

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 Braunfärbung 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, Zulpicherstraße 47

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

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

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

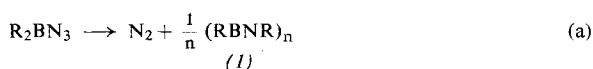
[4] Th. Kruck u. K. Baur, Chem. Ber. 98, 3070 (1965).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Borazide und Borimide

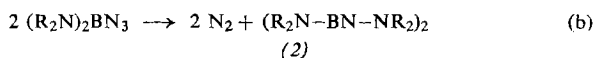
Von P. Paetzold^[*]

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-diazadiboretidine (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)₃RBN₃, 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-diazadiboretidinen (2), die beim Verseifen u. a. 1,1-Dialkylhydrazine ergeben.

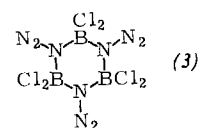


Das trimere Dichlorborazid hat – der schwingungsspektroskopischen Analyse zufolge – eine Struktur mit planarem BN-Sechsring (3) und mit *N*-Diazonium-Gruppierungen. Beim lösungsmittelfreien Erhitzen im Bombenrohr auf ca. 200 °C entsteht unter Cl-Wanderung vom B- zum N₂-Atom der N₃-Gruppe und unter N₂-Abspaltung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

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Paetzold

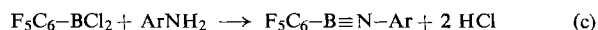
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
8 München 2, Meiserstraße 1

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



Erhitzt man Diphenylbor-azid mit Benzonitril-*N*-(phenylimid) 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) umgesetzt. 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-Oxadiazaboroline; Tetrazaboroline) 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^[*]

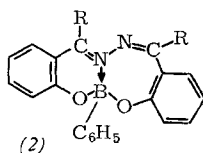
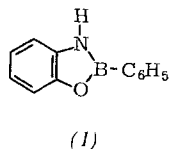
Phenylborsäuren, Ph₂BOH und PhB(OH)₂, reagieren mit Chelatbildnern zu chelatartigen Ringen mit vier- oder dreibindigem Bor. Auf Grund der Bindungswinkel zwischen den Liganden am Bor und der Winkel im Ring ist zu erwarten, daß vierbindiges Bor wegen des Tetraederwinkels (≈ 105 °) bevorzugt in Fünfring-Chelate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

[*] Prof. Dr. F. Umland

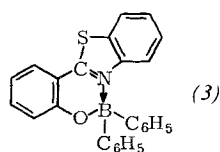
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

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-benzo[*d*]-1-oxa-2-bora-3-azols (1).

Sehr stabile quasiaromatische Sechsring-Verbindungen des Ph₂BOH erhält man mit Chelatbildnern vom Typ des Salicylaldehyds oder der entsprechenden Azomethine^[2]. Das



Chelat aus Ph₂BOH und Salicylaldehyd ist als Reagens für primäre Amine geeignet; NH₃, NH₂OH und NH₂NH₂ 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 H₂-Entwicklung ein Diphenylbor-Chelat (3) des 1,3-Thiazols.

In Metallchelaten vom Typ des Bis(dimethylglyoxim)-nikkels(II), Ni(DMGH)₂, mit intramolekularen Wasserstoffbrücken, lassen sich die Protonen durch Ph₂B⁺-Gruppen ersetzen^[4]. Es wurde insbesondere untersucht, ob sich analoge kationische Komplexe mit dreibindigem Bor darstellen lassen. Folgende Typen sind bekannt: [Ni(DMG)₂(BOH)₂]₃·[B₃O₆]₂ mit Boroxol-Anion, [Ni(DMG)₂Py₂(BOH)₂]Cl₂ und [Ni(DMG)₃(BPh)₂]. Versuche, anstelle von Bor andere Elemente in Ni(DMGH)₂ einzuführen, gelangen mit Sn^{IV}, wobei der dreikernige Komplex [(HDMG)Ni(DMG)SnCl₂(DMG)-Ni(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).

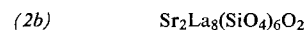
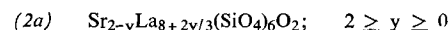
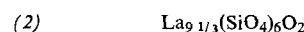
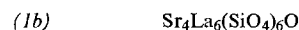
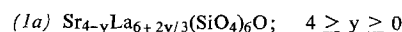
Neue Verbindungen mit Apatit- und Granatstruktur

Von H. Schwarz^[*]

Von den ternären Verbindungen M₃(X^VO₄)₂, die für M^{II} = Sr, Ba und X^V = P, As, V, Cr die gleiche Struktur besitzen, leiten sich bei diadocher Substitution der Kationen gemäß M_{3-x}^{II}M_x^I(X^VO₄)_{2-x}(X^{VI}O₄)_x für x = 2 Doppelverbindungen des Typs M^{II}M₂(X^{VI}O₄)₂ ab, die für X^{VI} = Cr, Se, S, M^I = K, NH₄, Rb, Tl und M^{II} = Sr, Pb, Ba (Ba nur für X^{VI} = Cr) ohne Ausnahme die Struktur der Modelle besit-

zen^[1]. Die Verbindungen können zumeist thermisch, oder aber durch Fällung aus sehr konzentrierten M₂X^{VI}O₄-Lösungen erhalten werden. Bei einigen ausführlicher untersuchten Systemen M₂X^{VI}O₄/M^{II}X^{VI}O₄ ergibt sich übereinstimmend, daß nur die 1:1-Doppelsalze existieren, aber keine Bereiche fester Lösungen.

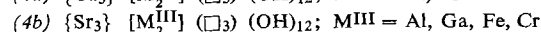
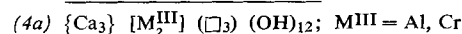
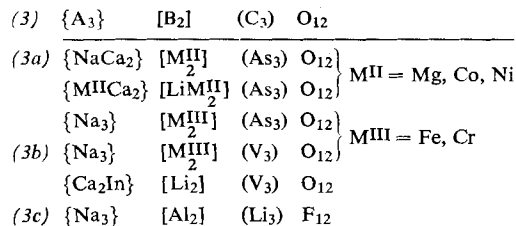
Eine zweite Art der gekoppelten Substitution führt, ausgehend vom Sr₃(PO₄)₂, zu einer Reihe ungewöhnlicher Apatite. Ersetzt man P⁵⁺ im Modell Sr₃(PO₄)₂ durch Si⁴⁺ und gleichzeitig Sr²⁺ partiell durch La³⁺ [Sr_{9-x}La_x(PO₄)_{6-x}(SiO₄)_x], so tritt überraschenderweise ein Strukturwechsel ein. Von x = 4,5, [Sr_{4,5}La_{4,5}(PO₄)_{1,5}(SiO₄)_{4,5}], bis x = 6, [Sr₃La₆(SiO₄)₆], liegt eine einzige Phase mit Apatitstruktur vor, während die Reaktionsprodukte für x < 4,5 eine Mischung aus Sr₃(PO₄)₂ und der apatitischen Phase für x = 4,5 darstellen. Sr₃La₆(SiO₄)₆ selbst ist mit y = 0 Glied einer Mischkristallreihe Sr_{3-y}La_{6+2y/3}(SiO₄)₆, die von y = 1 bis y = -1 existiert. Damit liegen erstmalig Verbindungen mit Apatitstruktur vor, die



auch im Kationen-Teilgitter lückenhaft sind. Ähnliche Verbindungen, (1) und (2), existieren auch im binären System La₂O₃/SiO₂. 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 SrO/La₂O₃/SiO₂ ein ausgedehnter Mischkristallbereich mit Apatitstruktur.

Bei den Granaten (3) gab es bisher – außer den natürlichen Berzeliiten^[2] – keine Beispiele mit fünfwertigen Elementen in den Tetraederlücken, was in Anbetracht der Tatsache, daß sonst viele Beziehungen zwischen Silicaten 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 Kryolithionits (3c). Die Verbindungen zerfallen bei höheren Temperaturen in unterschiedlicher Weise, z.B. Na₃Fe₂As₃O₁₂P₁₂ bei 900 °C, nach Bildung einer tetragonalen Phase bei 850 °C, unter Abspaltung von As₂O₃ und O₂ in α-Fe₂O₃ und Na₃AsO₄.

Neben dem Calcium-hydroxoaluminat Ca₃[Al(OH)₆]₂, das schon früh^[3] als Defektgranatstruktur (4) aufgefaßt wurde,



[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).

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Schwarz
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
75 Karlsruhe, Englerstraße 11