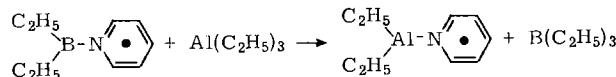


Diphenylboryl-pyridin-Radikal (nicht aufgelöstes ESR-Signal mit  $g = 2,003$ ) lässt sich in 86-proz. Ausbeute in fester Form darstellen. Kryoskopisch (in Benzol) wurde etwa das 1,1-fache des einfachen Formelgewichts gefunden.

Mit Triphenylmethyl reagieren die BN-Radikale unter Entfärbung. Gegenüber Sauerstoff sind die Verbindungen äußerst empfindlich.

Auch die entsprechenden AlN-Radikale bilden sich bei der Enthalogenierung. Aus dem Diäthylaluminiumchlorid-pyridinat erhält man mit Lithium in Äther bei  $0^\circ\text{C}$  eine rot-violette Verbindung (ESR-Signal mit  $g = 2,003$ ). Die AlN-Verbindung lässt sich auch durch Austausch aus der entsprechenden Borverbindung mit Aluminiumtrialkyl darstellen.



Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 754]

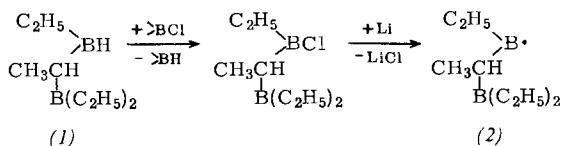
[1] R. Köster u. G. Benedikt, Angew. Chem. 75, 346 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 219 (1963).

## Zur Bildung organischer Carborane

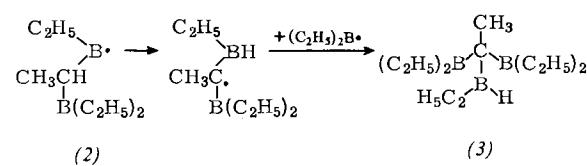
Von Dr. R. Köster und Dr. G. Benedikt

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

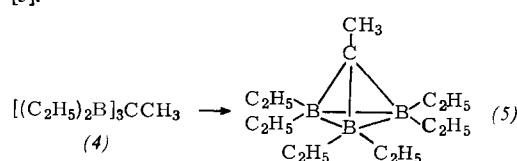
Die aus Alkylchlorboranen über Radikale [1] entstehenden BH-Verbindungen (1) lassen sich nach H/Cl-Austausch [2] mit Lithium (z. B. in Tetrahydrofuran) weiter enthalogenieren; z. B. nach



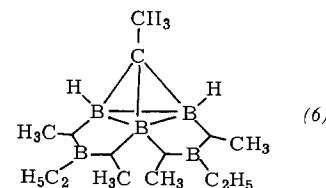
Infolge Wanderung des  $\alpha$ -Wasserstoffs des Äthylidenrestes ans Bor entstehen aus (2) C-Radikale, aus denen durch Kombination mit einem B-Radikal Tris(äthylboryl)alkane (3) gebildet werden können.



Aus diesen sowie aus dem durch H/R-Austausch [2] entstehenden homologen 1.1.1-Tris(diäthylboryl)äthan (4) erhält man organische Borverbindungen mit Carboranstruktur (5).



Im Reaktionsgemisch konnte unter anderen eine Verbindung (6) mit der Summenformel [4]  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{B}_5$  massenspektrometrisch [5] einwandfrei nachgewiesen werden. Auf Grund der Darstellung, der infrarotspektroskopischen Befunde sowie der  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektroskopischen Ergebnisse (3 Signale bei  $\delta = -3,4; -9,2$  und  $-25,4$  [ppm] bezogen auf  $\delta = 0$  für  $^{11}\text{B}$  im  $\text{Ca}[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2$ ) und chemischer Abbaumethoden (BH-Gehalt durch Alkoholyse, Reaktion mit Äthylen, Umalkylierung mit Aluminiumtrialkyl und anschließende Deu-

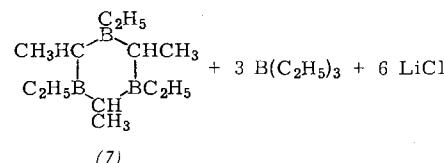
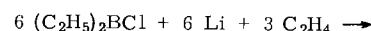


terolyse  $\rightarrow \text{D}_3\text{CCH}_3, \text{D}_2\text{CHCH}_3$  neben  $\text{DCH}_2\text{CH}_3$ ) ergibt sich für die Verbindung die Struktur (6).

Verbindungen mit vier und mit sechs Bor-Atomen sind in den Mischungen ebenfalls enthalten.

Darstellung von  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{B}_5$  (6): 200 g Diäthylchlorboran werden unter Eiskühlung zu 13,8 g Lithium (Schnitzel) in 300 ccm Tetrahydrofuran getropft. Nach Verbrauch des Metalls wird vom  $\text{LiCl}$  abfiltriert; Lösungsmittel sowie Triäthylboran werden unter verminderter Druck (15 Torr) abgezogen. Bei der anschließenden Destillation erhält man 50,5 g ( $K_p = 30-100^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr) farblose Flüssigkeit neben 15,7 g nicht destillierbarem visosem Rückstand. Beim Fraktionieren lassen sich 14 g ( $K_p = 40-60^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr) gewinnen, die vorwiegend aus  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{B}_5$  (intensive Absorptionsbande mit  $\tilde{\nu}_{\text{max}}(\text{BH}) = 2570 \text{ cm}^{-1}$ ) bestehen (gefundene Massengruppen bei der massenspektrometrischen Analyse: 252-254, 224-226, 117-119). Eine zweite Fraktion (9 g,  $K_p = 60-85^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr) enthält neben wenig  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{B}_5$  Borverbindungen mit höherem Molekulargewicht (gefundene Massengruppen nach massenspektrometrischer Analyse: 318-321, 303-308, 291-294, 263-266).

Fängt man die bei der Enthalogenierung (von z. B. Diäthylchlorboran mit Lithium) sich bildenden BH-Verbindungen mit Äthylen als Äthylborane ab (Hydroborierung), so bilden sich keine  $\text{CCH}_3$ -Gruppen. Die bororganischen Verbindungen enthalten dann neben Äthylgruppen nur Äthylidenreste. Als Hauptprodukt (über 50 %) entsteht 1.3.5-Triäthyl-2.4.6-trimethyl-1.3.5.-triboracyclohexan (7) ( $K_p = 70-71^\circ\text{C}/0,01$  Torr).



Das  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektrum dieser Verbindung hat nur ein breites Signal (Linienbreite: ca. 37 ppm) mit  $\delta = -99,8$  ppm. Die Lage entspricht somit dem  $^{11}\text{B}$ -Signal der Trialkylborane sowie denen der bisher bekannten organischen Bor-Heterocyclen.

Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 755]

[1] R. Köster, G. Benedikt u. H. W. Schröter, Angew. Chem. 76, 649 (1964), Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

[2] R. Köster, Angew. Chem. 73, 66 (1961).

[3] R. Köster u. G. W. Rotermund, Tetrahedron Letters 1964, 1677.

[4] Die Summenformel erhielt man durch Massenbestimmung in einem hochauflösenden Massenspektrometer.

[5] D. Henneberg, Vortrag auf dem Symposium „Moderne Methoden der Analyse organischer Verbindungen“, Eindhoven, Mai 1964; erscheint in Z. analyt. Chem.

## Äquilibrierung cyclischer Silazane und Isolierung eines linearen Polysilazans

Von Dr. G. Redl und Prof. Dr. E. G. Rochow

Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Mass. (USA)

Hexamethyl-cyclotrisilazan (1) und Octamethyl-cyclotetrasilazan (2) bilden beim Erhitzen mit Ammoniumhalogeniden [1] unter  $\text{NH}_3$ -Entwicklung ein vernetztes Polymer, das tertiäre N-Atome enthält. Um die Kinetik dieser Reaktion zu untersuchen, wollten wir die Geschwindigkeit der  $\text{NH}_3$ -Ent-