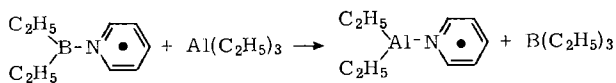


Diphenylboryl-pyridin-Radikal (nicht aufgelöstes ESR-Signal mit $g = 2,003$) läßt sich in 86-proz. Ausbeute in fester Form darstellen. Kryoskopisch (in Benzol) wurde etwa das 1,1-fache des einfachen Formelgewichts gefunden.

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 °C eine rot-violette Verbindung (ESR-Signal mit $g = 2,003$). Die AlN-Verbindung läßt sich auch durch Austausch aus der entsprechenden Borverbindung mit Aluminiumtriäthyl darstellen.



Eingegangen am 8. Juni 1964 [Z 754]

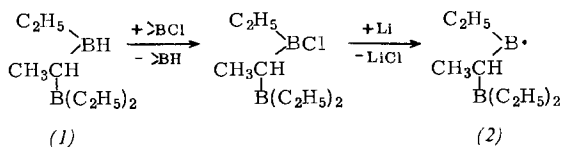
[1] R. Köster u. G. Benedikt, Angew. Chem. 75, 346 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 219 (1963).

Zur Bildung organischer Carborane

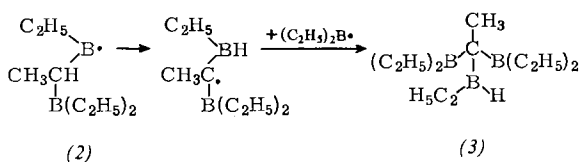
Von Dr. R. Köster und Dr. G. Benedikt

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

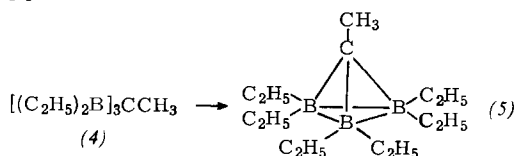
Die aus Alkylchlorboranen über Radikale [1] entstehenden BH-Verbindungen (1) lassen sich nach H/Cl-Austausch [2] mit Lithium (z. B. in Tetrahydrofuran) weiter enthalogenieren; z. B. nach



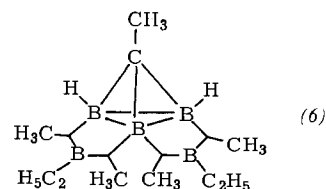
Infolge Wanderung des α -Wasserstoffs des Äthylidenrestes ans Bor entstehen aus (2) C-Radikale, aus denen durch Kombination mit einem B-Radikal Tris(äthylboryl)alkane (3) gebildet werden können.



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) [3].



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}B -kernresonanzspektroskopischen Ergebnisse (3 Signale bei $\delta = -3,4$; $-9,2$ und $-25,4$ [ppm] bezogen auf $\delta = 0$ für ^{11}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-

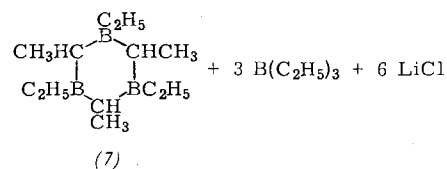
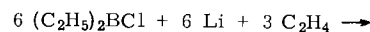


terolyse $\rightarrow \text{D}_3\text{CCH}_3$, D_2CHCH_3 neben DCH_2CH_3) ergibt sich für die Verbindung die Struktur (6).

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 LiCl abfiltriert; Lösungsmittel sowie Triäthylboran werden unter vermindertem 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 viscosen 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 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}B -Kernresonanzspektrum dieser Verbindung hat nur ein breites Signal (Linienbreite: ca. 37 ppm) mit $\delta = -99,8$ ppm. Die Lage entspricht somit dem ^{11}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. Schrötter, 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. Rothermund, 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 NH_3 -Entwicklung ein vernetztes Polymer, das tertiäre N-Atome enthält. Um die Kinetik dieser Reaktion zu untersuchen, wollten wir die Geschwindigkeit der NH_3 -Ent-