

# FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

Herausgeber:

E. Heilbronner · Zürich  
U. Hofmann · Heidelberg  
Kl. Schäfer · Heidelberg  
G. Wittig · Heidelberg

Schriftleitung:

F. Boschke · Heidelberg

## ANORGANISCHE CHEMIE

H. Nöth / E. Wiberg

P. Paetzold

H. Siebert

## Die Fortschritte der chemischen Forschung

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Ihre Aufgabe liegt in der Darbietung monographischer Fortschrittsberichte über aktuelle Themen aus allen Gebieten der chemischen Wissenschaft. Die „Fortschritte“ wenden sich an jeden interessierten Chemiker, der sich über die Entwicklung auf den Nachbargebieten zu unterrichten wünscht.

In der Regel werden nur angeforderte Beiträge veröffentlicht, doch sind die Herausgeber für Anregungen hinsichtlich geeigneter Themen jederzeit dankbar. Beiträge können in deutscher, englischer oder französischer Sprache veröffentlicht werden.

Es ist ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophoto u. ä. von den Heften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Anschriften:

*Prof. Dr. E. Heilbronner, CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Organische Chemie)*

*Prof. Dr. U. Hofmann, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Anorganische Chemie)*

*Prof. Dr. Kl. Schäfer, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Physikalische Chemie)*

*Prof. Dr. G. Wittig, 69 Heidelberg, Tiergartenstraße (Organische Chemie)*

*Dipl.-Chem. F. Boschke, 69 Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28-30 (Springer-Verlag)*

### Springer-Verlag

69 Heidelberg 1, Postfach 1780

Fernsprecher 49101

Fernschreib-Nr. 04-61 723

1 Berlin 31, Heidelberger Platz 3

Fernsprecher 830301

Fernschreib-Nr. 01-83 319

New York, N. Y. 10010, 175 Fifth Avenue

Fernsprecher 673-2660

Fernschreib-Nr. 0023-222235

---

### Inhaltsverzeichnis

8. Band

3. Heft

*H. Nöth* und

*E. Wiberg*

Chemie des Aluminiumwasserstoffs und seiner Derivate . . . . . 321

*P. Paetzold*

Darstellung, Eigenschaften und Zerfall von Boraziden . . . . . 437

*H. Siebert*

Chemie der Überjodsäuren und der Perjodate . . . . . 470

---

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Heft berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

# Chemie des Aluminiumwasserstoffs und seiner Derivate

Prof. Dr. H. Nöth\* und Prof. Dr. E. Wiberg

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

## Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung und Überblick . . . . .	323
A. Nomenklatur . . . . .	323
B. Historisches . . . . .	324
II. Der Aluminiumwasserstoff . . . . .	326
A. Darstellung von $\text{AlH}_3$ . . . . .	327
1. Darstellung von $\text{AlH}_3$ aus den Elementen . . . . .	327
2. Darstellung von $\text{AlH}_3$ aus Alkylalanen . . . . .	328
3. Darstellung von $\text{AlH}_3$ durch Hydrieren von Aluminiumhalogeniden . . . . .	329
4. Weitere Verfahren zur Darstellung von $\text{AlH}_3$ . . . . .	330
B. Physikalische Eigenschaften und Struktur von $\text{AlH}_3$ . . . . .	331
1. Physikalische Eigenschaften von $\text{AlH}_3$ . . . . .	331
2. Struktur von $\text{AlH}_3$ . . . . .	332
C. Physikalische Eigenschaften der Lösungen von $\text{AlH}_3$ in Äthern . . . . .	333
1. Lösungen von $\text{AlH}_3$ in Diäthyläther . . . . .	333
2. Lösungen von $\text{AlH}_3$ in Tetrahydrofuran . . . . .	334
D. Chemische Eigenschaften von $\text{AlH}_3$ . . . . .	335
1. Reaktion von $\text{AlH}_3$ mit Elementen . . . . .	335
2. Reaktion von $\text{AlH}_3$ mit Wasserstoffverbindungen . . . . .	336
3. Reaktion von $\text{AlH}_3$ mit Halogeniden . . . . .	348
4. Reaktion von $\text{AlH}_3$ mit Oxiden . . . . .	351
5. Reaktion von $\text{AlH}_3$ mit Estern anorganischer Säuren . . . . .	351
6. Reaktion von $\text{AlH}_3$ mit Organyl-Verbindungen der Elemente . . . . .	352
III. Halogenalane . . . . .	369
A. Darstellung von Halogenalanen . . . . .	369
1. Darstellung von Halogenalanen durch Hydrierung von Aluminiumhalogeniden. . . . .	369
2. Darstellung von Halogenalanen durch Halogenierung von Alan . . . . .	371
3. Weitere Verfahren zur Darstellung von Halogenalanen . . . . .	371
B. Physikalische Eigenschaften der Halogenalane . . . . .	374
C. Chemische Eigenschaften der Halogenalane . . . . .	375
1. Thermische Stabilität der Halogenalane . . . . .	375
2. Reaktion von Halogenalanen mit Chlorwasserstoff . . . . .	377
3. Hydrolyse von Halogenalanen . . . . .	377
4. Alkoholyse von Halogenalanen . . . . .	377
5. Thiolyse und Thioalkoholyse von Halogenalanen . . . . .	378

\* Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

6. Reaktion von Halogenalanen mit Aminen . . . . .	378
7. Reaktion von Halogenalanen mit Hydriden . . . . .	381
8. Weitere Reaktionen von Halogenalanen . . . . .	382
IV. Alkoxy- und Mercaptoalane . . . . .	383
A. Alkoxyalane . . . . .	383
B. Mercaptoalane . . . . .	384
V. Aminoalane und Iminoalane . . . . .	385
A. Aminoalane . . . . .	385
1. Darstellung von Aminoalanen . . . . .	385
2. Eigenschaften und Struktur der Aminoalane . . . . .	386
3. Chemische Eigenschaften der Aminoalane . . . . .	388
B. Iminoalane . . . . .	392
1. Darstellung von Iminoalanen . . . . .	392
2. Eigenschaften und Struktur der Iminoalane . . . . .	393
VI. Phosphinoalane . . . . .	395
A. Darstellung von Phosphinoalanen . . . . .	395
B. Eigenschaften und Struktur der Phosphinoalane . . . . .	396
VII. Organylalane . . . . .	396
A. Darstellung von Organylalanen . . . . .	397
1. Hydrogenolyse von Al-Alkylen . . . . .	397
2. Hydrierung von Al-Alkylen mit Wasserstoffverbindungen . . . . .	397
3. Hydrierung von Organylaluminium-halogeniden . . . . .	398
4. Alkylierung von Alan . . . . .	399
B. Physikalische Eigenschaften und Struktur der Organylalane . . . . .	400
C. Chemische Eigenschaften der Organylalane . . . . .	401
1. Thermische Stabilität . . . . .	401
2. Reaktion mit Basen . . . . .	403
3. Hydridübertragung . . . . .	404
4. Hydroaluminierung . . . . .	406
VIII. Aluminiumboranate . . . . .	406
A. Darstellung von Aluminiumboranat . . . . .	407
1. Solvensfreies Aluminiumboranat . . . . .	407
2. Solvenshaltige Aluminiumboranate . . . . .	408
B. Struktur von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NMe}_3$ . . . . .	410
C. Physikalische Eigenschaften des Aluminiumboranats . . . . .	413
D. Chemische Eigenschaften des Aluminiumboranats . . . . .	413
1. Thermische Zersetzung . . . . .	413
2. Austauschreaktionen . . . . .	415
3. Reaktionen mit protonenaktiven Stoffen . . . . .	415
4. Reaktionen mit Basen . . . . .	416
5. Weitere Substitutions- und verwandte Reaktionen . . . . .	420
6. Reaktionen mit organischen Verbindungen . . . . .	422
E. Alumodecaboranate . . . . .	423
IX. Ausblick . . . . .	423
Literatur . . . . .	424

## I. Einleitung und Überblick

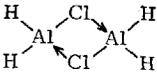
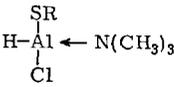
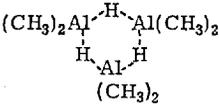
Eine Fülle außerordentlich interessanter Ergebnisse brachte im Laufe der letzten 20 Jahre die Chemie der Borhydride. Die Ermittlung der diesen Verbindungen zu Grunde liegenden Strukturen führte zum Verständnis der in ihnen waltenden Bindungsverhältnisse. Eine umfassende Theorie (99) gestattet es heute, die Fülle der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Borwasserstoffe unter gemeinsamen Gesichtspunkten zu behandeln.

Gegenüber der Chemie der Borwasserstoffe nimmt sich die des Aluminiumwasserstoffs bescheiden aus. Im Gegensatz zu 16 definierten Borwasserstoffen ist nur eine einzige stabile Aluminiumwasserstoff-Verbindung bekannt:  $\text{AlH}_3$ . Die Strukturchemie des Aluminiumwasserstoffs und seiner Derivate steht noch in ihren Anfängen. Nach der in den 50er Jahren mit der Entdeckung von  $\text{LiAlH}_4$  einsetzenden stürmischen Entwicklung zeugt die in den letzten Jahren erneut ansteigende Zahl von Publikationen über Aluminiumwasserstoff-Verbindungen von dem zunehmenden Interesse, das diesem Gebiet gewidmet wird. Dieser Bericht dient einer Zusammenfassung unserer Kenntnisse vom Aluminiumwasserstoff. Es dürften alle entscheidenden Publikationen bis einschließlich 1966 erfaßt sein. Dabei beschränkt sich die Behandlung des Stoffes bewußt auf  $\text{AlH}_3$  und seine Reaktionen mit anorganischen, ausgewählten organischen und metallorganischen Verbindungen, sowie auf Derivate des Typus  $\text{AlH}_{3-n}\text{X}_n$  ( $n = 1, 2$ ),  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{D}$  und  $\text{AlH}_{3-n}\text{X}_n \cdot n\text{D}$  ( $\text{D} = \text{Lewis-Base}$ ). Selbst eine kurze Besprechung der Anwendung der Aluminiumwasserstoff-Verbindungen zur Reduktion organischer Stoffe würde den Rahmen dieses Berichtes bei weitem sprengen. Gleiches gilt auch für die Chemie der Alanate  $\text{M}(\text{AlH}_4)_n$ . Zu beiden Themenkreisen gibt es eine Reihe vorzüglicher zusammenfassender Darstellungen (5, 66, 73, 143, 181), so daß auch aus diesem Grunde ihre Besprechung an dieser Stelle nicht unbedingt erforderlich ist.

### A. Nomenklatur

Die Nomenklatur des Aluminiumwasserstoffs und seiner Derivate wird in der Literatur nicht einheitlich gehandhabt. Gemäß den „Richtsätzen für die Nomenklatur der Anorganischen Chemie“ (144) ist  $\text{AlH}_3$  als *Aluminiumtrihydrid*, kurz *Aluminiumhydrid* zu bezeichnen. Nach E. Wiberg wird jedoch die Trivialbezeichnung „Alan“ in Analogie zu anderen binären Wasserstoff-Verbindungen („Boran“, „Methan“, „Stannan“ usw.) vorgeschlagen (193, 202). Dieser Vorschlag bürgert sich insbesondere für „organische“ Derivate des  $\text{AlH}_3$ , z. B. für  $(\text{RAlH})_n$ , die Alkylimido-

alane, auch in der angelsächsischen Literatur in immer stärkerem Maße ein\*. Die „Alan“-Nomenklatur besitzt im Vergleich zu jener der „Richtlinien“ den Vorteil der Kürze und größeren Flexibilität. Sie wird nachfolgend bevorzugt verwendet. An einigen Beispielen sollen die beiden Nomenklaturesysteme einander gegenübergestellt werden.

	rationelle Bezeichnung	Alan-Nomenklatur
$\text{AlH}_3$	Aluminiumtrihydrid	Alan
$\text{Li}[\text{AlH}_4]$	Lithium-tetrahydridoaluminat	Lithiumalananat
	Di- $\mu$ -chlor-di-aluminium-tetrahydrid Di- $\mu$ -chloro-tetrahydrido-dialuminium	$\mu$ -Dichlorodialan
	Aluminium-hydrid-chlorid-mercaptid-Trimethylamin	Mercapto-chloroalan Trimethylamin(at)
	Tri- $\mu$ -hydrido-hexamethyl-trialuminium = trimeres Dimethylaluminiumhydrid	trimeres $\mu$ -H-Dimethylalan

## B. Historisches

Die Entwicklungsgeschichte der Chemie des Aluminiumwasserstoffes ist durch mehrere Abschnitte gekennzeichnet:

- 1) Die Entdeckung von  $\text{AlH}_3$  durch *E. Wiberg* und *O. Stecher* (234, 182)
- 2) Die Isolierung von Aluminiumboranat  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 = \text{AlH}_3 \cdot 3 \text{BH}_3$  durch *H. I. Schlesinger*, *R. T. Sanderson* und *A. B. Burg* (166, 167),
- 3) Die Synthese von  $\text{AlH}_3$  und  $\text{LiAlH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$  aus  $\text{LiH}$  und  $\text{AlCl}_3$  in Äther durch *A. E. Finholt*, *A. C. Bond jr.* und *H. I. Schlesinger* (61),
- 4) Die Synthese von  $\text{AlH}_3$  und  $\text{MAlH}_4$  aus den Elementen durch *H. Clasen* (34) sowie durch *E. C. Ashby*, *G. J. Brendel* und *H. E. Redman* (2, 8),

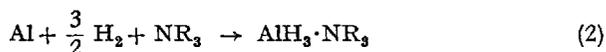
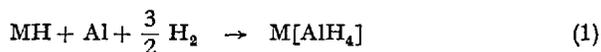
\* Folgende Abkürzungen finden Verwendung:  $\text{M}^n = n$ -wertiges Metall, R = Alkyl, Aryl; Me =  $\text{CH}_3$ , Ät =  $\text{C}_2\text{H}_5$ , Pr =  $n - \text{C}_3\text{H}_7$ , Pr<sup>i</sup> = iso -  $\text{C}_3\text{H}_7$ , Bu =  $\text{C}_4\text{H}_9$ , Ph =  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

- 5) Den massenspektrometrischen Nachweis von Alan  $\text{AlH}_3$  und Dialan  $\text{Al}_2\text{H}_6$  durch *P. Breisacher* und *B. Siegel* (25),  
 6) Die Synthese von  $\text{M}_3\text{AlH}_6$  durch *L. I. Sacharkin* und *V. V. Gavrilenko* (156) sowie durch *E. C. Ashby* und *P. Kobetz* (7) und *R. Ehrlich et al.* (49).

Man nahm lange Zeit an, daß Aluminium nicht in der Lage sei, ein stabiles Hydrid zu bilden. Dies beruhte z.B. auf dem Befund, daß Wasserstoff bis  $800^\circ\text{C}$  nicht in merklichem Maße von elementarem Aluminium aufgenommen wird, und, obgleich zwischen  $900$  und  $1500^\circ\text{C}$  bis zu 35 Volumenprozent  $\text{H}_2$  gelöst werden, keine Verbindung nachzuweisen war (67). *E. Duter* schloß aus Beobachtungen, die er bei der Elektrolyse von Wasser an Aluminiumelektroden machte, auf die intermediäre Bildung eines Aluminiumhydrids an der Kathode, das mit dem Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Aluminiumoxidhydraten reagierte (43). Über eine gezielte Synthese von Aluminiumhydrid wurde aber erst 1939 von *E. Wiberg* und *O. Stecher* erstmals berichtet (182, 234), nachdem einige Jahre vorher der Nachweis eines Hydrids  $\text{AlH}$  in der Gasphase erfolgt war (54). Sie erhielten ein Gemisch von Methylalanen  $(\text{Me}_{3-n}\text{AlH}_n)_m$  bei der Einwirkung einer elektrischen Entladung auf ein gasförmiges Gemisch von Aluminiumtrimethyl  $(\text{AlMe}_3)_2$  und Wasserstoff. Durch mühsame fraktionierte Destillationen und Kondensationen im Hochvakuumssystem ließ sich ein hydridreicher, nichtflüchtiger Anteil aus dem Durchladungsgemisch anreichern, aus dem nach Behandeln mit Trimethylamin  $\text{NMe}_3$  schließlich die Aluminiumwasserstoff-Verbindungen  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  abgetrennt werden konnten. Deren thermische Zersetzung führte zur Entdeckung und Isolierung von polymerem Alan  $(\text{AlH}_3)_x$  (182, 191, 234).

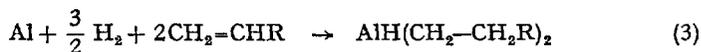
Damit war gezeigt, daß auch Aluminium wie das Bor in der Lage ist, gemäß seiner Stellung im Periodensystem, ein Hydrid der Zusammensetzung  $\text{AlH}_3$  zu bilden. In dieselbe Zeit fällt auch die Entdeckung eines Aluminiumboranats,  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 = \text{AlH}_3 \cdot 3\text{BH}_3$ , eines Doppelhydrids aus Alan und Boran, bei dessen Darstellung die hydrierende Wirkung von Diboran auf Trimethylaluminium ausgenutzt wurde (166). Der Zugang zum Aluminiumwasserstoff wurde wesentlich durch die Hydrierung von  $\text{AlCl}_3$  mit Alkalihydriden in Gegenwart von Äthern als Lösungsmittel erleichtert (61). Das bei diesen Untersuchungen von *H. I. Schlesinger* und seiner Schule ebenfalls entdeckte komplexe Hydrid  $\text{LiAlH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$  revolutionierte die präparativen Methoden zur Gewinnung anorganischer Wasserstoff-Verbindungen und öffnete das Tor zu einer Fülle neuer Hydride und deren Derivate (5, 193). Darüber hinaus erwies es sich als hervorragendes Reduktionsmittel in der organischen Chemie (66, 73, 143, 181). Neue Impulse ergaben sich aus der direkten Synthese der Alanate und des Aluminiumwasserstoffs. Die grundlegenden Untersuchungen von *H. Clasen*

(34), E. C. Ashby, G. J. Brendel und H. E. Redman (2, 3, 8), gemäß denen die Alkalialanate nach (1) und nach (2)  $\text{AlH}_3$  in Form bestimmter Amine (vgl. S. 328)



in Gegenwart eines polaren Solvens unter relativ milden Bedingungen erhalten werden, sind für die Wirtschaftlichkeit der Anwendung von Aluminiumwasserstoff-Verbindungen entscheidend.

Mutmaßlich entsteht Aluminiumwasserstoff als Primärprodukt bei der Ziegler'schen Synthese von Dialkylalanen nach (3), die in Gegenwart von  $\text{AlR}_3$  als Katalysator durchgeführt wird (242, 244).



Die Reaktionen 1–3 beweisen die Bildung von Al–H-Bindungen bei der Einwirkung von Wasserstoff auf elementares Aluminium. In Übereinstimmung damit stehen die Versuche von B. Siegel (178), die im Gegensatz zu den eingangs erwähnten älteren Untersuchungen eindeutig lehren, daß verdampfendes Aluminium in einer Wasserstoffatmosphäre ein Hydrid  $\text{AlH}_x$  ( $x > 1$ ) bildet. Die massenspektroskopische Untersuchung der entweichenden Gase stellte  $\text{AlH}_3$  und  $(\text{AlH}_3)_2 = \text{Al}_2\text{H}_6$  als gebildete Hydride ( $x = 3$ ) sicher (25).

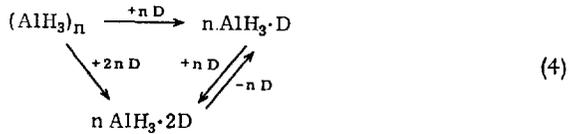
Mit dem Dialan  $\text{Al}_2\text{H}_6$  ist das Elementhomologe des Diborans  $\text{B}_2\text{H}_6$  nachgewiesen, dessen erstes Derivat, das  $\mu$ -Dimethylamino- $\mu$ -hydrido-dialan  $\text{Al}_2\text{H}_5(\text{NMe}_2)$ , wenig später beschrieben wurde (239).

## II. Der Aluminiumwasserstoff

Der Aluminiumwasserstoff  $\text{AlH}_3$  ist in monomerem Zustand bei Raumtemperatur wie der einfachste Borwasserstoff  $\text{BH}_3$  nicht existenzfähig. Monomeres  $\text{AlH}_3$  polymerisiert sich, wahrscheinlich über Al–H–Al-Mehrzentrenbindungen zu festem  $(\text{AlH}_3)_n$ , wie dies einem typischen Elektronenmangelmolekül entspricht. Wenn jedoch kein spezifischer Polymerisationsgrad  $n$  bekannt ist, soll im folgenden die Formel  $\text{AlH}_3$  irgendeinen seiner Zustände, auch in Lösung, kennzeichnen.

Geeignete Lewis-Basen D (Donatoren) bauen polymeren Aluminiumwasserstoff zu monomolekularen Koordinations-Verbindungen des Alans

ab. Es entstehen Moleküle mit Aluminium der Koordinationszahl 4 oder 5 nach (4)\*:



Die Chemie des polymeren  $\text{AlH}_3$  ist noch kaum untersucht im Gegensatz zu den Koordinations-Verbindungen  $\text{AlH}_3 \cdot \text{D}$  und  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{D}$ . Als Ursache dafür ist die schwere Zugänglichkeit von solvatfreiem  $(\text{AlH}_3)_n$  anzusehen. Die meisten chemischen Eigenschaften von  $\text{AlH}_3$  beziehen sich deshalb auf seine Koordinationsverbindungen mit Äthern oder Aminen.

## A. Darstellung von $\text{AlH}_3$

### 1. Darstellung von $\text{AlH}_3$ aus den Elementen

Obleich sich Wasserstoff in metallischem Aluminium in geringem Maße löst (67), läßt sich die Synthese aus den Elementen gemäß (5) nicht leicht bewerkstelligen. Aus thermodynamischen Daten kann man abschätzen \*\*,

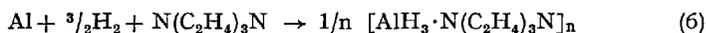


daß  $\text{AlH}_3$  eine endotherme Verbindung sein muß (34).  $\text{AlH}_3$  ist deshalb nur metastabil und zerfällt daher auch in polymerer Form noch relativ leicht, nämlich oberhalb von  $120^\circ\text{C}$  (61, 182). Alan sollte sich also bei hoher Temperatur bilden. Dies ist z. B. bei Temperaturen über  $1090^\circ\text{C}$  der Fall, da sich dann bei einem  $\text{H}_2$ -Druck von 0,8 Torr massenspektroskopisch die Bildung von  $\text{AlH}_3$  nachweisen läßt. Bei  $1030^\circ\text{C}$  tritt unter sonst gleichen Bedingungen kein  $\text{AlH}_3$  auf (25, 26). Bei  $1170^\circ\text{C}$  beobachtet man auch das Dialan  $\text{Al}_2\text{H}_6$  (25). Der in einem statischen System gebildete Aluminiumwasserstoff (1 Torr  $\text{H}_2$ , Al auf  $1100^\circ\text{C}$  erhitzt) läßt sich bei  $-195^\circ\text{C}$  ausfrieren und wird so der Zersetzung bei mittlerer Temperatur entzogen (178).

\* Im Falle von  $\text{D} = \text{H}^-$  wird im Ion  $\text{AlH}_4^{3-}$  auch die Koordinationszahl 6 erreicht.

\*\* Die Bindungsenergie  $\text{Al}-\text{H}$  in  $\text{AlH}_3$  wurde zu  $72 \pm 3$  kcal/Mol geschätzt. Gemäß der Bildungsenthalpie von  $-24$  kcal/Mol (42) für  $\text{LiAlH}_4$  und von  $-22$  kcal/Mol (80) für  $\text{LiH}$  wäre die Synthese von  $\text{LiAlH}_4$  aus den Elementen nur mit 2 kcal/Mol exotherm (34). Da die Reaktion zwischen  $\text{AlH}_3$  und  $\text{LiH}$  in Äther exotherm ist, mitbedingt durch die Solvatation, dürfte die Bildungsenthalpie von  $\text{AlH}_3$  positiv sein.

Auch durch Bildung von Koordinationsverbindungen wird nach (5) gebildetes Alan stabilisiert. So resultiert beim Behandeln von aktiviertem Al-Pulver mit  $H_2$  bei  $70^\circ C$  und 170 atü Druck in Gegenwart von Triäthylendiamin und Tetrahydrofuran (THF) in 6 Stunden eine 92-proz. Ausbeute an polymerem Triäthylendiamin-alan nach (6) (3).

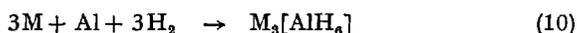


Auch andere Diamine, wie Tetramethyl-äthylendiamin, können bei diesem Verfahren verwendet werden (3), nicht jedoch Trialkylamine, da die Addukte  $AlH_3 \cdot NR_3$  ( $R = CH_3, C_2H_5$ ) im Gegensatz zu den obigen Aminen leicht unter  $H_2$ -Entwicklung bei erhöhter Temperatur zerfallen (223). Man muß annehmen, daß zunächst an der Aluminium-Oberfläche die Hydridbildung einsetzt. Dieses Hydrid löst sich durch Reaktion entweder mit dem Amin direkt oder mit dem als Lösungsmittel dienenden THF von der Metalloberfläche als löslicher Koordinationskomplex ab. Dadurch bleibt ein aktives Metall der weiteren Reaktion mit Wasserstoff zugänglich. Die für die  $AlH_3$ -Bildung notwendige Energie wird durch den Aufbau der Koordinationsverbindung und durch die Polymerisationsenergie des Polyamin-Alans aufgebracht.

Günstiger ist es, die von *H. Clasen* (34), *E. C. Ashby* et al. (8), bzw. *L. I. Sacharkin* und *V. V. Gavrilenko* (156) entwickelten Prozesse zur Direktsynthese von Alkalialanaten nach (7) heranzuziehen, da die Umsetzung des Alkalialanats mit Aluminiumhalogenid in dem weiteren Reaktionsschritt (8) Aluminiumwasserstoff liefert:



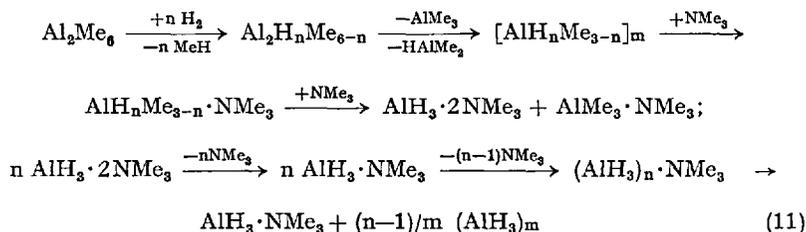
Reaktion (7) läßt sich bequem bei  $120-150^\circ C$  und 100–200 atü  $H_2$ -Druck in Gegenwart von THF als Lösungsmittel im Autoklaven verwirklichen (7,34). Die Kombination von (7) und (8) dürfte derzeit die wirtschaftlichste Methode zur  $AlH_3$ -Darstellung sein. Stellvertretend für Alkalihydrid in (7) steht Alkalimetall und Wasserstoff, so daß (9) eine Alternative zu (7) bietet (7,8). Reaktionen dieser Art sind für  $M = Na$  oder  $K$  unter Beachtung der Stöchiometrie durchzuführen, da ein Alkali-metall-Überschuß die Synthese von  $M_3AlH_6$  nach (10) ermöglicht (7).



## 2. Darstellung von $AlH_3$ aus Alkylalanen

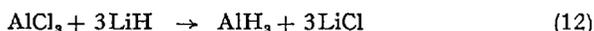
Bei Einwirkung einer elektrischen Entladung auf ein gasförmiges Gemisch von Wasserstoff und Trimethylaluminium  $AlMe_3$  resultiert unter schrittweisem Ersatz von Methylgruppen gegen Wasserstoffatome ein

Gemisch aller möglichen Glieder von Methylalanen  $\text{Me}_{3-n}\text{AlH}_n$  (182). Die Fraktionierung dieses Gemisches reichert in der leichtestflüchtigen Fraktion Dimethylalan  $[\text{Me}_2\text{AlH}]_n$  stark an, während der nichtflüchtige Anteil der Durchladungsprodukte über einen relativ hohen Hydridgehalt verfügt. Diese Produkte nehmen leicht Trimethylamin auf. Aus den resultierenden Addukten sublimiert als flüchtigste Komponente  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  bevorzugt ab. Es verliert bei der thermischen Zersetzung unter speziellen Versuchsbedingungen Trimethylamin und liefert über  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  nichtflüchtige Produkte der Zusammensetzung  $(\text{AlH}_3)_n \cdot \text{NMe}_3$ , die im Vakuum bei vorsichtigem Erwärmen unter Abgabe von flüchtigem  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  polymeren Aluminiumwasserstoff  $(\text{AlH}_3)_x$  ergeben. Das Schema (11) gibt diesen langwierigen, experimentell schwierigen Weg wieder. Diese klassische Route zum Aluminiumwasserstoff besitzt heute keine präparative Bedeutung, da man sowohl die Methylalane als auch  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  oder  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  (vgl. S. 354) besser nach anderen Methoden gewinnt.

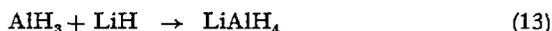


### 3. Darstellung von $\text{AlH}_3$ durch Hydrieren von Aluminiumhalogeniden

Der präparativ einfachste Weg zum Alan führt über die Hydrierung von Aluminiumhalogeniden mit salzartigen Metallhydriden in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels. Nach *A. E. Finholt*, *A. C. Bond jr.* und *H. I. Schlesinger* erhält man  $\text{AlH}_3$  in Äther aus  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{LiH}$  (61).

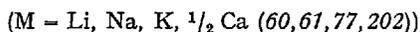
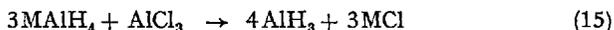
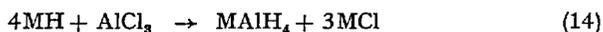


Die Reaktion (12) ist jedoch nicht einfach zu lenken, da sich nach (13) in exothermer Reaktion sehr leicht das Komplexhydrid  $\text{LiAlH}_4$  bildet.



Zur Hydrierung von  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{AlBr}_3$  zu  $\text{AlH}_3$  gemäß (12) dienen auch  $\text{NaH}$  (60, 189),  $\text{KH}$  (8, 156),  $\text{MgH}_2$  (20, 194) oder  $\text{CaH}_2$  (60, 174). Allerdings ist Äther dann ein relativ ungünstiges Lösungsmittel; Dimethyläther, Tetrahydrofuran oder die verschiedenen Dimethylglykoläther sind in diesen Fällen zweckmäßiger.

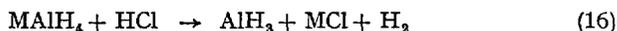
Die schwer kontrollierbare Reaktion (12) läßt sich jedoch indirekt leicht verwirklichen, wenn man zunächst die Komplexhydride nach (14) darstellt und diese mit Aluminiumchlorid gemäß (15) zu Aluminiumwasserstoff umsetzt. Da die Alkalialanate, wie  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{NaAlH}_4$ , bereits als



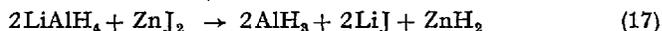
technische Produkte zugänglich sind, stellt Reaktion (15) derzeit den einfachsten Weg zum Alan dar. Bei diesen Verfahren fällt eine Aluminiumwasserstoff-Lösung in einem Äther an, in dem das Alan in Form von Koordinationsverbindungen gelöst vorliegt. Aus den Diäthyläther-Lösungen fällt mehr oder minder rasch polymerer Aluminiumwasserstoff  $(\text{AlH}_3)_n \cdot \text{OÄt}_2$  ( $n > 1$ ) aus (61, 202).

#### 4. Weitere Verfahren zur Darstellung von $\text{AlH}_3$

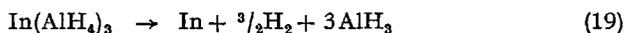
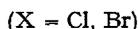
Neben der Darstellung nach (15) bewährt sich die Umsetzung von Alanaten mit Chlorwasserstoff (16) als präparative Methode für  $\text{AlH}_3$ . Oberhalb von  $-20^\circ\text{C}$  erzielt man bei Verwendung von  $\text{LiAlH}_4$  in Äther  $\text{AlH}_3$ -Ausbeuten von 90–100% (116, 185). Verglichen mit (15) nützt man den Hydridgehalt des Alanats bei (16) allerdings nur zu 75% aus; dafür sind



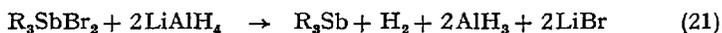
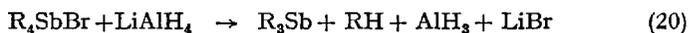
sehr saubere  $\text{AlH}_3$ -Präparate zugänglich. Häufig resultiert auch Aluminiumwasserstoff bei der Umsetzung von Lithiumalanat mit Metall- oder Nichtmetallhalogeniden (193). Von den zahlreichen Beispielen dieser Art seien hier nur wenige angeführt. Die Umsetzung von  $\text{ZnJ}_2$  mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther verläuft nach (17) (205). Dabei ist noch nicht eindeutig gesichert, ob nicht statt  $\text{AlH}_3$  eine Komplexverbindung von  $\text{AlH}_3$  mit entstehendem  $\text{LiJ}$ , z. B.  $\text{LiJ} \cdot \text{AlH}_3$ , anfällt.



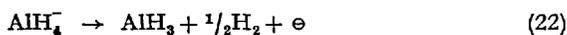
Aluminiumwasserstoff bildet sich auch bei der Zersetzung von Indiumalanat (19), das durch doppelte Umsetzung nach (18) entsteht (226):



Auch bei der Reduktion von z. B.  $R_4SbBr$ ,  $R_3SbBr_2$  oder  $R_{3-n}SbX_n$  mit  $LiAlH_4$  in Äther resultiert  $AlH_3$  nach (20) bzw. (21) (215, 216, 218, 219):



Als sehr vorteilhaft, weil keine Verunreinigung durch weitere Reagenzien möglich ist, erweist sich die anodische Oxydation von Alkalialanatlösungen nach (22) zur Bereitung von Alan. Ätherlösungen von  $LiAlH_4$  oder insbesondere  $NaAlH_4$  werden dazu unter Verwendung von Quecksilberkathoden, die das Alkalimetall als Amalgam binden, elektrolysiert (35):



## B. Physikalische Eigenschaften und Struktur von $AlH_3$

Da solvatreies Alan noch kaum untersucht ist, beziehen sich die meisten Angaben der Literatur auf ätherhaltige Produkte  $(AlH_3)_n \cdot O\ddot{A}t_2$  oder auf Lösungen von  $AlH_3$  in Äthern oder Aminen\*.

### 1. Physikalische Eigenschaften von $AlH_3$

Polymeres Alan  $(AlH_3)_x$  stellt ein farbloses, nichtflüchtiges, an der Luft in feiner Verteilung selbstentzündliches, nicht kristallines Pulver dar, das bis  $100^\circ C$  thermisch stabil ist und sich oberhalb von  $105^\circ C$ , rasch bei  $160^\circ C$  in die Elemente zersetzt (182). Das polymere, ätherhaltige Alan der angenäherten Zusammensetzung  $(AlH_3)_6 \cdot O\ddot{A}t_2$  zeigt ein wenig charakteristisches Röntgenbeugungsdiagramm, verhält sich thermisch aber kaum anders als die ätherfreie Verbindung (61). In Paraffinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen löst sich  $AlH_3$  nicht, desgleichen auch nicht in Diäthyläther, aus dessen frisch bereiteten Lösungen das monomer gelöste  $AlH_3$  rasch auspolymerisiert (61, 201, 202). In stärker basischen Lösungsmitteln, die mit  $AlH_3$  stabile Koordinationsverbindungen eingehen, löst sich polymeres  $AlH_3$  unter Depolymerisation, so z. B. in Tetrahydrofuran, Trimethylamin oder Triäthylamin.

Die Bildungswärme von Aluminiumwasserstoff ist noch nicht bestimmt worden. Man kann jedoch abschätzen, daß seine Bildungsenthalpie positiv ist, so daß  $AlH_3$  eine metastabile Verbindung darstellt (34, 236). Hierauf weisen auch die zahlreichen Beobachtungen hin, gemäß denen  $AlH_3$

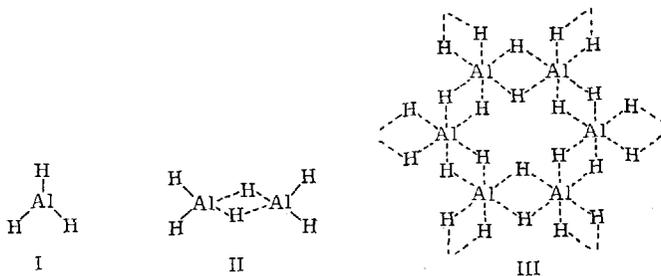
\* Die Beobachtung, daß beim Versetzen einer ätherischen  $AlH_3$ -Lösung mit n-Pentan ätherfreies  $(AlH_3)_n$  gefällt wird (33), bestätigte sich nicht (103).

durch feinverteilte Metalle unter Wasserstoffentwicklung zersetzt wird (196, 235).

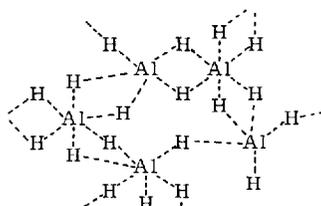
## 2. Struktur von $\text{AlH}_3$

Eine Strukturanalyse des festen, polymeren Alans  $(\text{AlH}_3)_x$  steht noch aus; somit sind die bislang entwickelten Strukturvorstellungen spekulativ und wurden vor allem durch Analogieschlüsse entwickelt. Bezüglich älterer Ansichten, die aber bereits das Wesentliche, nämlich die Gleichartigkeit aller Al–H-Bindungen im polymeren  $\text{AlH}_3$ , beinhalten, siehe (182, 191).

Monomeres, nichtsolvatisiertes  $\text{AlH}_3$  zählt zu den typischen Elektronenmangelmolekülen (101), da es weniger bindende Elektronenpaare als zur Bindung befähigte Atomorbitale besitzt. So verfügt  $\text{AlH}_3$ (I) ebenso wie das Elementhomologe  $\text{BH}_3$  nur über ein Elektronensextett. Es wurde



als instabiles Molekül in jüngster Zeit massenspektroskopisch nachgewiesen (26). Ebenso wie  $\text{BH}_3$  dimerisiert sich  $\text{AlH}_3$  rasch zu Dialan,  $(\text{AlH}_3)_2 = \text{Al}_2\text{H}_6$ , dem man in Analogie zum Diboran,  $(\text{BH}_3)_2 = \text{B}_2\text{H}_6$ , eine Struktur mit Resonanz-Wasserstoffbrücken-Bindungen gemäß II zuschreiben kann. In dieser wäre jedes Al-Atom verzerrt-tetraedrisch von 4 Wasserstoffatomen umgeben; die H-Atome sind einander nicht alle äquivalent. Im Gegensatz zum Element Bor, dessen Valenzen nach Erreichen der Koordinationszahl 4 abgesättigt sind, vermag das Aluminium auch seine d-Orbitale zur Bindung mit heranzuziehen und seine Valenzschale bis zur Sechser-Koordination auszu dehnen. Nach *Longuet-Higgins* (101) und *Wiberg* (193) ist das Dialan dementsprechend noch ungesättigt, und zahlreiche Dialanmoleküle lagern sich über Resonanz-Wasserstoffbrücken-Bindungen aneinander, so daß jedes Al-Atom von 6 gleichartig gebundenen Wasserstoffatomen umhüllt sein soll (vgl. Struktur III). Es würde auf diese Weise eine Blattstruktur resultieren. In Übereinstimmung mit III deutet dies sehr breite Al–H-Valenzschwingungsbande von festem, schwach ätherhaltigem  $\text{AlH}_3$  auf die Gegenwart von Al–H<sub>2</sub>–Al-Brückenbindungen hin (145).



IV

Neben der regelmäßigen Struktur III mit Al-Atomen der Koordinationszahl 6 könnte man auch eine unregelmäßige Verknüpfung von  $\text{AlH}_6$ - und  $\text{AlH}_5$ -Einheiten, wie dies in IV dargestellt ist, diskutieren.

Die Umhüllung der Al-Atome durch die 6 Wasserstoffatome erfolgt vermutlich trigonal-prismatisch und nicht oktaedrisch. Dieser Schluß folgt aus der  $D_{3h}$ -Symmetrie des Aluminiumboranats  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  (vgl. XXV, S. 410), das dem  $(\text{AlH}_3)_x$  insofern verwandt ist, als auch in dem Boranat das Al-Atom von 6 H-Atomen umgeben ist. Da aber in der Chemie der Aluminiumhydride häufig auch die Koordinationszahl 5 auftritt, können Störungen des idealen Gefüges III durch das Auftreten von Einfachwasserstoffbrücken-Bindungen leicht stattfinden. Darüber hinaus verhindert der Einbau von Donormolekülen, wie  $\text{OÄt}_2$  ohnehin, daß eine derart hochsymmetrische Struktur für  $(\text{AlH}_3)_x$  resultiert.

## C. Physikalische Eigenschaften der Lösungen von $\text{AlH}_3$ in Äthern

Zahlreiche Umsetzungen von  $\text{AlH}_3$  werden in Ätherlösungen durchgeführt. Die Kenntnis der physikalischen Eigenschaften derartiger Lösungen ist deshalb von großem Wert, wengleich bisher nur wenige Untersuchungen in dieser Richtung vorliegen.

### 1. Lösungen von $\text{AlH}_3$ in Diäthyläther

Es wurde angenommen, daß bei der Umsetzung von  $\text{AlCl}_3$  mit 3 Mol  $\text{LiAlH}_4$  in Äther nach (23) ein Aluminium-alanat  $\text{Al}(\text{AlH}_4)_3 = (\text{AlH}_3)_4$ , entsprechend einem tetrameren Alan, entstehen könnte. Eingehende Molekulargewichtsbestimmungen durch Siedepunktserhöhung an



auf verschiedenen Wegen in Äther dargestelltem Alan (z. B. auch aus  $\text{AlHCl}_2$ ,  $\text{AlH}_2\text{Cl}$  und  $\text{LiAlH}_4$ ) zeigten aber stets nur monomer gelöstes

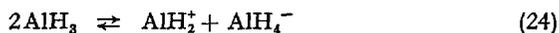
Alan an (202). Da freies, gasförmiges  $\text{AlH}_3$  sehr rasch polymerisiert (26), muß man in der Lösung ein durch Solvatisierung stabilisiertes  $\text{AlH}_3$  annehmen. In der Tat konnte G. N. Schrauzer aus  $\text{AlH}_3$ -Lösungen in Äther bei  $-78^\circ\text{C}$  das bei dieser Temperatur feste  $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{OÄt}_2$  isolieren (170). Beim Erwärmen dieses Diätherats im Vakuum oder beim Stehenlassen der  $\text{AlH}_3$ -Lösungen polymerisiert sich der monomere Aluminiumwasserstoff unter Desolvatisierung und fällt aus der Lösung aus. Die Fällung wird durch Zugabe von Pentan gefördert (103), jedoch enthalten alle so gewonnenen Produkte, auch nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum, noch Äther.

Wegen der Instabilität ätherischer  $\text{AlH}_3$ -Lösungen liegen keine exakten physikalischen Untersuchungen in diesem System vor. Nach Messungen von G. G. Evans und Mitarbeitern (55) liegt die spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $\text{AlH}_3$ -Lösungen in Gegenwart eines LiCl-Niederschlags bei  $0,3-1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

## 2. Lösungen von $\text{AlH}_3$ in Tetrahydrofuran

Fester polymerer Aluminiumwasserstoff löst sich unter Depolymerisierung exotherm in Tetrahydrofuran (THF) auf. Aus diesen Lösungen fällt kein  $(\text{AlH}_3)_x$  aus; jedoch sind sie wenig stabil, da durch  $\text{AlH}_3$  zum einen die Polymerisation von THF initiiert werden kann, zum anderen sehr leicht hydrierende Ringöffnung von THF unter Bildung schwerlöslicher Butoxy-alane – und zwar bereits bei  $-25^\circ\text{C}$ , rasch in der Siedehitze – erfolgt (185, 200). Ebenso wie in Äther liegt  $\text{AlH}_3$  in THF monomer gelöst vor (126).

Aus der Lösung fallen in der Kälte oder bei Zusatz von Petroläther Kristalle der Zusammensetzung  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{THF}$  (185) aus. IR-spektroskopische Untersuchungen (47) legen nahe, daß auch in der Lösung Moleküle dieser Zusammensetzung und nicht höhere Solvate vorliegen. Die THF-Lösungen von  $\text{AlH}_3$  leiten den elektrischen Strom. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit einer 0,15 mol. Lösung beträgt bei  $25^\circ\text{C}$   $1,78 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Der Ionenbildungsmechanismus dürfte im wesentlichen durch das Dissoziationsgleichgewicht (24) wiedergegeben werden, wie die  $\log \Lambda / \log c$ -Funktion zeigt (170). Beide Ionen sind naturgemäß solvatisiert.

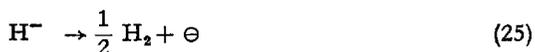


Bei  $20^\circ\text{C}$  lösen sich 50 g  $\text{AlH}_3$  in 1000 g THF (entsprechend einer 1,6 mol. Lösung) (200), bei  $25^\circ\text{C}$  jedoch schon 64 g  $\text{AlH}_3$  (1,9 mol. Lösung) (185). Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit stark zu (200).

## D. Chemische Eigenschaften von $\text{AlH}_3$

Die Elektronegativitäten von Aluminium (1,5) und von Wasserstoff (2,1) legen eine Polarität der Al–H-Bindungen im Sinne von  $\overset{\delta+}{\text{Al}}-\overset{\delta-}{\text{H}}$  nahe. Diesen hydridischen Charakter der Wasserstoffatome bestätigen die chemischen Eigenschaften des Alans:

$\text{AlH}_3$  ist ein starkes Reduktionsmittel, das nach (25) reduziert.



### 1. Reaktion von $\text{AlH}_3$ mit Elementen

#### a) *Nichtmetalle*

Die Oxydation von Alan durch Nichtmetalle wie Chlor oder Sauerstoff ist noch nicht näher beschrieben. Jedoch dürften die Halogene unter Wasserstoff-, evtl. unter Halogenwasserstoff-Entwicklung  $\text{AlH}_3$  unter Bildung von Aluminiumhalogeniden angreifen, wobei aufgrund der zu erwartenden stark exergonischen Reaktion ein Teil des Alans thermischer Zersetzung anheimfallen wird.

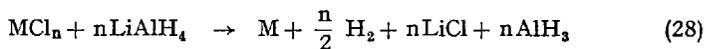
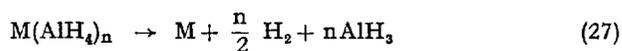
Feinverteilt, festes  $(\text{AlH}_3)_n$  entzündet sich an der Luft (33). Dabei wird wohl eine Verbrennung zu Wasser und Aluminiumoxid oder -oxidhydrat stattfinden.

#### b) *Metalle*

Metalle vermögen in feinverteilter Form die Zersetzung von Aluminiumwasserstoff in Ätherlösung nach (26) zu katalysieren (196). Als wirksam



erwies sich z. B. feinstverteilt Ti (235), Fe, Co oder Ag (160, 183, 204). Diese Metalle fallen bei der Zersetzung ihrer Alanate (27) oder bei der Reaktion von  $\text{LiAlH}_4$  mit den entsprechenden Metallchloriden oberhalb der Zersetzungstemperatur der Metallalanate an (28).



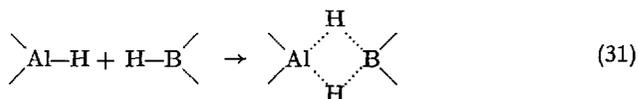
Feinverteiltes Ga (227), In (226), Tl (198, 229) oder Sn (195) beschleunigt die  $\text{AlH}_3$ -Zersetzung hingegen nicht, da bei Umsetzungen nach (28) oberhalb des Existenzbereiches der entsprechenden Hydride  $\text{MH}_n$  nur die von Gl. (28) geforderte Wasserstoffmenge entsteht. Danach fördern offenbar nur die  $d^1$ – $d^{10}$  Metalle die  $\text{AlH}_3$ -Zersetzung. Systematische Untersuchungen in dieser Richtung fehlen noch.

## 2. Reaktion von $\text{AlH}_3$ mit Wasserstoffverbindungen

Das Verhalten von  $\text{AlH}_3$  gegenüber anderen wasserstoffhaltigen Verbindungen wird bestimmt durch

- a) den Hydridcharakter der Wasserstoffatome von  $\text{AlH}_3$
- b) den Lewis-aciden Charakter von  $\text{AlH}_3$ , d. h. seine Elektronenmangel-eigenschaften.

Danach wird  $\text{AlH}_3$  mit Wasserstoffverbindungen, die über positivierten Wasserstoff verfügen, unter Wasserstoffentwicklung nach (29) reagieren,

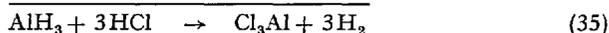
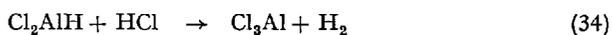
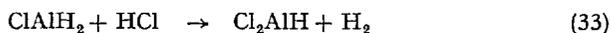
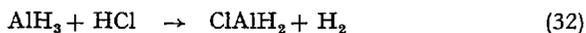


während es negativierten Wasserstoff, z. B. Hydridionen, gemäß (30) addieren wird. Stammt das Hydridion von einem Elektronenmangelmolekül (wie  $\text{BH}_3$ ,  $\text{AlH}_3$  etc.), so werden die beiden Wasserstoffverbindungen nicht nach (30), sondern nach (31) über Wasserstoff-Resonanzbrücken eine Bindungsbeziehung aufnehmen. Da bei Reaktionen des polymeren Alans die H-Brückenbindungen zunächst geöffnet werden müssen, werden Geschwindigkeit und Energetik der Reaktionen andere sein als bei Umsetzungen des solvatisierten Alans; darüber hinaus kann auch der Reaktionsmechanismus verschieden sein. Allerdings liegen kinetische oder reaktionsmechanistische Untersuchungen an  $\text{AlH}_3$  nicht vor. Unsere Betrachtungen können deshalb nur qualitativ oder spekulativ sein und müssen sich im Rahmen von Plausibilitäten und Analogieschlüssen bewegen.

### a) Halogen- und Pseudohalogenwasserstoffe

aa) *Chlorwasserstoff*. Ätherische  $\text{AlH}_3$ -Lösungen oder auch das Trimethylamin-Addukt  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  reagieren rasch und quantitativ mit

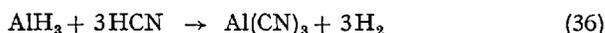
Chlorwasserstoff (116) bereits beim Schmelzen der Lösungen, wobei gemäß (32)–(34) alle H-Atome von  $\text{AlH}_3$  substituiert werden. In Gegenwart von überschüssigem HCl fällt die Chlorosäure  $\text{H}[\text{AlCl}_4] \cdot 2 \text{OÄt}_2$  an (233).



Die gebildeten Chloralane liegen in den Lösungen als Ätherate vor (vgl. S. 369) (193). Völlig analog verhält sich auch  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ ; es resultieren Chloralan-Trimethylamin-Addukte  $\text{Cl}_{3-n}\text{AlH}_n \cdot \text{NMe}_3$  (116). Die Substitution der Wasserstoff-Atome von  $\text{AlH}_3$  mit HCl gelingt also ungleich leichter als bei  $\text{B}_2\text{H}_6$  bzw.  $\text{BH}_3$  (gelöst in Äther) (128, 163) bzw.  $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NMe}_3$  (165), was auf die größere Polarität der Al–H- im Vergleich zur B–H-Bindung zurückzuführen ist.

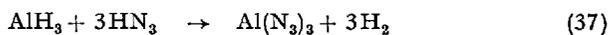
HBr und HJ werden sich in ihrem Verhalten wohl dem Chlorwasserstoff anschließen, während bei der Umsetzung von  $\text{AlH}_3$  bzw.  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  mit HF wegen der großen Bildungsenthalpie von  $\text{AlF}_3$  dieses und wohl nicht die Fluoralane  $\text{F}_{3-n}\text{AlH}_n$  entstehen werden.

bb) *Pseudohalogenwasserstoffe*. Auch die im Vergleich zu den Halogenwasserstoffen wesentlich schwächere Blausäure ersetzt alle H-Atome in



$\text{AlH}_3$  nach (36). Aus der Ätherlösung fällt das luft- und feuchtigkeitsempfindliche Aluminiumcyanid als Ätheraddukt  $\text{Al}(\text{CN})_3 \cdot \text{OÄt}_2$  aus (237).

Analog verhält sich auch Stickstoffwasserstoff, der wie Chlorwasserstoff bereits bei  $-116^\circ\text{C}$  mit in Äther gelöstem  $\text{AlH}_3$  reagiert. Aus der Lösung fällt Aluminiumazid aus (212). In Tetrahydrofuran bleibt das



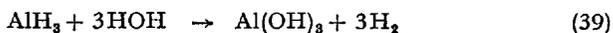
Aluminiumazid hingegen, wohl in Form einer THF-Koordinationsverbindung, in Lösung. Da auch bei  $\text{HN}_3$ -Überschuß nur 3 Mol  $\text{HN}_3$  mit  $\text{AlH}_3$  abreagieren, wird keine komplexe Azidoaluminiumsäure gebildet, deren Trimethylammoniumsalze jedoch bei der  $\text{HN}_3$ -Einwirkung auf  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  bzw.  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  anfallen (212).



Weder HCN noch  $\text{HN}_3$  werden unter milden Reaktionsbedingungen hydriert, d. h. die Substitution unter Wasserstoffentwicklung verläuft ungleich schneller als die Reduktion, die sicherlich über eine Addition der Al-H-Bindung an die  $\text{C}\equiv\text{N}$ - bzw.  $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindung vonstatten geht\*.

b) *Wasser*

Die beachtliche Feuchtigkeitsempfindlichkeit von Verbindungen mit Al-H-Bindungen ist allgemein bekannt; dennoch liegt eine genauere Untersuchung über die Hydrolyse von  $\text{AlH}_3$  nicht vor. Sie wird zwar meist nach (39) formuliert, ob dabei aber hydratisiertes  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , Hydrargillit oder Bayerit, entsteht, ist unbekannt.

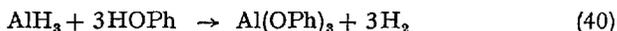


Die Hydrolyse von festem  $\text{AlH}_3$  kann explosionsartig verlaufen, wobei durch die beachtliche Reaktionswärme ein Teil des Alans thermisch zersetzt wird. Deshalb hydrolysiert man zweckmäßig in Gegenwart eines Lösungsmittels mit Säuren oder starken Basen, damit durch Zersetzung entstandenes elementares Aluminium in Lösung geht ( $\text{Al} + 3\text{H}^+ \rightarrow \frac{3}{2}\text{H}_2 + \text{Al}^{3+}$ ;  $\text{Al} + 3\text{HOH} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \frac{3}{2}\text{H}_2$ ).

c) *Alkohole*

Ebenso wie bei der Hydrolyse liegen über die Alkoholyse von Alan noch keine ausführlichen Untersuchungen vor. Zwar werden alle Wasserstoffatome gegen RO-Gruppen ersetzt, doch scheint es möglich, die Substitution auch schrittweise zu führen (vgl. S. 383) (185), wie dies auch bei der Alkoholyse von  $\text{LiAlH}_4$  der Fall ist (29).

Auch Phenole entbinden stürmisch Wasserstoff aus  $\text{AlH}_3$ . Nach (40) fällt mit Phenol PhOH aus ätherischer  $\text{AlH}_3$ -Lösung ein Aluminium-



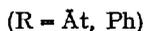
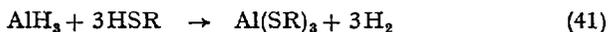
phenolat an, das hartnäckig 6% Äther festhält. Das Aminat  $(\text{PhO})_3\text{Al}\cdot\text{NMe}_3$ , Fp.  $116,5^\circ\text{C}$ , resultiert beim Einsatz von  $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$  (116).

d) *Mercaptane*

Ebenso wie Alkohole verhalten sich die stärker aciden Mercaptane RSH gegenüber  $\text{AlH}_3$  und  $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$ . So ist gemäß (41) Triäthylmercapto-

\* In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß Nitrile  $\text{RCN}$  von  $\text{AlH}_3$  leicht zu den entsprechenden Aminen reduziert werden (48).

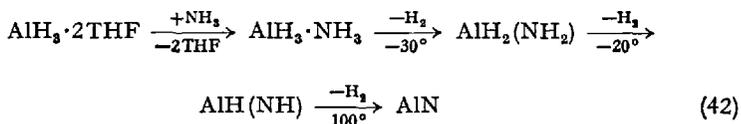
alan  $\text{Al}(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})_3$  als farbloses, ätherunlösliches Pulver leicht zugänglich (126). Analog erhält man auch  $\text{Al}(\text{SPh})_3$  oder  $\text{Al}(\text{S}\ddot{\text{A}}\text{t})_3 \cdot \text{NMe}_3$  (126).



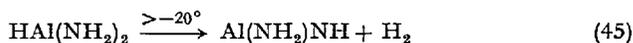
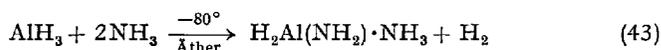
Die Substitution verläuft über die Zwischenstufen  $\text{H}_2\text{AlSR}$  und  $\text{HAL}(\text{SR})_2$ , wie Untersuchungen an  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  zeigten (104) (vgl. S. 384).

### e) Ammoniak

In der Reihe  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  steigt die Acidität der Wasserstoffatome an, die Basizität der Verbindungen hingegen fällt. Da die Fähigkeit zur Wasserstoffentwicklung mit  $\text{AlH}_3$  mit steigender Acidität zunehmen sollte, müßte sich die Reaktionsgeschwindigkeit in dieser Richtung steigern. Da aber die genannten Verbindungen über freie Elektronenpaare, also auch über basische Eigenschaften verfügen, ist der  $\text{H}_2$ -Entwicklung wahrscheinlich eine Addition an  $\text{AlH}_3$  vorgelagert. Der Nachweis einer Koordinationsverbindung  $\text{AlH}_3 \cdot \text{ClH}$  bzw.  $\text{AlH}_3 \cdot \text{OH}_2$  gelang bislang nicht, wohl aber verdrängt  $\text{NH}_3$  den an  $\text{AlH}_3$  gebundenen Äther. In der Tat führt die Umsetzung von  $\text{AlH}_3$  in Tetrahydrofuran mit  $\text{NH}_3$  im Molverhältnis 1:1 bei  $-60^\circ\text{C}$  zu einem Addukt  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$ , das erst beim Erwärmen auf  $-30^\circ\text{C}$  1 Mol Wasserstoff abspaltet (108, 207). Gl. (42) gibt die experimentell gefundenen Bedingungen wieder, unter denen die angenähert schrittweise ablaufende Wasserstoffentwicklung erfolgt, die über die Stufe eines Aminoalans  $\text{AlH}_2(\text{NH}_2)$  und Iminoalans



$\text{AlH}(\text{NH})$  letztlich zu Aluminiumnitrid  $\text{AlN}$  führt. Die Grenzzusammensetzung  $\text{AlN}$  wurde unter den relativ milden Zersetzungsbedingungen nicht erreicht, erkenntlich an einem  $\text{H}_2$ -Defizit und der analytischen Zusammensetzung  $\text{AlH}_{0,27}\text{NH}_{0,27}$  des Produkts (207). Bringt man statt 1 Mol 4 Mol  $\text{NH}_3$  mit  $\text{AlH}_3$  in Äther zur Reaktion, so entwickelt sich bereits bei  $-80^\circ\text{C}$  1 Mol Wasserstoff. Es resultiert danach ein Aminoalan-Ammoniak  $\text{H}_2\text{Al}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH}_3$  (43), das bei  $-50^\circ\text{C}$  unter Abgabe von einem weiteren Mol  $\text{H}_2$  in das feste, farblose Diaminoalan  $\text{HAL}(\text{NH}_2)_2$  (208) übergeht (44), welches bei Raumtemperatur nochmals 1 Mol  $\text{H}_2$  entwickelt und ein polymeres Amino-imino-alan  $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$  liefert (45). Noch stickstoff-

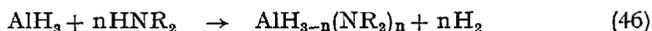


reichere Produkte, die sich in ihrer Zusammensetzung dem Aluminiumtrisamid  $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$  nähern (gefunden  $\text{Al}:\text{N} = 1:2,8-2,9$ ), finden sich beim Eintropfen einer Lösung von  $\text{AlH}_3$  in THF bei  $-40^\circ\text{C}$  in flüssigem Ammoniak (208).

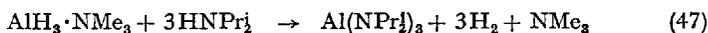
Die Ergebnisse dieser Untersuchungen legen nahe, daß die Wasserstoffentwicklung aus zuvor gebildeten Alan-Ammoniak-Addukten erfolgt. Physikalisch-chemische Existenzbeweise für die in den Gleichungen geforderten thermisch instabilen  $\text{AlH}_3\text{-NH}_3$ -Addukte liegen nicht vor.

#### f) Primäre und sekundäre Amine

Wenn überschüssiges Methylamin (209) oder Dimethylamin (210) unterhalb von  $-50^\circ\text{C}$  auf eine Ätherlösung von  $\text{AlH}_3$  einwirkt, so resultieren zunächst die farblosen Addukte  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NH}_{3-n}\text{Me}_n$ . Von diesen ist  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NHMe}_2$  im Gegensatz zu  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NH}_2\text{Me}$  in Äther löslich (210). Man geht wohl kaum fehl in der Annahme, daß unter sonst gleichen Bedingungen bei 1:1-Umsätzen von Aminen mit  $\text{AlH}_3$  in Äthern Addukte  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_{3-n}\text{R}_n$  ( $n = 1, 2$ ) auftreten, die in Lösung als  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_{3-n}\text{R}_n \cdot \text{OR}_2$  vorliegen. Diese Annahme ist nun IR-spektroskopisch gesichert (47). Die Addukte verlieren zwischen  $-50^\circ\text{C}$  und  $0^\circ\text{C}$  Wasserstoff. Da alle Wasserstoffatome von  $\text{AlH}_3$  gegen Aminogruppen austauschbar sind (209), werden durch Einsatz äquivalenter Mengen Amin alle denk-



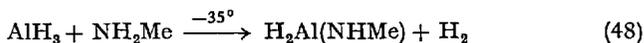
baren Aminoalane nach (46) zugänglich. An Stelle von  $\text{AlH}_3$  in Äther kann man auch  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  als Alanquelle verwenden (147).



Um die Reaktion (47) durchzuführen, bedarf es allerdings drastischer Bedingungen (24-stündiges Rückflußkochen in Diisopropylamin). Dies legt nahe, daß insbesondere die Substitution des letzten Wasserstoffatoms (von  $\text{HAl}(\text{NPr}_2)_2$ ) durch sterische Effekte stark behindert wird.

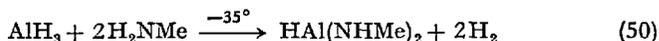
Methylamin und Alan liefern im Molverhältnis 1:1 bei  $-35^\circ\text{C}$  je 1 Mol Wasserstoff und Methylaminoalan (48), das bei weiterer Temperatur-

steigerung (20°–100°C) in festes, polymeres Methyliminoalan (49) übergeht (209).



Danach sind beide Wasserstoffatome des Methylamins mittels  $\text{AlH}_3$  substituierbar, wenngleich die Abgabe des 2. Mols  $\text{H}_2$  wesentlich langsamer erfolgt. Dies ist wahrscheinlich dem polymeren Charakter des Methylamino- und des resultierenden Methyliminoalans zuzuschreiben, denn die  $\text{H}_2$ -Entwicklung wird nur dann stattfinden, wenn sich positiv und negativ polarisierte Wasserstoffatome einander genügend nähern können. Je starrer das sich aufbauende Polymerenskelett jedoch wird, desto schwieriger wird die Erfüllung dieser Bedingung.

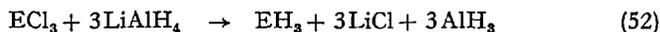
Die Änderung des Molverhältnisses von  $\text{AlH}_3$  zu  $\text{H}_2\text{NMe}$  erlaubt die Synthese von Bis(methylamino)- und Tris(methylamino)-alan (209).



Beide Verbindungen sind wegen leicht stattfindender Kondensationsreaktionen schwierig in reiner Form darstellbar. So spaltet sich aus  $\text{HAl}(\text{NHMe})_2$  bereits oberhalb von  $-35^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  ab, und  $\text{Al}(\text{NHMe})_3$  kondensiert zu Polymerprodukten unter Methylaminabgabe langsam bereits bei Zimmertemperatur, rasch bei  $200^\circ\text{C}$ . Hinzu kommt, daß bereits die Darstellung von  $\text{Al}(\text{NHMe})_3$  nach (51) von einer über  $\text{HAl}(\text{NHMe})_2$  zu  $[-\text{Al}(\text{NHMe})\text{NMe}-]_x$  führenden Nebenreaktion begleitet ist, so daß meist etwas N-ärmere Produkte anfallen (vgl. auch S. 392).

### g) Phosphine, Arsine und Stibine

$\text{PH}_3$  (211, 213, 221),  $\text{AsH}_3$  (217),  $\text{SbH}_3$  (214) und  $\text{BiH}_3$  (217) wirken auf Aluminiumwasserstoff in Ätherlösung nicht ein, was daraus hervorgeht, daß diese Verbindungen bei der Reduktion der Halogenide  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  mit Lithium-alanat gemäß (52) entstehen, z. T. aller-



dings nur in geringer Ausbeute. Dies ist aber weniger eine Folge der Bildung von Koordinationsverbindungen  $\text{AlH}_3 \cdot \text{EH}_3$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) oder von Substitutionsreaktionen (z. B.  $\text{AlH}_3 + \text{EH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{Al}(\text{EH}_2) + \text{H}_2$ ),

sondern von Reduktionsschritten (z. B.  $\text{PCl}_3 \rightarrow \text{PHCl}_2 \rightarrow \text{PH}_2\text{Cl} \rightarrow \frac{1}{x} (\text{PH})_x + \text{HCl}$ ) oder der Zersetzung von gebildetem  $\text{EH}_3$  (z. B.  $2 \text{EH}_3 \rightarrow 2 \text{E} + 3 \text{H}_2$ , vgl. S. 348) (227).

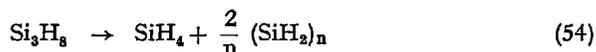
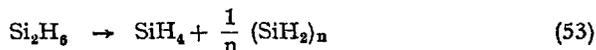
Die erschwerte Bildung von Alan-Koordinationsverbindungen in der Reihe  $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3 > \text{BiH}_3$  ist auf die sinkende Basizität dieser Wasserstoffverbindungen mit steigender Ordnungszahl der Elemente der V. Hauptgruppe zurückzuführen; ja selbst von den stärker basischen Trimethylderivaten ist  $\text{NMe}_3$  ungleich stärker basisch gegenüber  $\text{AlH}_3$  als  $\text{PMe}_3$ , ganz im Gegensatz zu den Lewis-Säuren  $\text{BH}_3$  und  $\text{GaH}_3$ . Für die erstere gilt  $\text{PMe}_3 \gg \text{NMe}_3$  (71), für die zweite  $\text{PMe}_3 > \text{NMe}_3$ .

Dimethylphosphin  $\text{Me}_2\text{PH}$  und Monomethylphosphin  $\text{MePH}_2$  reagieren mit  $\text{AlH}_3$  in Äther, liefern aber keine definierten Produkte (32, 108), ganz im Gegensatz zur Einwirkung von Dialkylphosphinen  $\text{R}_2\text{PH}$  auf Trialkylalane  $\text{AlR}_3$ , die glatt zu trimeren Dialkylphosphino-dialkyl-alanen  $[\text{AlR}_2(\text{PR}_2)]_3$  führt (40). Möglicherweise begünstigt ein anderes Reaktionsmedium, das entweder die Dissoziation der Phosphine in  $\text{H}^+ + \text{PR}_2^-$  fördert oder die Polarität der Al-H-Bindung erhöht, diese Umsetzungen. So reagieren z. B.  $\text{PH}_3$  und  $\text{AsH}_3$  zwar nicht mit  $\text{AlH}_3$  in Äther, wohl aber mit  $\text{LiAlH}_4$  unter Wasserstoffentwicklung (62). Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die Al-H-Bindung von  $\text{LiAlH}_4$  hydridischer als die von  $\text{AlH}_3$  ist.

#### h) *Hydride der IV. Hauptgruppe*

Die Polarität der Element-Wasserstoff-Bindung bei den Hydriden der IV. Hauptgruppe des Periodensystems ist variabel. Sie wird in besonderem Maß von der Art und Zahl der Substituenten bestimmt.

Zwischen Silanen  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  und  $\text{AlH}_3$  erfolgt in Äther praktisch keine Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen bis zu Raumtemperatur. Im Gegensatz dazu katalysiert  $\text{LiAlH}_4$  die Zersetzung von Disilan oder Trisilan (222) nach (53) und (54). Diese findet in Gegenwart ätherischer  $\text{AlH}_3$ -



Lösungen praktisch nicht statt (etwa 0–3,5% der Silane werden in 1–15 Std. bei Raumtemperatur zersetzt). Man kann deshalb annehmen, daß keine „Addukte“  $\text{AlH}_3 \cdot \text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  entstehen (222), die den genannten Zerfall der höheren Silane starten könnten, d. h. die Wasserstoffatome

des Alans in Äther sind nicht basisch genug, um die Disproportionierung der Silane einzuleiten.

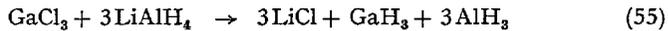
Da die Lewis-Acidität in der Reihe vom  $\text{CH}_4$  zum  $\text{PbH}_4$  hin zunimmt und in gleicher Richtung wohl auch der Wasserstoff an Hydridcharakter gewinnt, kann man eine verstärkte Wechselwirkung zwischen  $\text{AlH}_3$  und den Hydriden der IV. Hauptgruppe in dieser Richtung erwarten. Dies gilt besonders für die noch unbekanntes Hydride  $\text{SnH}_2$  und  $\text{PbH}_2$ . Man kann nun in der Tat die Ergebnisse der Umsetzung von  $\text{SnCl}_4$  mit  $\text{LiAlH}_4$  (1:4) so interpretieren, als entstände zunächst ein Zinn(IV)-alanat  $\text{Sn}(\text{AlH}_4)_4$  (795), das einerseits unter Abspaltung von  $\text{AlH}_3$  in Zinn(IV)-Wasserstoff, andererseits über Zinn(II)-alanat in Zinn, Wasserstoff und Alan zerfällt. Die experimentellen Befunde stehen im Einklang mit dieser Anschauung; sie sind jedoch für eine eingehendere Diskussion ungenügend abgesichert. Dies gilt im besonderen für das Sn(IV)-alanat, dessen Existenz auf Grund theoretischer Erwägungen wenig wahrscheinlich ist.

#### i) *Hydride der III. Hauptgruppe*

Die einfachen Hydride der III. Hauptgruppe des Periodensystems,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{GaH}_3$  und  $\text{InH}_3$ , zählen zu den typischen Elektronenmangelmolekülen. Sie sind deshalb in monomerer Form bei Raumtemperatur nicht existenzfähig und polymerisieren sich über Mehrzentrenbindungen zu dimeren oder polymeren Molekülen. Deshalb wird Aluminiumwasserstoff nicht nur mit sich selbst zu polymerem Alan zusammentreten (vgl. S. 331), sondern auch mit den anderen Hydriden nach einem analogen Bindungsmechanismus „Doppelhydride“  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{MH}_3$  bilden. Gemäß den Elektronegativitäten der in Frage kommenden Elemente (B 2.0, Al 1.5, Ga 1.6, In 1.7, Tl 1.8) ist das Aluminium das elektropositivste Element, jedoch ist der Unterschied in der Elektronegativität zwischen Al, Ga und In nicht allzu groß. Mithin könnte man – die Richtigkeit der Elektronegativitätswerte vorausgesetzt – ein Aluminiumgallanat  $\text{AlH}_3 \cdot 3\text{GaH}_3 = \text{Al}(\text{GaH}_4)_3$  oder -indanat  $\text{Al}(\text{InH}_4)_3$ , nicht jedoch ein Gallium- oder Indiumalanat ( $\text{GaH}_3 \cdot 3\text{AlH}_3 = \text{Ga}(\text{AlH}_4)_3$  bzw.  $\text{In}(\text{AlH}_4)_3$ ) erwarten, wenn  $\text{AlH}_3$  mit  $\text{GaH}_3$  oder  $\text{InH}_3$  zur Reaktion kommt. Sinnvoller ist es daher, die Kombinationen von  $\text{AlH}_3$  mit  $\text{GaH}_3$  und  $\text{InH}_3$  im Sinne von Mischhydriden polymerer Natur aufzufassen, d. h. als polymeren Aluminiumwasserstoff, in dem ein Teil der Al-Atome gegen die des Ga oder In ersetzt sind. Tatsächlich sind die experimentellen Befunde für die Existenz definierter, molekularer „Alanate“ des Galliums, Indiums und auch des Thalliums nicht schwerwiegend.

Die Einwirkung von  $\text{GaH}_3$  oder  $\text{InH}_3$  auf  $\text{AlH}_3$  in Ätherlösungen wurde noch nicht untersucht; bekannt sind nur die Umsetzungen der Chloride

$\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$  und  $\text{TlCl}_3$  mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther (61, 227, 226, 198). Sie zeigen, daß z.B. in Übereinstimmung mit obiger Ausführung gemäß



(55) kein Gallium-alanat  $\text{Ga}(\text{AlH}_4)_3$  entsteht, sondern ein Gemisch von  $\text{GaH}_3$  und  $\text{AlH}_3$ , von denen letzteres aus der Ätherlösung auspolymerisiert (227).

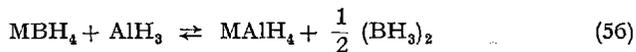
Dieses Ergebnis konnte allerdings nicht bestätigt werden (177). Eine eingehende Prüfung der Verhältnisse in den Systemen  $\text{AlH}_3/\text{MH}_3$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ ) und  $\text{MCl}_3/\text{LiAlH}_4$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ) sowie  $\text{LiMH}_4/\text{AlCl}_3$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ) wäre zur Klärung unbedingt erforderlich.

Der größte Elektronegativitätsunterschied besteht zwischen Aluminium und Bor. Deshalb sind hier die klarsten Verhältnisse anzutreffen (s. weiter unten), wobei hinzu kommt, daß das Bor die Koordinationszahl 4 nicht überschreitet. Dies vereinfacht die Verhältnisse wesentlich. Bei allen übrigen Elementen dieser Gruppe wird hingegen die Koordinationszahl 6 bevorzugt. Dies hat zur Folge, daß polymere Produkte, analog  $(\text{AlH}_3)_x$  auftreten können.

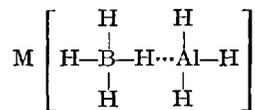
aa) *Diboran*. Die Einwirkung von Diboran auf  $\text{AlH}_3$  führt zu Aluminiumboranaten  $\text{AlH}_{3-n}(\text{BH}_4)_n$ . Diese werden unter VIII. beschrieben.

Über das Verhalten der übrigen Borwasserstoffe gegenüber Aluminiumwasserstoff liegen keine Berichte vor. Bezüglich der in jüngster Zeit beschriebenen Umsetzung von  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  mit Decaboran  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  siehe Abschnitt VIII, E.

bb) *Boranate*. Unter Berücksichtigung bekannter thermodynamischer Daten ist keine Reaktion im Sinne von (56) zu erwarten, da das Gleichgewicht auf der linken Seite liegt. Allerdings könnten Solvatisierungseffekte die Verhältnisse ändern; nicht auszuschließen ist aber eine

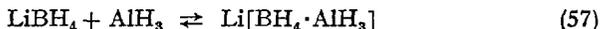


schwache Wechselwirkung von Alan mit dem Boranat über eine einfache Dreizentrenbindung:



Das resultierende Anion ist mit dem  $\text{B}_2\text{H}_7^-$ -Anion (13, 30), das leicht Diboran abgibt, isoelektronisch. Die konduktometrische Titration ätherischer

und tetrahydrofuranischer  $\text{LiBH}_4$ - und  $\text{AlH}_3$ -Lösungen weisen ein Leitfähigkeitsmaximum beim Molverhältnis 1 : 1 auf (170). Die elektrische Leitfähigkeit ist ungleich größer, als sie für eine gleichmolare ätherische Lösung von  $\text{LiBH}_4$  oder  $\text{AlH}_3$  einerseits oder  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  andererseits ist. Die Lösungen bleiben bei Raumtemperatur klar; in der Kälte kristallisiert bevorzugt  $\text{LiBH}_4$  aus (6). Aber auch  $\text{LiBH}_4 \cdot \text{AlH}_3$  läßt sich aus derartigen Lösungen gewinnen. Somit ist die nach (57) erfolgende Wechselwirkung schwach, aber eindeutig nachgewiesen. Dementsprechend wird



bei der Hydrolyse bevorzugt die  $\text{AlH}_3$ -Komponente unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung angegriffen. Ein im Prinzip analoges Ergebnis erhält man auch in Tetrahydrofuran, aus dessen Lösung ein instabiles, leicht in  $\text{LiBH}_4$  und andere Produkte zerfallendes  $\text{LiBH}_4 \cdot \text{AlH}_3 \cdot 2 \text{ THF}$  isoliert wurde (170). Von anderer Seite konnte dies nicht bestätigt werden (6).

Zwischen  $\text{NaBH}_4$  oder  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  und  $\text{AlH}_3$  (170) in Tetrahydrofuran sowie  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  und  $\text{AlH}_3$  (170) in Äther und THF läßt sich konduktometrisch keine Wechselwirkung feststellen im Gegensatz zu  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  und  $\text{AlH}_3$  in THF, wie dies aufgrund der Schrägbeziehung im Periodensystem zu erwarten ist. Die präparative Isolierung der angezeigten 1:1-, 1:2- und 1:4-Komplexe gelang jedoch nicht. Sie sind daher ähnlich wie  $\text{LiBH}_4 \cdot \text{AlH}_3$  sehr instabil. Die schwache Bindung von  $\text{AlH}_3$  an  $\text{LiBH}_4$  bzw.  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  ist aber nicht nur eine Folge der Dreizentrenbindung, sondern auch durch das Solvens bedingt, denn THF bildet mit  $\text{AlH}_3$  relativ stabile Koordinationsverbindungen, so daß Desolvatisierungsenergie aufgebracht werden muß, damit sich  $\text{AlH}_3$  an das Boranation addieren kann. Im Falle des schwächer koordinierenden Äthers liegen die Verhältnisse wohl etwas günstiger.

cc) *Alanate*. Im Vergleich zur B-H-Bindung in den Boranaten  $\text{M}(\text{BH}_4)_n$  verfügt die Al-H-Bindung in den Alanaten  $\text{M}(\text{AlH}_4)_n$  über größere Polarität. Danach sollte die zwischen  $\text{BH}_4^-$  und  $\text{AlH}_3$  nachgewiesene Wechselwirkung bei den Alanaten ungleich stärker sein. Nach den Untersuchungen von *Wiberg* und *Schrauzer* (170) ist dies der Fall. Abb. 1 zeigt ein Leitfähigkeitsmaximum bei der Zusammensetzung 2  $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$ ; darüber hinaus wird die mögliche Existenz von  $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{AlH}_3$  mit  $n = 3$  oder eventuell 4 angezeigt. Das Dilithiumtrialanat  $\text{Li}_2\text{Al}_3\text{H}_{11} = \text{AlH}_3 \cdot 2 \text{ LiAlH}_4$ , auf dessen Existenz man bereits aus den Ergebnissen der  $\text{LiAlH}_4$ - $\text{AlBr}_3$ -Reaktion (171) schloß, läßt sich bei  $-60^\circ\text{C}$  aus der Lösung in Form eines schweren Ätheratöles isolieren, im Gegensatz zu den Alreichereren Gliedern. Aus den Lösungen dieses Produktes scheidet sich kein polymeres Alan aus, wohl aber wird der  $\text{AlH}_3$ -Anteil von  $\text{LiH}$  zu  $\text{LiAlH}_4$  hydriert. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das im Gleichge-

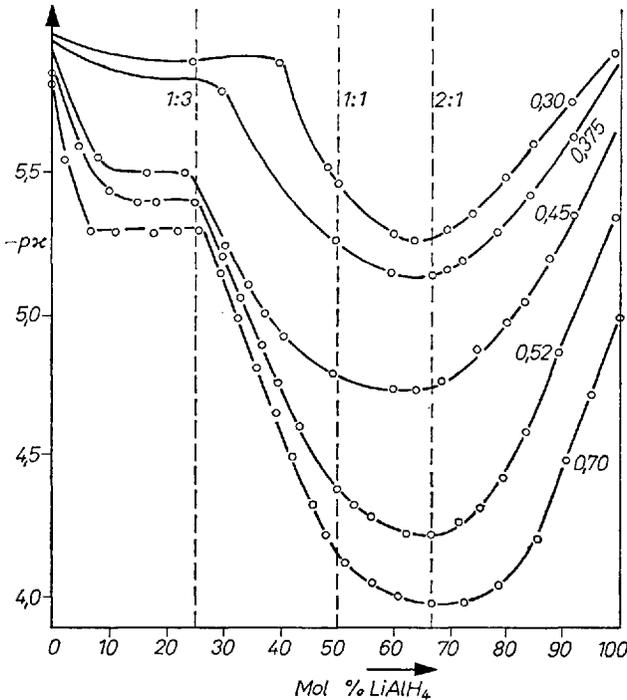
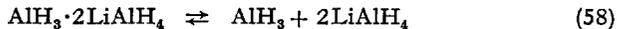
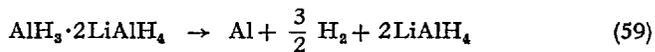


Abb. 1. Konduktometrische Titration von  $\text{LiAlH}_4$  mit  $\text{AlH}_3$  in Äther bei  $17^\circ$  und verschiedener Konzentration (Angabe in mMol/ml).

wicht (58) befindliche  $\text{AlH}_3$  von  $\text{LiH}$  als  $\text{LiAlH}_4$  abgefangen wird. Die hervorstechendste Eigenschaft dieses Komplexhydrides ist seine geringe

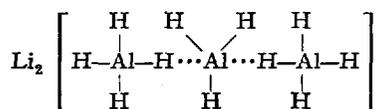


thermische und photochemische Stabilität. Bei Raumtemperatur zersetzen sich die  $\text{Li}_2\text{Al}_3\text{H}_{11}$ -Lösung nach (59), wobei nur der  $\text{AlH}_3$ - nicht jedoch der  $\text{LiAlH}_4$ -Anteil zerstört wird. In gleicher Weise zerfällt auch



das weitgehend von Äther befreite feste Produkt beim Belichten in einem autokatalytischen Reaktionsverlauf. Der Zerfall in Lösung wie im festen Zustand wird durch Metallkeime ausgelöst (170).

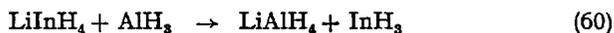
Die Struktur von  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{LiAlH}_4$  kann man sich abgeleitet denken vom  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$ , wobei die Rolle des Amins von den Alanationen übernommen wird:



Im Gegensatz zu Lösungen in Äther ist die Wechselwirkung zwischen  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{AlH}_3$  in THF gering; die größere Koordinationstendenz des THF erschwert den Aufbau von Mehrzentrenbindungen. Jedoch läßt sich ein Natriumdialanat  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NaAlH}_4 = \text{NaAl}_2\text{H}_7$  in Tetrahydrofuranlösung nachweisen, nicht jedoch ein  $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{NaAlH}_4$ . Als Ursache kann man die salzartigere Natur von  $\text{NaAlH}_4$  im Vergleich zu  $\text{LiAlH}_4$  ansehen, die eine polarere Al–H-Bindung und damit die größere Basizität des  $\text{H}^-$ -Ions bedingt. Die Alanate  $\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$  und  $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$  sind nach Ausweis der konduktometrischen Titration mit  $\text{AlH}_3$  in Tetrahydrofuran nicht zur Dialanatbildung befähigt (170).

dd) *Gallanate und Indanate*. Ebenso wie  $\text{LiAlH}_4$  verfügen auch  $\text{LiGaH}_4$ ,  $\text{NaGaH}_4$  und  $\text{LiInH}_4$  über negativ polarisierte Wasserstoffatome, die mit der Elektronenlücke am  $\text{AlH}_3$  in Wechselwirkung treten können. Dementsprechend reagiert  $\text{LiGaH}_4$  in der Tat mit  $\text{AlH}_3$  in Äther, und die Leitfähigkeitstitration legt die Existenz von  $\text{Li}_2\text{Ga}_2\text{AlH}_{11}$  sowie  $\text{LiGaAlH}_7$  nahe (170). Die beiden thermisch wenig beständigen Verbindungen scheiden sich beim Abkühlen ihrer Lösungen auf  $-60^\circ\text{C}$  als Ätheratöle aus. Die Verbindung  $\text{LiGaAlH}_7$  ist als  $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{GaH}_3$  und nicht als  $\text{LiGaH}_4 \cdot \text{AlH}_3$  zu formulieren, da sie mit dem aus  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{GaH}_3$  in Äther gewonnenen Produkt identisch ist und Diboran  $\text{GaH}_3$  und nicht  $\text{AlH}_3$  als Boranat-Ätherat abspaltet.

Beim Versetzen einer Ätherlösung von  $\text{LiInH}_4$  mit  $\text{AlH}_3$  fällt relativ rasch polymerer Indiumwasserstoff aus (170). Dies legt eine Reaktion (60) nahe. Gemäß den hier beschriebenen Ergebnissen nimmt die



Lewis-Acidität der Hydride  $\text{EH}_3$  gegenüber  $\text{LiH}$  in der Reihe  $\text{BH}_3 > \text{AlH}_3 > \text{GaH}_3 > \text{InH}_3$  ab.

### k) Alkali- und Erdalkalihydride

Die salzartigen Hydride der I. und II. Hauptgruppe des Periodensystems reagieren mit Aluminiumwasserstoff nur in Gegenwart von polaren, gut solvatisierenden, protoneninaktiven Lösungsmitteln. Ihre Hydridionen werden von  $\text{AlH}_3$  zu den Alanat-Ionen  $\text{AlH}_4^-$  und  $\text{AlH}_6^{3-}$  angelagert. Als Hydridkomponente können  $\text{LiH}$  (61),  $\text{NaH}$  (7, 60, 156),  $\text{KH}$  (8, 189),



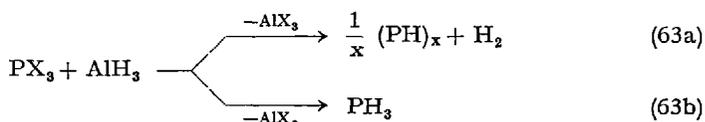
CsH (8), BeH<sub>2</sub> (170), MgH<sub>2</sub> (194, 224), CaH<sub>2</sub> (60, 174, 203, 224) oder BaH<sub>2</sub> (203) dienen. Als Lösungsmittel finden bevorzugt Äther und Tetrahydrofuran sowie die Dimethyläther der Äthylenglykole und tertiäre Amine Verwendung. Über die Chemie der Alkali- und Erdalkalialanate liegt eine ausgezeichnete Übersicht (5) vor, so daß diese Verbindungen nicht mehr eingehender besprochen werden.

### 3. Reaktion von AlH<sub>3</sub> mit Halogeniden

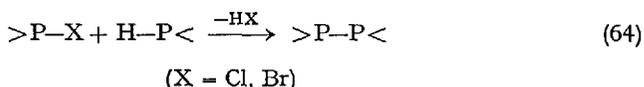
Das Verhalten von Aluminiumwasserstoff-Lösungen gegenüber den Halogeniden der Nichtmetalle und der Metalle ist noch wenig studiert, im Gegensatz zu dem der Alkalialanate (5). Die hohen Bildungsenthalpien der Aluminiumhalogenide (AlF<sub>3</sub> -311, AlCl<sub>3</sub> -166.2, AlBr<sub>3</sub> -125.8 und AlJ<sub>3</sub> -75.2 (kcal/Mol)) machen zusammen mit dem beachtlichen Reduktionspotential des Alans wahrscheinlich, daß bei allen Nichtmetallhalogeniden und vielen Metallhalogeniden ein Wasserstoff-Halogen-Austausch erfolgt, der je nach der Stabilität und Reaktionsfähigkeit der durchlaufenen Zwischenstufen zur partiellen oder völligen Hydrierung der Halogenide führt; Wasserstoff- oder Halogenwasserstoff-Eliminierungen aus den hydrierten Stufen können sich anschließen. Schließlich wird man eine Säure-Base-Wechselwirkung zwischen AlH<sub>3</sub> und dem Halogenid-Ion, insbesondere bei salzartigen Halogeniden als möglich erachten, wobei man dem F<sup>-</sup>-Ion wegen der Stärke der Al-F-Bindung besonders große Anlagerungschancen einräumen wird.

#### a) Phosphorhalogenide

Die Reduktion von Phosphor(III)-chlorid mit überschüssigem AlH<sub>3</sub> in Äther liefert beim Auftauen des Gemisches Wasserstoff und etwas Phosphin. Die Hauptmenge des PCl<sub>3</sub> wird zu polymerem Phosphorwasserstoff (PH)<sub>x</sub> reduziert (221); AlH<sub>3</sub> geht dabei in AlCl<sub>3</sub>·OÄt<sub>2</sub> über. Führt man die Reaktion jedoch bei -115°C durch, so beträgt die PH<sub>3</sub>-Ausbeute bis zu 85%. Das reaktionsfähigere Phosphor(III)-bromid setzt sich ebenfalls schon bei sehr tiefer Temperatur mit AlH<sub>3</sub> zu Phosphin und Phosphor(I)-wasserstoff um (221). Beide Produkte entstehen bei -115°C etwa in gleichen Mengenverhältnissen (46% (PH)<sub>x</sub>, 54% PH<sub>3</sub>). Da im Falle von PCl<sub>3</sub> eine höhere Phosphinausbeute resultiert, müssen die Zwischenstufen PH<sub>3-n</sub>Cl<sub>n</sub> über eine größere Stabilität als PH<sub>3-n</sub>Br<sub>n</sub> verfügen, damit sie



zu  $\text{PH}_3$  weiter hydriert werden können, d.h. daß die zu Phosphor(I)-wasserstoff  $(\text{PH})_x$  führende Kondensation (64) im Falle von  $\text{X} = \text{Cl}$



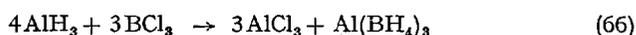
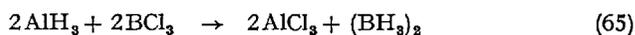
langsamer als bei  $\text{X} = \text{Br}$  abläuft. Bei der Reaktion fällt das Aluminiumhalogenid als Ätheraddukt an; somit sind gegenüber  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{AlBr}_3$  sowohl  $\text{PH}_3$  wie  $(\text{PH})_x$  schwächere Basen als Äther.

### b) Siliciumhalogenide

Die Hydrierung der Siliciumchloride  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  durch  $\text{AlH}_3$  in Äther zu den entsprechenden Silanen muß prinzipiell möglich sein, da z.B. bei der Reduktion von  $\text{SiCl}_4$  mit  $\text{LiAlH}_4$  alle 4 Hydridwasserstoffatome, also auch die des  $\text{AlH}_3$ -Anteils, ausgenutzt werden (61). Dies brächte im übrigen wohl auch den Vorteil mit sich, daß die  $\text{LiAlH}_4$ -katalysierte Disproportionierung von  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  bzw.  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  sowie der resultierenden Silane  $\text{Si}_2\text{H}_6$  und  $\text{Si}_3\text{H}_8$  unterdrückt wird (222). Detaillierte Studien zur Reduktion der Silicium-, Germanium- und Zinnhalogenide mit  $\text{AlH}_3$  liegen jedoch nicht vor; es ist aber bekannt, daß man Dialkylalane zur Hydrierung der genannten Halogenide einsetzen kann (158).

### c) Borhalogenide

Borhalogenide werden von Aluminiumwasserstoff in Ätherlösung zu Diboran hydriert (65). Die schon beim Schmelzen der Ätherlösung heftig einsetzende Reaktion kann auch Aluminiumboranat nach (66) liefern (61). Dieses fällt unter den Bedingungen zunächst als Ätherat an, aus

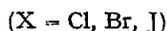
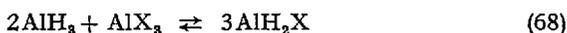


dem die solvatfreie Verbindung mittels  $\text{AlCl}_3$  bei  $70^\circ\text{C}$  in Freiheit gesetzt werden kann.

Die Verhältnisse bei den Umsetzungen (65) und (66) sind wahrscheinlich viel komplizierter, als es die Gleichungen vermuten lassen. So können bei der Umsetzung nach (66) durch Reaktion von Aluminiumboranat-Ätherat mit Aluminiumchlorid-Ätherat auch Chloraluminiumboranate  $\text{Cl}_{3-n}\text{Al}(\text{BH}_4)_n \cdot \text{OÄt}_2$  gebildet werden, die ätherfrei sehr leicht in  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  (134) zerfallen. Außerdem wurde gezeigt, daß Reaktion (65) eine reversible ist, denn Diboran vermag, wenn es nicht aus dem Gleichgewicht entfernt wird, Aluminiumchlorid zu hydrieren (175).

d) *Aluminiumhalogenide*

Der zwischen  $\text{AlH}_3$  und  $\text{BCl}_3$  beobachtete Austausch von Hydrid gegen Chlorid findet sich auch zwischen  $\text{AlH}_3$  und Aluminiumhalogeniden (196, 193, 230–232):



Es resultieren Halogenalane, die aus Äther in Form ihrer 1:1-Ätheraddukte leicht isolierbar sind. Näheres über die Darstellung und Eigenschaften der Halogenalane findet sich im Abschnitt III.

e) *Alkalihalogenide*

Während Alan aus Ätherlösung meist rasch auspolymerisiert, fallen in zahlreichen Fällen, bei denen als Reaktionsprodukte  $\text{AlH}_3$  und  $\text{LiBr}$  bzw.  $\text{LiJ}$  entstehen, stabile  $\text{AlH}_3$ -Lösungen an (126, 170). Wahrscheinlich beruht dies auf der Bildung von Komplexen, wie  $\text{LiBr} \cdot \text{AlH}_3 = \text{Li}[\text{AlH}_3\text{Br}]$  oder  $\text{LiJ} \cdot \text{AlH}_3 = \text{Li}[\text{AlH}_3\text{J}]$ . Während  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlBr}_2\text{H}$  und  $\text{AlH}_2\text{Br}$  in Äther mit  $\text{LiBr}$  Komplexe bilden, nachweisbar durch ebullioskopische bzw. Leitfähigkeitstiteration, gelang der Nachweis von  $\text{LiBr} \cdot \text{AlH}_3$  nicht (170). Eine Veränderung der Dichte der Ätherlösungen legt jedoch eine Wechselwirkung zwischen  $\text{LiBr}$  und  $\text{AlH}_3$  (170) nahe.

In Tetrahydrofuran weist die beachtliche Erhöhung der spez. Leitfähigkeit beim Vereinen von  $\text{LiBr}$  mit  $\text{AlH}_3$  auf eine Wechselwirkung nach (69) hin. Daneben scheint auch ein  $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{LiBr}$  zu existieren. Die Ver-



bindung  $\text{LiBr} \cdot \text{AlH}_3$  entspricht dem  $\text{LiCl} \cdot \text{AlH}_3$  (9, 126), das z. B. als instabiles Produkt in Tetrahydrofuranlösung aus  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{HCl}$  (1:1)

anfällt. Durch das im Vergleich zu Äther stärker solvatisierende Tetrahydrofuran wird die LiX-Bindung stärker polar, so daß das Halogenid-Ion stärker zur Komplexbildung mit  $\text{AlH}_3$  neigt. Die Basenstärke der Halogenidionen muß unter diesen Bedingungen danach etwas größer als die von THF gegenüber  $\text{AlH}_3$  als Lewis-Säure sein, falls THF verdrängt wird, oder es erfolgt Aufweitung von der Koordinationszahl 5 auf 6 am Al-Atom.

#### 4. Reaktion von $\text{AlH}_3$ mit Oxiden

Die salzartigen Oxide sind starke Basen, so daß Addukte der Art  $\text{AlH}_3 \cdot \text{OM}_2$  denkbar wären. Derartige Verbindungen sind aber unbekannt, da das Verhalten von Oxiden (und auch von Hydroxiden) gegenüber  $\text{AlH}_3$  noch nicht untersucht wurde. Auch über das Verhalten von Oxiden der Nichtmetalle gegenüber  $\text{AlH}_3$  sind unsere Kenntnisse noch sehr spärlich.

##### a) Reduktion von $\text{CO}_2$

Läßt man einen  $\text{CO}_2$ -Überschuß auf eine Lösung von  $\text{AlH}_3$  in Äther einwirken, so wird  $\text{CO}_2$  zu Ameisensäure in maximal 52-proz. Ausbeute reduziert (61a). Eindampfen der anfallenden Lösungen kann zu Explosionen führen (17).

##### b) Reduktion von $\text{SO}_2$

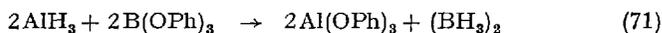
Schwefeldioxid reagiert mit Triäthylaluminium  $\text{Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$  in Äther unter Einschiebung einer S-O-Bindung zwischen die Al-C-Bindung zu  $\text{Al}(\text{SO}_2\ddot{\text{A}}\text{t})_3$  (14):



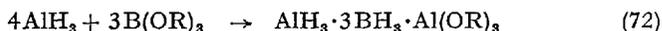
Obleich auch mit  $\text{AlH}_3$  ein analoger Reaktionsverlauf zu erwarten wäre (Bildung von  $\text{Al}(\text{SO}_2\text{H})_3$ ), lieferte überschüssiges  $\text{SO}_2$  mit  $\text{AlH}_3$  in Äther Polymerprodukte der angenäherten Zusammensetzung  $[\text{AlSO}_2(\text{SO}_2\text{H})]_n$  neben Wasserstoff. Die Umsetzung im Molverhältnis  $\text{AlH}_3:\text{SO}_2 = 2:3$  ergibt unter Freisetzen des gesamten Hydridgehaltes als  $\text{H}_2$  keine definierte Verbindung. Bei  $\text{AlH}_3$ -Überschuß wird schon bei tiefer Temperatur die Sulfid-Stufe erreicht (108).

#### 5. Reaktion von $\text{AlH}_3$ mit Estern anorganischer Säuren

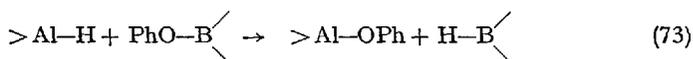
Die Hydrierung von Borsäureestern  $\text{B}(\text{OR})_3$  durch  $\text{AlH}_3$  führt zur B-H-Bindung. Die bei den Umsetzungen anfallenden Reaktionsprodukte sind eine Funktion des Organylrestes R. So werden nur aromatische Ester, wie  $\text{B}(\text{OPh})_3$ , gemäß (71) zu Diboran hydriert (4). Hingegen führt Bor-



säuretriisopropylester zu einem destillierbaren Produkt der Zusammensetzung  $\text{AlH}_3 \cdot 3 \text{BH}_3 \cdot 3 \text{Al(OR)}_3$ . Dieses wird als „Addukt“ von Aluminiumalkoxid an Aluminiumboranat beschrieben (97); wahrscheinlich liegt aber ein Gemisch von Alkoxyaluminiumboranaten vor (185). Andere Borsäureester wurden noch nicht näher studiert.



Der Unterschied im reaktiven Verhalten der beiden Ester dürfte darauf beruhen, daß  $\text{B(OPh)}_3$  eine stärkere Lewis-Säure als  $\text{B(OPri)}_3$  ist; gleiches gilt wahrscheinlich auch von den entsprechenden Aluminium-Verbindungen, so daß sich  $\text{BH}_3$  nicht an die Sauerstoffatome der  $\text{AlOPh}$ -Gruppe anzulagern vermag. Damit findet über den Austausch der Gruppen gemäß (73) die Hydrierung zu Diboran statt, ohne daß stabile Aluminiumalkoxyboranate  $\text{Al}[\text{BH}_{4-n}(\text{OR})_n]_3$  auftreten.



Dieses bindet sich zunächst sicher an noch nicht umgesetzte  $\text{Al}-\text{H}$ -Bindungen zu Alkoxyaluminiumboranaten, die erst in der letzten Phase der Reaktion mit  $\text{B(OPh)}_3$  zu Diboran und  $\text{Al(OPh)}_3$  abreagieren. Dieser letzte Schritt scheint im System  $\text{AlH}_3/\text{B(OPri)}_3$  nicht mehr möglich zu sein.

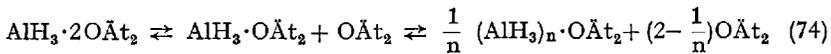
## 6. Reaktion von $\text{AlH}_3$ mit Organyl-Verbindungen der Elemente

### a) Alkylhalogenide

Alkylhalogenide  $\text{RCl}$  können von  $\text{AlH}_3$  in Äther und insbesondere in Tetrahydrofuran zu den entsprechenden Alkanen  $\text{RH}$  hydriert werden (89). Auf diese Reaktionen, die den Rahmen dieses Berichtes sprengen, soll hier aber nicht eingegangen werden. Addukte der Art  $\text{AlH}_3 \cdot \text{XR}$  oder  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{XR}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) sind unbekannt.

### b) Äther

aa) *Diäthyläther*. Obleich Diäthyläther Alan monomer löst, polymerisiert letzteres leicht und rasch und fällt aus den Lösungen in Form farbloser Produkte  $(\text{AlH}_3)_n \cdot \text{OÄt}_2$  wechselnden Äthergahls aus (61, 202). Danach ist Diäthyläther eine relativ schwache Lewis-Base, und die Solvationsenergie von  $\text{AlH}_3$  in Äther muß kleiner als die Gitter- und Polymerisationsenergie sein. Das Gleichgewicht liegt somit auf der rechten Seite der Gleichung (74). Die Annahme, daß in der Lösung  $\text{AlH}_3$  als Diätherat



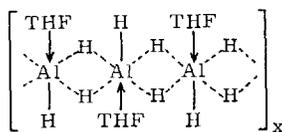
(zumindest in einer Gleichgewichtskonzentration) vorliegt, ließ sich durch Isolierung des Adduktes bei  $-78^\circ\text{C}$  bestätigen (170). Quantitative Messungen an diesem System stehen allerdings noch aus.

bb) *Tetrahydrofuran*. Wie bereits erwähnt, löst sich festes  $(\text{AlH}_3)_n \cdot \text{O}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$  in Tetrahydrofuran (THF) in Form von  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{THF}$  (200), was analytische sowie IR- und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen bestätigen (38, 145). Das Ditetrahydrofuranat kristallisiert in der Kälte aus (185); es hinterbleibt auch nach Abziehen des Lösungsmittels bei  $-45^\circ\text{C}$  (200). Strukturell ist es dem  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  nahe verwandt; das Al-Atom ist danach von drei Wasserstoffatomen in einer Ebene und von den beiden THF-Molekeln an den Spitzen einer trigonalen Bipyramide umgeben. In Benzollösung läßt das beobachtete scheinbare Molekulargewicht auf eine Dissoziation nach (75) schließen. Dies ist im Einklang mit



dem leicht stattfindenden Abbau von  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{THF}$  zu  $\text{AlH}_3 \cdot \text{THF}$  (200) (Zersetzungsdampfdruck bei  $20^\circ\text{C}$ : 15 Torr).  $\text{AlH}_3 \cdot \text{THF}$  löst sich in Benzol ungleich schwerer als  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{THF}$ , aber ebenfalls weitgehend monomer (185). Molekeln wie  $(\text{AlH}_3 \cdot \text{THF})_n$  ( $n > 2$ ) sind deshalb am Gleichgewicht (75) in Benzollösung nur bei hoher Konzentration zu berücksichtigen, während IR-spektroskopische Beobachtungen an den festen Produkten solche Assoziante nahelegen (39, 47, 185).

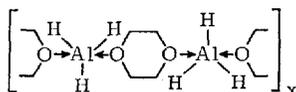
Es ist allerdings schwierig, ein Produkt der exakten Zusammensetzung  $\text{AlH}_3 \cdot \text{THF}$  beim Abbau im Vakuum zu erhalten (185, 200), da über die Stufe  $\text{AlH}_3 \cdot \text{THF}$  hinaus bei  $20^\circ\text{C}$  bis zu 75% des gebundenen THF abgegeben werden. Zur THF-Abgabe steht die hydrierende Ringspaltung in Konkurrenz, die bereits beim Lagern von  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{THF}$  bei Raumtemperatur (185), insbesondere aber bei Temperaturen oberhalb von  $50^\circ\text{C}$  merklich ist (200). Der thermische Zerfall von  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{THF}$  in Al und  $\text{H}_2$  setzt erst oberhalb von  $90^\circ\text{C}$  ein; dabei destilliert  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  ab (200). Die Verhältnisse beim Abbau von  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{THF}$  bzw.  $\text{AlH}_3 \cdot \text{THF}$  werden verständlich, wenn man  $\text{AlH}_3 \cdot \text{THF}$  keine dimere sondern eine höhermolekulare Struktur zuschreibt. Setzt man die Koordinationszahl 6 voraus, dann erscheint die verbrückte Struktur V wahrscheinlich. Im Falle der THF-reicheren Produkte müßten dann einige der Brückenbindungen aufgerichtet sein, während im Falle THF-ärmerer Produkte stärkere Vernetzung (analog wie bei  $(\text{AlH}_3)_n \cdot \text{O}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ ) durch Ausbildung neuer Brückenbindungen erfolgte. IR-spektroskopische Untersuchungen am festen  $\text{AlH}_3 \cdot \text{THF}$  sind mit diesem Bild in Übereinstim-



V

mung. In inerten Lösungsmitteln, wie z. B. Benzol, wird jedoch festes  $\text{AlH}_3 \cdot \text{THF}$  sehr leicht zu monomerem  $\text{AlH}_3 \cdot \text{THF}$  abgebaut; danach wären Brückenbindungen leicht aufzubrechen, was in einem gewissen Widerspruch zu obiger Annahme steht, da das inerte Lösungsmittel ja lediglich als Dielektrikum wirkt. Man könnte deshalb die Polymerisation über Brückenbindungen auch durch eine Dipolassoziation beschreiben, wonach erst bei THF-Gehalten unter  $n = 1$  die Molekeln über die Wasserstoffbrückenbindungen miteinander in Beziehung träten.

cc) *Dioxan*. Polymerer Aluminiumwasserstoff  $(\text{AlH}_3)_x \cdot \text{OÄt}_2$  löst sich in Dioxan (DO) und liegt darin als  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{DO}$  gelöst vor (145). Aus der Lösung erhält man das feste, farblose, nicht schmelzbare  $\text{AlH}_3 \cdot \text{DO}$ . Diesem in THF und Dioxan löslichen, in Benzol unlöslichen Addukt wird aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen eine polymere Kettenstruktur VI mit fünffach koordiniertem Aluminium zugewiesen (38).



VI

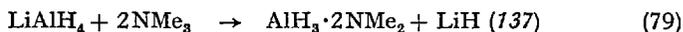
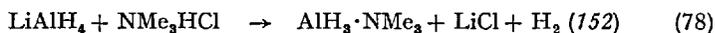
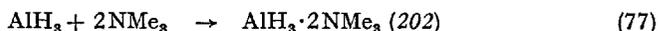
Die Koordination 5 liegt auch im  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{DO}$  vor. Das Monoaddukt unterscheidet sich somit wegen der Bifunktionalität des Dioxans strukturell vom Monotetrahydrofuranat V.

### c) Tertiäre Amine

Die maximale Koordinationszahl 6 für Aluminium läßt die Anlagerung von 3 Donormolekülen an  $\text{AlX}_3$  erwarten. An Alan lagern sich aber z. B. nur bis zu 2 Mol eines Äthers an. Von den stärker basischen Aminen könnte man jedoch auch die Addition von 3 Mol Amin erwarten, was experimentell noch nicht beobachtet wurde.

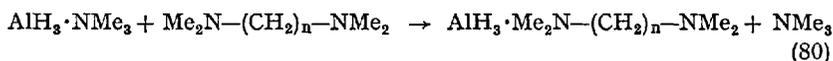
aa) *Darstellung von  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$* . Zwei Typen von Alan-Aminen sind bisher bekannt:  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$ . Sie wurden erstmals in Form von  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  beim Behandeln des nichtflüchtigen Anteils der elektrischen Durchladungsprodukte eines

$\text{AlMe}_3\text{-H}_2$ -Gemisches mit Trimethylamin erhalten (182). Sie sind heute viel leichter nach einer der folgenden Methoden zugänglich, von denen sich insbesondere (78) zur Darstellung in größerem Maßstab eignet. Alle Umsetzungen werden in Äther oder Tetrahydrofuran ausgeführt und die

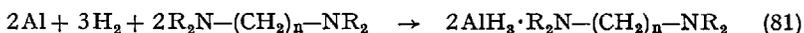


Koordinationsverbindungen durch Vakuumsublimation isoliert. Zugabe von Trimethylamin zu  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  überführt dieses in  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$ . Gleichung (79) gibt den tatsächlichen Reaktionsverlauf stark idealisiert wieder, denn die zu erzielenden geringen Ausbeuten an  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_2$  hängen stark von den Versuchsbedingungen ab (137). Gemäß den Reaktionen (76)–(78) lassen sich auch andere Alan-Aminate gewinnen, wobei die Stabilität von  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$  von der Zahl der C-Atome der Alkylgruppen R abhängig ist. Bereits ein  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NÄt}_3$  ist in Substanz nicht mehr faßbar, wohl aber noch  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NÄt}_2\text{Me}$  (153). Nach (78) werden bei Verwendung von  $\text{LiAlD}_4$  leicht die entsprechenden Deuteroalan-Aminate erhalten (153).

Überraschend erfolgt zwischen  $\text{AlH}_3$  und  $\text{Me}_2\text{N-NMe}_2$  in Ätherlösung keine Verdrängung von Äther durch Tetramethylhydrazin, obgleich dessen Basizität eine derartige Reaktion erwarten läßt und ein  $\text{AlMe}_3 \cdot \text{Me}_2\text{N-NMe}_2$  bekannt ist (59). Ebenso wenig verdrängt Tetramethylhydrazin auch Trimethylamin aus  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ . Andererseits substituieren aber insbesondere Diamine sehr leicht Monoamine nach (80). Die resultierenden Alan-Diaminate werden auch durch die Direktsynthese (81) bei höheren Temperaturen und Drucken in Gegenwart von



$(n = 1 \text{ (59)}, 2 \text{ (41)}, 3 \text{ (238)})$



THF erhalten. Verwendung finden Diamine wie Triäthylendiamin oder Tetramethyläthylendiamin (3).

Pyridin schließt sich in seinem Verhalten gegenüber  $\text{AlH}_3$  den aliphatischen Aminen an (199). Sein geringer Raumbedarf erlaubt die Isolierung von  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$  und  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$ . Allerdings sind diese Addukte nur bei tiefer Temperatur beständig. Beim Erwärmen der farblosen, in Äther schwer löslichen Verbindungen auf Raumtemperatur färben sie sich unter

Tabelle 1. *Physikalische Eigenschaften von Koordinationsverbindungen des Alans  $AlH_3$* 

	Fp. [°C]	Sbfp.* [°C]	$n^b$	Zers. [°C]	$\nu_{Al-H}^*$ [ $cm^{-1}$ ]
$(AlH_3)_x \cdot O\dot{A}t_2$	—	—	—	100	1760, 1592 (Nujol, fest); 1801 (in $\dot{A}t_2O$ )
$(AlH_3)_x \cdot O\dot{A}t_2$	—	—	—	—	1267, 1163 (Nujol, fest)
$AlH_3 \cdot DO$	nicht schmelzbar	—	—	—	1748 (Nujol)
$AlD_3 \cdot DO$	nicht schmelzbar	—	—	—	1248 (Nujol)
$AlH_3 \cdot THF$	56–57	—	1.13–1.55	80 <sup>d</sup>	1802 (Nujol); 1786 (Benzol)
$AlH_3 \cdot 2THF$	—	—	0.64–0.80	0	1724 (in THF)
$AlD_3 \cdot THF$	—	—	—	—	1325, 1306 (Nujol)
$AlH_3 \cdot NMe_3$	76	60/HV	1.42	—	1792 (Gas); 1783 (Nujol); 1710, 1695 (THF); 1786 (Benzol); 1770, 1724 ( $O\dot{A}t_2$ )
$AlD_3 \cdot NMe_3$	77–78	—	—	—	1304 (Gas)
$AlH_3 \cdot 2NMe_3$	95	40/HV	0.98	> 100	1709 (Gas), 1783 (Nujol), 1739, 1695 ( $O\dot{A}t_2$ ); 1695 (THF); 1690 (Benzol); 1246 (Gas), 1236 (Nujol)
$AlD_3 \cdot 2NMe_3$	—	—	—	—	—
$AlH_3 \cdot NMe_2 \cdot \dot{A}t$	Flsgk.	—	1.33	—	—
$AlH_3 \cdot NMe_2 \cdot CH_2=CH=CH_2$	12	—	1.37	—	—

$\text{AlH}_3 \cdot \text{NAt}_3$	19	30–40/HV	1.10	> 40	1780
$\text{AlH}_3 \cdot \text{NPr}_3$	80	—	1.05	> 40	—
$\text{AlH}_3 \cdot \text{NBu}_3$	41.5	—	1.08	> 40	—
$\text{AlH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{NMe}_2$	25–26	25/HV	—	—	—
$\text{AlH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	—	99/15	2.00 <sup>c</sup>	> 133	1695
$\text{AlH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$	135	90/HV	1.44	—	1710
„	120 (Zers.)	—	2.02	> 120	1710
„	fest, unlösl.	—	polymer	> 200	1710
$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	fest, unlösl.	—	polymer	> 200	—
$\text{AlH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$	fest, unlösl.	—	—	> 30	—
$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$	fest, unlösl.	—	—	> 5	—
$\text{AlH}_3 \cdot \text{NHMe}_2$	—	—	—	> 40	—
$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NHMe}_2$	—	—	—	> 40	—
$\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_2\text{Me}$	—	—	—	> 45	—
$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NH}_2\text{Me}$	—	—	—	> 40	—
$\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$	—	—	—	> 45	—
$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$	—	—	—	> 80	—

<sup>a</sup> Sublimationstemperatur.      <sup>b</sup> Assoziationsgrad in Benzollösung.      <sup>c</sup> Assoziationsgrad in der Gasphase.

\* Vgl. u. a. (39, 47, 145, 169).      <sup>d</sup> unter Abgabe von THF



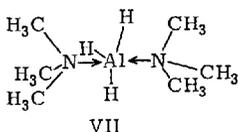
lat noch keine endgültige Entscheidung gefällt werden kann. Als Alternative zu der obigen Erklärung steht eine Assoziation von  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$ -Molekeln über Dipolwechselwirkungen, da die koordinative Al–N-Bindung stark polar sein muß. Sowohl spektroskopische Befunde (169) als auch die Beobachtung, daß die elementhomologen Amin-Borane  $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_3$  in Benzollösung assoziieren (127), obgleich hier eine Aufweitung der Valenzschale im Gegensatz zur Aluminiumverbindung nicht möglich ist, sprechen für die zuletzt genannte Auslegung, ebenso wie die Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Molekulargewichte (152, 202, 223).

Legt man der Assoziation von  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  eine H-Brückenstruktur zu Grunde, so folgt bei einem geschätzten Al–H-Abstand von 1,7–1,8 Å unter der Annahme von  $\text{sp}^3\text{d}$ -Hybridisierung am Al-Atom ein Al–Al-Abstand, der kürzer als der *van der Waal'sche* Radius für Al ist. Ein verträglicheres Bild liefert die Annahme, daß ein  $\text{sp}^3$ -Orbital mit einem d-Orbital hybridisiert zu zwei  $(\text{sp}^3)\text{d}$ -Hybridorbitalen. Diese schließen einen Winkel von  $71^\circ$  ein und führen zu einem mit dem Kovalenzradius des Aluminiums verträglichen Al–Al-Abstand (152).

Wenn in unpolaren Lösungsmitteln Assoziation beobachtet wird, so sollten, wenn das Wasserstoffbrückenmodell zutrifft, auch in festem Zustand dimere Molekeln anzutreffen sein. Eine Röntgenstrukturanalyse könnte zur Lösung des Problems beitragen, wenngleich die Strukturen der Molekeln im festen und gelösten Zustand nicht identisch zu sein brauchen.

### Di-amine

Die Di-amine  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$  lösen sich sowohl in Äther wie Benzol monomer. Dies ist verständlich, da das Aluminiumatom offenbar koordinativ abgesättigt ist und aus sterischen Gründen kein weiteres Donormolekül anlagern kann. Für  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  (VII) wurde eine trigonal-bipyramidale



Struktur (202) mit  $D_{3h}$ -Symmetrie vorgeschlagen. Das in Benzollösung für diese Verbindung gefundene Dipolmoment von  $\sim 1,6$  D ist mit diesem Vorschlag nicht verträglich, konnte jedoch auf eine anomal große Atompolarisation als Folge der stark polaren Al–N-Bindungen zurückgeführt werden (169). Den endgültigen Entscheid zu Gunsten der vorgeschlagenen Struktur erbrachte die Röntgenstrukturanalyse (76). Mit dieser stehen eingehende IR-spektroskopische Untersuchungen in bester Übereinstimmung (23, 65). Die kristallographischen Daten von  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$ ,

Tabelle 2. Kristallographische Daten von Alan-Aminaten

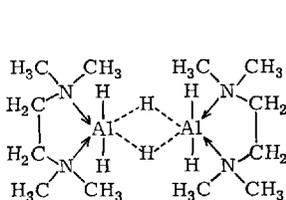
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	d <sub>r</sub>	Z	Al-N** [Å]	N-CH <sub>3</sub> ** [Å]	NCH <sub>2</sub> ** [Å]	∠ NAIN
AlH <sub>3</sub> ·2NMe <sub>3</sub> <sup>a</sup>	10.10	8.84	12.94	0.85	4	2.18	1.48	—	180 ± 3°
AlH <sub>3</sub> ·Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> <sup>b</sup>	9.954	17.241	11.866	1.01	8	2.192, 2.238*	1.474	1.495	176.5–178°

\* Von je 4 Al-N-Abständen ist einer mit 2,238 Å beträchtlich größer. \*\* Mittlere Abstände.

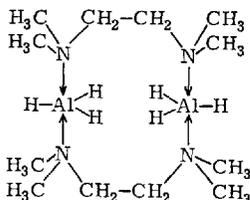
a (76)      b (135)

das bei  $-35^{\circ}\text{C}$  einer Phasenumwandlung unterliegt\*, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Methylgruppen stehen auf Lücke zu den äquatorialen H-Atomen, die N–Al–N-Achse ist gestreckt und höchstens um  $3-4^{\circ}$  abgewinkelt.

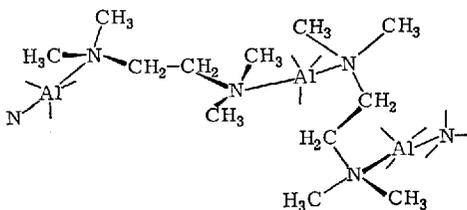
Strukturell näher untersucht ist auch noch das Tetramethyläthylendi-amin-Alan (135). Die Verbindung liegt im Gaszustand dimer vor, weshalb für sie Struktur VIII vorgeschlagen wurde, obgleich nur eine einzige AlH-Valenz-schwingung zu beobachten ist. Struktur IX bietet eine Alternative zu VIII. IX lehnt sich an die Struktur von  $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{NMe}_3$  an, während ein analoges Alan-Derivat zu dem Vorschlag VIII noch nicht sichergestellt ist. Im festen Zustand liegt die Verbindung jedoch polymer als Kettenmolekül vor, d.h. bei X ist der Ring von IX geöffnet. Das Aluminiumatom ist wie in IX von 5 Atomen umgeben, trigonal planar von 3 H-Atomen im Abstand von  $1,5 \text{ \AA}$  und an den Spitzen der



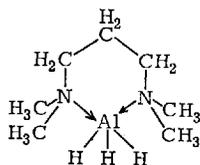
VIII



IX



X



XI

trigonalen Bipyramide von 2 N-Atomen (Struktur X). Von 4 Al–N-Abständen ist ein Abstand merklich größer (vgl. Tabelle 2). Ihm folgt eine kürzere N–C-Bindung. Diese Abweichungen sind auf Kristallgittereffekte zurückzuführen. Beim Erhitzen der Verbindung wird also die Kette abgebaut. Für monomeres Tetramethyl-propylendi-amin-Alan wird Struktur XI diskutiert (238).

cc) *Chemische Eigenschaften von Alan-Aminaten*. Die Chemie der Trialkylamin-Alane wurde insbesondere an dem leicht zugänglichen  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  untersucht. Im Vergleich zu den  $\text{AlH}_3$ -Ätheraten scheinen

\* Die a-Achse verlängert sich unterhalb von  $-35^{\circ}\text{C}$  auf das fünffache, während die übrigen Gitterkonstanten unverändert bleiben.

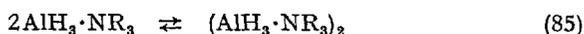
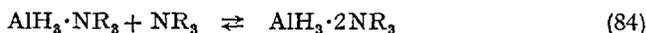
die Reaktionen von  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  mit elektrophilen Stoffen heftiger, mit nucleophilen gemäßiger zu verlaufen. Dies ist verständlich, da der Hydridcharakter der Wasserstoffatome im Vergleich zu  $\text{AlH}_3$  stärker, die Akzeptorwirkung durch die starke Blockierung der vierten Koordinationsstelle vermindert wird. Reaktionen, die sowohl an  $\text{AlH}_3$ -Lösungen wie an  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  untersucht sind, haben wir bei den entsprechenden Abschnitten bereits besprochen.

### Thermische Stabilität und Gleichgewichte von Alan-Aminaten

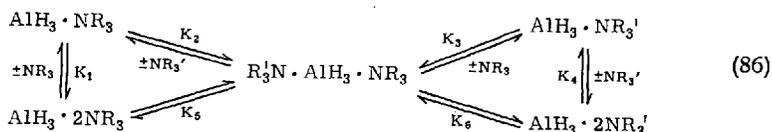
Bei erhöhter Temperatur spaltet sich aus  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  Trimethylamin ab (69, 202). Wenn das an  $\text{AlH}_3$  angelagerte Trialkylamin größere Alkylreste als die Methylgruppe trägt, dann ist der Zerfall (84) auch in Lösung zu beobachten. Aus Bestimmungen scheinbarer Molekulargewichte von Alan-Bis-aminaten in Benzollösung folgen für das Gleichgewicht (84) die folgenden Gewichtskonstanten (135)\*.

$\text{R}_3\text{N}$	$\text{Me}_3\text{N}$	$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{MeN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$	$\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$	$\text{NPr}_3$
K	nicht meßbar $> 10^8$	$2 \cdot 10^8$	3	$8 \cdot 10^{-2}$	nicht mehr meßbar $< 10^{-3}$

Dazu wird angenommen, daß durch das freigesetzte Amin die Dimerisierung (85) nicht beeinflusst wird. Man erkennt daraus, daß sterische

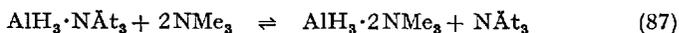


Effekte bei der Bildung der Bis-amine dominieren. Gleichzeitig erklären diese Messungen den Befund, daß  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NPr}_3$  präparativ nicht zugänglich sind (153). Die Lage der Gleichgewichte gemäß Schema (86) bedingt die Stabilitäten von  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$  bzw.  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3 \cdot \text{NR}_3'$ .

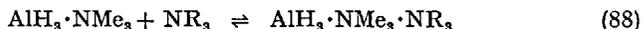


Wenn  $K_1 \ll K_4$ , dann erfolgt die Reaktion (87) quantitativ. Dies ist auch dann noch der Fall, wenn  $K_2 < K_3$  ist. Analog verdrängt  $\text{NMe}_3$  Tripropyl-

\* Die Dissoziationskonstante der Gasphasendissoziation (84) wurde aus Dampfdruckmessungen zu  $\log K_p = 11,971 - (3937,0/T)$ , die Dissoziationsenthalpie zu  $-18,0 \text{ kcal/Mol}$  bestimmt (75).



amin aus  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NPr}_3$ . Reagiert umgekehrt  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  mit  $\text{Pr}_3\text{N}$ ,  $\ddot{\text{A}}\text{t}_3\text{N}$ ,  $\text{MeN}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$  und  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{-CH=CH}_2$  in Benzollösung, so liegt das Maximum des scheinbaren Molgewichtes beim Molenbruch 0,5, das somit die Bildung gemischter Diaminate des Alans nach (88) anzeigt. Nur im letzten Fall findet es sich bei 0,7, was eine Verdrängung von gebundenem  $\text{NMe}_3$

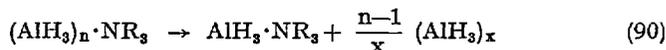


beweist. Dies läßt auf  $K_2 < K_3$ , zumindest aber  $K_3 < K_4$  schließen. Die ermittelten Gleichgewichtskonstanten  $K$  für Reaktion (88) sind:

$\text{R}_3\text{N}$	$\text{NPr}_3$	$\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$	$\text{NMe}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$
$K$	$7 \cdot 10^{-1}$	9	$5 \cdot 10^2$

Die Verbindungen werden also erwartungsgemäß umso stabiler, je geringer der Raumbedarf des Amins ist (153).

Neben den angeführten Dissoziationsgleichgewichten spielen bei höherer Temperatur auch noch Zersetzungen gemäß (89) und (90) eine Rolle,



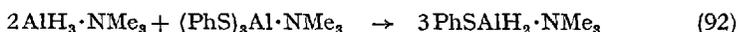
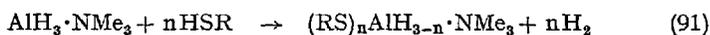
z. B. bei der Darstellung solvatreien Alans, jedoch sind diese noch kaum untersucht (75,182). Immerhin geben einige qualitative Angaben einen Überblick über die thermische Stabilität der Alan-Addukte. Die Daten der Tabelle 1 lassen die beachtliche Stabilitätszunahme bei chelatisierend wirkenden bzw. zu polymeren Verbindungen führenden Aminen auf die Zersetzungstemperatur erkennen. Auf die geringe thermische Stabilität von  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$  und  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_5$  (199), deren Ursache in der Hydrierung des gebundenen Pyridins liegt, wurde bereits hingewiesen.

#### Reaktion von Alan-Aminaten mit protonenaktiven Verbindungen

Ogleich die vierte oder fünfte Koordinationsstelle des  $\text{AlH}_3$  in den Aminaten blockiert ist, verfügen die Amine über eine beachtliche Reaktivität. Sie sind zwar im allgemeinen gut zu handhaben, rauchen aber an Luft und können sich dabei selbst entzünden.

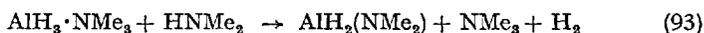
Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff sind nacheinander alle H-Atome durch Chloratome ersetzbar (116); im Falle von Stickstoffwasserstoff schreitet die Reaktion in Ätherlösung unter Bildung von Trimethylammoniumsalzen der Azidoaluminiumsäure fort (272).

Die Hydrolyse erfolgt stürmisch. Die dabei frei werdende Energie kann zur thermischen Zersetzung ( $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3 \rightarrow \text{Al} + \frac{3}{2} \text{H}_2 + \text{NR}_3$ ) Anlaß geben. Auch bei der Alkoholyse und Thiolyse (mit HSÄt oder HSPH) werden alle Wasserstoffatome substituiert (104, 126). Wie bei der HCl-Reaktion verläuft auch die Thiolyse (91) schrittweise zu Mercaptoalan-Aminaten, die auch durch Komproportionierung nach (92) entstehen.

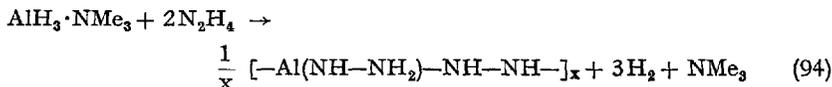


#### Reaktion von Alan-Aminaten mit Aminen und Hydrazinen

Wenn Amine über aktive Wasserstoffatome verfügen, so kann nicht nur eine Verdrängung von Amin aus  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  (vgl. Reaktion (87)) stattfinden, sondern auch eine Substitution. So erhält man nach (93) in Benzol

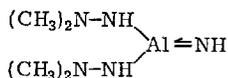


trimer lösliches Dimethylaminoalan (147). Den primären und sekundären Aminen schließen sich Hydrazin und die Alkyl-Hydrazine an (59). Sie liefern allerdings oft nicht eindeutig charakterisierbare Substanzen. So läßt sich z. B. die in Octanlösung zu einem weißen, leicht explodierenden Festprodukt führende Umsetzung zwischen Hydrazin und  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  nur annähernd durch (94) beschreiben (59). Analog scheint auch bei der

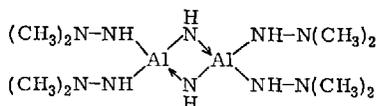


Umsetzung mit Methylhydrazin polymeres  $[-\text{Al}(\text{NH}-\text{NHMe})-\text{NH}-\text{NMe}-]_n$  zu entstehen (59).

Obleich man durch steigende Alkylierung des Hydrazins als Folge der Reduzierung der NH-Funktionen einfachere und klarere Reaktionen erwarten sollte, überraschen die experimentellen Ergebnisse. So liefert die 1:1-Umsetzung zwischen  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  und  $\text{H}_2\text{N}-\text{NMe}_2$  etwas mehr als 2, nämlich 2.2 Mol  $\text{H}_2$ ; aus den Reaktionsprodukten sublimiert ein hydridfreies  $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{AlN}_5$  vom Fp. 193–194°C ab. Für die Verbindung werden die wenig wahrscheinlichen Strukturformeln XII und XIII vorgeschlagen, gemäß der eine Spaltung der N–N-Bindung

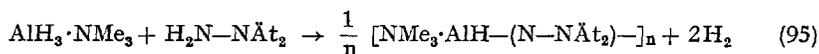


XII



XIII

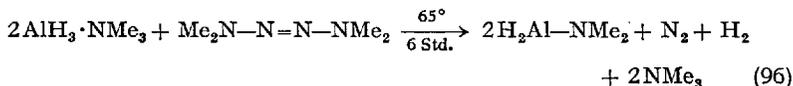
des Hydrazins erfolgt sein muß. Dasselbe Produkt fällt auch bei der 1:3-Reaktion in Heptan an. Beim Molverhältnis 1:2 in Pentanlösung entsteht hingegen ein bei 250°C noch nicht schmelzender, hydridhaltiger Niederschlag der Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_7\text{AlN}_2$ , den man als polymeres Dimethylhydrazidoalan  $[-\text{AlH}(\text{N}-\text{NMe}_2)]_n$  auffassen kann. Auch 1,1-Diäthylhydrazin reagiert analog, jedoch mit dem Unterschied, daß das koordinierte Trimethylamin nicht durch interne Al-N-Koordination verdrängt wird (95). Dieses ölige Produkt tritt jedoch nur bei einer



Umsetzung von  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  mit  $\text{H}_2\text{N}-\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$  im Molverhältnis 1:2 in Heptanlösung auf. Führt man die Umsetzung im Molverhältnis 1:1 durch, dann wird bei Raumtemperatur etwas mehr als 1 Mol  $\text{H}_2$  (1,4 Mol) frei, neben Trimethylamin (35.0% d.Th.), d.h. es wird bevorzugt  $\text{H}_2\text{Al}-\text{NH}-\text{N}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$  gebildet (59).

Ein  $\text{H}_2\text{Al}-\text{NMe}-\text{NMe}_2$  sollte als Reaktionsprodukt der 1:1-Umsetzung von Trimethylhydrazin und  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  anfallen. Tatsächlich entsteht aber nur etwa die Hälfte der zu erwartenden Menge Wasserstoff und etwa ein Viertel des Trimethylamins. Aus dem Reaktionsprodukt sublimiert  $\text{H}_2\text{Al}-\text{NMe}_2$  ab. Danach muß eine Spaltung der N-N-Bindung erfolgt sein, wie sie auch bei der Reaktion mit  $\text{H}_2\text{N}-\text{NMe}_2$  wahrscheinlich ist. Es scheint eine mit steigender Belastung der N-N-Bindung des Hydrazins durch Methylgruppen erleichterte N-N-Spaltung möglich zu sein, was mit der Abnahme der Bindungsstärke der N-N-Bindung in den Methylhydrazinen konform geht.

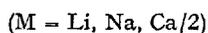
Ebenfalls zur Spaltung der N-N-Bindung kommt es bei der Einwirkung von Tetramethyltetrazen auf  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ , die im wesentlichen nach (96) verläuft (58):



Wegen der großen Bildungstendenz der Al-F-Bindung wirkt Difluoramin nicht nur aminierend, sondern auch fluorierend auf  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  ein, das in THF-Lösung bei  $-23^\circ$  zu unlöslichem  $(\text{F}_2\text{N})\text{AlF}_2 \cdot \text{NMe}_3$  abreagiert (70).

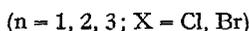
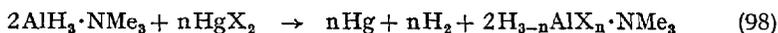
## Reaktion von Alan-Aminaten mit salzartigen Hydriden

Überschüssiges Trimethylamin vermag aus  $\text{LiAlH}_4$ , nachdem sich zunächst Aminate von  $\text{LiAlH}_4$  gebildet haben (225), die  $\text{LiH}$ -Komponente aus dem Komplexhydrid  $\text{LiAlH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$  unter  $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{NMe}_3$ -Bildung zu verdrängen (137). Zweifelsohne ist aber das Hydrid-Ion basischer als das Amin und übt außerdem einen im Vergleich zu  $\text{NMe}_3$  ungleich geringeren sterischen Effekt aus; dementsprechend sollte das Gleichgewicht auf der rechten Seite der Gleichung (97) liegen. Tatsächlich lassen sich die Alanate  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{KAlH}_4$  oder  $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$  gemäß



(97) in Äther bzw. Tetrahydrofuran gewinnen (153) (unter Entfernung des Amins).

dd) *Weitere Reaktionen von  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ .*  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  kann ebenso wie  $\text{AlH}_3$  selbst zur Reduktion zahlreicher anorganischer und organischer Verbindungen eingesetzt werden. Von Quecksilberhalogenid wird es glatt halogeniert; dabei läßt sich der Hydrid-Halogenid-Austausch wegen des Zerfalls des wohl intermediär auftretenden Quecksilberhydrids in  $\text{Hg}$  und  $\text{H}_2$  schrittweise lenken und quantitativ führen (146). Dies ist



eine allgemeine Reaktion von Alan und seinen Derivaten, wobei die Reaktivität in der Reihe  $\text{LiAlH}_4 > \text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3 > [\text{H}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)]_n$ , d. h. mit steigender sterischen Abschirmung der H-Atome abnimmt.

Dieser Halogenierung schließt sich die Alkylierung von Alan-Aminaten durch Quecksilber- (78, 146) und Lithiumorganyle (146) an:

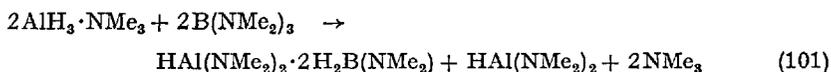


Dabei wird Reaktion (100) durch die Konkurrenzreaktion (97) gestört\*. Die Bildung von elementarem Quecksilber bzw. von festem Lithiumhydrid ist für den quantitativen Verlauf der Reaktionen ausschlaggebend. Dargestellt wurden auf diesen Wegen Phenyl- (146),

\* Diese kann über die Stufe  $\text{MAlH}_4$  hinaus zu  $\text{M}_3\text{AlH}_6$  führen (49).

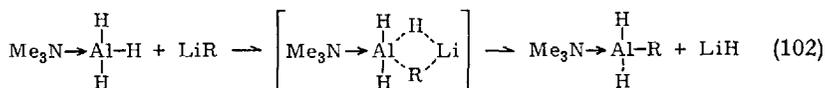
Vinyl- (18), Perfluorvinyl- (19) und Alkylalan-Trimethylaminat (138, 146). Von diesen ist das  $(CF_2=CF)_3Al \cdot NMe_3$  nur bis  $-20^\circ C$  stabil (19).

Die strukturell interessante Verbindung  $HAl(NMe_2)_2 \cdot 2H_2B(NMe_2)$ , die man auch auf zahlreichen anderen Wegen erhält, fällt bei der Umsetzung nach (101) an (149). Die Verbindung wird näher auf S. 390 be-

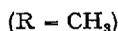
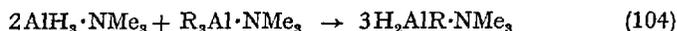
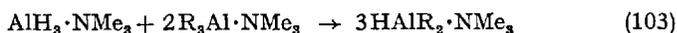


schrieben. Man erkennt daraus, daß  $AlH_3 \cdot NMe_3$  nicht in der Lage ist,  $B(NMe_2)_3$  vollständig zu Diboran zu hydrieren. Die Reaktion bleibt vielmehr auf der partiell hydrierten Stufe von Dimethylaminoboran  $H_2B(NMe_2)$  stehen, das sich nicht nur unter Dimerisierung an ein gleiches Molekül, sondern darüber hinaus noch an ein Molekül Bis(dimethylamino)-alan anlagert.

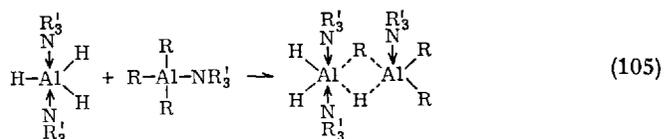
Man kann annehmen, daß die Reaktion von  $AlH_3 \cdot NMe_3$  mit  $HgR_2$ ,  $LiR$ ,  $MH$  und  $B(NMe_2)_3$  alle über einen Brückengliederaustauschmechanismus (102) verlaufen. Im Falle von  $B(NMe_2)_3$  und den Quecksilberhalogeniden



wirkt sich die Donor-Akzeptorwirkung stärker aus, da die „anionischen“ Bestandteile der Verbindungen über zusätzliche freie Elektronenpaare verfügen. Diese Auffassung wird unterstrichen durch Ergebnisse von Komproportionierungsreaktionen. Danach sind z. B. die Alkylalan-Trimethylaminat nach (103–104) zugänglich (138), während der Austausch



bei Verwendung von  $AlH_3 \cdot 2NMe_3$  unterbleibt. Dies ist wohl deshalb der Fall, weil  $AlH_3 \cdot 2NMe_3$  aus sterischen Gründen seine Valenzschale nach (105) nicht über die KZ = 5 erweitern kann.



Analoge Komproportionierungen sind auch mit  $(RS)_3Al \cdot NMe_3$  (vgl. (92)) oder  $Cl_3Al \cdot NMe_3$  (104) möglich.

d) *Organyle der III. Hauptgruppe*

Die Organyle der III. Hauptgruppe vermögen als typische Elektronenmangelverbindungen ähnlich wie ihre Hydride über Mehrzentrenbindungen zu einem Ausgleich des Elektronenhaushalts zu gelangen. Man kann deshalb einen Austausch von Alkylgruppen gegen Wasserstoffatome bei der Einwirkung von  $MR_3$  auf  $AlH_3$  erwarten.

aa) *Trialkylbor*. Bei der Einwirkung von Trimethylbor auf festen Aluminiumwasserstoff soll eine flüchtige Verbindung  $AlH_3 \cdot BMe_3$  entstehen (192), die nach neueren Untersuchungen ein  $AlH_2Me \cdot BMe_2H$  zu sein scheint (56a).

bb) *Triorganylalan*. Der bei den Aminaten von  $AlH_3$  und  $AlR_3$  stattfindende Alkyl-Wasserstoff-Austausch sollte noch glatter zwischen den unsolvatisierten Molekeln ablaufen. Dies ist in der Tat der Fall, wie z. B. die Synthese von Phenylalan  $PhAlH_2$  aus  $AlH_3$  und  $AlPh_3$  (106, 187) zeigt. Eingehender beschrieben werden diese Reaktionen in Abschnitt VII.

e) *Organyle des Magnesiums*

Die Grignardverbindungen  $\ddot{A}tMgCl$ ,  $\ddot{A}tMgBr$  und  $\ddot{A}tMgJ$  reagieren exotherm mit einer ätherischen  $AlH_3$ -Lösung. Sie addieren dabei gemäß (106) 1 Mol  $AlH_3$  unter Bildung von in Äther nur mäßig gut löslichen, kristallinen, farblosen Magnesiumhalogenid-äthylalanaten (184). Die aus Äther auskristallisierten Produkte enthalten etwa  $1/2$  Mol Kristalläther.



An diese Komplexhydride scheint sich ein weiteres Mol  $AlH_3$  anlagern zu können (184). Diese Reaktionen verdienen ein eingehenderes Studium.

f) *Organyle der Alkalimetalle*

Die Organyle der Alkalimetalle lagern sich gemäß (107) glatt und in exothermer Reaktion an  $AlH_3$  unter Bildung der entsprechenden Organylalanate an (107). Dies entspricht ganz dem Verhalten der Alkalihydride,



wobei mit steigender Negativierung des Alkylrestes, z. B. in der Reihe  $AlR_3$ ,  $MgR_2$ ,  $NaR$  die Tendenz zur Brückenbindung ab- und der salzartige Charakter zunimmt.



So ist ein  $R_2Al \cdot RAIH_3$  instabil und lagert sich unter Ausbildung von H-Brückenbindungen in  $R_2AlH \cdot HAlHR$  unter weitgehendem Austausch von Alkylgruppen gegen H-Atome zu typisch kovalenten Verbindungen um (vgl. S. 397). Den Alkylalanaten kommt mit steigender Positivierung des Alkalimetalls eine stärker polare Struktur zu, wie ihre Schwerlöslichkeit in Äther zeigt; nicht ausgeschlossen ist aber eine starke Mehrzentrenbindung zwischen Alkalimetall, Aluminium und Wasserstoff zur Behebung des Elektronenmangels in der solvutfreien Molekel. Darauf weist die Löslichkeit der Lithium- und Natriumverbindungen in unpolaren Medien hin (159).

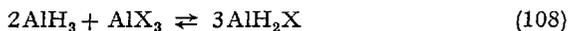
### III. Halogenalane

#### A. Darstellung von Halogenalanen

Die Substitution von Wasserstoffatomen des Alans  $AlH_3$  gegen Halogenatome X ( $X = Cl, Br, J$ ) führt zu den Halogenalanen  $AlH_{3-n}X_n$ . Diese Substitution kann auf verschiedenen Wegen erzielt werden.

##### 1. Darstellung von Halogenalanen durch Hydrierung von Aluminiumhalogeniden

Der bequemste Weg zur Gewinnung von Ätheraddukten der Halogenalane besteht im Ligandenaustausch zwischen Aluminiumhalogeniden und Alan in Ätherlösung (69, 193, 230, 231, 232). Bei Zimmertemperatur liegen die Gleichgewichte der Reaktionen (108) und (109) praktisch



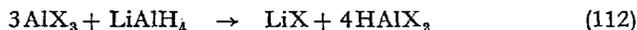
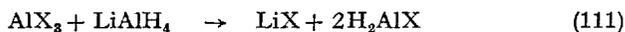
völlig auf der Seite der Halogenalane. Man erhält so „beständige Lösungen von Aluminiumwasserstoff“ (228) in Äther. In der Tat gelingt es, durch Einwirkung von  $AlX_3$  in Äther polymeren, unlöslichen Aluminiumwasserstoff unter Halogenalanbildung in Lösung zu bringen (228). Durch Abziehen des Lösungsmittels bleiben die flüssigen Ätherate der Halogenalane zurück, von denen nur die der Dihalogenalane weitgehend unersetzt im Vakuum destilliert werden können. Die als Trichlordialan  $AlCl_3 \cdot AlH_3 = AlH_2Cl \cdot AlHCl_2$  formulierte Verbindung (232) erwies sich in Äther als Gemisch von  $AlHCl_2 \cdot OÄt_2$  mit  $AlH_2Cl \cdot OÄt_2$  (9, 193). Dies

schließt nicht aus, daß ein Trichlordialan im solvatfreien Zustand bzw. als Assoziat der Ätherate existiert.

Die Hydrierung von Aluminiumhalogeniden kann statt mit Aluminiumwasserstoff auch mit anderen Hydriden vorgenommen werden. So werden bei der Darstellung von  $\text{LiAlH}_4$  aus  $\text{LiH}$  und  $\text{AlCl}_3$  sicherlich die Stufen  $\text{HAlCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{AlCl}$  und  $\text{AlH}_3$  durchlaufen, sei es, daß diese in Form freier Ätherate oder als Komplexe mit  $\text{LiH}$  oder  $\text{LiCl}$  vorliegen. Augenscheinlich treten die freien Verbindungen als Ätherate bevorzugt auf, da diese Zwischenstufen nachweisbar sind, wenn man die Hydrierung von  $\text{AlCl}_3$  zwischen 4 und 12°C mit einem  $\text{AlCl}_3$ -Überschuß und unter Verwendung von relativ grobkörnigem Lithiumhydrid durchführt (772). Aus der Lösung sind kristalline Ätherate der allgemeinen Formel  $\text{AlH}_{3-n}\text{Cl}_n \cdot \text{OÄt}_2$  isolierbar, die allerdings stets ein Defizit an H und Cl gegenüber obiger Formel aufweisen. Gefunden wurde z. B.  $\text{AlH}_{1,58}\text{Cl}_{1,15}(\text{OÄt}_2)_{0,71}$ . Dies läßt vermuten, daß die isolierten Verbindungen noch OR-Gruppen, die durch Ätherspaltung resultieren, enthalten. Damit läßt sich auch erklären, warum die erhaltenen Produkte fest und nicht flüssig sind, wie die reinen Chloralalan-Ätherate. Führt man die Hydrierung von  $\text{AlCl}_3$  in Äther statt mit  $\text{LiH}$  mit dem weniger stark hydrierenden  $\text{HMgCl}$  aus, so bleibt die Reaktion gemäß (110) bei der Bildung von Monochloralalan  $\text{H}_2\text{AlCl}$  stehen (44). Das aus der Lösung isolierte Produkt enthielt 0,65–0,8 Mol



Äther/Mol Al und zersetzte sich bei 135°C unter Gasentwicklung. Einfacher ist es, die Aluminiumhalogenide in Ätherlösung mit  $\text{LiAlH}_4$  zu hydrieren\*. Nach (111) bzw. (112) erhält man leicht die Monohalogen-



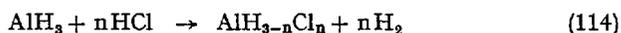
und Dihalogenalane (726, 9), die man entweder als Ätherate oder als Aminiate abfängt. Werden die Reaktionen (111) und (112) mit  $\text{AlCl}_3$  ausgeführt, so fällt das in Äther unlösliche  $\text{LiCl}$  nicht (bei Rk. (112)), bzw. nur sehr zögernd (bei Rk. (111)) aus. Dies legt eine Komplexbildung nach (113) nahe. Diese Komplexe sind nicht allzu stabil, da nach Entzug des Lösungsmittels mit Benzol die Halogenalalan-Ätherate isoliert werden

\* Es sind dies die als „mixed hydride reagents“ zur Reduktion organischer Verbindungen bekannten ätherischen Lösungen (57, 88, 732). Von S. M. Archpov und V. I. Mihheeva wurde aus diesen Lösungen ebenfalls festes  $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot \text{OÄt}_2$  isoliert (248).

können. Auch Zusatz einer stärkeren Base, wie Triäthylamin führt zur Zerstörung der Komplexe unter Abspaltung von LiX und Bildung von Halogenalan-Triäthylaminaten (9).

## 2. Darstellung von Halogenalanen durch Halogenierung von Alan

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung von Halogenalanen besteht in einem Austausch von H<sup>-</sup> gegen Hal<sup>-</sup>. Besonders leicht gelingt dieser Austausch mittels Halogenwasserstoffen. So vermag HCl bereits beim Schmelzpunkt ätherischer AlH<sub>3</sub>-Lösungen gemäß (114) schrittweise alle

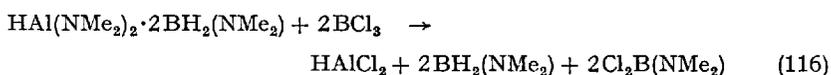


Hydridwasserstoffatome unter Bildung von Mono- und Dichloralan und AlCl<sub>3</sub> zu ersetzen (116).

Diese Substitution läßt sich auch bei den Trimethylaminaten von AlH<sub>3</sub> ausführen (116), die auch mittels HgCl<sub>2</sub>, z. B. nach (115) chloriert werden,



und es ist wohl zu erwarten, daß auch mittels anderer Metallhalogenide analoge Reaktionen zu erreichen sind (146). Auch Nichtmetallhalogenide können dazu dienen (169). So wird H<sub>3</sub>Al·NMe<sub>3</sub> von CCl<sub>4</sub> unter Bildung von ClH<sub>2</sub>Al·NMe<sub>3</sub> und Cl<sub>2</sub>AlH·NMe<sub>3</sub> angegriffen. Die BCl<sub>3</sub>-Reaktion von HAl(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·2BH<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>) legt die Bildung von HAlCl<sub>2</sub> nach (116) nahe



(149), jedoch ist noch offen, ob dieses Alan in freier oder gebundener Form vorliegt.

## 3. Weitere Verfahren zur Darstellung von Halogenalanen

Solvatfreie Halogenalane sind bislang in der Literatur noch nicht beschrieben. Die Untersuchungen von *H. L. Jackson, F. D. Marsh* und *E. L. Muetterties* (85) zur Darstellung von SiH<sub>4</sub> aus SiO<sub>2</sub> legen die Existenz flüchtiger Chloralane nahe, die sich gemäß (117) bei 175°C und 400 atü H<sub>2</sub>-Druck bilden. Ebenfalls auf die hydrierende Wirkung von intermediär gebildeten Chloralanen wird die Gewinnung von Borwasserstoffen

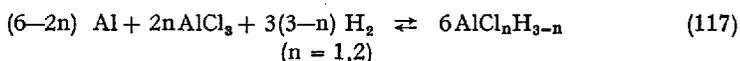


Tabelle 3. *Physikalische Eigenschaften von Halogenalan-Koordinationsverbindungen*

	Fp. [°C]	Sdp. [°C]	n <sup>a</sup>	$\nu$ AlH [cm <sup>-1</sup> ]	Bemerkungen
1) <i>Halogenalan- Atherate</i>					
AlHCl <sub>2</sub> ·OÄt <sub>2</sub>	-60 bis -58	58/1	—	1915 <sup>b</sup>	farbloses Öl, Zers. > 90°
AlHBr <sub>2</sub> ·OÄt <sub>2</sub>	-110 bis -105	91/HV	—	1912	farbloses Öl, Zers. > 110°
AlHJ <sub>2</sub> ·OÄt <sub>2</sub>	-48 bis -46	105/HV	—	1901	farbloses Öl, Zers. > 110°
2) <i>Halogenalan- Aminat</i>					
AlH <sub>2</sub> Cl·NMe <sub>3</sub>	51 bis 53	—	1.35	—	Disproport. beim Sublimieren
AlH <sub>2</sub> Br·NMe <sub>3</sub>	33 bis 35	—	1.21	—	Disproport. beim Sublimieren
AlH <sub>2</sub> J·NMe <sub>2</sub>	11	—	1.20	—	Disproport. beim Sublimieren
AlH <sub>2</sub> Cl·2NMe <sub>3</sub>	72 bis 75	—	0.94	—	spaltet Amin beim Sublimieren ab und disproportioniert dabei
AlH <sub>2</sub> Br·2NMe <sub>3</sub>	68 bis 70	—	0.92	—	spaltet Amin beim Sublimieren ab und disproportioniert dabei

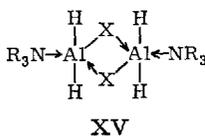
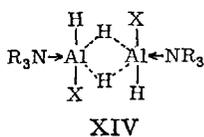
<sup>a</sup> Assoziationsgrad in Benzol.<sup>b</sup> in Benzol

$\text{AlH}_2\text{J}\cdot 2\text{NMe}_3$	27	bis	28	—	—	0.95	—	spaltet Amin beim Sublimieren ab und disproportioniert dabei
$\text{AlH}_2\text{Cl}\cdot \text{N}\dot{\text{A}}\text{t}_3$	-6	bis	-4	—	1855; 1793 (THF)	—	—	—
$\text{AlH}_2\text{Br}\cdot \text{N}\dot{\text{A}}\text{t}_3$	-10	bis	-5	—	1855	—	—	—
$\text{AlH}_2\text{J}\cdot \text{N}\dot{\text{A}}\text{t}_3$	—	—	—	—	1855	—	—	—
$\text{AlHCl}_2\cdot \text{NMe}_3$	100	bis	103	—	—	1.25	—	nicht unzersetzt im Vak. sublimierbar
$\text{AlHBr}_2\cdot \text{NMe}_3$	105	bis	108	—	—	1.26	—	nicht unzersetzt im Vak. sublimierbar
$\text{AlHJ}_2\cdot \text{NMe}_3$	—	—	131	—	—	1.28	—	nicht unzersetzt im Vak. sublimierbar
$\text{AlHCl}_2\cdot 2\text{NMe}_3$	88	bis	91	—	—	0.97	—	nicht unzersetzt im Vak. sublimierbar
$\text{AlHBr}_2\cdot 2\text{NMe}_3$	82	bis	83	—	—	0.98	—	nicht unzersetzt im Vak. sublimierbar
$\text{AlHJ}_2\cdot 2\text{NMe}_3$	—	—	110	—	—	0.93	—	nicht unzersetzt im Vak. sublimierbar
$\text{AlHCl}_2\cdot \text{N}\dot{\text{A}}\text{t}_3$	44.4	bis	44.9	—	1975; 1848 (THF)	—	—	—
$\text{AlHBr}_2\cdot \text{N}\dot{\text{A}}\text{t}_3$	34	bis	35	—	1900	—	—	—
$\text{AlHJ}_2\cdot \text{N}\dot{\text{A}}\text{t}_3$	—	—	—	—	1975	—	—	—
$\text{AlH}(\dot{\text{A}}\text{t})\text{Cl}\cdot \text{N}\dot{\text{A}}\text{t}_3$	—	—	—	—	1815	—	—	—

aus Boroxid oder Boraten in Gegenwart von Aluminium und Aluminiumchlorid oder einer NaCl–AlCl<sub>3</sub>-Schmelze bei 170°C und 900 atü oder bei 150°C und 750 atü Wasserstoffdruck zurückgeführt (63).

## B. Physikalische Eigenschaften der Halogenalane

Die Halogenalane sind bisher nur in Form von Koordinationsverbindungen bekannt. Deshalb sind keine Aussagen zur Struktur und Stabilität solvatreier Verbindungen, die u.U. dimer oder trimer sind, möglich. Insbesondere bleibt damit die interessante Frage offen, ob die Oligomerisation über Wasserstoff- oder Halogenbrücken erfolgt. Letzteres ist wahrscheinlicher, da bei den elementhomologen Chlorogallanen die Lage der Ga–H-Valenzschwingung nur mit einem terminalen Wasserstoffatom vereinbar ist (168) und man analoge Verhältnisse bei den Halogenalanen antreffen sollte. Die physikalischen Eigenschaften der bisher bekannten Halogenalan-Koordinationsverbindungen mit Äther und tert.-Aminen sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Alle Verbindungen lösen sich in Äther, Benzol und z.T. auch den flüssigen Paraffinen. In Äther zeigen sie normales Molekulargewicht. In Benzollösung liegt das scheinbare Molekulargewicht jedoch höher als es dem Formelgewicht entspricht, was eine Assoziation der Molekeln durch Dipolwechselwirkung oder durch Wasserstoffbrückenbindungen (XIV) oder Halogenbrückenbindungen (XV) nahelegt.



Für die Trimethylamine der Halogenalane wurden in Benzollösung kryoskopisch die in der Tabelle 3 aufgeführten Assoziationsgrade bestimmt. Erwähnenswert ist, daß auch die Aluminiumtrihalogenid-Trimethylamin-Addukte in Benzollösung assoziieren (52). Die Bis-trimethylamine  $\text{AlH}_{3-n}\text{X}_n \cdot 2\text{NMe}_3$  dissoziieren in Benzollösung geringfügig nach (118), da die gemessenen Molekulargewichte kleiner als die berechneten sind (220).

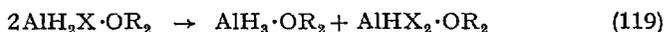


## C. Chemische Eigenschaften der Halogenalane

Die Chemie der Halogenalane ist nicht sehr eingehend untersucht. Sie entspricht, soweit bekannt, in vielem der von  $\text{AlH}_3$ , jedoch ist die Reduktionswirkung der Halogenalane milder (10, 51, 88, 132, 206).

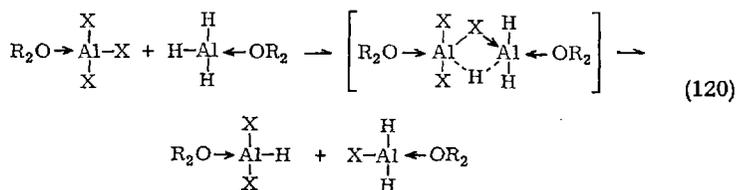
### 1. Thermische Stabilität der Halogenalane

Während die Dihalogenalan-Ätherate im Vakuum destilliert werden können, disproportionieren sich die Ätherate der Monohalogenalane sehr leicht im Sinne von (119) (193, 230, 231). Dabei nimmt die Stabilität in



Richtung vom Chlorid zum Jodid hin zu, weshalb das Destillat von  $\text{AlH}_2\text{J}\cdot\text{OÄt}_2$  bei 100–110°C aus 35 Mol-%  $\text{AlH}_2\text{J}\cdot\text{OÄt}_2$  und 65 Mol-%  $\text{AlHJ}_2\cdot\text{OÄt}_2$  besteht, während das bei der Zersetzungsdestillation von  $\text{AlH}_2\text{Cl}\cdot\text{OÄt}_2$  bei 95–98°/1 Torr übergehende Produkt 91%  $\text{AlHCl}_2\cdot\text{OÄt}_2$  und 9 Mol-%  $\text{AlCl}_3\cdot\text{OÄt}_2$  enthält. Daraus erhellt auch, daß bei den Dihalogenalan-Ätheraten bei erhöhter Temperatur eine Disproportionierungstendenz in Umkehr ihrer Bildung nach (109) besteht, die allerdings nur beim Dichloralan stärker zum Durchbruch gelangt, da Dibrom- und Dijodalan-Ätherat unzersetzt im Vakuum destillieren (230, 231). Die Stabilität der Halogenalan-Ätherate gegenüber Disproportionierung scheint danach eine Funktion der Elektronegativität des Halogens zu sein.

Für den Bildungs- und Zerfallsweg der Halogenalane ist sicherlich ein Ligandenaustausch über Brückenbindungen zu diskutieren (193), der eine Erhöhung der Koordinationszahl am Al-Atom im Übergangszustand gemäß dem Schema (120) erfordert.

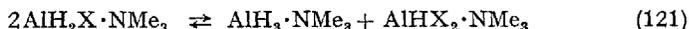


Auch für die Auflösung von polymerem  $\text{AlH}_3$  durch  $\text{AlX}_3$  in Äther ist ein analoger Mechanismus anzunehmen. Da aber die Reaktion  $\text{AlH}_3\cdot\text{OR}_2 \rightarrow (n-1)\text{OR}_2 + (\text{AlH}_3)_n\cdot\text{OR}_2$  freiwillig verläuft, kann die Solvatationsenergie für den Aluminiumwasserstoff nur um wenige kcal/Mol geringer sein als

die Energie, die bei der Polymerisation frei wird. Folglich trägt zur Depolymerisation von  $\text{AlH}_3$  durch  $\text{AlX}_3$  im wesentlichen die Halogenalan-Bildung bei. Die Bildungstendenz der Dihalogenalane scheint größer zu sein als die der Monohalogenalane. Da aber bei Bildung der Halogenalane aus  $\text{AlH}_3 \cdot \text{OR}_2$  und  $\text{AlX}_3 \cdot \text{OR}_2$  die Zahl und Art der Bindungen gleich bleibt, muß die erhöhte Stabilität der Halogenalane mit einem Resonanz- oder elektronischen Effekt zusammenhängen, der in Richtung von  $\text{X} = \text{Cl}$  nach  $\text{X} = \text{J}$  zunimmt.

In der Reihe  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{AlH}_2\text{X}$ ,  $\text{AlHX}_2$ ,  $\text{AlX}_3$  nimmt aufgrund des induktiven Effektes die Lewis-Acidität sicherlich zu. Sterische Effekte dürften keinen größeren Einfluß auf die Bildung von Koordinationsverbindungen haben. Folglich sollte die bei der Ätherat- oder Aminat-Bildung freigesetzte Energie in obiger Reihenfolge zunehmen. Dies ließe aber erwarten, daß die Chloralane stabilere Verbindungen als die Jodalane wären. Thermodynamische Untersuchungen der Systeme wären dringend erforderlich, um die Stabilitätsverhältnisse besser verstehen zu lernen. Infrarotspektroskopische Untersuchungen legen eine Verstärkung der Al-H-Bindung mit steigender Halogensubstitution nahe (169) und dies mag die Ursache für die bevorzugte Bildung der Halogenalane sein. Solange aber nicht bekannt ist, wie sich die Al-X-Bindungsstärke bei der Substitution von X gegen H in  $\text{AlX}_3 \cdot \text{OR}_2$  ändert, ist auch mit diesem Befund alleine keine befriedigende Erklärung der Verhältnisse möglich.

Trotz der im Vergleich zur Al-O-Bindung in den Halogenalan-Ätheraten stärkeren Al-N-Bindung in den Halogenalan-Trimethylaminaten ist auch hier bei erhöhter Temperatur noch eine Disproportionierung

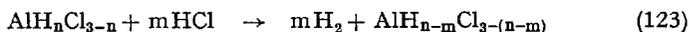


im Sinne von (121) und (122) möglich, da die ersten Fraktionen der bei der Vakuumsublimation anfallenden Produkte meist hydridreicher als die schwerer flüchtigen sind (175). Jedoch deuten die Ergebnisse von J. K. Ruff (146) darauf hin, daß auch eine Sublimation der Monohalogenalan-Trimethylamine ohne Disproportionierung möglich ist. Die Halogenalan-bis(trimethylamin)-Addukte spalten beim Sublimieren bevorzugt Trimethylamin ab (175); daneben wird auch Disproportionierung beobachtet.

In allen Fällen, gleich ob es sich um Halogenalan-Äther- oder-Trimethylamin-Addukte handelt, treten Aluminium und Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 150–200°C als Folge des thermischen Zerfalls der in den Gleichgewichten vorliegenden  $\text{AlH}_3$ -Addukte auf (175, 220).

## 2. Reaktion von Halogenalanen mit Chlorwasserstoff

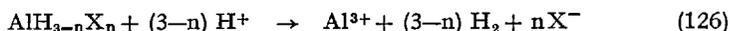
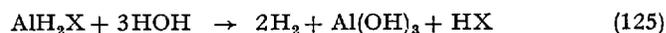
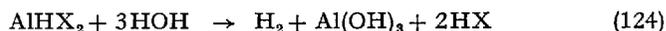
Näher untersucht ist bislang nur das Verhalten der Chloralane gegenüber Chlorwasserstoff. In Äther setzt die Reaktion bereits beim Schmelzen der Lösungen ein und führt bis zum Aluminiumchlorid bzw. bei HCl-Überschuß bis zu  $\text{AlCl}_4$  (116, 233):



Analog verhalten sich auch die Chloralan-Trimethylamine (115). Im Vergleich zum Verhalten von  $(\text{BH}_3)_2$  in Äther bzw. von  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$  (128, 163) gegenüber HCl verlaufen die Umsetzungen mit den Alanderivaten bereits bei tiefer Temperatur vollständig, was auf die größere Polarität der Al-H- im Vergleich zur B-H-Bindung zurückzuführen ist. Diese und die nachstehend beschriebenen Reaktionen legen nahe, daß sich auch andere Wasserstoffsäuren analog verhalten, so daß durch Reaktionen dieser Art eine Vielzahl gemischt substituierter Alane zugänglich werden könnte.

## 3. Hydrolyse von Halogenalanen

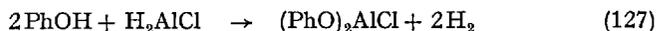
Die Koordinationsverbindungen der Halogenalane sind sehr hydrolyseempfindlich. Die Trimethylamine rauchen an Luft, was auf das bei der Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit entstehende Trimethylammoniumsalz zurückzuführen ist. Die Hydrolyse mit Wasser kann zur Entzündung des nach (124) und (125) gebildeten Wasserstoffs führen (220). Durch Säuren



wird die Hydrolyse noch beschleunigt und verläuft nach (126). Dabei wird der koordinativ gebundene Äther freigesetzt oder das gebundene Trimethylamin in das Trimethylammoniumsalz überführt (116, 220).

## 4. Alkoholyse von Halogenalanen

Die Alkoholyse der Halogenalane ist nur an einem Beispiel bekannt. So reagiert Phenol  $\text{PhOH}$  mit Dichloralan  $\text{HAlCl}_2$  in Äther unter Wasserstoffentwicklung schwach exotherm zu Phenoxylaluminiumdichlorid  $(\text{PhO})\text{AlCl}_2$  (176). Das Produkt fällt bei  $-87^\circ\text{C}$  aus und spaltet gebundenen Äther bei  $65-75^\circ\text{C}$  im Vakuum ab. Analog entsteht aus Monochloralan  $\text{H}_2\text{AlCl}$  und Phenol nach (127) Diphenoxylaluminiumchlorid  $(\text{PhO})_2\text{AlCl}$ , das zunächst als Öl anfällt und sich monomer in Benzol löst,

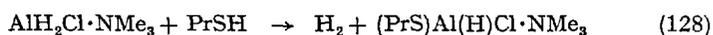


im Gegensatz zum dimeren  $(\text{PhO})\text{AlCl}_2$ . Hieraus folgt, daß die Al–H-Bindung reaktionsfähiger als die Al–Cl-Bindung ist.

### 5. Thiolyse und Thioalkoholyse von Halogenalanen

Die Thiolyse von  $\text{AlH}_2\text{Cl}$  und  $\text{AlHCl}_2$  in Äther verläuft ungleich weniger heftig als die Hydrolyse (126), was wegen der geringeren Bindungsenergie der Al–S- im Vergleich zur Al–O-Bindung sowie der geringeren Basizität von  $\text{H}_2\text{S}$  im Vergleich zu  $\text{H}_2\text{O}$  nicht unerwartet ist. Es fällt ein festes, wahrscheinlich polymeres Produkt der Zusammensetzung  $\text{AlSCl}$  an, das jedoch ätherhaltig ist. Dichloralan reagiert mit  $\text{H}_2\text{S}$  langsam zu einem Ätherat von  $\text{Cl}_2\text{AlSAlCl}_2$ , das allerdings nur unvollständig gereinigt werden konnte (126). Diese in Vorversuchen erzielten Ergebnisse bedürfen noch einer eingehender Bearbeitung.

Glatter als  $\text{H}_2\text{S}$  reagieren Mercaptane. Gemäß (128) ist das Trimethylamin-Addukt von Propylmercapto-chloralan, Fp.  $19^\circ\text{C}$ , darstellbar (104).



Ob diese Verbindung ein Racemat ist oder ob sie in optisch aktiver Form anfällt, wurde nicht ermittelt. Es wäre aber wichtig zu prüfen, ob nicht durch eine relativ rasch verlaufende Ligandenaustauschreaktion, auf die ja die Disproportionierungserscheinungen bei den Aminaten der Halogenalane hinweisen, die Isolierung optisch aktiver Verbindungen dieser Art unterbunden wird. Reaktion (128) lehrt des weiteren, daß die H-Atome des Chloralans schrittweise substituiert werden und eine Disproportionierung in  $\text{AlH}_2\text{Cl}\cdot\text{NMe}_3$  und  $(\text{PrS})_2\text{AlCl}\cdot\text{NMe}_3$  unterbleibt.

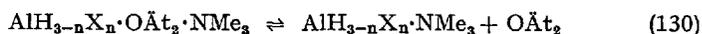
### 6. Reaktion von Halogenalanen mit Aminen

#### a) *Trialkylamine*

Das Verhalten ätherischer Lösungen von Halogenalanen gegenüber tertiären Aminen wurde bislang nur am Beispiel des Trimethylamins (220) und Triäthylamins (9) untersucht. Wie zu erwarten, verdrängt die stärkere Base Amin gemäß (129) die schwächere Base Äther aus den Halo-



genalan-Ätheraten. Auf diesem Wege sind die in der Tabelle 3 beschriebenen Trimethylamin-Addukte der Halogenalane leicht zugänglich. Man kann annehmen, daß sich in der Ätherlösung ein Gleichgewicht (130) ein-



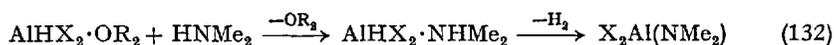
stellt, da die Trimethylaminaddukte in Ätherlösung monomer vorliegen, während sie in Benzol assoziiert sind (115). Daß diese Annahme augenscheinlich zu Recht besteht, legt die weitere Anlagerung eines Mols Trimethylamin in Äther nach (131) nahe, wobei die dem  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  ana-



logen Verbindungen (mit Aluminium der Koordinationszahl 5) erhalten werden. Die Struktur dieser Verbindungen ist noch unbekannt. Wahrscheinlich liegt eine pentagonal-bipyramidale Anordnung der Liganden mit *trans*-ständigen Trimethylamingruppen vor. Die Bis(trimethylamin)-halogenalane sind leichter flüchtig als die Mono-trimethylamin-Addukte; sie spalten beim Erhitzen aber leicht im Sinne von (131) Trimethylamin ab (115, 220) und unterliegen dabei teilweise der auf S. 376 erwähnten Disproportionierung.

#### b) Dimethylamin

Im Gegensatz zur Hydrolyse verläuft die Aminolyse der Halogenalane in Äther gemäßigt, insbesondere bei den Dihalogenalanen. Bei Raumtemperatur entwickelt sich 1 Mol Wasserstoff je Mol Dihalogenalan und Dimethylamin (116). Die  $\text{H}_2$ -Entwicklung setzt gemäß (132) erst nach erfolgter Adduktbildung ein. Die dabei anfallenden kristallinen Dimethylamino-



dihalogenalane  $\text{X}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$  liegen in Äther oder Benzol dimer vor (116, 146). Ihre Struktur ist somit durch die Formel XVI gegeben. Sie halten bei  $-60^\circ\text{C}$  hartnäckig 1 Molekül Äther je Al-Atom fest, so daß Al die KZ = 5 in diesen Ätheraten zu erreichen vermag. Bei Erwärmen wird der gebundene Äther leicht abgespalten. Er läßt sich bei Raumtemperatur völlig entfernen. Der gebundene Äther wird auch durch Trimethylamin verdrängt (116). Während  $\text{Cl}_2\text{AlNMe}_2 \cdot \text{NMe}_3$  und  $\text{Br}_2\text{AlNMe}_2 \cdot \text{NMe}_3$  leicht Trimethylamin abgeben, ist  $\text{J}_2\text{AlNMe}_2 \cdot \text{NMe}_3$  bei Zimmertemperatur beständig (116). Stabiler noch als die Trimethylamin-Addukte sind die entsprechenden Dimethylamin-Addukte (116). Die Verhältnisse liegen hier wohl wegen der größeren Lewis-Acidität der dimeren Dimethylamino-halogenalane zur Ausbildung von Koordinationsverbindungen günstiger als bei  $[\text{Me}_2\text{NAlH}_2]_3$  (152) und  $[\text{Me}_2\text{NAlMe}_2]_2$  (40), die beide nicht mit  $\text{NMe}_3$  reagieren. Im Gegensatz zu den monomeren Dimethylaminoborhalogeniden sind monomere Dimethylaminodihalogenalane noch nicht aufgefunden.

Bringt man 2 Mol Dimethylamin mit Monochloralan in Äther zur Reaktion, so bildet sich unter Entwicklung von 2 Mol  $\text{H}_2$  nach (133) Bis(di-

methylamino)-chloralan, Fp. 52°C (116). Während die Ätherlösung, in der die Verbindung assoziiert und wohl in Form eines Ätherats vorliegt,



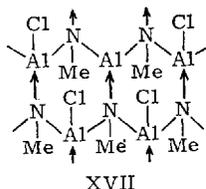
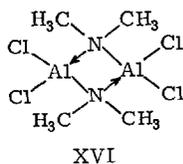
stabil ist, erfolgt beim Sublimieren der Verbindung (Hochvak. 60–70°C) eine Disproportionierung in Cl-reichere Produkte.

### c) Monomethylamin

Monomethylamin reagiert mit Dichloralan (Molverhältnis 1:1) in Äther gemäß (134) zu dimer gelöstem Methylamino-aluminiumdichlorid (116). Jedoch werden 2 Mol H<sub>2</sub> entbunden bei der Umsetzung mit Monochloralan nach (135). Das aus der Lösung ausfallende Methylimino-aluminiumchlorid hält hartnäckig 1/2 Mol Äther fest.  $[\text{ClAlNMe}]_n$  ist formal ein



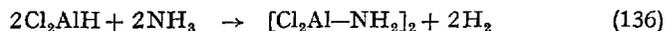
Analogon des entsprechenden Borazols  $(\text{ClBNMe})_3$ , jedoch nicht wie dieses niedermolekular, sondern hochmolekular, da das Al-Atom in allgemeinen Koordinationszahlen von  $\text{KZ} \geq 4$  anstrebt. Für das Produkt wurde die Struktur XVII vorgeschlagen (116).



Jedes 2. Al-Atom ist noch mit einem Äthermolekül verbunden. Danach liegt wahrscheinlich eine zweidimensionale Netzstruktur mit gewellten (AlN)-Sechsecken vor, wie sie z. B. auch für  $(\text{RAL-NR})_x$  diskutiert wird (96, 209).

### d) Ammoniak

Die Reaktion von Ammoniak mit Dichloralan liefert nach (136) unter H<sub>2</sub>-Entwicklung dimeres Amino-dichloralan. Die Verbindung wurde



nicht näher untersucht (116).

## 7. Reaktion von Halogenalanen mit Hydriden

Während Verbindungen mit elektropositivem Wasserstoff mit den Halogenalanen unter Wasserstoffentwicklung reagieren, kommt es bei Verbindungen mit hydridischem Wasserstoff entweder zu Hydrierung der Halogenalane (Ligandenaustausch) oder zur Addition über Wasserstoffbrückenbindungen.

### a) *Diboran*

Die Reaktion von Monochloralan mit Diboran in Äther entspricht der des Alans. Nach (137) erhält man Chloraluminium-bis(boranat)-Ätherat



als farblose Flüssigkeit (126). Dieses Ätherat ist ebenso wie das Trimethylaminat (150) stabiler als die sich leicht zersetzende solvatfreie Verbindung (134).

### b) *Aluminiumwasserstoff*

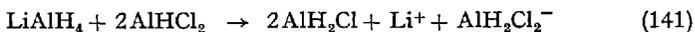
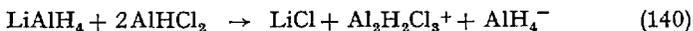
Da die Halogenalane durch Komproportionieren von  $\text{AlH}_3$  mit  $\text{AlX}_3$  entstehen, wird man aus  $\text{AlH}_3$  und  $\text{AlHX}_2$  Monohalogenalane erhalten. Zwischen  $\text{AlH}_2\text{Cl}$  und  $\text{AlCl}_3$  läßt sich konduktometrisch in Äther keine Wechselwirkung, z. B. zu  $\text{Al}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$  nachweisen (55). Dies ist auch wenig wahrscheinlich, da sich in Äther das Trichlordialan (232) als Gemisch der Ätherate von  $\text{AlHCl}_2$  und  $\text{AlH}_2\text{Cl}$  (9, 193) erwies.

### c) *Alkali-Alanate*

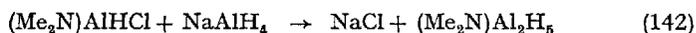
Die Chloralane reagieren mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther quantitativ nach (138) und (139) unter Bildung von monomerem Aluminiumwasserstoff (202).



Das bei der konduktometrischen Titration in Äther aufgefundene Leitfähigkeitsmaximum wurde durch die Reaktion (140) interpretiert (55, 56). Wahrscheinlicher ist eine Auslegung gemäß (141), da sich bei der Um-



setzung von  $\text{LiAlH}_4$  mit  $\text{AlX}_3$  nur Ätherate von  $\text{AlHX}_2$  sowie  $\text{AlH}_2\text{X}$  bzw. deren  $\text{LiX}$ -Addukte bilden (9). Möglich ist auch, daß ein Komplexhydrid  $\text{Li}[\text{Al}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]$  für das Leitfähigkeitsmaximum verantwortlich ist. Besonders interessant ist das Resultat der Umsetzung von Dimethylamino-chloralan mit  $\text{NaAlH}_4$  in Tetrahydrofuran (239). Gemäß (142)



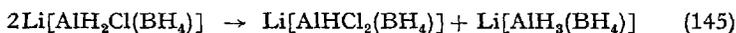
entsteht Dimethylaminodialan, das erste charakterisierte Dialanderivat.

#### d) Lithiumboranat

Man sollte erwarten, daß die Umsetzung der Chloralane mit Lithiumboranat in Äther gemäß (143) Aluminiumboranat-Ätherate liefert. Statt dessen kommt es zur Komplexbildung ohne  $\text{LiCl}$ -Abscheidung



ding (116). So resultiert bei der Umsetzung von  $\text{AlHCl}_2$  mit 1 Mol  $\text{LiBH}_4$  ein in Äther schwerer lösliches Öl der Zusammensetzung  $\text{Li}[\text{AlHCl}_2(\text{BH}_4)]$ , während bei der Reaktion mit 2 Mol  $\text{LiBH}_4$  (116) ein komplexes und nicht völlig durchschaubares Bild resultiert. Ähnliche Resultate erhält man auch bei der Einwirkung von 1 Mol  $\text{LiBH}_4$  auf  $\text{AlH}_2\text{Cl}$  (116). Danach findet zunächst nur Tripelhydridbildung statt (144), die jedoch von einer teilweisen Disproportionierung sowie Zerfall in Aluminiumboranat-Ätherat begleitet ist, wie sie durch die Gleichung (145) angedeutet wird. Einfacher liegen die



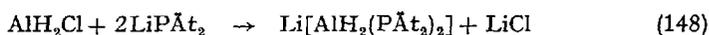
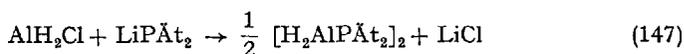
Verhältnisse, wenn man statt der Chloralan-Ätherate deren Trialkylaminaddukte mit  $\text{LiBH}_4$  umsetzt. Nach (146) entstehen in Benzollösung



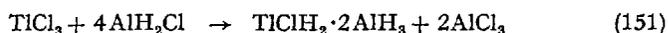
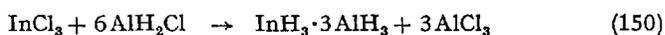
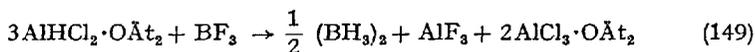
Aluminiumboranat-Trialkylamine in 60–70-proz. Ausbeute (150, 46). Das stärker koordinierte Amin verhindert offensichtlich die Komplexbildung mit  $\text{LiBH}_4$ .

## 8. Weitere Reaktionen von Halogenalanen

Während die Substitution von H-Atomen des Alans durch primäre und sekundäre Phosphine schwierig ist, gelingt es nach (147) und (148) leicht, aus Halogenalanen Phosphinoalane darzustellen (64).



Kovalente Halogenide werden von Halogenalanen hydriert. So liefert ihre Umsetzung mit Borfluorid Diboran nach (149) (220), während die Hydrierung von  $\text{InCl}_3$  in Äther und in der Kälte nach (150) zu unlöslichem Indiumalانات (226), mit Thallium(III)-chlorid in Äther unterhalb  $-95^\circ\text{C}$  nach (151) zu Thalliumchloriddialanat (229) führen soll. Di-



chloralalan-Ätherat reduziert  $\text{TiCl}_4$  zu  $\beta\text{-TiCl}_3$  und wirkt im Gemisch mit diesem als Katalysator für die Polymerisation von Isopren zu 1,4-*cis*-Polypropylen (105).

## IV. Alkoxy- und Mercaptoalane

### A. Alkoxyalane

Die Wasserstoffatome des Alans oder dessen Amine sind durch die RO-Gruppen von Alkoholen oder von Phenolen leicht zu ersetzen. Während Phenol mit einer Ätherlösung von  $\text{AlH}_3$  stets ein Aluminiumphenolat  $\text{Al}(\text{OPh})_3$  liefert, das etwa 6% Äther hartnäckig festhält, gelingt die Darstellung seines Trimethylaminats gemäß (152) ohne Schwierig-

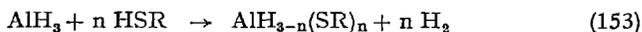


keiten. Danach wird also das komplex gebundene Trimethylamin nicht durch die Ausbildung einer koordinativen Al–O-Bindung unter Oligo- oder Polymerisation von monomerem Aluminiumphenolat verdrängt (116).

Aus diesem Einzelergebnis kann man natürlich keine Rückschlüsse auf das Verhalten von  $\text{AlH}_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  gegenüber aliphatischen Alkoholen ziehen, jedoch ist zu erwarten, daß der Reaktionsverlauf von der Größe des Alkylrestes abhängig sein wird, wie dies vor kurzer Zeit beim System Alkohol– $\text{LiAlH}_4$  (29) und jüngst auch im System  $\text{AlH}_3$ –THF–ROH (R = Me, Ät, P, Pri, Bu und But) (185) gezeigt wurde.

## B. Mercaptoalane

Die Mercaptane reagieren mit  $\text{AlH}_3$  leicht zu Mercaptoalanen nach (153). Diese Umsetzungen verlaufen wesentlich glatter und eindeutiger als bei



den Borverbindungen (104,126). Dort führt die Reaktion zwischen Diboran und Mercaptanen bevorzugt zu den Mercaptoboranen  $(\text{RSBH}_2)_n$ , die über  $(\text{RS})_2\text{BH}$  durch Disproportionierung oder aber auch weitere Reaktion mit HSR bei höherer Temperatur letztlich Trimercaptoborane  $(\text{RS})_3\text{B}$  liefern (111,117,126).

Die Mercaptoalane sind farblose, feste Produkte, im Falle der Trimethylamine niedrigschmelzende, z. T. wachsartige Verbindungen, die sowohl luft- wie feuchtigkeitsempfindlich sind. Die Alkylderivate sind in Äther oder Benzol gut löslich, die Phenyl-Verbindungen jedoch nur schwer. In Benzollösung sind sie wie  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ ,  $\text{AlH}_2\text{X} \cdot \text{NMe}_3$  etc. assoziiert. Da der Schwefel der RS-Gruppe nur ein schwacher Donator ist, wird angenommen, daß die Assoziation nicht über ein Molekül mit S-Brücken, sondern über H-Brücken erfolgt, im Gegensatz zum Mercapto-piperidinalan  $\text{RS}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})\text{AlH}$ , dem Oligomerisation über N-Brücken zugesprochen wird (104).

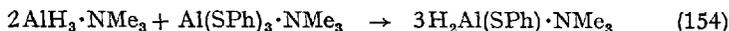
Die physikalischen Eigenschaften der charakterisierten Mercaptoalan-Aminate sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4. *Physikalische Eigenschaften von Mercaptoalan-Trimethylaminaten*

	Fp. [°C]	$\bar{n}^*$	$\nu \text{Al-H}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Bemerkungen
$\text{AlH}_2\text{SPr} \cdot \text{NMe}_3$	—	1.55	1800	Flüssigkeit
$\text{AlH}_2\text{SPh} \cdot \text{NMe}_3$	—	1.9	1805	Öl
$\text{AlH}(\text{SPr})_2 \cdot \text{NMe}_3$	—	—	1808	Öl
$\text{AlH}(\text{SPh})_2 \cdot \text{NMe}_3$	107–110	—	1835	farblose Kristalle
$\text{AlHCl}(\text{SPr}) \cdot \text{NMe}_3$	49	—	1840	farblose Kristalle

\* Assoziationsgrad in Benzol-Lösung.

Die chemischen Eigenschaften der Mercaptoalane sind noch wenig untersucht. Interessant ist, daß ein Austausch der Liganden leicht erzielt wird, z. B. nach:



## V. Aminoalane und Iminoalane

Aminoalane  $\text{AlH}_{3-n}(\text{NR}_2)_n$  und Iminoalane  $\text{AlH}(\text{NR})$  sind Reaktionsprodukte der Einwirkung von primären und sekundären Aminen bzw. Ammoniak auf Aluminiumwasserstoff. Diese Reaktionen wurden kurz auf S. 19 ff. besprochen. Im folgenden wird auf diese Verbindungen näher eingegangen.

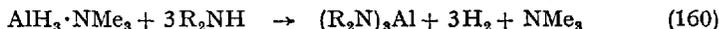
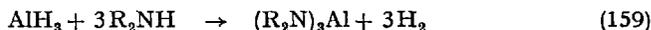
### A. Aminoalane

#### 1. Darstellung von Aminoalanen

Bislang sind im wesentlichen zwei Wege zur Gewinnung von Aminoalanen  $\text{AlH}_{3-n}(\text{NR}_2)_n$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{H}$ ) bekannt. Der einfachste Weg besteht in der Einwirkung eines Ammonium- insbesondere eines Dialkylammoniumsalzes auf Lithiumalanat. Während bei Raumtemperatur 2 Mol  $\text{H}_2$  in Freiheit gesetzt werden, erhält man bei  $-40^\circ\text{C}$  nur 1 Mol (152, 210). Dies entspricht der Bildung von Amin-Alanen als Zwischenprodukten. Gl. (155) verdeutlicht diese Verhältnisse.

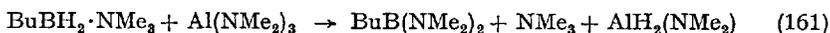


An Stelle von  $\text{LiAlH}_4$  bietet auch die Umsetzung von Alan in Äther oder von Trimethylamin-Alan mit sekundären Aminen einen bequemen Zugang zu den Aminoalanen (153). Je nach dem eingesetzten Molverhältnis  $\text{AlH}_3$ :Amin erhält man Dialkylaminoalane  $(\text{R}_2\text{N})\text{AlH}_2$  nach (156) und (157), Bis(dialkylamino)-alane  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{AlH}$  nach (158) oder Tris(dialkylamino)-alane  $(\text{R}_2\text{N})_3\text{Al}$  gemäß (159) und (160) (147, 153, 210).



Die Umsetzungen mit Trimethylamin-alan werden mit Vorteil in Benzol oder Toluol durchgeführt. Bei vollständiger Substitution der H-Atome zu  $\text{Al}(\text{NR}_2)_3$  kann das sekundäre Amin als Lösungsmittel dienen. Man erhält so  $\text{Al}(\text{NPr}_2)_3$  durch 24-stdg. Rückflußkochen von  $\text{AlH}_3\cdot\text{NMe}_3$  in  $\text{HNPr}_2$  (147).

Zweifelsohne wird man Aminoalane dieser Typen auch auf anderen Wegen darstellen können, z. B. durch Amidieren von Aluminiumhalogeniden mit Alkalimetallamiden, durch Hydrieren der Aminohalogenalane mit LiH oder LiAlH<sub>4</sub> oder aber durch Ligandenaustauschreaktionen zwischen Nichtmetallamiden und AlH<sub>3</sub> bzw. zwischen Hydriden und Al(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Gleichung (161) bietet ein Beispiel dieser Art (148).



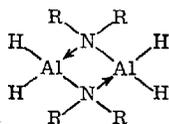
(Me<sub>2</sub>N)AlH<sub>2</sub> fällt auch bei der Einwirkung von H<sub>3</sub>Al·NMe<sub>3</sub> auf MeHN–NMe<sub>2</sub> bzw. Me<sub>2</sub>N–N=N–NMe<sub>2</sub> an (139).

In gleicher Weise wie die Dialkylaminoalane erhält man Monoalkylamino- (RNH)<sub>n</sub>AlH<sub>3-n</sub> und Aminoalane (H<sub>2</sub>N)<sub>n</sub>AlH<sub>3-n</sub> (207, 209).

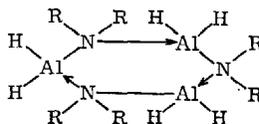
Da diese Verbindungen im Molekül über positiv und negativ polarisierten Wasserstoff verfügen, sind sie nur bei tiefer Temperatur beständig. Bei Raumtemperatur schreitet die Reaktion entweder unter Wasserstoffentwicklung oder unter Aminabspaltung und Bildung polymerer Iminoalane (siehe V B) fort. Wegen dieser Nebenreaktionen ist es schwer, analytisch definierte Verbindungen darzustellen (108, 207–210).

## 2. Eigenschaften und Struktur der Aminoalane

Die physikalischen Eigenschaften bekannter Aminoalane sind in Tabelle 5 zusammengestellt, in der auch die Stabilitätsgrenzen der Monoalkylamino- und der Aminoalane angegeben sind. Nach ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Äther löst sich Me<sub>2</sub>N–AlH<sub>2</sub> in Äther dimer (210), in Benzollösung hingegen trimer (152). Diäthylaminoalan und Di-isopropylaminoalan liegen in Benzol im wesentlichen dimer vor (147). Der Unterschied in der Molekülgröße zwischen der Methyl-, der Äthyl- und i-Propyl-Verbindung ist im wesentlichen durch sterische Faktoren gegeben. Kristallstrukturuntersuchungen liegen nicht vor, jedoch erfolgt die Assoziation sicherlich nicht über Wasserstoffbrückenbindungen, sondern über N-Brücken (vgl. XVIII und XIX) analog zu Me<sub>2</sub>N–BH<sub>2</sub> (197). Dies geht auch daraus hervor, daß bei der Reaktion (157) das komplex gebundene Trimethylamin als Folge der Bildung intermolekularer Al–N-Bindungen verdrängt wird.



XVIII



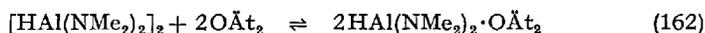
XIX

Tabelle 5. *Physikalische Eigenschaften von Amino-alanen und ihren Koordinationsverbindungen*

	Fp. [°C]	Sdp. [°C]	n <sup>D</sup> (Benzol)	n <sup>D</sup> (Äther)	v Al-H [cm <sup>-1</sup> ]	Bemerkungen
AlH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	stabil bei -30°C; Zers. zu (AlHNH) <sub>x</sub>
AlH <sub>2</sub> -NHMe	—	—	—	—	—	stabil bei -35°C; Zers. zu (AlHNMe) <sub>x</sub>
AlH <sub>2</sub> -NMe <sub>2</sub>	89-91	40-60/HV	2.99	2.1	1802 (THF)	Zers. > 130°C
AlH <sub>2</sub> -NAt <sub>2</sub>	42	—	2.12	—	1832	
AlH <sub>2</sub> -NPr <sub>1</sub>	130-31	90/HV	2.16	—	—	
AlH <sub>2</sub> -NPh <sub>2</sub> ·NAt <sub>2</sub>	75-77	—	1.1	—	1800	
AlH <sub>2</sub> -NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·NMe <sub>3</sub> <sup>a</sup>	47	—	1.55	—	1830	
AlH <sub>2</sub> -NC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ·NMe <sub>3</sub> <sup>d</sup>	180	—	1.5	—	1818	
AlH <sub>2</sub> -NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>e</sup>	253-55	—	—	—	1820	polymere Verbindung stabil bei -50°C; Zers. zu Al(NH)NH <sub>3</sub>
AlH(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	stabil bis -35°C
AlH(NHMe) <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	
AlH(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	63-65	35-50/HV	2.49	1.7	—	
AlH(NAt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	—	1824	
AlH(NMe <sub>2</sub> )NPr <sub>1</sub> <sub>2</sub>	—	95/HV	1.98	—	—	
AlH(NMe <sub>2</sub> )·2H <sub>2</sub> BNMe <sub>2</sub>	119	—	—	—	—	δ <sup>14</sup> B -1.7, Triplett, J <sub>BH</sub> 107 Hz
AlH(Ci)NMe <sub>2</sub>	83	—	—	—	—	
Al(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	stabil bis -30°C
Al(NHMe) <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	stabil bis ~20°C
Al(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	87-89 <sup>b</sup>	60-80/HV	2.0	1.02	—	
Al(NPr <sub>1</sub> ) <sub>3</sub>	58-59	—	1.06	—	—	
AlH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ·AlH <sub>3</sub>	—	—	—	—	1725 (THF), 1802 (Benzol)	Zers. > 130°C

<sup>a</sup> Assoziationsgrad; <sup>b</sup> Fetter et al. (58) fanden Fp. -30°C, was möglicherweise ein Produkt anderen Assoziationsgrades andeutet. <sup>c</sup> NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> = Pyrrolrest (100); <sup>d</sup> NC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> = Carbazolrest (100); <sup>e</sup> NC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O = Morpholinrest (100).

Das in Ätherlösung ebullioskopisch ermittelte Molekulargewicht von Bis(dimethylamino)-alan liegt zwischen dem einfachen und doppelten Formelgewicht (210). Aus diesem Grunde wurde das Gleichgewicht (162) postuliert. In Benzollösung liegt  $\text{HAl}(\text{NMe}_2)_2$  als Dimeres vor (147). Diesem Verhalten schließt sich gemäß (163) das Tris(dimethylamino)-



alan an, denn  $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$  löst sich in Äther monomer (210), in Benzol hingegen dimer (147). Die sperrigen *i*-Propylgruppen des Tris(diisopropylamino)-alans verhindern die Dimerisierung auch in unpolaren Lösungsmitteln weitgehend.

Strukturuntersuchungen an den z.T. sehr schön kristallisierten Verbindungen stehen noch aus. Erst sie können zeigen, ob der Molekularzustand in Lösung dem im Festkörper entspricht.

Die bisher durchgeführten IR- und KMR-spektroskopischen Untersuchungen entsprechen dem N-Brückenmodell XVIII bzw. XIX der Dialkylaminoalane (147).

### 3. Chemische Eigenschaften der Aminoalane

Wegen der Instabilität der Aminoalane  $\text{RHN}-\text{AlH}_2$  und  $\text{H}_2\text{N}-\text{AlH}_2$ , die deshalb noch kaum untersucht sind, werden hier nur die chemischen Eigenschaften der Dialkylaminoalane  $\text{R}_2\text{N}-\text{AlH}_2$  besprochen.

#### a) Zersetzung

Dialkylaminoalane zersetzen sich beim Erhitzen oberhalb ihres Schmelzpunktes unter Abscheidung dunkler Flocken (210). Die entstehenden Reaktionsprodukte sind unbekannt\*. Bis(dialkylamino)-alane sind thermisch sehr stabil. So kann  $\text{HAl}(\text{NMe}_2)_2$  oder  $\text{HAl}(\text{NPr}_2)_2$  bei Normaldruck unter Rückfluß ohne Zersetzung erhitzt werden (130).

Über die Zersetzung von  $(\text{RHN})_n\text{AlH}_{3-n}$  und  $(\text{H}_2\text{N})_n\text{AlH}_{3-n}$  vgl. Abschnitt VB.

#### b) Reaktion mit Aminen

Die Oligomerisation der Dialkylaminoalane durch Ausbildung koordinativer Al-N-Bindungen ist im allgemeinen so stark, daß weder Äther noch Trimethylamin diese Bindung öffnen kann. Wahrscheinlich liegt

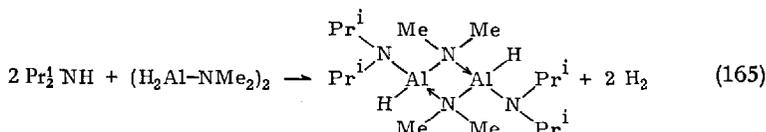
\* Als mögliche Zersetzungsprodukte sind zu erwarten:  $\text{H}_2$ , Al und  $\text{HAl}(\text{NR}_2)_2$  bzw.  $\text{Al}(\text{NR}_2)_3$ .

dies nicht daran, daß die Al–N-Bindung sehr viel stärker als eine Al ← N-Bindung wäre, jedoch kann dem Entropiegewinn hierbei eine bedeutende Rolle zukommen. Zweifelsohne spielen auch sterische Effekte eine Rolle. So ist z. B. die Wechselwirkung zwischen den H-Atomen und den Methylgruppen in  $(\text{H}_2\text{AlNMe}_2)_n$  geringer als in  $\text{H}_2\text{AlNMe}_2 \cdot \text{NMe}_3$ . Der Einfluß sterischer Faktoren auf den Reaktionsverlauf spiegelt sich auch in den relativ drastischen Bedingungen wider, die zur Gewinnung von  $\text{Al}[\text{NPr}_2]_3$  aus  $\text{AlH}_3$  und  $\text{HNPr}_2$  erforderlich sind. Dabei werden die Stufen  $\text{H}_2\text{AlNPr}_2$  und  $\text{HAl}(\text{NPr}_2)_2$  leicht durchlaufen (147).

Die Umaminierungsreaktion (164) erfährt deshalb sterische Hilfestellung, wobei die Reaktion zusätzlich durch die Dimerisierungsenergie gefördert wird (147).



Andererseits weist die Substitutionsreaktion (165), die selbst bei 36-stdg. Rückflußkochen nicht über die Stufe des Dimethylamino-di-isopropylamino-alans hinausgeht, auf die geringere Reaktionsfreudigkeit der



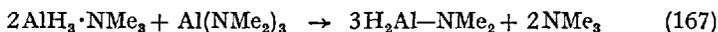
brückenständigen  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen hin. Die weitere Substitution zu Tris-(diisopropylamino)-alan könnte nämlich nur bei Öffnung der Al–N–Al-Bindung stattfinden; denn nur dann könnte als Folge einer  $\text{H}^+$ -Übertragung  $\text{Me}_2\text{NH}$  eliminiert werden, da nur in der ringgeöffneten Form die brückenständige  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppe mit dreibindigem Stickstoff über ein freies Elektronenpaar verfügt. Die sterischen Verhältnisse untersagen den nucleophilen Angriff von weiterem Diisopropylamin unter Aufweitung der Koordinationszahl des Al-Atoms von 4 auf 5. Die Sonderstellung der  $\text{R}_2\text{N}$ -Brückengruppe ist deshalb für das Verständnis der Chemie der Aminoalane von fundamentaler Bedeutung.

### c) Reaktion mit Hydriden

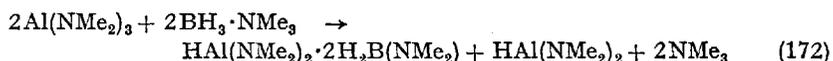
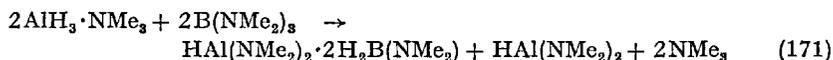
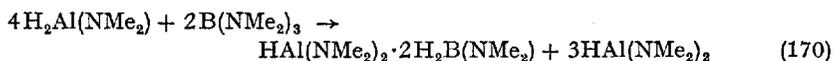
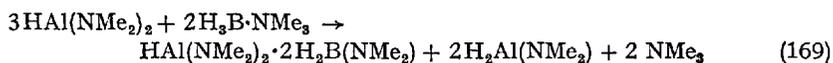
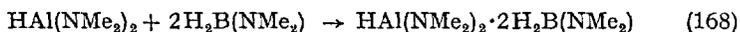
Salzartige Hydride verdrängen aus  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  das gebundene Amin (153). Der Angriff von  $\text{NaH}$  auf  $(\text{H}_2\text{AlNMe}_2)_n$  führt nicht zu  $\text{Na}[\text{H}_3\text{Al}(\text{NMe}_2)]_n$ , sondern erzwingt eine Disproportionierung des Aminoalans nach (166). Über den Mechanismus der Reaktion ist noch nichts bekannt. Man kann



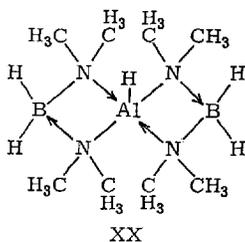
aber annehmen, daß zunächst das Hydrid-Ion an einem der Al-Atome angreift, wodurch als Folge der negativen Aufladung des Aluminiumatoms die benachbarten Al–N-Bindungen gelockert werden. Dadurch können Ligandenaustauschreaktionen einsetzen. Unter diesem Gesichtspunkt wird auch die glatt ablaufende Ligandenaustauschreaktion (167) verständlich.



Die Einwirkung von Diboran auf die Dialkylaminoalane wurde noch nicht beschrieben, wohl aber die der Dimethylaminoborane auf Dimethylaminoalane. Unabhängig davon, welchen der zahlreichen Wege (168) bis (173) man wählt, stets resultiert eine stabile, sublimierbare Verbindung der Zusammensetzung  $\text{HAl}(\text{NMe}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$  (149).

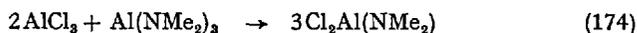


Hieraus kann man schließen, daß auch Diboran und Dimethylaminoalane  $(\text{Me}_2\text{N})_n\text{AlH}_{3-n}$  zu den entsprechenden Reaktionsprodukten abreaagieren werden, denn obige Reaktionen sind als Ligandenaustauschreaktionen aufzufassen, die stets zu dem stabilsten Produkt in diesem System, nämlich  $\text{HAl}(\text{NMe}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ , führen. Die Struktur dieser Verbindung ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Kernresonanz- und Infrarotanalysen deuten auf eine Struktur XX mit fünfbändigem Aluminium hin (149).



d) *Reaktion mit Halogeniden*

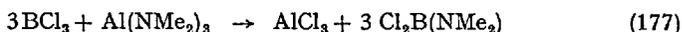
Die eben erwähnten Reaktionen zeigen die hydrierende und amidierende Wirkung der Aminoalane auf. Die zweite finden wir auch in den Reaktionen mit Halogeniden wieder. So erhält man durch Komproportionieren von Aluminiumchlorid mit  $\text{Al}(\text{NMe}_2)_3$  in Benzol nach (174), die entsprechenden Dimethylaminochloralane die in Benzollösung dimer vor-



liegen (147). Verwendet man an Stelle von  $\text{AlCl}_3$  Bortrichlorid, so wird innerhalb von 15 Minuten ein Umsatz nach (175) bzw. (176) erreicht, d. h. die brückenständigen  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen reagieren nur sehr langsam ab.

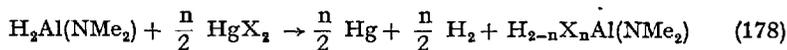


Deren ungleich geringere Reaktivität gibt sich auch daran zu erkennen, daß die Reaktion (177) volle 24 Stdn. erfordert. Hingegen läuft die



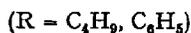
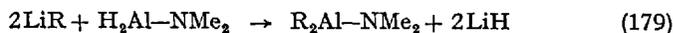
Umsetzung von  $\text{BCl}_3$  mit monomerem  $\text{Al}(\text{NPr}^1)_3$  rasch in Analogie zu (177) ab (147).

Quecksilberchlorid chloriert nach (178) Dimethylamino-alan, ohne daß es zu einer Aminierung von  $\text{HgCl}_2$  kommt (146). Dieselben Dimethylaminochloralane liefert die  $\text{HCl}$ -Reaktion von  $\text{H}_2\text{Al}(\text{NMe}_2)$  (116).



e) *Reaktion mit Metallorganyle*

Die zuletzt genannten Reaktionen unterscheiden sich nur graduell, nämlich durch etwas herabgesetzte Reaktivität, von jenen der Amin-Alane. Dementsprechend gelingt z. B. die Alkylierung der Aminoalane mit Quecksilberorganyle nicht mehr. Wohl aber reagieren noch die reaktionsfähigeren Lithiumalkyle (146) nach (179).



## B. Iminoalane

Iminoalane besitzen die allgemeine Zusammensetzung  $\text{AlX}(\text{NR})$ . Sie sind polymer, und man nimmt ring- oder kettenförmige verknüpfte Strukturelemente in den Verbindungen an.

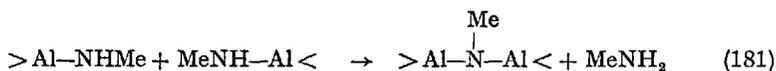
## 1. Darstellung von Iminoalanen

Iminoalane vom Typ  $\text{AlH}(\text{NH})$ ,  $(\text{RHN})\text{AlNR}$ ,  $\text{AlH}(\text{NR})$  und  $(\text{H}_2\text{N})\text{AlNH}$  entstehen bei der Einwirkung primärer Amine oder von Ammoniak auf  $\text{AlH}_3$ . Dabei werden die Stufen  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_2\text{R}$  oder  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NH}_2\text{R}$  sowie  $\text{H}_2\text{Al}(\text{NHR})$  und  $\text{HAl}(\text{NHR})_2$  durchlaufen. Während die Abspaltung von 1 Mol  $\text{H}_2$  aus  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_2\text{Me}$  bereits bei  $-35^\circ\text{C}$  beendet ist, wird selbst bis Raumtemperatur nur ein Teil des zu erwartenden 2. Mols  $\text{H}_2$  frei ( $\sim 85\%$ ). Erhitzen des Produktes auf  $100^\circ\text{C}$ , sei es in Substanz oder in Dioxan, ist für eine quantitative  $\text{H}_2$ -Abspaltung erforderlich (108, 209). Dabei resultiert ein in Äther und Benzol unlösliches, offensichtlich hochmolekulares Methyliminoalan  $[\text{AlH}(\text{NMe})]_n$ .

Auch bei der Gewinnung eines Methylamino-methylimino-alans nach (180) wird der Wasserstoff selbst bei 2-stdg. Erhitzen von  $\text{HAl}(\text{NHMe})_2$  nur unvollständig entbunden, was darauf zurückzuführen ist, daß wegen



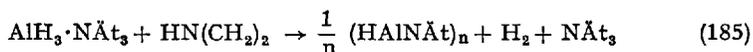
des polymeren Charakters der entstehenden Produkte die  $\text{H}_2$ -Abspaltung zunehmend erschwert wird. Dabei ist es zunächst auch überraschend, daß keine Kondensation unter Methylamin-Abspaltung im Sinne von (181) vor sich geht (209). Dies legt nahe, daß die Methylamino-Gruppen



des Methylamino-methylimino-alans koordinativ gebunden sind, d. h. über keine freien Elektronenpaare zur Aufnahme eines Protons verfügen. Alkyliminoalane erhält man auch durch eine Variation der oben beschriebenen Methode, nämlich durch Einwirkung von primären Aminen auf  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  (182) oder von  $\text{LiAlH}_4$  auf  $\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$  (183) (48).



Schließlich kann man die Reduktion von Nitrilen (184) und die hydrierende Ringöffnung von Äthylenimin (185) zur Gewinnung von Imino-



alane nutzbar machen (48). Alle diese Gleichungen repräsentieren den nicht beobachteten idealen Grenzfall einer quantitativen Reaktion. Tatsächlich resultieren stets Iminoalane verschiedenen Polymerisationsgrades und Hydridgehalts; je länger die Reaktionszeit und je höher die Reaktionstemperatur, desto größer wird die Ausbeute an hochmolekularen, in Benzol unlöslichen Produkten.

## 2. Eigenschaften und Struktur der Iminoalane

Der polymere Charakter näher charakterisierter Alkyliminoalane und die Uneinheitlichkeit der meisten der beschriebenen Produkte gibt sich in großen Sinter- und Schmelzbereichen zu erkennen. Während ein bei 50 °C in 5 Tagen nach (184) gewonnenes, in Benzol unlösliches Äthyliminoalan selbst bei 360 °C noch nicht geschmolzen war, zeigen die nach (182) gewonnenen Polyäthyliminoalane trotz nahezu identischer IR-Spektren unterschiedliches Verhalten als Folge verschiedener Molekülgröße. Die Tab. 6 gibt darüber eine Übersicht. Nach (182), (184) und (185) dargestellte Polyäthyliminoalane mit Molgewichten unter 1100 enthalten noch Triäthylamin. Der beachtliche Erweichungsbereich des aus Äthylenimin nach (185) erhältlichen Produktes legt eine sehr unregelmäßige Struktur nahe.

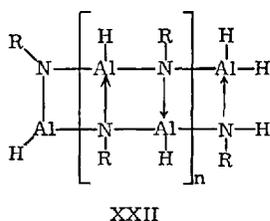
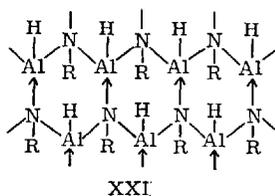
Die Polymethyliminoalane (löslich bis  $n = 3$ ) sind schwerer als die Äthyl-derivate (löslich bis  $n = 35$ ) in Benzol löslich. Ihre allgemeine Zusammensetzung wird durch  $\text{H}_2\text{Al}[\text{NR}-\text{AlH}]_n\text{-NHR}$  besser als durch  $[\text{AlH}(\text{NR})]_n$  repräsentiert. Bei den niedermolekularen Verbindungen kann die  $\text{AlH}_2$ -Gruppe mit Triäthylamin koordiniert sein (48).

Die Struktur der Verbindungen ist unbekannt. Da zwischen Al- und N-Atomen im Gegensatz zu B- und N-Atomen keine Doppelbindung möglich ist, erfolgt eine Stabilisierung unter Aufrichtung der „Doppelbindung“ und Übergang in den vierbindigen Zustand. Bei kleinem R (H,  $\text{CH}_3$ ) ist die Kondensation zu hochmolekularen Netzstrukturen (XXI) möglich. Bei den Äthyliminoalanen treten in beachtlichem Umfang auch relativ niedermolekulare Produkte auf, in denen eine Doppelkette der Art (XXII) angenommen werden kann. Die für derartige Strukturen zu fordernden Bindungswinkel sind im Al-N-System möglich, wie das kubananalog gebaute  $[\text{PhAlNPh}]_4$  beweist (702).

Tabelle 6. *Eigenschaften einiger, auf verschiedenen Wegen dargestellter Polyiminoalane  $H_2Al-[NR-AIH]-NHR$  (48)*

Produkt aus	Rk.- Temp. [°C]	Lsg.- mittel	Fp. <sup>a</sup> [°C]	n	Mol.- Gew. <sup>b</sup>	mg-Atome H' je g	Fp. <sup>c</sup> [°C]
$AlH_3 \cdot N\dot{A}t_3 + H_2N\dot{A}t$	50	Benzol	190–194 (Zers.)	35	2490	15,6	212–222 (Zers.)
$AlH_3 \cdot N\dot{A}t_3 + H_2N\dot{A}t$	20	Benzol	188–192	~33	1140	13	—
$AlH_3 \cdot N\dot{A}t_3 + MeCN$				~10	2400	14,2	—
$AlH_3 \cdot N\dot{A}t_3 + HN(CH_3)_2$	45	Benzol	81–270 <sup>d</sup>	~19	750	18,3	—
$LiAlH_4 + \dot{A}tNH_2 \cdot HCl$	72 Std.	Benzol	172–175	~19	1480	12,8	—
	50	Benzol		~14	1500		—
$AlH_3 \cdot N\dot{A}t_3 + H_2NMe$	5 Tage	Benzol		4	unlös.	20,5	—
					lös.	29,1	

<sup>a</sup> In Benzol löslicher Anteil;<sup>b</sup> Mol.-Gew. des in Benzol löslichen Anteils;<sup>c</sup> In Benzol unlöslicher Anteil;<sup>d</sup> Sintern.

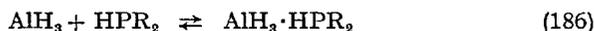


## VI. Phosphinoalane

Die Phosphinoalane  $\text{AlH}_{3-n}(\text{PR}_2)_n$  waren bis vor kurzem schwer zugänglich, sind jedoch von großem Interesse zum Vergleich mit den thermisch und hydrolytisch recht stabilen Phosphino-boranen.

### A. Darstellung von Phosphinoalanen

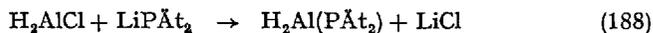
Im Gegensatz zum Boran  $\text{BH}_3$ , das mit Phosphinen  $\text{PH}_3\text{-}n\text{R}_n$  stabilere Addukte als mit Aminen eingeht, lagern sich Phosphine an  $\text{AlH}_3$  praktisch nicht an. Damit fehlt die Voraussetzung (186) zur Abspaltung von Wasserstoff nach (187). Dennoch läßt sich eine Reaktion dieser Art bis



zu einem gewissen Umfang verwirklichen, wenn man z. B.  $\text{AlH}_3$  in flüssigem  $\text{HPMe}_2$  aus  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{AlCl}_3$  erzeugt. Dabei geht die Phosphinolyse aber über die Stufe des Dimethylphosphinoalans  $\text{H}_2\text{Al-PMe}_2$  etwas hinaus, und es resultiert ein – wahrscheinlich uneinheitliches – Produkt der Zusammensetzung  $(\text{Me}_2\text{P})\text{AlH}_2 \cdot 0,25(\text{Me}_2\text{P})_2\text{AlH} \cdot 1,36\text{Me}_2\text{PH}$  (32).

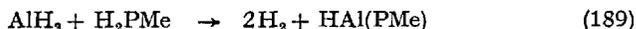
Auch die Umsetzung von  $\text{LiAlH}_4$  mit  $(\text{Me}_2\text{PH}_2)\text{Cl}$  oder  $\text{Me}_2\text{PCl}$  in flüssigem  $\text{HPMe}_2$  führt zu nur wenig definierten Produkten. Bei der Reduktion von  $\text{Me}_2\text{PCl}$  erhält man allerdings ein bis  $100^\circ\text{C}$  stabiles  $\text{AlH}_2(\text{PMe}_2) \cdot \text{HPMe}_2$ .

In der Phosphidierung der Chloralane eröffnet sich ein zuverlässigerer Weg zu den Phosphinoalanen (64). So resultiert nach (188) in Äther ein flüssiges trimeres Diäthylphosphino-alan. Bei Verwendung von  $\text{AlCl}_3$



sind in gleicher Weise  $\text{Al}(\text{P}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_3$  und  $(\text{Cl}_2\text{AlP}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_3$  zu gewinnen (64); Dichloralalan liefert das noch wenig charakterisierte, zähflüssige  $\text{HAL}(\text{P}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2$ .

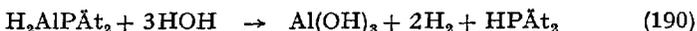
$\text{MePH}_2$  koordiniert sich ebensowenig wie  $\text{PH}_3$  (211) oder  $\text{AsH}_3$  (211) an  $\text{AlH}_3$  in Ätherlösung. Bei  $70^\circ\text{C}$  und bei  $\text{MePH}_2$ -Überschuß ( $\text{AlH}_3:\text{H}_2\text{PMe} =$



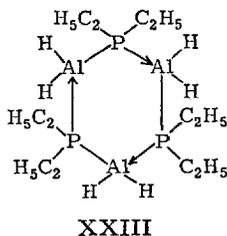
1:4) wird  $\text{H}_2$  gemäß (189) frei (108). Das farblose Methylphosphidoalan ist in Äther und Benzol unlöslich und deshalb wohl polymer.

## B. Eigenschaften und Struktur der Phosphinoalane

Im Gegensatz zu den Phosphinoboranen  $[\text{H}_2\text{B}-\text{PR}_2]_n$  hydrolysieren die bislang bekannten Phosphinoalane in alkalischer Lösung leicht:



Das Diäthylphosphinoalan schmilzt bei  $1-2^\circ\text{C}$  und liegt in Benzollösung trimer im Gegensatz zum dimeren Diäthylaminoalan vor. Deshalb wird der Verbindung die sechsgliedrige Ringstruktur (XXIII) zugeschrieben. Die Substanz ist nicht selbstentzündlich und lagert leicht weiteres  $\text{LiP}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$  zu  $\text{Li}[\text{H}_2\text{Al}(\text{P}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_2]$  an. Analog entsteht aus 3 Mol  $\text{Li}\ddot{\text{A}}\text{Pt}_2$  und  $\text{HALCl}_2$  in Äther das selbstentzündliche  $\text{Li}[\text{HAL}(\text{P}\ddot{\text{A}}\text{t}_2)_3]$  (64).



## VII. Organylalane

Einen schönen und umfassenden Überblick über die Chemie der Organoaluminium-Verbindungen, der auch die Chemie der Organylalane  $\text{R}_{3-n}\text{AlH}_n$  ( $n = 1, 2$ ) umfaßt, geben *R. Köster* und *P. Binger* (94), und Arylalane beschreibt *J. R. Surtees* (186). Aus diesem Grunde beschränken wir uns hier nur auf einige Grundzüge der Chemie der Organylalane.

## A. Darstellung von Organylalanen

Alkylalane wurden erstmals im Jahre 1939 von *E. Wiberg* und *O. Stecher* (182, 234, 192) bei der Einwirkung einer elektrischen Entladung auf ein  $\text{AlMe}_3\text{-H}_2$ -Gemisch erhalten. Die heute zur Verfügung stehenden Darstellungsmethoden sind zahlreich und für präparative Zwecke besser geeignet als diese klassische Methode.

### 1. Hydrogenolyse von Al-Alkylen

Die beachtliche Reaktivität der Al-C-Bindung in den Aluminiumorganen zeigt sich darin, daß zur hydrierenden Spaltung die Anregung durch elektrische Entladung nicht erforderlich ist, da sie bereits bei der Einwirkung von  $\text{H}_2$  unter Druck und erhöhter Temperatur auf Aluminiumalkyle nach (191) erfolgt:



So bildet sich beispielsweise das Diäthylaluminium-hydrid aus  $\text{AlEt}_3$  in 99-proz. Ausbeute bei  $150^\circ\text{C}$  und 194 atm  $\text{H}_2$ -Druck in 5,5-stdg. Reaktion. Arbeitet man hingegen bei  $140^\circ\text{C}$  und nur 67 atm Druck, so sinkt die Ausbeute an  $\text{Et}_2\text{AlH}$  in 4-stdg. Reaktion auf 12% ab (140, 114, 93).

### 2. Hydrierung von Al-Alkylen mit Wasserstoffverbindungen

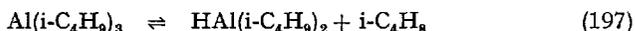
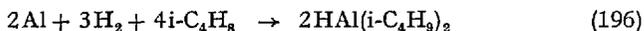
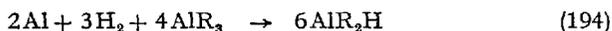
Die Hydrierung von Aluminiumtrialkylen kann nicht nur mit  $\text{H}_2$ , sondern auch mit zahlreichen weiteren Hydrierungsmitteln, z. B. dem Aluminiumwasserstoff nach (192) und (193) erfolgen. Dabei ist die Verwen-



dung von  $\text{AlH}_3$  selbst nicht notwendig, denn Dialkylalane entstehen leicht auch nach (194) über einen *in situ* dargestellten Aluminiumwasserstoff. Es ist dies eine Variante der „direkten Synthese“ von Organylalanen nach *K. Ziegler* (242, 244). Bei dieser wird in Gegenwart von  $\text{AlR}_3$  aktiviertes, metallisches Aluminium mit Wasserstoff und Olefin zu Trialkylalan umgesetzt. Verwendet man als Olefin Isobutylene, so verläuft die Umsetzung nicht nach (195) sondern gemäß (196) direkt zu Diisobutyl-

\* Die im folgenden angeführten Reaktionsgleichungen berücksichtigen die Molekülgröße der verschiedenen Alkylalane nicht und bedienen sich der einfachsten Stöchiometrie.

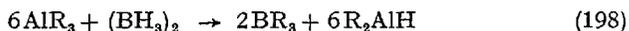
alan. Dies deshalb, weil das Hydroaluminierungsgleichgewicht (197) bei der gewählten Reaktionstemperatur auf der Seite des Hydrids liegt.



Reaktion (194) wird durch die Gegenwart von 0,1–0,2% Ti, V, Zr oder Nb im Aluminium-Metall beträchtlich beschleunigt (36, 142).

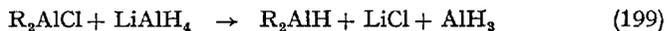
Aber nicht nur die unsolvatisierten Trialkylalane unterliegen wegen ihres ungesättigten Charakters leicht der Austauschreaktion (192) bzw. (193), sondern auch deren Trimethylaminaddukte (138). Dies läßt erwarten, daß man auch in Ätherlösung analoges beobachten wird. In der Tat erhält man die Phenylalane  $\text{PhAlH}_2$  und  $\text{Ph}_2\text{AlH}$  auf diese Weise in einem Benzol-Äther-Gemisch oder Äther (106).

An Stelle von  $\text{AlH}_3$  läßt sich auch  $\text{BH}_3$  in Form von Diboran zur Hydrierung von Al-alkylen verwenden. Als Folge von Austausch- und Anlagerungsreaktionen zwischen  $\text{AlR}_3$  und  $(\text{BH}_3)_2$  resultiert bei Diboran-Überschuß  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  (vgl. VIII, A, 1), jedoch kann die Hydrierung auch gemäß (198) gelenkt werden (241).



### 3. Hydrierung von Organylaluminium-halogeniden

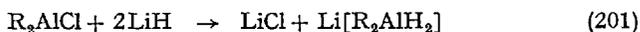
Zur Hydrierung von Organylaluminium-halogeniden eignen sich bevorzugt  $\text{LiH}$ ,  $\text{NaH}$  oder  $\text{LiAlH}_4$ . So lieferten Dialkylaluminiumhalogenide in Ätherlösung mit  $\text{LiAlH}_4$  gemäß (199) die entsprechenden Hydride, die



durch Zugabe tertiärer Amine als Amin-Addukte abgefangen werden (138). Während die in Äther rasch erfolgende Reduktion von Diäthylaluminiumchlorid nach Zugabe von Trimethylamin zu  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$ ,  $\text{ÄtAlH}_2 \cdot \text{NMe}_3$  und nur zu wenig  $\text{Ät}_2\text{AlH} \cdot \text{NMe}_3$  führt, liefert die analoge Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  nur  $\text{Me}_2\text{AlH} \cdot \text{NMe}_3$  (138). Dies bedeutet, daß sich die Ligandenaustauschgleichgewichte (192) und (193) im Falle der Methylverbindung weniger rasch einstellen oder aber auf der Seite von  $\text{Me}_2\text{AlH}$  liegen, während als Folge der sperrigeren Äthylgruppen diese ungleich stärker auf die Seite des Äthylalans verschoben sind. Da aber diese Austauschreaktionen auch bei den Aminaten ablaufen,

kann das unterschiedliche Resultat auch eine Folge der Reaktionsbedingungen (höhere Temperatur beim Sublimieren) sein. Die Reduktion von  $\text{RAlCl}_2 \cdot \text{NMe}_3$  und  $\text{R}_2\text{AlCl} \cdot \text{NMe}_3$  bedarf härterer Bedingungen als die Hydrierung der entsprechenden Äther-Addukte (243).

In Ätherlösung werden die Alkyl- und Arylaluminiumhalogenide auch von  $\text{NaH}$  oder  $\text{LiH}$  in die entsprechenden Hydride umgewandelt. Schwierigkeiten bereitet es häufig, die Umsetzung auf der Stufe (200) abzustoppen; deshalb ist es zweckmäßig, die Hydrierung zunächst nach (201) zu führen und über das Komplexhydrid gemäß (202) das Diorganylalan zu bereiten (107).



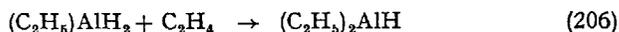
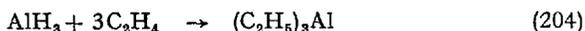
Werden Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel eingesetzt, so läßt sich Reaktion (200) leicht zur Darstellung größerer Mengen von Dialkylaluminiumhydriden heranziehen (157, 244). Nach (200) wird Diphenylaluminiumchlorid in Benzol leicht zu Diphenylalan hydriert (107).  $\text{NaH}$  erwies sich zur Reduktion ungeeignet (107).

Nach *K. Ziegler* (244) erhält man in Analogie zu (200) aus Äthylaluminiumdichlorid und  $\text{LiH}$  glatt Äthylalan  $\text{ÄtAlH}_2$ , während *I. Sacharkin* et al. (157) bei der Reduktion von  $\text{ÄtAlCl}_2$  oder  $\text{ÄtAlBr}_2$  mit  $\text{NaH}$  in Benzol und in Gegenwart geringer Mengen Diäthylalan ein Gemisch von Mono- und Dihydrid neben  $\text{NaAlH}_4$  isolierten (159). Gleichung (203) gibt die Verhältnisse idealisiert wieder.

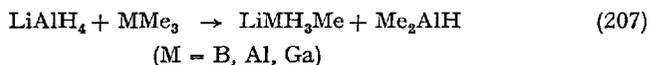


#### 4. Alkylierung von Alan

Die Hydroaluminierung von Olefinen mittels  $\text{AlH}_3$  kann nicht nur nach (204) zu Aluminiumtrialkylen führen, sondern auch zu Alkylalanen  $\text{RAlH}_2$  bzw. Dialkylalanen  $\text{R}_2\text{AlH}$  (242). Der erste Reaktionsschritt (205) vollzieht sich bei 60–80°C, der zweite (206) bei 100–120°C.



Zur Alkylierung von Alan und seinen Derivaten eignen sich weiterhin zahlreiche Alkylverbindungen der Elemente. So erhält man bei der Einwirkung von  $\text{BMe}_3$ ,  $\text{AlMe}_3$  oder  $\text{GaMe}_3$  auf festes  $\text{LiAlH}_4$  in allen Fällen nach (207) Dimethylalan (190).

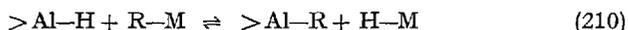


Die Alkylierung von Alanderivaten mit elementorganischen Verbindungen gelingt besonders leicht, wenn die Wasserstoff-Verbindung des Alkylierungsmittels instabil ist. Dementsprechend liefern Quecksilberalkyle nach (208) bzw. (209) Alkylalan-Trimethylamine (138). Diese Reak-



(R = Alkyl, Aryl,  $\text{CF}_3$ )

tion ist deshalb wertvoll, weil so auch Arylalan (50) oder Trifluormethylalane (18, 19) dargestellt werden können. Da die Alkylierung alle Al-H-Bindungen erfaßt (146), muß die Stöchiometrie der Umsetzungen streng beachtet werden. Wahrscheinlich können zahlreiche weitere Metallorganyle, z. B. die des Cd, Zn, Sn, Pb, B, Mg etc. und, wie Gl. (192) zeigt, selbstverständlich auch die des Al zur Alkylierung dienen. Es kommt dann nur auf die Lage des Gleichgewichts (210) an, ob sich die Austauschreaktion für die Darstellung von Organylalane eignet.

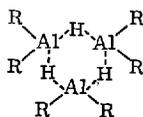


## B. Physikalische Eigenschaften und Struktur der Organylalane

Die Dialkylalane sind im allgemeinen farblose, an Luft selbstentzündliche oder sich leicht oxydierende Flüssigkeiten. Diphenylalan kristallisiert in farblosen Prismen (107) vom Fp. 80–82°C.  $\text{Ph}_2\text{AlH}$  ist wie  $\text{Ph}_2\text{AlH}$  kristallin (187). Die unsolvatisierten Alkylalane sind bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften noch wenig untersucht. Über IR-spektroskopische Untersuchungen berichten E. G. Hoffmann und G. Schomburg (82).

In Benzollösungen findet sich für alle Dialkylalane das dreifache Formelgewicht (82), während für  $\text{Ph}_2\text{AlH}$  ein Assoziationsgrad von 2,4 bestimmt wurde (187). Dies deutet das Vorliegen von dimeren und trimeren  $\text{Ph}_2\text{AlH}$ -Molekülen an. Analoges gilt auch für  $\text{Me}_2\text{AlH}$  bei 83–95°C in der Gasphase (190). Allerdings entspricht das für einige Dialkylalane in Phenanthren bei 100°C gefundene Molgewicht ebenfalls einem Trimeren

(87), so daß den trimeren Molekülen im Vergleich zu den dimeren eine besonders große Stabilität zukommt. Auf Grund dieser Messungen und IR-spektroskopischer Befunde teilt man den Diorganylalane die Sechsringsstruktur XXIV mit Hydridwasserstoffbrückenbindungen zu (82).



XXIV

Auch die Ätherate und Aminate der Alkylalane sind in Benzol- bzw. Cyclohexanlösung assoziiert. Dabei neigen die Alkylalan-Trimethylamin-Verbindungen stärker zur Dimerisation als die Dialkylalan-Trimethylamine (vgl. Tab. 7).

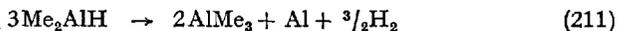
In Tab. 7 sind einige physikalische Daten der Organylalane und einige ihrer Additionsverbindungen aufgeführt.

## C. Chemische Eigenschaften der Organylalane

Hervorragendes chemisches Merkmal der Alkylalane ist die allen Aluminium-Wasserstoff-Verbindungen eigene Reduktionswirkung, die auch in der organischen Chemie Eingang gefunden hat (88, 93, 113), ferner ihr Lewis-acides Verhalten. Große präparative und auch wirtschaftliche Bedeutung kommt der als Hydroaluminierung bekannten Addition der Alkylalane an Olefine und Acetylen zu.

### 1. Thermische Stabilität

Die Dialkylalane zeigen eine beachtliche thermische Stabilität. So zersetzt sich  $\text{Me}_2\text{AlH}$  erst bei  $160^\circ\text{C}$  nach (211) (242, 244):



Die Pyrolyse des Diäthylalans hängt offenbar stark von der Reinheit der Präparate ab. So kann der Zerfall nach (211) bereits bei  $55\text{--}56^\circ\text{C}$  im Hochvakuum einsetzen, während reine Produkte bis zu  $180^\circ\text{C}$  stabil sind. Gleiches gilt auch für die Phenylalane, die sich bei  $140^\circ\text{C}$  ( $\text{PhAlH}_2$ ) bzw.  $170^\circ\text{C}$  ( $\text{Ph}_2\text{AlH}$ ) zersetzen (107, 187).

Die Trimethylaminaddukte der Alkylalane und der Phenylalane unterliegen augenscheinlich leicht der Disproportionierung (15, 107, 138). Die noch wenig charakterisierten Verbindungen  $\text{R}_{3-n}\text{AlH}_n \cdot 2\text{NMe}_3$  verlieren

Tabelle 7. *Physikalische Eigenschaften von Alkyl- und Aryl-alanen sowie ihren Koordinationsverbindungen und Derivaten*

	Sp. [°C]	Kp. [°C]	$\bar{n}^a$	$\nu$ AlH [cm <sup>-1</sup> ]	Bemerkungen
AlH <sub>2</sub> Me·NMe <sub>3</sub>	-35	25-26/1	1.95	1750	
AlH <sub>2</sub> Ät·NMe <sub>3</sub>	—	39-40/1	1.60	1750	
AlH <sub>2</sub> Ph·OÄt <sub>2</sub>	125-30 <sup>b</sup>	—	—	—	Schmelzen unter Zersetzung
(AlH <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> ·OÄt <sub>2</sub>	59-61	—	—	—	Leichte Zersetzung unter Disproportionierung (wird auch als gelbes Öl beschrieben, Zers. > 50°)
AlH <sub>2</sub> Ph·NMe <sub>3</sub>	80	—	—	1772	Helgelbes Öl, Zers. bei 80°/0.01
AlH <sub>2</sub> Ph·NÄt <sub>3</sub>	—	—	1.16	1770	
AlHMe <sub>2</sub>	—	154 <sup>c</sup>	3.0	—	
			2-3 <sup>d</sup>		
AlHÄt <sub>2</sub>	—	55-56/IV	3	1800 (breit)	d <sub>4</sub> <sup>20</sup> 0.808; n <sub>D</sub> <sup>20</sup> 1.4701
AlDÄt <sub>2</sub>	—	65-75/0.7	—	—	
AlHBu <sub>1</sub> <sup>4</sup>	—	46-47/10-1	—	—	
		140/4	3	—	
				1777 Cyclohexan),	
				1774 (MeOPh),	
				1772 (OBu <sub>2</sub> ),	
				1773 (OÄt <sub>2</sub> ), 1767 (THF),	
				1753 (NÄt <sub>3</sub> ),	
AlHPh <sub>2</sub>	156-175	—	2.4	—	Schmelzen unter Zersetzung
AlHMe <sub>2</sub> ·NMe <sub>3</sub>	33-35	42-43/1	1.34	1750	
AlHÄt <sub>2</sub> ·NMe <sub>3</sub>	-28	63-65/1	1.18	1730	
AlHPh <sub>2</sub> ·NÄt <sub>3</sub>	—	—	1.31	1780	hellgelbes Öl; Zers. 80°/0.01
AlHPh <sub>2</sub> ·0.75 OÄt <sub>2</sub>	70-74	—	—	—	

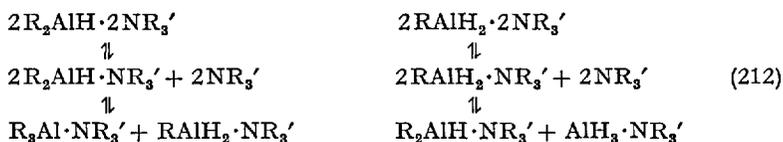
<sup>a</sup> Assoziationsgrad in Benzol; je nach Temperatur di- bis trimer.

<sup>b</sup> Dieser Wert erscheint fraglich;

<sup>c</sup> Extrapolierter Wert;

<sup>d</sup> In der Gasphase

im Vakuum bereits unterhalb von Raumtemperatur 1 Mol Amin (15). Die Sublimation der Monoaminate ist fast immer von einer Disproportionierung begleitet, so daß sich in den leichter flüchtigen Fraktionen  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$ , in den schwerer flüchtigen organylreichere Produkte anreichern (15, 106, 138, 241). Dies ist wegen der leicht erfolgenden Austauschreaktionen nicht unerwartet, wenngleich das Gleichgewicht der Reaktion bei Raumtemperatur auf der Seite der gemischten Verbindungen liegt. Das Schema (212) wird den beobachteten Verhältnissen gerecht.



## 2. Reaktion mit Basen

Als typische Lewis-Säuren reagieren die Organylalane mit zahlreichen Elektronendonormolekülen.

Die Ätherate  $\text{R}_{3-n}\text{AlH}_n \cdot \text{OR}_2'$  sind in definierter Form nicht immer zugänglich, da wegen der beträchtlichen Stabilität der Al-H-Al-Bindung das Gleichgewicht der Reaktion (213) weitgehend auf der linken Seite



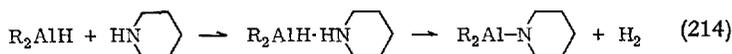
liegen kann (82). Dies gilt insbesondere für sperrige Reste R und wenig basische Äther, wie Diäthyläther. Aus diesem Grunde werden z. B. aus ätherischen Lösungen von  $\text{PhAlH}_2$  oder  $\text{Ph}_2\text{AlH}$  relativ ätherarme Phenylalane mit Petroläther gefällt (106). Die an Äther reichen Phenylalane schmelzen wesentlich tiefer als die ätherarmen Produkte.

Stabilere Addukte sind mit Tetrahydrofuran oder Dimethyläther zu erwarten; nähere Untersuchungen liegen aber nicht vor.

Die stärkere Base Trimethylamin verdrängt Koordinationsäther aus den Organylalan-Ätheraten. Dabei werden bei Amin-Überschuß bis zu 2 Mol  $\text{NMe}_3$  aufgenommen. Die Verbindungen  $\text{R}_{3-n}\text{AlH}_n \cdot 2\text{NMe}_3$  spalten jedoch, bedingt durch die sterischen Verhältnisse, leicht 1 Mol Amin ab und zwar leichter als  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  (15).

Wegen der Disproportionierung der Organylalan-Trimethylamine nach (212) ist die Isolierung reiner Verbindungen sehr erschwert und wahrscheinlich nur unter ganz genau definierten Bedingungen möglich. Offenbar kann man durch rasche Destillation Alkylalan-Trimethylamin-Addukte isolieren (138). Ein eingehendes Studium der Alkyl- und Arylalan-Amine mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie könnte die sich z. T. widersprechenden Ergebnisse auf diesem Gebiet klären.

Die Alkylalane lagern auch leicht Ammoniak, primäre oder sekundäre Amine an (97,100); diese Addukte sind jedoch wegen der Gegenwart von positiviertem und negativiertem Wasserstoff im gleichen Molekül instabil. Unter Wasserstoffentwicklung entstehen aus ihnen die dimeren oder polymeren Alkylaluminiumamide oder Alkylaluminiumimide. Die ebenfalls mögliche Eliminierung von Alkan aus den Addukten erfordert härtere Bedingungen, so daß z.B. die Reaktion (214), die bei 40°C quantitativ ist, zur Bestimmung von Dialkylalanen in Gemischen mit R<sub>3</sub>Al dienen kann (119).



In Analogie zu (214) sind die Verbindungstypen R<sub>2</sub>Al-NH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>Al-NHR und R<sub>2</sub>Al-NR<sub>2</sub> darstellbar (40,82,119), Verbindungen des Typs RHA1-NR<sub>2</sub> etc. sind dagegen noch kaum untersucht.

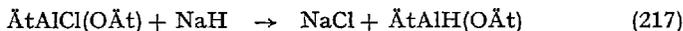
Außer den oben genannten Basen werden auch anionische Basen leicht von den Organylalanen gemäß (215) zu Organylalanaten angelagert, die



ihrerseits in der Lage sind, R<sub>2</sub>AlH oder AlR<sub>3</sub> z.B. zu LiAlH<sub>2</sub>Ät<sub>2</sub> · 2 AlHÄt<sub>2</sub> zu addieren (90). Besonders leicht erfolgt Addition von LiH oder NaH in Äther- oder Kohlenwasserstofflösung zu Alkylalanaten (157) oder Arylalanaten (107) (X<sup>-</sup> = H<sup>-</sup>). Auch Alkoholate reagieren leicht mit Diäthylalan. Wegen der beachtlichen Stabilität der Al-O-Bindung wird in unpolaren Medien aus dem intermediär entstehenden Komplexhydrid Natriumhydrid nach (216) abgespalten. Es resultiert z.B. dimeres Diäthylaluminiumäthoxid (98).



In polaren Medien wie Tetrahydrofuran sind derartige Komplexe jedoch stabil, so daß man z.B. bei der Reduktion von Äthylaluminium-äthoxidchlorid über das Hydrid das zugehörige Alanat erhält (74):



### 3. Hydridübertragung

Bei den Alkylalanen überwiegt die hydrierende Wirkung die alkylierende. Aus diesem Grunde können sie in zahlreichen Fällen Hydrierungsmittel wie LiH, NaH, LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub> etc. ersetzen, zumal sie heute

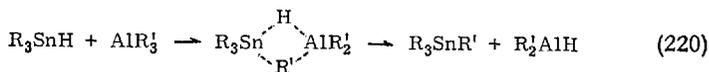
auch in technischem Maße zugänglich sind. Hinzu kommt, daß die nahezu ausschließlich zur Hydrierung verwendeten Dialkylalane mit allen „inaktiven“ organischen Lösungsmitteln mischbar sind oder auch ohne Verdünnungsmittel eingesetzt und Reaktionen noch bei 160°C durchgeführt werden können.

Über den Alkyl-Hydrid-Austausch zwischen Dialkylalan und den Organylen des Zinks, Cadmiums, Quecksilbers und Magnesiums, der zur Alkylierung von Alanen dient, ist nur  $MgH_2$  zugänglich (155). Gebildetes  $ZnH_2$  zerfällt wie  $CdH_2$  und  $HgH_2$  unter den Reaktionsbedingungen (60–100°C) in  $H_2$  und Metall. Bei tieferen Temperaturen ist auch noch  $ZnH_2$  darstellbar (16).

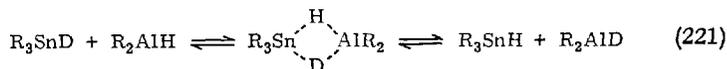
Ein partieller Austausch der Alkylgruppen erfolgt bei der Umsetzung zwischen Dimethylalan und Dimethylberyllium (16). Es resultiert Methylberylliumhydrid nach (219). Wohl als Folge vergleichbarer „Aciditäten“ stellt sich hier ein Austauschgleichgewicht ein.



Zinnalkyle sind mit Dialkylalanen nicht leicht zu hydrieren, da das Gleichgewicht der Reaktion (220) auf der rechten Seite liegt. Deshalb gelingt eine Hydrierung von Aluminiumtrialkylen mit Stannanen zu Dialkylalanen leicht (122). Man muß annehmen, daß der Alkyl-Hydrid-



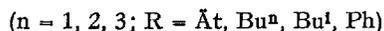
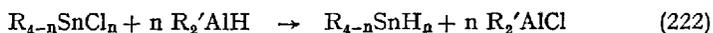
Austausch über Mehrzentrenbindungen im Sinne von (220) abläuft. Bei erhöhter Temperatur erfolgt diese Reaktion rascher. Ist sowohl am Zinn- wie am Aluminium-Atom ein Wasserstoffatom gebunden, so erfolgt nur Wasserstoffaustausch, da die Sn–H–Al-Bindung vor einer Sn–R–Al-Brückenbindung bevorzugt ist. Bei Verwendung von deuterierten Stannanen kommt es dabei zur gleichmäßigen Verteilung der Deuteriumatome zwischen der Zinn- und der Aluminium-Verbindung (123).



Rascher und quantitativer verlaufen jene Hydrierungen, bei denen die entstehenden Wasserstoff-Verbindungen leichtflüchtig sind und in denen der nukleophile Angriff auf das Organylalan begünstigt ist. Dies

ist dann der Fall, wenn die zu hydrierende Verbindung über Atome mit freien Elektronenpaaren verfügt.

So gelingt die Hydrierung von  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{SiHCl}_3$  zu Silan mit  $\text{Ät}_2\text{AlH}$  bei  $30^\circ\text{C}$  in ausgezeichneten Ausbeuten (158). Ebenso werden zahlreiche Organylzinnchloride durch Dialkylalane bei  $-20$  bis  $0^\circ\text{C}$  gemäß (222) in die entsprechenden Organylstannane überführt (120–122).



Eine Alkylierung erfolgt unter diesen Bedingungen nicht, wohl aber bei der Hydrierung von  $\text{SnCl}_4$  mit Diisobutylalan. Man erhält unter Reduktion ein Isobutylzinn(II)-chlorid noch unbekannter Konstitution (180).

An Stelle der Siliciumchloride kann man z.B. auch Si–O-Verbindungen zur Darstellung von Silanen einsetzen. Hexamethyldisiloxan wird von Diäthylalan glatt zu Trimethylsilan umgesetzt (86,87).

Die Spaltung der Sn–N-Bindung von Amino-alkylstannanen durch Dibutylalanan zu Organylstannanen bereitet keine Schwierigkeiten (95). Die erhöhte Reaktivität der O- und N-haltigen Verbindungen dürfte durch erleichterte Adduktbildung zwischen den Komponenten bedingt sein.

#### 4. Hydroaluminierung

Die Hydroaluminierung organischer Verbindungen mit Alkylalanen und Trialkylalanen wurde ausführlich von Köster und Binger (94) beschrieben, so daß auf diese für die Darstellung von metallorganischen Verbindungen des Aluminiums wichtigen und für die Synthese organischer Verbindungen bedeutungsvollen Reaktionen (vgl. auch (24, 241, 245, 246)) hier nicht eingegangen wird.

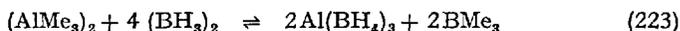
### VIII. Aluminiumboranate

1939 berichteten *H. I. Schlesinger, R. T. Sanderson* und *A. B. Burg* (166) über eine Verbindung aus Aluminium, Bor und Wasserstoff, das Aluminiumboranat  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ , die bislang leichtestflüchtige Aluminiumverbindung (167). Sie beansprucht wegen ihrer herausragenden physikalischen Eigenschaften, ihrer großen chemischen Reaktionsfähigkeit und ihrer interessanten Chemie reges Interesse. Sie ist deshalb neben den Alkali-metall-boranaten das am besten bekannte und untersuchte Metallboranat.

## A. Darstellung von Aluminiumboranat

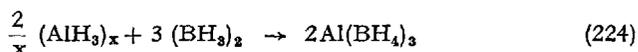
### 1. Solvensfreies Aluminiumboranat

Der Austausch von Methylgruppen des Aluminiumtrimethyls durch Wasserstoffatome mittels Diboran stellt die klassische Darstellungsmethode für  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  dar. Dazu ist eine wiederholte Behandlung von dimerem  $\text{AlMe}_3$  mit Diboran  $(\text{BH}_3)_2$  und Abdestillieren aller flüchtigen Produkte bei  $-95^\circ\text{C}$  erforderlich. Die Methylgruppen werden unter diesen Bedingungen hauptsächlich in Trimethylbor übergeführt und nicht in Form von Methylboranen entfernt. Der Reaktionsablauf entspricht im wesentlichen der Gl. (223). Trotz des leicht verschiebbaren Gleichge-



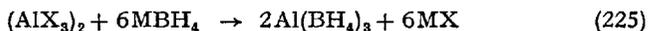
wichtes sind  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Ausbeuten bis zu 80% bezogen auf Aluminium und bis zu 70% bezogen auf Diboran zu erzielen (167).

Einfachere Verhältnisse liegen vor bei einer Gewinnung nach (224), da  $(\text{AlH}_3)_x$  in fester, wenngleich auch nicht völlig ätherfreier Form heute



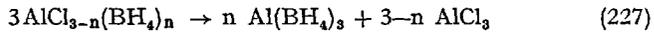
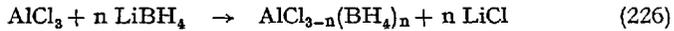
leicht zugänglich ist (61). Dabei konnte die Existenz der borärmeren Glieder  $\text{HAl}(\text{BH}_4)_2$  und  $\text{H}_2\text{AlBH}_4$  als Zwischenprodukte der Reaktion wahrscheinlich gemacht werden (192). Allerdings sind die zur Erzielung einer optimalen  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Ausbeute erforderlichen Reaktionsbedingungen nicht bekannt, desgleichen fehlen Angaben über die Charakterisierung der genannten solvensfreien Zwischenglieder.

Der günstigste und zur Bereitung größerer Mengen  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  geeignetste Weg führt über die doppelte Umsetzung von Aluminiumhalogeniden mit Alkalimetallboranaten nach (225) (164, 124). Aluminiumboranat muß



dabei laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden; dann sind Ausbeuten von 80–95% zu erreichen. Die Ausbeute ist sowohl vom Aluminiumhalogenid als auch vom Alkalimetallboranat abhängig (7, 124). Während man die besten Resultate mit  $\text{LiBH}_4$  und  $\text{AlCl}_3$  erzielt – die Umsetzung beginnt dann bereits bei Raumtemperatur – reagiert  $\text{NaBH}_4$  langsamer und am besten mit einem großen  $\text{AlCl}_3$ -Überschuß bei Temperaturen von  $110$ – $130^\circ\text{C}$ .  $\text{KBH}_4$  setzt sich nur träge um; auch die Verwendung von  $\text{AlBr}_3$  an Stelle von  $\text{AlCl}_3$  bietet kaum Vorteile.

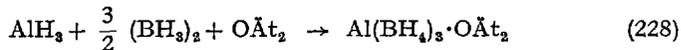
Der Ersatz von Chlorid gegen Boranat im  $\text{AlCl}_3$  erfolgt schrittweise. Deshalb finden sich unter den Reaktionsprodukten auch die instabilen Aluminium-chlorid-boranate (226), die sich leicht nach (227) disproportionieren (134).



Aluminiumboranat reagiert mit Alkalimetallhalogeniden bzw. Alkalimetallboranaten (vgl. S. 418); deshalb sind die Reaktionsbedingungen für den glatten Verlauf der Umsetzung (225) entscheidend. Man gewinnt  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  nach (225) auch in Gegenwart von Mineralöl oder Benzol und von Graphitstaub; diese Zusätze sollen das Zusammenbacken der Festprodukte verhindern (78, 79, 247). Hohe Reinheit der Ausgangsmaterialien führt zu höheren Ausbeuten, desgleichen hoher Verteilungsgrad der Salze und gute Durchmischung.

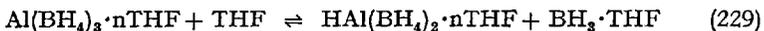
## 2. Solvenshaltige Aluminiumboranate

Erfolgen die Reaktionen (224) und (225) in einem Lösungsmittel mit Donoreigenschaften, so fallen Solvate des Aluminiumboranats an. Das flüssige Diäthylätherat  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{OÄt}_2$  ist heute in großem Maßstab gemäß (228) leicht zugänglich (126, 185). Ein Diboran-Überschuß ist zur



Vermeidung der Bildung von  $\text{HAl}(\text{BH}_4)_2$ - bzw.  $\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4)$ -Ätheraddukten erforderlich (185), Verbindungen, die man bei Verwendung berechneter Mengen  $\text{AlH}_3$  bzw.  $\text{LiAlH}_4$  (6) und  $(\text{BH}_3)_2$  erhält.

In Tetrahydrofuran erlaubt die schwach exotherme Reaktion zwischen  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{THF}$  und  $(\text{BH}_3)_2$  die Gewinnung von kristallinem  $\text{H}_2\text{AlBH}_4 \cdot 2\text{THF}$  und  $\text{HAl}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{THF}$  (131); Aluminiumboranat liegt in der Lösung offenbar im Gleichgewicht mit Boran-Tetrahydrofuran und dem THF-Solvat von  $\text{HAl}(\text{BH}_4)_2$  vor (229). Aus den Lösungen läßt sich deshalb



kein stabiles  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{THF}$  oder  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{THF}$  isolieren (170, 185). Die Basenstärke von Tetrahydrofuran ist offenbar gerade groß genug, um aus einer der drei Boranatgruppen des  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  Boran als  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  ab-

zulösen\*. Wesentlich leichter gelingt dies mit Trimethylamin (167, 150). Auch die doppelte Umsetzung von Aluminiumhalogeniden mit Boranaten in Analogie zu Gl. (225) führt in Äther zu solvatisiertem Aluminiumboranat. Der Reaktionsablauf ist dann stark abhängig von den Versuchsbedingungen; ein völliges Verständnis der Verhältnisse ist aber noch nicht möglich, so daß weitere, eingehendere Untersuchungen erforderlich sind. Sorgt man nämlich für einen örtlichen Überschuß an Lithiumboranat, so kann man in ätherischer Lösung nach (230) unreines Aluminiumboranat-Diäthylätherat gewinnen (126). Durch die Nebenreaktion (231), die in der Kälte zur Hauptreaktion ge-

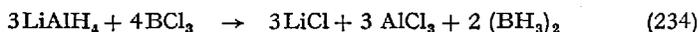
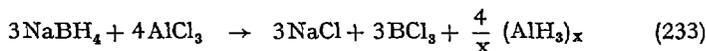


macht werden kann, entsteht Diboran (126). Andererseits reagiert Lithiumboranat auch mit Aluminiumboranat in Äther nach (232) zu einem instabilen Tripelhydrid, wird also von der Base  $\text{BH}_4^-$  abgefangen



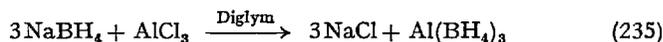
(125)\*\*. Da außerdem noch weitere, bislang nicht identifizierte Produkte bei der  $\text{AlCl}_3$ - $\text{LiBH}_4$ -Umsetzung in Äther auftreten, wird verständlich, warum in diesem System  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{OÄt}_2$  schwierig darstellbar ist.

Verwendet man zur doppelten Umsetzung mit  $\text{AlCl}_3$  an Stelle von  $\text{LiBH}_4$  das in Äther praktisch unlösliche  $\text{NaBH}_4$ , so erhält man gemäß (233) bei genügend langer Reaktionszeit nicht Aluminiumboranat sondern Aluminiumwasserstoff (175):



Dies ist insofern überraschend, als  $\text{BCl}_3$  von  $\text{LiAlH}_4$  nach (234) zu Diboran hydriert wird, d.h. daß auch  $(\text{AlH}_3)_x$  in der Lage sein müßte, das nach (233) anfallende Bortrichlorid zu hydrieren.

Obgleich  $\text{NaCl}$  in Diglym unlöslich ist, fällt bei der Einwirkung von in Diglym gelöstem  $\text{NaBH}_4$  auf  $\text{AlCl}_3$  kein  $\text{NaCl}$  aus. Mithin kann keine Umsetzung nach (235) stattgefunden haben (37).

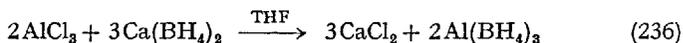


\* Nach den IR-spektroskopischen Untersuchungen von Ehrlich und Young (46) müßte man sogar annehmen, daß alle  $\text{BH}_3$ -Gruppen aus  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  in Tetrahydrofuran als  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  abgespalten werden, was sich präparativ nicht bestätigen läßt (137).

\*\* Das Gleichgewicht liegt weitgehend auf der linken Seite der Gl. (232).

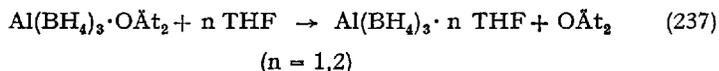
Das so bereitete Reagens ist zwar für die Durchführung zahlreicher Reaktionen von großem Nutzen, seine genauere Konstitution ist aber noch ungeklärt. Sehr wahrscheinlich liegt ein komplexes Boranato-Alanat z. B.  $\text{Na}[\text{AlCl}_3(\text{BH}_4)]$  vor. In Tetrahydrofuran soll keine Umsetzung nach (235) stattfinden (92).

Wird  $\text{NaBH}_4$  hingegen durch das lösliche  $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$  ersetzt, dann resultiert nach (236) eine Lösung von Aluminiumboranat in Tetrahydrofuran

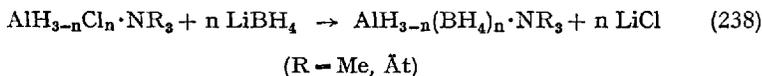


(92). Aus den Lösungen soll sich bei  $-50^\circ\text{C}$  ein kristallines  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Tetrahydrofuran-Addukt (Beschreibung ohne analytische Charakterisierung) abscheiden, desgleichen sollen THF-Lösungen von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  durch Abdestillieren von THF konzentriert werden können. Diese Angaben widersprechen den im System  $\text{AlH}_3\text{--BH}_3\text{--THF}$  aufgefundenen Verhältnissen, entsprechen jedoch der zu erwartenden Stöchiometrie.

Kristallines  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{THF}$  und  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{THF}$  konnten U. Neumaier (125) und H. Suchy (185) bei der Verdrängungsreaktion (237) charakterisieren.

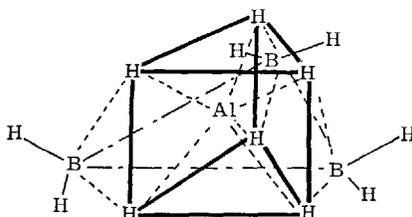


sieren. Amine der Aluminiumboranate,  $\text{AlH}_{3-n}(\text{BH}_4)_n \cdot \text{NR}_3$ , erhält man nach (238) bei der Umsetzung von  $\text{H}_{3-n}\text{AlCl}_n \cdot \text{NR}_3$  mit  $\text{LiBH}_4$  in Benzol (46, 150).



## B. Struktur von $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ und $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NMe}_3$

Die Struktur von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  gibt XXV wieder.



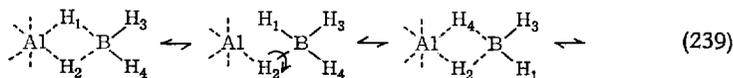
XXV

Die drei Boratome umgeben das Aluminium-Atom planar. Der Al–B-Abstand beträgt 2.15 Å, ein Wert, der fast dem arithmetischen Mittel des Abstandes der Boratome im Diboran (BH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1.77 Å) und des Abstandes der Al-Atome im (AlMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2.55 Å) entspricht, also von Molekülen, in denen analoge Bindungsverhältnisse vorliegen. Die Daten der Elektronenbeugungsaufnahmen erlauben eine Interpretation im Sinne von un-symmetrischen Hydridwasserstoff-Brückenbindungen (22), die aufgrund der verschiedenen Elektronegativität von Aluminium und Bor zu erwarten sind.

Infrarot- und Raman-spektroskopische Untersuchungen entsprechen dem Modell XXV mit D<sub>3h</sub>-Symmetrie (20, 53, 141), so daß die relativ seltene Struktur einer trigonal-prismatischen Anordnung von Wasserstoffatomen um das Aluminiumatom gesichert erscheint.

Die Ergebnisse der Protonenresonanzspektroskopie stehen mit diesem Strukturbild des Al(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nur dann überein, wenn man einen raschen Austausch aller H-Atome annimmt (133). Dem entspricht ein rascher H–D-Austausch zwischen (BD<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Al(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (109). Das bei Raumtemperatur beobachtete breite <sup>1</sup>H-Resonanzsignal wird wahrscheinlich durch elektrische Quadrupolwechselwirkung mit <sup>27</sup>Al bedingt; erst bei Einstrahlung einer Frequenz von 7.8977 MHz beobachtet man das zu erwartende Quartett. Die kernmagnetische Äquivalenz aller 4 H-Atome der BH<sub>4</sub>-Gruppe beweist das im <sup>11</sup>B-Kernresonanzspektrum erscheinende Quintett (118, 133). Sowohl ein „Tunneleffekt“ als auch die Rotation der BH<sub>4</sub>-Gruppen können zur Erklärung dieser Beobachtungen dienen.

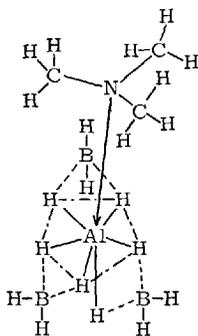
Das „Durchtunneln“ des Bors müßte mit einer Frequenz von 10<sup>3</sup> Hz erfolgen. Mit den chemischen Befunden steht jedoch das Rotationsmodell in besserer Übereinstimmung. Man nimmt ein tautomeres Gleichgewicht (239) an (125, 170, 185), wonach bei BH<sub>4</sub>-Gruppen, die über einfache H-Brückenbindungen an das Al-Atom gebunden sind, ein rascher Austausch



aller H-Atome zwischen Brücken- und terminalen Positionen und umgekehrt erfolgt. Dieser Wechsel ist langsam genug, um die Brückenstruktur mittels IR- und Ramanspektroskopie nachzuweisen.

Um das Konzept von der Doppelbrückenbindungstheorie in kovalenten Boranaten für Verbindungen wie Al(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·OÄt<sub>2</sub> und Al(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·NMe<sub>3</sub> oder AlH(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2THF und Al(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2THF aufrecht zu halten, wäre eine Koordinationszahl von 7 bzw. 8 für das Al-Atom notwendig. Im Falle

eines Überganges zu Bindungen mit einfachen Al–H–B-Brücken müßte für  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{D}$  nur die Koordinationszahl 5 gefordert werden. Strukturuntersuchungen an  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NMe}_3$  zeigen, daß das Aluminiumatom bereit ist, über die Koordinationszahl 6 hinauszugehen (12). Die Anlagerung von Trimethylamin an  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  führt zu einer angenähert tetraedrischen Anordnung der 3 Boratome und des N-Atoms um das Aluminium (11). Die C-Atome stehen auf Lücke zu den 3 Boratomen. Struktur XXVI zeigt, daß die Koordinationssphäre um das Al-Atom am besten durch eine pentagonale Bipyramide beschrieben wird. Das in der CNAIB-Spiegelebene liegende Boratom ist vom Stickstoffatom stärker abgelenkt ( $\sphericalangle \text{NAIB } 122^\circ$ ) als die übrigen ( $\sphericalangle \text{NAIB } 100^\circ$ ). In der pentagonalen Ebene befinden sich 5 H-Atome und das Al-Atom.



XXVI

Die Spitzenpositionen werden vom Stickstoffatom und einem ausgezeichneten H-Atom eingenommen. Dieses Strukturbild gilt bei  $-160^\circ\text{C}$ . Bei Raumtemperatur (11) entspricht die Symmetrie um das Al-Atom wesentlich besser der tetraedrischen, was ebenfalls für den Austausch (239) spricht. Allerdings bieten sich auch andere Erklärungen an (12). Der Übergang\* wird durch die Adduktbildung erleichtert, da dadurch die Polarität der Al–H-Bindung als Folge der koordinativen Bindungen zunimmt, die Aluminium-Wasserstoff-Bindung also geschwächt wird und damit der Säure  $\text{BH}_3$  leichter zur „Addition“ zur Verfügung steht. Die hohe elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Lösungen in THF spricht sogar dafür, daß eine  $\text{BH}_4$ -Gruppe als  $\text{BH}_4^-$  abdissoziiert (170).

\* Von der Doppelwasserstoff-Brückenbindung in die Einfachwasserstoff-Brückenbindung.

## C. Physikalische Eigenschaften des Aluminiumboranats

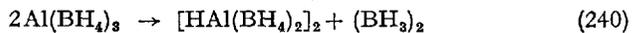
Aluminiumboranat ist die flüchtigste bisher bekannte Aluminium-Verbindung. Die physikalischen Daten (179) sind zusammen mit denen anderer Aluminiumboranat-Derivate und -Addukte in der Tab. 8 aufgeführt. Die extreme Oxydationsempfindlichkeit zusammen mit der beachtlichen Verbrennungswärme von  $-989$  kcal/Mol (154) ( $13.8$  kcal/g) legt eine Anwendung von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  als Treibstoff nahe. Die Bildungswärme von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  beträgt  $-72.1$  kcal/Mol (154) und wurde aus seiner Verbrennungs- und Hydrolysenwärme ( $-196$  kcal/Mol) ermittelt.

## D. Chemische Eigenschaften des Aluminiumboranats

### 1. Thermische Zersetzung

Trotz der großen Bildungswärme von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  zersetzt sich  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  sowohl in reinem Zustand (167) als auch gelöst in Kohlenwasserstoffen relativ rasch ( $0.1\%$  pro Tag). Dabei bildet sich Diboran (1, 247). Bei  $60^\circ\text{C}$  wirkt  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{Cu}$  als Katalysator der Zersetzung, während Weich Eisen und nichtrostender Stahl ebenso wie Glas ohne Wirkung bleiben (1). In der Dampfphase erfolgt der Zerfall langsamer als in der flüssigen Phase; bei  $150$ – $180^\circ\text{C}$  ist die wasserstoffliefernde Zersetzungsreaktion im wesentlichen 1. Ordnung (28). Die festen Pyrolyseprodukte erwiesen sich als uneinheitlich. Sie inhibieren jedoch den Zerfall von in Glasgefäßen aufbewahrtm  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  bei Temperaturen bis  $35^\circ\text{C}$ , verlieren aber bei  $60^\circ\text{C}$  ihre Wirkung (167).

Aus diesen Beobachtungen, die eine eingehendere Bearbeitung des Problems erheischen, kann man auf die Bildung von Pyrolyseprodukten mit Bor–Bor-Bindungen oder B–Al-Bindungen schließen. Dies ist insofern naheliegend, als *Ogg* und *Ray* aus ihren NMR-Untersuchungen ein Gleichgewicht (240) folgerten (133). Diboran zersetzt sich aber bei Tem-



peraturen um  $100^\circ\text{C}$  leicht in Wasserstoff und höhere Borwasserstoffe (Aufbau von Bor–Bor-Bindungen) und diese könnten mit unumgesetzten  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  bzw. dem postulierten  $[\text{HAl}(\text{BH}_4)_2]_2$ , dessen Existenz durch frühere Untersuchungen von *Wiberg* und *Stecher* bereits wahrscheinlich gemacht werden konnte (192), zu höheren, Aluminium enthaltenden Borwasserstoffen reagieren. In der Tat fanden *Wiberg*, *Stecher* und *Neumeier* bei der Pyrolyse von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  ein wasserstoffärmeres, festes Produkt der Zusammensetzung  $[\text{AlB}_3\text{H}_9]_n$ , das formal als ein Komplexhydrid  $2\text{AlH}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{H}_4$  aufgefaßt werden kann (124).

Tabelle 8. *Physikalische Eigenschaften von Aluminiumboranaten und ihren Koordinationsverbindungen*

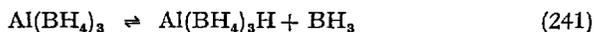
	Fp. [°C]	Kp. [°C]	$\nu$ AlH [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu$ BH <sub>2</sub> Al [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu$ BH <sub>3</sub> terminal	$\delta$ nB [ppm] <sup>a</sup>	J <sub>BH</sub> [Hz]
Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-64.5	44.5	—	2154, 1521	2549	36.8	86
Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·OMe <sub>2</sub>	0-1	20/0.5	—	2130	2495, 2430	—	—
Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·OÄt <sub>2</sub>	-14	30/HV	—	2150	2500, 2435, 2225	35.5	85
Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·THF	24-26	—	—	—	—	37.0	84
Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·SMe <sub>2</sub>	-0.5 bis 1.5	—	—	2115, 2150	2460, 2410, 2270	—	—
Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·NMe <sub>3</sub>	78-80	60/HV	—	2150	2515, 2439	36.5	85
Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·PMe <sub>3</sub>	78	—	—	2107	2490, 2420	35.3	87.6
Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·AsMe <sub>3</sub>	57	—	—	2132	2476, 2425	35.4	87.8
AlH(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2OÄt <sub>2</sub> <sup>c</sup>	10	—	—	—	—	—	—
AlH(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·THF	-6	—	1880	2140	—	35.9	85
AlH(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2THF	78	—	1825	2120	—	37.0	83
AlH(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·NMe <sub>3</sub>	—	59-60/0,03	1832	2142	2458, 2404 <sup>b</sup>	—	—
AlH(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·NÄt <sub>3</sub>	—	72-73/0,007	1870	2170, 2240	2470, 2410 <sup>b</sup> 2300	—	—
AlH <sub>2</sub> BH <sub>4</sub> ·THF <sup>d</sup>	55-58	—	1825	2130	—	36.7	84
AlH <sub>2</sub> BH <sub>4</sub> ·2THF	79-80	—	1825	2182	—	39.4	83
AlH <sub>2</sub> BH <sub>4</sub> ·NMe <sub>3</sub>	19	—	1835	2178	2450, 2404	38.2	85
AlH <sub>2</sub> BH <sub>4</sub> ·2NMe <sub>3</sub> <sup>e</sup>	—	—	—	—	—	38.1	85
[AlH(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	69	30/HV	1880	2152	2490, 2420	37.2	86
[Al(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	156	60/HV	—	2122	2540, 2463	37.6	85

<sup>a</sup> Gegen BF<sub>3</sub>·OÄt<sub>2</sub> als externer Standard. <sup>b</sup> Dublett. <sup>c</sup> Spaltet leicht 1 Mol Äther ab. <sup>d</sup> Zers. 105-110°C.  
<sup>e</sup> Kurze Zeit bei 25°C fest, danach Verflüssigung unter Zersetzung.

## 2. Austauschreaktionen

Die Deuterierung von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  wurde kinetisch untersucht (109,110). Danach erfolgt der Austausch von H gegen D auf zwei Wegen.

Im ersten Fall sind nur zwei Wasserstoffatome in die Austauschreaktion verwickelt, während auf dem zweiten Weg alle zwölf H-Atome des  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  ausgetauscht werden. Als Primärschnitt der Reaktion – die, bezogen auf die Konzentration an  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ , nicht ganzzahliger Ordnung ist – wird die Abspaltung einer Borin-Gruppe nach (241) diskutiert. Diesen Reaktionsschritt nimmt man auch für den Austausch der Boratome bei der Reaktion von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  mit  $(^{10}\text{BD}_3)_2$  an, wobei das abgespaltene  $\text{BH}_3$  mit  $(^{10}\text{BD}_3)_2$  gemäß (242) und (243) weiterreagiert (110):

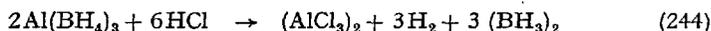


Je ausgetauschtes Boratom werden gleichzeitig 3 H-Atome ausgetauscht. Die scheinbare Aktivierungsenergie für den H–D-Austausch durch  $(^{10}\text{BD}_3)_2$  wurde zu 14 kcal/Mol bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist einem Produkt nichtganzzahliger Konzentrationen proportional. Während bis zu einem  $(^{10}\text{BD}_3)_2:\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Verhältnis = 4:1 das Austauschgesetz  $R = k[(^{10}\text{BD}_3)_2]^{1,2} \cdot [\text{Al}(\text{BH}_4)_3]^{0,52}$  gilt, folgt die Reaktionsgeschwindigkeit bei höherer  $(^{10}\text{BD}_3)_2$ -Konzentration der Gleichung  $R = k[(^{10}\text{BD}_3)_2]^{1,2} \cdot [\text{Al}(\text{BH}_4)_3]^{0,8}$  (110).

Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Primärdissoziation von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  wurde der Wert 0.33 sec erhalten (110).

## 3. Reaktionen mit protonenaktiven Stoffen

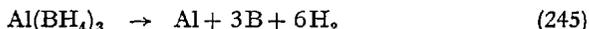
Von der Chemie des Aluminiumboranats sind nur wenige Reaktionen gründlich untersucht worden. Gleiches gilt auch für die Addukte von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ . *Schlesinger* und Mitarbeiter (167) fanden, daß sich  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  bei  $-80^\circ\text{C}$  mit HCl gemäß (244) umsetzt, in dieser Hinsicht also den



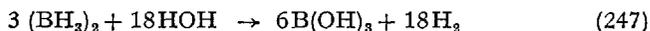
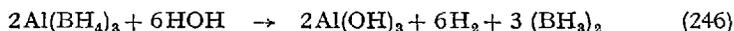
salzartigen Boranaten gleicht. Möglicherweise werden hierbei die Zwischenstufen  $\text{ClAl}(\text{BH}_4)_2$  oder  $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{BH}_4)$  durchlaufen, die sich leicht disproportionieren (134).

Wasser reagiert außerordentlich heftig mit  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ , jedoch ist es sehr schwierig, die Hydrolyse quantitativ zu führen. Genügend lange Reak-

tionszeiten und verhältnismäßig tiefe Temperaturen sind dazu erforderlich. Zwei Hauptursachen sind hier zu nennen: Wird  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  bei Raumtemperatur rasch mit Wasser umgesetzt, so findet man nur 70–80% Wasserstoff. *Schlesinger* et al. (zit. in (7)) führen dies darauf zurück, daß durch die Reaktionswärme ein Teil des Boranats dem Zerfall nach (245)



unterliegt, während bei zu kurzer Reaktionszeit die wie bei allen Boranaten schrittweise ablaufende Hydrolyse noch nicht beendet ist. So bildet sich nach (246) zunächst Diboran, das nur langsam gemäß (247) hydrolysiert wird und zum Teil in die Gasphase entweicht. Deshalb liefert die in der Gasphase durchgeführte Hydrolyse mehr als 95%  $\text{H}_2$  (167).



Das Dimethylätherat von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  reagiert jedoch rasch und quantitativ mit  $\text{H}_2\text{O}$  (7). Hinweise auf den oben diskutierten schrittweisen Hydrolyseverlauf (246) und (247) ergaben sich bei der Umsetzung von  $\text{AlH}_2(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{THF}$  und  $\text{AlH}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{THF}$  mit angesäuertem Wasser (185). Aluminiumboranat unterliegt auch der Solvolyse durch Alkohole, jedoch wurde diese Reaktion noch nicht näher untersucht (185). Auch die Aminolyse von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  ist noch ungeklärt. Ammoniak bildet das Addukt  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NH}_3$  (166, 167), jedoch soll nach *Taylor* (188) ein Hexammoniakat bei  $-196^\circ\text{C}$  entstehen, das den Großteil seines  $\text{NH}_3$ -Gehalts bei Raumtemperatur festhält. Möglicherweise handelt es sich dabei um das Salz  $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6](\text{BH}_4)_3$ , das den Ammoniakaten des Cobalt-, Chrom- (136), Magnesium-, Zink- oder Cadmiumboranats entspräche (173).

#### 4. Reaktionen mit Basen

##### a) Neutralbasen

*Schlesinger* fand bereits 1948, daß  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  chemisch ungesättigt ist und sich wie eine typische Lewis-Säure verhält. Sieht man das  $\text{BH}_4^-$ -Anion als Pseudohalogenid-Ion an – was aufgrund des Grimm'schen Hydridverschiebungssatzes ohne weiteres verständlich ist –, so entspricht  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  formal dem Aluminiumfluorid; wegen der Polarisierbarkeit des Boranations und wegen seines größeren Wirkungsradius ist  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  aber gleichzeitig mit  $\text{AlBr}_3$  vergleichbar. So lagert  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  glatt 1 Mol Äther (24, 125, 167) ( $\text{OMe}_2$ ,  $\text{OÄt}_2$ , THF) an.

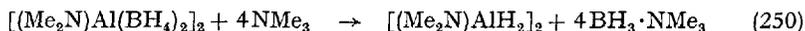


Ebenso vermag sich 1 Mol  $\text{NMe}_3$  mit  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  zu vereinen (167); analog reagieren  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{AsMe}_3$  und  $\text{SMe}_2$  (24). Ein Überschuß von  $\text{NMe}_3$  löst



$\text{BH}_3$ -Gruppen aus  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  als  $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  ab. Die hierbei entstehenden Verbindungen  $\text{H}_{3-n}\text{Al}(\text{BH}_4)_n \cdot \text{NMe}_3$  hat *Ruff* (150) in jüngster Zeit auf anderen Wegen erhalten durch Umsetzung von  $\text{H}_{3-n}\text{AlCl}_n \cdot \text{NMe}_3$  mit  $\text{LiBH}_4$ . Die Verbindungen  $\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4) \cdot \text{NMe}_3$  und  $\text{HAl}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{NMe}_3$  sind farblose, leicht flüchtige Verbindungen – etwa wie  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$ . Die Trennung der bei der Umsetzung von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  mit einem Überschuß an  $\text{NMe}_3$  erhaltenen Gemische ist wegen der ähnlichen Flüchtigkeiten der Verbindungen mit außerordentlichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden. Tensimetrische Titrations von  $\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4) \cdot \text{NMe}_3$  und  $\text{HAl}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{NMe}_3$  mit  $\text{NMe}_3$  zeigen, daß alle  $\text{BH}_3$ -Gruppen dieser Aluminiumboranat-Trimethylamine über die Diaminate zu  $\text{BH}_3 \cdot \text{NMe}_3$  und  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NMe}_3$  abgebaut werden (151).  $\text{PMe}_3$  verhält sich gegenüber  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  wie  $\text{NMe}_3$ , während die schwächeren Basen  $\text{AsMe}_3$ ,  $\text{OMe}_2$  und  $\text{SMe}_2$  bei Raumtemperatur keine  $\text{BH}_3$ -Gruppen ablösen können. Alle 1:1-Addukte zersetzen sich oberhalb von  $50^\circ\text{C}$  rasch (24).

Die in den Dimethylamino-aluminiumboranaten  $\text{HAl}(\text{BH}_4)(\text{NMe}_2)$  und  $\text{Al}(\text{BH}_4)_2(\text{NMe}_2)$  vorliegenden  $\text{Al} \cdots \text{H} \cdots \text{B}$ -Brückenbindungen werden ebenfalls von  $\text{NMe}_3$  nach (250) geöffnet (151).

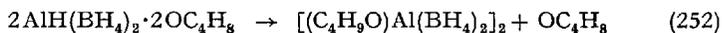


Die thermische Stabilität der Äther- und Trimethylamin-Addukte der Aluminiumboranate ist nicht sonderlich groß. Das bei  $55^\circ\text{C}$  stabile  $\text{H}_2\text{Al}(\text{BH}_4) \cdot \text{NMe}_3$  zersetzt sich bei  $90^\circ\text{C}$  gemäß (251). Der freigewordene



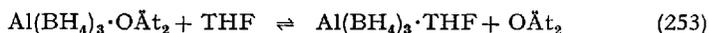
Aluminiumwasserstoff zerfällt also bereits bei  $90^\circ\text{C}$  in die Elemente, was dafür spricht, daß er zunächst in niedermolekularer, also unbeständiger Form anfällt (150).

Die Aluminiumboranat-Ätherate zersetzen sich beim Erhitzen nur teilweise unter Wasserstoffabspaltung, da mit der Zersetzungsreaktion eine Ätherspaltung in Konkurrenz tritt. Diese setzt bei  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{O} \ddot{\text{A}}\text{t}_2$  bei  $80^\circ\text{C}$  rasch ein (125). Ebenso leicht wird auch der Ring des an  $\text{AlH}_{3-n}(\text{BH}_4)_n \cdot 2\text{THF}$  koordinativ gebundenen Tetrahydrofurans ge-



spalten und zur Butoxygruppe hydriert. Im Vakuum erfolgt z. B. die Reaktion (252) bei  $80$ – $90^\circ\text{C}$  nahezu quantitativ (131).

Komplex an Aluminiumboranat gebundener Äther läßt sich nach (253) durch THF verdrängen (131), jedoch scheint in Lösung, zumindest teil-

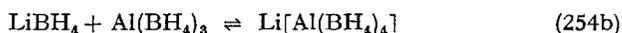
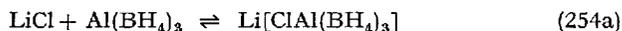


weise, eine reversible Reaktion möglich, da die Messung der elektrischen Leitfähigkeit einer  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Lösung in THF beim Molverhältnis  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 : \text{OÄt}_2 = 1 : 1$  einen ausgezeichneten Punkt liefert (170). Erwartungsgemäß verdrängen die schwachen Basen  $\text{OÄt}_2$  und THF aus  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NMe}_3$  kein Trimethylamin (125). Andererseits deuten IR-Untersuchungen in THF-Lösungen darauf hin, daß  $\text{BH}_3$  aus Aluminiumboranat-Aminaten als  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ , möglicherweise in einer Gleichgewichtsreaktion, abgespalten wird (46).

### b) Anionbasen

Aluminiumboranat verhält sich nicht nur gegenüber Neutralbasen sondern auch gegenüber Anionen-Basen  $\text{X}^-$  als Lewis-Säure. Reaktionen dieser Art wurden von *Wiberg* und *Neumeier* (125) näher untersucht. Je salzartiger MX ist, desto leichter erfolgt die Anlagerung von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ . Im Fall der Alkalihalogenide erlaubt die heterogene Reaktion keine Rückschlüsse auf die stöchiometrische Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen. Man kann jedoch annehmen, daß an der Oberfläche der Salze Anionen des Types  $[\text{XAl}(\text{BH}_4)_3]^-$  gebildet werden.

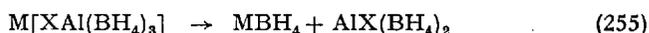
Die Anlagerung von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  an die Salze LiCl (164), NaCl, KCl, BaCl<sub>2</sub>, LiF, NaF und CaF<sub>2</sub> ist reversibel (125). BeCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> und AlF<sub>3</sub> reagieren unter gleichen Bedingungen nicht mit  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ . Nimmt man den Dissoziationsdruck als Maß für die Stabilität der Addukte, so ergibt sich die Reihenfolge  $\text{KCl} \sim \text{NaF} \sim \text{NaCl} \sim \text{LiF} > \text{LiCl} > \text{BaCl}_2 > \text{CaF}_2$ . Aus der Geschwindigkeit der Anlagerung kann man außerdem folgern, daß diese zur Gitterenergie der Salze umgekehrt proportional ist. Da bei der Darstellung von Aluminiumboranat nach (225) auch LiCl entsteht (125), wird verständlich, daß man das entstehende  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  im Vakuum abziehen muß, da es sonst vom feinverteilten LiCl nach (254a) komplex gebunden wird. Wahrscheinlich besteht der Primärschritt dieser Festkörperreaktion in der Bildung von Komplexsalzen wie  $\text{Li}[\text{AlCl}_3\text{BH}_4]$ .



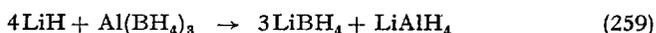
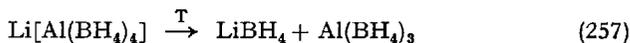
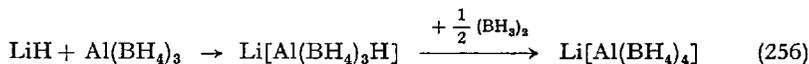
Aluminiumboranat wird aber auch von Alkali- und Tetralakylammoniumboranaten (gemäß (254b)) komplex gebunden (125, 129). Die Reaktion (254b) ist auch in Äther leicht nachweisbar; das Ätherat dieses Triphosphids ist allerdings instabil und liegt im Gleichgewicht mit den Komponenten vor (6, 125, 129, 170). Festes  $\text{LiBH}_4$  lagert 0,4 bis 0,45 Mol

$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  pro Mol  $\text{LiBH}_4$  an (125). Das Addukt besitzt bei  $0^\circ\text{C}$  einen merklichen  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ -Zersetzungsdruck ( $\sim 1-2$  Torr), zersetzt sich aber bei gleicher Temperatur ungefähr hundertmal rascher unter Wasserstoffentwicklung als reines  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  (125).

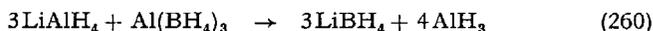
Die Bildung der Salze  $\text{M}[\text{XAl}(\text{BH}_4)_3]$  erfolgt ohne erkennbare Wärmetönung. Die Zersetzung dieser Komplexe kann in Umkehr ihrer Bildung (254a), aber auch nach (255) ablaufen. So finden sich bei der Zersetzung von  $\text{Na}[\text{FAl}(\text{BH}_4)_3]$  Hinweise auf eine flüchtige Verbindung  $\text{FAl}(\text{BH}_4)_2$



(125). Bei Komplexen mit großem Anion X ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{BH}_4, \text{AlH}_4$ ) ist der Zerfall von einer Wasserstoffabspaltung begleitet. Hingegen sind die Komplexe mit  $\text{F}^-$  sowie die sich exotherm bildenden Komplexe mit  $\text{LiH}$  und  $\text{CaH}_2$  in dieser Hinsicht bemerkenswert stabil (125). Sie spalten beim Erhitzen im Vakuum kein  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  ab, nehmen aber leicht Diboran unter Bildung von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  auf. Dem wird ein Reaktionsablauf (256) und (257) gerecht. Nicht auszuschließen ist aber auch eine Reaktion (258) oder (259). Führt man die Reaktion (256) in Äther oder THF mit über-



schüssigem  $\text{LiH}$  durch, so erhält man  $\text{LiAlH}_4$  und  $\text{LiBH}_4$  nach (259) (6, 125). Bei dieser Reaktion kann  $\text{Li}[\text{HAl}(\text{BH}_4)_3]$  als Zwischenstufe durchlaufen werden. Analog wie  $\text{LiH}$  verhält sich auch  $\text{LiAlH}_4$  als Hydridonor, das sich mit  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  in Äther gemäß (260) zu Lithiumboranat und Aluminiumwasserstoff umsetzt (125).



Die zunehmende Basizität in der Reihe  $\text{X} = \text{F}^-, \text{OR}^-, \text{NR}_2^-, \text{CH}_3^-$  sollte sowohl die Verdrängung von  $\text{BH}_4^-$  durch  $\text{X}^-$  in  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  als auch von  $\text{BH}_3$  erleichtern. Bevorzugt wird jedoch neben der Komplexbildung die  $\text{BH}_4^-$ -Substitution. Während im Fall von  $\text{NaF}$  die Komplexbildung dominiert, führt die exotherme Reaktion von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  mit festem  $\text{NaOCH}_3$  zu  $\text{NaBH}_4$  (125).



Natriumamid hingegen reagiert überraschenderweise nur sehr langsam mit  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  – wahrscheinlich wegen zu geringem Oberflächenkontakt –, während die Reaktion von  $\text{LiCH}_3$  mit  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  nach (262) exotherm abläuft. Die konduktometrische Verfolgung dieser Reaktion in Äther lehrt,



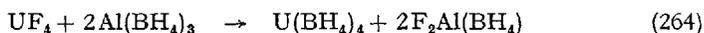
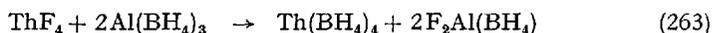
daß  $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_3\text{Me}]$  ein Zwischenprodukt dieser Umsetzung darstellt. Weitere Extrempunkte der Kurve entsprechen den Verbindungen  $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)\text{Me}_3]$  und  $\text{Li}(\text{AlMe}_4)$ . Von diesen Verbindungen erwies sich das aus  $\text{AlMe}_3$  und  $\text{LiBH}_4$  dargestellte  $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)\text{Me}_3]$  als identisch mit der oben genannten Zwischenstufe (125).

Die Stabilität der Aluminiumboranat-Komplexe läßt sich an Hand zahlreicher tautomerer Strukturen, d. h. Rotation von Boranat-Gruppen am Aluminium-Kation, diskutieren. Danach ist zu erwarten, daß Komplexe, die zwei Donorgruppen je  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  enthalten, weniger stabil als entsprechende 1:1 Verbindungen sind, da im Zeitmittel jede Boranat-Gruppe  $1\frac{1}{3}$  Bindungen zum Aluminium-Atom beiträgt, während in den 1:1 Addukten die Bindungsstärke auf  $1\frac{2}{3}$  anwachsen kann. Dies erklärt auch, daß für den Platzwechsel der H-Atome praktisch keine Aktivierungsenergie notwendig ist, jedoch gelten derartige Überlegungen nur, wenn die Koordinationszahl 6 des Aluminiums nicht überschritten wird.

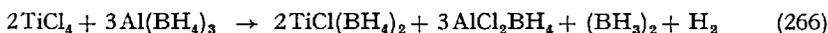
Die zunehmende Stabilität von Komplexen  $\text{M}[\text{XAl}(\text{BH}_4)_3]$  in der Reihe  $\text{X} = \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{H}^-$  läßt sich mit einer zunehmenden Polarität der  $\text{Al}-\text{BH}_4$ -Bindung erklären. Zweifelsohne ist eine noch umfassendere, systematische Untersuchung analoger Reaktionen zum Verständnis der Komplexchemie des  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  notwendig.

## 5. Weitere Substitutions- und verwandte Reaktionen

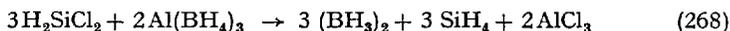
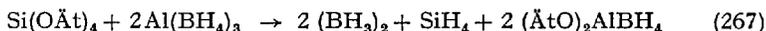
Die Reaktion von  $\text{NaF}$  mit  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  in Analogie zu (254a) deutet bereits die Möglichkeit einer doppelten Umsetzung an. Die Bildung einer  $\text{Al}-\text{F}$ -Bindung ist thermodynamisch sehr günstig, und es ist daher nicht verwunderlich, daß sich  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  mit zahlreichen Fluoriden umsetzt. Nach (263), (264) und (265) werden die flüchtigen Boranate des Urans (162), Thoriums (84), Zirkoniums (84) und Hafniums (84) erhalten.



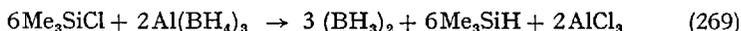
Hafnium- und Zirkoniumfluorid sowie  $\text{TiH}_3$  und  $\text{TiF}_4$  reagieren mit  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  nicht (84), wohl aber ihre komplexen Fluoride außer  $\text{NaTiF}_4$  (84). Beim Erhitzen des nichtflüchtigen Difluoraluminiumboranats auf  $150^\circ\text{C}$  disproportioniert es sich in  $\text{AlF}_3$  und  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ , das abdestilliert (84). Aber auch über entsprechende Metallchloride sind Boranate der Übergangsmetalle darstellbar. So resultiert  $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$  aus  $\text{ZrCl}_4$  und  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  (167), ein  $\text{CTi}(\text{BH}_4)_2$  (84) aus  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  nach (266). Die hy-



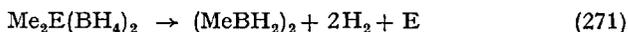
drierende Wirkung der  $\text{AlH}_3$ -Komponente von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  kann zur Hydrierung von Säurehalogeniden genutzt werden. Möglicherweise sind Nichtmetall- oder Organometallboranate instabile Zwischenstufen der Reaktionen. So wird Tetraäthoxysilan gemäß (267) zu Silan hydriert, desgleichen Dichlorsilan gemäß (268) (7).  $\text{H}_3\text{SiCl}$  und  $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$  reagieren



analog, während sich  $\text{SiMe}_4$  und  $\text{SiCl}_4$  nicht mit  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  umsetzen (7). Letzteres ist überraschend und möglicherweise dadurch bedingt, daß wegen der Unpolarität des Moleküls das Chloratom nicht als Donor fungieren kann, denn  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  setzt sich wie  $\text{Ät}_2\text{SiCl}_2$  glatt mit Aluminiumboranat gemäß (269) um (83). Hieraus schlossen *Goodspeed* und



*Sanderson* (68), daß kein  $\text{Me}_3\text{Si}(\text{BH}_4)$  gebildet wird. Wenn jedoch das Zentralatom elektropositiver wird, rückt die Existenz von Boranaten in greifbare Nähe. Man kann deshalb die von *Holliday* und *Jeffers* (83) beobachteten Reaktionen zwischen Aluminiumboranat und den Methylverbindungen des Bleis und Zinns im Sinne von Boranat-Zwischenstufen (270) und (272) interpretieren.



(E = Sn, Pb)

Die Instabilität des nach (272) darstellbaren Bis(dimethylamino)aluminiumboranats im Vergleich zu den stabileren Verbindungen



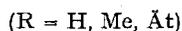
$[(\text{Me}_2\text{N})\text{AlH}(\text{BH}_4)]_2$  und  $[(\text{Me}_2\text{N})\text{Al}(\text{BH}_4)_2]_2$  ist auf eine unkoordinierte Dimethylamino-Gruppe zurückzuführen, die eine Abspaltung von  $\text{BH}_3$  aus der Boranatgruppe einzuleiten vermag (149). Dies unterstreicht auch von chemischer Seite her den Befund, daß die Dimerisierung der Monodimethylamino-aluminiumboranate über koordinative Al-N-Bindungen erfolgt, die, da die freien Elektronenpaare der N-Atome auf diese Weise bindungsmäßig abgesättigt sind, naturgemäß keine Abspaltung von Boran-Gruppen bewirken können.

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Al}(\text{BH}_4)$  zersetzt sich in noch unbekannter Weise u. a. zu  $\text{HAl}(\text{NMe}_2)_2 \cdot 2\text{BH}_2(\text{NMe}_2)$  (150). Wenig stabil ist auch das bei der Umsetzung (273) anfallende Dichloraluminiumboranat-Trimethylaminat (150).



## 6. Reaktion mit organischen Verbindungen

Die hohe Oxydationsempfindlichkeit von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ , das sich mit Sauerstoff in Gegenwart von katalytischen Mengen Wasser von selbst entzündet, sowie seine Reaktionen mit Olefinen machen es als Zünder für Kohlenwasserstoff interessant. Ähnlich wie bei der Hydroaluminierung von Olefinen reagiert auch  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  mit ungesättigten Systemen. Nur tritt hier zusätzlich zur Hydroaluminierung noch Hydroborierung ein, z. B. gemäß (274). Die Reaktion ist 1. Ordnung bezogen auf den Partial-



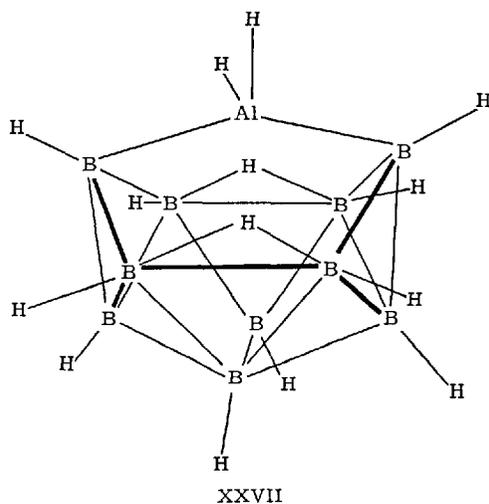
druck des Aluminiumboranats und unabhängig von der Olefinkonzentration (27). Dies steht mit der schon besprochenen Primärdissoziation des  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  (241) im Einklang, die sich wieder als geschwindigkeitsbestimmender Schritt erweist. Die Aktivierungsenergie für alle untersuchten Reaktionen von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  mit Olefinen beträgt 30,4 kcal/Mol; sie ist also ungleich höher als beim Deuteriumaustausch mit  $(^{10}\text{BD}_3)_2$ , so daß dort der Primärdissoziation offensichtlich durch das  $(^{10}\text{BD}_3)_2$  Hilfestellung geleistet wird. Nach der Dissoziation erfolgt dann rasche Hydroaluminierung und Hydroborierung. Sauerstoffspuren beschleunigen die Reaktion (7,27), und Alkylborane verhindern eine Induktionsperiode sowohl bei den explosiv wie nichtexplosiv verlaufenden Reaktionen des  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  mit Olefinen (7). Butadien schließt sich diesem Reaktionsschema nicht an. Augenscheinlich wird es von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  polymerisiert (7).

## E. Alumodecaboranate

Decaboran  $B_{10}H_{14}$  reagiert bei erhöhten Temperaturen mit  $R_3N \cdot BH_3$  unter Wasserstoffentwicklung zu  $(R_3NH)_2B_{12}H_{12}$  (72). Man könnte deshalb erwarten, daß eine Umsetzung mit  $Me_3N \cdot AlH_3$  zu einem  $[Me_3NH]_2B_{10}Al_2H_{12}$  führen könnte, in dem 2 Boratome des  $B_{12}$ -Ikosaders im  $B_{12}H_{12}$ -Ion durch Al-Atome ersetzt wären. In Ätherlösung resultiert jedoch nicht diese Verbindung, sondern nach (275) ein Salz  $[Me_3NH]B_{10}AlH_{14}$ , das



hartnäckig Äther festhält. Dieselbe Verbindung resultiert unter HCl-Eliminierung nach (276). Die sehr heftige Hydrolyse der Verbindung liefert das  $B_{10}H_{15}^-$ -Ion, so daß im Verein mit dem IR-spektroskopischen Befund die Struktur XXVII für das Anion vorgeschlagen wird, in der zwei H-Atome des Decaborans in 6,9-Stellung durch die  $AlH_2^+$ -Gruppe ersetzt sind (72).



## IX. Ausblick

Die Chemie des Aluminiumwasserstoffs und seiner Derivate ist ungemein reizvoll und bietet vom Standpunkt der Koordinationschemie aus gesehen ein interessantes Feld. Zahlreiche neue Derivate harren der Entdeckung, viel Widersprüchliches gibt es noch zu klären, und die verstärkte Anwendung moderner Untersuchungsmethoden wird sicherlich rasch tiefere Einblicke in Zusammenhänge zwischen Konstitution, Bin-

dungsverhältnissen und Struktur in Abhängigkeit von Koordination und Substituenten geben. Viele der Alanderivate dienen schon heute als wertvolle Hydrierungsmittel und zur Darstellung von Organoaluminium-Verbindungen. Auch in dieser Hinsicht steht der Forschung noch ein weites Feld offen. Von besonderem Interesse dürfte aber die Frage nach der Existenz „höherer Alane  $Al_nH_{n+m}$ “ im Sinne der höheren Borane sein. Vielleicht wird diese Frage schon in kurzer Zeit, vielleicht erst in weiter Zukunft beantwortet.

*Herrn Dr. G. Schmid und Frau G. Neumaier danken wir für die Hilfe bei der Ausarbeitung des Manuskripts, der Fraunhofergesellschaft e.V., der Metallgesellschaft AG und der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG für die Förderung unserer Experimentaluntersuchungen auf dem Hydridgebiet.*

## Literatur

1. Adams, R. M.: Boron, Metallo-Boron-Compounds and Boranes; S. 437 ff. New York: Interscience Publ. 1964.
2. Ashby, E. C.: A Direct Route to Complex Metal Hydrides. Chem. Ind. (London) 1962, 208.
3. — The Direct Synthesis of Amine Alanes. J. Amer. chem. Soc. 86, 1882 (1964).
4. — Reactions of Complex Metal Hydrides with Borate Esters. J. Organometal. Chem. 3, 371 (1965).
5. — The Chemistry of Complex Aluminohydrides. Advanc. Inorg. Radiochem. 8, 283 (1966).
6. —, and W. E. Forster: Concerning the Existence of "Triple Metal Hydrides". The Reaction of Lithium Aluminum Hydride with Diborane. J. Amer. chem. Soc. 88, 3248 (1966).
7. —, and P. Kobetz: The Direct Synthesis of  $Na_3AlH_6$ . Inorg. Chem. 5, 1615 (1966).
8. —, G. J. Brendel, and H. E. Redman: Direct Synthesis of Complex Metal Hydrides. Inorg. Chem. 2, 499 (1963).
9. —, and J. Prather: The Composition of „Mixed Hydride“ Reagents. A Study of the Schlesinger Reaction. J. Amer. chem. Soc. 88, 729 (1966).
10. Bacchetti, T.: Reduções con Halogenhidrido del Aluminio. Chimica e Ind. 45, 971 (1963).
11. Bailey, N. A., P. H. Bird, and M. G. H. Wallbridge: Stereochemistry of 1:1 Adducts of Aluminium Compounds: Crystal Structure of Aluminium Borohydride Trimethylamine. Chem. Comm. 1965, 438.
12. — — M. G. H. Wallbridge: The Crystal Structure of Aluminium Borohydride Trimethylamine: Low-temperature Study. Chem. Comm. 1966, 286.
13. Baker, E. B., R. B. Ellis, and W. S. Wilcox: Sodium Borohydride-Borane Complex. J. Inorg. Nucl. Chem. 23, 41 (1961).
14. —, and H. H. Sisler: Some Reactions of the Etherate of Aluminium Triethyl. J. Amer. chem. Soc. 75, 5193 (1953).
15. Banner, I.: Zur Kenntnis des Mono- und Dimethylaluminiumwasserstoffs. Diplomarbeit, Univ. München 1961.

16. *Barbaras, G. D., C. Dillard, A. E. Finholt, T. Wartik, K. E. Wilzbach, and H. I. Schlesinger*: The Preparation of the Hydrides of Zinc, Cadmium, Beryllium, Magnesium and Lithium by the Use of Lithium Aluminium Hydride. *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 4585 (1951).
17. *Barbaras, G., G. D. Barbaras, A. E. Finholt, and H. I. Schlesinger*: Cause of Explosions occasionally observed during Evaporation of Solutions of Aluminium Hydride and Related Compounds. *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 877 (1948).
18. *Bartocha, B., A. J. Bilbo, D. E. Bublitz, u. M. Y. Gray*: Vinyl-aluminium-Verbindungen. *Angew. Chem.* **72**, 36 (1960).
19. — — A Perfluorovinylaluminium Compound. *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2202 (1961).
20. *Bauer, S. H.*: Reanalysis of the Electron Diffraction Data on  $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$  and  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ . *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 622 (1950).
21. *Bayer Farbenfabriken*: Aluminium Hydride; BP 785 348 (1957).
22. *Beach, J. Y., and S. H. Bauer*: The Structure of the Hydrides of Boron, VI.  $\text{AlB}_3\text{H}_{12}$ . *J. Amer. chem. Soc.* **62**, 3440 (1940).
23. *Beattie, I. R., and T. Gilson*: The Vibrational Spectrum of  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 3528.
24. *Bird, P. H., and M. G. H. Wallbridge*: A Study of Metal Borohydrides. The Reaction of Aluminium Borohydride with Various Ligand Molecules. *J. chem. Soc.* **1965**, 3923.
25. *Breisacher, P., and B. Siegel*: Gaseous Alane and Dialane. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5053 (1964).
26. — — Comparative Stabilities of Gaseous Alane, Gallane and Indane. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4255 (1966).
27. *Brokaw, R. S., and R. N. Pease*: The Kinetics of the Reaction of Aluminium Borohydride Vapor with Olefins. *Nuclear Sci. Abstracts* **3**, 233 (1949). Kinetics of the reaction of  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  vapor with olefins. *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3237 (1950).
28. — — The Kinetics of the Thermal Decomposition of Aluminium Borohydride. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1590 (1952).
29. *Brown, H. C., and Ch. J. Shoaf*: Selective Reductions. III. Further Studies of the Reaction of Alcohols with Lithium Aluminium Hydride as a Route to the Lithium Alkoxyaluminiumhydrides. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1079 (1964).
30. — *P. F. Strehle, and P. A. Tierney*: Singly-bridged Compounds of the Boron Halides and Boron Hydrides. *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2020 (1957).
31. —, and *B. C. Subba Rao*: A New Powerful Reducing Agent — Sodium Borohydride in the Presence of Aluminum Chloride and other Polyvalent Metal Halides. *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2582 (1956).
32. *Burg, A. B., and K. Mödritzer*: Chemistry of Phosphorus Aluminium Bonding: Dimethylphosphino-Aluminium Hydrides and Chlorides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **13**, 318 (1960).
33. *Chizinsky, G., G. G. Evans, T. R. P. Gibb jr., and M. J. Rice jr.*: Non-solvated Aluminium Hydride. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 3164 (1955).
34. *Clasen, H.*: Alanat-Synthese aus den Elementen und ihre Bedeutung. *Angew. Chem.* **73**, 322 (1961).
35. — Darstellung von Aluminiumhydrid; DP 1 141 623; C. **134**, 18 217 (1963).
36. *Continental Oil Co.*: Herstellung von Diäthylaluminiumhydrid. *Ind. Patent* 70648 (1960); *Zit.: C.* **135**, Bd. 19, 205 (1964).
37. *Cook, N. C., and J. E. Lyows*: 1,4-Dihydropyridine. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3283 (1965).

38. *Dautel, R., u. W. Zeil*: Kernmagnetische Resonanzspektren von Koordinationsverbindungen des Aluminiumwasserstoffs. *Z. Elektrochemie* *62*, 1139 (1958).
39. — — Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Koordinationsverbindungen des Aluminiumwasserstoffs. *Z. Elektrochemie* *64*, 1234 (1960).
40. *Davidson, N., and H. C. Brown*: The Polymerization of Some Derivatives of Trimethylaluminium. *J. Amer. chem. Soc.* *64*, 316 (1942).
41. —, and *Th. Wartik*: A New Type of Aluminium Hydride Adduct. *J. Amer. chem. Soc.* *82*, 5506 (1960).
42. *Davis, W. D., L. S. Mason, and G. Stegeman*: The Heats of Formation of Sodium Borohydride, Lithium Borohydride and Lithium Aluminium Hydride. *J. Amer. chem. Soc.* *71*, 2775 (1949).
43. *Duter, E.*: Sur l'électrolyse de l'eau distillée. *Compt. rend.* *709*, 108 (1889).
44. *Dymowa, T. N., u. N. G. Je. Lissejewa*: Darstellung von Magnesiumhydridhalogeniden und einige ihrer Eigenschaften. *Neorgan. Chim.* *8*, 1574 (1963).
45. *Ehrlich, R., and A. R. Young, II*: The Chemistry of Alane. X. Dimethyl- and Diethylaluminium Cyanide. *J. Inorg. Nucl. Chem.* *28*, 674 (1966).
46. — — The Chemistry of Alane. IX. Triethylamine diborohydrido alane. *J. Inorg. Nucl. Chem.* *28*, 670 (1966).
47. — —, *B. M. Lichstein, and D. D. Perry*: The Chemistry of Alane, I. Some Observations on the Effect of the Coördinating Base on the Aluminium-Hydrogen Absorption in the Infrared. *Inorg. Chem.* *2*, 650 (1963).
48. — — — — The Chemistry of Alane, II. Polyiminoalanes. *Inorg. Chem.* *3*, 628 (1964).
49. — —, *G. Rice, J. Dvorak, Ph. Shapiro, and H. F. Smith*: The Chemistry of Alane, XI: A new Complex Lithium Aluminium Hydride  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ . *J. Amer. chem. Soc.* *88*, 858 (1966).
50. —, *Ch. B. Parisek, and G. Rice*: The Chemistry of Alane, VII. Trialkylamine Phenylalanes. *Inorg. Chem.* *4*, 1075 (1965).
51. *Elie!, E. L., and M. N. Rerick*: Reduction with Metal Hydrides, VIII. Reduction of Ketones and Epimerization of Alcohols with Lithium-Aluminium Hydride — Aluminium Chloride. *J. Amer. chem. Soc.* *82*, 1367 (1960).
52. *Eley, D. D., and H. Watts*: Aluminium Halide Complexes with Pyridine, Trimethylamine and Triethylamine, Part I. *J. chem. Soc. [London]* *1952*, 1914.
53. *Emery, A. R., and R. C. Taylor*: Raman Spectra and vibrational Assignments of Aluminium borohydride and some isotopic Derivatives. *Spectrochim. Acta* *16*, 1455 (1960).
54. *Eriksson, G., u. E. Hulthén*: Das Bandenspektrum von  $\text{AlH}_3$ . *Z. Phys.* *34*, 780 (1925).
55. *Evans, G. G., J. K. Kennedy jr., and F. P. Del Greco*: Conductometric Study of the Reactions between Metal Halides and Lithium Aluminium Hydride, I. Aluminium Chloride. *J. Inorg. Nucl. Chem.* *4*, 40 (1957).
56. —, and *F. P. Del Greco*: Conductometric Study of the Reactions between Metal Halides and Lithium Aluminium Hydride, II. Aluminium Iodide. *J. Inorg. Nucl. Chem.* *4*, 48 (1957).
- 56a. *Fessl, K.*: Zur Umsetzung von Aluminiumhydrid mit Bor- und Aluminiumtrimethyl und zur Verflüchtigung solvatfreien Aluminiumhydrids in Hochvakuum. Dissertation, Univ. München, 1965.

57. *Fetter, N. R., and B. Bartocha*: The Chemistry of Aluminum-Nitrogen Compounds, I. Reactions of Trimethylaluminum and Trimethylaluminum Trimethylamine with several Methylhydrazines. *Canad. J. Chem.* **39**, 2001 (1961).
58. — — The Chemistry of Aluminum-Nitrogen Compounds, II. Reactions of Tetramethyltetrazenes with Aluminium Hydride and Trialkylaluminum Complexes. *Canad. J. Chem.* **40**, 342 (1962).
59. — —, *F. E. Brinckman jr., and D. W. Moore*: Some Reactions of Organoaluminum Compounds with Nitrogen containing Bases. *Canad. J. Chem.* **41**, 1359 (1963).
60. *Finholt, A. E., G. D. Barbaras, G. K. Barbaras, G. Urry, Th. Wartik, and H. I. Schlesinger*: The Preparation of Sodium and Calcium Aluminum Hydrides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 317 (1955).
61. —, *A. C. Bond jr., and H. I. Schlesinger*: Lithium Aluminium Hydride, Aluminium Hydride and Lithium Gallium Hydride, and some of their Applications in Organic and Inorganic Chemistry. *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1199 (1947).
- 61a. —, and *E. C. Jacobson*, The Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid with Lithium Aluminum Hydride. *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3943 (1952).
62. —, *C. Helling, V. Imhof, L. Nielsen, and E. Jacobson*: Complex Aluminohydrides containing Nitrogen, Phosphorus and Arsenic. *Inorg. Chem.* **2**, 504 (1963).
63. *Ford, T. A., G. H. Kalb, A. L. McClelland, and E. L. Muettterties*: Chemistry of Boranes, XV. Synthesis of Diborane from Boric Oxide. *Inorg. Chem.* **3**, 1032 (1963).
64. *Fritz, G., u. G. Trenczek*: Bildung und Eigenschaften von Aluminium-Phosphor-Verbindungen. *Z. anorg. allg. Chem.* **331**, 206 (1964).
65. *Fraser, N., N. N. Greenwood, and P. Straughan*: Aluminium Hydride Adducts of Trimethylamine: Vibrational Spectra and Structure. *J. Chem. Soc. [London]* **1963**, 3742.
66. *Gaylord, N. G.*: Reduction with Complex Metal Hydrides. New York, London: Interscience Publishers, Inc. 1956.
67. *Gmelins* Handbuch der Anorganischen Chemie, Aluminium, Teil B, System Nr. 35, S. 1. Weinheim: Verlag Chemie 1933.
68. *Goodspeed, N. C., and R. T. Sandevson*: The Reaction of Aluminium Borohydride and Trimethylchlorosilane. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 266 (1956).
69. *Graf, H.*: Über monomeren Aluminiumwasserstoff  $AlH_3$  und seine Umsetzung mit Trimethylamin und Aluminiumhalogenid. Diplomarbeit, Univ. München, 1953.
70. *Grafstein, D., and C. Vogel*: The Chemistry of Alane, VI. Preparation of an Aluminium Difluoramide from Trimethylamine-Alane and Difluoramine. *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1576 (1966).
71. *Graham, W. A. G., and F. G. A. Stone*: The Relative Stabilities of some Molecular Addition Compounds of Boron. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 164 (1956).
72. *Greenwood, N. N., and J. A. McGinnety*: Reactions of Decaborane with Adducts of Aluminium and Gallium Hydride; *Chem. Comm.* **1965**, 331.
73. *Hajós, A.*: Komplexe Hydride. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1966.
74. *Hamprecht, G., and M. Schwarzman*: Alkali metal salts of  $AlH_2Et(OR)$ ; US-Patent 3060216. *Chem. Abstracts* **58**, 7973 (1963).

75. *Heitsch, C. W.*: New Evidence for free AlH; *Nature* 195, 995 (1962).
76. —, *C. E. Nordman*, and *R. W. Parry*: The Crystal Structure and Dipole Moment in Solution of the Compound  $\text{AlH}_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_3)_3$ . *Inorg. Chem.* 2, 508 (1963).
77. *Hertwig, K. A.*: DP 911131 (1954).
78. *Hinckamp, J. B.*: Darstellung von Aluminiumboranat; US-Patent 2854312 (1958).
79. —, u. *V. Hnizda*: Aluminium Borohydride Preparation. *Ind. Engng. Chem.* 47, 1560 (1955).
80. *Hodgman, C. D.*: Handbook of Chemistry and Physics. Cleveland: The Chemical Rubber Publishing Co. 1965.
81. *Hoffmann, E. G.*: Adiabatische Kryometrie und ihre Anwendung auf Organoaluminium-Verbindungen. *Liebigs Ann. Chem.* 629, 104 (1960).
82. —, u. *G. Schomburg*: Infrarotabsorption und Assoziation von Dialkyl-Aluminiumhydriden. *Z. Elektrochem.* 61, 1101 (1957).
83. *Holliday, A. K.*, and *W. Jeffers*: The Reaction of Aluminium Borohydride with Tin and Lead Tetramethyl. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 6, 134 (1958).
84. *Hoekstra, H. R.*, and *J. J. Katz*: The Preparation and Properties of the Group IV-B Metal Borohydrides. *J. Amer. chem. Soc.* 71, 2488 (1949).
85. *Jackson, H. L.*, *F. D. Marsh*, and *E. L. Muetterties*: Chemistry of Silane, I., Preparation of Silane. *Inorg. Chem.* 2, 43 (1963).
86. *Jenkner, H.*: Über die Reaktion aluminiumorganischer Verbindungen mit Organo(poly)siloxanen. Alkylaluminiumsilanolate. *Z. Naturforschg.* 14b, 133 (1959).
87. — Alkylierungen mit Aluminiumalkylen; *Chem. Ztg.* 86, 527, 563 (1962).
88. *Johnson, A. W.*: Organische Chemie. *Sci. Progr.* 51, 84 (1963).
89. *Johnson, J. E.*, *R. H. Blizzard*, and *H. W. Carhart*: Hydrogenolysis of Alkyl Halides by Lithium Aluminium Hydride. *J. Amer. chem. Soc.* 70, 3664 (1948).
90. *Kobetz, P.*, *W. E. Becker*, *R. C. Pinkerton*, and *J. B. Honeycutt jr.*: Some New Reactions of Complex Metal Hydrides of Aluminum. *Inorg. Chem.* 2, 859 (1963).
91. *Kollonitsch, J.*: A New Class of the Complex Hydrides. *Nature* 189, 1005 (1961).
92. —, and *O. Fuchs*: Preparation of Aluminium Borohydride and its Application in Organic Reductions. *Nature* 176, 1081 (1955).
93. *Köster, R.*: Neue präparative Möglichkeiten in der Bor- und Silicium-chemie. *Angew. Chem.* 68, 383 (1956).
94. —, and *P. Binger*: Organoaluminum Compounds. *Advanc. Inorg. Chem. Radiochem.* 7, 263 (1965).
95. *Kula, M. R.*, *J. Lorberth*, u. *E. Amberger*: Notiz zur Reaktivität der Zinn-Stickstoff-Bindung. *Chem. Ber.* 97, 2087 (1964).
96. *Laubengayer, A. W.*, *K. Wade*, and *G. Lengnick*: Aluminium-Nitrogen Polymers. The Formation and Condensation of Adducts of Triphenylalane with Methylamine and Dimethylamine. *Inorg. Chem.* 1, 632 (1962).
97. —, *J. D. Smith*, and *G. G. Ehrlich*: Aluminium-Nitrogen Polymers by Condensation Reactions. *J. Amer. chem. Soc.* 83, 542 (1961).
98. *Lehmkuhl, H.*: Zur Komplexbildung aluminiumorganischer Verbindungen. *Angew. Chem.* 75, 1090 (1963).
99. *Lipscomb, W. N.*: Boron Hydrides. New York: W. A. Benjamin Inc. 1963.

100. *Longi, P., G. Mazzanti, e F. Bernardini*: Sintesi di alcuni composti metallo-ammidici dell' alluminio e del berillio. *Gazz. Chim. Ital.* 90, 180 (1960); *Chem. Abstr.* 55, 11339 (1961).
101. *Longuett-Higgins, H. C.*: The Structure of Some Electron-deficient Molecules. *J. Chem. Soc.* 1946, 139.
102. *McDonald, T. R. R., and W. S. McDonald*: The Crystal and Molecular Structure of  $[\text{PhAlNPh}]_4$ . *Proc. chem. Soc. [London]* 1963, 382.
103. *McLure, I., and T. D. Smith*: Formation of Aluminium Hydride Additioncompounds in Ether-Pentane Solutions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 19, 170 (1961).
104. *Marconi, W., A. Mazzei, F. Bonati, and M. de Malde*: Aluminium hydride derivatives containing Al-S bond. *Z. Naturforschg.* 13b, 3 (1963).
105. —, *S. Cucinella, and M. de Malde*: Stereospecific Polymerization of Isoprene with Alano-derivatives and Titanium Compounds. *Makromol. Chem.* 71, 134 (1964).
106. *Martin, M.*: Zur Kenntnis der Phenylalane  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AlH}_2$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AlH}$ . Diplomarbeit, Univ. München, 1956.
107. — Beiträge zur Chemie des Bor- und Aluminiumwasserstoffs. Dissertation, Univ. München, 1959.
108. *May, A.*: Beiträge zur Chemie des Aluminiumwasserstoffs. Dissertation, Univ. München, 1957.
109. *Maybury, C. P., and J. C. Larrabee*: Kinetics of the Exchange Reaction of Aluminium Borohydride with Deuterium; Abstracts of Papers, 135th Meet. Amer. chem. Soc. 1959, 28 M.
110. — Deuterium Exchange between Deuteriodiborane and Aluminium Borohydride. *Inorg. Chem.* 2, 885 (1963).
111. *Michailov, B. M., T. A. Schegoleva, E. M. Schaskova, and V. D. Scheludjakov*: Organobor-Verbindungen, 102. Mitt., Mono(alkylthio)-borane. *Isv. Akad. Nauk, SSSR* 1962, 1143.
112. *Mikhheeva, V. I., M. S. Selivokhina, and V. V. Leonova*: The Conditions for the Formation of a Derivative of Aluminium Hydride Containing Chlorine. *Russ. J. Inorg. Chem.* 4, 1119 (1959).
113. *Miller, A. E. G., J. W. Biss, and L. A. Schwartzmann*: Reductions with Dialkylaluminium Hydrides. *J. org. Chem.* 24, 627 (1959).
114. *Minsker, K. S., V. I. Biryukov, A. I. Graevskii, u. G. A. Razuvaev*: Reaktion der Aluminiumalkyle mit Wasserstoff. *Isv. Akad. Nauk*, 1963, 637.
115. *Mödritzer, K.*: Über Halogenalane und Halogenalazane. Diplomarbeit, Univ. München, 1954.
116. — Zur Kenntnis von Wasserstoff-Verbindungen der 3. u. 5. Hauptgruppe des Periodensystems. Dissertation, Univ. München 1955.
117. *Muetterties, E. L., N. E. Miller, K. J. Packer, and H. C. Miller*: Chemistry of Boranes, XII: Structure of Alkylthioboranes. *Inorg. Chem.* 3, 870 (1964).
118. —, and *W. D. Phillips*: The Use of Nuclear Magnetic Resonance in Inorganic Chemistry. *Avanc. Inorg. Radiochem.* 4, 231 (1962).
119. *Neumann, W. P.*: Die quantitative Bestimmung von Dialkylaluminiumhydriden. *Liebigs Ann.* 629, 23 (1960).
120. — Über Organozinnhydride. *Angew. Chem.* 73, 542 (1961).
121. —, u. *H. Niemann*: Organozinnverbindungen, II. Darstellung von Organozinn-Mono-, -Di- und -Tri-Hydriden. *Liebigs Ann. Chem.* 653, 164 (1962).

122. —, u. *B. Schneider*: Eine metallorganisch katalysiert Anlagerung von Organozinnhydriden an  $\alpha$ -Olefine. *Angew. Chem.* **75**, 790 (1963).
123. —, u. *R. Sommer*: Zur Beweglichkeit des Hydrid-Wasserstoffs in Trialkyl-zinn-, -germanium- und -silicium-hydriden. *Angew. Chem.* **75**, 788 (1963).
124. *Neumeier, W. U.*: Zur Kenntnis der Darstellung und des thermischen Zerfalls von Aluminiumboranat. Diplomarbeit, Univ. München, 1957.
125. — Über das Verhalten von Aluminiumboranat und verwandten Stoffen gegenüber neutralen und anionischen Donatoren. Dissertation, Univ. München, 1958.
126. *Nöth, H.*: Zur Kenntnis von Wasserstoffverbindungen der III. Hauptgruppe des Periodensystems. Dissertation, Univ. München, 1954.
127. —, u. *H. Beyer*: Beiträge zur Chemie des Bors; I. Darstellung und Eigenschaften der Alkylamin-borane,  $R_{3-n}H_nN \cdot BH_3$ . *Chem. Ber.* **93**, 928 (1960).
128. — — Beiträge zur Chemie des Bors; IV. Darstellung von N-Alkyl-B-monohalogen-borazanen. *Chem. Ber.* **93**, 2251 (1960).
129. —, u. *M. Ehemann*: unveröffentlichte Versuche. vgl. Diplomarbeit *E. Ehemann*, Univ. München, 1966.
130. —, u. *P. Konrad*: unveröffentlichte Versuche (1965).
131. —, u. *H. Suchy*: Koordinationsverbindungen von Aluminiumboranaten mit Äther und Tetrahydrofuran. *J. organometallic Chem.* **5**, 197 (1966).
132. *Nystrom, R. F.*: Reduction of Organic Compounds by Mixed Hydrides. I. Nitriles. *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2544 (1955).
133. *Ogg, R. A. jr.*, and *J. D. Ray*: Nuclear Magnetic Resonance Spectrum and Molecular Structure of Aluminium Borohydride. *Disc. Faraday Soc.* **19**, 239 (1955).
134. *Olsen, L.*, and *R. T. Sanderson*: The Reaction of Aluminum Chloride with Lithium Borohydride. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **7**, 228 (1958).
135. *Palenik, G. J.*: The Crystal Structure of the Aluminium Hydride-N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamine Adduct. *Acta Cryst.* **17**, 1573 (1964).
136. *Parry, R. W.*, *D. R. Schultz*, and *P. R. Girardot*: The Preparation and Properties of Hexammine-cobalt(III) Borohydride, Hexammine-chromium(III) Borohydride and Ammonium Borohydride. *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1 (1958).
137. *Peters, F. M.*: Aluminium Hydride Derivatives from the Reactions of Lithium Aluminium Hydride with Trimethylamine and Dimethylamine. *Canad. J. Chem.* **42**, 1755 (1964).
138. —, *B. Bartocha*, and *A. J. Bilbo*: Alkylaluminum Hydride Trimethylamine Complexes. *Canad. J. Chem.* **47**, 1051 (1963).
139. —, and *N. R. Fetter*: Reactions of Bis(dimethylamino)-beryllium with Several Alkylaluminum Hydrides, Aluminum Hydride Trimethylamine, and Trimethylaluminum. *J. organometallic Chem.* **4**, 181 (1965).
140. *Podall, H. E.*, *H. E. Petree*, and *J. R. Zietz*: Relative Ease of Hydrogenolysis of Some Organometallic Compounds. *J. org. Chem.* **24**, 1222 (1959).
141. *Price, W. C.*: The Infrared Absorption Spectra of Some Metal Borohydrides. *J. Chem. Phys.* **17**, 1044 (1949).
142. *Radd, F. J.*, and *W. W. Woods* (Continental Oil Co.): Dialkylaluminum-hydride. DAS 1181217, zit. C. 1965, 8017, Ref. 2182.
143. *Renon, M.*: Les Hydrures métalliques complexes. *Industr. Chim. Belge* **24**, 1177 (1959).

144. Richtsätze für die Nomenklatur der Anorganischen Chemie. Chem. Ber. 92, XLVII (1959).
145. *Roszinski, H., R. Dautel, u. W. Zeil*: Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Koordinationsverbindungen des  $AlH_3$  und  $AlD_3$  im festen und gasförmigen Zustand. Z. Phys. Chem. 36, 27 (1962).
146. *Ruff, J. K.*: The Amine Complexes of Aluminium Hydride, III. Substitution Reactions. J. Amer. chem. Soc. 83, 1798 (1961).
147. — The Preparation and Reactions of Dialkylamino Derivatives of Aluminium. J. Amer. chem. Soc. 83, 2835 (1961).
148. — A New Preparation of Some Dimethylamino Derivatives of Boron. J. org. Chem. 27, 1020 (1962).
149. — The Amine Complexes of Aluminium Hydride, IV. Bis-(dimethylaminoborane)-bis-(dimethylamino)-alane. Inorg. Chem. 1, 612 (1962).
150. — The Amine Complexes of Aluminium Hydride, V. Hydrido Aluminium Borohydride Derivatives. Inorg. Chem. 2, 515 (1963).
151. — Reaction of Trimethylamine with  $H_2AlBH_4 \cdot N(CH_3)_3$ . Advanc. Chem. Soc. 42, 139 (1964).
152. — and *M. F. Hawthorne*: The Amine Complexes of Aluminium Hydride, I. J. Amer. chem. Soc. 82, 2141 (1960).
153. — — The Amine Complexes of Aluminium Hydride, II. J. Amer. chem. Soc. 83, 535 (1961).
154. *Rulon, R. M., and L. S. Mason*: The Heat of Formation of Aluminium Borohydride. J. Amer. chem. Soc. 73, 5491 (1951).
155. *Sacharkin, L. I., u. I. M. Chorlina*: Umsetzung von Diäthylaluminiumhydrid mit Diäthylverbindungen von Zn, Hg, Cd und Mg. J. Obshei Chim. 32, 2783 (1962), zit. C. 1965, 2742.
156. —, u. *V. V. Gavrilenko*: Eine einfache Methode für die Darstellung von Natrium- und Kalium-Aluminium-Hydriden. Doklad. Akad. Nauk SSSR 145, 793 (1963) und persönl. Mitteilung.
157. — — Komplexe von Aluminiumtrialkylen und Dialkylaluminiumhydriden mit Alkalimetallalkylen und ihren Hydriden. J. Obshei Chim. 32, 689 (1962).
158. — —, u. *I. M. Chorlina*: Darstellung von Silan. UdSSR. P. 139311 zit. C. 1965, Nr. 4, 1282.
159. — — — Die Einwirkung von Natriumhydrid auf Äthylaluminiumdichlorid und -dibromid. Isv. Akad. Nauk SSSR 1962, 438.
160. *Schaeffer, G. W., J. S. Roscoe, and A. G. Stewart*: The Reduction of Iron(III) Chloride with Lithium Aluminohydride and Lithium Borohydride: Iron(II) Borohydride. J. Amer. chem. Soc. 78, 729 (1956).
161. *Schlechter, W. H., C. B. Jackson, and R. M. Adams*: Boron Hydrides and Related Compounds. Callery Chem. Co., 1954.
162. *Schlesinger, H. I., u. H. C. Brown*: Uranium(IV) Borohydride. J. Amer. chem. Soc. 75, 219 (1953).
163. —, and *A. B. Burg*: Hydrides of Boron, I. An Efficient new Method of Preparing Diborane. New Reactions for Preparing Bromodiborane and the Stabler Pentaborane,  $B_5H_9$ . J. Amer. chem. Soc. 53, 4321 (1931).
164. —, *H. C. Brown, and E. R. Hyde*: The preparation of other Borohydrides by Metathetical Reactions Utilizing the Alkali Metal Borohydrides. J. Amer. chem. Soc. 75, 209 (1953).
165. —, *N. W. Flodin, and A. B. Burg*: Hydrides of Boron, XII, Symmetrical Dimethyldiborane and the Methyl Derivatives of Borine-Trimethylamine. J. Amer. chem. Soc. 61, 1078 (1939).

166. —, *R. T. Sanderson*, and *A. B. Burg*: A Volatile Compound of Aluminium, Boron and Hydrogen. *J. Amer. chem. Soc.* *61*, 536 (1939).
167. — — — Metallo Borohydrides, I. Aluminium Borohydride. *J. Amer. chem. Soc.* *62*, 3421 (1940).
168. *Schmidbaur, H.*, *W. Findeiss*, u. *E. Gast*: Synthese von Dichlorgallan  $HGaCl_2$ . *Angew. Chem.* *77*, 170 (1965).
169. *Schomburg, G.*, u. *E. G. Hoffmann*: Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Aluminiumwasserstoffverbindungen. *Z. Elektrochem.* *61*, 1110 (1957).
170. *Schrauzer, G. N.*: Über Reaktionen von Hydriden mit Doppelhydriden. Dissertation, Univ. München, 1956.
171. — Über den Reaktionsmechanismus der Lithiumalanat-Bildung. Diplomarbeit, Univ. München, 1956.
172. *Schrötter, H. W.*, u. *E. G. Hoffmann*: Molekülspektroskopische Untersuchungen an Organo-Aluminiumverbindungen. VII Die Raman-spektren einiger Dialkyl-Aluminiumhydride. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* *68*, 627 (1964).
173. *Schubert, F.*, u. *K. Lang*: Neue Wege zur Herstellung von Natriumbor-  
anat und dessen Verwendung. *Angew. Chem.* *72*, 994 (1960).
174. *Schwab, W.*, u. *K. Wintersberger*: Über Darstellung und Eigenschaften von Calcium-aluminium-hydrid;  $Ca(AlH_4)_2$ . *Z. Naturforschg.* *8b*, 690 (1953).
175. *Shore, S. G.*, and *R. W. Parry*: Chemical Evidence for the Structure of the "Diammoniate of Diborane", III. The Reactions of Borohydride Salts with Lithium Halides and Aluminium Chloride. *J. Amer. chem. Soc.* *80*, 12 (1958).
176. *Shriver, D. F.*, and *C. E. Nordman*: The Crystal Structure of Trimethyl-  
amine-Gallane. *Inorg. Chem.* *2*, 1298 (1963).
177. —, *R. W. Parry*, *N. N. Greenwood*, *A. Storr*, and *M. G. H. Wallbridge*:  
Some Observations Relative to Digallane. *Inorg. Chem.* *2*, 867 (1963).
178. *Siegel, B.*: The Reaction between Aluminium and Atomic Hydrogen. *J. Amer. chem. Soc.* *82*, 1535 (1960).
179. *Smith, H. jr.*, and *R. R. Miller*: Some Physical Properties of Diborane,  
Pentaborane and Aluminium Borohydride. *J. Amer. chem. Soc.* *72*, 1452 (1950).
180. *Smith, T. P.*: Reaction of Di-isobutyl Aluminium Hydride with Stan-  
nic Chloride. *Nature* *199*, 374 (1963).
181. *Solms, U.*: Lithiumaluminiumhydrid in der organischen Chemie. *Chimia* *5*, 25 (1951).
182. *Stecher, O.*, u. *E. Wiberg*: Über einen nichtflüchtigen, polymeren Alumi-  
niumwasserstoff ( $AlH_3$ ) und einige flüchtige Verbindungen des mono-  
meren  $AlH_3$ . *Ber. dtsh. chem. Ges.* *75*, 2003 (1942).
183. *Stewart, A. C.*, and *G. W. Schaeffer*: The Reaction of Cobalt(II) Bromide  
with Lithium Borohydride and Lithium Alumohydride. *J. Inorg. Nucl.*  
*Chem.* *3*, 194 (1956).
184. *Strebel, P.*: Über das Verhalten von Grignard-Verbindungen gegenüber  
Hydriden und Doppelhydriden des Bors und Aluminiums. Dissertation,  
Univ. München, 1958.
185. *Suchy, H.*: Über Alan, Aluminiumboranate und Tris(N,N-dimethyl-  
hydrazino)-boran. Dissertation, Univ. München, 1966.
186. *Surtees, J. R.*: Arylaluminium Compounds. *Rev. Pure Appl. Chem.* *13*,  
91 (1963).
187. — Phenylaluminium Hydrides. *Chem. and Ind. (London)* *28*, 1260 (1964).

188. *Taylor, L.*: Reactions of Aluminium Borohydride. Reaction of Aluminium Borohydride with Ammonia. O. T. S. Report AD-256887; zit. Chem. Abstr. 58, 7599 (1963).
189. *Vit, J., V. Prochayka, u. F. Petra*: Lithium-aluminiumhydrid und Natriumaluminiumhydrid. Chem. Prumysl 10, 183 (1960).
190. *Wartik, T., and H. I. Schlesinger*: Reactions of Lithium Aluminium Hydride with Representative Elements of the Main Groups of the Periodic System. J. Amer. chem. Soc. 75, 835 (1953).
191. *Wiberg, E.*: Über die Wasserstoffverbindungen der dritten Elementgruppe des Periodensystems. Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 75 (1944).
192. — Wasserstoffverbindungen. Naturforschung und Medizin in Deutschland; Dietrich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden, 23, 125, (1949).
193. — Neuere Ergebnisse der präparativen Hydridforschung. Angew. Chem. 65, 16 (1953).
194. —, u. *R. Bauer*: Zur Kenntnis eines Magnesium-aluminiumwasserstoffs  $Mg(AlH_4)_2$ . Z. Naturforschg. 5b, 397 (1950).
195. — — Zur Kenntnis eines Zinn-aluminium-wasserstoffs  $Sn(AlH_4)_4$ . Z. Naturforschg. 6b, 392 (1951).
196. — —, *M. Schmidt, u. R. Uson*: Zur Kenntnis des Lithiumaluminiumwasserstoffs  $LiAlH_4$ . Z. Naturforschg. 6b, 393 (1951).
197. —, *A. Bolz, u. P. Buchheit*: Über Aminoderivate des Monoborins  $BH_3$ , I: Der Verbindungstyp  $BH_2(NR_2)$ . Z. anorg. allg. Chem. 256, 285 (1948).
198. —, *O. Dittmann, H. Nöth, u. M. Schmidt*: Über Wasserstoff-Verbindungen des Thalliums, V. Zur Kenntnis eines Thallium(I)-boranats  $TlBH_4$  und Thallium(I)-alanats. Z. Naturforschg. 12b, 62 (1957).
199. —, u. *W. Gösele*: Über die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Ammoniak und Aminen, V. Das Verhalten von Aluminiumwasserstoff gegenüber Pyridin  $TlAlH_4$ . Z. Naturforschg. 10b, 236 (1955).
200. — — Über Ätherate und Aminate von Hydriden und Doppelhydriden, II. Zur Kenntnis von Tetrahydrofuranaten des Aluminiumwasserstoffs. Z. Naturforschg. 11b, 485 (1956).
- 200a. —, u. *H. Graf*: vgl. Zitat (69).
201. —, *M. Schmidt, u. R. Uson*: Über eine monomere und dimere Form des Aluminiumwasserstoffs. Z. Naturforschg. 7b, 578 (1952).
202. — —, u. *R. Uson*: Über monomeren Aluminiumwasserstoff  $AlH_3$ . Z. anorg. allg. Chem. 272, 221 (1953).
203. —, u. *R. Hartwimmer*: Über Boranate und Alanate der Erdalkalimetalle. Dissertation *R. Hartwimmer*, Univ. München, 1956.
204. —, u. *W. Henle*: Zur Kenntnis eines Silber-aluminiumwasserstoffs  $AgAlH_4$ . Z. Naturforschg. 7b, 250 (1952).
205. — —, u. *R. Bauer*: Zur Kenntnis eines Zinkwasserstoffs  $ZnH_2$ . Z. Naturforschg. 6b, 393 (1951).
206. —, u. *A. Jahn*: Über die hydrierende Wirkung ätherischer Lösungen von Aluminiumwasserstoffhalogeniden. Z. Naturforschg. 7b, 580 (1952).
- 206a. —, und *M. Martin*: vgl. Zitat (106).
- 206b. — — vgl. Zitat (107).
207. —, u. *A. May*: Über die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Ammoniak und Aminen, I. Versuche zur Darstellung eines borazolhomologen „Alazols“  $Al_3N_3H_6$ . Z. Naturforschg. 10b, 229 (1955).
208. — — Über die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Ammoniak und Aminen, II. Zur Kenntnis eines Aluminiumtriamids  $Al(NH_2)_3$ . Z. Naturforschg. 10b, 230 (1955).

209. — Über die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Ammoniak und Aminen, III. Versuche zur Darstellung eines Trimethyl-alazols  $(\text{AlHNR})_3$ . Z. Naturforschg. 10b, 232 (1955).
210. — Über die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Ammoniak und Aminen, IV. Zur Kenntnis einer Verbindungsreihe  $\text{AlH}_{3-n}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ . Z. Naturforschg. 10b, 234 (1955).
- 210a. — —; vgl. Zitat (69).
211. — —, u. H. Nöth: Über Versuche zur Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Phosphin und Arsin. Z. Naturforschg. 10b, 239 (1955).
212. —, u. H. Michaud: Zur Kenntnis eines Aluminiumtriazids  $\text{Al}(\text{N}_3)_3$ . Z. Naturforschg. 9b, 495 (1954).
213. —, u. K. Mödritzer: Über die Hydrierung von Halogenverbindungen der V. Hauptgruppe, I. Zur Frage der Existenz eines Phosphor(V)-wasserstoffs  $\text{PH}_5$ . Z. Naturforschg. 11b, 747 (1956).
214. — — Über die Hydrierung von Halogenverbindungen der V. Hauptgruppe, II. Zur Frage der Existenz eines Antimon(V)-wasserstoffs  $\text{SbH}_5$ . Z. Naturforschg. 11b, 748 (1956).
215. — — Über die Hydrierung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe, III. Zur Frage der Existenz methylierter Antimon(V)-wasserstoffe  $\text{SbR}_n\text{H}_{5-n}$ . Z. Naturforschg. 11b, 750 (1956).
216. — — Über die Hydrierung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe, V. Zur Frage der Existenz phenylierter Antimon(V)-wasserstoffe  $5\text{bPh}_n\text{H}_{5-n}$ . Z. Naturforschg. 11b, 753 (1956).
217. — — Über die Hydrierung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe. Z. Naturforschg. 12b, 123 (1957).
218. — — Über die Hydrierung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe, XI. Zur Kenntnis eines Antimon-Homologen des Diphenylamins. Z. Naturforschg. 12b, 131 (1957).
219. — — Über die Hydrierung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe, X. Zur Kenntnis eines „Stibio-Anilins“  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbH}_2$ . Z. Naturforschg. 12b, 128 (1957).
- 219a. — — vgl. (115).
- 219b. — — vgl. (116).
220. — —, y R. Uson: Sobre los halogenalanos y sus compuestos de adición con trimetilamina. Revista de la Academia de Ciencias IX, 91 (1954).
221. —, u. G. Müller-Schiedmayer: Über die Hydrierung von Phosphor-Halogen-Verbindungen mit Metallhydriden, I. Zur Kenntnis eines neuen Phosphorwasserstoffs der Formel  $(\text{PH})_x$ . Chem. Ber. 92, 2372 (1959).
222. —, u. A. Neumaier: unveröffentlicht, vgl. A. Neumaier, Über die asymmetrische Spaltung von Disilan und Trisilan und zur Kenntnis eines kristallinen Dodecachloropentasilans. Dissertation, Univ. München, 1960.
- 222a. —, und W. U. Neumeier: vgl. (124).
- 222b. — — vgl. (125).
223. —, u. H. Nöth: Über die Umsetzung von Aluminiumwasserstoff mit Ammoniak und Aminen, VI. Zur Kenntnis von Alazanen des Typus  $\text{AlH}_3\cdot\text{NR}_3$ . Z. Naturforschg. 10b, 237 (1955).
224. — — Zur Synthese von Alanaten der Erdalkalimetalle. Unveröffentlichte Versuche.
- 224a. — — vgl. (126).
225. — —, u. R. Uson: Über Ätherate und Aminate von Hydriden und Doppelhydriden, III. Zur Kenntnis von Trimethylaminaten des Lithiumalanzats  $\text{LiAlH}_4$ . Z. Naturforschg. 11b, 486 (1956).

226. —, u. *M. Schmidt*: Zur Kenntnis eines Indiumwasserstoffs  $\text{InH}_3$ . *Z. Naturforschg.* 6b, 172 (1951).
227. — Zur Kenntnis eines Gallium-aluminium-wasserstoffs  $\text{Ga}(\text{AlH}_4)_3$  und eines Galliumwasserstoff-Ätherats  $\text{GaH}_3 \cdot \text{OR}_2$ . *Z. Naturforschg.* 6b, 172 (1951).
228. — Zur Kenntnis beständiger ätherischer Aluminiumwasserstofflösungen. *Z. Naturforschg.* 6b, 333 (1951).
229. — Zur Kenntnis eines Thallium-aluminium-wasserstoffs  $\text{TlCl}(\text{AlH}_4)_2$ . *Z. Naturforschg.* 6b, 334 (1951).
230. — Zur Kenntnis von Jodderivaten des Aluminiumwasserstoffs  $\text{AlH}_3$ . (Monojod-alan  $\text{AlH}_2\text{J}$  und Dijod-alan  $\text{AlHJ}_2$ ). *Z. Naturforschg.* 6b, 458 (1951).
231. — Zur Kenntnis von Bromderivaten des Aluminiumwasserstoffs  $\text{AlH}_3$ . (Monobrom-alan  $\text{AlH}_2\text{Br}$  und Dibrom-alan  $\text{AlHBr}_2$ ). *Z. Naturforschg.* 6b, 459 (1951).
232. — Zur Kenntnis von Chlorderivaten des Aluminiumwasserstoffs  $\text{AlH}_3$ . (Trichlor-dialan  $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot \text{AlHCl}_2$  und Dichlor-alan  $\text{AlHCl}_2$ ). *Z. Naturforschg.* 6b, 460 (1951).
233. —, *A. G. Galinos*: Die Verbindungen  $\text{HAlCl}_4 \cdot 2 \text{R}_2\text{O}$  und  $\text{HAlBr}_4 \cdot 2 \text{R}_2\text{O}$ . *Angew. Chem.* 66, 443 (1954).
- 233a. —, u. *G. N. Schrauzer*: vgl. (170).
- 233b. — vgl. (171).
234. — u. *O. Stecher*: Zur Frage der Existenz flüchtiger Aluminiumwasserstoffe. *Angew. Chem.* 52, 372 (1939).
- 234a. — vgl. (182).
- 234b. — u. *I. Banner*: vgl. (15).
- 234c. — u. *K. Fessl*: vgl. (56a).
- 234d. — u. *P. Strebl*: vgl. (184).
235. —, u. *R. Uson*: Zur Kenntnis eines Titan-aluminium-wasserstoffs  $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ . *Z. Naturforschg.* 6b, 392 (1951).
236. — Sobre el caracter metastable del  $\text{LiAlH}_4$ . *Rev. Acad. Cienc.* 6, 25 (1951).
237. *Wittig, G.*, u. *H. Bille*: Über Aluminium-tricyanid und Lithium-aluminium-tetracyanid. *Z. Naturforschg.* 6b, 226 (1951).
238. *Young II, A. R.*, and *R. Ehrlich*: The Chemistry of Alane, V. N,N,N',N'-Tetramethylpropanediamine Alane. *Inorg. Chem.* 4, 1358 (1965).
239. — The Chemistry of Alane. IV. Dimethylaminodialane  $(\text{CH}_3)_2\text{NAl}_2\text{H}_5$ . *J. Amer. chem. Soc.* 86, 5359 (1964).
240. *Ziegler, K.*: Aluminium-organische Synthese im Bereich olefinischer Kohlenwasserstoffe. *Angew. Chem.* 64, 323 (1952).
241. — *Organo-Aluminium Compounds*; „Organometallic Chemistry“, ACS Monograph No. 147 (Editor: *H. Zeiss*). Reinhold, New York, 1960.
242. —, *H. G. Gellert*, *H. Lehmkuhl*, *W. Pfohl*, u. *K. Zosel*: Metallorganische Verbindungen, XXVI. Aluminiumtrialkyle und Dialkyl-Aluminiumhydride aus Olefinen, Wasserstoff und Aluminium. *Liebigs Ann. Chem.* 629, 1 (1960).
243. —, *H. Martin*, *K. Nagel*, u. *J. Schneider*: Metallorganische Verbindungen, XIX. Reaktionen der Aluminium-Wasserstoff-Bindung mit Olefinen. *Liebigs Ann. Chem.* 589, 91 (1954).
244. —, *K. Zosel*, *H. Lehmkuhl*, u. *W. Pfohl*: Herstellung von Aluminiumalkylen und Dialkylaluminiumhydriden. *Angew. Chem.* 67, 424 (1955).

245. —, *W. R. Kroll*, *W. Larbig*, u. *O. W. Steudel*: Metallorganische Verbindungen, XXXII. Zerfalls- und Austauschreaktionen der Aluminiumtrialkyle. *Liebigs Ann. Chem.* **629**, 53 (1960).
246. —, *K. Schneider*, u. *J. Schneider*: Metallorganische Verbindungen, XXV. Aluminiumtrialkyle und Dialkyl-aluminiumhydride als Reduktionsmittel. *Liebigs Ann. Chem.* **623**, 9 (1959).
247. *Fauroux, J. C.*, et *S. J. Teichner*: Nouveaux méthode de preparation et identification de  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ . *Bull. Soc. Chim. France* **1966**, 3014.
248. *Архпов, S. M.*, u. *V. I. Mikheeva*: Die Reaktion von Lithiumaluminiumhydrid mit Aluminiumchlorid in Äther. *J. Neorg. Chim.* **11**, 2006 (1966).

(Eingegangen am 7. September 1966)

# Darstellung, Eigenschaften und Zerfall von Boraziden

Priv.-Doz. Dr. P. Paetzold

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

## Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung . . . . .	437
II. Darstellung der Borazide . . . . .	438
1. Azidierung von Borwasserstoff-Verbindungen . . . . .	439
2. Azidierung von Borhalogen-Verbindungen mit salzartigen Aziden . . . . .	439
3. Azidierung von Borhalogen-Verbindungen mit kovalenten Aziden . . . . .	441
4. Azidierung von Bordinamin-Verbindungen . . . . .	441
III. Eigenschaften der Borazide . . . . .	444
1. Allgemeine Eigenschaften . . . . .	444
2. Schwingungsspektren . . . . .	446
3. Säure-Base-Reaktionen . . . . .	448
4. Redox-Reaktionen . . . . .	450
IV. Der Zerfall der Borazide . . . . .	450
1. Photolytischer Zerfall der Borazide . . . . .	453
2. Thermischer Zerfall von Boraziden $X_2BN_3$ mit anorganischen Liganden X . . . . .	455
3. Thermischer Zerfall von Boraziden $X_2BN_3$ mit organischen Liganden X . . . . .	457
4. Thermischer Zerfall von Pyridinaten der Borazide . . . . .	458
5. Explosionsartiger Zerfall von Boraziden . . . . .	459
6. Vergleich der thermischen Stabilität der Borazide . . . . .	459
7. Mechanismus der thermischen Borazid-Umlagerung . . . . .	462
Literatur . . . . .	467

## I. Einleitung

Bei der Vielfalt chemischer Reaktionsmöglichkeiten, die ungesättigten Atomgruppierungen innewohnt, ist es verständlich, daß auch die Azide, jene Verbindungen mit einer ungesättigten Kette von drei Stickstoffatomen, Gegenstand breitester Untersuchungen waren und noch sind. Über die salzartigen Azide, insbesondere über deren physikalische Ei-

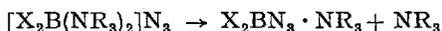
genschaften und über ihren Zerfall, berichteten *Audrieth (1)*, *Evans, Yoffe* und *Gray (2)* und *Gray (3)*; diese Zusammenfassungen orientieren auch über den Grundkörper  $\text{HN}_3$ . Die Hauptmenge der nicht salzartigen „kovalenten“ Azide bestreiten die „organischen“ Azide, bei denen die  $\text{N}_3$ -Gruppe mit einer  $\sigma$ -Bindung an den Kohlenstoff gebunden ist; über den Stand der Untersuchungen im Jahre 1954 unterrichteten *Boyer* und *Canter (4)*, doch sind gerade in den Jahren nach 1954 zahlreiche weitere Arbeiten über organische Azide veröffentlicht worden. Der Aufschwung, der die Chemie der flüchtigen Verbindungen der dem Kohlenstoff benachbarten Elemente in jüngerer Zeit erfaßt hat, führte auch zur Synthese vieler neuer Azide jener Elemente. Bei der Mehrzahl dieser Verbindungen handelt es sich um Azide, bei denen organische Reste an das Nachbaratom der Azidgruppe gebunden sind; über diese „metallorganischen Azid-Verbindungen“ ist vor kurzem ein zusammenfassender Artikel von *Thayer* erschienen (5).

Der vorliegende Bericht faßt die bisherigen Ergebnisse über die Azide des Elements Bor zusammen. Ein kleiner Teil dieser Ergebnisse wurde in den genannten Zusammenfassungen schon berücksichtigt, der größere Teil ist erst in neuerer Zeit publiziert worden oder ist unpubliziert. Obwohl die Chemie der Borazide von der präparativen Seite her abgerundet erscheint, liegt beispielsweise über den Mechanismus des Zerfalls der Borazide kein abgeschlossenes Bild vor.

## II. Darstellung der Borazide

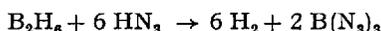
Zur Darstellung von Boraziden sind nur Verfahren bekannt, bei denen eine  $\text{N}_3$ -Gruppe durch eine Substitutionsreaktion an das Boratom gebunden wird; nicht bekannt ist dagegen die Umformung B-gebundener N-Funktionen in die  $\text{N}_3$ -Gruppe, ein Reaktionstyp, der beispielsweise beim Kohlenstoff genutzt werden kann und im Jahre 1864 zur Darstellung des Phenylazids, der ältesten bekannten Azid-Verbindung, führte (6). Mehr nach präparativen als nach systematischen Gesichtspunkten lassen sich die Darstellungswege für Borazide folgendermaßen klassifizieren:

- a) Azidierung von Borwasserstoff-Verbindungen mit  $\text{HN}_3$  oder mit  $\text{NaN}_3$ .
- b) Azidierung von Borhalogen-Verbindungen mit  $\text{LiN}_3$  in unpolarem Medium oder mit salzartigen Aziden in polarem Medium.
- c) Azidierung von Borhalogen-Verbindungen mit kovalenten Aziden.
- d) Substitution eines Amins in Bordiamin-Verbindungen nach



## 1. Azidierung von Borwasserstoff-Verbindungen

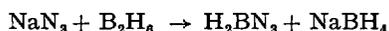
*Wiberg* und *Michaud* (7) setzten 1954 Diboran mit Stickstoffwasserstoffsäure in Äther um und erhielten dabei als erste Azid-Verbindung des Elements Bor das Bortriazid:



Das explosive  $\text{B}(\text{N}_3)_3$  läßt sich zwar von Äther befreien, doch nicht aus der Hochvakuumapparatur entfernen, ohne zu detonieren. Es muß noch  $\text{BH}$ -Bindungen enthalten, da nur 95 % der berechneten  $\text{H}_2$ -Menge bei seiner Darstellung erhalten werden. Mit überschüssigem  $\text{HN}_3$  kann auch ein Öl der Zusammensetzung  $\text{HB}(\text{N}_3)_4$  gewonnen werden, das aber oberhalb  $-60^\circ\text{C}$  zerfällt. Mit Alkaliaziden  $\text{MN}_3$  setzt sich  $\text{B}(\text{N}_3)_3$  zum äther-unlöslichen Komplexsalz  $\text{MB}(\text{N}_3)_4$  um ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ). Das komplexe  $\text{LiB}(\text{N}_3)_4$  erhält man auch bei der Umsetzung von  $\text{LiBH}_4$  mit  $\text{HN}_3$  in Äther (8):



*Keller* und *Schaeffer* (9) azidierten  $\text{B}_2\text{H}_6$  mit  $\text{NaN}_3$  in Diäthyläther:

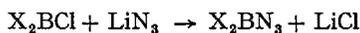


Während  $\text{H}_2\text{BN}_3$ , der Grundkörper der Reihe von Boraziden  $\text{X}_2\text{BN}_3$ , bei dieser Reaktion quantitativ entsteht, führt eine analoge Reaktion mit  $\text{LiN}_3$  nur zu einem Gleichgewicht, wohl wegen der Löslichkeit von  $\text{LiBH}_4$  in Äther.

Durch Hydroborierung von Olefinen mit  $\text{H}_2\text{BN}_3$  können Dialkylborazide  $\text{R}_2\text{BN}_3$  erhalten werden.

## 2. Azidierung von Borhalogen-Verbindungen mit salzartigen Aziden

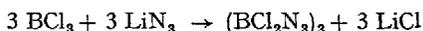
Die Darstellung der Borazide vom Typ  $\text{X}_2\text{BN}_3$  aus Hydriden  $\text{X}_2\text{BH}$  und  $\text{HN}_3$  wäre umständlich oder gar unmöglich. Man kann aber diese Azide in guten Ausbeuten aus den entsprechenden Chloriden  $\text{X}_2\text{BCl}$  herstellen, indem man eine Lösung der Chloride in Benzol einige Stunden mit einer Aufschlammung von  $\text{LiN}_3$  rührt:



Die in der Tab. 1 aufgeführten Amidoborazide  $(\text{R}_2\text{N})_{3-n}\text{B}(\text{N}_3)_n$  und der größte Teil der Diorganylborazide  $\text{R}_2\text{BN}_3$  und  $\text{Ar}_2\text{BN}_3$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ -,  $\text{Ar} = \text{Arylrest}$ ) wurden von *Paetzold* und Mitarbeitern auf diesem Wege dar-

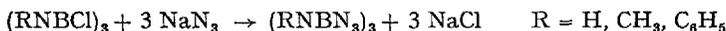
gestellt. Aufwendiger als die Darstellung des Borazids ist dabei vielfach die Gewinnung des entsprechenden Chlorids.

Das Bortrisazid läßt sich aus  $\text{BCl}_3$  und  $\text{LiN}_3$  nicht darstellen. In Benzol tritt keine Reaktion ein, und in Methylenchlorid bleibt die Azidierungsreaktion auf der Stufe des trimeren Bordichloridazids stehen, das auf diesem Wege zum erstenmal in 20-proz. Ausbeute erhalten wurde (10):

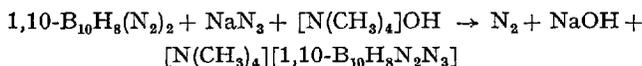


Die Ursache für das Ablaufen der Azidierungsreaktionen mit  $\text{LiN}_3$  kann teilweise von der um 5 kcal größeren Gitterenergie des  $\text{LiCl}$  gegenüber dem  $\text{LiN}_3$  herrühren. Es wurde beobachtet, daß sich aus Dimethylborbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$  und  $\text{LiN}_3$  in Mesitylen kein  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3$  gewinnen läßt (11);  $\text{LiBr}$  kommt eine um 5 kcal kleinere Gitterenergie zu als  $\text{LiN}_3$ .  $\pi$ -Bindungsanteile, die zwischen B und N stärker zum Zuge kommen als zwischen B und Cl, können – neben Unterschieden in der  $\sigma$ -Bindungsstärke – für den Reaktionsablauf eine Rolle spielen.

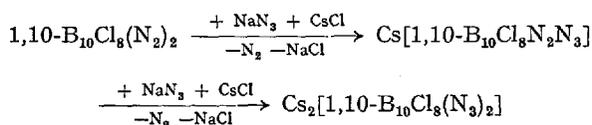
Weniger reaktive Borhalogen-Verbindungen als beispielsweise  $\text{BCl}_3$  lassen sich auch in polaren Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Acetonitril, Alkohol oder Wasser azidieren. So erhielten *Leffler* und *Todd* (12) als ersten Vertreter der Diorganylborazide das Dimesitylborazid aus dem entsprechenden Fluorid und  $\text{Al}(\text{N}_3)_3$  in Tetrahydrofuran. *Muszkat*, *Hill* und *Kirson* (13) stellten B-Trisazidoborazole durch Umsetzung von B-Trichlorborazolen mit  $\text{NaN}_3$  in Acetonitril dar:



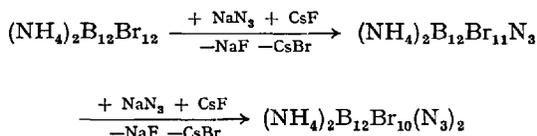
Derivate der hydrolyse-beständigen Hydrido-deka- und -dodekaborate lassen sich in Wasser, Alkohol oder Acetonitril mit  $\text{NaN}_3$  azidieren. So gewann *Knoth* (14) aus dem inneren Diazoniumsalz des Dekahydrido-dekaborats ein 1,10-Diazoniumazido-octahydrido-dekaborat nach Art der *Sandmeyer*-Reaktion aromatischer Diazonium-Verbindungen:



Beim 1,10-Bisdiazonium-octachloro-dekaborat konnte *Knoth* – je nach Reaktionsbedingungen – eine oder beide Diazonium-Gruppen gegen die Azidgruppe austauschen, während die  $\text{BCl}$ -Bindungen nicht azidiert wurden:

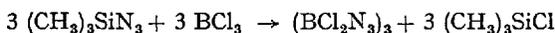


Beim Dodekabromo-dodekaborat substituierte *Trofimenko* (15) ein bzw. zwei Bromatome gegen die Azidgruppe, indem er die entsprechenden Reaktionskomponenten in wäßriger Lösung mit UV-Licht so kurzfristig bestrahlte, daß noch kein Azidzerfall eintrat:

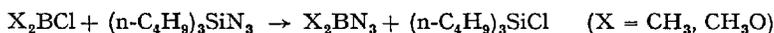


### 3. Azidierung von Borhalogen-Verbindungen mit kovalenten Aziden

Triorganylsilylazide sind ausgezeichnete Azidierungsmittel für Elementchloride und -bromide (16). Bei der Umsetzung von  $\text{BCl}_3$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  erhält man das trimere  $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$  in hohen Ausbeuten, während höher azidierte Verbindungen auch bei Anwendung eines Überschusses von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  nicht entstehen:



Zur Darstellung von  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3$  (17) und von  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BN}_3$  (18) geht man besser von Tri-*n*-butylsilylazid aus, da sich das schwerer flüchtige  $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SiCl}$  von den Boraziden jeweils besser abtrennen läßt als  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ :



Einen originellen Darstellungsweg für die Bordinhalogenidazide fand *K. Dehnicke*, der  $\text{ClN}_3$  bzw.  $\text{BrN}_3$  in flüssiges  $\text{BCl}_3$  bzw.  $\text{BBr}_3$  einleitete (17):



### 4. Azidierung von Bordinamin-Verbindungen

*Miller, Chamberland* und *Muetterties* (23) erhitzten das kristalline Azid des Dihydrido-bis(trimethylamino)bor-Kations auf 120–150°C und erhielten dabei unter Abspaltung von Trimethylamin eine kovalente Bindung der zunächst ionogen gebundenen  $\text{N}_3$ -Gruppe an das B-Atom:

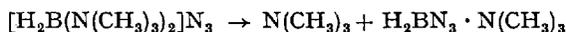


Tabelle 1. Übersicht über die bisher bekannten Azide des Elements Bor

Nr.	Formel	Smp. [°C]	Sdp. [°C/Torr]	$v_{as}N_3$	Literatur
A. Typ $X_2BN_3$ , $XB(N_3)_2$ und $B(N_3)_3$					
1	$H_2BN_3$				(9)
2	$(BCl_2N_3)_3$	67	$60/10^{-3}$ (Sublim.)	2219, 2210	(10, 17)
3	$(BBr_2N_3)_3$	94,5		2215, 2200	(17)
4	$(CH_3O)_2BN_3$	fl.	$82-84/720$	2135	(18)
5	$[(CH_3)_2N]_2BN_3$	fl.	$40/12$	2151	(18, 19)
6	$[(C_2H_5)_2N]_2BN_3$	fl.	$90-93/12$	2137	(18, 19)
7	$(HNBN_3)_3$	300			(13)
8	$(CH_3NBN_3)_3$	100			(13)
9	$(C_6H_5NBN_3)_3$	120 (Zers.-Temp.)			(13)
10	$(t-C_4H_9NBN_3)_4$	276			(20)
11	$[(C_6H_5)_2N](C_6H_5)BN_3$	fl.	$57-59/10^{-1}$		(18)
12	$(CH_3)_2BN_3$	fl.	$54/720$	2128	(17)
13	$(C_2H_5)_2BN_3$	fl.			(5)
14	$(n-C_4H_9)_2BN_3$	fl.	$30/10^{-1}$	2175	(18, 21)
15	$(CH_3)(C_6H_5)BN_3$	$25-28$	$50-55/10^{-4}$	2120	(21)
16	$(n-C_4H_9)(C_6H_5)BN_3$	fl.	$79-80/10^{-4}$	2140	(21)
17	$(C_6H_{11})(C_6H_5)BN_3$	fl.	$80-82/10^{-4}$	2140	(21)
18	$(C_6H_5)_2BN_3$	fl.	$110-115/10^{-3}$	2120	(21, 22)
19	$(o-CH_3C_6H_4)(C_6H_5)BN_3$	fl.	$95-98/10^{-4}$	2135	(21)
20	$(p-CH_3C_6H_4)(C_6H_5)BN_3$	fl.	$105-107/10^{-4}$	2130	(21)
21	$(p-C_6H_4)(C_6H_5)BN_3$	fl.	$100-104/10^{-4}$	2135	(21)
22	$(m-CF_3C_6H_4)(C_6H_5)BN_3$	fl.	$80-82/10^{-4}$	2150	(21)
23	$(\alpha-C_{10}H_7)(C_6H_5)BN_3$	fl.		2140	(21)
24	$(o-CH_3C_6H_4)_2BN_3$	fl.	$75-80/10^{-4}$	2140	(21)
25	$(p-CH_3C_6H_4)_2BN_3$	$38-40$	$95-96/10^{-4}$	2125	(21)
26	$[2,4,6-(CH_3)_3C_6H_2]_2BN_3$	fl.	Zers.	2100	(72)
	$(p-C_6H_4)_2BN_3$	$58-60$	$100-105/10^{-4}$	2135	(21)

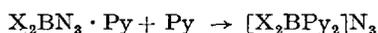
Darstellung, Eigenschaften und Zerfall von Boraziden

28	$(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{BN}_3$	95–99	120–125/10 <sup>-4</sup>	(19)
29	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{B}(\text{N}_3)_2$	fl.	53–55/12	(19)
30	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]\text{B}(\text{N}_3)_2$	fl.	75–77/12	(19)
31	$\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{N}_3)_2$			(5)
32	$\text{B}(\text{N}_3)_3$	fest		(7)
B. Typ $\text{X}_2\text{BN}_3 \cdot \text{D}$ , $\text{XB}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{D}$ , $\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{D}$				
33	$\text{H}_2\text{BN}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	13		(23)
34	$(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$		52–54/10 <sup>-2</sup>	(7)
35	$(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$	fl.	57,5/10 <sup>-1</sup>	(7)
36	$(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Picolin-3}$	fl.	56,5/10 <sup>-1</sup>	(7)
37	$(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Picolin-4}$	fl.	60,0/10 <sup>-1</sup>	(7)
38	$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$	fl.	89–92/10 <sup>-2</sup>	(24)
39	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$	fl.	128–130/10 <sup>-1</sup>	(18)
40	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$	100 (Zers.)		(24)
41	$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$	170–172		(21)
42	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$	126–129		(21)
43	$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$	115–117		(21)
44	$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$	155–157		(21)
45	$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$	130–132		(21)
46	$(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$	159–161		(21)
47	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{B}(\text{N}_3)_2 \cdot \text{Py}$		140/10 <sup>-2</sup>	(21)
48	$\text{B}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{Py}$			(24)
49	$\text{HB}(\text{N}_3)_4$	fl.		(7)
50	$\text{LiB}(\text{N}_3)_4$	fest		(8)
51	$\text{NaB}(\text{N}_3)_4$	fest		(7)
C. Azide von Polyboranen				
52	$\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}[\text{1,10-N}_5\text{B}_{10}\text{H}_8\text{N}_3]$	fest	2100	(14)
53	$\text{Cs}[1,10\text{-N}_5\text{B}_{10}\text{Cl}_6\text{N}_3]$	fest	2125	(14)
54	$\text{Cs}_2[1,10\text{-B}_{10}\text{Cl}_6(\text{N}_3)_2]$	fest	2150	(14)
55	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{N}_3]$	fest	2140	(15)
56	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{10}(\text{N}_3)_2]$	fest	2140	(15)

Die von *Paetzold* und Mitarbeitern (17, 18, 21, 24) beobachtete Bildung der in Tab. 1 festgehaltenen Diorganylborazid-Pyridinate bei der formal nach dem Schema



verlaufenden Umsetzung entsprechender Diorganylborchloride mit  $NaN_3$  in Pyridin beruht ebenfalls auf einem Austausch eines borgebundenenamins gegen die  $N_3$ -Gruppe, da Leitfähigkeitsmessungen (18) an Lösungen von  $X_2BN_3 \cdot Py$  in Pyridin bestätigten, daß eine Dissoziation nach der Gleichung



auftritt. Beim Entfernen des Lösungsmittels Pyridin im Vakuum läuft diese Reaktion von rechts nach links ab und zwar – im Gegensatz zur entsprechenden Abspaltung von  $N(CH_3)_3$  aus  $[H_2B(N(CH_3)_3)_2]N_3$  – schon bei Zimmertemperatur.

In Pyridin lassen sich – im Gegensatz zu anderen Lösungsmitteln wie Benzol oder Methylenchlorid – mit  $NaN_3$  alle 3 Chlor-Atome von  $BCl_3$  gegen die  $N_3$ -Gruppe austauschen und man erhält die Verbindung  $B(N_3)_3 \cdot Py$  als brisante Flüssigkeit (24).

### III. Eigenschaften der Borazide

#### 1. Allgemeine Eigenschaften

Borazide vom Typ  $X_2BN_3$  ( $X = R, Ar, OR, NR_2$ ) und deren Amine  $X_2BN_3 \cdot D$  ( $D = \text{Amin, Elektronen-, „donator“-Verbindung}$ ) sind bei Raumtemperatur flüssige oder aber nicht allzuweit oberhalb der Raumtemperatur schmelzende, farblose Substanzen, wobei der Schmelzpunkt der Azide  $X_2BN_3$  tiefer liegt als der entsprechender Amine. Die meisten Borazide, aber auch ein großer Teil der naturgemäß weniger flüchtigen Borazid-Amine lassen sich im Vakuum unzersetzt destillieren, von besonders hochmolekularen Aziden wie dem  $\alpha$ -Naphthylphenylborazid oder dem N-Triphenyl-B-trisazidoborazol abgesehen. Die für einen Großteil der Diorganylborazide und ihrer Amine durchgeführten kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen zeigen (18), daß diese Azide in verdünnten Lösungen inerten organischer Lösungsmittel monomer vorliegen.

Die Borazide  $X_2BN_3$  lösen sich erwartungsgemäß gut in Äther, Benzol und Cyclohexan, weniger gut in Pentan, worin sich beispielsweise die Diamidoborazide schlecht lösen (18). Die Diorganylborazid-Aminate lösen sich in Benzol nicht unbeschränkt und in Cyclohexan nur so mäßig, daß die kristallinen Vertreter dieser Verbindungsklasse aus Benzol-Cyclohexan-Mischungen umgefällt werden können. Im Gegensatz zu den basenfreien Aziden  $X_2BN_3$  sind die Aminate der Borazide in Methanol kurze Zeit haltbar, ohne daß durch Solvolyse freiwerdendes  $N_3^-$ -Ion mit der Fe(III)-Reaktion nachzuweisen wäre; dagegen ergeben Lösungen dieser Verbindungen in Pyridin mit Fe(III)-Ion sofort eine blutrote Farbe, die auf die oben erwähnte Bildung von  $X_2BPy_2$ -Kationen und  $N_3^-$ -Anionen zurückzuführen ist.

Die Borazide  $X_2BN_3$  und  $X_2BN_3 \cdot D$  verhalten sich also bezüglich ihrer Flüchtigkeit und ihrer Löslichkeit typisch für Bor-Verbindungen mit drei- bzw. vierbindigem Boratom. Das trifft auch für das Dipolmoment zu, das beim Übergang von  $(C_6H_5)_2BN_3$  zum  $(C_6H_5)_2BN_3 \cdot Py$  von 1,75 auf 6,42 *Debye* ansteigt (21, 24); für die BN-Bindung in Boran-Aminen  $X_3B \cdot NR_3$  sind so hohe Dipolmomente charakteristisch.

Die Bordihalogenidazide  $BHal_2N_3$  (Hal = Cl, Br) fallen aus der Reihe der Borazide  $X_2BN_3$  heraus (10, 17): Obwohl als Pseudohalogenide den flüchtigen Borhalogeniden  $BCl_3$  und  $BBr_3$  verwandt, liegen sie bei Raumtemperatur in kristalliner Form vor und sind in Pentan und Äther schwer, in Benzol nur beschränkt und nur in chlorierten Kohlenwasserstoffen und in Schwefelkohlenstoff gut löslich. Die Ursache für dieses ungewöhnliche Verhalten der Bordihalogenidazide ist deren in Benzol kryoskopisch nachweisbare Trimerität; die monomeren Moleküle assoziieren dabei offenbar in einer Weise, daß die Koordinationslücke am B-Atom blockiert wird; die Unlöslichkeit in Äther erfährt so eine plausible Erklärung. Strukturvorstellungen auf Grund spektroskopischer Beobachtungen folgen im nächsten Kapitel.

Es fällt auf, daß auch das Bortrisazid  $B(N_3)_3$  nicht – wie eigentlich zu erwarten – eine flüssige Substanz mit hohem Dampfdruck, sondern eine kristalline, wenig flüchtige Substanz darstellt (7), während das Pyridinat  $B(N_3)_3 \cdot Py$  bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt, die im Vakuum bei 130°C destilliert werden kann. Es liegt nahe, dem Bortrisazid ähnliche Assoziationsstrukturen zuzuschreiben wie den Bordihalogenidaziden.

Assoziationstendenzen wurden auch beim Dimethylborazid beobachtet (11). In verdünnten Lösungen, wie sie zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung verwendet werden, ist die Substanz zwar monomer, doch weisen Lösungen in  $CCl_4$  mit zunehmender Konzentration neben dem  $^{11}B$ -NMR-Signal der monomeren Form bei  $-62,0$  ppm (gegen Bor-

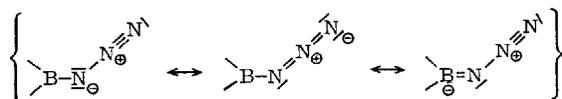
fluoridätherat) in immer stärkerem Maße noch ein Signal bei  $-4,9$  ppm auf, das einer assoziierten Form mit vierbindigem B-Atom zugeschrieben wurde. Aus der Temperaturabhängigkeit der beiden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gefundenen Signale wurde gefolgert, daß sich das Gleichgewicht zwischen monomerer und assoziierter Form bei Erniedrigung der Temperatur auf die Seite der assoziierten Form verschiebt.

Die Azid-Derivate der Deka- und Dodekaborate stellen farblose kristalline Salze dar.

## 2. Schwingungsspektren

Die Infrarotspektren des größten Teils der bekannten Borazide wurden im NaCl-Bereich vermessen, ohne im allgemeinen mehr als qualitativ analytische Aufschlüsse zu geben. Neben den CH-Valenzschwingungen CH-haltiger Borazide oder gewissen Schwingungen des aromatischen Gerüsts in Diarylboraziden ist die asymmetrische Valenzschwingung der  $\text{N}_3$ -Gruppe,  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ , eine charakteristische Schwingung, die meist knapp oberhalb  $2100\text{ cm}^{-1}$  angetroffen wird (s. Tab. 1). Es fällt die Konstanz auf, mit der diese Schwingung bei den Borazid-Aminaten  $\text{X}_2\text{BN}_3 \cdot \text{D}$  bei  $2120 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  angetroffen wird. Der Bindungszustand der Azidgruppen und damit auch die entsprechenden Kraftkonstanten scheinen bei den Borazid-Aminaten von den Bor-Liganden nicht stark beeinflußt zu werden.

Einer gewissen Variationsbreite ist  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$  bei den Boraziden vom Typ  $\text{X}_2\text{BN}_3$  ausgesetzt mit den Grenzwerten  $2120\text{ cm}^{-1}$  für  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BN}_3$  und  $2175\text{ cm}^{-1}$  für  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{BN}_3$ . Der Gedanke liegt nahe, diese Variationsbreite dem ungesättigten Charakter des B-Atoms in  $\text{X}_2\text{BN}_3$  und der damit möglichen Wechselwirkung zwischen den Liganden X und dem B-Atom – etwa in Form einer  $p\pi-p\pi$ -Wechselwirkung – zuzuschreiben, einer Wechselwirkung, die bei den Boraziden des Typs  $\text{X}_2\text{BN}_3 \cdot \text{D}$ , bei denen die Base D die Elektronenlücke am Bor blockiert, nicht möglich ist. Eine durch die Formeln



symbolisierbare  $\text{BN-}p\pi-p\pi$ -Wechselwirkung sollte die NN-Dreifachbindung zwischen  $\beta$ - und  $\gamma$ -N-Atom stärken, die asymmetrische Azid-Valenzschwingung würde dabei mehr den Charakter einer  $\text{N}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung annehmen, und die Schwingungszahl würde in Richtung auf die NN-Frequenz von C-Diazoniumverbindungen bei  $2261 \pm 20\text{ cm}^{-1}$

(25) hypsochrom verschoben. Einer ähnlichen Argumentation bedienen sich *Thayer* und *West*, um die ihnen hoch erscheinenden  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Frequenz von 2131 bzw. 2149  $\text{cm}^{-1}$  für  $(\text{CH}_3)_2\text{SiN}_3$  (26) und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}_3$  (27) zu deuten: Durch Ausbildung einer  $\text{SiN-d}\pi\text{-p}\pi$ -Bindung soll der  $\beta\text{-N-}\gamma\text{-N}$ -Dreifachbindungscharakter gestärkt werden.

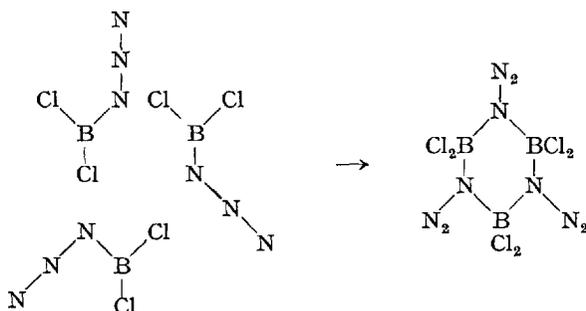
Für die Borazide befriedigt eine derartige Interpretation des Ganges der  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Werte ganz und gar nicht. Man müßte nämlich fordern, daß die  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Wellenzahl um so höher liegt, je stärker *Lewis*-sauer das Boratom ist. Demnach müßten beispielsweise die Amidoborazide wegen der elektronendrückenden Amidgruppe tiefliegende  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Werte aufweisen; im Gegensatz dazu findet man für  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BN}_3$  den hohen Wert von 2150  $\text{cm}^{-1}$ . Der beträchtlichen *Lewis*-Acidität von  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  entsprechend, müßte  $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$  von  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3$  bei einem hohen Wert liegen, wird aber bei der relativ kleinen Wellenzahl von 2128  $\text{cm}^{-1}$  gefunden.

Eine sinnvolle Interpretation der Variationsbreite der asymmetrischen Azidvalenzschwingungen ist nicht möglich, solange die Frequenzen der symmetrischen Valenzschwingungen nicht bekannt sind, und das ist bedauerlicherweise bei den meisten Boraziden nicht der Fall, da im fraglichen Bereich um 1300  $\text{cm}^{-1}$  mehrere uncharakteristische Banden anzu treffen sind (18).

Eine vollständige Zuordnung der gefundenen Infrarotbanden zwischen 33 und 4000  $\text{cm}^{-1}$  versuchten *Paetzold* und *Hansen* (11) für das nur aus zwölf Atomen bestehende  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3$  mit Hilfe empirischer Argumente. Dabei wurde angenommen, daß keine gestreckte  $\text{BN}_3$ -Gruppierung vorliegt, sondern ein  $\text{BNN}$ -Winkel in der Gegend von  $120^\circ$ ; bei den verwandten Verbindungen Cyanursäuretriazid (28) und p-Nitrophenylazid (29) wurden  $\text{CNN}$ -Winkel von  $109^\circ$  bzw.  $115^\circ$  röntgenographisch nachgewiesen; in beiden Fällen ist die  $\text{N}_3$ -Gruppe – wie bei  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3$  – an ein ungesättigtes Atom der ersten Achterperiode gebunden. Die  $\text{BN}$ -Valenzschwingung wird bei 1158  $\text{cm}^{-1}$  angegeben und aus ihrer Lage gefolgert, daß die  $\text{N}_3$ -Gruppe mit dem Nachbaratom  $\text{BN-p}\pi\text{-p}\pi$ -Bindungen eingeht, die aber schwächer sind als entsprechende  $\pi$ -Bindungen in Amidoboranen; dies deckt sich mit dem bekannten Befund, daß die  $\text{NH}_2$ -Gruppe die elektrophile aromatische Zweitsubstitution in die o- und p-Stellung stärker fördert als die  $\text{N}_3$ -Gruppe (30), da der „negative mesomere Effekt“ der  $\text{NH}_2$ -Gruppe größer ist als der der  $\text{N}_3$ -Gruppe.

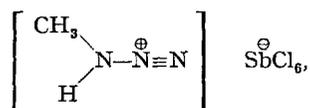
Wertvolle Informationen konnten den Infrarot- und Ramanspektren der trimeren Bortrihalogenidazide entnommen werden. *Paetzold*, *Gayoso* und *Dehnicke* (17) zeigten durch schwingungsspektroskopische Analyse, daß diesen Verbindungen eine schon früher (10) – mangels anderer plausibler Möglichkeiten – vorgeschlagene  $\text{BN}$ -Sechsringstruktur und zwar mit  $\text{D}_{3h}$ -Symmetrie zugrunde liegt. Damit stellt  $\text{BCl}_2\text{N}_3$  das erste

kovalente Azid dar, bei dem es gelungen ist, eine *Lewis*-Säure an das basische  $\alpha$ -N-Atom der  $N_3$ -Gruppe zu einer isolierbaren Verbindung zu addieren:



Der N-Diazonium-Charakter manifestiert sich dabei in der hohen  $N\equiv N$ -Valenzschwingung bei 2219 ( $A_1'$ ) und 2210  $\text{cm}^{-1}$  ( $E'$ ) für  $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$  und bei 2215 ( $A_1'$ ) und 2200  $\text{cm}^{-1}$  ( $E'$ ) für  $(\text{BBr}_2\text{N}_3)_3$ , also bei Werten, die den NN-Schwingungen von C-Diazonium-Verbindungen näher liegen als den asymmetrischen  $N_3$ -Valenzschwingungen kovalenter Borazide. Demgegenüber liegen die aus der symmetrischen  $N_3$ -Valenzschwingung hervorgehenden NN-Schwingungen, die mit den  $N\equiv N$ -Schwingungen gekoppelt sind, bei tieferen Werten als bei vergleichbaren kovalenten Aziden (5).

Inzwischen wurden weitere Additionsverbindungen von Säuren an Aziden bekannt: *Goubeau*, *Allenstein* und *Schmidt* (31) berichteten über die Verbindung  $\text{CH}_3\text{N}_3 \cdot \text{SbCl}_5$  mit einer hypsochromen Verschiebung der  $\nu_{\text{as}}N_3$ -Bande von 2100  $\text{cm}^{-1}$  (bei  $\text{CH}_3\text{N}_3$ ) auf 2160  $\text{cm}^{-1}$ . *N. Wiberg* und *Schmid* (32) nehmen an, daß der Struktur des dimeren Antimontetrachloridazids  $(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$   $\alpha$ -N-Brücken wie bei den Bordihalogenidaziden zugrunde liegen. Schließlich berichtete *Schmidt* unlängst (33) von einem Methylamindiazonium-hexachloroantimonat

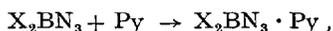


bei dem die  $N\equiv N$ -Schwingung bei 2236  $\text{cm}^{-1}$  liegt, ein wegen der kleinen Massen besonders hoher Wert.

### 3. Säure-Base-Reaktionen

Borazide des Typs  $\text{X}_2\text{BN}_3$  enthalten je ein saures Zentrum am ungesättigten dreibindigen B-Atom und am  $\gamma$ -N-Atom, ein basisches Zentrum am  $\alpha$ -N-Atom der Azidgruppe. Die *Lewis*-Acidität des B-Atoms hängt von

den Liganden X ab. So sind die Diorganylborazide genügend sauer, um stabile Additionsverbindungen mit Pyridin zu geben:



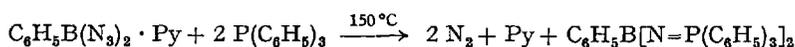
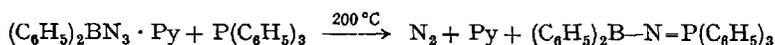
Verbindungen, die präparativ bequemer aus  $X_2BCl$  und  $NaN_3$  in Pyridin zugänglich sind. Dagegen vermögen die Amidoborazide  $(R_2N)_{3-n}B(N_3)_n$  kein Pyridin zu addieren (18); bekanntlich ist das B-Atom in Amidoboranen durch die Ausbildung von  $BN-\pi$ -Bindungen elektronisch weitgehend abgesättigt. Zur Bildung isolierbarer Ätherate reicht die *Lewis*-Acidität der Diorganylborazide nicht aus, gleichwohl lösen sich die Borazide  $X_2BN_3$  leicht in Äthern, und nicht immer lassen sich Ätherreste aus Boraziden vollkommen entfernen, besonders wenn es sich um relativ basische Äther wie Tetrahydrofuran handelt.

Die Assoziationsneigung von  $BHal_2N_3$  und  $(CH_3)_2BN_3$  läßt sich mit der hohen *Lewis*-Acidität dieser Azide begründen und zwar infolge der allgemein beobachtbaren acidifizierenden Wirkung von nachbarständigem Cl und Br im Falle von  $BHal_2N_3$  („induktiver Effekt“) bzw. infolge des geringen Raumbedarfs der Methylgruppen im Falle von  $(CH_3)_2BN_3$ , so daß der Annäherung von *Lewis*-Basen kein sterischer Widerstand entgegensteht. Als basisches Zentrum der Assoziation kommt jeweils das  $\alpha$ -N-Atom der Azidgruppe in Frage.

Bei Reaktionen von Boraziden  $X_2BN_3$  mit protonenaktiven *Lewis*-Basen kann die Basenaddition eine Abspaltung von  $HN_3$  und, falls es sich bei X um Liganden wie die  $NR_2$ - oder die  $OR$ -Gruppe handelt, eine Abspaltung von  $HNR_2$  bzw. von  $HOR$  im Gefolge haben. Insbesondere reagieren die Borazide  $X_2BN_3$  begierig mit dem Wasserdampf der Luft, während die Reaktion mit flüssigem Wasser wegen Benetzungsschwierigkeiten oft gehemmt ist, vor allem, wenn das Molekül  $X_2BN_3$  große organische Reste enthält. Wegen ihrer Hydrolysebereitschaft muß mit Boraziden des Typs  $X_2BN_3$  stets unter Ausschluß von Feuchtigkeit umgegangen werden.

Weniger empfindlich gegen protonenaktive Stoffe sind dagegen die Borazid-Aminate  $X_2BN_3 \cdot D$ , die man, von Ausnahmen wie  $C_6H_5B(N_3)_2 \cdot Py$  oder  $B(N_3)_3 \cdot Py$  abgesehen, kurze Zeit an der Luft ohne Zersetzung handhaben kann. Sehr hydrolyse-empfindlich sind – trotz Blockierung ihrer sauren Zentren – die trimeren Bordihalogenidazide.

Die bekannteste Reaktion am  $\gamma$ -N-Atom von Aziden  $XN_3$  ist die schon von *Staudinger* (34) entdeckte Addition von Phosphinen  $PR_3$  an Azide unter Bildung von Phosphaziden  $X-N=N-N=PR_3$ , die nur wenig stabil sind und in Phosphinimine  $XN=PR_3$  und  $N_2$  zerfallen. *Paetzold* (18) setzte  $(C_6H_5)_2BN_3 \cdot Py$  und  $C_6H_5B(N_3)_2 \cdot Py$  mit  $P(C_6H_5)_3$  um und erhielt dabei Reaktionen nach den Gleichungen:



Phosphazide konnten nicht isoliert werden. Im Falle des Triphenylsilylazids, das mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  eine isolierbare Additionsverbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  gibt, wurde übrigens aus infrarotspektroskopischen Gründen gefolgert, daß das Phosphin nicht am  $\gamma$ - sondern am  $\alpha$ -N-Atom angreife (27); eine solche Annahme ist valenzmäßig zweifelhaft.

Zu den Reaktionen der Borazide mit Lewis-Säuren gehören die oben erwähnten Assoziationsreaktionen. Die Verbindung  $\text{H}_2\text{BN}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  gibt mit  $\text{BF}_3$  eine 1 : 1-Additionsverbindung, der Angriffspunkt der Lewis-Säure ist aber nicht bekannt (23).

#### 4. Redox-Reaktionen

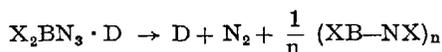
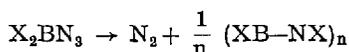
Die  $\text{N}_3$ -Gruppe der Borazide läßt sich in der bekannten Weise mit Bromat oder mit Jod zu Stickstoff oxydieren. Diese Reaktion läßt sich zur oxydimetrischen Azidtitration nutzen, wenn keine BC-Bindungen vorhanden sind, die mit der  $\text{N}_3$ -Gruppe um das Oxydationsmittel konkurrieren. Die Diorganylborazide sind gegen Luftsauerstoff mehr oder weniger stark empfindlich und sollten unter Stickstoff gelagert und gehandhabt werden. Besonders empfindlich ist das Di-p-anisylborazid, das sich bei der Einwirkung von  $\text{O}_2$  schnell dunkel färbt.

Die Diorganylborazid-Aminiate sind wenig empfindlich gegen  $\text{O}_2$  und können einige Zeit an trockener Luft gelagert werden. Völlig unempfindlich gegen  $\text{O}_2$  sind die Amido-, Alkoxy- und Halogenborazide.

## IV. Der Zerfall der Borazide

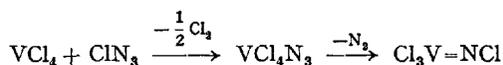
Die auffallendste Reaktion kovalenter Azide, nämlich unter Zerfall molekularen Stickstoff abzuspalten, wird auch bei den Boraziden beobachtet, wenn sie erhitzt oder mit ultraviolettem Licht angeregt werden. Unter „Borazidzerfall“ sei im folgenden der kontrollierbare, „sanfte“ Zerfall der Borazide verstanden, während der noch wenig untersuchte explosionsartige Zerfall, der andere Produkte liefert, weiter unten kurz behandelt wird.

In der Regel bilden sich beim Borazidzerfall neben Stickstoff in mehr oder weniger hoher Ausbeute Umlagerungsprodukte nach dem Schema:

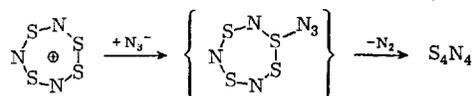


Die „Borazid-Umlagerung“ schließt sich ganz der bekannten Reihe molekularer Umlagerungen beim Zerfall organischer Azide an, die seit den bahnbrechenden Versuchen von *Th. Curtius* ausführlich studiert wurden (4). Der Zerfall der Diorganylborazide ist dem Zerfall der Carbonsäureazide insofern besonders verwandt, als in beiden Fällen die N<sub>3</sub>-Gruppe an ein ungesättigtes Zentrum, nämlich an das B-Atom bzw. an das Carboxyl-Kohlenstoffatom gebunden ist und in beiden Fällen organische Reste wandern. Ohne Parallele beim Zerfall organischer Azide ist es dagegen, daß beim Zerfall entsprechender Borazide auch die Amidgruppe NR<sub>2</sub>, die Methoxygruppe OCH<sub>3</sub> und der Chloridrest vom B-Atom zum α-N-Atom der N<sub>3</sub>-Gruppe wandern können.

Beim Zerfall kovalenter Azide von Nichtkohlenstoffelementen wurden – von den Boraziden abgesehen – in neuerer Zeit einige Beispiele molekularer Umlagerung bekannt. So beobachtete *Reichle* (35) die Wanderung einer Phenylgruppe zum α-N-Atom der N<sub>3</sub>-Gruppe beim Zerfall von Triphenylsilylazid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub>, Triphenylgermaniumazid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>GeN<sub>3</sub> und Diphenylphosphoroxiazid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PON<sub>3</sub>. Von der Wanderung eines Chloratoms vom Vanadin zum Stickstoff beim Zerfall eines intermediär gebildeten Vanadintetrachloridazids berichteten *Strähle* und *Dehnicke* (36):

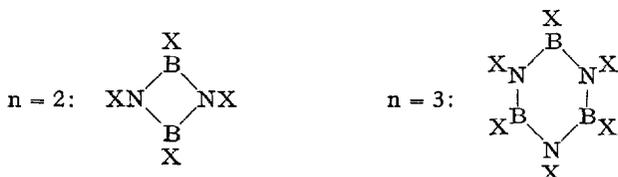


Schließlich umfaßt vermutlich auch die von *Becke-Goehring* und *Magin* (37) entdeckte Bildung von Schwefelstickstoff S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> aus Thiotriithiazylchlorid [S<sub>4</sub>N<sub>3</sub>]Cl und Al(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub> eine molekulare Umlagerung, bei der durch den nucleophilen Angriff einer N<sub>3</sub>-Gruppe am Ringatom 6 die Wanderung von Schwefel zum α-N-Atom der Azidgruppe unter Ringerweiterung und Bildung des S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-Käfigs eingeleitet wird:



Die bei den unter Umlagerung verlaufenden Azidzerfällen gebildeten Produkte enthalten eine Imid-Gruppierung =NX. Beim Zerfall organischer Azide sind diese Produkte in monomerer Form meist isolierbar,

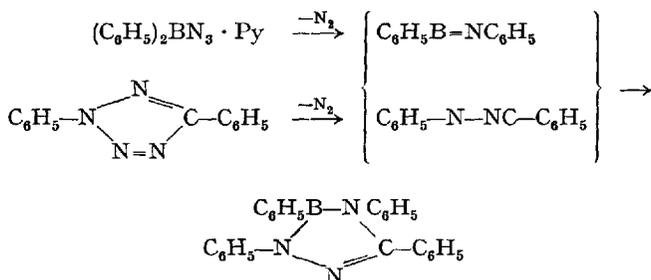
etwa als Isocyanate beim *Curtiusschen* Carbonsäure-Zerfall oder als Anile beim Zerfall der Triarylmethylazide (54); beim Zerfall anorganischer Azide dagegen polymerisieren die entsprechenden Imide, wenn man vom oben erwähnten Vanadylimid  $\text{Cl}_2\text{V}=\text{NCl}$  absieht. Beim Zerfall der Borazide erhielten *Paetzold* und Mitarbeiter dimere und trimere Borimide  $(\text{XBNX})_n$ , also 1,3,2,4-Diazadiboretane und Borazole (10, 11, 18, 22, 49):



Dabei war der Polymeritätsgrad  $n$  von den Liganden  $\text{X}$  und von den Zerfallsbedingungen abhängig.

Bei den von *Reichle* untersuchten Zerfällen der oben erwähnten Azide konnte nur im Falle der Silylverbindung ein Umlagerungsprodukt definierter Polymerität gefaßt werden, nämlich die  $\text{SiN}$ -Vierringverbindung  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiN}(\text{C}_6\text{H}_5)]_2$  (35).

Zur Bestätigung der Vermutung, daß bei der Bildung der Diazadiboretane und Borazole aus Boraziden monomere Borimide als Zwischenstufen gebildet werden, liegt erst ein Versuch vor: *Paetzold* (38) zersetzte die Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$  in Gegenwart von 2,5-Diphenyltetrazol bei  $210^\circ\text{C}$ , einer Temperatur, bei der das Tetrazol in das 1,3-dipolare System Diphenylnitrilimin und Stickstoff zerfällt (39); dabei ging ein intermediär gebildetes Phenylborphenylimid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}=\text{NC}_6\text{H}_5$  eine 1,3-dipolare Cyclisierungsreaktion zu 2,3,4,5-Tetraphenyl-3-bora-1,2,4-triazacyclopent-5-en ein:



Daß dieser Fünfring-Heterocyclus in nur 12proz. Ausbeute gefaßt wurde, braucht angesichts der hohen, zu Verharzungen Anlaß bietenden Reaktionstemperatur nicht zu heißen, daß sich  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}=\text{NC}_6\text{H}_5$  nur im Rah-

men einer Nebenreaktion bildete. Übrigens scheint die 1,3-dipolare Cyclisierungsreaktion zum Abfangen von Borimiden allgemein geeignet zu sein, da unlängst Borimide  $HB=NR$ , die sich bei der Abspaltung von  $H_2$  aus Boran-Aminen  $BH_3 \cdot NRH_2$  intermediär bildeten, mit Aziden  $R'N_3$  zu Boratetrazolinen umgesetzt wurden (40, 41).

Da die Ausbeute an Umlagerungsprodukten beim Borazidzerfall, der Polymeritätsgrad der Produkte und die Natur eventueller Nebenprodukte sowohl von den Borliganden X als auch von den Zersetzungsbedingungen stark abhängen, empfiehlt es sich, Photolyse und Thermolyse der Borazide getrennt und die Thermolyse getrennt nach den einzelnen Spezies zu behandeln.

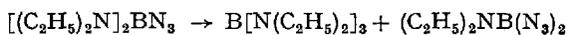
### 1. Photolytischer Zerfall der Borazide

Systematische Untersuchungen über die Ultraviolett-Absorption von Boraziden liegen nicht vor. Für einige Diorganylborazide und deren Pyridinate wurden Absorptionsmaxima von starker Extinktion im Bereich um 2500 Å gemessen (18):

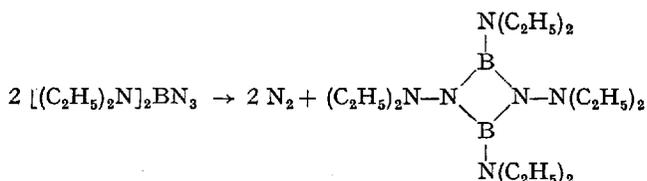
X in $X_2BN_3$ :	$C_6H_5$	p- $CH_3C_6H_4$	p- $ClC_6H_4$
[Å]:	2370	2470	2505
X in $X_2BN_3 \cdot Py$ :	$CH_3$	$C_6H_5$	p- $CH_3C_6H_4$
[Å]:	2550	2375	2490

Erwartungsgemäß spaltet sich aus Boraziden Stickstoff ab, wenn man sie mit dem ultravioletten Licht einer Quecksilber-Niederdrucklampe bestrahlt, die bei 2560 Å ein Maximum der spektralen Energieverteilung aufweist. Eingehender untersucht wurde von Paetzold und Maier (18) der Zerfall von  $[(CH_3)_2N]_2BN_3$ ,  $[(C_2H_5)_2N]_2BN_3$  und  $(C_6H_5)_2BN_3$ .

Mehrtägiges Bestrahlen einer Lösung von Bis(diäthylamido)borazid in Benzol, Cyclohexan oder Cyclohexen bei 15°C liefert ohne erkennbaren Einfluß des Lösungsmittels 100 % der erwarteten Stickstoffmenge, etwa 45 % der nach



möglichen Menge an  $B[N(C_2H_5)_2]_3$ , etwa 52 % der nach

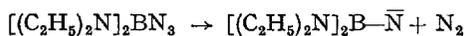


möglichen Menge an Tetrakis(diäthylamido)-1,3,2,4-diazadiboretan und einen farblosen, kristallinen, polymeren Festkörper undefinierter Stöchiometrie. In Konkurrenz zum Zerfall von  $[(C_2H_5)_2N]_2BN_3$  spielt sich also noch dessen Disproportionierung zum Trisamid und zu einem Borazid ab, das bei der Bestrahlung mit UV-Licht offensichtlich den kristallinen Festkörper ergibt. Die Konstitution des Diazadiboretans folgt aus den Verseifungsprodukten, die sich gaschromatographisch quantitativ als 1,1-Diäthylhydrazin und Diäthylamin fassen lassen:



Die Bildung des Tetramidodiazadiboretans mit NN-Bindungen zeigt, daß im Gefolge des photolytischen Zerfalls von  $[(C_2H_5)_2N]_2BN_3$  die Umlagerung einer Diäthylamidgruppe vom B- zum  $\alpha$ -N-Atom der  $N_3$ -Gruppe stattfindet und zwar fast ausschließlich, da andere Zerfallsprodukte – wenn überhaupt – nur in weniger als 3proz. Ausbeute entstanden sein können. Diese Wanderung einer Amidgruppe unter Ausbildung von NN-Bindungen stellt einen neuartigen Reaktionstyp dar.

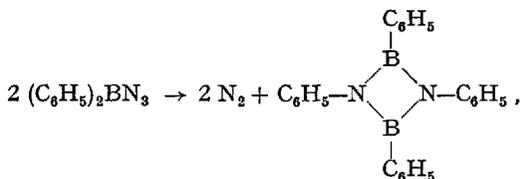
Die Ausschließlichkeit, mit der die Umlagerung auftritt, legt es nahe, daß keine Nitrene als Zwischenstufen gemäß



gebildet werden; auf das Nitren-Problem wird weiter unten noch eingegangen.

Der photolytische Zerfall von Bis(dimethylamido)borazid gibt völlig analoge Produkte wie der der entsprechenden Äthylverbindung, doch läßt sich die Stöchiometrie des Zerfalls aus apparativen Gründen weniger gut quantitativ verfolgen, da sich die Wände der Zersetzungszelle während der Bestrahlung ständig mit einem lichtundurchlässigen Belag unbekannter Konstitution beschlagen.

Der photolytische Zerfall von Diphenylborazid (18) verläuft weitgehend nach der Gleichung

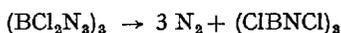


also analog zum Zerfall der Diamidoborazide.

Eine Erklärung dafür, warum bei den bisher erwähnten Borazid-Zerfällen nicht die stabilen Borazole gebildet werden, sondern Diazadiboretane, also Vertreter einer Verbindungsklasse, die erst in jüngerer Zeit bekannt geworden ist (22, 42–45), ist zur Zeit nicht greifbar.

## 2. Thermischer Zerfall von Boraziden $X_2BN_3$ mit anorganischen Liganden X

Beim Erhitzen von *Bordichloridazid* im Einschlußrohr auf 200°C erhielt *Paetzold* (10) 38% der möglichen Menge an Hexachlorborazol, einer vorher nicht bekannten Substanz:

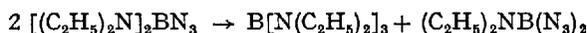


Als Nebenprodukte wurden  $BCl_3$  und ein NCl-Bindungen enthaltender, nichtflüchtiger Rückstand beobachtet. Die Frage, ob sich  $N_2$  aus dem trimeren  $(BCl_2N_3)_3$  oder aus der im Rahmen eines Gleichgewichts anwesenden, monomeren Form abspaltet, ist zwar interessant, aber völlig offen. Beim Zerfall von  $(BCl_2N_3)_3$  handelt es sich um das erste Beispiel einer Cl-Wanderung im Rahmen einer Azid-Umlagerung.

*Dimethoxyborazid*  $(CH_3O)_2BN_3$  muß zur völligen Zersetzung 12 Stunden auf 255°C erhitzt werden (18). Definierte Produkte lassen sich nicht isolieren, in Sonderheit auch kein Borester  $B(OCH_3)_3$ , der durch Disproportionierung des Azids hätte entstehen können. Die alkalische Verseifung des Thermolyseguts liefert Methoxyamin  $CH_3ONH_2$ . Daraus muß man folgern, daß sich auch Methoxygruppen vom B- zum  $\alpha$ -N-Atom umlagern können:

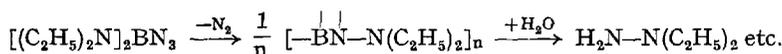


Auch der thermische Zerfall der *Diamidoborazide* (18, 19) liefert größtenteils undefinierte Produkte; zur vollständigen Zersetzung muß 18 Stunden auf Temperaturen oberhalb 270°C erhitzt werden. Beim Zerfall von Bis(dimethylamido)borazid entsteht außer  $N_2$  pro Mol Azid 1 Mol Dimethylamin, beim Zerfall von Bis(diäthylamido)borazid findet man dagegen 30% der nach der Disproportionierungsgleichung

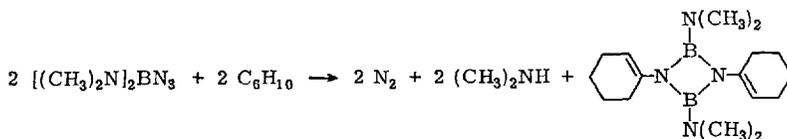


möglichen Menge an Bortrisamid. Beim Verseifen der harzigen Produktanteile läßt sich nur im Falle von  $[(C_2H_5)_2N]_2BN_3$  nachweisen, daß die Umlagerung einer Amidgruppe vom B- zum  $\alpha$ -N-Atom im Zuge der

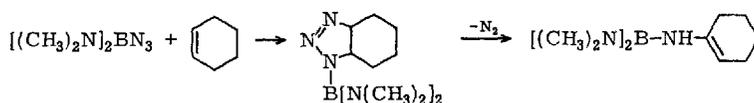
thermischen Zersetzung vonstatten geht, da 12 % der möglichen Menge an Diäthylhydrazin gefunden werden:



Führt man die Zersetzung von Bis(dimethylamido)borazid nicht ohne Lösungsmittel, sondern in Cyclohexen durch (18), so erhält man eine Reaktion nach der Gleichung:



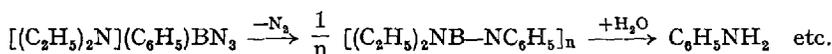
Vermutlich handelt es sich hier in Analogie zu entsprechenden Reaktionen von Olefinen mit aromatischen Aziden (46, 47) bzw. mit Diäthoxyphosphorazyid (48) zunächst um die Bildung eines Triazolins, das unter Abspaltung von  $N_2$  in ein Enamin übergeht:



Dieses Enamin reagiert nun nicht – wie im organischen Vergleichsfall – mit weiterem Azid, sondern spaltet in einer für Borverbindungen typischen Reaktion  $(CH_3)_2NH$  ab; das dabei gebildete Borimid dimerisiert sich dann zum Diazadiboretan.

Die *Amidobordiazide* (18, 19) geben beim fünfstündigen Erhitzen auf 210 °C im Rohr 1 Mol  $N_2$  pro Mol Azid. Als definierte Reaktionsprodukte erhält man 89 % der möglichen Menge an  $[NH_4]N_3$  beim Zerfall von  $(CH_3)_2NB(N_3)_2$  und 83 % der möglichen Menge an  $[NH_2(C_2H_5)_2]N_3$  beim Zerfall von  $(C_2H_5)_2NB(N_3)_2$ , daneben entstehen dunkle undefinierte Harze. Der Bildungsweg der beiden Ammoniumazide ist recht undurchsichtig.

*Diäthylamidophenylborazid* (18) zerfällt vollständig beim Erhitzen auf 255 °C. Es bilden sich harzige Produkte, die bei der alkalischen Verseifung Anilin ergeben und zwar zu 68 % der nach der Gleichung



möglichen Menge, ein Beweis dafür, daß Phenylgruppen vom B- zum N-Atom gewandert sind. Dagegen enthalten die Verseifungsprodukte kein Diäthylhydrazin; offensichtlich ist die Wanderungstendenz der Phenylgruppe wesentlich größer als die der Diäthylamidgruppe.

### 3. Thermischer Zerfall von Boraziden $X_2BN_3$ mit organischen Liganden X

*Leffler* und *Todd* (12) berichteten zum erstenmal über den gezielten Zerfall eines Borazids: Sie erhitzen Dimesitylborazid und verseiften das Zersetzungsprodukt. Dabei konnte Mesidin und damit das erste Beispiel einer Borazid-Umlagerung nachgewiesen werden.

Über den Zerfall von *Diarylboraziden* liegen systematische Untersuchungen von *Patzold* und Mitarbeitern vor (22, 49). Die Abspaltung von 1 Mol  $N_2$  pro Mol Diarylborazid erzielt man bei 2–3stündigem Erhitzen auf 190–210°C im Bombenrohr. Die Zersetzungsprodukte aller Diarylborazide liefern bei der alkalischen Verseifung aromatisches Amin, im Falle der Zersetzung von Aziden des Typs  $Ar(C_6H_5)BN_3$  entsteht bei der Verseifung ein Gemisch der Amine Anilin und  $ArNH_2$ , deren Molverhältnis Aufschluß über die Wanderungstendenz der Reste Ar gibt. Bei der Zersetzung von Diphenylborazid bildet sich Umlagerungsprodukt in einer Menge von 88 %.

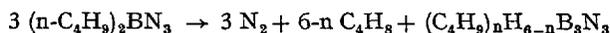
Bei den Umlagerungsprodukten handelt es sich um Gemische von Diazadiboretanen und Borazolen, wobei erstere überwiegen. Führt man die Zersetzungsreaktion nicht im Bombenrohr bei etwa 200°C durch, sondern indem man die Azide einige Tage bei Temperaturen um 120°C am Rückfluß kocht, so läßt sich die Bildung von Borazolen zugunsten der Vierringverbindungen ganz zurückdrängen. Die Tetraaryldiazadiboretane reagieren begierig mit dem Sauerstoff der Luft, nur die o-Tolylverbindung ist – offenbar aus sterischen Gründen – gegen Sauerstoff ziemlich unempfindlich. Eingehender untersucht wurde die Reaktion von Tetraaryldiazadiboretan mit  $O_2$  (49).

Die Borazid-Umlagerung stellt bei der Zersetzung der Diarylborazide die Hauptreaktion dar, doch verläuft der Borazidzerfall nicht quantitativ unter Umlagerung. So findet man bei der Verseifung der Zersetzungsprodukte von Diphenylborazid außer Anilin noch Ammoniak in einer Menge von 5 bis 8 %, der sich keinesfalls aus Umlagerungsprodukten bilden kann.

Eine Zersetzung der *Alkylphenylborazide* läßt sich in der Regel nicht bewirken, da diese Verbindungen beim Erhitzen in Diphenyl- und Dialkylborazid disproportionieren, so daß man ein Gemisch der Zersetzungsprodukte dieser Azide erhält (49). Lediglich das Methylphenylborazid

scheint beim Erhitzen nicht zu disproportionieren; beim 62stündigen Erhitzen auf 140°C entsteht – neben 97% der berechneten Menge an N<sub>2</sub> – ein Gemisch von Dimethyldiphenyldiazadiboretan und Trimethyltriphenylborazol, während bei höheren Temperaturen der explosionsartige Zerfall bevorzugt ist.

Von den *Dialkylboraziden* wurde bisher nur der Zerfall von Di-n-butylborazid näher untersucht (49); Versuche zur kontrollierten Zersetzung von Dimethylborazid scheiterten an dessen Explosionsneigung (11). Erhitzt man (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> 12 h auf 240°C, so erhält man als öliges Hauptprodukt ein Gemisch von Butylborazolen der allgemeinen Formel (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>n</sub>H<sub>6-n</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, wobei n bei einer Zersetzungstemperatur von 230°C ungefähr gleich 5, bei 240°C ungefähr gleich 4 ist; die H-Atome sind dabei sowohl an Ring-N- als auch an Ring-B-Atome gebunden. Daneben entweicht bei der Zersetzungsreaktion – im Rahmen einer temperaturabhängigen Verschiebung des Hydroborierungsgleichgewichts auf die Seite der Olefin- und BH-Komponente (50) – Buten:



Die infrarotspektroskopisch – neben den BH-Bindungen – nachweisbaren NH-Bindungen können sich nur durch die Wanderung von H-Atomen vom B- an das N-Atom im Zuge der Zersetzung von (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> gebildet haben. Butyldiazadiboretane entstehen beim Zerfall von (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> nicht.

#### 4. Thermischer Zerfall von Pyridinaten der Borazide

Die Produkte der Thermolyse von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> · Py bei 210–220°C wurden gaschromatographisch untersucht (11): Neben dreißig anderen Produkten entsteht als Hauptprodukt in 21proz. Ausbeute Hexamethylborazol.

Zersetzt man (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> · Py bei 245°C, so erhält man – ähnlich wie beim Zerfall von (n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> – ein Borazol der Zusammensetzung (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>n</sub>H<sub>6-n</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> neben Propen, wobei n ungefähr gleich 5 ist (24). Die H-Atome am Borazolring sind sowohl an N- als auch an B-Atome gebunden.

Bei der thermischen Zersetzung der Pyridinate der Diarylborazide Ar<sub>2</sub>BN<sub>3</sub> · Py entstehen neben harzigen Produkten Hexaarylborazole bevorzugt vor Tetraaryldiazadiboretan (24, 49).

Die zwölfstündige Zersetzung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · Py bei 290°C ergibt außer Pyridin, Benzol und 2 Mol N<sub>2</sub> nur harzige Produkte (24).

## 5. Explosionsartiger Zerfall von Boraziden

Die meisten Borazide sind in Grammengen ohne Gefahr zu handhaben, besonders wenn schwere organische Reste an das B-Atom gebunden sind. Die Diarylborazide zerfallen gelegentlich spontan beim Destillieren; diese Zersetzungen sind so wenig brisant, daß beispielsweise beim spontanen Zerfall von Diphenylborazid nur der Schliffstopfen der Destillationsapparatur zu beklagen ist (18).

Heftige Explosionen werden naturgemäß beobachtet, wenn die pro Masseneinheit freiwerdende Stickstoffmenge groß ist. Gewarnt werden muß vor den Verbindungen  $B(N_3)_3$  (7),  $B(N_3)_3 \cdot Py$  (24),  $(BHal_2N_3)_3$  (17),  $(CH_3)_2BN_3$  (11) und  $(CH_3)(C_6H_5)BN_3$  (49). Besonders die Verbindung  $(BCl_2N_3)_3$  neigt zu *heimtückischen Explosionen*, die schon beim Kratzen mit dem Nickelspatel ausgelöst werden können. Die Explosivität von Elementhalogenidaziden scheint übrigens einer allgemeinen Regel zu entsprechen, da auch Zinntrichloridazid als explosive Substanz geschildert wird (51), während die Triorganylzinnazide nicht-explosive Substanzen darstellen (52), die erst bei 300 °C Stickstoff abgeben (35).

Die Verbindungen  $H_2BN_3 \cdot N(CH_3)_3$  (23) und  $R_2NB(N_3)_2$  (18) detonieren heftig, allerdings erst beim Erhitzen auf 200 °C bzw. auf 230 °C.

Die Heftigkeit der Borazid-Explosionen geht mit der Wahrscheinlichkeit der Explosionen beim Erhitzen nicht parallel. Ungelöstes  $(CH_3)_2BN_3$  explodiert regelmäßig bei 140 °C,  $(CH_3)(C_6H_5)BN_3$  bei 150 °C, dagegen läßt sich  $B(N_3)_3 \cdot Py$  unzersetzt bei 130 °C destillieren. Die harmlosen Diarylborazid-, „Explosionen“ kann man schon bei 120 °C beobachten. Besonders explosionsstabil sind die Diamidoborazide.

Die Produkte des explosionsartigen Borazidzerfalls wurden nicht systematisch untersucht. Explosionen von  $B(N_3)_3 \cdot Py$  und  $(BCl_2N_3)_3$  im Autoklaven hinterlassen elementares Bor (18). Der explosionsartige Zerfall von  $(C_6H_5)_2BN_3$  im Bombenrohr ergibt 1,5 Mol  $N_2$  pro Mol Azid (18).

## 6. Vergleich der thermischen Stabilität der Borazide

Ein Vergleich der thermischen Stabilität der Borazide kann auf zwei Arten experimenteller Befunde gestützt werden: Grobe Aussagen gestatten die Zersetzungsbedingungen – Reaktionszeit und -temperatur –, die zur Abspaltung von 1 Mol  $N_2$  aus 1 Mol Borazid nötig sind, während feinere Aussagen durch kinetische Messungen ermöglicht werden, die bei einigen Diorganylboraziden durchgeführt wurden (53).

In der Tab. 2 finden sich die Zersetzungsbedingungen einer Reihe von Boraziden, gestaffelt nach steigender Stabilität.

Tabelle 2. Reaktionsbedingungen beim Zerfall von Boraziden

Verbindung	Reaktionszeit [h]	Reakt.-Temp. [°C]
$\text{Ar}_2\text{BN}_3$	2	200
$\text{Ar}_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$	2	200
$(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$	2	200
$(\text{R}_2\text{N})\text{B}(\text{N}_3)_2$	5	210
$(\text{CH}_3)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$	4	215
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$	2	245
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{BN}_3$	12	240
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}](\text{C}_6\text{H}_5)\text{BN}_3$	6	255
$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BN}$	12	255
$(\text{R}_2\text{N})_2\text{BN}_3$	18	270

Man entnimmt der Tab. 2, daß Borazide mit der Dialkylamido- oder der Methoxygruppe besonders stabil sind, daß die Dialkylborazide thermisch stabiler sind als die Diarylborazide und daß sich die Diorganylborazide und deren Pyridinate in der Stabilität nicht stark unterscheiden.

Gegen eine zu starke Bewertung eines Zahlenmaterials, wie es die Tab. 2 wiedergibt, müssen allerdings Einwände gemacht werden, da die verhältnismäßig lange Anheizzeit in der ungefähren Zeitangabe keine Berücksichtigung findet und die Temperaturabhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit nicht bedacht wird. So kann man beim Destillieren von Diphenylborazid schon bei 110°C im Vakuum eine deutliche Entwicklung von  $\text{N}_2$  beobachten, nicht dagegen, wenn man Diphenylborazid-Pyridin oder Bordichloridazid auf 110°C erhitzt.

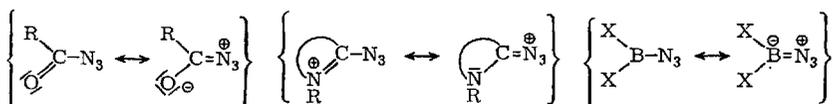
Für die in der Tab. 3 zusammengestellten Diorganylborazide wurde die Abspaltung von  $\text{N}_2$  im Temperaturbereich 160–220°C kinetisch verfolgt. Die Tab. 3 enthält die Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung für eine Zersetzungstemperatur von 180°C, die Aktivierungsenthalpie und die Aktivierungsentropie.

Tabelle 3. Kinetische Daten zum Zerfall der Diorganylborazide in Sinarol

Verbindung	$k_1^{180}$ [ $10^{-4} \text{sec}^{-1}$ ]	$\Delta H^*$ [kcal]	$\Delta S^*$ [Clausius]
$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BN}_3$	21,8	32,0	-1,0
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}_3$	11,2	27,4	-12,4
$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{BN}_3$	10,8	28,6	-9,8
$(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BN}_3$	9,73	24,6	-18,9
$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BN}_3$	7,82	27,5	-12,7
$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BN}_3$	7,13	27,9	-12,3
$(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{BN}_3$	0,513	41,4	+12,4
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{BN}_3$	0,263	32,6	-8,4

Es fällt auf, daß der Einfluß, den die Phenylsubstituenten auf die Stabilität ausüben, parallel geht mit der Bereitschaft jener Substituenten, die elektrophile aromatische Zweitsubstitution in die o- und p-Stellung zu lenken; besonders augenfällig ist in dieser Hinsicht der Sprung des  $k_1$ -Werts beim Dianisylborazid. Die geringe Stabilität des Di-o-tolylborazids ist dagegen offenbar auf sterische Ursachen zurückzuführen.

Die thermische Stabilität der Diarylborazide ist größenordnungsmäßig vergleichbar mit der Stabilität der Triarylmethylazide (54), doch ist der Einfluß der Substituenten am aromatischen Kern ein anderer. Weniger stabil als die Diarylborazide sind im allgemeinen jene organischen Azide – z.B. die Carbonsäureazide oder die Cycloimoniumazide (55) –, bei denen die  $N_3$ -Gruppe an ein ungesättigtes C-Atom gebunden ist, obwohl diese Azide mit den Diarylboraziden insofern vergleichbar sind, als die  $N_3$ -Gruppe jeweils an ein trigonal-planares, ungesättigtes Nachbaratom gebunden ist und  $p\pi$ - $p\pi$ -Bindungen zwischen der  $N_3$ -Gruppe und dem Nachbaratom möglich sind:

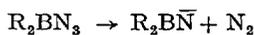


Thayer berichtet zusammenfassend über die thermische Stabilität von 20 Organometallaziden der „Metalle“ Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As und Bi (5). Nur über das Diphenylarsenazid, dessen thermische Stabilität mit der der Diarylborazide vergleichbar ist, liegen kinetische Daten vor (56). Die für die übrigen Organometallazide angegebenen ungefähren Zersetzungstemperaturen lassen erkennen, daß beispielsweise die Triphenylmetallazide von Si (380°C), Ge (375°C) und Sn (300°C) wesentlich stabiler sind als Diphenylborazid (in Klammern sind die Zersetzungstemperaturen angegeben).

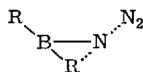
Für die thermische Stabilität der kovalenten anorganischen Azide lassen sich kaum ordnende Prinzipien erkennen. So sinkt zwar bei den Triphenylelementaziden der 4. Hauptgruppe die Stabilität in schöner Regelmäßigkeit vom Si zum Pb (das Anfangsglied Triphenylmethylazid (170 bis 190°C) fällt aus der Reihe), doch verhält es sich bei der 5. Hauptgruppe gerade umgekehrt: Diphenylphosphorazid (13,6 bis 13,8°C) ist wesentlich instabiler als Diphenylarsenazid (191°C). Der einzige erkennbare allgemeinere Zusammenhang ist offenbar der, daß die Azide eines Elements um so instabiler werden, je mehr Azidgruppen an das Element gebunden sind, ein Befund, der sich bei den Aziden des Siliciums und des vierwertigen Bleis, aber auch bei den Amidoboraziden  $(R_2N)_{3-n}B(N_3)_n$  bestätigen ließ.

## 7. Mechanismus der thermischen Borazid-Umlagerung

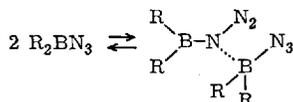
Zweifellos handelt es sich bei den Borazidzerfällen um irreversible Prozesse, so daß der Begriff „Stabilität“ kinetisch zu verstehen ist. Für den Mechanismus des Zerfalls stellt sich die gleiche Frage, die *Saunders* und *Ware* (54) für den Mechanismus des Triarylmethylazid-Zerfalls diskutierten: Inwieweit erleichtern die sich umlagernden Nachbargruppen die Abspaltung von  $N_2$ ? Wenn keine Nachbargruppenhilfe im Spiel wäre, müßten freie Nitrene auftreten („Nitren-Mechanismus“):



Bei vorliegender Nachbargruppenhilfe („Synchronmechanismus“) ließe sich der Übergangszustand durch folgende Formel symbolisieren:



Schließlich kann man beim Borazid-Zerfall noch an eine intermolekulare Säurekatalyse denken, der Gleichgewichte des folgenden Typs zugrunde liegen:



Die Abspaltung von  $N_2$  dürfte dann im allgemeinen nicht nach 1. Ordnung verlaufen, so daß die für die Diarylborazide gefundenen  $k_1$ -Konstanten für den Zerfall dieser Azide eine derartige Säurekatalyse unwahrscheinlich machen.

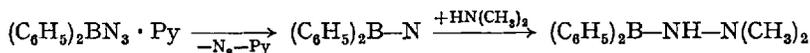
Eine Diskussion des Mechanismus der thermischen Borazid-Umlagerung kann sich auf dreierlei experimentelle Informationen stützen: Auf Nitren-Abfangversuche, auf kinetische Messungen und auf die Untersuchung der Wanderungsverhältnisse beim Zerfall gemischt arylierter Borazide  $Ar'ArBN_3$ .

Ein erster Anhaltspunkt dafür, daß die Nitren-Stufe beim thermischen Borazidzerfall im wesentlichen nicht durchlaufen wird, ist das Auftreten von Umlagerungsprodukten, die als die Hauptprodukte des Zerfalls aller diesbezüglich untersuchten Borazide des Typs  $X_2BN_3$  anfallen. Dagegen findet man beim thermischen, aber auch beim photolytischen Borazidzerfall keine typischen (57) Nitren-Folgeprodukte: Dehydrogenierungsprodukte, Produkte des Nitren-Einschubs in Einfachbindungen – in

Sonderheit CH-Bindungen –, oder Produkte der Nitren-Addition an Doppelbindungen. Solche Produkte beobachteten beispielsweise *Lwowski* und *Mattingly* beim Zerfall von Azidoameisensäureäthylester und schlossen daraus auf das Auftreten von Nitrenen (58).

Zwei Hinweise auf Nitrene bei Borazid-Zerfällen liegen allerdings vor:

1. Das bei der Verseifung der Thermolyseprodukte von Diphenylborazid in 5 bis 8proz. Ausbeute gefundene  $\text{NH}_3$  kann als Indiz für eine Dehydrogenierungsreaktion gewertet werden, bei der aus dem Nitren  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}$  das Amid  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BNH}_2$  gebildet wird.
2. Sechsstündiges Erhitzen von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}_3 \cdot \text{Py}$  im Überschuß von Dimethylamin auf  $240\text{--}260^\circ\text{C}$  liefert Diphenylbor-2,2-dimethylhydrazid in 4,4proz. Ausbeute (38), wobei es sich offensichtlich um eine Nitren-Einschubreaktion in eine NH-Bindung handelt:



Auf Grund dieser Hinweise stellt sich der Diarylborazid-Zerfall als eine Reaktion dar, bei der die Aktivierungsenergie für den Nitrenmechanismus nur wenig größer ist als für den Synchronmechanismus, d. h. die Nachbargruppenhilfe ist schwach, und im Übergangszustand eines Zerfalls nach dem Synchronmechanismus hat sich die Bor-Ligand-Bindung nur wenig gelockert und die Ligand-Stickstoff-Bindung nur wenig vorgebildet.

Nitren-Folgeprodukte lassen sich beim thermischen Zerfall von Diphenylborazid nicht erhalten, wenn man das als Nitren-Abfang-Reagens renommierte Diäthylsulfid (57) im Überschuß zusetzt (53); auch der Zerfall von Diphenylborazid in Cyclohexen, 2,3-Dimethylbutadien oder 1,3-Cyclohexadien liefert nur Umlagerungsprodukte (53).

Das auf Grund der großen Ausbeuten an Umlagerungsprodukten gewonnene mechanistische Bild verfestigt sich auf Grund der in Tab. 3 angegebenen kinetischen Daten. Die hohe Zerfallsneigung von Di-o-tolylborazid verglichen mit Diphenyl- und Di-p-tolylborazid geht offenbar auf einen sterischen Effekt der Arylliganden auf den Übergangszustand der Reaktion zurück. Mit einem Synchronmechanismus ist ein solcher Effekt zu vereinbaren, da die gepreßten Wirkungsradien der Tolygruppen bei deren Beteiligung am Übergangszustand eine Erleichterung erfüllen. Ein Nitren-Mechanismus sollte dagegen einen derartigen sterischen Einfluß nicht zeigen.

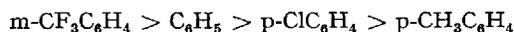
Ein ähnliches Bild ergibt sich auf Grund der Wanderungsverhältnisse bei der Borazid-Umlagerung. *Paetzold* und *Habereder* (53) zersetzten Organylphenylborazide  $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BN}_3$ , verseiften die Zersetzungsprodukte

und trennten die gefundenen Amine  $\text{RNH}_2$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$  gaschromatographisch. Dabei ergab sich eine Reihe der relativen Wanderungstendenzen, bezogen auf den Phenylrest als Standard, wie sie Tab. 4 zeigt.

Tabelle 4. *Relative Wanderungsverhältnisse bei der Umlagerung von Boraziden  $\text{R}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BN}_3$*

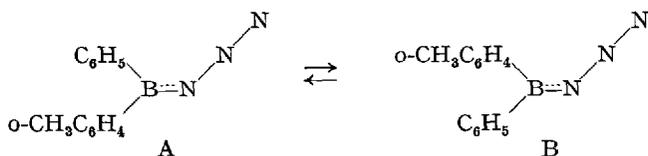
Ligand R:	m- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	o- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\alpha$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$	$\text{C}_6\text{H}_5$	p- $\text{ClC}_6\text{H}_4$
Rel. Wand.-Tend.:	3,1	1,6	1,4	1,00	0,7
	$\text{CH}_3$	p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$			
	0,4	0,3			

Der Gang der sterisch gleichwertigen Liganden



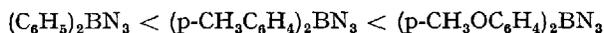
erinnert an den Gang der  $k_1$ -Werte der Diarylborazide: Hier ist die Wanderungstendenz, dort die Zerfallsgeschwindigkeit um so größer, je stärker der betreffende Arylrest Elektronen zieht.

Es fällt auf, daß die der p-Tolylgruppe elektronisch fast gleichwertige o-Tolylgruppe eine wesentlich höhere Wanderungstendenz aufweist als jene. Dieser sterische Effekt läßt sich – in Übereinstimmung mit der Deutung eines ähnlichen Effekts bei der *Schmidt*-Umlagerung von Ketonen (59) – mit Hilfe der Annahme eines Synchronmechanismus folgendermaßen deuten: Das Gleichgewicht zwischen den rotationsisomeren Formen A und B von  $(\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BN}_3$

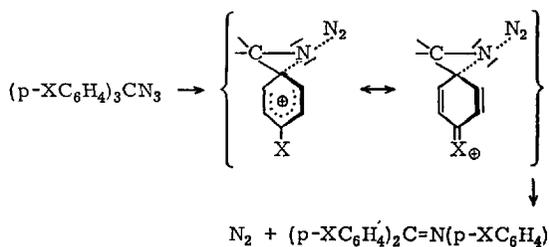


liegt aus sterischen Gründen auf der Seite von A. Da im Falle eines Synchronmechanismus nur der zur  $\text{N}_3$ -Gruppe trans-ständige Rest wandern kann, muß sich der sperrige Rest bevorzugt vor dem weniger sperrigen umlagern.

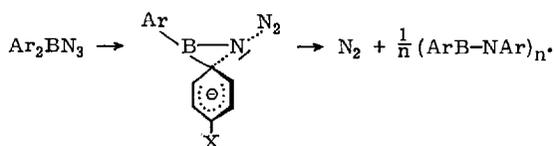
Das Konzept der Nachbargruppenhilfe gestattet es also, gewisse sterische Effekte bei der Diarylborazid-Umlagerung zu verstehen. Nicht so einfach deutbar ist der elektronische Effekt, nämlich daß elektronen-drückende Liganden am Bor die Borazide stabilisieren, ein Effekt, der sich in der Stabilitätsreihenfolge



zu erkennen gibt, noch deutlicher aber im stabilisierenden Einfluß, den die Dialkylamido- oder die Methoxygruppe als Borliganden auf Borazide ausüben. *Saunders* und *Ware* (54) fanden für die Umlagerungen in der Triarylmethylazid-Reihe gerade eine umgekehrte Abhängigkeit der Stabilität von den elektronischen Verhältnissen und begründeten diese mit der Annahme von Phenonium-Zwischenstufen, die den Übergangszustand der Synchron-Umlagerung senken und zwar um so stärker, je mehr die para-Substituenten am wandernden Phenylrest eine positive Ladung aufnehmen können:



Würde man das Auftreten von Phenonium-Zwischenstufen auch bei der Borazid-Umlagerung annehmen, so müßte die stabilisierende Wirkung der elektronendrückenden Phenyl-Substituenten durch einen zweiten Effekt überkompensiert werden, um den experimentellen Befunden gerecht zu werden. Angesichts des basischen Charakters des  $\alpha$ -N-Atoms der Azidgruppe wäre es aber nicht abwegig, eine Phenylwanderung über Phenylanion-Zwischenstufen zu postulieren, zumal Phenonium-Zwischenstufen zwar bei Reaktionen am Kohlenstoffgerüst (60), keineswegs aber bei Azid-Umlagerungen gesichert sind:



In diesem Falle stünden elektronendrückende Phenyl-Substituenten einer Phenylanion-Bildung im Wege und würden damit eine Azid-Stabilisierung bewirken.

Die Bevorzugung elektronenziehender Liganden bei der Wanderung und der die Geschwindigkeit der Zerfalls fördernde Einfluß dieser Liganden lassen sich auch mittels folgender Vorstellungen beschreiben (53): Elektronenziehende Liganden geben schwächere B-Ligand-Bindungen und

stärkere N-Ligand-Bindungen, da die  $p\pi-p\pi$ -Beziehungen jener Liganden zum ungesättigten B-Atom schwächer, zum gesättigten N-Atom stärker sind. Daß Unterschiede in den Ligand-Bor- $\pi$ -Bindungsstärken die Wanderungstendenzen der Liganden diktieren, ist ebenso plausibel wie der Einfluß dieser Bindungsstärken auf die  $k_1$ -Werte, falls Nachbargruppenhilfe vorliegt. Auf Grund dieser Vorstellungen sind beispielsweise die Diamidoborazide deshalb thermisch so besonders beständig, weil die Amidgruppe starke BN- $\pi$ -Bindungen, dafür aber keine NN- $\pi$ -Bindungen einzugehen vermag, so daß die Wanderungstendenzen gering und die Nachbargruppenhilfe schwach ist.

Ein völlig ungeklärtes Problem ist der Einfluß, den  $\pi$ -Bindungsanteile zwischen der  $N_3$ -Gruppe und deren Nachbaratom auf die Stabilität kovalenter Azide ausüben. Verschiedene Autoren vermuten (26, 27, 35), daß  $d\pi-p\pi$ -Bindungsanteile zwischen der  $N_3$ -Gruppe und Elementen der 4. Hauptgruppe deren thermische Stabilität erhöhen, und erklären die vom Si zu Pb sinkende Stabilität entsprechender Triorganylelementazide mit abnehmenden  $\pi$ -Bindungsanteilen. Nun ist es zweifellos richtig, daß der Grundzustand einer Verbindung energetisch absinkt, wenn  $\pi$ -Bindungsanteile eingeschaltet werden; Folgerungen, die hieraus bezüglich irgendwelcher Reaktionen gezogen werden, müssen jedoch mit Skepsis beurteilt werden, solange nicht sichergestellt ist, welchen Einfluß jene  $\pi$ -Bindungsanteile auf den Übergangszustand einer Reaktion ausüben. Durch  $\pi$ -Bindungsanteile, die die  $N_3$ -Gruppe mit einem Nachbaratom X eingeht, wird die  $\alpha$ -N- $\beta$ -N-Bindung geschwächt und die  $\beta$ -N- $\gamma$ -N-Dreifachbindung gestärkt, wie auf Seite 446 für die Borazide dargelegt wurde. „Stärkung der  $\beta$ -N- $\gamma$ -N-Dreifachbindung“ läßt sich übersetzen in „Präformierung des abspaltenden Stickstoffmoleküls“ und bedeutet damit, daß der Übergangszustand der Zerfallsreaktion durch XN- $\pi$ -Bindungsanteile gesenkt wird. Durch den gleichen Effekt wird also bei kovalenten Aziden deren Grundzustand und der Übergangszustand der Zerfallsreaktion gesenkt; mithin kann über den Einfluß jenes Effekts auf die Stabilität a priori nichts ausgesagt werden.

Wollte man die Stabilität der Borazide im Rahmen von  $\pi$ -Bindungsanteilen zwischen Bor und  $N_3$ -Gruppe diskutieren, so müßte man folgern, daß durch diese  $\pi$ -Bindungsanteile der Übergangszustand der Zerfallsreaktion stärker gesenkt wird als der Grundzustand der Azide, da diejenigen Borazide, bei denen die B- $N_3$ - $\pi$ -Wechselwirkung durch elektronendrückenden Borliganden wie die Amidgruppe zurückgedrängt wird, die stabilsten sind.

Nachbargruppenhilfe, Arylanion-Zwischenstufen, die Abhängigkeit der B-Ligand- und N-Ligand-Bindungsstärken von elektronischen Parametern, Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen aus der  $N_3$ -Gruppe zum B-

Atom: All das sind Modellvorstellungen, die zur Beschreibung der gefundenen Stabilitätsverhältnisse bei Boraziden herangezogen werden können, ohne daß man weiß, welches Modell mit der Wirklichkeit am besten übereinstimmt. Weitere gezielte Versuche sind nötig. Immerhin darf abschließend konstatiert werden, daß die vielschichtig bunte Chemie kovalenter Azide durch die Untersuchungen der Azide des Elements Bor um eine kräftige Farbe bereichert wurde.

## Literatur

1. *Audrieth, C. F.*: Hydrazoic Acid and its Inorganic Derivatives. *Chem. Rev.* 15, 169 (1934).
2. *Evans, B. L., A. D. Yoffe, and P. Gray*: Physics and Chemistry of the Inorganic Azides. *Chem. Rev.* 59, 515 (1959).
3. *Gray, P.*: Chemistry of the Inorganic Azides. *Quart. Rev.* 1963, 441.
4. *Boyer, J. H., and F. C. Canter*: Alkyl and Aryl Azides. *Chem. Rev.* 54, 1 (1954).
5. *Thayer, J. S.*: Azide Derivatives of Organometallic Compounds. *Organomet. Chem. Rev.* 1, 157 (1966).
6. *Grieff, P.*: Über eine neue Klasse organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist. *Ann.* 137, 39 (1866).
7. *Wiberg, E., u. H. Michaud*: Zur Kenntnis eines Bortrisazids  $B(N_3)_3$ . *Z. Naturf.* 9b, 497 (1954).
8. — Zur Kenntnis eines ätherlöslichen Lithiumborazids  $LiB(N_3)_4$ . *Z. Naturf.* 9b, 499 (1954).
9. *Keller, P. C., and R. Schaeffer*: The Preparation and Properties of Azido-dihydroborane,  $H_2BN_3$ . 149th Meeting Amer. Chem. Soc. 1965. Abstracts of Papers, p. 2M.
10. *Paetzold, P. I.*: Zur Kenntnis von Dichlorborazid. *Z. anorg. allg. Chem.* 326, 47 (1963).
11. —, u. *H.-J. Hansen*: Zur Kenntnis von Dimethylborazid und seinen Aminaten. *Z. anorg. allg. Chem.* 345, 79 (1966).
12. *Leffler, J. E., and L. J. Todd*: Reaction of Dimesitylboron Fluoride with Aluminium Azide. *Chem. and Ind.* 1961, 512.
13. *Muszkat, K. A., L. Hill, and B. Kirson*: Preparation and Properties of B-trifluoro-, B-trijodo-, and B-triazidoborazines. *Israel J. Chem.* 1, 27 (1963).
14. *Knoth, W. H.*: Chemistry of Boranes. XXVI. Inner Diazonium Salts  $1,10-B_{10}H_8(N_2)_2$ ,  $-B_{10}Cl_8(N_2)_2$ , and  $-B_{10}J_8(N_2)_2$ . *J. Amer. chem. Soc.* 88, 935 (1966).
15. *Trofimenko, S.*: Photoinduced Nucleophilic Substitution in Halogenated Clovoboranes. *J. Amer. chem. Soc.* 88, 1899 (1966).
16. *Wiberg, N., u. K. H. Schmidt*: Darstellung und Eigenschaften von Dichlorzinn-diazid. *Chem. Ber.*, im Druck.
17. *Paetzold, P. I., M. Gayoso u. K. Dehnicke*: Darstellung, Eigenschaften und Schwingungsspektren der trimeren Bordihalogenidazide  $(BCl_2N_3)_3$  und  $(BBr_2N_3)_3$ . *Chem. Ber.* 98, 1173 (1965).
18. —, *P. P. Haberer, G. Maier u. M. Sandner*: Unveröffentlichte Ergebnisse.

19. —, u. G. Maier: Amidoborazide. *Angew. Chem.* **76**, 343 (1964).
20. Turner, H. S., and R. J. Warne: A New Boron-Nitrogen Ring System. The Tetrameric Borazines, Boron-Nitrogen Chemistry. *Advances in Chemistry*, Series 42. Amer. Chem. Soc. p. 290 (1964).
21. Paetzold, P. I., P. P. Habereeder u. R. Müllbauer: Darstellung und Eigenschaften von Diorganylboraziden. *J. Organomet. Chem.* **7**, 45 (1967).
22. — Zur Kenntnis von Diphenylborazid. *Z. anorg. allg. Chem.* **326**, 53 (1963).
23. Miller, N. E., B. L. Chamberland, and E. L. Muetterties: Chemistry of Boranes. XVII. *Inorg. Chem.* **3**, 1064 (1964).
24. Paetzold, P. I.: Zur Kenntnis der Pyridinate einiger Bor-Azide. *Z. anorg. allg. Chem.* **326**, 57 (1963).
25. Aroney, M., R. J. W. Le Fèvre, and P. L. Werner: Infra-red Absorption Characteristic of Diazonium Cations. *J. chem. Soc. [London] 1955*, 276.
26. Thayer, J. S., and R. West: Trimethylazido Compounds of Group IVA Elements. *Inorg. Chem.* **3**, 889 (1964).
27. — — Triphenylazido Compounds of Group IVA Elements. *Inorg. Chem.* **3**, 406 (1964).
28. Hughes, E. W.: The Crystal Structure of Cyanuric Triazide. *J. chem. Phys.* **3**, 1 (1935).
29. Magnoli, A., C. Mariani, and M. Simonetta: Crystal, Molecular, and Electronic Structure of p-Nitrophenyl Azide. *Acta Crystallogr. [Copenhagen] 19*, 367 (1965).
30. Smith, P. A. S., J. H. Hall, and R. O. Kan: The Electronic Character of the Azido Group Attached to Benzene Rings. *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 485 (1962).
31. Goubeau, J., E. Allenstein u. A. Schmid: Über die Reaktion des Methylazids mit Antimon-(V)-chlorid und Chlorwasserstoff. Stabilisierung des Methylenimins durch Salzbildung. *Chem. Ber.* **97**, 884 (1964).
32. Wiberg, N., u. K. H. Schmid: Die Reaktionen von Silylaziden mit Antimonpentachlorid. *Angew. Chem.* **76**, 380 (1964).
33. Schmidt, A.: Über die Reaktion von Methylazid und Stickstoffwasserstoffsäure mit Antimon-(V)-chlorid und tert. Butylchlorid bzw. Chlorwasserstoff. *Chem. Ber.* **99**, 2976 (1966).
34. Staudinger, H., u. E. Hauser: Über neue organische Phosphorverbindungen. IV. Phosphorimine. *Helv. chim. Acta IV*, 861 (1921).
35. Reichle, W. T.: Preparation, Properties, and Thermal Decomposition Products of Organoazides of Silicon, Germanium, Tin, Lead, Phosphorus, and Sulfur. *Inorg. Chem.* **3**, 402 (1964).
36. Strähle, J., u. K. Dehnicke: Vanadium-N-chlorimidchlorid  $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NCl}$ . *Z. anorg. allg. Chem.* **338**, 287 (1965).
37. Becke-Goehring, M., u. G. Magin: Zur Kenntnis der Thiotriithiazyl-Verbindungen. IV. *Z. Naturf.* **20b**, 493 (1965).
38. Paetzold, P. I.: Mechanismus des thermischen Zerfalls von Diphenylborazid-Pyridin. *Z. anorg. allg. Chem.* **326**, 64 (1963).
39. Huisgen, R., K. Grashey, M. Seidel, G. Wallbillich, H. Knupfer u. R. Schmidt: Synthese von 1,2,4-Triazolonen aus Nitrilimininen und Nitrilen. *Liebigs Ann. Chem.* **653**, 105 (1962).
40. Greenwood, N. N., and J. H. Morris: Derivatives of Cyclotetrazenoborane (Boratetrazele),  $\text{N}_4\text{H}_2\text{BH}$ . *J. chem. Soc. [London] 1965*, 6205.

41. *Morris, J. H., and P. G. Perkins*: Derivatives of Cyclotetrazenoborane. Part I. Molecular-orbital Calculations on Derivatives of Cyclotetrazenoborane. *J. chem. Soc. [London] A* 1966, 576.
42. *Lappert, M. F., and M. K. Majumdar*: The Three-coordinate Boron-Nitrogen Four-membered Ring System (1,3-Diaza-2,4-boretane). *Proc. chem. Soc. [London]* 1963, 88.
43. *Geymayer, P., E. G. Rochow u. U. Wannagat*: Bis-(trimethylsilyl)-amino-halogenborane. *Angew. Chem.* 76, 499 (1964).
44. *Russ, C. R., u. A. G. MacDiarmid*: Verbindungen mit Si—N—B-Bindungen. *Angew. Chem.* 76, 500 (1964).
45. *Casanova jr., J., H. R. Kiefer, D. Kuwada, and A. Boulton*: 1,3-Diaza-2,4-Diboretidines. Isocyanide-Borane Adducts. *Tetrahedron Letters* 1965, 703.
46. *Alder, K., G. Stein u. W. Friedrichsen*: Über das abgestufte Additionsvermögen von ungesättigten Ringsystemen. *Liebigs Ann. Chem.* 501, 1 (1933).
47. *Fusco, R., G. Bianchetti e D. Pocar*: Ricerche sulle enamine. Reazioni con arilazidi. *Gazz. chim. ital.* 91, 849 (1961).
48. *Berlin, K. D., and L. A. Wilson*: Reaction of Phosphoryl Azides with Norbornene. Formation of a Novel Phosphorylated Triazoline. *Chem. Comm.* 1965, 280.
49. *Paetzold, P. I., P. P. Haberer u. R. Müllbauer*: Thermischer Zerfall von Diorganylboraziden. *J. organomet. Chem.* 7, 51 (1967).
50. *Köster, R.*: Borverbindungen. I. Darstellung von Bortrialkylen und ihre Reaktionen mit Olefinen. *Liebigs Ann. Chem.* 618, 31 (1958).
51. *Dehnicke, K.*: Darstellung und Eigenschaften der Azidchloride  $\text{SnCl}_3\text{N}_3$ ,  $\text{TiCl}_2\text{N}_3$  und  $\text{VOCl}_2\text{N}_3$ . *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 809 (1965).
52. *Luijten, J. G. A., M. J. Janssen, and G. J. M. van der Kerk*: New Organotin Compounds Containing a Tin-Nitrogen Linkage. *Rec. trav. chim.* 81, 202 (1962).
53. *Paetzold, P. I., u. P. P. Haberer*: Wanderungstendenzen, Kinetik und Mechanismus der thermischen Diorganylboramid-Umlagerung. *J. organomet. Chem.* 7, 61 (1967).
54. *Saunders jr., W. H., and J. C. Ware*: The Thermal Rearrangement of Triarylmethyl Azides. *J. Amer. chem. Soc.* 80, 3328 (1958).
55. *Ball, H., u. F. Kersting*: Azidiniumsalze. I. Synthese quasiaromatischer Azidocyclimmonium-fluoroborate. *Liebigs Ann. Chem.* 647, 1 (1961).
56. *Reichle, W. T.*: Synthesis of Diphenylarsenonitride. *Tetrahedron Letters* 1962, 51.
57. *Horner, L., u. A. Christman*: Über Imene. *Angew. Chem.* 75, 707 (1963).
58. *Lwowski, W., and Th. W. Mattingly jr.*: The Decomposition of Ethyl Azidoformate in Cyclohexene and in Cyclohexane. *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1947 (1965).
59. *Alexander, E. R.*: Principles of Organic Reactions, p. 71. John Wiley & Sons 1953.
60. *Cram, D.*: Studies in Stereochemistry. I. The Stereospecific Wagner-Meerwein Rearrangement of the Isomers of 3-Phenyl-2-butanol. *J. Amer. chem. Soc.* 71, 3863 (1949).

(Eingegangen am 11. November 1966)

# Chemie der Überjodsäuren und der Perjodate

Prof. Dr. H. Siebert

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

## Inhaltsverzeichnis

I. Allgemeines . . . . .	470
1. Einleitung . . . . .	470
2. Nomenklatur . . . . .	471
3. Darstellung von J(VII)-Verbindungen . . . . .	472
II. Die Überjodsäuren . . . . .	472
1. Die Hexaoxo-Überjodsäure $H_5JO_6$ . . . . .	472
2. $HJO_4$ und $H_7J_3O_{14}$ . . . . .	474
III. Perjodate . . . . .	476
1. Salze mit den Anionen $JO_4^-$ und $H_4JO_5^-$ . . . . .	476
2. Salze mit den Anionen $H_2J_2O_{10}^{4-}$ , $J_2O_9^{4-}$ und $H_3JO_6^{3-}$ . . . . .	478
3. Salze mit den Anionen $H_3J_2O_{10}^{3-}$ und $HJ_2O_{10}^{5-}$ . . . . .	482
4. Salze mit den Anionen $H_2JO_6^{3-}$ und $JO_5^{3-}$ ( $J_2O_{10}^{6-}$ ?) . . . . .	483
5. Salze mit den Anionen $HJO_6^{4-}$ und $J_2O_{11}^{8-}$ . . . . .	484
6. Salze mit dem Anion $JO_8^{5-}$ . . . . .	484
IV. Perjodato-Komplexe . . . . .	485
1. $[Me(JO_6)_2]^{n-}$ . . . . .	485
2. $[Me(JO_6)_3]^{n-}$ . . . . .	487
3. $[MeJO_6]^{n-}$ . . . . .	488
4. $[Me_4(JO_6)_3]^{3-}$ . . . . .	488
V. Jod(VII)-Heteropolysäuren . . . . .	489
Literatur . . . . .	489

## I. Allgemeines

### 1. Einleitung

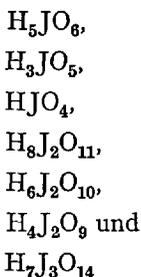
Die Existenz des Jods in der Oxydationsstufe +7 entdeckten *Ammermüller* und *Magnus* (1). Sie stellten die Überjodsäure und einige ihrer Na-, K- und Ag-Salze dar. Die ersten umfassenderen und sorgfältigen Untersuchungen der Perjodate, insbesondere von den Metallen der 1. und 2. Gruppe des Periodensystems, führte *Rammelsberg* (2) durch. Seitdem wurden viele weitere einfache Perjodate dieser und anderer Kationen (auch komplexer) gefunden. Die Heteropolysäuren des J(VII) mit Molybdat und Wolframat wurden von *Blomstrand* (3) entdeckt. *Mala-prade* (4) stellte die ersten Perjodato-Komplexe der Übergangsmetalle dar. Seit etwa 1925 wurden auch physikalische und physikalisch-chemische

mische Eigenschaften der Überjodsäure und der Perjodate studiert, wie Bildungsenthalpie, Dissoziationsgleichgewichte, Löslichkeit, Redoxpotentiale, Kristallstruktur und Ultrarotabsorption.

Von etwa 1950 an wurden alle diese Untersuchungen in verstärktem Umfange wieder aufgenommen und weitergeführt, so daß heute eine Fülle experimentellen Materials vorliegt. Neben der präparativen Seite sind besonders strukturchemische Fragen behandelt worden, wobei sich ein relativ kompliziertes Bild der Perjodat-Chemie ergeben hat. Wenn auch von einer vollständigen Einsicht in die Verhältnisse noch nicht die Rede sein kann, so soll hier doch versucht werden, den gegenwärtigen Stand der Forschung zusammenfassend darzustellen. In erster Linie werden dabei die interessanten strukturchemischen Fragen erörtert. Auf das oxydative Verhalten der Überjodsäure (Perjodat-Oxydationen in der organischen Chemie) kann nicht eingegangen werden.

## 2. Nomenklatur

Entsprechend den konventionellen Richtlinien sind die bis jetzt bekannten Säuren (bzw. ihre Salze)



als Hexaoxo-, Pentaexo-, Tetraexo-, Hendekaoxodi-, Dekaoxodi-, Enneaexo- und Tetradekaoxotri-jodsäure (VII) bzw. -jodate(VII) zu bezeichnen

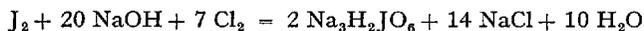
Die ältere Nomenklatur bezeichnete die wasserreichste Verbindung  $\text{H}_5\text{JO}_6$  als Ortho-, die wasserärmste  $\text{HJO}_4$  als Meta-überjodsäure und logischerweise das Zwischenglied  $\text{H}_3\text{JO}_5$  als Meso-überjodsäure. Daneben wurde für  $\text{H}_5\text{JO}_6$  leider auch noch die Benennung „Paraüberjodsäure“ eingeführt. Alle diese Bezeichnungen werden auch heute noch vielfach benutzt.

In diesem Bericht werden die üblichen Bezeichnungen „Überjodsäure“ und „Perjodate“ anstatt der an sich korrekteren Ausdrücke „Jodsäure-(VII)“ und „Jodate(VII)“ verwendet.

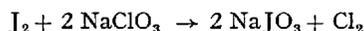
H. Siebert

### 3. Darstellung von J(VII)-Verbindungen

Die älteste Methode der Gewinnung von Perjodaten ist die Oxydation von J in niedrigeren Oxydationsstufen mit Halogenen, insbesondere  $\text{Cl}_2$  (1), etwa entsprechend der Gleichung:



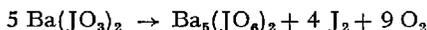
Dies ist heute noch eine bequeme Darstellungsmethode im Laboratorium; in etwa 2 Stunden kann man so 1 Mol des schwerlöslichen  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$  fast quantitativ gewinnen. Eine vorteilhafte Variante dieses Verfahrens ist die Oxydation von Jod zu Jodat mit Chlorat (5):



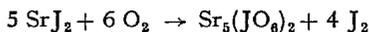
Das Jodat wird anschließend in alkalischer Lösung mit  $\text{Cl}_2$  oder  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  zu Perjodat oxydiert. Für die technische Gewinnung von Perjodaten ist die zuerst von *Müller* und *Friedberger* (6) durchgeführte elektrolytische Oxydation von Jod, Jodiden oder Jodaten zweckmäßiger; als Anode eignet sich  $\text{PbO}_2$ .

Aus  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$  kann man durch Lösen in  $\text{HNO}_3$  und Eindampfen  $\text{NaJO}_4$ , durch Fällen der sauren Lösung mit Kaliumsalzen  $\text{KJO}_4$  gewinnen. Diese Tetraoxoperjodate sind als Ausgangsprodukte für die Darstellung vieler weiterer Perjodate geeignet.

Einzelne Perjodate von Li, Ca, Sr und Ba weisen eine so hohe thermische Stabilität auf, daß sie sich aus den Jodaten beim Erhitzen infolge Disproportionierung bilden, z. B.



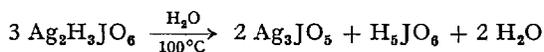
Ebenso bilden sich diese Salze durch Erhitzen der Jodide an der Luft, z. B.

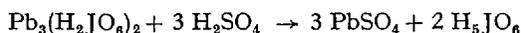
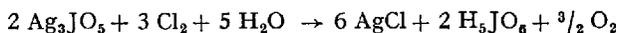


## II. Die Überjodsäuren

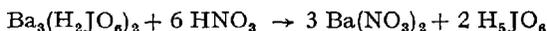
### 1. Die Hexaoxo-Überjodsäure $\text{H}_5\text{JO}_6$

Die freie Überjodsäure gewinnt man meist aus ihren Salzen bei Gegenwart von Wasser nach verschiedenen Methoden; die ältesten sind:





Als beste Laboratoriumsmethode darf heute gelten (5):



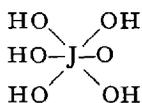
Auch die Umsetzung von  $\text{KJO}_4$  mit  $\text{HClO}_4$  wurde vorgeschlagen (7). Die Kationen fallen bei allen diesen Reaktionen als schwerlösliche Salze an, während  $\text{H}_5\text{JO}_6$  in Lösung bleibt und durch Eindampfen gewonnen werden kann.

Eine Lösung von  $\text{H}_5\text{JO}_6$  kann auch durch elektrolytische Oxydation von  $\text{HJO}_3$  an einer  $\text{PbO}_2$ -Anode gewonnen werden (8).

$\text{H}_5\text{JO}_6$  ist eine farblose, kristalline Substanz, die sich sehr leicht in Wasser löst. Der Schmelzpunkt im geschlossenen Rohr wurde zu  $128,5^\circ\text{C}$  bestimmt (9); beim Schmelzen an der Luft tritt Zersetzung ein. Die Bildungsenthalpie bei  $25^\circ\text{C}$  beträgt  $-186,9 \text{ kcal/Mol}$  (10).

Schon seit ihrer Entdeckung wurde immer wieder untersucht, ob  $\text{H}_5\text{JO}_6$  als echte Orthosäure oder als Hydrat  $\text{HJO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  zu formulieren ist. Heute besteht Einigkeit über die Formulierung als Orthosäure mit sechsfach durch Sauerstoff koordiniertem Jod. Die Beweisführung für diese Struktur ist am klarsten aus der Kristallstrukturanalyse mit Röntgen- und Neutronenstrahlen sowie aus dem Ultrarotspektrum zu ersehen.

Im Kristallgitter des  $\text{H}_5\text{JO}_6$  (11) ist das J-Atom annähernd oktaedrisch von sechs O-Atomen umgeben; die 5 (J-OH)-Bindungen sind länger ( $1,89 \text{ \AA}$ ) als die (J-O)-Bindung ( $1,78 \text{ \AA}$ , vgl. Tab. 2). Diese ist die kürzeste bisher beobachtete (JO)-Bindung und läßt auf einen beträchtlichen



Mehrfachbindungsanteil schließen. Auch die (J-OH)-Bindungen dürften noch einen gewissen  $\pi$ -Bindungsanteil enthalten, da sie kürzer sind als die längste bekannte (JO)-Bindung ( $2,00 \text{ \AA}$ ). Die  $\text{H}_5\text{JO}_6$ -Moleküle sind im Gitter durch Wasserstoffbrücken verbunden; hier sind noch zwei Arten zu unterscheiden:



Das Ultrarotspektrum des festen  $H_5JO_6$  weist keine  $H_2O$ -Banden um 1600 und  $3400\text{ cm}^{-1}$  auf, wie es die Formulierung als Orthosäure verlangt (12–14). Statt dessen beobachtet man die Deformationsschwingungen der (JOH)-Gruppen im Bereich  $1100\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tab. 3) (13, 14). Die (OH)-Valenzschwingungen liegen bei 2200, 2750 und  $3150\text{ cm}^{-1}$ . Die höchste Frequenz ist den langen, die beiden anderen den kurzen Wasserstoffbrücken zuzuordnen.

(JO)-Valenzschwingungen treten im Ultrarotspektrum (14) bei 615, 650, 710 und  $767\text{ cm}^{-1}$ , im Ramanspektrum (15) bei 635, 674, 712 und  $760\text{ cm}^{-1}$  auf. Die höchste Frequenz um 760 rührt von der (J–O)-Bindung, die übrigen von den (J–OH)-Bindungen her.

In wäßriger Lösung sind die undissoziierten Anteile ebenfalls als  $H_5JO_6$  enthalten, da ähnliche (JO)-Valenzschwingungen wie im kristallisierten Zustand beobachtet werden, und zwar im Ultrarotspektrum 794 und 670, im Raman-Spektrum 808 und  $635\text{ cm}^{-1}$  (15, 16). Die Valenzkraftkonstanten ( $3,4\text{ mdyn}/\text{Å}$  für J–OH und  $5,4\text{ mdyn}/\text{Å}$  für J–O) zeigen auch hier das Vorhandensein von  $\pi$ -Bindungsanteilen, da sie größer sind als für einfache Bindungen zu erwarten ( $3,1\text{ mdyn}/\text{Å}$ ) (15, 17).

Die Überjodsäure kann in wäßriger Lösung bis zu dreibasisch sein. Die Dissoziationskonstanten sind:

$$\begin{aligned} pK_1 &= 1,6 \text{ (18)} \\ pK_2 &= 8,3 \text{ (19)} \\ pK_3 &= 12,6 \text{ (20)} \end{aligned}$$

Über die in wäßriger Lösung vorhandenen Gleichgewichte wird weiter unten berichtet.

In Lösungen von  $H_5JO_6$  in  $HClO_4$  tritt das Ion  $J(OH)_6^+$  auf, wie aus der Veränderung der UV-Absorption geschlossen wurde (21). Für dessen Dissoziationskonstante wurde gefunden

$$pK(H_6JO_6^+) = -0,8$$

Bei der Reaktion von  $H_5JO_6$  mit 65proz. Oleum fällt eine orangefarbene Substanz an, die anscheinend  $J_2O_7$  ist (21). Bei der thermischen Dehydratation von  $H_5JO_6$  konnte  $J_2O_7$  bisher nicht erhalten werden. (s.w.u.).

## 2. $HJO_4$ und $H_7J_3O_{14}$

Durch längeres Erhitzen von  $H_5JO_6$  auf 105 bis  $115^\circ\text{C}$  bei Normaldruck oder auf etwa  $70^\circ\text{C}$  im Vakuum erhält man die Triüberjodsäure  $H_7J_3O_{14}$  (9). Diese Substanz war schon früher entdeckt, aber für  $H_4J_2O_9$  gehalten worden (22).

Beim Erwärmen von  $H_5JO_6$  auf  $100^\circ C$  bei 12 mm Hg sublimiert aus dem Reaktionsgemisch  $HJO_4$  (22, 23). Bei normalem Druck bildet sich diese Substanz ebenfalls (bei etwa  $130^\circ C$ ); es tritt aber gleichzeitig Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung ein.  $H_7J_3O_{14}$  und  $HJO_4$  sind farblose, kristalline Substanzen, deren Konstitution noch nicht untersucht wurde. Mit  $H_2O$  wird  $H_5JO_6$  zurückgebildet. Über Salze mit dem Anion  $JO_4^-$  wird im nächsten Abschnitt berichtet. Ein Salz der Triüberjodsäure ist vielleicht das  $Li_3(NH_4)_2H_2J_3O_{14}$  (24).

Die Existenz der Säuren  $H_4J_2O_9$  in festem Zustand und  $H_8J_2O_{11}$  in Lösung ist behauptet worden (25), muß aber an Hand der sonstigen Erfahrungen bezweifelt werden. Dagegen existieren Salze der Säuren  $H_4J_2O_9$ ,  $H_6J_2O_{10}$  und  $H_8J_2O_{11}$  (s.w.u.). Ob es Salze der Säure  $H_{12}J_2O_{13}$  gibt, wie gelegentlich behauptet wurde, ist zweifelhaft. Hier müßten nämlich die Jod-Atome eine Koordinationszahl  $>6$  besitzen, wofür sonst keine experimentellen Anhaltspunkte gegeben sind.

Tabelle 1. Kristallographische Daten von Perjodaten

Substanz	Raumgruppe	Z	Abmessungen der Elementarzelle	Lit.
$NaJO_4$	$C_{4h}^6 - I4_1/a$	4	5,32; 11,93	(29)
$KJO_4$	$C_{4h}^6 - I4_1/a$	4	5,75; 12,63	(30)
$RbJO_4$	$C_{4h}^6 - I4_1/a$	4	5,87; 12,94	(31)
$CsJO_4$	$D_{2h}^{18} - Pnma$	4	5,84; 6,01; 14,36	(31)
$NH_4JO_4$	$C_{4h}^6 - I4_1/a$	4	5,94; 12,79	(31)
$N(CH_3)_4JO_4$	$D_{4h}^8 - P4/ncc$	4	8,77; 12,07	(32)
$AgJO_4$	$C_{4h}^6 - I4_1/a$	4	5,37; 12,04	(32, 33)
$LiJO_4 \cdot 3 H_2O$	triklin	2	6,13; 9,43; 5,01; 93°28'; 107°17'; 96°16'	(32)
$Al(JO_4)_3 \cdot 12 H_2O$	$T_d^5 - F43c$ od. $O_h^6 - Fm3c$	8	15,42	(32)
$H_5JO_6$	$C_{2h}^5 - P2_1/n$	4	5,28; 18,35; 4,95; 111,4°	(17)
$NaH_4JO_6 \cdot H_2O$	$C_3^4 - R3$	1	5,58; 65°1'	(34)
$Li_2H_3JO_6$	hexagonal	1	5,31; 4,61	(32)
$Na_2H_3JO_6$	$D_{2h}^{12} - Pnmm$	2	5,32; 10,08; 4,70	(40)
$(NH_4)_2H_3JO_6$	$C_{3i}^2 - R3$	1	5,43; 78°38'	(35)
$KNH_4H_3JO_6$	$C_{2h}^2 - P2_1/m$	4	6,30; 15,19; 6,81; 76°14'	(36)
$Ag_2H_3JO_6$	$C_{3i}^2 - R3$	1	5,46; 66°3'	(37)
$Na_3H_2JO_6$	$D_{2h}^{12} - Pcmn$	4	9,0; 10,0; 5,84	(40)
$NaBa_2JO_6$	kubisch	4	8,33	(38)
$KNiJO_6$	$D_{2h}^6 - P312$	1	4,97; 6,00	(39)
$K_4J_2O_9$	$D_{4h}^8 - P6_3/mmc$	2	6,21; 15,36	(40)
$K_4H_2J_2O_{10} \cdot 8 H_2O$	$C_1 - P1$	1	7,06; 10,57; 7,56; 97°47'; 121°30'; 81°55'	(41, 42)
$[Co(NH_3)_6]$	hexagonal	4	9,2; 30	(43)
$H_8J_2O_{10} \cdot 2 H_2O$				

Die vollständige Dehydratation von  $\text{H}_5\text{J}_2\text{O}_6$  bei 105 bis 117°C im Vakuum führt zu  $\text{J}_2\text{O}_7 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$  (9); bei 150°C erfolgt ein Übergang in  $\text{J}_2\text{O}_5$ . Vielleicht handelt es sich bei dem  $\text{J}_2\text{O}_7 \cdot \text{J}_2\text{O}_5$  auch um das echte Jod(VI)-oxid  $\text{JO}_3$ , da über die Existenz der paramagnetischen Jodate(VI)  $\text{Li}_2\text{JO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{JO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{JO}_4$ ,  $\text{CaJO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BaJO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PbJO}_4$  und  $\text{Be}_3\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  schon berichtet wurde (24, 26–28).

### III. Perjodate

Die einzelnen Perjodate werden im folgenden nach zunehmender Dissoziation der Überjodsäure in Gruppen zusammengefaßt besprochen. Vorangestellt seien Angaben über kristallographische Daten (Tab. 1), Kernabstände (Tab. 2) und Schwingungsspektren (Tab. 3).

Tabelle 2. Kernabstände in Perjodaten (in Å)

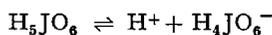
	J—O	J—OH	J—OJ	O—H···O	Lit.
$\text{H}_5\text{JO}_6$	1,78	1,89	—	2,60–2,78	(11)
$\text{Na}_2\text{JO}_4$	1,79	—	—	—	(29)
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$	1,93	1,93	—	2,60	(35)
$\text{K}_4\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	1,81	1,98	2,00	2,79–2,97	(47)

Tabelle 3. Schwingungsspektren der Perjodate (14, 15)

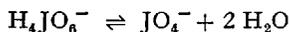
Schwingungscharakter	Frequenz (in $\text{cm}^{-1}$ )
(JO)-Valenzschwingungen	
$\text{JO}_4^-$	790, 850
alle übrigen Perjodate	550–800
(OJO)-Deformationsschwingungen	260–500
(OH)-Valenzschwingungen	
bei längeren H-Brücken	3100–3400
bei kurzen H-Brücken	2200–2400, 2700–2900
(JOH)-Deformationsschwingungen	1070–1310
(JOH)-Torsionsschwingungen (nur bei kurzen H-Brücken)	840–950
Kristallwasser	1600, 3400

#### 1. Salze mit den Anionen $\text{JO}_4^-$ und $\text{H}_4\text{JO}_6^-$

Die Dissoziation der Überjodsäure in erster Stufe:



ist von einer Dehydratation begleitet:



Dies zeigt sich am deutlichsten im Raman-Spektrum wäßriger Lösungen von  $H_5JO_6$  und  $NaJO_4$  (16, 15), in denen die 4 Frequenzen des tetraederförmigen  $JO_4^-$ -Ions beobachtet werden (vgl. Tab. 4). Eine Bande bei  $636\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum der  $NaJO_4$ -Lösung, die vielleicht von  $H_4JO_6^-$  herrührt, tritt nur mit sehr geringer Intensität auf, so daß  $JO_4^-$ -Ionen in weit überwiegendem Maße vorhanden sind. Auch im Ultrarotspektrum einer  $NaJO_4$ -Lösung wird – entgegen einer anderen Angabe (44) – nur die  $JO_4^-$ -Frequenz  $850\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, keine (JOH)-Deformationsschwingung (15).

Der gleiche Sachverhalt ergibt sich aus Messungen der Löslichkeit von  $[As(C_6H_5)_4]JO_4$  bei verschiedenen Temperaturen und pH. Hieraus ergibt sich für die Dehydratationskonstante (45)

$$\frac{[JO_4^-]}{[H_4JO_6^-]} = 43 \pm 17$$

Ein fast gleicher Zahlenwert wurde aus der Veränderlichkeit der Intensität der Absorptionsbande bei  $222,5\text{ nm}$  wäßriger  $KJO_4$ -Lösungen abgeleitet (18). Es wurde jedoch bezweifelt, ob diese Bande dem  $JO_4^-$  zuzuordnen ist, da man sie an kristallisiertem  $KJO_4$  nicht beobachtet (46).

Die nach den Valenzregeln zu erwartende Tetraedergestalt des  $JO_4^-$ -Ions wurde außer durch das erwähnte Raman-Spektrum auch durch die Kristallstrukturanalyse der Salze  $NaJO_4$ ,  $KJO_4$ ,  $RbJO_4$ ,  $NH_4JO_4$  und  $AgJO_4$ , die im Scheelit-Typ (Raumgruppe  $C_{4h}^6 - I 4_1/a$ ) kristallisieren, bestätigt (vgl. Tab. 1). In diesem Gitter bildet das  $JO_4^-$  einen etwas verzerrten Tetraeder der Lagegruppe  $S_4$ . In Übereinstimmung hiermit spalten die entarteten Schwingungsfrequenzen des in Lösung streng tetraederförmigen Ions im Kristall auf (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4. Schwingungsspektrum des  $JO_4^-$ -Ions (15)

Substanz (Zustand)	Methode	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$
$NaJO_4$ (Lsg.)	Raman	793	272	854	310
$KJO_4$ (krist.)	Raman	796	278	844	336
			293	857	346
	Ultrarot	—	263	850	314
			—	862	330

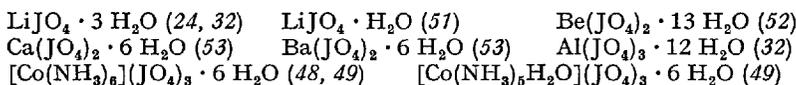
Die kristallwasserfreien Tetraoxoperjodate  $NaJO_4$ ,  $KJO_4$ ,  $RbJO_4$ ,  $CsJO_4$ ,  $NH_4JO_4$  und  $AgJO_4$  sind schon lange bekannt. In neuerer Zeit wurden noch  $Ba(JO_4)_2$  (27),  $Ce(JO_4)_4$  (47) und Salze mit komplexem Kation



und entsprechende Cr-Komplexe mit  $X = \text{F, Cl, Br, NO}_2, \text{HCO}_2, \frac{1}{2} \text{CO}_3$  und  $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4$  dargestellt (48, 49). Alle diese Salze lassen sich aus den Komponenten in schwach saurer Lösung gewinnen mit Ausnahme des  $\text{AgJO}_4$ , welches sich nur in stark saurem Medium bildet. Außer  $\text{NaJO}_4$  sind die Salze in Wasser schwer löslich; über die Löslichkeit von  $\text{NaJO}_4$  und  $\text{KJO}_4$  vgl. (50).

Bei niedrigen Temperaturen kristallisiert aus wäßrigen  $\text{NaJO}_4$ -Lösungen ein Trihydrat, welches nach seinem Ultrarotspektrum als Hexaoxoperjodat  $\text{NaH}_4\text{JO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  zu formulieren ist (44), weil intensive (JOH)-Deformationsschwingungen beobachtet werden. Der Umwandlungspunkt in wasserfreies  $\text{NaJO}_4$  liegt bei  $34,5^\circ\text{C}$  (50). Daß sich hier das  $\text{H}_4\text{JO}_6^-$ -Ion anstatt des sonst bevorzugten  $\text{JO}_4^-$  bilden kann, ist wohl durch die gleichzeitige Ausbildung starker Wasserstoffbrücken im Kristall zu erklären, welche sich in den niedrigen (OH)-Valenzschwingungen  $2340$  und  $2750 \text{ cm}^{-1}$  (44) äußern.

Eine Reihe weiterer Salze, die sich von der ersten Dissoziationsstufe der Überjodsäure ableiten, kristallisieren nur aus stark saurer Lösung, während sich aus neutralem oder schwach saurem Medium höherbasische Salze bilden. Lange bekannt sind  $\text{Mg}(\text{JO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Sr}(\text{JO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (2). In neuerer Zeit wurden dargestellt

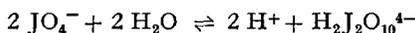


sowie einige weitere Co- und Cr-Ammine(48,49). Für alle diese Salze liegen noch keine spektroskopischen Beobachtungen vor, so daß nicht angegeben werden kann, welche Anionen vorhanden sind. Für das Aluminiumperjodat wurde die Konstitution  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_4\text{JO}_6)_3$  auf Grund der Kristallstrukturuntersuchung vorgeschlagen (32).

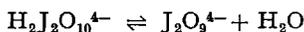
Für die Existenz der noch denkbaren Ionen  $\text{HJ}_2\text{O}_5^-$ ,  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_9^{2-}$ ,  $\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_{10}^{2-}$  und  $\text{H}_6\text{J}_2\text{O}_{11}^{2-}$ , die formal zu der ersten Dissoziationsstufe der Überjodsäure zu rechnen wären, haben sich bisher keine Anzeichen ergeben.

## 2. Salze mit den Anionen $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$ , $\text{J}_2\text{O}_9^{4-}$ und $\text{H}_3\text{JO}_6^{2-}$

Die Dissoziation der Überjodsäure in zweiter Stufe verläuft nach dem gegenwärtigen Stand der Erkenntnis unter Bildung eines zweikernigen Anions, das sich von der (hypothetischen) Säure  $\text{H}_6\text{J}_2\text{O}_{10}$  ableitet:



Daneben bestehen noch Anhaltspunkte für ein Dehydratationsgleichgewicht:

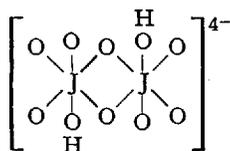


Merkliche Konzentrationen des Ions  $\text{H}_3\text{JO}_6^{2-}$ , welches in Salzen nachgewiesen wurde, scheinen in alkalischen Perjodatlösungen nicht zu existieren.

Die experimentellen Argumente für die angegebenen Gleichgewichte sind folgende. Aus Lösungen der Zusammensetzung  $\text{H}_6\text{JO}_6 + 2 \text{NaOH}$  bzw.  $\text{H}_5\text{JO}_6 + 2 \text{LiOH}$  scheiden sich bei Zimmertemperatur und darunter nicht die Salze  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  bzw.  $\text{Li}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  aus, obwohl diese in Wasser sehr schwer löslich sind (54). Daher kann das  $\text{H}_3\text{JO}_6^{2-}$ -Ion, welches in den beiden Salzen nach ihren UR-Spektren sicher vorhanden ist (14), in den Lösungen nicht in nennenswerte Mengen vorhanden sein. Das Dikalium-perjodat  $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , welches sich zwischen 0 und  $78^\circ\text{C}$  aus Lösung ausscheidet (50), enthält nach der Kristallstrukturanalyse (41, 42) das zweikernige Anion  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$ . Die Untersuchung der UV-Absorption des gelösten Salzes zeigte, daß mit zunehmender Konzentration auch in Lösung wachsende Mengen eines zweikernigen Perjodations vorhanden sind (19). Dies dürfte im wesentlichen  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$  sein, da viele Salze, welche sich aus wäßriger Lösung gewinnen lassen, dieses Ion enthalten (s.w.u.). Mit steigender Temperatur ist zunehmende Dehydratation zu  $\text{J}_2\text{O}_9^{4-}$  anzunehmen, da sich oberhalb  $78^\circ\text{C}$  wasserfreies  $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$  aus Dikaliumperjodat-Lösungen ausscheidet (50).

### $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$

Das Salz der empirischen Zusammensetzung  $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  wurde zunächst in Analogie zu den bekannten Salzen  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  und  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  für ein Hexaoxoperjodat  $\text{K}_2\text{H}_3\text{JO}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  gehalten. Da sich oberhalb  $78^\circ\text{C}$  ohne Zwischenstufen wasserfreies  $\text{K}_4\text{J}_2\text{O}_9$  bildet, wurde auf die Konstitution als hydratisiertes Enneaoxidiperjodat geschlossen (50). Das UR-Spektrum zeigte das Vorhandensein von (JOH)-Gruppen wegen des Auftretens einer (JOH)-Deformationsschwingung bei  $1250 \text{ cm}^{-1}$ . Da diese Bande jedoch wesentlich geringere Intensität besitzt als die entsprechenden Banden der Salze  $\text{Me}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ , wurde das Vorliegen eines Pentaaxoperjodats  $\text{K}_2\text{HJO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  mit nur einer (JOH)-Gruppe vermutet (14). Erst die Kristallstrukturanalyse zeigte, daß diese Formel verdoppelt werden muß:  $\text{K}_4\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  (41, 42). Das Anion  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$  läßt sich aus zwei  $\text{JO}_6$ -Oktaedern mit einer gemeinsamen Kante aufgebaut denken:



Die Lage der H-Atome des Ions ließ sich nur indirekt festlegen. Da der  $\pi$ -Bindungsanteil in (J-OH)-Gruppen erfahrungsgemäß kleiner ist als in (J-O)-Gruppen, müssen die (J-OH)-Bindungen länger sein (vgl. Tab. 2). Danach stehen diese senkrecht zu der durch den  $J_2O_2$ -Vierring definierten Ebene, und zwar wegen der Eigensymmetrie  $C_i$  des Ions in trans-Stellung zueinander.

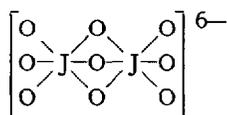
Weitere Kristallstrukturanalysen an ähnlichen Substanzen sind bisher nicht durchgeführt worden. Jedoch zeigen viele weitere Salze der allgemeinen Zusammensetzung  $Me_4^I J_2O_9 \cdot nH_2O$  und  $Me_2^{II} J_2O_9 \cdot nH_2O$  ein ähnliches UR-Spektrum wie das  $K_4H_2J_2O_{10} \cdot 8H_2O$  mit (JOH)-Deformationsschwingungen geringer Intensität, so daß sie wohl ebenfalls das Ion  $H_2J_2O_{10}^{4-}$  enthalten (42, 54). Von den lange bekannten Perjodaten gehören außer dem  $K_4H_2J_2O_{10} \cdot 8H_2O$  (1, 2) hierher  $Li_2(NH_4)_2H_2J_2O_{10} \cdot 6H_2O$  (55),  $Mg_2H_2J_2O_{10} \cdot 14H_2O$  und  $Ca_2H_2J_2O_{10} \cdot 8H_2O$  (2). Das Lithiumammoniumsalz bildet sich aus ammoniakalischer Lösung, Mg- und Ca-Salz dagegen bereits in neutralem bzw. schwach saurem Medium. Der Grund hierfür dürfte in der sehr geringen Löslichkeit dieser Salze zu suchen sein.

In neuerer Zeit wurden weitere Alkalisalze dieser Art gefunden (54):  $Li_4H_2J_2O_{10} \cdot 16(8)H_2O$ ,  $Na_4H_2J_2O_{10} \cdot 8H_2O$ ,  $K_2(NH_4)_2H_2J_2O_{10} \cdot 2H_2O$  und  $(NH_4)_4H_2J_2O_{10}$ . Diese scheiden sich aus schwach alkalischem bzw. aus ammoniakalischem Medium ab. Bei ihrer Darstellung sind bestimmte Vorsichtsmaßnahmen notwendig, da sie instabil sind (s.w.u.).

Co(III)-Pentammine bilden in ammoniakalischem Medium Perjodate der allgemeinen Zusammensetzung  $[Co(NH_3)_5X]_2J_2O_9 \cdot nH_2O$  mit  $X = Cl, Br, NO_2, NO_3, NCS$  und  $HCO_2$  (48). Auch einige analoge Cr(III)-Komplexe wurden gefunden (48). In den Ultrarotspektren einiger dieser Verbindungen tritt eine Bande zwischen 1130 und 1180  $cm^{-1}$  auf, die auf (JOH)-Gruppen hinweist, so daß auch hier das Ion  $H_2J_2O_{10}^{4-}$  wahrscheinlich ist (42):  $[Co(NH_3)_5NO_2]_2H_2J_2O_{10} \cdot 4H_2O$ ,  $[Co(NH_3)_5N_3]_2H_2J_2O_{10} \cdot 4H_2O$  und  $Co(NH_3)_5NCS]_2H_2J_2O_{10} \cdot 6H_2O$ .

### $J_2O_9^{4-}$

Bisher ist nur eine Verbindung näher untersucht worden, die dieses Ion enthält, das  $K_4J_2O_9$ . Dieses Salz entsteht durch Entwässern von  $K_4H_2J_2O_{10} \cdot 8H_2O$  im Vakuum oder bei erhöhter Temperatur (2). Es kristallisiert auch aus wäßriger Lösung oberhalb 78°C (50), läßt sich z. B. aus einer 40proz. Lösung bei 90°C mit 10 m Kaliumacetatlösung in regelmäßig sechseckigen Blättchen ausfällen. Die Kristallstrukturuntersuchung (40) ergab das Vorliegen der Raumgruppe  $D_{6h}^4$ . Bei zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle kann die Lagegruppe der  $J_2O_9^{4-}$ -Ionen  $D_{3d}$  oder  $D_{3h}$  sein. Wahrscheinlich ist daher das Ion aus zwei  $JO_6$ -Oktaedern mit einer gemeinsamen Fläche aufgebaut (Symmetrie  $D_{3h}$ ):



Das Ultrarotspektrum steht in Übereinstimmung mit dieser Struktur. Es sind 8 Frequenzen zu erwarten, davon 4 Valenz- und 4 Deformationsschwingungen. Beobachtet wurden 6 Frequenzen, nämlich 340, 394, 450, 565, 785 und 795  $\text{cm}^{-1}$  (15). Hiervon sind 565, 785 und 795 als Valenz-, die übrigen als Deformationsschwingungen zuzuordnen.

Sehr häufig scheint dieses Ion nicht aufzutreten. Soweit bisher untersucht, zersetzen sich die dem Kaliumsalz entsprechenden Alkalisalze bei dem Versuch, sie vollständig zu entwässern (24, 26). Ähnlich verhalten sich  $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (27) und  $\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (28). Dagegen bildet sich  $\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9$  beim Erwärmen von  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  im Vakuum auf 90°C (56, 57). Auch einige der oben erwähnten Komplexe  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  und  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  gehen beim Erwärmen in wasserfreie Salze über (48).

### $\text{H}_3\text{JO}_6^{2-}$

Die schon lange bekannten Salze  $\text{Li}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$  und  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  wurden seit ihrer Entdeckung richtig als Abkömmlinge der Hexaoxoüberjodsäure angesehen. In neuerer Zeit wurde noch das hierhergehörende  $\text{KNH}_4\text{H}_3\text{JO}_6$  gefunden (58, 54).

Für  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$  (35) und  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  (59) zeigten Kristallstrukturanalysen das Vorliegen von oktaedrischen  $\text{JO}_6$ -Gruppen. Für die übrigen Salze wurde ihre Struktur aus den Ultrarotspektren abgelesen (74, 54). Wasserbanden um 1600 und 3400  $\text{cm}^{-1}$  treten nicht auf, dafür intensive  $\delta(\text{JOH})$ -Banden (vgl. Tab. 3). Die (JO)-Valenzschwingungen werden im Mittel bei niedrigeren Frequenzen beobachtet als bei den Salzen mit dem Anion  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$ .

Das auffälligste Phänomen in den Ultrarotspektren dieser Salze sind die niedrigen (OH)-Valenzschwingungen im Bereich von 2300 und 2800  $\text{cm}^{-1}$ , die auf starke Wasserstoffbrücken hinweisen. Entsprechend wurde ein sehr niedriger (O-H...O)-Anstand von 2,60 Å in  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$  (35) gefunden. Auch werden in den UR-Spektren (OH)-Torsionsschwingungen um 900  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet, die nur bei sehr kurzen Wasserstoffbrücken mit dieser verhältnismäßig hohen Frequenz in Erscheinung treten (15).

Offenbar existiert das Ion  $\text{H}_3\text{JO}_6^{2-}$  nur, wenn im kristallinen Zustand diese kurzen Wasserstoffbrücken ausgebildet werden können, während meist – auch in wässriger Lösung – das Ion  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$  bevorzugt wird. In der Mehrzahl der Fälle ist – wahrscheinlich aus räumlichen Gründen – die Bildung der Wasserstoffbrücken nicht möglich, so daß die entspre-

chenden Salze mit dem Ion  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$  stabil sind. Die übrigen Salze, nämlich  $\text{Li}_4\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10} \cdot 16(8) \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  sind dagegen nur bei niedriger Temperatur haltbar. Bei Zimmertemperatur und darüber gehen sie in die Hexaoxoperjodate  $\text{Me}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  über (54). Das  $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}$  ist in trockener Atmosphäre haltbar.

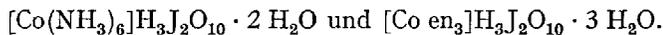
*Salze unbekannter Konstitution*

Eine Reihe weiterer Salze, die sich von der zweiten Dissoziationsstufe der Überjodsäure ableiten, sind bisher weder schwingungsspektroskopisch noch kristallographisch untersucht worden, so daß die Konstitution des Anions noch nicht angebar ist. Diese werden hier der Einfachheit halber mit  $\text{J}_2\text{O}_9^{4-}$  formuliert:  $\text{Ca}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (57).

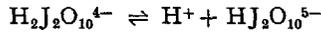
$\text{Sr}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (2)	$\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9(7,6) \text{H}_2\text{O}$ (2, 27, 53)	$\text{Pb}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (28)
$\text{Cu}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (2)	$\text{Ag}_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7, 2, 56, 60, 57)	$\text{Zn}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (2)
$\text{Cd}_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 9(1) \text{H}_2\text{O}$ (2, 67)	$\text{Pr}_4(\text{J}_2\text{O}_9)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ (62)	$(\text{UO}_2)_2\text{J}_2\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (63)

3. Salze mit den Anionen  $\text{H}_3\text{J}_2\text{O}_{10}^{3-}$  und  $\text{HJ}_2\text{O}_{10}^{5-}$

Aus schwach sauren Lösungen kristallisiert eine Reihe von Perjodaten mit dreifach positiv geladenem komplexem Kation, worin das Verhältnis  $\text{Me}^{\text{III}} : \text{J} = 1 : 2$  ist (48, 49). Zweifellos ist hier ein zweikerniges Anion vorhanden; vorgeschlagen wurde  $\text{HJ}_2\text{O}_9^{3-}$ . Im Ultrarotspektrum einiger dieser Verbindungen tritt eine (JOH)-Deformationschwingung auf, die wegen ihrer verhältnismäßig hohen Intensität auf das Ion  $\text{H}_3\text{J}_2\text{O}_{10}^{3-}$  hindeutet (42). Die bisher untersuchten Verbindungen sind



Entsprechende Salze mit nichtkomplexem Kation wurden bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen; in wäßriger Lösung scheint das Anion  $\text{H}_3\text{J}_2\text{O}_{10}^{3-}$  also nicht in nennenswerter Menge aufzutreten. Vielleicht gehört das Salz der empirischen Zusammensetzung  $3 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2 \text{J}_2\text{O}_7 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  hierher (64), das man als  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_3\text{J}_2\text{O}_{10} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$  formulieren kann. Aus Lösungen der Zusammensetzung  $2 \text{NaOH} + \text{NaJO}_4$  scheidet sich bei 0°C ein Salz ab, das als  $\text{Na}_2\text{HJO}_5 \cdot \text{Na}_3\text{JO}_5 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  angesprochen wurde (54). In seinem Ultrarotspektrum tritt eine (JOH)-Deformationschwingung sehr geringer Intensität bei  $1268 \text{ cm}^{-1}$  auf. Nachdem die Existenz des  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$ -Ions feststeht, wird es sich hier nicht um ein Doppelsalz, sondern um  $\text{Na}_5\text{HJ}_2\text{O}_{10} \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  mit dem Anion  $\text{HJ}_2\text{O}_{10}^{5-}$  handeln (42). Auf ähnliche Weise wurde noch das entsprechende  $\text{Li}_5\text{HJ}_2\text{O}_{10} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$  gewonnen (54). Hieraus kann man wohl auf das Dissoziationsgleichgewicht



in wäßriger Lösung schließen.

4. Salze mit den Anionen  $\text{H}_2\text{JO}_6^{3-}$  und  $\text{JO}_5^{3-}$  ( $\text{J}_2\text{O}_{10}^{6-}$ ?)

Welche Ionen bei der Dissoziation der Überjodsäure in dritter Stufe in wäßriger Lösung auftreten, ist bisher unbekannt. Möglich sind  $\text{H}_2\text{JO}_6^{3-}$ ,  $\text{JO}_5^{3-}$ ,  $\text{J}_2\text{O}_{10}^{6-}$  und  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{11}^{6-}$ .

In kristallisierten Salzen wurde mit Sicherheit bisher nur das Ion  $\text{H}_2\text{JO}_6^{3-}$  an Hand der intensiven (JOH)-Deformationsschwingungen im Ultrarotspektrum nachgewiesen, und zwar für  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$  (14),  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (54),  $\text{K}_3\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (54) und  $\text{Pb}_3(\text{H}_2\text{JO}_6)_2$  (65). Die Alkalisalze bilden sich aus stark alkalischer Lösung;  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6$  und  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind sehr schwer löslich in Wasser, während das  $\text{K}_3\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  leicht löslich ist.

Es existieren eine Reihe von wasserfreien Salzen, die sich von dem Typ  $\text{Me}_3^1\text{JO}_5$  ableiten. Diese können das Ion  $\text{JO}_5^{3-}$  mit koordinativ fünfzähligen Jod oder ein zweikerniges Ion  $\text{J}_2\text{O}_{10}^{6-}$  mit einer Struktur wie  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$  (s.o.) enthalten. Da bisher keine Strukturuntersuchungen vorliegen, ist eine Entscheidung nicht möglich. Hierher gehören  $\text{K}_3\text{JO}_5$ , welches beim Schmelzen von  $\text{KJO}_4$  mit  $\text{KOH}$  bei  $140^\circ\text{C}$  entsteht (66),  $\text{Sr}_3(\text{JO}_5)_2$  (55),  $\text{InJO}_5$  (67),  $\text{Ag}_3\text{JO}_5$  (56, 57, 60) und  $\text{K}_2\text{UO}_2\text{JO}_5$  (68). Auch das  $\text{Pb}_3(\text{JO}_5)_2$  wurde beschrieben (65, 69), jedoch ist seine Existenz noch nicht gesichert (28).

Von den wasserhaltigen Salzen gehört das  $\text{Li}_3\text{JO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hierher, in dessen Ultrarotspektrum nur die Wasserbanden  $1600$  und  $3400 \text{ cm}^{-1}$  auftreten (14). Aus konzentrierter Kaliumhydroxid-Lösung wurde ein Salz  $\text{K}_3\text{JO}_5 \cdot 2 \text{KOH} \cdot 4,5 \text{H}_2\text{O}$  isoliert, dessen Ultrarotspektrum ebenfalls keine (JOH)-Deformationsschwingungen aufweist (54). Dieses wurde zunächst als  $\text{K}_5\text{JO}_6 \cdot 5,5 \text{H}_2\text{O}$  angesprochen, ist aber wohl ein Trikaliumperjodat, da in  $\text{KOH}$ -Schmelze auch bei  $\text{KOH}$ -Überschuß nur  $\text{K}_3\text{JO}_5$  gebildet wird (66).

Die übrigen bekannten wasserhaltigen Salze, die sich von der dritten Dissoziationsstufe der Überjodsäure ableiten, sind bisher nicht spektroskopisch oder kristallographisch untersucht worden. Sie werden der Einfachheit halber mit  $\text{JO}_5^{3-}$  formuliert:  $\text{Be}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$  (52),  $\text{Ca}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  (53),  $\text{Ba}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 9(2) \text{H}_2\text{O}$  (5, 53, 27),  $\text{Cd}_3(\text{JO}_5)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (61),  $\text{K}_2\text{UO}_2\text{JO}_5 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  (68) und  $\text{YJO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  sowie gleichartig zusammengesetzte Salze  $\text{MeJO}_5 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  der Lanthaniden (70).

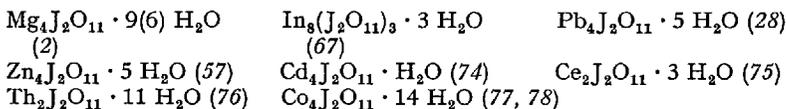
5. Salze mit den Anionen  $\text{HJO}_6^{4-}$  und  $\text{J}_2\text{O}_{11}^{8-}$ 

Gegenüber Alkalihydroxiden in wäßriger Lösung vermag Überjodsäure nicht vierbasisch zu wirken. Es ist zwar über die Gewinnung von  $\text{Li}_4\text{HJO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (71) und  $\text{Na}_4\text{HJO}_6$  (72) berichtet worden, diese Verbindungen sind aber amorph und wahrscheinlich undefiniert (64, 54).

Dagegen existieren höher basische Perjodate von mehrwertigen Kationen. Das Ion  $\text{J}_2\text{O}_{11}^{8-}$  ist in den (wasserfreien) Salzen  $\text{Cu}_4\text{J}_2\text{O}_{11}$  (73) und  $\text{Hg}_4\text{J}_2\text{O}_{11}$  (90) vorhanden. Alle übrigen hierhergehörigen Verbindungen enthalten Wasser, so daß bei Fehlen von Ultrarot-Daten nicht entschieden werden kann, ob  $\text{J}_2\text{O}_{11}^{8-}$  oder  $\text{HJO}_6^{4-}$  vorliegt. Als zusätzliche Komplikation kommt noch hinzu, daß alle in Frage stehenden Kationen zur Bildung von Hydroxidsalzen neigen.

In den einzigen bisher ultrarotspektroskopisch untersuchten Salzen der Zusammensetzung  $\text{Cu}_4\text{J}_2\text{O}_{11} \cdot 5(3) \text{H}_2\text{O}$  wurde eine Bande bei 1100 bzw.  $1180 \text{ cm}^{-1}$  gefunden (73). Diese wurde einer (CuOH)-Deformationsschwingung zugeordnet und die Salze als  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{H}_2\text{JO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{H}_2\text{JO}_6$  formuliert. Dem wurde entgegengehalten (73), daß (CuOH)-Deformationsschwingungen sonst niedriger beobachtet werden. Es handelt sich also wahrscheinlich um eine (JOH)-Deformationsschwingung und die Formulierung  $\text{Cu}_2\text{HJO}_6 \cdot 2(1) \text{H}_2\text{O}$  dürfte richtig sein.

Die übrigen bekannten Salze sind noch nicht spektroskopisch untersucht und werden hier der Einfachheit halber mit  $\text{J}_2\text{O}_{11}^{8-}$  formuliert:

6. Salze mit dem Anion  $\text{JO}_6^{5-}$ 

Daß die Überjodsäure fünfbasisch sein kann, erkannte bereits *Rammelsberg* (2). Er stellte schwarzbraunes  $\text{Ag}_5\text{JO}_6$  und orangefarbenes  $\text{Hg}_5(\text{JO}_6)_2$  durch Fällung aus wäßriger Lösung dar. Ferner zeigte er, daß Jodate und Perjodate von Li, Ca, Sr und Ba beim Erhitzen auf mehrere hundert °C in  $\text{Li}_5\text{JO}_6$ ,  $\text{Ca}_5(\text{JO}_6)_2$ ,  $\text{Sr}_5(\text{JO}_6)_2$  bzw.  $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$  übergehen. Die thermische Stabilität dieser Verbindungen (bis  $\sim 800^\circ\text{C}$ ) ist überraschend, da die meisten übrigen Perjodate sich schon knapp oberhalb  $150^\circ\text{C}$  in Jodate(VI), Jodate(V) oder Jodide zersetzen. Die genannten Perjodate bilden sich auch aus den entsprechenden Jodiden beim Erhitzen an der Luft (79–82).

$\text{Na}_5\text{JO}_6$  bildet sich aus  $\text{NaJO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  oberhalb  $300^\circ\text{C}$  (83). Weitere hierhergehörige Salze, die aus wäßriger Lösung gewonnen werden können, sind  $\text{Zn}_5(\text{JO}_6)_2$  (84),  $\text{Cd}_5(\text{JO}_6)_2$  (74),  $\text{NaBa}_2\text{JO}_6$  (38),  $\text{NaPb}_2\text{JO}_6$  (65),  $\text{NaCu}_2\text{JO}_6$  (85) und  $\text{KCo}_2\text{JO}_6$  (86). Die Verbindungen  $\text{NaNiJO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KNiJO}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaMnJO}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KMnJO}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  und wahrscheinlich auch  $\text{LiKFeJO}_6$  enthalten keine isolierten  $\text{JO}_6^{5-}$ -Ionen, sondern sind hochpolymere Komplexe (s.w.u.).

In dem Ultrarotspektrum des  $\text{Cu}_5(\text{JO}_6)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  wurden keine (JOH)-Deformationsschwingungen gefunden (87), so daß kein basisches Salz vorliegt.  $\text{Ni}_5(\text{JO}_6)_2 \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$  (88) und  $\text{NaNi}_2\text{JO}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (117) wurden noch nicht spektroskopisch untersucht.

Dagegen dürften Hydroxid- oder Oxid-perjodate vorliegen in den Salzen, die mehr als 5 Äquivalente Base pro Perjodat enthalten, z. B. von In (67), Bi (89), Hg (90), Y (91), Ti (76) und Zr (76, 92). Auch das  $\text{TeO}_2 \cdot \text{HJO}_4$  gehört hierher (93). Die Annahme höherbasischer Perjodat-Anionen, wie etwa  $\text{J}_2\text{O}_{13}^{12-}$ , worin die Koordinationszahl des J größer als 6 sein würde, ist bisher nicht experimentell zu rechtfertigen.

#### IV. Perjodato-Komplexe

*Vrtiš* (94) beobachtete zuerst, daß Cu(III) bei Gegenwart von Perjodat erhältlich ist. Kristallisierte Perjodato-Komplexe von Cu(III), Ag(III) und Co(III) wurden dagegen erst von *Malaprade* (4) dargestellt. Seitdem sind noch Komplexe von Mn(IV), Fe(III), Ni(IV), Pd(IV), Pt(IV), Au(III) und Ce(IV) beschrieben worden. Typische Beispiele dieser Komplexe sind in Tab. 5 zusammengestellt. Weiterhin wurden Anhaltspunkte für die Existenz von Perjodato-Komplexen von den Lanthaniden-(III) und Th(IV) erhalten (95).

Man gewinnt diese Komplexe meist so, daß man die alkalische Lösung eines Alkalimetallperjodats mit dem betreffenden Metallsalz zusammenbringt. Falls das Metall im gewünschten Komplex eine höhere Oxydationsstufe hat, wird noch ein Oxydationsmittel (Hypochlorit oder Persulfat) zugesetzt oder elektrolytisch oxydiert. Gut definierte Salze sind nur mit Alkalimetallen als Kationen erhalten worden; alle Verbindungen mit anderen Kationen sind amorph oder nicht stöchiometrisch zusammengesetzt.

##### 1. $[\text{Me}(\text{JO}_6)_2]^{n-}$

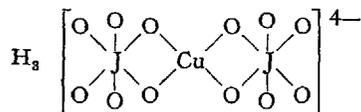
Die größte Gruppe der bekannten Perjodatkomplexe leitet sich von dem Typ  $[\text{Me}(\text{JO}_6)_2]^{n-}$  ab. In Tab. 5 sind eine Reihe von Salzen zusammengestellt, wobei jeweils das am meisten basische und das am meisten saure Salz ausgewählt wurden.

Tabelle 5. *Perjodato-Komplexe*

	Lit.		Lit.
$\text{Na}_5\text{H}_2[\text{Fe}(\text{JO}_6)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	(96, 97)	$\text{Na}_7\text{H}_4[\text{Mn}(\text{JO}_6)_3] \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$	(104)
$\text{Na}_5\text{H}_2[\text{Co}(\text{JO}_6)_2] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	(98)	$\text{H}_{11}[\text{Mn}(\text{JO}_6)_3]$ (Lsg.)	(104)
$\text{H}_7[\text{Co}(\text{JO}_6)_2]$ (Lsg.)	(98)	$[\text{FeJO}_6]^{2-}$ (Lsg.)	(86)
$\text{K}_6[\text{Pd}(\text{JO}_6)_2] \cdot \text{KOH} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	(99)	$[\text{CoJO}_6]^{2-}$ (Lsg.)	(4, 86)
$\text{K}_6[\text{Pt}(\text{JO}_6)_2] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	(99)	$\text{Na}[\text{MnJO}_6] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	(105)
$\text{K}_3\text{H}_3[\text{Pt}(\text{JO}_6)_2] \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$	(99)	$\text{LiK}[\text{FeJO}_6]$	(106)
$\text{Na}_7[\text{Cu}(\text{JO}_6)_2] \cdot 16(15,12) \text{H}_2\text{O}$	(4, 97, 100, 101)	$\text{Na}[\text{NiJO}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	(107)
$\text{K}_3\text{H}_4[\text{Cu}(\text{JO}_6)_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	(101)	$\text{H}_3[\text{Fe}_4(\text{JO}_6)_3] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	(96)
$\text{K}_7[\text{Ag}(\text{JO}_6)_2] \cdot \text{KOH} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	(97)	$\text{Na}_3[\text{Co}_4(\text{JO}_6)_3] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$	(4)
$\text{K}_3\text{H}_4[\text{Ag}(\text{JO}_6)_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	(102)	$\text{H}_3[\text{Co}_4(\text{JO}_6)_3] \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	(4, 108)
$\text{Na}_5\text{H}_2[\text{Au}(\text{JO}_6)_2] \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$	(97)		
$\text{Na}_6[\text{Ce}(\text{JO}_6)_2]$	(103)		

*Cu(III), Ag(III), Au(III)*

Die Oxydationsstufe +3 der Metalle läßt eine ebene Viererkoordination erwarten. Dies wurde durch eine Kristallstrukturanalyse am  $\text{Na}_3\text{KH}_3[\text{Cu}(\text{JO}_6)_2] \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$  (109) bestätigt:



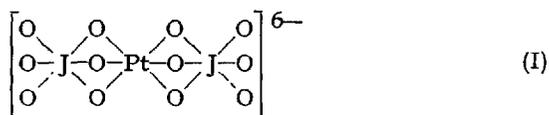
Die H-Atome werden sich hier wie in allen übrigen sauren Salzen an den Sauerstoffatomen der (JO)-Bindungen befinden. Entsprechend der angegebenen Konstitution sind die Komplexe diamagnetisch (110).

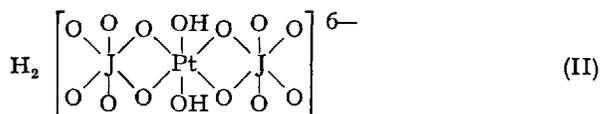
Die Cu-Komplexe sind dunkelbraun, die von Ag gelbbraun und die von Au hellgelb gefärbt. Lichtabsorption: (111). Cu- und Ag-Salze sind nur in alkalischem Medium haltbar; in saurem tritt Zersetzung ein (101, 102). Die Instabilitätskonstante des Cu-Komplexes wurde bestimmt zu (100):

$$\frac{[\text{Cu}][\text{Perjodat}]^2}{[\text{Komplex}]} = 8 \cdot 10^{-11}$$

*Pd(IV), Pt(IV)*

Für diese Verbindungen ist oktaedrische Konfiguration zu erwarten. Denkbar sind Strukturen mit zwei- und dreizähligen Perjodat-Liganden:





Da keine Triperjodato-platinate(IV)  $[\text{Pt}(\text{JO}_6)_3]^{11-}$  erhalten werden konnten, wurde auf das Vorliegen der Struktur (I) mit dreizähligen Liganden geschlossen (99).

Die Pd-Komplexe sind orange, die von Pt gelb. Auch sie sind nur im alkalischen Medium beständig.

### Co(III)

Das Strukturproblem ist hier das gleiche wie bei Pt(IV): Oktaedrische Koordination mit zwei- oder dreizähligen Perjodat-Liganden. Wegen des Verhaltens beim Neutralisieren der freien Säure wurden Strukturformeln mit zweizähligen Perjodat ähnlich der Formulierung (II) bei Pt(IV) vorgeschlagen (98).

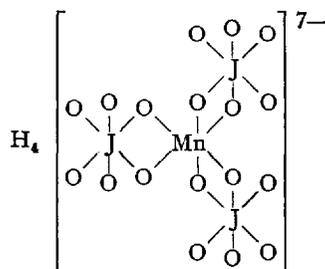
Durch Umsetzung der Lösung des Na-Salzes mit der H-Form eines Kationenaustauschers konnte hier eine Lösung der freien Säure  $\text{H}_7[\text{Co}(\text{JO}_6)_2]$  gewonnen werden (98). Diese ist bei Zimmertemperatur stabil. Aus dem Verlauf der Neutralisation wurden die Dissoziationskonstanten ermittelt (98, 112):  $\text{pK}_1$  klein,  $\text{pK}_2 = 1,95$ ,  $\text{pK}_3 = 7,1$ ,  $\text{pK}_4 = 8,0$ ,  $\text{pK}_5 = 12,1$ . Die Co-Komplexe sind grün (Lichtabsorption (98, 111)) und diamagnetisch (98). Die Instabilitätskonstante liegt in der Größenordnung  $10^{-18}$  (98, 112).

### Fe(III)

Bisher wurde nur ein blaßgrünes amorphes Salz der Zusammensetzung  $\text{Na}_5\text{H}_2[\text{Fe}(\text{JO}_6)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  gewonnen (96). Bei der Reaktion mit Säure entsteht daraus die Triperjodato-tetraeisen(III)säure (s.w.u.).

## 2. $[\text{Me}(\text{JO}_6)_3]^{n-}$

Von diesem Typ sind bisher nur Mn(IV)-Komplexe bekannt. Die Kristallstrukturanalyse des  $\text{Na}_7\text{H}_4[\text{Mn}(\text{JO}_6)_3] \cdot 17 \text{H}_2\text{O}$  (113) zeigte das Vorliegen zweizähliger Perjodat-Liganden:



Entsprechend der oktaedrischen Konfiguration und der Oxydationsstufe +4 des Mn wurde das magnetische Moment zu 3,84 B.M., entsprechend 3 ungepaarten Elektronen, gefunden (104). Die Salze sind rot bis braun; Lichtabsorption: (104, 111).

Die freie Säure  $H_{11}[Mn(JO_6)_3]$  konnte durch Umsetzung des Na-Salzes mit einem Kationenaustauscher erhalten werden; die Lösung ist unbeständig. Die Dissoziationskonstanten wurden ermittelt zu:  $pK_1$ ,  $pK_2$  klein,  $pK_3 = 2,75$ ,  $pK_4 = 4,35$ ,  $pK_5 = 5,45$ ,  $pK_6 = 9,55$ ,  $pK_7 = 10,45$  (112).

### 3. $[Me]O_6]^{n-}$

Anhaltspunkte für die Existenz der Ionen  $[CoJO_6]^{2-}$  und  $[FeJO_6]^{2-}$  in Lösung wurden gefunden (86, 4). Aus solchen Lösungen erhaltene Salze haben aber meist variable Zusammensetzung. Es kann daher vorläufig nicht gesagt werden, ob diese Ionen monomer sind und welche Liganden sonst noch vorhanden sind.

Dagegen existieren Salze mit hochpolymerem Anion  $[MeJO_6]$ . Das  $K[NiJO_6]$  z. B. kristallisiert hexagonal (39); wenn man die Verbindung als aus Ionen gebildet denkt, dann sind in die Oktaederlücken einer hexagonal dichtesten Kugelpackung von  $O^{2-}$ -Ionen  $Ni^{4+}$ ,  $J^{7+}$  und  $K^+$  eingelagert. (NiO)- und (JO)-Abstände sind gleich (2,00 Å). Dieses und das entsprechende Na-Salz ist schwarzbraun (Lichtabsorption: (111)) und unlöslich in Wasser. Sie weisen einen Paramagnetismus von 1,1 B.M. auf, was aber wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen ist (107), da die reinen Verbindungen diamagnetisch sein müßten.

Ganz entsprechende Verbindungen des Mn(IV) wurden gefunden, nämlich  $Na[MnJO_6] \cdot \frac{1}{2} H_2O$  und  $K[MnJO_6] \cdot \frac{1}{2} H_2O$  (105). Sie sind rot, unlöslich in Wasser und wahrscheinlich isomorph mit den entsprechenden Ni(IV)-Salzen.

Vermutlich gehört auch das  $LiK[FeJO_6]$  hierher, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit zur quantitativen Bestimmung von Li Verwendung finden kann (106).

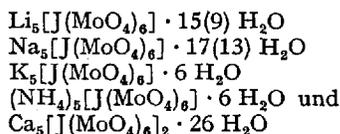
### 4. $[Me_4(JO_6)_3]^{3-}$

Aus neutralem oder schwach saurem Medium wurden aus Co(II)-Salz und Perjodat grüne Salze der Zusammensetzung  $Me_3[Co_4(JO_6)_3] \cdot n H_2O$  erhalten (4). Auch die freie Säure  $H_3[Co_4(JO_6)_3] \cdot n H_2O$  kann so oder durch Ansäuern von Lösungen des  $Na_5H_2[Co(JO_6)_2]$  erhalten werden (108). Sie bildet grüne Kristalle und enthält 3 mit NaOH titrierbare Äquivalente  $H^+$ . Über die Konstitution dieser Verbindungen ist noch nichts bekannt.

Eine ähnliche Verbindung des Fe(III),  $H_3[Fe_4(JO_6)_3] \cdot 6 H_2O$ , bildet sich beim Ansäuern von Lösungen des  $Na_5H_2[Fe(JO_6)_2]$  als brauner amorpher Niederschlag (96).

## V. Jod(VII)-Heteropolysäuren

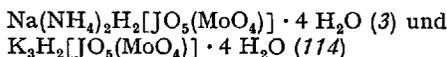
Aus  $H_5JO_6$  und  $MoO_3 \cdot 2 H_2O$  erhält man eine Lösung der Säure  $H_5[J(MoO_4)_6]$ . Diese zeigt keine Kristallisationsfähigkeit, enthält aber 5 titrierbare  $H^+$  (114). Aus saurem Medium erhält man die kristallisierten Hexamolybdato-perjodate (3):



Mit steigendem pH erhält man ein Tetramolybdato-perjodat



und Monomolybdato-perjodate



Ganz ähnlich ist die Situation bei den Wolframato-perjodaten, allerdings sind hier nur Hexa- und Mono-wolframato-Verbindungen bekannt (115). Isoliert wurden  $Na_5[J(WO_4)_6] \cdot 8 H_2O$ ,  $K_5[J(WO_4)_6] \cdot 4 H_2O$ ,  $Sr_5[J(WO_4)_6] \cdot 14 H_2O$ ,  $Ba_5[J(WO_4)_6] \cdot 12 H_2O$ ,  $Na_3H_2[J(O_5(WO_4))] \cdot H_2O$  und  $Na(NH_4)_2H_2[J(O_5(WO_4))] \cdot 7 H_2O$ .

Entsprechend den sonstigen Erfahrungen an den Hetero-polysäuren ist anzunehmen, daß J, Mo und W in diesen Verbindungen sechsfach durch Sauerstoff koordiniert sind. Strukturuntersuchungen sind hier aber noch nicht durchgeführt worden.

Die Verbindungen  $NbJO_6 \cdot 4,5 H_2O$  und  $TaJO_6 \cdot 1,5 H_2O$  zeigen saure Reaktion und sind daher wahrscheinlich als Mononiobato- bzw. Monotantalato-Überjodsäure aufzufassen (116).

## Literatur

1. *Ammermüller, F.*, u. *G. Magnus*: Poggendorffs Ann. 28, 514 (1833); Ann. Chim. Phys. [2] 53, 92 (1833); Liebigs Ann. Chem. 11, 20 (1834).
2. *Rammelsberg, C.*: Poggendorffs Ann. 66, 83 (1845); 734, 368 (1868); 137, 305 (1869); Ber. dtsh. chem. Ges. 1, 73, 131 (1868); 2, 147 (1869); J. prakt. Chem. 104, 438 (1868).

3. *Blomstrand, C. W.*: Z. anorg. Chem. 1, 10 (1892).
4. *Malaprade, L.*: Bull. Soc. chim. France [5] 3, 360 (1936); 6, 223 (1939); C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 204, 979 (1937); 210, 504 (1940).
5. *Willard, H. H.*: Inorganic Syntheses 1, 172 (1939).
6. *Müller, E.*, u. *O. Friedberger*: Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2654 (1902).
7. *Brändei, U.*: Deutsche Auslegeschrift 1 111 156 Kl. 12i (1960); Chem. Zentralbl. 1962, 1750.
8. *Willard, H. H.*, u. *R. R. Ralston*: J. Am. Electrochem. Soc. 62, 249 (1932).
9. *Hauptman, Z.*: Chem. Listy 52, 1015 (1958); Coll. Czechoslov. chem. Comm. 24, 2132, 2673, 2798 (1959); *L. Pačesova* u. *Z. Hauptman*: Z. anorg. allg. Chem. 325, 325 (1963).
10. *Stern, J. H.*, u. *J. J. Jasnosz*: J. chem. Engng. Data 9, 534 (1964).
11. *Feikema, Y. D.*: Acta crystallogr. [Copenhagen] 14, 315 (1961); 20, 765 (1966).
12. *Arkel, A. E. van*, u. *C. P. Fritzius*: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 1043 (1931).
13. *Natalis, P.*: Ann. Soc. Sci. Bruxelles 73, 261 (1959).
14. *Siebert, H.*: Z. anorg. allg. Chem. 303, 162 (1960).
15. —, u. *G. Willfahrt*: Unveröffentlicht.
16. — Z. anorg. allg. Chem. 273, 21 (1953).
17. — Z. anorg. allg. Chem. 275, 225 (1954).
18. *Crouthamel, C. E.*, *A. M. Hayes* u. *D. S. Martin*: J. Amer. chem. Soc. 73, 82 (1951).
19. *Buist, G. J.*, u. *J. D. Lewis*: Chem. Comm. 1965, 66.
20. *Souchay, P.*, u. *A. Hessaby*: Bull. Soc. Chim. France Mém. [5] 20, 614 (1953).
21. *Mishra, H. C.*, u. *M. C. R. Symons*: J. chem. Soc. [London] 1962, 1194.
22. *Partington, J. R.*, u. *R. K. Bahl*: J. chem. Soc. [London] 1934, 1088.
23. *Lamb, A. B.*: J. Amer. chem. Soc. 27, 134 (1902).
24. *Drátovský, M.*: Coll. Czechoslov. chem. Comm. 26, 636 (1961).
25. *Ripan, R.*, u. *A. Duca*: Rev. chim. [Bucarest] 1, 39 (1956).
26. *Drátovský, M.*, u. *J. Turmwald*: Coll. Czechoslov. chem. Comm. 25, 2503 (1960); *M. Drátovský*: Coll. Czechosl. chem. Comm. 29, 579, 1710 (1964); J. anorg. Chem. [UdSSR] 8, 1792, 2434 (1963).
27. — Z. anorg. allg. Chem. 334, 169 (1964).
28. —, u. *J. Matějčková*: Chem. Zvesti 19, 447, 604 (1965).
29. *Hazlewood, E. A.*: Z. Krist. A 98, 439 (1938).
30. *Hylleraas, E.*: Z. Phys. 39, 308 (1926).
31. *Beintema, J.*: Z. Krist. A 97, 300 (1937).
32. *Ferrari, A.*, *A. Braibanti* u. *A. Tiripicchio*: Gazz. chim. Ital. 91, 77 (1961); 92, 17, 22, 29 (1962).
33. *Birckenbach, L.*, u. *F. Buschendorf*: Z. physik. Chem. B 16, 102 (1932).
34. *Burgers, W. G.*: Proc. Roy. Soc. [London] A 116, 553 (1927).
35. *Helmholz, L.*: J. Amer. chem. Soc. 59, 2036 (1937).
36. *Trunow, W. K.*, u. *M. Drátovský*: Nachr. Moskauer Univ. Ser. II 19, 49 (1964).
37. *Riganti, V.*, u. *S. Locchi*: Ann. Chimica 48, 1249 (1958).
38. *Sleight, A. W.*, *J. Longo* u. *R. Ward*: Inorg. Chem. 1, 245 (1962).
39. *Vannerberg, N.-G.*, u. *I. Blockhammer*: Acta chem. scand. 19, 875 (1965).
40. *Brehler, B.*, *H. Jacobi* u. *H. Stebert*: Unveröffentlicht.
41. *Ferrari, A.*, *A. Braibanti* u. *A. Tiripicchio*: Acta crystallogr. [Copenhagen] 19, 629 (1965).

42. Siebert, H., u. H. Wedemeyer: *Angew. Chem.* 77, 507 (1965).
43. Haase, W., u. H. Siebert: Unveröffentlicht.
44. Keen, N., u. M. C. R. Symons: *Proc. chem. Soc.* 1960, 383.
45. Laurie, S. H., J. M. Williams u. C. J. Nyman: *J. physic. Chem.* 68, 1311 (1964).
46. Griffith, T. R., K. A. K. Lott u. M. C. R. Symons: *Analyt. Chem.* 31, 1338 (1959).
47. Venugopalan, M., u. K. F. George: *Naturwissenschaften* 43, 348 (1956).
48. Ripan, R., I. Soos, Cs. Varhelyi, E. Kékedy, A. Götz, M. Kézsmárky, E. Borovsky, J. Treiber u. E. Stoicovici: *Studia Univ. Babes-Bolyai Chem. [Cluj]* [2] 4, 47 (1959); 5, 85, 95 (1960); 6, 53 (1961); *Studii cerc. chim. [Cluj]* 10, 43, 51, 251 (1959); 11, 249 (1960).
49. Lobanow, N. I.: *J. anorg. Chem. [UdSSR]* 5, 565 (1960); 6, 870 (1961); 7, 2326 (1962).
50. Hill, A. E.: *J. Amer. chem. Soc.* 50, 2678 (1928).
51. Hessaby, A., u. P. Souchay: *Bull. Soc. Chim. France Mém.* [5] 20, 606 (1953).
52. Drátovský, M., u. J. Prejzkova: *Coll. czechoslov. chem. Comm.* 28, 1280 (1963).
53. —, u. Z. Ternbach: *Chem. Zvesti* 18, 241 (1964).
54. Siebert, H.: *Z. anorg. allg. Chem.* 304, 266 (1960).
55. Ihre, A.: Dissertation Uppsala, 1869.
56. Curti, R., u. M. Coggiola: *Gazz. chim. Ital.* 71, 487 (1941).
57. Partington, J. R., u. R. K. Bahl: *J. chem. Soc. [London]* 1934, 1091, 1771.
58. Drátovský, M.: *Coll. czechoslov. chem. Comm.* 24, 2340 (1959).
59. Ferrari, A., R. Curti u. L. Cavalca: *Gazz. chim. Ital.* 74, 43 (1944).
60. Souchay, P., u. A. Hessaby: *Bull. Soc. chim. France Mém.* [5] 20, 599 (1953).
61. Singh, S., u. A. Singh: *J. Indian chem. Soc.* 27, 150 (1950).
62. Ephraim, F., u. P. Ráy: *Ber. dtsh. chem. Ges.* 62, 1509 (1929).
63. Montignie, E.: *Bull. Soc. chim. France Mém.* [5] 4, 1142 (1937).
64. Rosenheim, A., u. E. Loewenthal: *Kolloid-Z.* 25, 53 (1919).
65. Näsänen, R., u. R. Uggla: *Suomen Kemistilehti B* 31, 225 (1958).
66. Scholder, R., u. K. L. Huppert: *Z. anorg. allg. Chem.* 334, 209 (1964).
67. Ensslin, F.: *Z. anorg. Chem.* 254, 313 (1947).
68. Martí, F. B., u. C. B. Gorganes: *An. Real Soc. españ. Física Quím. Ser. B* 50, 281 (1954).
69. Willard, H. H., u. J. J. Thompson: *J. Amer. chem. Soc.* 56, 1828 (1934).
70. Cleve, P. T. (1874—1885), zit. in *Gmelin-Krauts Handb. der anorg. Chem.*, 7. Aufl., Heidelberg 1932.
71. Bahl, R. K., u. S. Singh: *J. Indian chem. Soc.* 17, 167 (1940).
72. Bombelli, A. A., u. I. M. S. del Frade: *An. Asoc. quím. argent.* 40, 26 (1952).
73. Näsänen, R., R. Uggla u. Y. Hirvonen: *Suomen Kemistilehti B* 30, 31 (1957).
74. — *Suomen Kemistilehti B* 28, 111 (1955).
75. Venkataramaniah, M., u. B. S. V. Raghavarani: *Current Sci.* 18, 248 (1949).
76. Raychoudury, P. C.: *J. Indian chem. Soc.* 18, 335 (1941).
77. Bahl, R. K., S. Singh u. N. K. Bali: *J. Indian chem. Soc.* 20, 227 (1943).
78. Sahney, R. C., S. L. Aggarwal u. M. Singh: *J. Indian chem. Soc.* 24, 193 (1947).

79. *Peltier, S.*, u. *C. Duval*: *Analyt. chim. Acta* 1, 345 (1947).
80. *Hagenmuller, P.*, *M. Rault* u. *B. Tangury*: *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 249, 2324 (1959).
81. *Mirza, E. B.*, u. *M. D. Karkhanavala*: *J. Indian chem. Soc.* 41, 697 (1964).
82. *Bousquet, J.*, u. *P. Vermande*: *Bull. Soc. chim. France* 1964, 214.
83. *Zintl, E.*, u. *W. Morawietz*: *Z. anorg. allg. Chem.* 236, 372 (1938).
84. *Fabre, R.*, u. *T. G. Tomesco*: *Bull. Soc. chim. România* 18, 59 (1936).
85. *Näsänen, R.*, *R. Ugglä* u. *A. Salo*: *Suomen Kemistilehti B* 31, 176 (1958).
86. *Génin, F.*, *L. Malaprade* u. *S. Scherrer*: *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 256, 425 (1963).
87. *Näsänen, R.*, *R. Ugglä* u. *K. A. Helin*: *Suomen Kemistilehti B* 31, 162 (1958).
88. *Bahl, R. K.*, *S. Singh* u. *N. K. Bali*: *J. Indian chem. Soc.* 23, 177 (1946).
89. *Neckers, J. W.*, u. *R. A. Hernandez*: *J. Indian chem. Soc.* 30, 675 (1953).
90. *Singh, S.*, u. *A. Singh*: *J. Indian chem. Soc.* 29, 134 (1952).
91. *Bahl, R. K.*, u. *S. Singh*: *J. Indian chem. Soc.* 16, 375 (1939).
92. — u. *N. K. Bali*: *J. Indian chem. Soc.* 20, 141 (1943).
93. *Montignie, E.*: *Z. anorg. Chem.* 253, 90 (1945).
94. *Vrtiš, M.*: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 44, 425 (1925).
95. *Alimarin, I. P.*, u. *I. W. Pusdrenkowa*: *Nachr. Moskauer Univ. Ser. Math. Mechan. Astronom. Phys. Chem.* 14, 213 (1959).
96. *Campbell, M. J. M.*, u. *C. J. Nyman*: *Inorg. Chem.* 1, 842 (1962).
97. *Malatesta, L.*: *Gazz. chim. Ital.* 71, 467 (1941).
98. *Lister, M. W.*, u. *Y. Yoshino*: *Canad. J. Chem.* 38, 45 (1960).
99. *Siebert, H.*, u. *W. Mader*: *Z. anorg. u. allg. Chem.* (im Druck).
100. *Lister, M. W.*: *Canad. J. Chem.* 31, 638 (1953).
101. *Jenšovský, L.*: *Z. anorg. allg. Chem.* 307, 208, 219 (1960).
102. —, u. *M. Skála*: *Z. anorg. allg. Chem.* 312, 26 (1961).
103. *Alimarin, I. P.*, *I. W. Pusdrenkowa* u. *O. A. Schiryajewa*: *Nachr. Moskauer Univ. Ser. II Chem.* 17, 61 (1962).
104. *Lister, M. W.*, u. *Y. Yoshino*: *Canad. J. Chem.* 38, 1291 (1960).
105. *Reimer, I.*, u. *M. W. Lister*: *Canad. J. Chem.* 39, 2431 (1961).
106. *Pročke, O.*, u. *A. Šlouf*: *Coll. Trav. chim. tchèques* 11, 273 (1939).
107. *Ray, P.*, u. *B. Sarma*: *J. Indian chem. Soc.* 25, 205 (1948); *Inorganic Syntheses* 5, 201 (1957).
108. *Nyman, C. J.*, u. *R. A. Plane*: *J. Amer. chem. Soc.* 83, 2617 (1961).
109. *Hadinec, I.*, *L. Jenšovský*, *A. Línek* u. *V. Syneček*: *Naturwissenschaften* 47, 377 (1960); *Czechoslov. J. Physics B* 10, 617, 693 (1960).
110. *Jenšovský, L.*, u. *M. Rálek*: *Z. anorg. allg. Chem.* 314, 76 (1962).
111. *Pappalardo, R.*, u. *S. Lori*: *Ann. Chimica* 54, 156 (1964).
112. *Lister, M. W.*: *Canad. J. Chem.* 39, 2330 (1961).
113. *Línek, A.*: *Czechoslov. J. Physics B* 13, 398 (1963).
114. *Malaprade, L.*: *Ann. Chim. [10]* 11, 159 (1929).
115. *Rosenheim, A.*, u. *O. Liebknecht*: *Liebigs Ann. Chem.* 308, 40 (1899).
116. *Sen, D.*, u. *O. Ray*: *J. Indian chem. Soc.* 30, 250 (1953).
117. *Lister, M. W.*, u. *P. McLeod*: *Canad. J. Chem.* 43, 1720 (1965).

(Eingegangen am 28. Dezember 1966)