

210°. VIII ist in Alkohol, Äther und Benzol löslich. In verd. wäßrigen Säuren löst es sich mit gelbgrüner Farbe und schwacher grüner Fluoreszenz. Die Verbindung gibt keine Ehrlichsche Reaktion und keine Fichtenspanreaktion. Das dunkelbraune jodwasserstoffsaure Salz ist in Wasser schwer löslich.

$C_{18}H_{16}N_2$ (260.3) Ber. C 83.04 H 6.19 N 10.76

Gef. C 82.87 H 5.92 N 10.82 Mol.-Gew. 230 (nach Rast in Campher)

Darstellung von 2,2'-Dimethyl-diindolenyI-(3,3') (VIII) durch Umsetzung von 2,2'-Dimethyl-diindolyl-(3,3') (IX) mit Jodwasserstoffsäure: 0.4 g IX, das in wäßr. Säuren unlöslich ist, wurde in 6 ccm Eisessig mit 6 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7) unter Rückfluß erhitzt. Dabei trat alsbald Lösung ein. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. begann sich ein schwarzbrauner Niederschlag kristallin abzuscheiden. Das Gemisch wurde $1\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht und nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltriert. Ausb. 0.46 g. Die Substanz wurde in 40 ccm Methanol gelöst und die Lösung mit etwas konz. Ammoniak versetzt. Bei Einengen und Verdünnen mit Wasser fiel ein hellbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert wurde. Es wurden Nadeln erhalten, die in verd. Salzsäure mit gelbbrauner Farbe löslich sind. Schmp. 239°, Misch-Schmp. mit auf obigem Wege erhaltenem VIII: 239°.

JOSEF GOUBEAU und ROLF EPPLER¹⁾

DIE THERMISCHE ZERSETZUNG VON TRIMETHYLBOR

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 13. November 1956)

Bei der thermischen Zersetzung von Trimethylbor zwischen 400 und 600° entstehen neben Methan und Wasserstoff und weniger flüchtigen Substanzen vor allem feste, hellgelbe bis schwarze Produkte. Aus den flüchtigen Verbindungen wurde $(BC_2H_5)_4$ isoliert, dem die Struktur eines Tetra-B-methylcyclo-1.3.5.7-bor-octans zukommt. Die festen Substanzen haben die ungefähre Zusammensetzung $(B_2C_3H_6)_x$, $(BCH)_x$ bzw. $(BC)_x$. Aus dem Fehlen der monomeren Verbindung $CH_3-B=CH_2$ wird der Schluß gezogen, daß die Tendenz zur Ausbildung einer Bor-Kohlenstoff-Mehrfachbindung gering ist.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse in der Borchemie interessierte die Frage, ob Bor mit Kohlenstoff Mehrfachbindungen eingehen kann.

Derartige Verbindungen waren bei der Methanabspaltung aus Trimethylbor nach $B(CH_3)_3 \rightarrow CH_3-B=CH_2 + CH_4$ zu erwarten. Eine derartige Reaktion ist sehr wahrscheinlich, da alle Methylverbindungen der Elemente der 1. Achterperiode vom Lithium²⁾ bis zum Sauerstoff bei höheren Temperaturen Methan abspalten.

Auch zahlreiche Borverbindungen, wie Methylborazane und Methylborazene³⁾ zeigen beim Erhitzen im Einschlußrohr dieselbe Reaktion. Weiterhin hatten wir schon bei der früher untersuchten Umsetzung von Trimethylbor mit Dibortrioxid⁴⁾ bei

1) R. EPPLER, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1955.

2) K. ZIEGLER, K. NAGEL und M. PATHEIGER, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 345 [1955].

3) E. WIBERG, K. HERTWIG und A. BOLZ, Z. anorg. allg. Chem. **256**, 177 [1948].

4) J. GOUBEAU und H. KELLER, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 1 [1953].

380° eine geringfügige Zersetzung (2.5%) des Bortrimethyls durch Druckanstieg beobachtet. In der Zwischenzeit wurden von M. SAUBER⁵⁾ und H. J. BECHER Versuche über die thermische Zersetzung von Bortrimethyl ausgeführt, die nicht zur Isolierung definierter Verbindungen führten, die jedoch eindeutig ergaben, daß es sich um einen komplizierten Reaktionsablauf mit verschiedenen Reaktionsprodukten handelt. Im Hinblick auf die Zielsetzung war es wünschenswert, die Reaktion gründlich zu untersuchen. Über die erzielten Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

ERGEBNISSE

Die Versuche wurden zunächst in Anlehnung an die Erfahrungen von Sauber und Becher nach dem Durchströmungsverfahren ausgeführt. Das Trimethylbor strömte mit einer bestimmten Geschwindigkeit und bei einem bestimmten Druck durch ein erhitztes Durobaxrohr, das auch partiell erhitzt werden konnte. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde zwischen 0.2 und 50 l/Stde., der Druck zwischen 0.05 und 1 at und die Temperatur zwischen 390 und 470° variiert. Außerdem wurden Versuche durchgeführt, bei denen das Trimethylbor umgepumpt wurde, um dessen nicht zersetzten Anteil wiederholt durch das erwärmte Rohr zu leiten und dadurch höhere Ausbeuten an Zersetzungprodukten zu erhalten. Dabei wurde mit Drucken von etwas mehr als einer Atmosphäre gearbeitet, mit Strömungsgeschwindigkeiten im Heizrohr von 26 bis 72 l/Stde. und Temperaturen zwischen 430 und 490°. Zum Schluß wurden dann noch Versuche in Bombenrohren bei ungefähr 10 bis 15 at zwischen 395 und 410° ausgeführt.

Übereinstimmend wurde bei allen Versuchen die beginnende Zersetzung bei ~ 400° beobachtet. Sie liegt ebenso hoch wie beim Trimethylamin⁶⁾, aber 200 bis 300° unter der Zersetzung des Isobutans in Propen und Methan. Eine Polarität der X—CH₃-Bindung, die sowohl beim Stickstoff wie beim Bor vorhanden ist, wenn auch mit umgekehrten Vorzeichen, begünstigt demnach die thermische Spaltung.

Die Zersetzung ergab gasförmige, leicht flüchtige, flüssige und nichtflüchtige, feste Reaktionsprodukte. Die letzteren bildeten sich als Wandbelag im Zersetzungsröhr bzw. Bombenrohr. Die Gase bestanden aus Methan und Wasserstoff. Der Wasserstoffgehalt stieg von wenigen Prozenten bei 400° bis zu 70% mit steigender Zersetzungstemperatur und zunehmender Versuchsdauer. Die flüssige Fraktion enthielt neben nicht zersetztem Trimethylbor nur rund 10% der Reaktionsprodukte, während als hauptsächlichstes Produkt feste, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche und nicht sublimierbare Stoffe erhalten wurden. Die Farbe schwankte je nach der Zersetzungstemperatur zwischen leicht honiggelb über dunkelgrün und dunkelviolett bis schwarz glänzend.

Der Zielsetzung der Arbeit wegen galt unser Interesse vorwiegend den leicht flüchtigen, niedrigmolekularen Reaktionsprodukten, die wir durch fraktionierte Destillation und Kondensation trennten. Diese Trennung und Reindarstellung erwies sich wegen der geringen Dampfdruckunterschiede gegenüber dem überschüssigen

⁵⁾ Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1953.

⁶⁾ A. C. CARTER, J. chem. Soc. [London] 1939, 495.

Trimethylbor als schwierig. Die ersten Fraktionen dieser Kondensationen waren Gemische von wenig Methan mit Bortrimethyl. Zwischen diesen beiden Stoffen konnte kein monomeres $\text{CH}_3-\text{B}=\text{CH}_2$ nachgewiesen werden. Nach dem Abdampfen des Trimethylbors wurden flüchtige Produkte mit Molekulargewichten zwischen 67 und 116 erhalten, und es hinterblieb bei einzelnen Versuchen eine geringe Menge schwerer flüchtiger Produkte, die zum Teil nach längerem Aufbewahren in eine glasige, nicht mehr ohne Zersetzung destillierbare Substanz übergingen.

Außerdem wurde eine stets sehr kleine Menge farbloser, sublimierbarer Kristalle beobachtet, ungefähr 5%, bezogen auf das eingesetzte Trimethylbor. Von allen Stoffen wurde dieser am sichersten isoliert und identifiziert. Der Schmelzpunkt war 80° , der Siedepunkt wurde aus der Dampfdruckkurve zu 203° extrapoliert, mit einer Verdampfungswärme von 9.5 kcal/Mol und einer Verdampfungsentropie von 19.6 Cl. Die Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung führten zu der Formel $(\text{BC}_2\text{H}_5)_4$. Die Substanz, die wir sowohl in gedrungenen Blöcken, wie in langen Nadeln kristallisiert beobachteten, besitzt einen den Boralkylen ähnlichen Geruch und ist in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff gut löslich. Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ist sie bis 150° vollständig stabil. An der Luft tritt sofort Reaktion ein, die bei größeren Kristallen nach 2 bis 3 Min. zur Entzündung und Verbrennung zu einem braunschwarzen flockigen Ruß führt. Bei Zimmertemperatur lagert die Verbindung 4 Moll. Ammoniak an, wobei die kompakten Kristalle zu einem weißen Pulver zerfallen.

Für dieses tetramere Methylmethylenborin können verschiedene Strukturen diskutiert werden, Ringe mit verschiedener Gliederzahl und daneben Ketten. Mit ziemlich großer Sicherheit können Bindungen von Bor an Bor und Kohlenstoff an Kohlenstoff ausgeschlossen werden. Die Kristallisationsfreudigkeit und der verhältnismäßig hohe Schmelzpunkt der Verbindung sprechen gegen lange Ketten und mehr für eine kugelige Molekülform. Die wahrscheinlichste Form ist ein Achtring mit abwechselungsweise Bor- und Kohlenstoffatomen, der zusätzlich an den 4 Boratomen mit einer Methylgruppe substituiert ist, eine Molekülform, die auch auf Grund des Reaktionsmechanismus wahrscheinlich ist.

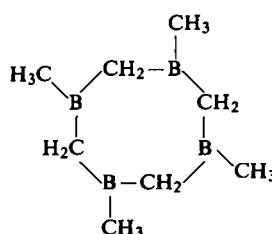
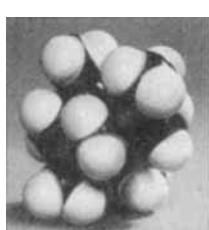


Abbildung 1. $(\text{BCH}_2)_4(\text{CH}_3)_4$

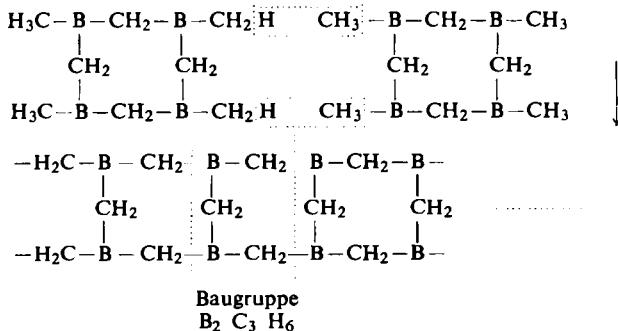
Dieses Tetra-B-methyl-cyclo-1.3.5.7-bor-octan kann bei der Annahme eines Tetraederwinkels am Kohlenstoff und eines Valenzwinkels von 120° am Bor noch in mehreren stereoisomeren Formen auftreten. Eine der wahrscheinlichsten Formen zeigt Abbild. 1 im Kalottenmodell. Die Bindungszahl 3 der vier Boratome wird durch die Ammoniakanlagerung bewiesen. Das in CCl_4 -Lösung beobachtete Infrarot-

Spektrum der Substanz steht nicht im Widerspruch zu der oben angenommenen Molekülstruktur. Auf der anderen Seite kann es nicht als sicherer Beweis dafür angesehen werden, wenn auch eine gewisse Ähnlichkeit mit $B(CH_3)_3$ unverkennbar ist. Mit Sicherheit kann auf Grund des IR-Spektrums die Bildung von B—H-Bindungen ausgeschlossen werden. Weiterhin spricht das Spektrum für eine symmetrische Moleköl mit weitgehend identischen CH_3 - bzw. CH_2 -Gruppen.

Die anderen flüchtigen Stoffe enthielten überraschenderweise Sauerstoff und bestanden, mit Ausnahme der ersten Versuche, bei denen auch Monomethylborsäureester auftrat, aus Tetramethyldiboroxyd, $(CH_3)_2B—O—B(CH_3)_2$, und Trimethylboroxol, $(CH_3)_3B_3O_3$. Da bei den späteren Versuchen ein Zutritt von Sauerstoff recht sicher auszuschließen war, so wird vermutet, daß eine Reaktion zwischen Bortrimethyl und dem Heizrohrmaterial (evtl. dem B_2O_3 des Glases) stattgefunden hat. Diese Vermutung wurde erhärtet durch die nicht mit konz. HNO_3 bzw. $NaOH$ entfernbare Rottfärbung des Glases an den erhitzen Stellen bzw. durch seideähnliche, schimmernnde Mattierung an Stellen besonders starken Angriffes.

Neben diesen flüchtigen Bestandteilen bildeten sich als Hauptreaktionsprodukte feste, nicht flüchtige Verbindungen, die mit steigender Zersetzungstemperatur immer tiefere Farben zeigten. Bei den Durchströmungsversuchen traten sie mit Ausnahme der schwarzen als pulvrig, lockere Beläge im Heizrohr auf. Die bei den höchsten Temperaturen (550 – 600°) auftretenden schwarzen, glänzenden Beläge waren spröde und von großer Härte. Auch bei den Bombenrohrversuchen bildeten sich derartige Stoffe, die hier allerdings in Form einer braunen, durchsichtigen und biegsamen Folie erhalten wurden.

Die Zusammensetzung der helleren Produkte näherte sich der Formel $(B_2C_3H_6)_x$. Dies hochmolekulare Produkt kann man sich z. B. durch weitere Methanabspaltung aus dem $(BC_2H_5)_4$ entstanden denken, etwa nach:



Eine weitere Abspaltung von Methan führt — jetzt allerdings unter starker Änderung der Struktur — zu den tiefdunklen Produkten der ungefähren Zusammensetzung $(BCH)_x$, das schließlich unter Wasserstoffabspaltung in $(BC)_x$ übergeht.

Das in Tab. 1 wiedergegebene Verhältnis von $CH_4:H_2$ in den abgespaltenen Gasen lehrt allerdings, daß beide Reaktionen nicht streng nacheinander sondern bereits bei 430° nebeneinander ablaufen. Die Zahlen beweisen jedoch, daß die Abspaltung von Methan die primäre Reaktion ist. Es ist deshalb verständlich, daß die entsprechen-

den Produkte nicht rein sind, sondern daß immer verschiedene Abbaustufen nebeneinander vorliegen.

Tab. 1. Verhältnisse von CH₄:H₂ in den Zersetzungsgasen

Temp. °C	430	460	490	550	über 550
CH ₄ :H ₂	1.87	1.04	0.64	0.22	0

Noch deutlicher zeigt dies die Gesamtbilanz eines bei 410° durchgeföhrten Bombenrohrversuches (Nr. 37). Von den eingesetzten 54.2 m Molen B(CH₃)₃ konnten 22.0 zurückgewonnen werden, so daß rund 60% des Bortrimethyls reagiert hatten. Pro mMol Bortrimethyl wurden 1.6 mMol Methan und 0.03 mMol Wasserstoff abgespalten, d. h. die Reaktion war schon über die Stufe B₂C₃H₆ teilweise in Richtung BCH abgelaufen, während die Wasserstoffabspaltung praktisch noch nicht eingetreten war. An B₄C₈H₂₀ konnten 0.5 mMole = 6%, bezogen auf umgesetztes B(CH₃)₃, isoliert werden. Die Analyse des Rückstandes sprach für 68% Ausbeute an B₂C₃H₆ und rund 26% an BCH. Diese beiden Ergebnisse zeigen sehr deutlich, daß alle Reaktionen des angenommenen Schemas auch schon bei 410° nebeneinander verlaufen, und daß das B₄C₈H₂₀ vielleicht nur die Rolle eines Zwischenproduktes spielt.

Alle diese Substanzen zeigten an feuchter Luft starke Gewichtszunahme. Die genauere Untersuchung ergab, daß es sich weniger um eine Reaktion mit Sauerstoff handelte, sondern um eine Anlagerung von Wasser. Auffällig und verwunderlich ist, daß die Aufnahme des Wassers bei den dunkelgefärbten Substanzen lebhafter und stärker erfolgt als bei den hellgefärbten Verbindungen (bis zu 50%). Dabei ändern sich jedoch die übrigen Eigenschaften, wie Farbe und Härte, nicht wesentlich. Diese merkwürdige Erscheinung dürfte wohl auf koordinativ ungesättigte Boratome zurückzuföhren sein.

Schließlich sei noch auf die Ergebnisse von Debye-Scherrer-Aufnahmen verwiesen, die bei den Festkörpern für einen verschieden großen Anteil an hexagonal kristallisierter Substanz ($a = 5.35 \text{ \AA}$; $c/a = 1.63$) sprechen, der in der mattbraunen Substanz am größten ist.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Untersuchung erbrachte den Nachweis, daß auch das Trimethylbor, ähnlich wie alle anderen Methylverbindungen der ersten Achterperiode, unter Methanabspaltung zerfällt. Im Gegensatz zur Zersetzung von Tetramethylmethan und von B(CH₃)₃ · NH₃ u. a. konnte weder das monomere, ungesättigte CH₃—B=CH₂, noch, wie bei den sonst sehr ähnlichen Reaktionen von Bor-Stickstoff bzw. Bor-Sauerstoff-Methylverbindungen, Di- bzw. Trimeres, sondern als einziges Oligomeres ein Tetrameris isoliert werden, das selbst wenig stabil ist und in kondensierte, polycyclische, höhermolekulare Produkte übergeht, die als hauptsächliche Reaktionsprodukte entstehen.

Diese Ergebnisse erinnern an die Zersetzungsreaktion von Tetramethyl-silicium⁷⁾, bei der sich gleichfalls kondensierte Ringsysteme bilden. Demnach ist das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Arbeit, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen

7) G. FRITZ und B. RAABE, Z. anorg. allg. Chem. 286, 149 [1956].

keine Verbindung mit einer Bor-Kohlenstoff-Mehrfachbindung in nennenswerter Menge entstanden ist, obwohl die Versuchsführung eine solche fördern sollte. Daraus darf der Schluß gezogen werden, daß gegenüber der B—N-Bindung bei der B—C-Bindung die Tendenz zur Ausbildung von Mehrfachbindungen eindeutig abnimmt, obwohl das gegenüber B—N erniedrigte elektrische Bindungsmoment Mehrfachbindungen begünstigt. Auch der für die Ausbildung einer Mehrfachbindung notwendige Elektronenmangel wäre ebenfalls gegeben. Als wesentlicher Unterschied gegenüber der C—C- bzw. B—N-Bindung kommt die erniedrigte Elektronegativität in Frage. Interessant ist dabei, daß die Änderung der Elektronegativität nur um 0.5 bereits genügt, um die Ausbildung von Doppelbindungen zu unterdrücken, während auf der anderen Seite die Erhöhung um 0.5 (CN) bzw. 1.0 (NN, CO) genügt, um die Polymerisationstendenz zu verringern bzw. ganz zum Verschwinden zu bringen. Das beleuchtet wiederum die charakteristische Mittelstellung des Kohlenstoffs, die einerseits Mehrfachbindungen, anderseits Polymerisation zuläßt, während bei Bor-kohlenstoffverbindungen nur die polymere Form beobachtet wurde.

Es liegt aber im Bereich des Möglichen, daß bei höheren Temperaturen B—C-Doppelbindungen auftreten, vielleicht auch bei der von uns untersuchten Reaktion als kurzlebige Zwischenprodukte.

Die vorliegende Arbeit wurde durch großzügige Unterstützung durch die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und den FONDS DER CHEMIE ermöglicht, wofür wir herzlichst danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Trimethylbor: Die Darstellung von $B(CH_3)_3$ erfolgte nach der von H. C. BROWN⁸⁾ modifizierten Methode von E. KRAUSE und R. NITSCHE⁹⁾, durch Umsetzung von *Bortrifluorid* mit *Methylmagnesiumbromid* in n-butylätherischer Lösung. Um Verunreinigungen durch Methylbromid zu vermeiden, muß die Grignard-Verbindung mit einem Überschuß an Magnesium hergestellt werden. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Destillation bzw. Kondensation. Überprüft wurde die Reinheit durch Tensionsmessungen und durch das IR-Spektrum. Als weitere Verunreinigung wurde gelegentlich Monomethylborsäure-methylester festgestellt, der nach C. H. BAMFORD und D. H. NEWITT¹⁰⁾ bei der langsamen Oxydation von Bortrimethyl mit Sauerstoff entsteht.

Sämtliche Boranalysen wurden nach oxydierendem Aufschluß der Substanz mit Na_2O_2 im Silbertiegel oder mit rauchender Salpetersäure im Einschlüßrohr nach dem Mannitverfahren durchgeführt. Die gebildete Salpetrige Säure wurde mit H_2O_2 oxydiert, dessen Überschuß im schwach alkalischen Medium verkocht wurde. Die Benutzung von Jenaer Glas verursachte dabei Fehler.

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennung bestimmt. Flüchtige Substanzen wog man in Kirschen ein, flüchtige Festsubstanzen in eine Kapillare. Die Substanzen wurden in großer Verdünnung mit Stickstoff in das erhitzte CuO gebracht. Festkörper wurden, entweder mit CuO oder mit $PbCrO_4$ gemischt, in einem Porzellanschiffchen verbrannt. Bei allen derartigen Verbrennungen von Borkohlenstoffverbindungen ist die Gefahr der Borcarbidbildung sehr groß, die zu niedrige C-Werte zur Folge hat. Durch eine einfache Abänderung des Verfahrens gelang es, die Bildung des Borcarbids vollständig auszuschalten. Nach dem

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **67**, 374 [1945]. ⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 531 [1921].

¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] **1946**, 695.

üblichen Verfahren wandert der Heizofen während der Verbrennung in der Strömungsrichtung der Gase. Im abgeänderten Verfahren wurde der Ofen während der Zuführung der flüchtigen Substanzen entgegen der Strömungsrichtung der Substanz über die CuO-Füllung hinweggeführt, um erst nach vollständigem Verdampfen der Substanz zum Rohrende zurückzuwandern. Auf diese Weise wurde ein steiler Temperaturanstieg in der Verbrennungszone mit vollständiger Verbrennung ohne vorhergehende thermische Zersetzung zu Borcarbid erreicht. Testanalysen an Trimethylbor und Triäthylbor ergaben zufriedenstellende Resultate.



Bei normaler Verbrennungsmethode wurden C-Werte zwischen 30 und 50 % erhalten.

Apparatur ¹¹⁾

Zur Reinigung, Aufbewahrung und Zersetzung des Trimethylbors, sowie zur Trennung und Messung der flüchtigen Reaktionsprodukte diente eine STOCKSche Apparatur, die aus einem Teil zur Reinigung, Aufbewahrung und Untersuchung und aus dem Reaktionsteil bestand (s. Abbild. 2).

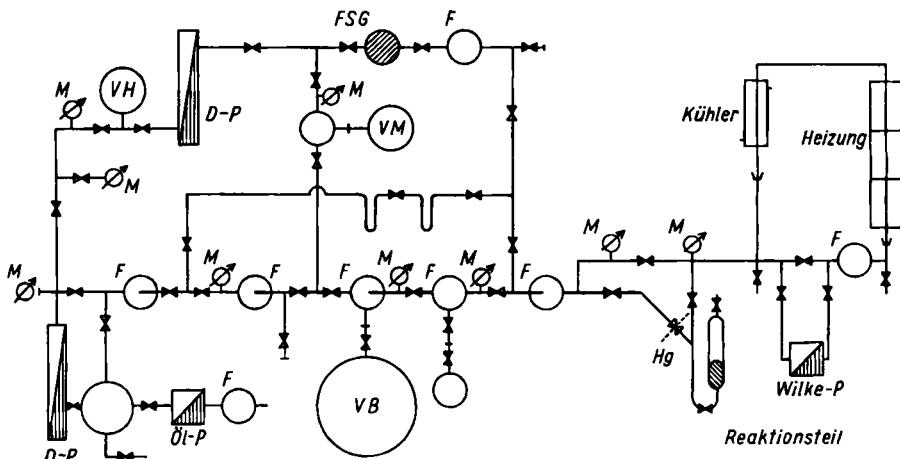


Abbildung 2. Schema der verwendeten Apparatur. F Kühlfaile, V Vorrats- oder Meßvolumen, M Manometer, P Pumpe, —|— Schliffverbindung, —►— Hahn oder Ventil

Die Zersetzung wurde in einem 170 cm langen, 17 mm weiten Durobaxrohr durchgeführt, wie es sich bei den Vorversuchen von H. J. BECHER ergeben hat. Es erwies sich als zweckmäßig, das Rohr sowohl ganz wie auch teilweise erhitzen zu können. Ein in das obere Rohrende (bei cm 157) eingebautes Thermoelement ermöglichte die Temperaturmessung während des Versuchs. Die Zersetzung wurde teilweise nach einem einfachen Durchströmungsverfahren durchgeführt, bei dem das Trimethylbor langsam aus einer Falle verdampfte und durch das Heizrohr und über ein Quecksilber-Fritten-Ventil bei einem bestimmten Arbeitsdruck in den Untersuchungsteil strömte. Zum anderen wurde nach einem Umlaufverfahren gearbeitet, bei dem das Bortrimethyl mit wesentlich höheren Geschwindigkeiten mehrmals durch das Heizrohr gepumpt wurde, ehe es in den Untersuchungsteil gelangte. Die Kolbenpumpe nach WILKE, mit einem Synchromotor betrieben und durch einen Umlaufthermostaten gesteuert, erlaubt ausreichend genaue Dosierung des umgepumpten Gasvolumens.

¹¹⁾ Nähere Einzelheiten vgl. Dissertation. R. EPPLE.

Der Untersuchungsteil setzte sich aus den üblichen Fallen, Meß- und Vorratskolben, Manometern und Pumpen zusammen und konnte mit reinem Stickstoff gefüllt werden. Außerdem konnten an der Apparatur Molekulargewichtskölbchen und Gaszellen zur Bestimmung der IR-Spektren angeschlossen werden.

Während der Zersetzungsteil wurde laufend der Druckverlauf im Zersetzungsteil, im CH₄-Kondensationsraum und im Wasserstoffmeßvolumen, sowie der Temperaturverlauf im Heizrohr verfolgt. Trennung und Bestimmung von Wasserstoff und Methan erfolgte mit Hilfe von Silicagel.

Zur Durchführung der Zersetzungsversuche unter höheren Drucken fanden Durobaxrohre Verwendung, die mit einer Abbrechkapillare versehen waren. Über einen Schliff und Hahn konnte dies Kapillarrohr mit Pizein vakuumdicht an die Apparatur angeschlossen werden. Unter Kühlung des Bombenrohrs mit flüssiger Luft wurde die angeritzte Kapillare durch Drehen des Hahnes abgebrochen. Die flüchtigen Produkte konnten in genau der gleichen Weise wie bei den Durchströmungsversuchen im Untersuchungsteil der Apparatur getrennt und analysiert werden.

Tab. 2 zeigt eine Auswahl aus den 44 durchgeföhrten Versuchen mit den Reaktionsbedingungen und den wichtigsten Ergebnissen.

Die Entwicklung von Methan und Wasserstoff zeigt, daß das Durchströmungsverfahren mit einer stärkeren Tendenz zur Abspaltung von Wasserstoff verbunden ist wie das Umlaufverfahren. Die mittleren CH₄/H₂-Verhältnisse liegen beim Umlaufverfahren um rund 100% höher als beim Durchströmungsverfahren, während der umgesetzte Anteil bei beiden Verfahren bei ungefähr 40% im Mittel liegt.

Tab. 2. Versuchsergebnisse

Nr.	Reaktionsbedingungen					entstanden		CH ₄ /B(CH ₃) ₃	H ₂ /B(CH ₃) ₃	CH ₄ /H ₂	Bemerkungen
	C°	p at	Zers.-Verf.*)	Strömungsgeschwindigkeit l/Stde.	Trimethylbor eingesetzt ccm	Trimethylbor umgesetzt	CH ₄				
3	437	0.94	D	4	2100	150	83	127	0.55	0.85	0.66
5	437	0.94	D	2	1780	440	493	307	1.12	0.70	1.60
6	437	0.85	D	1	1100	340	385	293	1.13	0.86	1.12
7	395	1.08	D	1	4930	30	0	3	0	0.12	—
21	427	1.04	D	0.3	3570	3160	3490	2620	1.11	0.83	1.34
25	460	1.05	D	0.3	4270	1310	1628	794	1.24	0.61	2.06
26	469	1.04	D	0.5	4600	3000	3428	2267	1.14	0.76	1.52
27	468	1.05	U	26	4230	1630	1100	1172	0.68	0.72	0.94
31	440	1.05	U	26	3620	1590	1660	530	1.05	0.33	3.14
35	470	1.00	U	26	3820	1010	304	63	0.30	0.06	5.0
37	410	12.5	B	0	1215	723	1155	21	1.60	0.03	55.0
40	405	15.5	B	0	1225	915	972	238	1.06	0.26	4.08
41	410	~20	B	0	1280	947	1800	80	1.90	0.09	22.4
43	395	11.6	B	0	1176	486	437	21	0.90	0.04	20.8
44	395	9.4	B	0	717	655	716	113	1.09	0.17	6.34

*) D = Durchströmen U = Umpumpen B = Bombenrohr

Wird aus dem umgesetzten Trimethylbor und dem gebildeten Methan und Wasserstoff die Bruttozusammensetzung des Gesamtreaktionsproduktes berechnet, so ergibt sich eine Beziehung zwischen der Strömungsgeschwindigkeit und dem H:C-Verhältnis dieser Restsubstanz, wie Tab. 3 wiedergibt.

Tab. 3. Gegenüberstellung von Strömungsgeschwindigkeit, H:C-Verhältnis der Reaktionsprodukte und deren mittlere Zusammensetzung

Vers. Nr.	l/Stde.	H/C	Zusammensetzung
		3.00	$B(CH_3)_3$
35	0.90	2.87	
33	0.84	2.71	
36	0.55	2.60	
		2.50	$(BC_2H_5)_4$
31	0.40	2.12	
28	0.34	2.08	
		2.00	$(B_2C_3H_6)_x$
30	0.20	1.93	
25	0.25	1.60	
29	0.31	1.23	
		1.00	$(BCH)_x$

Diese Ergebnisse sind so zu deuten, daß die Zersetzungsreaktion, wie zu erwarten, mit geringeren Strömungsgeschwindigkeiten und damit längeren Verweilzeiten im heißen Teil des Rohres zunimmt. Dies gilt jedoch nur für Strömungsgeschwindigkeiten von 0.9 bis 0.35 l/Stde.; darunter treten Unregelmäßigkeiten auf, bedingt durch Sekundärreaktionen der gebildeten festen Reaktionsprodukte. Bei diesen Reaktionen spielt dann die Temperaturhöhe eine wichtige Rolle.

Untersuchung der Reaktionsprodukte

Die in einer Falle kondensierten flüchtigen Reaktionsprodukte wurden einer fraktionierten Destillation und Kondensation unterworfen. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten:

- a) Ein Gemisch von Trimethylbor und Methan
- b) Nicht zersetzes Trimethylbor (Hauptbestandteil)
- c) Eine schwankende, geringe Menge schwer flüchtiger Produkte, die häufig nach längerem Aufbewahren zum Teil in eine glasige, nicht mehr destillierbare Substanz übergingen.

$B(CH_3)_3$ (55.9)	Ber. C 64.3 H 16.1 B 19.6	
Probe I	Gef. C 51.2 H 14.5	Mol.-Gew. 71
$B_2O(CH_3)_4$ (97.7)	Ber. C 49.2 H 12.4 B 22.1	
Probe II	Gef. C 32.8 H 7.7 B 27.3	Mol.-Gew. 116
$B_3O_3(CH_3)_3$ (127.2)	Ber. C 28.0 H 7.2 B 25.8	

Analysen, Molekulargewicht und vor allem die IR-Spektren beweisen, daß die erste Probe ein Gemisch aus $B(CH_3)_3 + B_2O(CH_3)_4$ und die zweite Probe ein Gemisch von $B_2O(CH_3)_4 + B_3O_3(CH_3)_3$ ist.

- d) Eine kleine Menge farbloser, leicht sublimierbarer Kristalle, die in 13 Durchströmungs- bzw. Durchlaufreaktionen und in allen Bombenrohrversuchen erhalten wurden.

$(BCH_2)_4(CH_3)_4$ (159.4)	Ber. C 60.2 H 12.6 B 27.6	
	Gef. C 57.7 ¹²⁾ H 12.7 B 27.6	Mol.-Gew. 162, 157

¹²⁾ Im CuO konnte nach der Verbrennung die geringe Menge einer säureunlöslichen, schwarzen Substanz, wahrscheinlich Borcarbid, nachgewiesen werden, wodurch die etwas zu niedrigen C-Werte erklärt werden.

Die in Tab. 4 angegebenen Dampfdrucke wurden in einem Isotenskop gemessen. Schmelzpunktsbestimmungen im Kapillarrohr bzw. im Isotenskop ergaben 83.5 bzw. 84°.

Tab. 4. Dampfdrucke vom $B_4C_8H_{20}$

	C°	25	39.5	46	54	69.5	76	81.5	
fest	Torr	11	14	14.5	17	21	23	24	
flüssig	C°	88.5	98	99	102	104.5	106.5	108.5	111
	Torr	28.5	41	42	46.5	49.5	58	60	63
									112
									121.5
									81

Zur Umsetzung mit Ammoniak wurde eine eingewogene Menge der Kristalle in einem bekannten Reaktionsvolumen mit NH_3 von einem bekannten Anfangsdruck in Berührung gebracht und die Druckabnahme bestimmt.

Einwaage $B_4C_8H_{20}$ 28.7 bzw. 19.1 mg = 0.179 bzw. 0.119 mMol

Druckabnahme NH_3 : 285 Torr, 46.0 ccm, 23.4° = 15.9 ccm NH_3 = 0.71 mMol

51.0 Torr, 172.5 ccm, 20.0° = 10.85 ccm NH_3 = 0.484 mMol

$B_4C_8H_{20} \cdot NH_3$ = 1:3.97 bzw. 1:4.07.

Im Infrarotspektrum von $(BC_2H_5)_4$, das im NaCl-Bereich mit einem Perkin-Elmer 21 aufgenommen wurde, ergaben sich folgende Frequenzen: 709 (s), 840 (m), 893 (m), 931 (m), 1005 (m), 1163 (sst), 1200 (sch), 1294 (sst), 1372 (st), 1430 (sch), 1492 (sch), 1518 (ss), 1577 (ss), 1578 (ss), 1620 (ss), 1720 (ss), 2950 (sst), 2970 (sch), 3090 (sch). Man erkennt ohne weiteres, daß die drei stärksten Schwingungen des Trimethylbors 2975, 1295 und 1155 cm^{-1} mit nur ganz minimalen Frequenz- und Intensitätsänderungen auch im $(BC_2H_5)_4$ auftreten. Dies ist bei der Ähnlichkeit der Gruppierungen BC_3 in beiden Molekülen sehr wohl verständlich. Die bei 1372 cm^{-1} neu auftretende starke Linie ist einer inneren Schwingung der CH_2 -Gruppen zuzuordnen. Die Gruppe von Linien zwischen 700 und 1000 cm^{-1} gehört zu Ringschwingungen und Pendelschwingungen der CH_3 - bzw. CH_2 -Gruppen. Die geringe Zahl der beobachteten Linien für eine so große Molekül (theoret. allein 30 Gerüstschwingungen) läßt sich nur mit einer großen Symmetrie der Molekül erklären. Das Spektrum kann jedoch nicht als Beweis für die angenommene Struktur angesehen werden, da eine vollständige Ausdeutung des Spektrums nicht möglich ist. Es besteht aber auch kein Widerspruch zwischen dem Spektrum und der angenommenen Struktur.

Im folgenden sind die Analysenergebnisse an den Festkörpern zusammengestellt:

$(B_2C_3H_6)_x$ Ber. C 56.5 H 9.5 B 33.9

$(BCH)_x$ Ber. C 50.3 H 4.3 B 45.3

$(BCH \cdot H_2O)_x$ Ber. C 28.7 H 7.2 B 25.8

Braune Heizrohrbeläge: Gef. C 42.3–30.3 H 2.4–5.7 B 33.4

Bombenrohrwandbelag: B 32.7

Violetter Heizrohrbelag: Gef. C 38.9 H 7.1 B 30.2

Schwarzer Heizrohrbelag: Gef. C 29.7 H 4.2 B 33.7

Zu diesen Analysen ist zu bemerken, daß die Boranalysen kurz nach der Entnahme aus dem Heizrohr, die Kohlenstoffanalysen jedoch erst nach längerem Lagern an der Luft ausgeführt wurden. Obwohl die Substanz an der Luft keine sichtbaren Veränderungen erlitt, zeigen die C-Werte mit längerer Lagerung eindeutig eine starke Abnahme (42 bis 30%). Da auch die zuerst analysierten Proben schon fast zwei Monate in oder an Luft aufbewahrt waren, so muß angenommen werden, daß die anfänglichen C-Werte über 50% gelegen haben. Weiterhin muß noch berücksichtigt werden, daß die C-Werte bei Analysen von festen BC-Verbindungen immer zu niedrig ausfallen, so daß sie dieser Unsicherheiten wegen zu quantitativen Aussagen wenig geeignet sind.

Die Empfindlichkeit dieser Stoffe gegenüber feuchter Luft läßt sich am besten aus Tab. 5 entnehmen, in der die prozentuale Gewichtszunahme verschiedener Proben an feuchter Luft wiedergegeben ist.

Tab. 5. Prozentuale Gewichtszunahme verschiedener Festkörper

Tage	Probe	Bombenrohrwandbelag zunehmende Schichtdicke				Heizrohrwandbelag	
		I	II	III	IV	braun	violett
1		3.8	1.9	1.1	0.1	—	—
5		18.7	7.5	5.0	1.8	—	—
12		40.2	20.3	—	4.1	—	—
16		—	—	—	—	7	21
26		37.2	31.8	—	4.5	—	—
51		—	—	—	—	12	30
93		—	—	—	—	21	38
213		—	—	—	—	29	44

Die Versuche geben keine Möglichkeit, zwischen Sauerstoff- und Wasseraufnahme zu unterscheiden. Es ist darauf hinzuweisen, daß sich der äußere Habitus der Substanzen, also Farbe, Härte usw. bei diesen Reaktionen nicht ändern.

Von diesen Festkörpern wurden mit CuK α -Strahlung Debyeogramme aufgenommen. Die Ergebnisse waren jedoch sehr verschieden, da neben kristallinen immer auch amorphe Anteile vorhanden waren, die einen kontinuierlichen Untergrund verursachten. Die Folge war, daß bei einzelnen Proben manchmal nur der stärkste Beugungsring zu erkennen war und manchmal nicht einmal dieser. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen

Linie	Braune Substanz	Hochtemp. Substanz	$\sin \theta$	$\sin^2 \theta$ gef.	$h k l$	$\sin^2 \theta$ ber.
1	14.8 sst		0.129	0.0166	001	0.008
2	22.7 st	22.5	0.196	0.0385	002	0.031
3	28.0 sst	27.7	0.241	0.058	102	0.058
4	33.1 s	32.1	0.285	0.081	110	0.083
5	39.7 st	39.2	0.339	0.115	112	0.114
6	44.2 s		0.375	0.141	202	0.141
7	54.2 ss		0.456	0.208	114	0.208

Mit Ausnahme der beiden inneren Linien lassen sich alle übrigen hexagonal indizieren für $a = 5.35 \text{ \AA}$ und $c/a = 1.63$. Weitere Aussagen sind wegen der Schwäche der Interferenzen nicht möglich.

Das von einer roten Wandsubstanz aufgenommene Spektrum zeigt ziemlich starke Absorption bis 6000 Å und ein Maximum bei ungefähr 5600 Å.