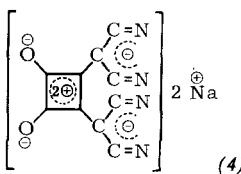
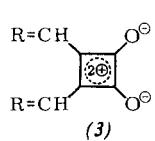


Wir setzten nun als nucleophile Komponenten die aus 2-methyl-substituierten Chinolinium-, Benzthiazolium- und Benzeselenazolium-jodiden durch HJ-Eliminierung sich bildenden Basen ein. Auch damit entstanden gut kristallisierte und intensiv farbige, bisher unbekannte betainartige Farbstoffe der Formel (2). Ganz entsprechend reagiert die Fischersche-Base mit Quadratsäure zum Kondensationsprodukt (2d), das gleichzeitig, aber auf anderem Wege, auch von Treibs und Jacob synthetisiert wurde^[6]. Diese Cyclobutendiylium-Farbstoffe (2a) bis (2d) sind sehr stabile, metallisch glänzende, hochschmelzende, in Lösung tieffarbige Verbindungen, die sich in Alkoholen oder Äther schwer, in Methylenchlorid, Benzonitril oder Dimethylformamid besser lösen.



Verbindung	R	λ_{\max} (m μ) in DMF	Fp (°C)	Ausb. (%)
(3a)		600 ($\epsilon = 126900$), 555 (67000), 495 (15900), 458 (10300), 369 (17300), 338 (13500)	328 (Zers.)	35
(3b)		670 ($\epsilon = 87600$), 615 (58400), 565 (18300), 490 (11100) 423 (10400), 368 (9500), 330 (6800), 291 (8200), 278 (9600)	257 (Zers.)	68
(3c)		540 ($\epsilon = 50000$), 350 (18000), 290 (8000)	218 (Zers.)	16
(3d)		600 ($\epsilon = 53300$), 558 (61000), 407 (13000), 372 (22300) 280 (16000)	320	55
(3e)		520 ($\epsilon = 122900$), 338 (12600), 312 (9500), 276 (10400)	274 (Zers.)	28

Die tieffarbigen kristallinen Cyclobutendiylium-Farbstoffe der allgemeinen Formel (3) entstehen aus Quadratsäurediestern und 2- oder 4-methyl-substituierten Pyridinium-, Chinolinium- und Benzthiazolium-jodiden. Mit Malonsäurediminitril entsteht unter gleichen Bedingungen in 92-proz. Ausbeute das tiefgelbe Salz (4) [λ_{\max} in Wasser: 380 m μ ($\epsilon = 34000$), 265 (12000), 226 (15400)].

Die Struktur der Verbindungen (2) bis (4) ergibt sich aus der Elementaranalyse und den UV-, IR- und NMR-Spektren^[**]. Farbstoffe des Typs (2) und des Typs (3) konnten dünn-schichtchromatographisch sicher unterschieden werden.

Darstellung von (2b): 305,3 g N-Äthyl-2-methylbenzthiazolium-jodid und 57 g Quadratsäure werden in 1500 ml Butanol, 600 ml Benzol und 129 g Chinolin ca. 20 Std. unter Entfernung (Azeotropdestillation) des entstandenen Wassers (ca. 18 ml) zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten saugt man metallisch-grün glänzende Kristalle ab, die nach Waschen mit Äther und Trocknen analysenrein sind. Analog erhält man (2a), (2c) und (2d), das letzterne jedoch ohne Chinolin.

Darstellung von (3a): 24,9 g (100 mmol) N-Äthyl- γ -picolinium-jodid und 8,5 g (50 mmol) Quadratsäure-diäthylester werden in 200 ml Butanol gelöst und zum Sieden erhitzt. Sodann läßt man 50 ml einer 5,5 Gew.-% Natrium enthaltenden Natriumbutylatlösung zulaufen; man erhitzt weitere 10 min unter Rückfluß und läßt dann erkalten. Die Kristalle werden abgesaugt, mit 100 ml eines Methanol/Wasser-Gemisches (1:1 v/v) aufgekocht, mehrmals mit Methanol und Äther gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Analog erhält man (3b) bis (3e).

Darstellung von (4): 6,6 g (100 mmol) Malonsäuredinitril und 11,3 g (50 mmol) Quadratsäure-dibutylester werden in 100 ml Butanol gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Dann läßt man 50 ml einer 5,5 Gew.-% Natrium enthaltenden Natriumbutylatlösung zutropfen, röhrt weitere 2 Std. unter Rückfluß und saugt ab. Die Kristalle sind nach Waschen mit Methanol und Äther sowie zweitätigem Trocknen im Vakuum bei 50 °C über Phosphorpentoxid analysenrein.

Eingegangen am 10. Januar 1967 [Z 414]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. H.-E. Sprenger und Dr. W. Ziegenbein
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG.
4370 Marl/Kr. Recklinghausen

[**] Für Aufnahme und Interpretation der Spektren danken wir Frau Dr. Böhm-Gößl sowie den Herren Dr. P.-J. Frenzel und G. Peitscher.

[1] H.-E. Sprenger u. W. Ziegenbein, Angew. Chem. 78, 937 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 894 (1966).

[2] W. Ziegenbein u. H.-E. Sprenger, Angew. Chem. 78, 937 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 893 (1966).

[3] A. Treibs u. K. Jacob, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 694 (1965).

[4] S. Dähne u. D. Leupold, Angew. Chem. 78, 1029 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 984 (1966).

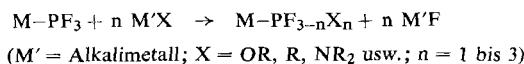
[5] H. H. Freedman u. A. M. Frantz jr., J. Amer. chem. Soc. 84, 4165 (1962).

[6] A. Treibs u. K. Jacob, Liebigs Ann. Chem. 699, 153 (1966).

Synthese von Tetrakis(trimethoxyphosphin)-nickel(0)^[1]

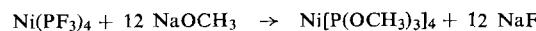
Von Th. Kruck und M. Höffer^[*]

Bei Untersuchungen über die Komplexchemie des Trifluorophosphins haben wir wiederholt beobachtet, daß polare Lösungsmittel (Wasser, Alkohole, prim. und tert. Amine) eine unterschiedlich rasche Solvolyse der Phosphor-Fluor-Bindungen hervorrufen, während die Metall-Phosphor-Verknüpfungen intakt bleiben. Wir versuchten daher, gezielte P-F-Spaltungen unter Bildung neuer P-X-Bindungen durchzuführen, um so ohne Änderung des Verbindungstyps zu neuartigen Phosphinkomplexen der Übergangsmetalle zu gelangen. Austauschreaktionen gemäß



haben wir inzwischen an mehreren Metalltrifluorophosphinen (M = Ni, Pt, Fe und Cr) festgestellt.

Besonderes Interesse verdienen Umsetzungen, bei denen in Anwesenheit eines Überschusses an M'X unter vollständiger Substitution des Fluors homogene Phosphinkomplexe entstehen. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese des bisher nicht isolierten^[2] Tetrakis(trimethoxyphosphin)-nickels(0):



Die Verbindung bildet sich quantitativ. Sie ist ein farbloser, gut kristallisierender Nichtelektrolyt, der in den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von kaltem Petroläther gut löslich ist. Das ³¹P-NMR-Spektrum^[3] (Spektrospin-

KIS-2, 30 MHz, gesättigte Lösung in Petroläther, 26 °C, Standard: 80-proz. H₃PO₄ extern) enthält ein durch P—H-Kopplung auf ca. 28 Hz verbreitetes Signal bei -164,3 ppm.

Arbeitsvorschrift:

Zu 5,4 g (13,2 mmol) Ni(PF₃)₄^[4] in 10 ml Methanol tropft man langsam unter Röhren die Lösung von 4,0 g (174,5 mmol) Natrium in 50 ml Methanol. Anschließend kocht man 3 Std. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird das Methanol im Vakuum abgezogen und der zähflüssige Rückstand viermal mit je 30 bis 50 ml Petroläther extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden vom Petroläther befreit. Sollte das Rohprodukt noch P—F-Bindungen (IR-Spektrum) enthalten, dann wird wie beschrieben nochmals mit überschüssigem NaOCH₃ behandelt. Beim Umkristallisieren aus Petroläther

erhält man geruch- und farblose Kristalle, die bei 132 °C schmelzen und sich erst ab 220 °C langsam unter Braunkärbung und anschließender Metallabscheidung zersetzen.

Eingegangen am 20. März 1967 [Z 475b]

[*] Prof. Dr. Th. Kruck und Dr. M. Höfler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicherstraße 47

[1] 1. Mitteilung über Fluor-Austauschreaktionen an Trifluorophosphin-Komplexen.

[2] Die Existenz dieser Verbindung wurde nur ramanspektroskopisch nachgewiesen, siehe: M. Bigorgne u. A. Zelwer, Bull. Soc. chim. France 1960, 1986.

[3] Herrn Dipl.-Chem. P. Junkes danken wir für die Aufnahme des ³¹P-NMR-Spektrums.

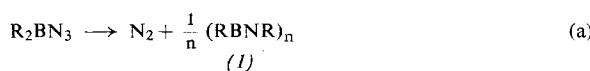
[4] Th. Kruck u. K. Baur, Chem. Ber. 98, 3070 (1965).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Borazide und Borimide

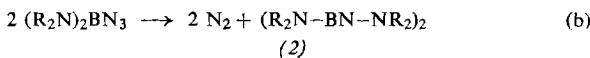
Von P. Paetzold^[*]

Beim thermischen und beim photolytischen Zerfall der Diorganylbor-azide R₂BN₃ erhält man in hohen Ausbeuten Umlagerungsprodukte (RBNR)_n gemäß Gl. (a) mit n = 2 für R = aromatischer Ligand oder n = 3 für R = aliphatischer Ligand.

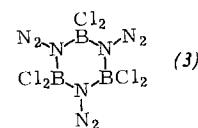


Die mit den Cyclobutadienen isoelektronischen Tetraaryl-1,3,2,4-diazaboretidine (1), n = 2, sind außerordentlich oxidationsempfindlich. Kinetische Messungen des Zerfalls der Diarylbor-azide zeigen, daß diese um so stabiler sind, ein je besserer Elektronendonator der Arylrest ist, während Saunders und Ware für den Zerfall der Triarylmethyl-azide einen umgekehrten Einfluß der Arylreste beobachtet haben^[1]. Arylreste R wandern beim Zerfall von Aziden des Typs (C₆H₅)₂RBN₃, bezogen auf den Rest C₆H₅ als Standard, umso besser, je stärker sie Elektronen ziehen und je sperriger sie sind, wie sich aus folgender Reihe für R ergibt: m-Tri fluoromethylphenyl > o-Tolyl > α-Naphthyl > Phenyl > p-Chlorphenyl > p-Tolyl. Die kinetischen Messungen und die Wanderungsverhältnisse stehen in Übereinstimmung mit einem Synchronmechanismus bei der Diorganylbor-azid-Umlagerung.

Die Bis(dialkylamino)bor-azide sind thermisch wesentlich beständiger als die Diorganylbor-azide; erst beim Erhitzen auf 270 °C liefern sie undefinierte Harze. Die Photolyse führt gemäß Gl. (b) in guten Ausbeuten zu Umlagerungsprodukten, nämlich zu oxidationsempfindlichen Tetrakis(dialkylamino)-1,3,2,4-diazaboretidinen (2), die beim Verseifen u. a. 1,1-Dialkylhydrazine ergeben.

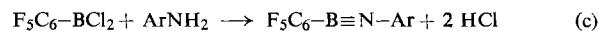


Das trimere Dichlorborazid hat — der Schwingungsspektroskopischen Analyse zufolge — eine Struktur mit planarem BN-Sechsring (3) und mit N-Diazonium-Gruppierungen. Beim lösungsmittelfreien Erhitzen im Bombenrohr auf ca. 200 °C entsteht unter Cl-Wanderung vom B- zum N₂-Atom der N₃-Gruppe und unter N₂-Abspaltung Hexachlorborazol.



Erhitzt man Diphenylbor-azid mit Benzonitril-N-(phenyliimid) als 1,3-dipolarem Agens ohne Lösungsmittel auf etwa 210 °C, so geht intermediär gebildetes Phenylbor-phenylimid, C₆H₅—B≡N—C₆H₅, als Dipolarophil eine 1,3-dipolare Cyclisierungsreaktion zu einer B-haltigen Fünfring-Verbindung (1,2,4,5-Triazaborolin) ein; diese Reaktion lieferte erstmals den Nachweis des Auftretens eines Borimids.

Bei Raumtemperatur isolierbare Borimide erhält man, wenn man aromatische Amine wie p-Anisidin, p-Thioanisidin oder 2,4,6-Trimethylanilin mit Pentafluorphenyl-bordichlorid in



siedendem Toluol nach Reaktion (c) umsetzt. Diese Verbindungen reagieren schon bei Raumtemperatur mit Benzonitril-N-oxid oder Phenylazid, wobei in 1,3-dipolarer Reaktion heterocyclische Fünfring-Verbindungen (1,2,4,5-Oxa diazaboroline; Tetraazaboroline) in nahezu quantitativer Ausbeute entstehen. Die BN-Valenzschwingungen sind IR-inaktiv, finden sich aber als intensive Banden im Ramanspektrum knapp oberhalb 1700 cm⁻¹. Unerwarteterweise erhält man auch aus C₆H₅BCl₂ und C₆F₅NH₂ ein monomeres Borimid mit einer IR-inaktiven, aber Raman-aktiven BN-Valenzschwingung bei 1658 cm⁻¹. [VB 52]

[Marburger Chemische Gesellschaft, am 9. Dezember 1966]

Umsetzungen von Borverbindungen mit Metallchelaten und Chelatbildnern

Von F. Umland^[*]

Phenylborsäuren, Ph₂BOH und PhB(OH)₂, reagieren mit Chelatbildnern zu chelatartigen Ringen mit vier- oder dreibindigem Bor. Auf Grund der Bindungswinkel zwischen den Liganden am Bor und der Winkel im Ring ist zu erwarten, daß vierbindiges Bor wegen des Tetraederwinkels (≈ 105°) bevorzugt in Fünfring-Chelate (Bindungswinkel im Ring 108°), dreibindiges Bor (120°) bevorzugt in Sechsring-Chelate eintritt. Fünfgliedrige Diphenylbor-Chelate entstehen

[*] Prof. Dr. F. Umland
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Paetzold
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] W. H. Saunders u. J. C. Ware, J. Amer. chem. Soc. 80, 3328 (1958).