

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 Rühren 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.

Ein 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.

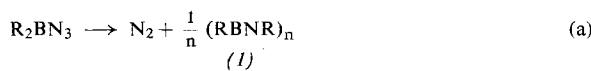
[4] Th. Kruck u. K. Baur, Chem. Ber. 98, 3070 (1965).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Borazide und Borimide

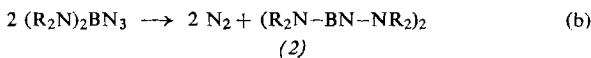
Von P. Paetzold^[*]

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.

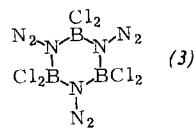


Die mit den Cyclobutadienen isoelektronischen Tetraaryl-1,3,2,4-diazaboretidine (1), n = 2, sind außerordentlich oxidationsempfindlich. Kinetische Messungen des Zerfalls der Diarylbor-azide zeigen, daß diese um so stabiler sind, ein je besserer Elektronendonator der Arylrest ist, während Saunders und 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)₂BN₃, 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-Trifluormethylphenyl > 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.

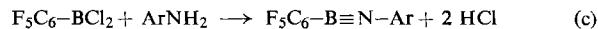


Das trimere Dichlorborazid hat — der Schwingungsspektroskopischen Analyse zufolge — eine Struktur mit planarem BN-Sechsring (3) und mit N-Diazonium-Gruppierungen. Beim Lösungsmittelfreien Erhitzen im Bombenrohr auf ca. 200 °C entsteht unter Cl-Wanderung vom B- zum N₂-Atom der N₃-Gruppe und unter N₂-Abspaltung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



Erhitzt man Diphenylbor-azid mit Benzonitril-N-(phenyliimid) als 1,3-dipolarem Agens ohne Lösungsmittel auf etwa 210 °C, so geht intermedial 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 Bänder 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

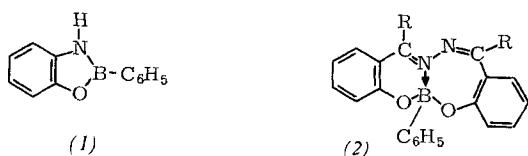
[*] Prof. Dr. F. Umland
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

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

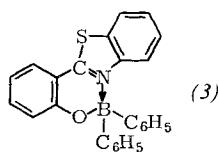
[1] W. H. Saunders u. J. C. Ware, J. Amer. chem. Soc. 80, 3328 (1958).

z.B. mit 8-Hydroxychinolin oder Phenylhydroxylamin^[1]. Zu grösster Stabilität führen jedoch stets quasiaromatische Systeme, unabhängig von den Bindungswinkeln. So spaltet das Diphenylbor-Chelat des *o*-Aminophenols Benzol ab, unter Bildung des *B*-Phenyl-1,2-dihydro-benzol[*d*]-1-oxa-2-bora-3-azols (1).

Sehr stabile quasiaromatische Sechsring-Verbindungen des Ph_2BOH erhält man mit Chelatbildnern vom Typ des Salicyaldehyds oder der entsprechenden Azomethine^[2]. Das



Chelat aus Ph_2BOH und Salicyaldehyd ist als Reagens für primäre Amine geeignet; NH_3 , NH_2OH und NH_2NH_2 reagieren ebenfalls. Eine Abspaltung von Benzol erfolgt nur, wenn die Bildung mehrkerniger Ringe – mit Hydrazin z.B. (2) – möglich ist. Zu derartigen Chelaten reagiert auch freie Borsäure^[3].



Dagegen bildet sich mit *o*-Amino-thiophenol als Aminkomponente unter H_2 -Entwicklung ein Diphenylbor-Chelat (3) des 1,3-Thiazols.

In Metallchelaten vom Typ des Bis(dimethylglyoxim)-nikkels(II), $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$, mit intramolekularen Wasserstoffbrücken, lassen sich die Protonen durch Ph_2B^+ -Gruppen ersetzen^[4]. Es wurde insbesondere untersucht, ob sich analoge kationische Komplexe mit dreibindigem Bor darstellen lassen. Folgende Typen sind bekannt: $[\text{Ni}(\text{DMG})_2(\text{BOH})_2]_3$ · $[\text{B}_3\text{O}_6]_2$ mit Boroxol-Anion, $[\text{Ni}(\text{DMG})_2\text{Py}_2(\text{BOH})_2]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ni}(\text{DMG})_3(\text{BPh})_2]$. Versuche, anstelle von Bor andere Elemente in $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ einzuführen, gelangen mit Sn^{IV} , wobei der dreikernige Komplex $[(\text{HDMG})\text{Ni}(\text{DMG})\text{SnCl}_2(\text{DMG})\text{Ni}(\text{DMGH})]$ entsteht.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 3. Februar 1967] [VB 64]

- [1] F. Umland u. C. Schleyerbach, Angew. Chem. 77, 169 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 151 (1965).
- [2] F. Umland u. C. Schleyerbach, Angew. Chem. 77, 426 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 432 (1965).
- [3] F. Umland u. B. K. Poddar, Angew. Chem. 77, 1012 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 958 (1965).
- [4] F. Umland u. D. Thierig, Angew. Chem. 74, 388 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 333 (1962).

Neue Verbindungen mit Apatit- und Granatstruktur

Von H. Schwarz^[*]

Von den ternären Verbindungen $\text{M}_3^{\text{II}}(\text{X}^{\text{VI}}\text{O}_4)_2$, die für $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr, Ba}$ und $\text{X}^{\text{VI}} = \text{P, As, V, Cr}$ die gleiche Struktur besitzen, leiten sich bei diadocher Substitution der Kationen gemäß $\text{M}_3^{\text{II}}\text{M}_x^{\text{I}}(\text{X}^{\text{VI}}\text{O}_4)_{2-x}(\text{X}^{\text{VI}}\text{O}_4)_x$ für $x = 2$ Doppelverbindungen des Typs $\text{M}^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{I}}(\text{X}^{\text{VI}}\text{O}_4)_2$ ab, die für $\text{X}^{\text{VI}} = \text{Cr, Se, S, M}^{\text{I}} = \text{K, NH}_4, \text{Rb, Tl}$ und $\text{M}^{\text{II}} = \text{Sr, Pb, Ba}$ (Ba nur für $\text{X}^{\text{VI}} = \text{Cr}$) ohne Ausnahme die Struktur der Modelle besitzen^[1].

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Schwarz

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule 75 Karlsruhe, Englerstraße 11

zen^[1]. Die Verbindungen können zumeist thermisch, oder aber durch Fällung aus sehr konzentrierten $\text{M}_2^{\text{I}}\text{X}^{\text{VI}}\text{O}_4$ -Lösungen erhalten werden. Bei einigen ausführlicher untersuchten Systemen $\text{M}_2^{\text{I}}\text{X}^{\text{VI}}\text{O}_4/\text{M}^{\text{II}}\text{X}^{\text{VI}}\text{O}_4$ ergibt sich übereinstimmend, daß nur die 1:1-Doppelsalze existieren, aber keine Bereiche fester Lösungen.

Eine zweite Art der gekoppelten Substitution führt, ausgehend vom $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, zu einer Reihe ungewöhnlicher Apatite. Ersetzt man P^{5+} im Modell $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ durch Si^{4+} und gleichzeitig Sr^{2+} partiell durch La^{3+} $[\text{Sr}_{9-x}\text{La}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x]$, so tritt überraschenderweise ein Strukturwechsel ein. Von $x = 4,5$, $[\text{Sr}_{4,5}\text{La}_{4,5}(\text{PO}_4)_{1,5}(\text{SiO}_4)_{4,5}]$, bis $x = 6$, $[\text{Sr}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6]$, liegt eine einzige Phase mit Apatitstruktur vor, während die Reaktionsprodukte für $x < 4,5$ eine Mischung aus $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ und der apatitischen Phase für $x = 4,5$ darstellen. $\text{Sr}_3\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6$ selbst ist mit $y = 0$ Glied einer Mischkristallreihe $\text{Sr}_{3-y}\text{La}_{6+2y/3}(\text{SiO}_4)_6$, die von $y = 1$ bis $y = -1$ existiert. Damit liegen erstmals Verbindungen mit Apatitstruktur vor, die

(1)	$\text{La}_{8,2/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}$
(1a)	$\text{Sr}_{4-y}\text{La}_{6+2y/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}; \quad 4 \geq y \geq 0$
(1b)	$\text{Sr}_4\text{La}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$
(2)	$\text{La}_{9,1/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
(2a)	$\text{Sr}_{2-y}\text{La}_{8+2y/3}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2; \quad 2 \geq y \geq 0$
(2b)	$\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

auch im Kationen-Teilgitter lückenhaft sind. Ähnliche Verbindungen, (1) und (2), existieren auch im binären System $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Hier bestehen allerdings nach (1a) und (2a) ausgedehnte Mischkristallreihen, die bis zu den ternären, im Kationen-Teilgitter vollständig gefüllten Silicatapatiten (1b) und (2b) reichen. Insgesamt ergibt sich im ternären System $\text{SrO}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ein ausgedehnter Mischkristallbereich mit Apatitstruktur.

Bei den Granaten (3) gab es bisher – außer den natürlichen Berzeliien^[2] – keine Beispiele mit fünfwertigen Elementen in den Tetraederlücken, was in Anbetracht der Tatsache, daß sonst viele Beziehungen zwischen Silikaten und Phosphaten, Arsenaten und Vanadaten bestehen, erstaunlich ist. Nach erfolglosen Versuchen in verschiedenen Phosphatsystemen, gelang die Darstellung einer Reihe von Arsenat-(3a) und Vanadatgranaten (3b) und bei ersten Versuchen in Fluoridsystemen die Synthese des Kryolithonits (3c). Die Verbindungen zerfallen bei höheren Temperaturen in unterschiedlicher Weise, z.B. $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{As}_3\text{O}_{12}\text{P}_{12}$ bei 900°C , nach Bildung einer tetragonalen Phase bei 850°C , unter Abspaltung von As_2O_3 und O_2 in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Na_3AsO_4 .

Neben dem Calcium-hydroxoaluminat $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$, das schon früh^[3] als Defektgranatstruktur (4) aufgefaßt wurde,

(3)	$\{\text{A}_3\}$	$[\text{B}_2]$	(C_3)	O_{12}
(3a)	$\{\text{NaCa}_2\}$	$[\text{M}_2^{\text{II}}]$	(As_3)	O_{12}
	$\{\text{MII}\text{Ca}_2\}$	$[\text{Li}\text{M}_2^{\text{III}}]$	(As_3)	O_{12}
	$\{\text{Na}_3\}$	$[\text{M}_2^{\text{III}}]$	(As_3)	O_{12}
(3b)	$\{\text{Na}_3\}$	$[\text{M}_2^{\text{III}}]$	(V_3)	O_{12}
	$\{\text{Ca}_2\text{In}\}$	$[\text{Li}_2]$	(V_3)	O_{12}
(3c)	$\{\text{Na}_3\}$	$[\text{Al}_2]$	(Li_3)	F_{12}

(4)	$\{\text{M}_3^{\text{II}}\}$	$[\text{M}_2^{\text{III}}]$	(\square_3)	$(\text{OH})_{12}$
(4a)	$\{\text{Ca}_3\}$	$[\text{M}_2^{\text{III}}]$	(\square_3)	$(\text{OH})_{12}$
(4b)	$\{\text{Sr}_3\}$	$[\text{M}_2^{\text{III}}]$	(\square_3)	$(\text{OH})_{12}$

- [1] H. Schwarz, Z. anorg. allg. Chem. 344, 41, 214 (1966); 345, 230 (1966).
- [2] Z.B. W. Bubek u. F. Machatschki, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 90, 44 (1935).
- [3] E. Brandenberger, Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 13, 569 (1933).