesellschaft A.G., DBP. 950846 (1956).
- ²⁵) J. Goubeau u. R. Bergmann, Z. anorg. allg. Chem. 263, 69 [1950].
- ²⁶) E. I. DuPont, AP 2684888 (1954).

Ganz allgemein läßt sich Natriumhydrid durch Alkoholate²⁶), Borsäureester²⁷) oder Boralkyle²⁸) aktivieren. Die zuletzt genannten Verbindungen reagieren mit dem Hydrid unter Komplexbildung, z. B. $\text{NaH} + \text{BR}_3 \rightarrow \text{NaH}\cdot\text{BR}_3$, welches so aus dem Kri stallverband des festen Alkalihydrids abgelöst wird. Alkalialkoholat katalysiert wohl über die Reaktion mit Borfluorid: $3 \text{NaOR} + \text{BF}_3 \rightarrow 3 \text{NaF} + \text{B(OR)}_3$; es wird also ein katalytisch wirkender Borsäureester erzeugt. Die „komplexierten“ Alkalihydride reagieren dann nach Gl. (12) zum Boranat, wodurch erneut Borsäureester bzw. Boralkyl frei wird.

Die auf dieser Grundlage basierenden Verfahren haben gegenüber den von Schlesinger, Brown und Finholt²⁹) entwickelten eine geringere Bedeutung. Das nach Gl. (13)

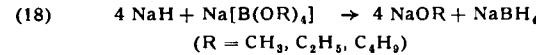
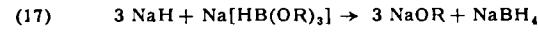
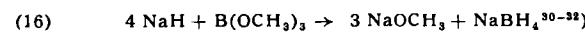


leicht zugängliche Natrium-trimethoxoboratan disproportioniert bei 250 °C nach Gl. (14), wenn man den gemäß Gl. (15) im Gleichgewicht stehenden Borsäuremethylester



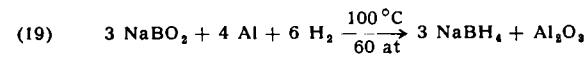
entfernt. Das Gleichgewicht (14) verschiebt sich bereits bei Raumtemperatur auf die Seite des Natriumboranates, wenn man in Tetrahydrofuranlösung arbeitet, da NaBH_4 in diesem Lösungsmittel schwerlöslich ist⁷).

Den nach Gl. (15) entstehenden Ester kann man auch mit NaH abfangen (vgl. Gl. (13)²⁹). Damit kommt es letztlich zur Reaktion (16), welche die Umsetzungen (17) und (18) einschließt.



Natriumhydrid hydriert nicht nur Borsäureester zum Boranat, sondern bei erhöhter Temperatur auch $\text{B}_2\text{O}_3^{29,32,33}$), BPO_4^{34}), $\text{NaBO}_2^{29,35}$) oder höhere Borate³⁶).

Eine Variante dieser Verfahren besteht darin, daß man das Alkalihydrid während der Reaktion erzeugt. So entsteht NaBH_4 bei der Reaktion von Natrium, Wasserstoff und Borfluorid³⁷) oder Trimethylborat³⁸) oder auch nach Gl. (19)³⁹). Dieses und ähnliche Verfahren besitzen für die



technische Darstellung von Natriumboranat große Bedeutung⁴⁰).

Die anfallenden Alkaliboranate werden aus dem Reaktionsgemisch durch Äther, Ammoniak oder Amine extrahiert.

3. Darstellung durch doppelte Umsetzung

Da Natriumboranat technisch dargestellt wird, interessieren Methoden, wie dieses in die anderen Alkaliboranate, insbesondere in das reaktionsfähige LiBH_4 , umgewandelt werden kann. Dies gelingt sehr leicht durch doppelte Um-

²⁷) Degussa, DBP 956037 (1957), EP. 790164 (1958).

²⁸) Kalichemie, DAS 1058478, DAS 1061301 (1957).

²⁹) H. J. Schlesinger, H. C. Brown u. A. E. Finholt, J. Amer. chem. Soc. 75, 205 [1953].

³⁰) Metal Hydrides Inc., AP 2856274 (1958).

³¹) Metal Hydrides Inc., AP 2543746 (1946).

³²) Callery Chem. Co., Belg. P. 535059 (1956), EP. 774728 (1957).

³³) E. I. DuPont, AP 2715057 (1955); AP 2926989 (1960).

³⁴) Thiokol Chem. Corp., AP 2849276 (1958).

³⁵) Farbenfabriken Bayer, DAS 1036222 (1956).

³⁶) Farbenfabriken Bayer, DAS 1067005 (1957).

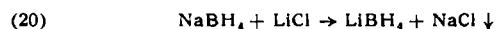
³⁷) Callery Chem. Co., AP 2744810 (1957), DBP 958646 (1957).

³⁸) Amer. Potash Chem. Co., AP 2898184 (1959).

³⁹) Farbenfabriken Bayer, DAS 1053476 (1957).

⁴⁰) F. Schubert u. K. Lang, Angew. Chem. 72, 994 [1959].

setzung mit Lithiumhalogeniden in Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid (Gl. 20) ⁴¹⁻⁴³).



Kalium-, Rubidium- und Caesiumboranat erhält man durch doppelte Umsetzung der Hydroxyde ^{3,44}), Alkoxyde ³) Halogenide ⁴⁵), Sulfate ⁴⁵) oder Oxalate ⁴⁶) in Gegenwart von



Wasser, Alkoholen oder Aminen, z. B. nach Gl. (21). Zuverlässige Darstellungsvorschriften für die Alkaliboranate finden sich in den zitierten Arbeiten ^{2,3,6,7}).

II. Allgemeine und physikalische Eigenschaften der Alkaliboranate

Die Alkaliboranate sind feste, farblose, kristalline Salze, deren wichtigste Konstanten in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Die Alkaliboranate kristallisieren mit Ausnahme des LiBH_4 kubisch flächenzentriert. Das Boratom ist tetraedrisch von 4 Wasserstoffatomen umgeben, in Übereinstimmung mit den IR-, Raman- ⁵¹ und kernmagnetischen

Eigenschaften	LIBH_4	NaBH_4	KBH_4	RbBH_4	CsBH_4
F_p [°C]	278	-	-	-	-
Zers.-P. [°C]	~280	~400	~500	-	-
ρ [g/cm³]	0,66 ⁴⁷)	1,07 ⁴⁸)	1,17 ⁵³)	1,20 ⁵³)	2,40 ⁵³)
Brechungsindex	-	1,542 ⁴⁹)	1,494 ⁴⁹)	1,483 ⁴⁹)	1,496
Gitterkonstanten [Å]	a) 6,81 b) 4,43 ⁴⁷) c) 7,17	a) 6,16 ⁴⁸) b) 6,73 ⁵³)	a) 7,03 ⁵³)	a) 7,03 ⁵³)	a) 7,42 ⁵³)
Raumgruppe	Pnmm	Fm 3m	Fm 3m	Fm 3m	Fm 3m
Bildungswärme (kcal/Mol)	-44,1 ⁵⁴)	-45,5 ⁵⁰)	-58 ⁵⁰)	-59 ⁵⁰)	-63 ⁵⁰)

*) Berechnet für kubisches LiBH_4 .

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Alkaliboranate

Resonanzspektren ⁵²). Das BH_4^- -Ion besitzt einen Radius von 2,04 Å ⁵³). Es ist damit etwas größer als das Bromid-Ion (1,95 Å), jedoch ist seine Polarisierbarkeit mit 3,94 Å kleiner als die des Bromids (4,16 Å) ⁴⁹).

Die Bildungsenergie des BH_4^- (aq)-Ions wurde zu $\Delta F^0 = -228,9$ kcal/Mol berechnet. Hieraus ergibt sich für die Reaktion (22) ein Redoxpotential von $-1,24$ V ⁴⁹; experimentell wurde $-1,23$ V ⁵⁴) ermittelt.



In einer Lösung von Diäthyläther zeigt LiBH_4 das doppelte Molekulargewicht ⁵⁵) und liegt hier wohl als Auto-komplex $\text{Li}(\text{Li}(\text{BH}_4)_2)$ vor. Natriumboranat besitzt in flüssigem Ammoniak normales Molekulargewicht, was für ein Ionenassoziat spricht ⁵⁶).

⁴¹) Usines Chim. Rhône-Poulenc, AP 2726926 (1955), EP. 709891 (1954).

⁴²) György Kutato Intezet, DAS 1045375 (1956), EP. 795132 (1958).

⁴³) Metal Hydrides Inc., AP 2829246 (1958).

⁴⁴) Metal Hydrides Inc., AP 2720444 (1955).

⁴⁵) Usines Chim. Rhône-Poulenc, FP. 1044339 (1956).

⁴⁶) Callery Chem. Co., AP 2874024 (1959).

⁴⁷) P. M. Harris u. E. P. Meibohm, J. Amer. chem. Soc. 69, 1231 [1947].

⁴⁸) A. M. Soldate, ebenda 69, 987 [1947].

⁴⁹) W. A. Stockmayer, D. W. Rice u. C. Stephenson, ebenda 77, 1980 [1955].

⁵⁰) A. P. Altschuller, ebenda 77, 5455 [1955].

⁵¹) L. A. Woodward u. H. L. Roberts, J. chem. Soc. [London] 1956, 1170; R. C. Taylor, D. R. Schultz u. A. R. Emery, J. Amer. chem. Soc. 80, 27 [1958]. J. Goubeau u. H. Kallfass, Z. anorg. allg. Chem. 299, 160 [1959].

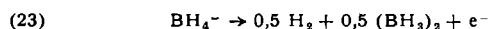
⁵²) R. A. Ogg Jr., J. chem. Physics 22, 1933 [1954].

⁵³) S. C. Abrahams u. J. Kalnajs, ebenda 22, 434 [1954].

⁵⁴) R. C. Pescock, J. Amer. chem. Soc. 75, 2862 [1953].

⁵⁵) E. Wiberg, W. Gösele u. H. Nöth, unveröffentl.

In Lösungsmitteln kleinerer Dielektrizitätskonstante sind die Alkaliboranate, in Übereinstimmung mit den Molekulargewichtsbestimmungen, nur sehr wenig in freie Ionen dissoziiert. Die elektrische Leitfähigkeit einer 0,5 n LiBH_4 -Lösung in Äther beträgt z. B. $<10^{-6}$, die einer 0,3 n LiBH_4 -Lösung in Tetrahydrofuran jedoch schon $7,7 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ⁵⁷). Lösungen von Natriumboranat in Dimethylformamid leiten den elektrischen Strom sehr gut. Das Boranat-Ion wird an der Anode gemäß Gl. (23) entladen ⁵⁸).



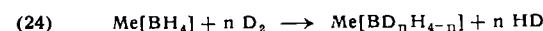
III. Reaktionen der Alkaliboranate

Die chemischen Eigenschaften der Alkaliboranate sind im wesentlichen durch die des Boranat-Ions gekennzeichnet. In ihm tragen die Wasserstoffatome eine negative Partialladung, die für die reduzierende Wirkung der Boranatgruppe verantwortlich ist. Bei Komplexbildungsreaktionen verhalten sich die Alkaliboranate etwa so wie die Alkalibromide, weshalb dem Boranat-Ion ein Pseudohalogenidcharakter zugeschrieben werden kann ⁵⁹). Das Boranat-Ion wirkt als nucleophiles Teilchen. An seine B-H-Bindungen können sich polare Doppelbindungen leicht anlagern.

1. Reaktionen mit Elementen

a) Mit Wasserstoff

Unterhalb der Zersetzungstemperatur der Alkaliboranate hat man nur dann eine Reaktion mit einem Element zu erwarten, wenn dieses oxydierende Eigenschaften besitzt. Bei Temperaturen oberhalb von 200 °C sind die B-H-Bindungen energiereich genug, um mit Deuterium zu reagieren. Ein statistischer Isotopenaustausch erfolgt bei LiBH_4 bereits bei 200 °C, bei NaBH_4 bei 350 °C ⁶⁰). Die deformierende Wirkung des Lithium-

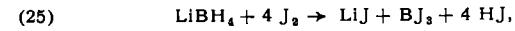


kations auf das Boranatanion gibt sich in der um 150 °C niedrigeren Reaktionstemperatur zu erkennen.

In Gegenwart von Wasserstoff wird die Zersetzung der Alkaliboranate stark zurückgedrängt und erfolgt dann oberhalb von 500 °C ⁶¹). Dies läßt darauf schließen, daß der Primärschritt der unter Wasserstoffsäbspaltung verlaufenden Zersetzung reversibel ist.

b) Mit Halogenen

Bei der Einwirkung von Halogenen auf die Alkaliboranate entstehen Borhalogenide. So erhält man Borjodid in guter Ausbeute aus LiBH_4 und J_2 in Cyclohexan ⁶²). Allerdings entsteht BJ_3 nicht nur im Sinne der Gl. (25), sondern es entweichen neben Jodwasserstoff auch Wasserstoff



⁵⁶) R. W. Parry, G. Kodama u. D. R. Schultz, J. Amer. chem. Soc. 80, 24 [1958].

⁵⁷) E. Wiberg u. G. N. Schrauzer, unveröffentl.; G. N. Schrauzer, Dissert., München 1956.

⁵⁸) Olin Mathieson Chem. Corp., AP 2876179 (1959).

⁵⁹) Der Grimmsche Hydridverschiebungssatz fordert: F^- , OH^- , NH_2^- , CH_3^- , BH_4^- . Diese Anionen sind isoelektronisch, jedoch besitzt das Boranat-Ion, im Gegensatz zu den anderen Anionen, kein freies Elektronenpaar.

⁶⁰) W. G. Brown, L. Kaplan u. K. E. Wilzbach, J. Amer. chem. Soc. 74, 1343 [1952].

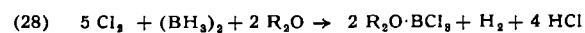
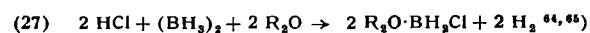
⁶¹) A. G. Ostroff u. R. T. Sanderson, J. inorg. nucl. Chem. 4, 230 [1957].

⁶²) Th. Renner, Angew. Chem. 69, 478 [1957].

und etwas Diboran. Zunächst reagiert LiBH_4 mit J_2 wohl unter Bildung von Diboran, das dann durch Jod weiter oxydiert wird, denn bei der Umsetzung von Chlor mit Lithiumboranat in Äther bei -60°C bilden sich Lithiumchlorid, Wasserstoff und Diboran⁶³⁾.

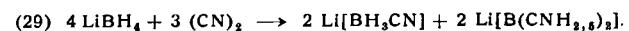


rid, Wasserstoff und Diboran⁶³⁾). Da HCl und Cl_2 die Wasserstoffatome des Diborans im Gegenwart von Äther zu substituieren vermögen (Gl. 27, 28), bildet sich als Endprodukt der Reaktion Borchlorid-Ätherat⁶³⁾.

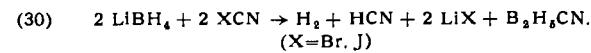


c) Mit Pseudohalogenen

Dicyan setzt sich mit Lithiumboranat im Molverhältnis 3:4 um. Hierbei erhält man Lithium-cyano-boranat, $\text{Li}[\text{BH}_3\text{CN}]$, neben einem Produkt der Zusammensetzung $\text{Li}[\text{B}(\text{CNH}_{2,5})_2]$, in dem die CN-Gruppe reduziert wurde⁶⁶⁾.

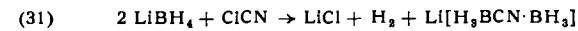


Jod- und Bromcyan reagieren bei -60°C in Äther mit Lithiumboranat im Molverhältnis 1:1 nach Gl. (30). Das entstehende $\text{B}_2\text{H}_5\text{CN}$ besitzt die Struktur eines Boran-



cyanborans, $\text{BH}_2\text{CN}\cdot\text{BH}_3$, und kann mit Trimethylamin in die stabile Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BH}_2\text{CN}\cdot\text{BH}_3$, N-Trimethyl-B-cyan-boran, übergeführt werden.

Lithium-boran-cyanoboranat, $\text{Li}[\text{BH}_3\text{CN}\cdot\text{BH}_3]$, ist das Produkt der Reaktion von Chlorcyan und Lithiumboranat im Molverhältnis 1:2. Es kann auch direkt aus Diboran



und Lithiumcyanoboranat, $\text{Li}[\text{H}_3\text{BCN}]$, in Gegenwart von Äther dargestellt werden⁶⁶⁾.

d) Mit Sauerstoff

Gegen Luftsauerstoff sind die Alkaliboranate bei Raumtemperatur beständig. Ab 420°C werden sie jedoch zum Metaborat oxydiert⁶⁷⁾. Bei dieser Oxydation konnten keine Zwischenstufen festgestellt werden.

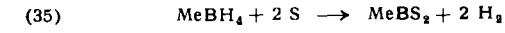
e) Mit Schwefel

Schwefel wird von Lithiumboranat in Gegenwart von Äther oder Tetrahydrofuran bereits bei Raumtemperatur zur Sulfid-Stufe reduziert⁶⁷⁾. Hierbei sind jedoch nur zwei Wasserstoffatome des LiBH_4 reduktionsaktiv. Der Reaktionsverlauf wird durch Gl. (32) bis (34) wiedergegeben.



Das Diboranylsulfid, $\text{S}(\text{BH}_2)_2$, tritt dabei nicht in freier Form auf, sondern komplex gebunden an $\text{Li}[\text{BSH}_2]$ als $\text{Li}[\text{BSH}_2]\cdot\text{S}(\text{BH}_2)_2 = \text{Li}[\text{B}_3\text{S}_2\text{H}_6]$, das ein in Äther schwerlösliches Ätherat bildet.

Bei 250 bis 350°C werden alle Wasserstoffatome der Boranatgruppe von Schwefel zu Wasserstoff oxydiert⁶⁷⁾.



Man erhält auf diese Weise die Alkali-metathioborate ($\text{Me} = \text{Na, K}$).

⁶³⁾ H. Nöth, unveröffentl.

⁶⁴⁾ A. B. Burg, Angew. Chem. 72, 183 [1960].

⁶⁵⁾ H. Nöth u. H. Beyer, Chem. Ber. 93, 2251 [1960].

⁶⁶⁾ E. Wiberg u. U. Kerscher, unveröffentl.; U. Kerscher, Dissert., München 1960.

⁶⁷⁾ H. Nöth u. G. Mikulaschek, unveröffentl.

2. Reaktionen mit Wasserstoff- und Alkylverbindungen

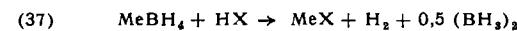
In binären Wasserstoffverbindungen EH_n besitzen die Wasserstoffatome, je nach der Elektronegativität des Elementes E, eine positive oder eine negative Partialladung. Da die Wasserstoffatome der Boranatgruppe Hydridcharakter besitzen, also eine negative Partialladung tragen,



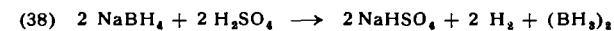
kann man erwarten, daß sie mit Wasserstoffatomen positiver Teilladung unter Wasserstoffentwicklung reagieren Gl. (36). Im Gegensatz dazu sollten sich Hydride gegenüber den Alkaliboranaten als inaktiv erweisen.

a) Halogenwasserstoffe und Pseudohalogenwasserstoffe

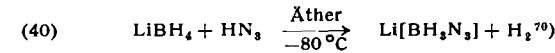
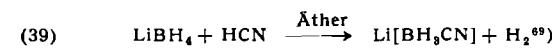
Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff wirken selbst bei -80°C auf die Alkaliboranate nach Gl. (37) ein^{2, 68)}. Die Umsetzung bleibt auf der Stufe des Diborans stehen, da



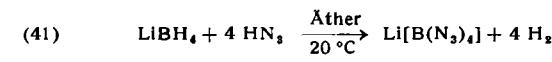
HCl mit Diboran in Abwesenheit eines Äthers oder Amins nur langsam reagiert. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß auch hochkonzentrierte Schwefelsäure mit Natriumboranat in Gegenwart von Chlorbenzol in ausgezeichneten Ausbeuten Diboran liefert⁶⁸⁾. Wenn das Anion



X^- der Säure HX genügend basisch ist, lagert sich das nach Gl. (37) entstehende BH_3 sofort an X^- an. Es kommt so zu einer Substitution am Boranat-Ion. Als Beispiele seien die Umsetzungen mit HCN und HN_3 genannt. HCN vermag



nur ein Wasserstoffatom der Boranat-Gruppe zu substituieren, die wesentlich stärkere Säure HN_3 bei Raumtemperatur jedoch alle vier:



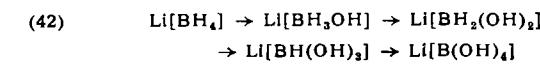
b) Wasserstoff- und Alkylverbindungen der VI. Hauptgruppe

α) Wasser

Die Alkaliboranate sind in Wasser löslich und bilden metastabile Lösungen. Über die Reaktionen der Alkaliboranate in wässriger Lösung wird in Abschnitt III, 7 berichtet.

Ogleich Lithiumboranat hygroskopisch ist, wurden noch keine Hydrate beschrieben. Natriumboranat bildet ein bis 36°C stabiles Dihydrat $\text{NaBH}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ⁷¹⁾. Kaliumboranat neigt nicht zur Hydratbildung.

Mit Wasser reagiert LiBH_4 bei 0°C kaum; bei 20°C wird etwa ein Viertel, bei 100°C rasch die Hälfte der theoretisch möglichen Wasserstoffmenge frei, was auf eine schrittweise Hydrolyse über ein Mono-, Di- und Trihydroxoboranat zum Tetrahydroxoborat schließen läßt⁷²⁾:



⁶⁸⁾ H. G. Weiss u. I. Shapiro, J. Amer. chem. Soc. 81, 6167 [1959].

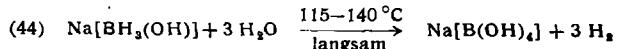
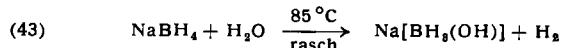
⁶⁹⁾ G. Wittig u. P. Raff, Z. Naturforsch. 6b, 225 [1951].

⁷⁰⁾ E. Wiberg u. H. Michaud, ebenda 9b, 499 [1954].

⁷¹⁾ E. Jensen: A Study of NaBH_4 , Nyt Nordish Forley, Copenhagen 1954.

⁷²⁾ W. I. Michejewa u. J. M. Fednewa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 107, 99 [1955].

Natriumboranat setzt sich dagegen mit Wasser in einer zweistufigen Reaktion um⁷³⁾ (Gl. 43, 44). Kaliumboranat soll in gleicher Weise wie LiBH₄ hydrolysiert^{73a)}.



β) Alkohole

Bei tiefer Temperatur sind alkoholische Alkaliboranat-Lösungen beständig. Die Beständigkeit nimmt vom Lithium- zum Kaliumboranat beträchtlich zu. Bei erhöhter Temperatur erfolgt, insbesondere im Falle des LiBH₄, Substitution unter Wasserstoffentwicklung²⁾ und Bildung von Alkali-tetraalkoxoboraten.



In Gegenwart von Essigsäure verläuft Reaktion (45) wesentlich rascher und ist zur Darstellung von Borsäure-estern geeignet⁷⁴⁾:



γ) Äther

Da Äther keinen reaktionsfähigen Wasserstoff enthalten, können sie naturgemäß mit Alkaliboranaten keine Substitutionsreaktion eingehen. Alkaliboranate lösen sich aber in vielen Äthern und kristallisieren aus diesen in Form von Solvaten. Bisher wurden definierte Solvate der Molverhältnisse MeBH₄:Äther = 1:2, 1:1 und 2:1 festgestellt. 1:2-Solvate bilden Dimethylätther⁷⁵⁾ und Tetrahydrofuran⁷⁶⁾ mit LiBH₄. Einige der untersuchten Systeme seien angeführt: LiBH₄·O(CH₃)₂⁷⁵⁾, LiBH₄·O(C₂H₅)₂⁷⁷⁾, LiBH₄·O(i-C₃H₇)₂⁷⁸⁾, LiBH₄·OC₄H₈⁷⁶⁾ und LiBH₄·O₂C₄H₈⁷⁹⁾.

δ) Mercaptane

Thioalkohole reagieren mit Lithiumboranat wie Alkohole⁸⁰⁾. Thiophenol reagiert rascher als Äthylmercaptan.



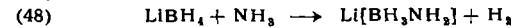
Im Vergleich zur Reaktion (45) ist es schwieriger, das letzte Wasserstoffatom der Boranatgruppe zu substituieren, was wohl auf sterische Faktoren zurückzuführen ist.

c) Wasserstoff- und Alkylverbindungen der V. Hauptgruppe

α) Ammoniak und Amine

Ebenso wie in Wasser lösen sich die Alkaliboranate in flüssigem Ammoniak, das z. B. mit LiBH₄ die definierten Solvate LiBH₄·NH₃, LiBH₄·2 NH₃, LiBH₄·3 NH₃ und LiBH₄·4 NH₃⁸¹⁾ bildet. Obgleich NaBH₄ in flüssigem Ammoniak gut löslich ist und mit Ammoniak-Gas bei Raumtemperatur flüssige Lösungen liefert, wurde bisher kein definiertes Ammoniakat des NaBH₄ beschrieben.

Eine Substitution unter Wasserstoffentwicklung, z. B. nach Gl. (48), wurde ebenfalls noch nicht beobachtet, dürfte aber bei erhöhter Temperatur möglich sein, da z. B. LiAlH₄ rasch mit NH₃ reagiert⁸²⁾.



⁷³⁾ J. Goubeau u. H. Kallfass, Z. anorg. allg. Chem. 299, 160 [1959].

^{73a)} W. I. Michejewa u. W. Ju. Ssurs, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 91, 1133 [1953]; 93, 67 [1953].

⁷⁴⁾ H. C. Brown, E. J. Mead u. C. J. Shoaf, J. Amer. chem. Soc. 78, 3613 [1956].

⁷⁵⁾ G. W. Schaeffer, T. L. Kotski u. D. L. Eckstedt, ebenda 79, 5912 [1957].

⁷⁶⁾ E. Wiberg, H. Nöth u. R. Usón, Z. Naturforsch. 11b, 490 [1956].

⁷⁷⁾ T. L. Kotski, H. R. Moore, L. E. Roth, K. J. Martin u. G. W. Schaeffer, J. Amer. chem. Soc. 80, 549 [1958].

⁷⁸⁾ G. W. Schaeffer, H. R. Moore u. K. J. Martin, J. physic. Chem. 92, 3806 [1958].

⁷⁹⁾ M. Paul u. N. Joseph, Bull. Soc. chim. France 1953, 758.

⁸⁰⁾ E. Wiberg u. H. Nöth, unveröffentl., H. Nöth; Dissert., Universität München 1954.

⁸¹⁾ E. A. Sullivan u. S. Johnson, J. physic. Chem. 93, 233 [1959].

⁸²⁾ A. E. Finkolt, A. C. Bond Jr. u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 78, 3613 [1956].

Monomethylamin bildet mit LiBH₄ Aminate mit 1, 3 und 4 Molekülen CH₃NH₂⁸³⁾. Trimethylamin bildet ein Mono- und Di-trimethylaminat des LiBH₄⁸⁴⁾. Diese Aminate sind in Äther schwer löslich und können durch Einleiten des Amins in eine Ätherlösung von LiBH₄ dargestellt werden.

β) Hydrazin

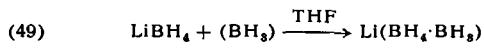
Hydrazin bildet mit LiBH₄ ein in Äther schwerlösliches Solvat der Zusammensetzung LiBH₄·N₂H₄, Fp (Zers.) 160 °C⁸³⁾.

d) Wasserstoff- und Alkylverbindungen der III. Hauptgruppe

Wie bereits erwähnt, kann man nicht erwarten, daß ein Hydrid mit den Alkaliboranaten unter Substitution reagiert. Die Hydride der III. Hauptgruppe, EH₃, sind jedoch, im Gegensatz zu den Hydriden der IV. Hauptgruppe, starke Lewis-Säuren und demgemäß ausgeprägt elektrophil. Das zeigt sich z. B. daran, daß sie nicht monomer als EH₃, sondern nur dimer (EH₃)₂ (E = B), bzw. polymer (EH₃)_n (E = Al, Ga, In), existieren. Die Polymerisation wird durch Ausbildung von Wasserstoffresonanzbrücken bewerkstelligt. Eine Wechselwirkung zwischen dem Boranation der Alkaliboranate und einem Hydrid EH₃ über eine einfache Wasserstoffresonanzbrücke ist, da Hydridwasserstoffatome leicht deformierbar sind, durchaus möglich.

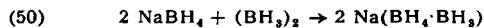
α) Diboran

In Ätherlösung reagiert Diboran mit Lithiumboranat nicht⁵⁷⁾, wie Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zeigten. In Tetrahydrofuran steigt die Leitfähigkeit einer LiBH₄-Lösung bei Zugabe einer Diboranlösung rasch an und erreicht einen Äquivalenzpunkt, welcher der Reaktion

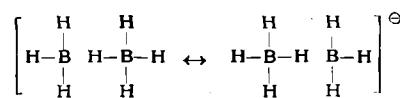


(49) entspricht. Beim Abziehen des Lösungsmittels zerfällt die Verbindung in Umkehrung der Bildungsgleichung⁵⁷⁾.

Gleiches gilt für die Verbindung NaBH₄·BH₃, die sich bei der Einwirkung von Diboran auf in Diglycoldimethyläther gelöstes NaBH₄ bildet⁸⁵⁾.



Wenngleich die Struktur des Anions B₂H₇⁻ = (BH₄·BH₃)⁻ durch physikalische Untersuchungen noch nicht sichergestellt ist, darf man annehmen, daß eine Absättigung der Valenzen durch eine einfache Resonanz-Wasserstoffbrücke (B—H—B-Dreizentrenbindung) erfolgt. Zur Stabilität des Diboran-Anions B₂H₇⁻ trägt sicherlich die Resonanz zwischen den beiden Grenzstrukturen



bei. Die Existenz dieser und anderer Verbindungen mit einfachen Hydridbrücken (z. B. C₅H₅N·BH₃·BH₃ oder (C₂H₅)₃N·BH₃·BH₃⁸⁶⁾) wirft neues Licht auf die Reaktionen des Diborans mit neutralen und anionischen Donatoren⁸⁷⁾.

⁸³⁾ G. W. Schaeffer u. D. J. Hunt, Abstracts of Papers, 139. Meeting Amer. chem. Soc. 1959, 28 M.

⁸⁴⁾ E. Wiberg u. A. Jahn, Z. Naturforsch. 11b, 491 [1956].

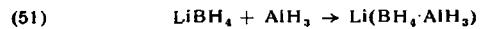
⁸⁵⁾ H. C. Brown u. P. A. Tierney, J. Amer. chem. Soc. 80, 1552 [1958].

⁸⁶⁾ H. C. Brown, P. F. Stehle u. P. A. Tierney, J. Amer. chem. Soc. 79, 2020 [1957].

⁸⁷⁾ Diboran verhält sich gegenüber den meisten Donatoren so, als ob es aus zwei BH₃-Komponenten bestünde (vgl. z. B. Gl. (4)). Die Trennung des (BH₃)₂ in 2 BH₃-Moleküle erfordert aber 28,5 kcal/Mol (R. E. McCoy u. S. H. Bauer, J. Amer. chem. Soc. 78, 2061 [1956]). Die Reaktion des Diborans mit einer Base X: wird wohl nach X: + (BH₃)₂ → X: BH₃·BH₃; X: BH₃·BH₃ + X: → 2 X: BH₃ und nicht nach (BH₃)₂ → 2 BH₃; 2 BH₃ + 2 X: → 2 X: BH₃ ablaufen, da die Aktivierungsentrale der ersten Reaktionsfolge geringer als die der zweiten sein dürfte⁷⁴⁾. Gleichermaßen dürfte auch für die Reaktionen des Tetraborans mit Basen zu treffen.

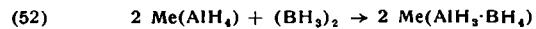
β) Aluminiumwasserstoff und Aluminiumtrimethyl

Monomerer Aluminiumwasserstoff, AlH_3 , besitzt dieselbe Konfiguration der AußenElektronen wie BH_3 . Er zeigt deshalb gegenüber Alkaliboranaten dasselbe Verhalten wie



BH_3 und addiert sich z. B. an Lithiumboranat⁵⁷⁾. Das entstehende Lithium-boranato-alanat ist in Ätherlösung wenig stabil, läßt sich aber aus Tetrahydrofuran als kristallines $\text{Li}(\text{BH}_4 \cdot \text{AlH}_3) \cdot 2 \text{THF}$ isolieren.

Boranato-alanate können auch durch Einwirkung von Diboran auf Alanate nach Gl. (52) dargestellt werden, wo-



bei zunächst die diesen Verbindungen isomeren „Boranalanate“ $\text{Me}(\text{AlH}_4 \cdot \text{BH}_3)$ entstehen, die sich in die stabileren „Boranato-alanate“ umlagern.

Ganz allgemein vermögen Doppelhydride $\text{MeH}_n \cdot n \text{Me}'\text{H}_3$ mit Borwasserstoff BH_3 , je nach den experimentellen Bedingungen, zu Tripelhydriden $\text{MeH}_n \cdot n \text{Me}'\text{H}_3 \cdot m \text{BH}_3 = \text{Me}[\text{Me}'\text{H}_{4-m} \cdot (\text{BH}_4)_m]_n$ zusammenzutreten. ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}; \text{Me}' = \text{Al}, \text{Ga}; m = 1, 2, 3 \text{ und } 4$)⁵⁷⁾. In diesen Verbindungen kann die BH_3 -Komponente ganz oder teilweise durch AlH_3 oder GaH_3 ersetzt sein. Beispiele für diese neuen Verbindungstypen sind $\text{Na}[\text{AlH}(\text{BH}_4)_2(\text{AlH}_4)]$, $\text{Na}[\text{Al}(\text{AlH}_4)(\text{BH}_4)_3]$ oder $\text{Li}[\text{GaH}_3(\text{AlH}_4)]$, $\text{Li}[\text{GaH}_3(\text{GaH}_4)]$ bzw. $\text{Li}[\text{InH}_3(\text{InH}_4)]$ ⁵⁷⁾ (vgl. auch Abschnitt IIIc).

Auch Aluminiumtrimethyl lagert sich in Ätherlösung glatt an Lithiumboranat zu $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)(\text{CH}_3)_3]$ an⁸⁸⁾.

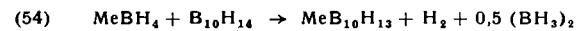
γ) Tetraboran und Dekaboran

Im Gegensatz zu der Anlagerungsfreudigkeit des BH_3 und AlH_3 an Alkaliboranate führt die Umsetzung mit Tetraboran und Dekaboran zu Substitutionsprodukten. So



reagiert Tetraboran mit Natriumboranat in einer langsam verlaufenden Umsetzung zu Diboran und dem außerordentlich stabilen Salz NaB_3H_8 ⁸⁹⁾.

Bei der Einwirkung von Lithium- oder Natriumboranat auf Dekaboran in Ätherlösung entwickelt sich außer Diboran auch Wasserstoff. Entsprechend Gl. (54) erhält man das Li- bzw. Na-Salz des Dekaborans⁶³⁾.

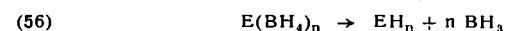


3. Reaktionen der Alkaliboranate mit Halogeniden

Präparativ besonders wichtig sind die Reaktionen der Alkaliboranate mit den Halogenverbindungen der Elemente. Sie verlaufen nach Gl. (55) und entsprechen damit formal einer doppelten Umsetzung.



Wie die Erfahrung zeigt, entsteht nur dann ein Boranat $\text{E}(\text{BH}_4)_n$, wenn die Elektronegativität des Elementes $\text{E} \gtrsim 1,8$ ist⁹⁰⁾. „Boranate“ von Elementen mit einer Elektronegativität $> 2,0$ existieren nicht; bei Umsetzungen nach Gl. (55) tritt vielmehr Zerfall in die Wasserstoffverbindung EH_n und Borwasserstoff BH_3 ein.



Das BH_3 dimerisiert sich zu Diboran oder lagert sich, wenn die Verbindung EH_n ein freies Elektronenpaar besitzt, zu einem Boranaddukt an (z. B. $\text{R}_2\text{P}(\text{BH}_4) \rightarrow \text{R}_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$). Der Zerfall nach Gl. (56) ist ohne weiteres verständlich, da die Wasserstoff-

⁸⁸⁾ E. Wiberg u. U. Neumeier, unveröffentl., U. Neumeier, Dissert., München 1959.

⁸⁹⁾ L. J. Edwards, W. V. Hough u. M. D. Ford, Abstracts of Papers, 16, IUPAC-Kongreß, Paris 1957, I, 158.

⁹⁰⁾ L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, New York, 3. Aufl., 1960. Vgl. auch G. N. Schrauzer, Naturwissenschaften 42, 438 [1955]. Boranate bilden sich naturgemäß nur dann, wenn die negative Partialladung der Wasserstoffatome in EH_n mindestens ebenso groß ist wie im Diboran.

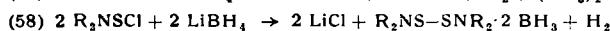
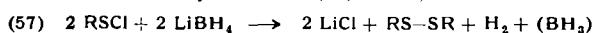
atome in den Wasserstoffverbindungen EH_n , deren Element E eine größere Elektronegativität als 2,0 besitzen, eine positive Teilladung tragen, also in umgekehrter Weise polarisiert sind, als es für eine Boranatbildung erforderlich wäre.

a) Reaktionen mit Nichtmetallhalogeniden

Die Reaktionen der Halogen-halogenide (= Halogene) und die der Pseudohalogenide wurden bereits in Abschnitt III, I, b behandelt.

α) Mit Halogeniden der VI. Hauptgruppe

Methylsulfenylchlorid reagiert mit Lithiumboranat in Äther zu Dimethyldisulfan⁶⁷⁾ (Gl. 57). Auch Dimethyl-

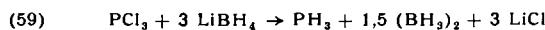


amino-chlorsulfan wird von Lithiumboranat zum doppelten Boranaddukt des Bis-dimethylamino-disulfans reduziert (Gl. 58)⁶⁷⁾. Außerdem bilden sich Schwefel und N-Dimethyl-borazan. Bemerkenswert ist, daß das Lithiumboranat diese Chlorsulfane nicht zum Sulfan zu reduzieren vermag, was wohl darauf beruht, daß primär gebildetes Sulfan mit Chlorsulfan unter Kondensation rascher reagiert als mit Lithiumboranat.

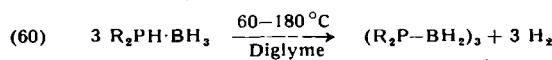
β) Mit Halogeniden der V. Hauptgruppe

Phosphorhalogenide

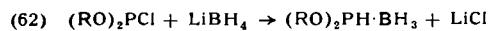
Phosphortrichlorid und Lithiumboranat reagieren in Äther im wesentlichen nach Gl. (59). Das Auftreten von Wasserstoff und gelb bis orangefarbenen Nebenprodukten läßt den Schluß auf Kondensationsreaktionen zu⁶⁸⁾.



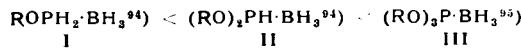
Ebenso können auch Alkyl- und Arylphosphine aus Alkyl- und Arylphosphorhalogeniden und Alkaliboranaten dargestellt werden^{63, 91-93)}. Hierbei entstehen häufig die Boranaddukte ($\text{PR}_3 \cdot n \text{H}_n \cdot \text{BH}_3$), die man beim Arbeiten in einem hochsiedenden Lösungsmittel (z. B. Diglyme) direkt in die Alkylphosphino-borane überführen kann⁹³⁾.



Boranaddukte entstehen auch bei der Umsetzung von Alkoxyphosphorchloriden ($\text{RO})_3-n\text{PCl}_n$ ($n = 1, 2$)⁹⁴⁾ oder Dialkylaminophosphorchloriden ($\text{R}_2\text{N})_3-n\text{PCl}_n$ ($n = 1, 2$)⁶³⁾.

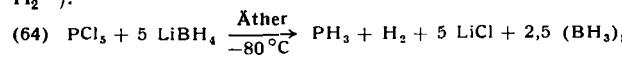


Die Alkoxyphosphin-borane sind thermisch stabiler als die Dialkylaminophosphin-borane. In der Reihe



nimmt die thermische Stabilität von links nach rechts beträchtlich zu. Da die BH_3 -Gruppe dem O-Atom isoelektronisch ist, kann man diese Verbindungen mit den entsprechenden Phosphorsäure-estern vergleichen. Die Stabilitäts erhöhung läßt sich sowohl auf die Zunahme der Basizität des Phosphoratoms mit steigender Zahl der Alkoxygruppen als auch auf die größere Zahl mesomerer Strukturen der Verbindung III im Vergleich zu I zurückführen.

Die Darstellung eines Phosphor(V)-wasserstoffes gelang bisher nicht. Bei der Reaktion von PCl_5 mit LiBH_4 bei -80°C erhält man nur dessen Zerfallsprodukte PH_3 und H_2 ⁹⁶⁾.



⁹¹⁾ E. Wiberg u. H. Nöth, Z. Naturforsch. 1/2b, 125 [1955].

⁹²⁾ L. D. Freedman u. G. O. Doak, J. Amer. chem. Soc. 71, 3414 [1949].

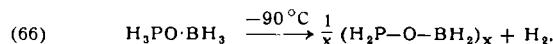
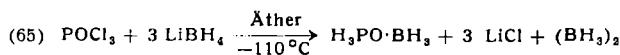
⁹³⁾ A. B. Burg u. J. P. Slota jr., ebenda 82, 2145 [1960].

⁹⁴⁾ E. Wiberg u. G. Müller, unveröffentl.; G. Müller, Dissert., München 1959.

⁹⁵⁾ E. Wiberg u. G. Mikulaschek, unveröffentl.; Th. Reetz, J. Amer. chem. Soc. 82, 5039 [1960].

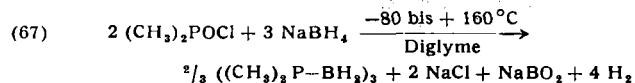
⁹⁶⁾ E. Wiberg u. K. Mödritzer, Z. Naturforsch. 1/1b, 747 [1956].

Auch ein Phosphinoxyd H_3PO -bzw. dessen Tautomeres, das Hydroxylphosphin $HOPH_2$, konnte bisher bei der Reduktion von $POCl_3$ mit $LiBH_4$ nicht gefaßt werden. Sein Boran-Addukt bildet sich allerdings bei tiefer Temperatur; es zerfällt aber unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines hochpolymeren Derivates des Hydroxylphosphins.



Der Reaktionsverlauf entspricht Gl. (65 und (66)⁹⁴). Dieses Polymerprodukt ist gegenüber Solvolyse außerordentlich beständig.

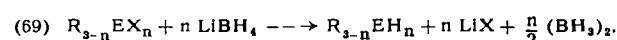
Während bei der Reduktion von $POCl_3$ mit $LiBH_4$ das Sauerstoffatom mit dem Phosphoratom verbunden bleibt, kann man das Sauerstoffatom des Dimethylphosphinylchlorids mit Natriumboranat vom Phosphoratom ablösen. Als Reduktionsprodukt erhält man Dimethylphosphinboran, bzw. Dimethylphosphino-boran⁹³.



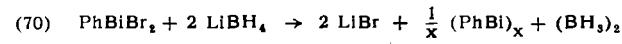
Halogenide des Arsens, Antimons und Wismuts

Die Halogenide des As, Sb und Bi werden durch Alkaliboranate ebenfalls zu den Wasserstoffverbindungen reduziert. Da deren Stabilität jedoch von As zum Bi hin beträchtlich abnimmt, kommt in zunehmendem Maße die Reduktion zum Element hinzu, so daß es z. B. bei Umsetzungen mit Wismuthalogeniden nicht mehr gelingt, ein Wismuthydrid nachzuweisen. Die geringe thermische Stabilität der Wasserstoffverbindungen dieser Elemente erfordert tiefre Reaktionstemperaturen, da bei Raumtemperatur Kondensationsreaktionen vorherrschen.

Bei $-70^\circ C$ werden $AsCl_3$ und $SbCl_3$ durch $LiBH_4$ in Äther zu AsH_3 und SbH_3 hydriert⁹⁷), während $BiCl_3$ zum Metall reduziert wird⁹⁷). Analog kann man Alkyl- und Arylarsenalogenide^{98, 99, 100} sowie Alkyl- und Aryl-antimonhalogenide^{100–102} zu den entsprechenden Arsenen und Stibinen reduzieren, die z. T. als Boranaddukte anfallen. Die Umsetzungen verlaufen gemäß Gl. (69).

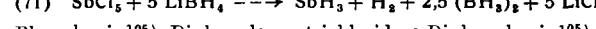


Aus Phenylwismutdibromid und Lithiumboranat erhält man selbst bei $-110^\circ C$ sofort Polypyrenylwismut als schwarze, in Äther unlösliche Verbindung (Gl. 70)¹⁰³. Diphenylwismutbromid wird

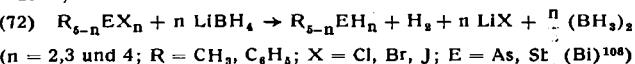


bei $-110^\circ C$ zu Diphenylwismut reduziert, das sich sowohl in Polyphenylwismut und Triphenylwismut, als auch in Diphenyl und Wismut disproportioniert¹⁰³.

Wasserstoffverbindungen des fünfwertigen Arsens und Antimons können ebenso wie dargestellt werden wie die des fünfwertigen Phosphors. Selbst bei tiefen Temperaturen erfolgt sofort Reduktion zur dreiwertigen Stufe. So reagiert $SbCl_5$ mit $LiBH_4$ in Äther gemäß Gl. (71)¹⁰⁴). Phenylarsentetrachlorid wird durch $LiBH_4$ zu



Phenylarsin¹⁰⁵), Diphenylarsentrichlorid zu Diphenylarsin¹⁰⁵) und Triphenylarsendichlorid zu Triphenylarsen¹⁰⁵) reduziert. Ebenso verhalten sich die Methyl-¹⁰⁶) und Phenyl-antimon(V)-halogenide¹⁰⁷).



⁹⁷) E. Wiberg u. K. Mödritzer, Z. Naturforsch. 12b, 123 [1957].

⁹⁸) E. Wiberg u. K. Mödritzer, ebenda 12b, 127 [1957].

⁹⁹) E. Wiberg u. K. Mödritzer, ebenda 12b, 135 [1957].

¹⁰⁰) A. B. Burg u. L. B. Grant, J. Amer. chem. Soc. 81, 1 [1959].

¹⁰¹) E. Wiberg u. K. Mödritzer, Z. Naturforsch. 12b, 131 [1957].

¹⁰²) E. Wiberg u. K. Mödritzer, ebenda 12b, 128 [1957].

¹⁰³) E. Wiberg u. K. Mödritzer, ebenda 12b, 132 [1957].

¹⁰⁴) E. Wiberg u. K. Mödritzer, ebenda 11b, 748 [1956].

¹⁰⁵) E. Wiberg u. K. Mödritzer, ebenda 11b, 751 [1956].

¹⁰⁶) E. Wiberg u. K. Mödritzer, ebenda 11b, 750 [1956].

¹⁰⁷) E. Wiberg u. K. Mödritzer, ebenda 11b, 753 [1956].

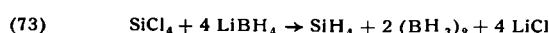
¹⁰⁸) E. Wiberg u. K. Mödritzer, ebenda 11b, 755 [1956].

γ) Halogenide der IV. Hauptgruppe

Die Umsetzungen der Halogenkohlenwasserstoffe mit Alkaliboranaten wird hier nicht diskutiert.

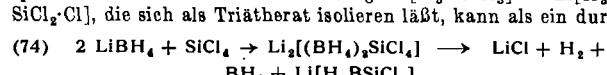
Halogenide des Siliciums

Äußerst interessante und überraschende Ergebnisse lieferte die Untersuchung der Reaktion von Siliciumtetrachlorid mit Lithiumboranat¹⁰⁹). Wirkt überschüssiges Lithiumboranat auf $SiCl_4$ in Gegenwart von Äther ein, so entsteht neben Silan und Diboran auch Wasserstoff. Die Silanbildung wird durch Gl. (73) wiedergegeben. Die Wasser-

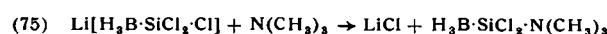


stoffabspaltung ist auf eine Nebenreaktion zurückzuführen, die sich unter geeigneten Bedingungen zur Hauptreaktion machen läßt und die letztlich zu $SiCl_2$ (s. u.) führt.

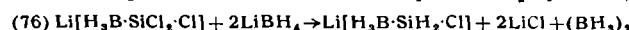
Bei $-115^\circ C$ lagern sich 2 Mole $LiBH_4$ an ein Mol $SiCl_4$ unter Bildung von $Li_2[(BH_3)_2SiCl_4]$ an, das oberhalb von $-80^\circ C$ rasch 1 Mol H_2 und 1 Mol BH_3 , oberhalb von $-60^\circ C$ 1 Mol $LiCl$ abspaltet. Die ätherlösliche Verbindung $Li[Si_3B_2Cl_2] = Li[Si_3B \cdot SiCl_2 \cdot Cl]$, die sich als Triätherat isolieren läßt, kann als ein durch



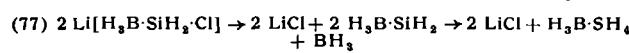
Anlagerung von BH_3 und Cl^- stabilisiertes $SiCl_2$ aufgefaßt werden. Sie geht bei $20^\circ C$ unter Abspaltung von $LiCl$ und BH_3 in eine Verbindung $Li[Si_3B \cdot Si_2Cl_4 \cdot Cl]$ über, die in Tetrahydrofuran löslich ist. Mit Trimethylamin reagiert sie bereits bei $-115^\circ C$ zu einem



festen, durch Anlagerung von BH_3 und $N(CH_3)_3$ stabilisierten $SiCl_2$, das bei längerem Stehen N-Trimethylborazan abspaltet und in $Si_3B \cdot Si_2Cl_4 \cdot N(CH_3)_3$ übergeht. Das im $Li[Si_3B \cdot SiCl_2 \cdot Cl]$ enthaltene $SiCl_2$ läßt sich bei $0^\circ C$ mit $LiBH_4$ zum SiH_2 hydrieren,

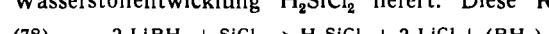


wobei das ätherlösliche $Li[Si_3B \cdot SiH_2 \cdot Cl]$, in Analogie zu $Li[Si_3B \cdot SiCl_2 \cdot Cl]$, bei Raumtemperatur $LiCl$ und BH_3 abspaltet und in die, wahrscheinlich als Ätherat stabilisierte, Verbindung $Si_3B \cdot Si_2H_4$ übergeht. Aus dieser läßt sich mittels Trimethylamin

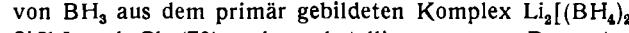


die BH_3 -Komponente als N-Trimethylborazan abtrennen, und ein Siliciumwasserstoff (SiH_2) fällt als ölige Flüssigkeit an.

Die bei der Umsetzung von 1 Mol $SiCl_4$ mit 2 Molen $LiBH_4$ in Äther nach Gl. (74) zu $SiCl_2$ führende Reaktion ist von einer Nebenreaktion begleitet, die statt H_2 und $SiCl_2$ ohne Wasserstoffentwicklung H_2SiCl_2 liefert. Diese Reaktion



kann bei Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel zur Hauptreaktion gemacht werden. Dies beruht darauf, daß Tetrahydrofuran mit BH_3 ein stabiles Addukt $Si_3B \cdot THF$ gibt, weshalb Tetrahydrofuran die Abspaltung von BH_3 aus dem primär gebildeten Komplex $Li_2[(BH_3)_2SiCl_4]$ nach Gl. (79) zu bewerkstelligen vermag. Der unter



Wasserstoffentwicklung verlaufende Zerfall nach Gl. (74) wird in Tetrahydrofuran-Lösung erst oberhalb von $0^\circ C$ beobachtet.

Ähnlich wie $SiCl_4$ reagieren auch $SiHCl_3$ und SiF_4 mit Lithiumboranat¹⁰⁹).

Die eben geschilderten Umsetzungen zeigen, daß die Einwirkung der Alkaliboranate auf Siliciumhalogenide wesentlich spezifischer verläuft als die des Lithiummalanats^{82, 109}). Das letztere spaltet ferner glatt die $Si-OR$ -¹¹⁰), $Si-O-Si$ -^{110, 111}) und $Si-NR_2$ ¹¹²)-Bindung. Dies ist bei Reduktionen mit Al-

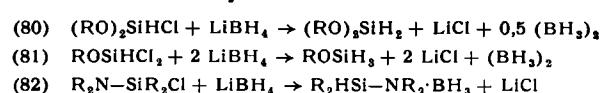
¹⁰⁹) E. Wiberg u. G. Höckele, unveröffentl.; G. Höckele, Dissert., Univ. München 1960.

¹¹⁰) G. Fritz, Angew. Chem. 67, 703 [1955].

¹¹¹) W. C. Schumb u. D. W. Robinson, J. Amer. chem. Soc. 77, 5294 [1955].

¹¹²) R. Cars u. G. E. Coates, J. chem. Soc. [London] 1952, 2347.

kaliboranaten offensichtlich nicht der Fall¹¹³⁾. So erhält man z. B. aus Alkoxychlorosilanen und Lithiumboranat die



entsprechenden Alkoxy silane¹¹⁴⁾ (Gl. 80, 81) oder aus Dimethylamino-dimethylchlorosilan das Dimethylamino-dimethylsilan als Boran-addukt (N-Dimethylsilyl-N,N-dimethyl-borazan)⁶³⁾. Dieses zersetzt sich ab 60 °C in N-Dimethyl-borazin und Dimethylsilan.

δ) Halogenide der III. Hauptgruppe

Von den Halogeniden der III. Hauptgruppe zählen nur mehr die Borhalogenide zu den Nichtmetallhalogeniden. Die Reaktionen der Alkaliboranate mit den Halogeniden des Al, Ga, In und Tl werden in Abschnitt III c, β besprochen.

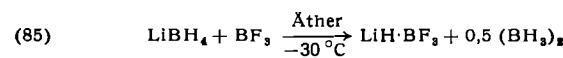
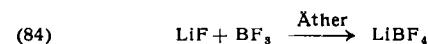
Bortrihalogenide; Darstellung von Diboran

Die Alkaliboranate sind heute das wichtigste Ausgangsmaterial für die Darstellung von Diboran und der höheren Borwasserstoffe. Bei vielen der bereits besprochenen Reaktionen entsteht Diboran als „Nebenprodukt“. Bei ihnen entweicht maximal derjenige Anteil als Diboran, der im Alkaliboranat chemisch gebunden ist ($\text{MeH}\cdot\text{BH}_3$), während das vierte Wasserstoffatom für die Diboran-Erzeugung „unbenutzt“ bleibt. Setzt man jedoch die Alkaliboranate mit Borhalogeniden z. B. nach Gl. (83) um, so trägt auch dieses



Wasserstoffatom zur Diboranbildung bei. Die verschiedenen Möglichkeiten der Umsetzung sind in Patentschriften^{23, 115)} und Veröffentlichungen^{21, 22, 10)} niedergelegt.

Hier kann nur kurz auf die wichtigsten Reaktionsfolgen eingegangen werden. Reaktion (83) verläuft nur in Gegenwart von Äther quantitativ, wenn das Borfluorid (meistens in Form seines Ätherates) zum Lithiumboranat hinzugefügt wird, da dann die Bildung von Lithium-tetrafluoroborat nach Gl. (84) bzw. von Lithium-trifluoroborat⁸⁰⁾ nach Gl. (85) vermieden wird. Dies



ist wichtig, weil die Umsetzungen (86) und (87) langsamer verlaufen²¹⁾ als die Einwirkung von BF_3 auf LiBH_4 nach Gl. (83). Mit überschüssigem Borfluorid entwickelt sich Diboran letztlich nach Gl. (88), was gegenüber der Reaktion (83) einen beträchtlichen Mehrverbrauch an Borfluorid bedeutet.



Mit Borchlorid reagiert Lithiumboranat einheitlicher, da die Bildung komplexer Anionen entfällt. Allerdings nimmt die Boranausbeute ab, wenn man überschüssiges Borchlorid einsetzt,



da dann Chlorboran-Ätherate entstehen^{80, 116)} (z. B. $(\text{BH}_3)_2 + 4 \text{ BCl}_3 + 6 \text{ R}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{ R}_2\text{O}\cdot\text{BCHCl}_2$). Borchlorid lässt sich also in Gegenwart eines Äthers partiell hydrieren. Gleiches gilt auch für Umsetzungen von NaBH_4 mit BCl_3 in Diglyme^{86, 116)}.

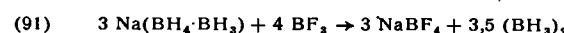
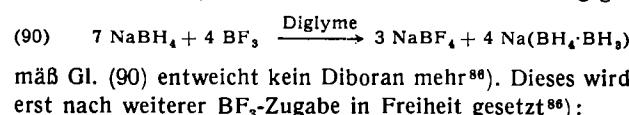
¹¹³⁾ Bei der Einwirkung von LiBH_4 auf $\text{Cl}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiCl}_3$ entstehen Silan und Diboran im Molverhältnis 1:3¹¹¹⁾, aber nicht, wie es z. B. die Gleichung $2 \text{ Si}_2\text{OCl}_6 + 13 \text{ LiBH}_4 \rightarrow 12 \text{ LiCl} + 4 \text{ SiH}_4 + \text{LiBO}_3 + 6 (\text{BH}_3)_2$ fordert, im Molverhältnis 2:3. Die Spaltung der Si-O-Si-Bindung ist also zumindest unvollständig.

¹¹⁴⁾ O. Klejnot, Kurzreferate, Bd. I, 17. IUPAC-Kongreß, München 1959, A 220.

¹¹⁵⁾ Z. B. Callyer Chem. Corp., AP 2888327 (1957), 2796328 (1957), 2796329 (1957), 2708152 (1956).

¹¹⁶⁾ H. C. Brown u. P. A. Tierney, J. inorg. nucl. Chem. 9, 51 [1959].

Aus Natriumboranat und Borfluorid entsteht nur dann quantitativ Diboran, wenn die Reaktion zum Tetrafluoroborat führt^{22, 86)}, also analog Gl. (88) verläuft. Als Lösungsmittel verwendet man zweckmäßig einen Polyglykoldimethyläther. Wendet man das Borfluorid im Unterschub an, so nimmt die Diboranausbeute infolge der Bildung von NaB_2H_7 rasch ab, und bei einer Umsetzung ge-

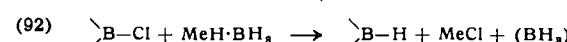


Setzt man Natriumboranat mit gasförmigem BF_3 bei 200 °C um, so erhält man ebenfalls Borwasserstoffe¹¹⁷⁾.

Die Einwirkung von Borfluorid-Ätherat auf Kaliumboranat zeigt nur sehr schlechte Ausbeuten an Diboran, was im wesentlichen wohl darauf zurückzuführen ist, daß KBH_4 in allen Äthern praktisch unlöslich ist. Durch Zusatz größerer Mengen an ZnCl_2 , AlCl_3 oder SnCl_2 läßt sich die Diboranausbeute beträchtlich steigern¹¹⁸⁾. Die Reaktionen verlaufen dann vermutlich über ätherlösliche Komplexe des KBH_4 mit diesen Halogeniden bzw. deren Boranaten (vgl. die Abschnitte III c, β und ε).

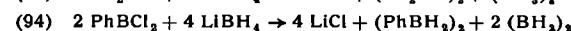
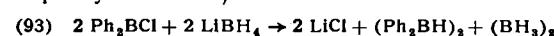
Darstellung von Derivaten des Borans BH_3

Derivate des Borans BH_3 der allgemeinen Formel $\text{X}_{3-n}\text{BH}_n$ sind durch Reduktion der entsprechenden Halogenide $\text{X}_{3-n}\text{BHAl}_n$ zugänglich. Es wirkt also nur die Al-

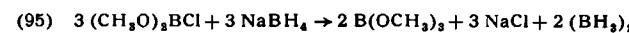


kalihydrid-Komponente des Alkaliboranates hydrierend, vorausgesetzt, daß das entstehende Boran BH_3 , das sich zum Diboran dimerisiert, nicht sekundär mit dem Reaktionsprodukt weiter reagiert.

Auf diese Weise gelang es, das Tetraphenyl-⁶³⁾ und das Diphenyldiboran¹¹⁹⁾ darzustellen:

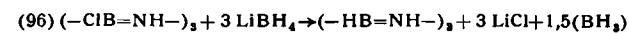


Eigenartigerweise erhält man bei der Umsetzung von Dimethoxyborchlorid mit Natriumboranat in Diglyme nicht das Dimethoxyboran (CH_3O)₂ BH , sondern dessen Disproportionierungsprodukte Diboran und Borsäuremethylester. Aus Dimethylamino-bordichlorid und Lithium-



boranat in Dibutyläther bildet sich jedoch Dimethylamino-diboran⁶³⁾. Dimeres ($\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ reagiert unter gleichen Versuchsbedingungen nicht.

Die Reduktion der B-Halogen-borazole durch Alkaliboranate ist von großer präparativer Bedeutung, da B-Halogen-borazole leicht zugänglich sind¹²⁰⁾. Borazol ($-\text{HB}=\text{NH}-$)₃ erhält man in ausgezeichneter Ausbeute bei der Umsetzung von LiBH_4 mit B-Trichlor-borazol in Dibutyläther¹²¹⁾. Führt man diese Reaktion in Gegenwart



von Tributylamin aus, so wird das nach Gl. (96) entstehende Diboran als N-Tributyl-borazan abgefangen¹²²⁾. Andere B-Halogen-borazole und Bor-Halogen-Bindungen enthaltende Borheterocyclen können in gleicher Weise zum Borazol bzw. B-H-Derivat reduziert werden^{63, 123)}.

¹¹⁷⁾ Farbenfabriken Bayer, DBP 1048267 (1957).

¹¹⁸⁾ N. Joseph, Kurzreferate, 17. IUPAC-Kongreß, München 1959, Bd. I, A 202.

¹¹⁹⁾ E. Wiberg, J. E. F. Evans u. H. Nöth, Z. Naturforsch. 13b, 263 [1958].

¹²⁰⁾ Vgl. J. C. Sheldon u. B. C. Smith, Quart. Rev. 14, 200 [1960].

¹²¹⁾ R. Schaeffer, M. Steinleiter, L. Hohnstedt, H. S. Smith, L. B. Eddy u. H. I. Schlesinger, J. Amer. chem. Soc. 76, 3303 [1954].

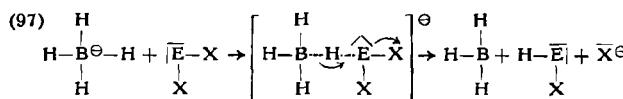
¹²²⁾ G. Dahl u. R. Schaeffer, J. inorg. nucl. Chem. 12, 380 [1960].

¹²³⁾ L. Hohnstedt u. A. M. Pelliciotto, Abstracts of Papers, 137. Meeting Amer. Chem. Soc. 1960, 7–O.

b) Verlauf der Reaktion zwischen Alkaliboranaten und Nichtmetallhalogeniden

Die Reaktionen der Nichtmetallhalogenide mit Alkaliboranaten entsprechen formal doppelten Umsetzungen mit nachfolgendem Zerfall des „Boranates“ in BH_3 und Wasserstoffverbindung. In Lösungsmitteln kleinerer Dielektrizitätskonstante sind weder die Alkaliborane noch insbesondere die Nichtmetallhalogenide in größerem Ausmaß in Ionen dissoziert. Wenngleich auch der schlüssige reaktionskinetische Beweis noch aussteht, kann man diese Reaktionen als nucleophile Substitutionen betrachten.

Donatormoleküle, wie Amine und Äther, können sich an eine Reihe von Nichtmetallhalogeniden über freie molecular-orbitals anlagern. In gleicher Weise greift wohl das Boranat-Ion nucleophil an. Eine Stütze dieser Annahme sind z. B. die instabilen, jedoch isolierbaren Komplexe $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiCl}_4]$ und $\text{Li}_2[(\text{BH}_4)_2\text{SiHCl}_3]$ ¹⁰⁹. Im Gegensatz zu anderen nucleophilen Teilchen besitzt das Boranat-Ion keine freien Elektronenpaare. Man muß deshalb postulieren, daß der nucleophile Angriff über eine Wasserstoffbrücke erfolgt, da der Angriff über ein Hydrid-Ion, das durch eine vorgelagerte Dissoziation des Boranat-Ions nach $\text{BH}_4^- \rightarrow \text{H}^- + \text{BH}_3$ entstehen könnte, aus energetischen Gründen unwahrscheinlich ist¹²⁴). Das in der Brücke stehende Wasserstoffatom wird durch das Element E so weit deformiert, daß sich, nach Abstoßung des Halogenid-Ions, die Brückenbindung löst:



Sind die freien Elektronenpaare des Elements E in der Verbindung $\text{H}-\text{E}-\text{X}$ genügend nucleophil, so kann sich das primär entstehende Boran BH_3 an ein freies Elektronenpaar anlagern; anderenfalls dimerisiert das BH_3 zum Diboran.

Die Halogenatome der Nichtmetallhalogenide werden im allgemeinen wohl schrittweise gegen Wasserstoffatome ausgetauscht, was u. U. zu einer Kondensationsreaktion ($\text{E}-\text{X} + \text{H}-\text{E} \rightarrow \text{E}-\text{E} + \text{HX}$, $\text{HX} + \text{MeBH}_4 \rightarrow \text{MeX} + \text{H}_2 + (\text{BH}_3)$) Anlaß gibt. Diese Reaktion wird dann beobachtet, wenn sie rascher als die nucleophile Substitution durch das Boranat verläuft.

Der postulierte Reaktionsmechanismus läßt sich sinngemäß auch auf die Reaktionen der Alkaliborane mit den Elementen und Wasserstoffverbindungen übertragen. Die Reaktionsprodukte ergeben sich zwangsläufig durch Folgereaktionen aus den Produkten der Primärreaktion.

c) Reaktionen mit Metallhalogeniden

Da die Elektronegativität vieler Metalle kleiner als 1,8 ist, erhält man bei der Umsetzung ihrer Halogenide mit Alkaliboranen meist die Metallborane.

a) Halogenide der I. und II. Hauptgruppe

Über die Reaktionen der Alkaliboranate mit Alkalihalogeniden und anderen Alkalosalzen wurde bereits im Abschnitt I, 3 berichtet.

Berylliumhalogenide

Aus Mischungen von Berylliumchlorid und Lithiumboranat sublimiert beim Erhitzen im Vakuum Berylliumboranat¹²⁵). Aus Gemischen von NaBH_4 oder KBH_4 mit



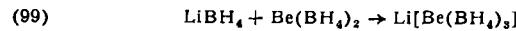
Berylliumhalogeniden läßt sich jedoch kein Berylliumboranat isolieren¹²⁶). Setzt man BeCl_2 mit LiBH_4 in Äther

¹²⁴) Die Reaktionsenthalpie für die Dissoziation des Boranat-Ions in BH_3 und Hydrid-Ion beträgt $67 \pm 5 \text{ kcal/Mol}$ bei 300°K ¹²⁰.

¹²⁵) H. J. Schlesinger, H. C. Brown u. E. K. Hyde, J. Amer. chem. Soc. 75, 209 [1953].

¹²⁶) G. B. Wood u. A. Brenner, J. electrochem. Soc. 104, 29 [1957].

nach Gl. (98) um, so entsteht eine chloridhaltige Lösung, die wahrscheinlich $\text{Li}[\text{BeCl}(\text{BH}_4)_2]$ enthält und erst bei Zusatz von überschüssigem LiBH_4 chloridfrei wird¹²³). Hierbei



bildet sich $\text{Li}[\text{Be}(\text{BH}_4)_3]$, das man am besten direkt aus LiBH_4 und $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ in Äther darstellt¹²⁷). Neben diesem Lithium-triboratanato-beryllat existiert auch noch ein Lithium-tetraboratanato-beryllat, $\text{Li}_2[\text{Be}(\text{BH}_4)_4]$ ¹²⁷).

Magnesiumhalogenide

Obgleich Magnesiumboranat in Äther schwer löslich ist¹²⁸), entsteht es bei der Einwirkung von Lithiumboranat auf Magnesiumjodid in Äther nicht. Statt dessen bildet sich die Komplexverbindung $\text{Li}[\text{Mg}(\text{BH}_4)_2]$ ¹²³). Ein Komplex der Zusammensetzung $\text{Li}[\text{MgX(R)}(\text{BH}_4)]$ ($x = \text{Br}, \text{J}; R = \text{C}_2\text{H}_5$) entsteht aus Äthylmagnesiumbromid oder -iodid und Lithiumboranat¹²⁹), während man aus Äthylmagnesiumchlorid und Lithiumboranat das ätherlösliche Äthylmagnesiumboranat erhält¹²⁹):

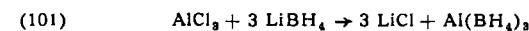


b) Halogenide der III. Hauptgruppe

Halogenide des Aluminiums

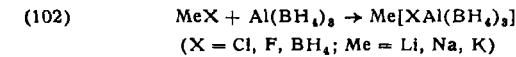
Aluminiumchlorid ist eine stärkere Lewis-Säure als Berylliumchlorid. Da bereits im System $\text{BeCl}_2\text{-Be}(\text{BH}_4)_2\text{-LiCl-LiBH}_4$ eine Reihe von Komplexen zu beobachten ist, sollte in dem entsprechenden System mit Aluminium die Tendenz zur Komplexbildung stärker in den Vordergrund treten.

Beim Erhitzen eines Gemisches von AlCl_3 mit LiBH_4 im Vakuum erhält man nahezu quantitative Ausbeuten an Aluminiumboranat^{125, 127}).

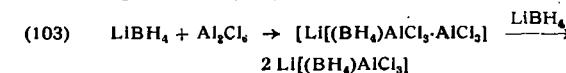


In Gegenwart überschüssigen Aluminiumchlorids bilden sich daneben geringe Mengen weniger flüchtige Produkte, die als $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)$ und $\text{ClAl}(\text{BH}_4)_2$ identifiziert wurden¹²⁰). Der Ersatz von Chlorid durch Boranat erfolgt also stufenweise, da Aluminiumboranat und Aluminiumchlorid nicht proportionalieren.

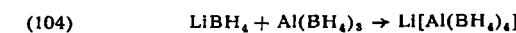
Obgleich die Umsetzung nach Gl. (101) exotherm ist, muß man, um Aluminiumboranat zu erhalten, erhitzen, da der $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Dampfdruck über dem Reaktionsgemisch ziemlich klein ist. Dies beruht aber nicht darauf, daß Reaktion (101) reversibel ist¹²⁵), sondern auf einer Komplexbildung zwischen dem gebildeten Aluminiumboranat und Lithiumboranat bzw. Lithiumhalogeniden¹²⁷) (Gl. 102). Der Gleichgewichtsdampfdruck über diesen Komplexen



ist bei 20°C meist kleiner als 1 Torr. Da aber auch die Alkalihalogenide mit Aluminiumchlorid unter Komplexbildung reagieren, hat man als ersten Schritt der Umsetzung nach Gl. (102) eine Reaktion gemäß Gl. (103) zu erwarten. Diese Verbindung läßt



sich auch tatsächlich bei der Umsetzung von AlCl_3 mit LiBH_4 in Äther fassen¹²⁰). Mit weiterem LiBH_4 setzt sie sich unter Abscheidung von LiCl um. Die Lösung wird jedoch erst chloridfrei¹²³), wenn 4 Mole LiBH_4 je Mol AlCl_3 zugesetzt sind. Es entsteht dann das Lithium-tetraboratanato-alanat, das man auch direkt aus Lithiumboranat und Aluminiumboranat in Ätherlösung nach Gl. (104) darstellen und als Monoätherat isolieren kann¹²⁷).



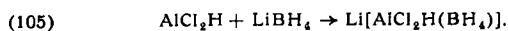
¹²⁷) E. Wiberg u. U. Neumeier, unveröffentl.; U. Neumeier, Dissert., Univ. München 1958.

¹²⁸) E. Wiberg u. R. Bauer, Z. Naturforsch. 5b, 397 [1950].

¹²⁹) E. Wiberg u. P. Strebel, unveröffentl.; P. Strebel, Dissert., Univ. München 1958.

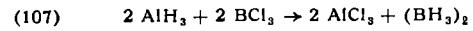
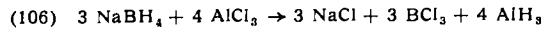
¹²⁰) W. M. Olson u. R. T. Sanderson, J. inorg. nucl. Chem. 7, 228 [1958].

Dichloralan reagiert mit Lithiumboranat in Äther wie AlCl_3 ¹³¹⁾:



Ähnliche Verhältnisse wie im System LiBH_4 — AlCl_3 -Äther dürfen auch in dem für Reduktionen und Hydroborierungsreaktionen viel verwendeten System NaBH_4 — AlCl_3 -Diglyme vorliegen¹³²⁾, da beim Mischen der Komponenten kein NaCl ausfällt, die Reduktionswirkung jedoch größer als die des NaBH_4 ist.

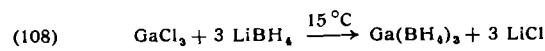
Eine weitere Komplikation erfährt die Umsetzung von AlCl_3 mit Alkaliboranaten in Äthern dadurch, daß bei längerer Reaktionszeit das Aluminiumchlorid zum Aluminiumwasserstoff hydriert wird (Gl. 106)¹³³), obgleich normalerweise der Aluminium-



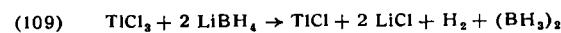
wasserstoff Borchlorid zu Diboran reduziert⁸²⁾ (Gl. 107). Demnach scheint im System AlCl_3 — BH_3 -Äther ein reversibler Ligandenaustausch über Brückenbindungen möglich zu sein.

Halogenide des Ga, In und Tl

Verbindungen des Typs $\text{Li}[\text{MeX}_3(\text{BH}_4)]$ konnten nicht nur mit Aluminiumchlorid ($\text{X}=\text{Cl}$) oder Aluminiumboranat ($\text{X}=\text{BH}_4$) dargestellt werden, sondern auch mit GaCl_3 , InCl_3 und InBr_3 ¹³⁴⁾. Es reagiert jedoch nur die Galliumverbindung $\text{Li}[\text{GaCl}_3(\text{BH}_4)]$ mit weiterem Lithiumboranat unter Bildung von Gallium-boranat weiter, entsprechend einer



Gesamtreaktion nach Gl. (108)¹³⁵⁾, während die Indiumverbindungen bei der erforderlichen Reaktionstemperatur zum Element reduziert werden^{80, 134)}. Noch leichter wird das Thallium(III)-chlorid durch LiBH_4 reduziert. Die Umsetzung verläuft über das nur bis -100°C beständige Mono-chlor-thallium-boranat¹³⁶⁾.



γ) Halogenide der IV. Hauptgruppe

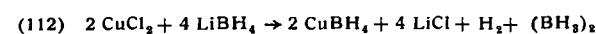
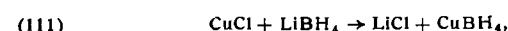
Trimethylbleichlorid

PbCl_2 wird von Lithiumboranat in Gegenwart von Äther zum Metall reduziert. Bei tiefer Temperatur können sich offensichtlich die Hydride bilden. Z. B. reagiert Trimethylchlorplumban mit KBH_4 in flüssigem Ammoniak zu Trimethylplumban^{137, 138)}. In reiniger Form erhält man diese Verbindung bei der LiAlH_4 -Reduktion¹³⁹⁾.



δ) Halogenide der Kupfergruppe

Kupfer(I)-boranat erhält man bei der Umsetzung von wasserfreiem CuCl oder CuCl_2 mit Lithiumboranat in Gegenwart von Äther^{140, 141)}. Es ist bei Raumtemperatur unbeständig und zerfällt in Kupfer, Wasserstoff und Diboran bzw. Wasserstoff und Bor.



Das in Äther schwerlösliche Silber(I)-boranat, AgBH_4 , zersetzt sich oberhalb von -30°C . Man stellt es aus AgClO_4 und LiBH_4 dar¹⁴²⁾.

¹³¹⁾ E. Wiberg u. K. Mödritzer, unveröffentl.; K. Mödritzer, Dissert., Univ. München 1955.

¹³²⁾ H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. Amer. chem. Soc. 78, 2582 [1956].

¹³³⁾ S. G. Shore u. R. W. Parry, ebenda 80, 12 [1958].

¹³⁴⁾ E. Wiberg, O. Dittmann, H. Nöth u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 12b, 56 [1957].

¹³⁵⁾ E. Wiberg u. H. Goeltzer, unveröffentl.; H. Goeltzer, Dissert., Univ. München 1955.

¹³⁶⁾ E. Wiberg u. H. Nöth, Z. Naturforsch. 12b, 63 [1957].

¹³⁷⁾ A. K. Holliday u. W. Jeffers, J. inorg. nucl. Chem. 6, 134 [1958].

¹³⁸⁾ R. Duffy u. A. K. Holliday, Proc. Chem. Soc. 1959, 124.

¹³⁹⁾ E. Amberger, Angew. Chem. 72, 494 [1960].

¹⁴⁰⁾ H. I. Schlesinger, unveröffentl.; vgl. E. Wiberg, Angew. Chem. 65, 16 [1953].

¹⁴¹⁾ E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 7b, 582 [1952].

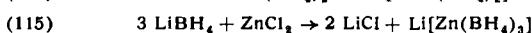
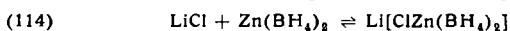
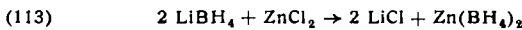
¹⁴²⁾ E. Wiberg u. W. Henle, ebenda 7b, 575 [1952].

Ein Gold(I)-boranat konnte ebenso wenig wie ein Gold(III)-boranat aus AuCl_3 und LiBH_4 selbst bei -115° nicht gewonnen werden. Statt dessen erhält man ihre Zerfallsprodukte, Gold, Wasserstoff und Diboran¹⁴³⁾.

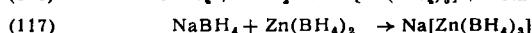
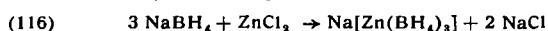
ε) Halogenide der Zinkgruppe

Halogenide des Zinks und Cadmiums

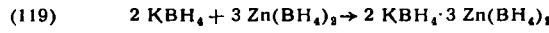
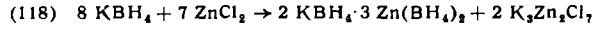
Die Darstellung eines reinen Zinkboranates nach Gl. (113)¹⁴⁴⁾ in Ätherlösung ist sehr schwierig, da es mit LiCl unter Komplexbildung^{10, 63)} weiterreagiert (Gl. 114). Chloridfreie Lösungen entstehen erst bei Zugabe von 3 Molen



LiBH_4 je Mol ZnCl_2 (Gl. 115)⁶³⁾. Dieses Lithium-triboranato-zinkat kann, ebenso wie das Lithium-tetraboranato-zinkat, $\text{Li}_2[\text{Zn}(\text{BH}_4)_4]$, direkt aus LiBH_4 und $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ synthetisiert werden⁶³⁾. Das entsprechende Natriumsalz erhält man



analog nach Gl. (116) bzw. (117) in Äther oder Tetrahydrofuran oder auch aus $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OR})_3]$ und Diboran, während Kaliumboranat zu einer Verbindung der Zusammensetzung $2 \text{KBH}_4 \cdot 3 \text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ führt^{145, 146)}. Diese nur in Ätherlösung

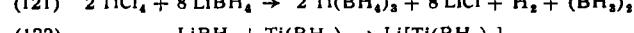


darstellbare Verbindung besitzt wahrscheinlich die Konstitution eines $\text{K}_2[(\text{BH}_4)_2\text{Zn}(\text{BH}_4)_2\text{Zn}(\text{BH}_4)_2\text{Zn}(\text{BH}_4)_2]$. Die Anionennatur der Boranato-zinkate konnte durch Bestimmung der Überführungszahl sichergestellt werden¹⁴⁵⁾. Die Umsetzung von KBH_4 mit Zinkbromid in Tetrahydrofuran führt zum Zinkboranat, das sich aus der Lösung als kristallisiertes Solvat $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ isolieren läßt¹⁴⁵⁾.

Bei der Reaktion von Cadmiumchlorid mit Lithiumboranat wurden bisher die Verbindungen $\text{Li}[\text{ClCd}(\text{BH}_4)_2]$, ClCdBH_4 und $\text{Cd}(\text{BH}_4)_2$ ¹⁴⁷⁾ sowie $\text{Li}_2[\text{Cd}(\text{BH}_4)_4]$ ¹⁴⁵⁾ dargestellt.

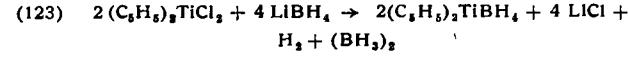
ζ) Halogenide der Titangruppe

Grünes, flüchtiges $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ entsteht bei der Umsetzung von festem LiBH_4 mit TiCl_4 -Dampf¹⁴⁸⁾ oder aus TiCl_3 und LiBH_4 ⁶³⁾. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen schlecht,



was darauf zurückzuführen ist, daß Titanboranat mit Lithiumboranat unter Komplexbildung, z. B. nach Gl. (122), reagiert⁶³⁾. Das Lithium-tetraboranato-titanat (III) läßt sich als kornblumenblaues Ätherat isolieren.

Violette Di-cyclopentadienyl-titan(III)-boranat erhält man gemäß Gl. (123)¹⁴⁹⁾. Es ist bis 150°C stabil und kann im Vakuum sublimiert werden.



Zirkon(IV)-boranat sublimiert aus einer Mischung von ZrCl_4 und LiBH_4 beim Erhitzen im Vakuum in 75% Ausbeute¹⁵⁰⁾.



¹³¹⁾ E. Wiberg u. K. Mödritzer, unveröffentl.; K. Mödritzer, Dissert., Univ. München 1955.

¹³²⁾ H. C. Brown u. B. C. Subba Rao, J. Amer. chem. Soc. 78, 2582 [1956].

¹³³⁾ S. G. Shore u. R. W. Parry, ebenda 80, 12 [1958].

¹³⁴⁾ E. Wiberg, O. Dittmann, H. Nöth u. M. Schmidt, Z. Naturforsch.

¹³⁵⁾ 12b, 56 [1957].

¹³⁶⁾ E. Wiberg u. H. Goeltzer, unveröffentl.; H. Goeltzer, Dissert., Univ. München 1955.

¹³⁷⁾ E. Wiberg u. H. Nöth, Z. Naturforsch. 12b, 63 [1957].

¹³⁸⁾ A. K. Holliday u. W. Jeffers, J. inorg. nucl. Chem. 6, 134 [1958].

¹³⁹⁾ R. Duffy u. A. K. Holliday, Proc. Chem. Soc. 1959, 124.

¹⁴⁰⁾ E. Amberger, Angew. Chem. 72, 494 [1960].

¹⁴¹⁾ H. I. Schlesinger, unveröffentl.; vgl. E. Wiberg, Angew. Chem.

¹⁴²⁾ 65, 16 [1953].

¹⁴³⁾ E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 7b, 582 [1952].

¹⁴⁴⁾ E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 7b, 579 [1952].

¹⁴⁵⁾ H. Nöth u. L. P. Winter, unveröffentl.

¹⁴⁶⁾ P. Hagenmuller u. M. Rault, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 248, 2758 [1959].

¹⁴⁷⁾ E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 7b, 582 [1952].

¹⁴⁸⁾ H. R. Hoekstra u. J. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 77, 2488 [1949].

¹⁴⁹⁾ H. Nöth u. R. Hartwimmer, Chem. Ber. 93, 2238 [1960].

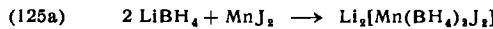
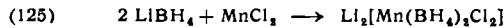
¹⁵⁰⁾ A. Brenner, W. E. Reid jr. u. J. M. Bish, J. electrochem. Soc.

¹⁵¹⁾ 104, 21 [1957].

Über die Umsetzungen der Alkaliboranate mit Halogeniden des Hf, Th, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W und U wurde bislang noch nicht berichtet. Da die Boranate dieser Metalle z.T. jedoch schon auf anderem Wege dargestellt wurden¹¹⁾, sind bei der Umsetzung der betreffenden Metallhalogenide mit den Alkaliboranaten entweder die Boranate selbst oder Boranato-metallate zu erwarten.

η) Halogenide des Mangans

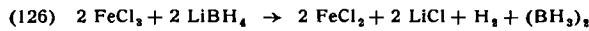
Lithiumboranat setzt sich in Äther mit den schwerlöslichen Verbindungen $MnCl_2$ und MnJ_2 entsprechend Gl. (125)



und (125a) zu Lithium-diboranato-dihalogeno-manganaten(II) um, die als ölige Ätherate isoliert wurden¹⁵¹⁾. Je nach dem Verhältnis $MnJ_2:LiBH_4$ und der Konzentration der $LiBH_4$ -Lösung sind Verbindungen, deren Zusammensetzung zwischen den Grenzen $3 LiBH_4:MnJ_2 = Li_2[MnJ_2(BH_4)_3]$ und $LiBH_4 \cdot 4 MnJ_2$ liegt, isolierbar. Einige dieser Boranato-manganate sind in Tabelle 2 angeführt.

δ) Halogenide des Fe, Co und Ni

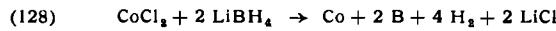
Eisen(III)-chlorid reagiert in einer zweistufigen Reaktion mit Lithiumboranat in Äther zu farblosem Eisen(II)-boranat¹⁵²⁾. Setzt man dagegen das in Äther schwerlösliche



$FeCl_2$ mit $LiBH_4$ bei $-30^\circ C$ um, so entstehen wegen des Boranatüberschusses in der Lösung die in Äther schwerlöslichen Ätherate des Lithium-triboranato- und tetraboranato-ferrates (II)¹⁵²⁾.



Cobalt(II)-chlorid wird bei der Einwirkung von Lithiumboranat in Äther bei Raumtemperatur zu Cobalt reduziert¹⁵³⁾.



Das Di-cyclopentadienyl-cobalt-boranat ist bei Raumtemperatur ebenfalls nicht beständig. Als Reaktionsprodukt kann man π -Cyclopentadienyl-cyclopentadien-cobalt isolieren^{154a)}.



Hingegen erhält man bei der $NaBH_4$ -Reduktion von Di-cyclopentadienyl-molybdän- und -wolframhalogeniden die Dihydride. $(C_6H_5)_2Fe(CO)_2Cl$ wird zu $(C_6H_5)_2Fe(CO)_2H$ hydriert^{154a)}.

Nickelchlorid reagiert mit Lithiumboranat in Äther bei $-40^\circ C$ wie $FeCl_2$ zum Lithium-triboranato-nickelat und Lithium-tetraboranatonickelat¹⁵¹⁾. Einige der meist in Form von öligen Ätheraten isolierten Boranato-metallate sind in Tabelle 2 zusammenge stellt.

Verbindung	Komplexformel	
$ZnH_2 \cdot 2 BH_3 \cdot LiH \dots$	$Li[ZnH(BH_4)_3]$	farbloses Öl
$ZnH_2 \cdot 3 BH_3 \cdot LiH \dots$	$Li_2[Zn(BH_4)_3]$	farbloses Öl
$ZnH_2 \cdot 4 BH_3 \cdot 2 LiH \dots$	$Li_2[Zn(BH_4)_4]$	farbloses Öl
$3 ZnH_2 \cdot 8 BH_3 \cdot 2 KH \dots$	$K_2[Zn_3(BH_4)_8]$	farblose Kristalle
$ZnH_2 \cdot 2 BH_3 \cdot 2 LiJ \dots$	$Li_2[ZnJ_2(BH_4)_3]$	farbloses Öl
$TiH_4 \cdot 4 BH_3 \cdot LiH \dots$	$Li[Ti(BH_4)_4]$	kornblumenblaues Öl
$MnH_2 \cdot 3 BH_3 \cdot LiH \cdot 2 LiJ$	$Li_3[Mn(BH_4)_3J_2]$	rotoranges Öl
$MnH_2 \cdot 2 BH_3 \cdot 2 LiJ \dots$	$Li_2[Mn(BH_4)_3J_2]$	orangerotes Öl
$MnH_2 \cdot 2 BH_3 \cdot 2 LiCl \dots$	$Li_2[Mn(BH_4)_3Cl_2]$	hellgelbes Öl
$MnH_2 \cdot BH_3 \cdot LiJ \dots$	$Li_2[Mn(BH_4)_2J_2]$	orangegelbes Öl
$MnH_2 \cdot BH_3 \cdot MnJ_2 \cdot LiJ \dots$	$LiMn[Mn(BH_4)_2J_2]$	orangegelbes Öl
$FeH_2 \cdot 4 BH_3 \cdot 2 LiH \dots$	$Li_2[Fe(BH_4)_4]$	fast farbloses Öl
$FeH_2 \cdot 3 BH_3 \cdot LiH \dots$	$Li_2[Fe(BH_4)_3]$	orangegelbes Öl
$NiH_2 \cdot 4 BH_3 \cdot 2 LiH \dots$	$Li_2[Ni(BH_4)_4]$	tiefdunkelblaues Öl

Tabelle 2. Boranato-Metallate und ihre Derivate

¹⁵¹⁾ E. Wiberg u. A. Jahn, unveröffentl.; A. Jahn, Dissert., Univ. München 1954.

¹⁵²⁾ G. W. Schaeffer, J. S. Roscoe u. A. C. Stewart, J. Amer. chem. Soc. 78, 729 [1956].

¹⁵³⁾ A. C. Stewart u. G. W. Schaeffer, J. inorg. nucl. Chem. 3, 194 [1956].

¹⁵⁴⁾ M. L. H. Green, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. [London] 1959, 3753.

^{154a)} M. L. H. Green, G. N. Street u. G. Wilkinson, Z. Naturforsch. 14b, 738 [1959].

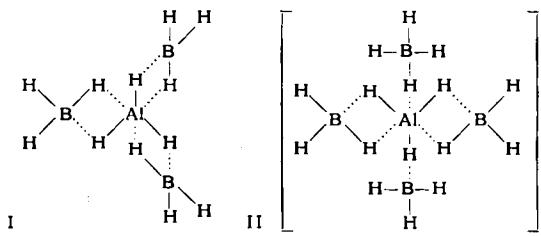
d) Das Valenzproblem der Boranato-Metallate

Wie die beschriebenen Ergebnisse zeigen, sind Tripelhydride in Form der Boranato-Metallate sowohl bei Hauptgruppen- als auch bei Nebengruppenelementen isolierbar. Ihre Zusammensetzung entspricht weitgehend der von Halogeno-Metallaten, insbesondere den Bromo-Verbindungen, was sowohl auf Grund der Größe als auch der Polarisierbarkeit des Boranat-Ions verständlich ist.

Eine vorwiegend elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem Zentralatom und den Boranatgruppen ist wohl auszuschließen, da die Verbindungen komplex gebundenes Metall enthalten (Überführungsversuche!) und sich etwa bei derselben Temperatur wie die ihnen zugrundeliegenden Boranate zersetzen. Dies weist auf eine Metall-Wasserstoff-Bor-Brückenbindung hin.

Für die Boranate des Be und Al wurde eine Wasserstoffresonanzbrückenbindung, entsprechend einer Struktur I für $Al(BH_4)_3$, nachgewiesen¹⁵⁵⁾. Das Al-Atom ist etwa oktaedrisch von 6 Wasserstoffatomen umgeben. Durch Anlagerung von BH_4^- geht $Al(BH_4)_3$ in den Komplex $[Al(BH_4)_4]^-$ über, in dem das Al-Atom, würde der gleiche Bindungsmechanismus wie in I vorliegen, die Koordinationszahl 8 besäße, während die maximale Koordinationszahl des Al 6 ist.

Die Theorie der Wasserstoffresonanzbrückenbindung bedarf deshalb einer Erweiterung. Man kann postulieren, daß ein Teil der Wasserstoffresonanzbrückenbindungen des $Al(BH_4)_3$ durch Anlagerung eines Boranations (oder anderen Donormoleküls) in einfache Wasserstoffbrücken übergeht. Dann käme dem $[Al(BH_4)_4]^-$ -Ion die Struktur II zu. Für diese können mehrere mesomere und isomere Formeln angegeben werden¹²⁷⁾. Man sollte jedoch erwarten, daß sich zumindest ein BH_3 -Molekül aus dem Komplex leicht



abspalten läßt, während es sich zeigt, daß alle BH_4^- -Gruppen in diesem und anderen Komplexen gleichwertig sind. Somit stellt Struktur II sicher nur eine grobe Annäherung an den wahren Bindungszustand dar. Eine Alternative zu II ist eine Struktur, in der nur einfache Wasserstoff-Anionenbrücken vorliegen.

Eine eingehendere Behandlung dieser und anderer diskutierbarer Bindungsvorstellungen ist hier nicht möglich. Das angedeutete Valenzproblem bedarf jedoch einer weiteren theoretischen Behandlung.

4. Metallammin-Boranate

Verhindert man durch Komplexbildung am Kation eine direkte Beziehung zwischen dem Metallatom und dem Boranat-Ion, so gelingt es, Metall-boranate von größerer Stabilität und höheren Wertigkeitsstufen darzustellen.

So wurden die Verbindungen $[Cr(NH_3)_6][BH_4]_3$, $[Co(NH_3)_6][BH_4]_3$ und $[Mg(NH_3)_6][BH_4]_2$ ¹⁵⁶⁾ aus $NaBH_4$ und den entspr. Halogeniden in flüssigem Ammoniak gewonnen. Sie lassen sich aber auch in wässriger Lösung als z.T. schwerlösliche Verbindungen darstellen. Als Beispiele seien $[Zn(NH_3)_4][BH_4]_2$, $[Cd(NH_3)_6][BH_4]_2$, $[Ni(en)_3][BH_4]_2$ ¹⁵⁷⁾ und $[Co(NH_3)_6][BH_4]_2$ sowie $[Ni(NH_3)_6][BH_4]_2$ ¹⁵⁸⁾ genannt.

¹⁵⁵⁾ S. H. Bauer, J. Amer. chem. Soc. 72, 622 [1950].

¹⁵⁶⁾ R. W. Parry, D. R. Schultz u. P. R. Girardot, ebenda 80, 1 [1958].

¹⁵⁷⁾ Farbenfabriken Bayer, DAS 1070148 (1958).

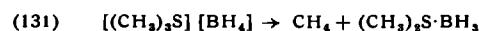
¹⁵⁸⁾ P. W. Schenk u. W. Müller, Angew. Chem. 71, 457 [1959].

5. Reaktionen mit Onium-Verbindungen

Die Reaktionen der Onium-halogenide mit Alkaliboranaten liefern zunächst Onium-boranate, deren Zerfall zu Derivaten des BH_3 führen kann.

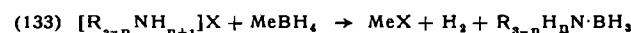
a) Sulfoniumhalogenide

Ein Trimethylsulfonium-boranat bildet sich bei der Umsetzung von Trimethylsulfonium-fluorid und Natriumboranat in Methanol¹⁵⁹⁾. Beim Erhitzen auf 110 °C zersetzt es sich unter Abspaltung von Methan zum Dimethylsulfidboran.



b) Ammonium- und Alkylammonium-Salze

Die Tetraalkylammoniumboranate, die man durch doppelte Umsetzung aus Tetraalkylammoniumsalzen und Alkaliboranaten in Alkohol gewinnen kann¹⁶⁰⁾, sind bis etwa 150 °C stabil und zersetzen sich in Alkan und N-Trialkylborazan. Im Gegensatz zu diesen vollalkylierten Ammoniumboranaten sind Ammoniumboranat $[\text{NH}_4] [\text{BH}_4]$ und nicht quartäre Alkylammoniumboranate $[\text{R}_{3-n}\text{NH}_{n+1}][\text{BH}_4]$ nur bis etwa -20 °C beständig. Man erhält sie bei der Einwirkung von Ammonium- und Alkylammoniumsalzen auf NaBH_4 in flüssigem Ammoniak^{161, 162)}. Sie zersetzen sich oberhalb von -20 °C, rasch bei 0 °C, unter Wasserstoffentwicklung zu Borazanen, die auch direkt aus Alkyl-

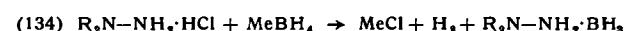


ammoniumhalogeniden und Alkaliboranaten in Gegenwart eines Äthers oder eines anderen Lösungsmittels dargestellt werden können¹⁶²⁻¹⁶⁵⁾. Oberhalb von 100 °C spalten die Mono- und Dialkyl-borazane weiteren Wasserstoff ab und gehen in N-Alkyl-borazene und N-Alykl-borazole über^{120, 162, 166)}.

c) Hydrazonium- und Hydroxylammoniumsalze

Beim Erhitzen eines Gemisches von Hydrazonium- und Methylhydrazoniumchlorid mit Lithiumboranat in Gegenwart eines Cobalt-Katalysators erhält man Borazole¹⁶⁷⁾. Die N-N-Bindung des Hydrazins wird hierbei gespalten.

Führt man die Umsetzung in Gegenwart von Äther oder Alkoholen und ohne Katalysator durch, so bleibt die N-N-



Bindung unangegriffen, und es entstehen N-Alkylaminoborazane^{168, 169)}. In prinzipiell gleicher Weise setzen sich Alkyl-hydroxylammoniumhalogenide mit Alkaliboranaten zu N-Alkyl-N-alkoxy-borazanen um¹⁷⁰⁾.

¹⁵⁹⁾ T. G. Heal, J. inorg. nucl. Chem. 12, 255 [1960].

¹⁶⁰⁾ M. D. Banus, R. W. Bragdon u. Th. R. Gibb, J. Amer. chem. Soc. 74, 2346 [1952].

¹⁶¹⁾ Farbenfabriken Bayer, Belg. P. 571241 (1958); A. K. Holliday, Privatmitt.

¹⁶²⁾ H. Nöth u. H. Beyer, Chem. Ber. 93, 928 [1960].

¹⁶³⁾ G. W. Schaeffer u. E. R. Anderson, J. Amer. chem. Soc. 71, 2143 [1949].

¹⁶⁴⁾ W. V. Hough, G. W. Schaeffer, M. Dzurus u. A. C. Stewart, ebenda 77, 864 [1955].

¹⁶⁵⁾ S. G. Shore u. R. W. Parry, ebenda 77, 6084 [1955].

¹⁶⁶⁾ G. W. Schaeffer, R. Schaeffer u. H. I. Schlesinger, ebenda 73, 1612 [1951].

¹⁶⁷⁾ H. I. Emeleus u. G. Videla, J. chem. Soc. [London] 1959, 1306.

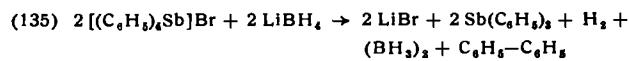
¹⁶⁸⁾ Farbenfabriken Bayer DBP 1068231 (1957).

¹⁶⁹⁾ H. Nöth, Kurzreferate, 17. IUPAC-Kongreß, München 1959, Bd. I, A 206.

¹⁷⁰⁾ E. Wiberg u. M. Martin, unveröffentl.; M. Martin, Dissert., Univ. München 1959.

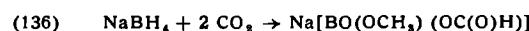
d) Arsonium- und Stibonium-Verbindungen

Lithiumboranat setzt sich in Gegenwart von Äther mit Tetraphenylarsoniumbromid bzw. Tetramethylstiboniumjodid^{105, 106)} nur zögernd um. Tetraphenylstiboniumbromid wird aber glatt zum Triphenylstibin reduziert¹⁰⁷⁾:

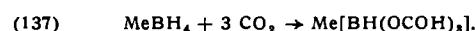


6. Reaktionen mit Kohlendioxyd und Carbonylen

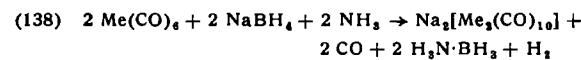
Ein Beispiel für die Anlagerung der B—H-Bindung an eine polare Doppelbindung findet sich in der Reaktion des



CO_2 mit LiBH_4 und NaBH_4 ^{171, 172)}. Bei 125 °C reagiert festes NaBH_4 nach Gl. (136), in Gegenwart von Dimethyläther aber bereits bei Raumtemperatur nach Gl. (137) zum Triformiatoboratan. CO , COS und CS_2 werden von LiBH_4 in Abwesenheit eines Lösungsmittels nicht reduziert¹⁷²⁾.



Die Carbonyle der VI. Nebengruppe des Periodensystems werden von Natriumboranat in flüssigem Ammoniak zu Dekacarbonyl-metallaten reduziert¹⁷³⁾. Die Reaktion wird wohl durch Gl. (138) wiedergegeben.



7. Reaktionen in wässriger Lösung

Bisher wurden nur Reaktionen in nichtwässrigen, protonenlosen Lösungsmitteln oder solchen geringer Protonenaktivität besprochen, da die Reaktionsprodukte oder die Ausgangsmaterialien hydrolyseempfindlich sind. Hinzu kommt, daß die Reaktionen in nichtwässrigen Systemen



besser zu untersuchen sind, da wässrige Lösungen der Alkaliboranate nur metastabil sind. Die nach Gl. (139) verlaufende Hydrolyse ist 1. Ordnung bezüglich der Boranat- und Wasserstoffsionen-Konzentration^{174, 175)}. Bei Raumtemperatur verläuft die Hydrolyse langsam, da sie durch entstehende OH^- -Ionen gehemmt wird, und führt bei Zugabe einer Säure oder von Katalysatoren, wie B_2O_3 oder Schwermetallsalzen, zur raschen quantitativen Entbindung des Wasserstoffs. Aus je 1 g der Verbindungen LiBH_4 , NaBH_4 und KBH_4 erhält man 4,12, 2,37 bzw. 1,66 l reinen Wasserstoff.

In wässriger Lösung reduzieren die Alkaliboranate eine Reihe von Kationen und Anionen. Einige sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Bei der Reduktion von Arsenit- und Antimontrichlorid-Lösungen entsteht neben dem Metall auch die betreffende Wasserstoffverbindung^{182, 183)}. Desgleichen wird GeCl_4 durch

¹⁷¹⁾ Th. Wartik u. R. K. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 77, 1075 [1955].

¹⁷²⁾ Th. Wartik u. R. K. Pearson, J. inorg. nucl. Chem. 7, 404 [1958].

¹⁷³⁾ H. Behrens u. W. Haag, Z. Naturforsch. 14b, 600 [1956].

¹⁷⁴⁾ M. Kilpatrick u. C. D. McKinney jr., J. Amer. chem. Soc. 75, 5474 [1953].

¹⁷⁵⁾ A. Levy, J. B. Brown u. C. J. Lyons, Ind Engng. Chem. 52, 211 [1960].

¹⁷⁶⁾ H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 75, 215 [1953].

¹⁷⁷⁾ H. C. Brown, H. I. Schlesinger, I. Sheft u. D. M. Ritter, ebenda 75, 192 [1953].

¹⁷⁸⁾ N. G. Gaylord, J. chem. Educat. 34, 367 [1957].

¹⁷⁹⁾ D. A. Lytle, E. H. Jensen u. W. A. Struck, Analytic. Chem. 24, 1843 [1952].

¹⁸⁰⁾ S. Chaikin, Analyt. Chem. 25, 831 [1953].

¹⁸¹⁾ T. Freund, J. inorg. nucl. Chem. 9, 246 [1959].

¹⁸²⁾ G. W. Schaeffer, Angew. Chem. 67, 349 [1955].

¹⁸³⁾ W. Jolly, J. inorg. nucl. Chem. 14, 190 [1960].

Ion	Red.-Prod.	Lit.	Ion	Red.-Prod.	Lit.	Ion	Red.-Prod.	Lit.
Ag ⁺	Ag	¹⁷⁷⁾	Fe ⁴⁺	Fe/B	¹⁷⁷⁾	ClO ₄ ⁻	Cl ⁻	¹⁸⁶⁾
Cu ²⁺	Cu, Cu/B	¹⁷⁸⁾	Co ³⁺	Co/B	¹⁷⁸⁾	ClO ₃	Cl ⁻	¹⁸⁶⁾
Pb ⁴⁺	Pb, Pb(OH) ₂	¹⁷⁸⁾	Ni ²⁺	Ni/B	¹⁷⁸⁾	JO ₃	J ⁻	¹⁷⁹⁾
Bi ³⁺	Bi	¹⁷⁷⁾	Tl ³⁺	Tl ^{+/Tl}	¹⁷⁸⁾	J ₂	J ⁻	⁷¹⁾
Hg ²⁺	Hg ⁺ /Hg	¹⁷⁷⁾	Sb ³⁺	Sb/SbH ₃	¹⁷⁸⁾	HSO ₄ ⁻	S ₂ O ₈ ²⁻	¹⁸⁷⁾
As ³⁺	As/AsH ₃	¹⁷⁷⁾	OCl ⁻	Cl ⁻	¹⁸⁰⁾	MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	^{63, 71)}
Fe ³⁺	Fe ⁺²	¹⁷⁸⁾	OB ⁻	Br ⁻	⁶³⁾	[Fe(CN) ₆] ³⁻	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	¹⁸¹⁾

Tabelle 3. Reduktion anorganischer Ionen durch Alkaliboranat

NaBH₄ in salzsaurer Lösung zu Monogerman, GeH₄, neben geringen Mengen Digerman, Ge₂H₆, reduziert¹⁸⁴). Auch beim Eintragen einer Stannit-Boranat-Lösung in Säure

erfolgt Reduktion zu Stannan, SnH₄ und Distannan, Sn₂H₆, die etwa im Molverhältnis 20:1 entstehen¹⁸⁵).

Für die Anregung zu dieser Arbeit, für interessante und kritische Diskussionen sowie für die Überlassung der noch unveröffentlichten Ergebnisse von Experimentaluntersuchungen bin ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg, zu großem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 10. Oktober 1960 [A 105]

¹⁸⁴⁾ T. S. Piper u. M. K. Wilson, ebenda 4, 22 [1952]; G. W. Schaeffer u. M. Emilius, J. Amer. chem. Soc. 76, 1203 [1954]; E. D. Macklen, J. chem. Soc. [London] 1959, 1989.

¹⁸⁵⁾ W. Jolly, Angew. Chem. 72, 268 [1960].

¹⁸⁶⁾ C. C. Bisi, Ann. Chimica 49, 2057 [1959].

¹⁸⁷⁾ G. S. Pauson u. L. E. Weill, J. inorg. nucl. Chem. 15, 184 [1960].

Oszillatorenstärken zur Bestimmung der sterischen Konfiguration von Polymethin-Farbstoffen

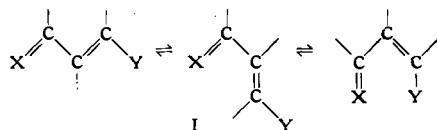
Von Prof. Dr. G. SCHEIBE, Dr. H. J. FRIEDRICH und Dipl.-Ing. G. HOHLNEICHER

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Bei Polymethin-Farbstoffen sind wie bei den Polyenen neben der all-trans-Form verschiedene cis-Formen möglich und experimentell nachweisbar. Die ermittelten Oszillatorenstärken (f-Werte) zeigen eine Abhängigkeit von dieser Stereoisomerie. Es werden in der Konfiguration sterisch festgelegte Cyanine untersucht. Sodann werden Konfigurationen zugeordnet. Für den Vergleich von f-Werten müssen die Lage der Absorptionsbanden sowie sterische Effekte berücksichtigt werden.

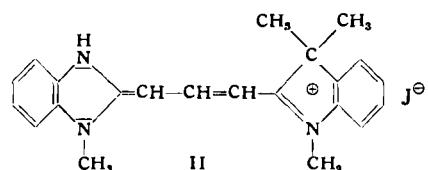
A. Einleitung

Über die Stereoisomerie von Polymethin-Farbstoffen haben vor allem die Arbeitskreise von G. Scheibe^{1-4),} Th. Förster^{5, 6)}, H. Kuhn⁷⁾ und L. G. S. Brooker^{8, 9)} berichtet. Danach kann man bei Polymethin-Farbstoffen cis-trans-isomere Formen annehmen, die leicht ineinander übergehen. Bei den Polyenen¹⁰⁻¹²⁾ ist die Aktivierungsenergie der Umwandlung so groß, daß bei Normaltemperatur isolierbare stabile Isomere existieren. Bei Cyanin-Farbstoffen vom Typ I ist diese Aktivierungsenergie so klein, daß sich bei

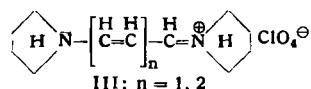


Normaltemperatur sehr schnell ein Gleichgewicht der verschiedenen Stereoisomeren einstellt, die noch nicht isoliert werden konnten²⁾. So ergibt zum Beispiel die Säulenchromatographie von II an Al₂O₃ vier rote Farbzonen, die nach dem Eluieren wieder Lösungen mit identischen Absorp-

tionsspektren liefern^{13, 14)}. Kühlt man jedoch die Farbstofflösungen genügend ab, so gelingt es, auch Polymethin-Farbstoffe in einer bestimmten sterischen Konfiguration



zu fixieren und ihre Umwandlung in eine andere stereoisomere Form spektroskopisch zu verfolgen^{2, 15-17)}. So wurden reversible Photoisomerisierungen bei Polymethinfarbstoffen des Typs III untersucht¹⁸⁾. Das Monomethincyanin



(n=0) zeigt in Übereinstimmung mit der Erwartung keine Isomerisierungerscheinungen¹⁶⁾.

Zur spektroskopischen Charakterisierung der stereoisomeren Formen erweist sich die Lage des Absorptionsmaximums als nicht geeignet. Die Polyene zeigen zwar in der cis-Form gegenüber der all-trans-Form pro cis-Bindung eine hypsochrome Verschiebung um ca. 5 m μ , was analytisch ausgewertet werden kann¹⁸⁾. Im Gegensatz dazu ist jedoch bei Dipyrrolyltri- und pentamethin-cyaninen

¹³⁾ G. Scheibe, Angew. Chem. 52, 631 [1939].

¹⁴⁾ F. Baumgärtner, E. Günther u. G. Scheibe, Z. Elektrochem. 60, 570 [1956].

¹⁵⁾ G. Scheibe u. F. Baumgärtner, S.-B. Bayer. Akad. Wiss., 3. 2. 1956.

¹⁶⁾ G. Scheibe u. E. Günther, Ber. Bayer. Akad. Wiss. 9, 2 [1953].

¹⁷⁾ Th. Förster, Z. Elektrochem. 45, 559 [1939].

¹⁸⁾ Th. Förster, Z. Elektrochem. 56, 716 [1952].

⁷⁾ H. Kuhn, Helv. chim. Acta 34, 1308 [1951].

⁸⁾ L. G. S. Brooker, F. L. White, R. H. Sprague, S. G. Dent jr. u. G. Van Zandt, Chem. Reviews 41, 325 [1947].

⁹⁾ L. G. S. Brooker, F. L. White, D. W. Heseltine, G. H. Keyes, S. G. Dent jr. u. E. Van Lare, J. photogr. Sci. 2, 173 [1953].

¹⁰⁾ L. Zechmeister, Experientia [Basel] 10, 1 [1954].

¹¹⁾ L. Zechmeister u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 65, 1522, 1940 [1943].

¹²⁾ H. H. Inhoffen u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 570, 54 [1950]; 571, 75 [1951]; 580, 7 [1953].

¹³⁾ W. Seiffert, T. H. München, unveröffentl.

¹⁴⁾ Vgl. L. Zechmeister, Experientia [Basel] 9, 16 [1953].

¹⁵⁾ G. Scheibe, Chimia [Zürich] 15, 10 [1961].

¹⁶⁾ G. Dobmeier, Dissertat., T. H. München 1957.

¹⁷⁾ J. Kern, Dissertat., T. H. München 1959.

¹⁸⁾ Literaturzusammenstellung bei H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1959.