

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.

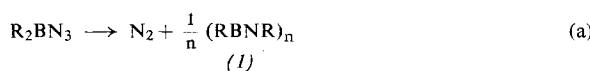
[4] Th. Kruck u. K. Baur, Chem. Ber. 98, 3070 (1965).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Borazide und Borimide

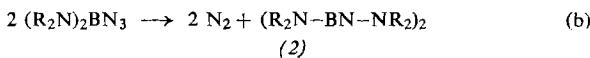
Von P. Paetzold^[*]

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.

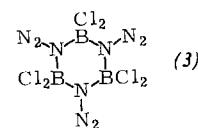


Die mit den Cyclobutadienen isoelektronischen Tetraaryl-1,3,2,4-diazaboretidine (1), n = 2, sind außerordentlich oxidationsempfindlich. Kinetische Messungen des Zerfalls der Diarylbor-azide zeigen, daß diese um so stabiler sind, ein je besserer Elektronendonator der Arylrest ist, während Saunders und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

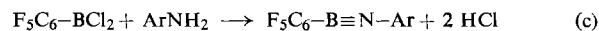


Das trimere Dichlorborazid hat — der Schwingungsspektroskopischen Analyse zufolge — eine Struktur mit planarem BN-Sechsring (3) und mit N-Diazonium-Gruppierungen. Beim lösungsmittelfreien Erhitzen im Bombenrohr auf ca. 200 °C entsteht unter Cl-Wanderung vom B- zum N₂-Atom der N₃-Gruppe und unter N₂-Abspaltung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