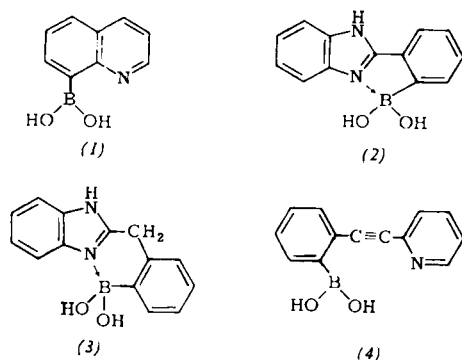


Durham, N. C., USA, vom 23. bis 25. April 1963

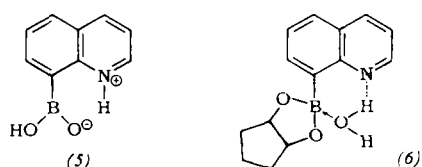
Aus den Vorträgen:

## Amino-borane und verwandte Verbindungen

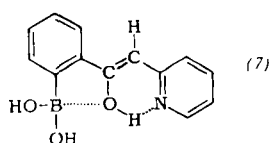
Arylborsäuren mit Amin-Stickstoff in Nachbarstellung zum Bor-Atom beschrieb *R. L. Letsinger* (Evanston, Illinois, USA). 8-Chinolinborsäure (1) und 2-(2'-Pyridyläthynyl)-benzoborsäure (4) wurden aus 8-Bromchinolin bzw. 2-(2'-Pyridyläthynyl)-brombenzol durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Butyllithium (bei  $-70^{\circ}\text{C}$ ), Tri-butylborat und Wasser dargestellt. 2-(2'-Borophenyl)-benzimidazol (2) und 2-(2'-Borobenzyl)-benzimidazol (3) konnten durch Einleiten von



Bortrichlorid in 2-Phenylbenzimidazol bzw. 2-Benzylbenzimidazol bei  $300^{\circ}\text{C}$  und anschließende Hydrolyse erhalten werden. (1) ist ein amphoterer Festkörper, der in Säuren und Alkalien gut, in Wasser hingegen nur wenig löslich ist. Spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß (1) in alkoholischer Lösung weitgehend undissoziiert ist und daß die betain-artige Struktur (5) nur eine geringe Rolle spielt. Mit



Wasser tritt eine Wechselwirkung ein, die am cis-1.2-Cyclopentandiol-ester von (1) näher untersucht wurde. Sehr wahrscheinlich bildet der Ester mit einem Molekül Wasser Verbindungen des Typs (6). Die Spektren von (2) und (3) sprechen dafür, daß zwischen Stickstoff und Bor eine koordinative Bindung besteht. Dagegen ergeben sich aus dem Spektrum von (4) keine Anzeichen für eine solche Bindung zwischen B und N in dieser Substanz zu groß. (4) addiert beim Erhitzen in feuchtem Dimethylformamid ein Molekül Wasser an die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung. Dem Additionsprodukt wird auf Grund spektroskopischer Untersuchungen Struktur (7) zugeschrieben.



Die Solvolyse von Amin-boranen untersuchte *G. E. Ryschewitsch* (Gainesville, Florida, USA). Kinetische Messungen ergaben, daß die Protolyse von Dimethylamin-boran in wäß-

riger Salzsäure nach jeweils erster Ordnung bezüglich Aminboran und Säure verläuft. Die Aktivierungsenergie beträgt  $21,2 \text{ kcal/Mol}$ . Man nimmt an, daß ein Proton den Amin-Stickstoff unter Ersatz der  $\text{BH}_3$ -Gruppe angreift. Bei der Reaktion zwischen Pyridin-boranen und n-Propanol wird das Pyridin-Molekül durch den angreifenden Alkohol substituiert. Ein dritter Reaktionstyp tritt bei der Reaktion zwischen Pyridin-diphenylboranen und Wasser auf. Hier greift ein Proton eine B-H-Bindung direkt an, wobei intermediär ein Aminboronium-Kation entsteht.

Die Schwingungsspektren von Amin-boranen der allgemeinen Formel  $\text{R}_3\text{N}-\text{BX}_3$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{D}$  oder  $\text{CH}_3$ ;  $\text{X} = \text{H}, \text{D}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) untersuchte *R. C. Taylor* (Ann Arbor, Michigan, USA). Für die Analyse wurden die IR- und die Raman-Spektren herangezogen, wobei sich für die weniger beständigen Verbindungen die Aufnahme der Raman-Spektren als besonders geeignet erwies. Die B-N-Valenzschwingung lag gewöhnlich bei etwa  $700$  bis  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Besonders bei den Borfluorid-Komplexen wird die B-N-Schwingung jedoch durch Kopplungseffekte modifiziert. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich, den Amin-boranen eine charakteristische B-N-Frequenz zuzuordnen.

## Physikalische Chemie der Aminoborane

Auch in den Schwingungsspektren von Aminoboranen der Formel  $\text{R}_2\text{N}-\text{BX}_2$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ ;  $\text{X} = \text{Halogen}, \text{Alkyl}$  oder  $\text{Aryl}$ ) treten Kopplungseffekte auf, wie *H. J. Becher* (Stuttgart) berichtete. Dennoch läßt sich für diesen Verbindungstyp ein charakteristischer Frequenzbereich angeben, der bei etwa  $1350$  bis  $1550 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Besonders interessant ist der Einfluß von Phenyl-Gruppen auf die B-N-Schwingung. Ersetzt man eine Methyl-Gruppe am Stickstoff durch Phenyl, so wird die B-N-Valenzschwingung erniedrigt, während beim Ersatz von Methyl durch Phenyl am Bor nur eine unwesentliche Änderung der B-N-Frequenz eintritt. Die B-N-Kraftkonstante, die für die N-Alkyl-Derivate etwa  $7 \text{ mdyn/\AA}$  beträgt, wird in N-phenylierten Derivaten auf etwa  $5,5 \text{ mdyn/\AA}$  herabgesetzt. Man erklärt diesen Effekt durch die Verringerung des Bindungsgrades der B-N-Bindung infolge des durch die Phenyl-Gruppe ausgeübten Elektronenzugs. Außerdem spielen aber auch sterische Effekte eine Rolle: die sperrigen Phenyl-Gruppen bewirken eine gewisse Verdrehung der B-N-Bindung gegenüber einer ebenen Anordnung. Ist sowohl am Stickstoff wie auch am Bor jeweils eine Phenyl-Gruppe vorhanden, so versucht die Verbindung dem sterischen Zwang durch trans-Anordnung der beiden Phenyl-Gruppen auszuweichen. Dies wurde für  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$  bewiesen, das auf Grund IR-spektroskopischer Befunde wahrscheinlich in der trans-Anordnung vorliegt.

Über die Untersuchung der Kraftkonstanten von Bor-Stickstoff-Verbindungen berichtete zusammenfassend *J. Goubeau*, Stuttgart. Die Kraftkonstanten werden aus den Schwingungsspektren auf Grund von Modellvorstellungen berechnet; diesen kommt daher entscheidende Bedeutung zu. Vergleiche zwischen den Kraftkonstanten sind nur bei ähnlichen Modellen möglich. Für die Valenzkraftkonstanten rechnet man derzeit auch bei ähnlichem Modell mit einem Fehler von  $5$  bis  $10\%$ , vorwiegend wegen der Unsicherheit bezüglich der Wechselwirkungskonstanten. Für die Valenzkraftkonstanten von Amin-boranen ( $\text{R}_3\text{N}-\text{BX}_3$ ) ergeben sich unter Berücksichtigung von Kopplungseffekten Werte zwischen  $2,5$  und  $3,1 \text{ mdyn/\AA}$ . Für Aminoborane ( $\text{R}_2\text{N}-\text{BX}_2$ ) ergab sich  $k_{\text{BN}}$  zu ca.  $7,0 \text{ mdyn/\AA}$  (s. o.). Aus dieser starken Erhöhung kann man schließen, daß in den Aminoboranen eine koordinative  $\pi$ -Bindung vorliegt. Die Kraftkonstanten von Borazol-Deri-

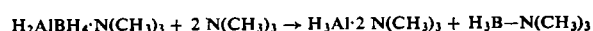
vaten liegen zwischen etwa 5,7 und 6,3 mdyn/Å, wobei das B-Trifluor-borazol die höchste B–N-Kraftkonstante aufweist. Nimmt man für die drei Verbindungsgruppen (analog wie für die isosteren Kohlenstoff-Derivate) die Bindungsordnungen zu 1 bzw. 2 bzw. 1,5 an, so ergibt sich ähnlich wie für die Kohlenstoff-Analoga eine Zunahme der Kraftkonstanten mit der Bindungsordnung. Man kann daher aus der Kraftkonstanten die Bindungsordnung ermitteln. Ein Vergleich der so gewonnenen Bindungsordnungen verschiedener B–X-Bindungen (X = C, N, O, F) zeigt, daß bei Zimmertemperatur die B–N-Bindung, bei sehr hohen Temperaturen die B–O-Bindung die höchsten Bindungsordnungen annehmen kann.

Eine Rotationshinderung um die B–N-Bindung auf Grund elektronischer Effekte fand W. S. Brey jr. (Gainesville, Florida, USA) bei der Untersuchung der protonmagnetischen Resonanz von phenyl-substituierten Amino-boranen. Das NMR-Spektrum des Methylphenylamino-dimethylborans,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ , zeigt bei Zimmertemperatur vier Maxima. Das Maximum bei niedrigem Feld wird durch die Phenyl-Gruppe erzeugt, das mittlere Maximum durch die N-Methyl-Gruppe und die beiden nahe benachbarten Maxima bei hohem Feld durch die beiden B-Methyl-Gruppen. Erhöht man die Temperatur, so werden die beiden B-Methyl-Maxima breiter, überlagern sich und bilden schließlich ein einziges scharfes Maximum. Dieser Effekt ist so zu erklären, daß die Rotation bei Zimmertemperatur behindert ist und erst oberhalb von 125 °C so groß wird, daß die beiden Resonanzmaxima zusammenfallen. Aus der Temperaturabhängigkeit ergab sich die Aktivierungsenergie der Rotation zu 10,8 kcal/Mol.  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$  zeigt laut NMR-Spektrum cis-trans-Isomerie, wobei die trans-Verbindung bei Zimmertemperatur energetisch um 1,7 kcal/Mol begünstigt ist. Zwei weitere Beispiele für eine cis-trans-Isomerie sind das Benzylmethylamino-benzylphenylboran und das Methylphenylamino-phenylchlorboran. Schließlich berichtete M. Kubo (Nagoya, Japan), daß das NMR-Spektrum des Methylphenylamino-methylchlorborans,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , gleichfalls das Vorliegen zweier cis-trans-Isomere beweist.

Die Hydrolysegeschwindigkeit zahlreicher Bor-Stickstoff-Verbindungen maß R. J. Brotherton (Anaheim, California, USA) in homogener organisch-wässriger Phase bei großem Wasser-Überschuß. Sämtliche untersuchten Verbindungen reagierten unter diesen Bedingungen nach pseudoerster Ordnung. Wie an einigen Triamino-boranen und Tetraamino-dibor-Derivaten gezeigt wurde, wird die Hydrolysegeschwindigkeit durch sterische Effekte der Substituenten erheblich beeinflusst. Die Bor-Stickstoff-Verbindungen erwiesen sich gewöhnlich als etwas hydrolysebeständiger als die entspr. Bor-Sauerstoff-Derivate.

### Präparative Chemie der Aminoborane

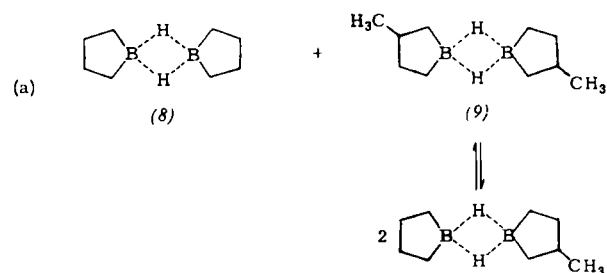
Die Reaktion zwischen Aluminiumborhydrid und Trimethylamin untersuchte J. K. Ruff (Huntsville, Alabama, USA). Läßt man auf das Trimethylamin-Addukt  $\text{H}_2\text{AlBH}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  überschüssiges Trimethylamin einwirken, so läuft folgende Reaktion ab:



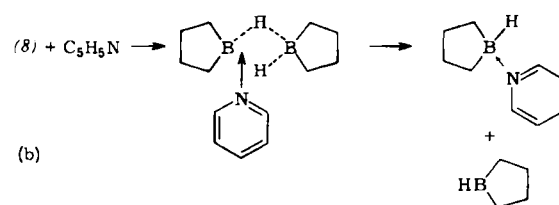
Durch tensiometrische Titration wurde gefunden, daß die Reaktion schrittweise verläuft. Primär bildet sich ein Bis-trimethylamin-Addukt,  $\text{H}_2\text{AlBH}_4 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Die Existenz dieser Verbindung wurde durch das NMR-Spektrum einer 1:1-Mischung aus  $\text{H}_2\text{AlBH}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  bewiesen. Bei längerem Stehen stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Bis-trimethylamin-Addukt und den Produkten der obigen Reaktionsgleichung ein.

Über Reaktionen der Bis-borolane berichtete R. Köster (Mülheim/Ruhr). Im Gegensatz zu den Tetraalkyl-diboranen  $\text{B}_2\text{H}_2\text{R}_4$  reagieren diese Verbindungen bei Zimmertemperatur nicht mit Wasser, Alkoholen, Oxydationsmitteln (Sauerstoff,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) und Diazomethan. Man schließt daraus, daß die Bis-borolane bei Zimmertemperatur dimer sind und erst

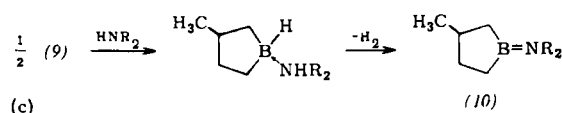
oberhalb etwa 100 °C teilweise in die reaktionsfähigen Monomeren dissoziieren. Daher tritt auch ein Austausch zwischen verschiedenen Bis-borolanen, z. B. Bis-borolan (8) und Bis-(3-methyl)-borolan (9) erst oberhalb 100 °C ein, wobei sich nach (a) ein Gleichgewicht einstellt.



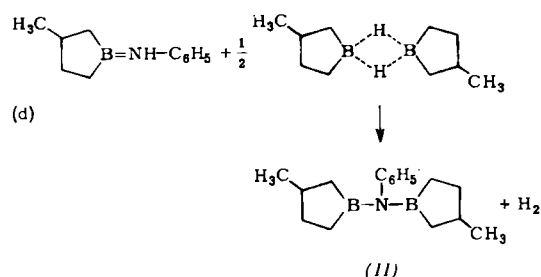
Die Reaktion kann z. B. gaschromatographisch verfolgt werden. Setzt man dem Bis-borolan-Gemisch jedoch Pyridin zu, so tritt der Austausch bereits bei Zimmertemperatur ein. Man nimmt an, daß das Pyridin die Wasserstoff-Brückenbindung nucleophil angreift, wodurch nach (b) monomeres Borolan entsteht.



Auch mit anderen Aminen reagieren Bis-borolane bereits bei Zimmertemperatur. Mit Ammoniak oder primären und sekundären Aminen entstehen (nach c) Aminoborolane (Borazene) vom Typ (10).

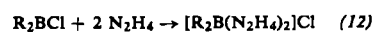


Die Aminoborolane reagieren oberhalb 150 °C mit weiterem Bis-borolan unter Wasserstoff-Abspaltung. Neben polymerem Material entstehen nach (d) Bis-boryl-amine, z. B. (11).

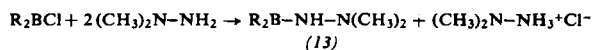


Setzt man dem Ausgangsgemisch kleine Mengen eines tertiären Amins zu, so wird die Bildung der polymeren Produkte unterdrückt, und das Bis-boroyl-amin entsteht in hoher Ausbeute. Durch Einwirkung von Alkyl- oder Aryl-boranen können die Bis-borolanyl-amine „umboroniert“ werden.

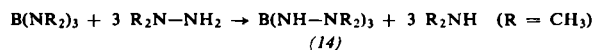
Hydrazino-borane stellte H. Nöth (München) durch Hydrazinolyse von Chlorboranen und Amino-boranen dar. Geht man von den Chlorboranen aus, so treten häufig Störungen ein. So bilden sich bei der Einwirkung von Hydrazin auf Dialkyl- oder Diarylchlorborane (ätherische Lösung, Zimmertemperatur) salzartige Verbindungen vom Typ (12).



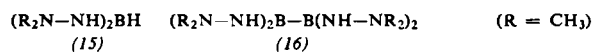
Hingegen entstehen mit N,N-Dimethylhydrazin die gewünschten Dimethylhydrazino-dialkylborane (13)



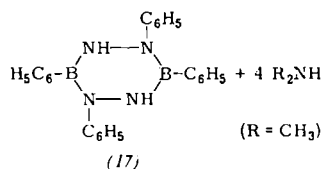
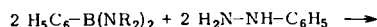
Günstiger ist jedoch die Darstellung von Hydrazino-boranen durch Hydrazinolyse der entspr. Amino-borane. Beispielsweise führt die Umsetzung von Tris-(dimethylamino)-boran mit N,N-Dimethylhydrazin zu festem, sublimierbarem Tris-(dimethylhydrazino)-boran (14).



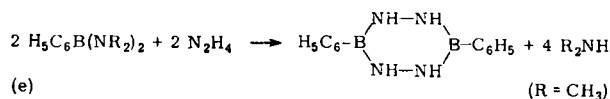
Analog wurden Bis-(dimethylhydrazino)-boran (15) und Tetrakis-(dimethylhydrazino)-dibor (16) aus N,N-Dimethylhydrazin und Bis-dimethylamino-boran bzw. Tetrakis-dime-



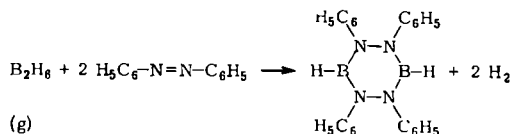
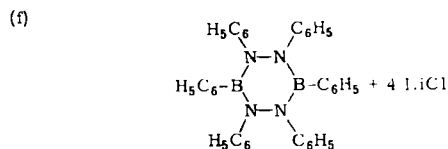
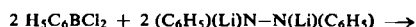
thylamino-dibor dargestellt, wobei die B-H- und B-B-Bindungen nicht angegriffen wurden. Setzt man Bis-(dimethylamino)-phenylboran mit Phenylhydrazin in siedendem Toluol um, so entsteht die ringförmige Verbindung (17).



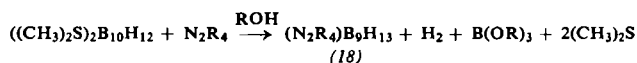
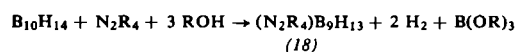
Das 2.3.5.6-Tetraza-1.4-diborin-Ringsystem wurde auch durch Transaminierung von Bis-(dimethylamino)-phenylboran mit wasserfreiem Hydrazin nach (e), durch Reaktion



zwischen Dichlor-phenylboran mit Dilithium-diphenylhydrazin nach (f) sowie durch Reduktion von Azobenzol mit Diboran nach (g) erhalten.



Hydrazin-nonaborane vom Typ (18) stellte W. V. Hough (Callery, Pennsylvania, USA) durch Einwirkung von Hydrazin oder substituierten Hydrazinen auf Decaboran-14 oder Bis-(dimethylsulphido)-decaboran-12 bei Zimmertemperatur in Alkoholen dar.

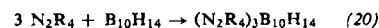


Die Hydrazin-nonaboran-13-Derivate sind hochviscose, klare Flüssigkeiten und in inerten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Wahrscheinlich handelt es sich um lineare Polymere (19), in denen Hydrazin-Moleküle mit  $\text{B}_9\text{H}_{13}$ -Einheiten

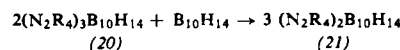
abwechseln, wobei zwischen Stickstoff und Bor koordinative Bindungen gebildet werden.



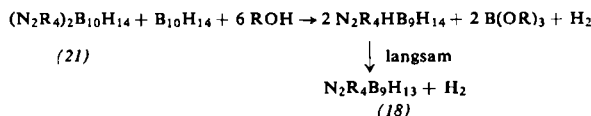
Bei vorsichtigem Arbeiten lassen sich Zwischenprodukte der zu den Hydrazin-nonaboranen führenden Reaktionen abfangen. Zunächst entsteht aus Hydrazin und Decaboran-14 ein Tris-hydrazin-decaboran-14 (20).



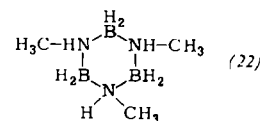
Dieses verliert bei Einwirkung von weiterem Decaboran-14 ein Molekül Hydrazin,



bei Zugabe von weiterem Decaboran-14 und Alkohol wird (18) gebildet.

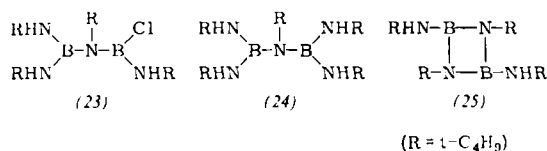


Über die Chemie der Cycloborazane berichtete R. Schaeffer (Bloomington, USA). Die Cycloborazane sind formelle Analoga des Cyclohexans und daher besonders aus stereochemischen Gründen interessant. 1.3.5-Trimethyl-cycloborazan (22) läßt sich durch fraktionierte Sublimation oder

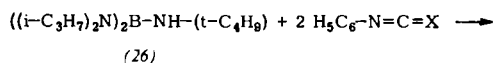


fraktionierte Kristallisation in zwei Isomere trennen, die sich in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur langsam ineinander umwandeln. Die Gleichgewichtseinstellung konnte durch Messung der protonenmagnetischen Resonanz verfolgt werden. Die Gleichgewichtskonstante beträgt 2,28, was einem Unterschied der freien Energie der beiden Formen von -0,51 kcal/Mol entspricht. Dabei ist das symmetrische Isomere, in welchem alle drei Methyl-Gruppen äquatorial angeordnet sind, gegenüber der unsymmetrischen Form mit einer axialen Methyl-Gruppe etwas begünstigt. Die Isomerisierung verläuft wahrscheinlich über eine Abspaltung und Wiederanlagerung eines Protons am Stickstoff. Dies wird durch Deuterium-Austauschversuche zwischen 1.3.5-Trimethyl-cycloborazan und  $\text{ND}_3$  bestätigt; der Austausch verläuft außerordentlich rasch. Überraschenderweise tauscht das unsubstituierte Cycloborazan mit  $\text{ND}_3$  nur sehr langsam aus (Halbwertszeit  $\sim 1$  d bei  $0^\circ\text{C}$ ,  $\sim 2$  h bei  $25^\circ\text{C}$ ). Die Aktivierungsenergie der letzteren Reaktion beträgt 11,5 kcal/Mol. Die Cycloborazane reagieren in Gegenwart von Säurespuren mit Alkoholen, wobei sich alkoxy-substituierte Produkte bilden. Mit Formaldehyd reagiert Cycloborazan zu 2-Methoxycycloborazan, mit Acetaldehyd zu 2-Äthoxycycloborazan. Gegen Wasser und verdünnte Salzsäure erwies sich Cycloborazan auch bei  $100^\circ\text{C}$  als praktisch stabil. In heißer Alkalilauge verläuft die Hydrolyse mit meßbarer Geschwindigkeit; sie ist aber noch immer verhältnismäßig langsam.

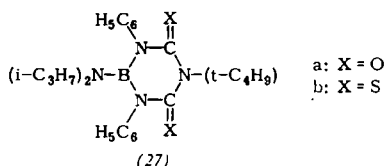
Neue Bor-Stickstoff-Ringsysteme hat M. F. Lappert (Manchester, England) dargestellt. Besonders interessant ist das 1.3-Diaza-2.4-boretan-System, das einen Bor-Stickstoff-Viererring enthält. Zur Synthese des 1.3-Di-tert.-butyl-2.4-di-tert.-butylamino-1.3-diaza-2.4-boretans (25) wird Bis-(tert.-butylamino)-chlorboran durch Einwirkung von Triäthylamin unter HCl-Abspaltung zum Bis-borylamin (23) kondensiert



und dieses durch tert.-Butylamin in das Bis-borylamin (24) übergeführt. Beim Erhitzen auf 260 °C wird tert.-Butylamin abgespalten, und es entsteht (25). Die Struktur wird u. a. durch das IR- und das NMR-Spektrum bewiesen. Die spektroskopischen Untersuchungen sprechen für das Vorliegen von cis-trans-Isomerie, die durch die gehinderte Drehbarkeit um die B-N-Bindungen hervorgerufen wird. Lappert berichtete weiter über die Synthese cyclischer Borharnstoffe, Borharnstoffe und Borcarbamate. Beispielsweise reagiert Bis-(diisopropylamino)-tert.-butylaminoboran (26) mit Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat zu den Harnstoff-Derivaten (27a) bzw. (27b).



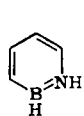
(26)



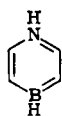
(27)

### Pseudoaromatische Bor-Stickstoff-Systeme

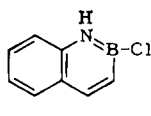
Eine Übersicht über heteroaromatische Bor-Verbindungen gab M. J. S. Dewar (Chicago, USA). Es handelt sich hierbei um Aromaten, in denen zwei Kohlenstoff-Atome durch ein Bor- und ein Stickstoff-Atom ersetzt sind. Bis jetzt sind über zwanzig solche Systeme bekannt. Vom Benzol leiten sich etwa das 2.1-Borazaren-System (28) und das 4.1-Borazaren-System (29) ab. (Die „Borazaren“-Nomenklatur wurde von R. S. Kahn (Chemical Abstracts Service) vorgeschlagen.) Auch Boroxarene, in denen die NH-Gruppe durch ein Sauerstoff-Atom ersetzt ist, sind bekannt. Andere solche Systeme leiten sich u. a. vom Naphthalin, Chinolin, Isochinolin, Phenanthren und Anthracen ab. Als Beispiele seien das



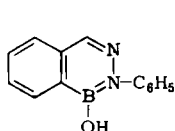
(28)



(29)



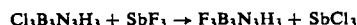
(30)



(31)

vom Naphthalin abgeleitete 2-Chlor-2.1-borazonaphthalin (30) und das vom Isochinolin abgeleitete 3-Phenyl-4-hydroxy-4.3-borazaisochinolin (31) angeführt.

Über Fluorborazole berichteten A. W. Laubengayer (Ithaca, New York, USA) und J. B. Hynes (Durham, North Carolina, USA). Laubengayer fluorierte B-Trichlor-borazol mit Kalium-tetrafluoroborat und erhielt ein Gemisch B-fluorierter Borazole. Wie das Massenspektrum zeigte, waren neben B-Trifluorborazol,  $F_3B_3N_3H_3$ , das Di- und das Monofluor-Derivat ( $F_2ClB_3N_3H_3$  bzw.  $FCl_2B_3N_3H_3$ ) entstanden. Für präparative Zwecke eignet sich Antimontrifluorid als Fluorierungsmittel. Man erhält auf diese Weise reines B-Trifluorborazol.



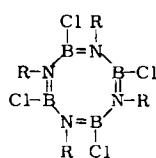
Die Ausbeute betrug etwa 20%. B-Trifluorborazol bildet farblose Nadeln, die sich im Vakuum leicht sublimieren lassen und im geschlossenen Rohr bei 118 °C schmelzen. Die Massenspektren des B-Trifluorborazols und ebenso des B-Trichlorborazols und des B-Trichlorboroxols enthalten als stärkste Komponente das von der Muttersubstanz abgeleitete Ion ( $F_3B_3N_3H_3^+$  bzw.  $Cl_3B_3N_3H_3^+$  bzw.  $F_3B_3O_3^+$ ). Ein solches Verhalten ist für aromatische Verbindungen charakteristisch. Hynes fluorierte mehrere B-Trichlorborazole mit Titanetrafluorid. So wurden B-Trifluorborazol, N-Triäthyl-B-trifluorborazol ( $F_p = 90,5^\circ C$ ), N-Triäthyl-B-trifluorborazol ( $K_p = 26^\circ C/3$  Torr) und N-Tri-n-butyl-B-trifluorborazol ( $K_p = 88-90^\circ C/3$  Torr) sowie  $F_2ClB_3N_3H_3$  und

$FCl_2B_3N_3H_3$  dargestellt. Ein Vergleich der IR-Spektren dieser Verbindungen mit den Spektren der entspr. Triazole zeigt, daß die Ringschwingungen der Triazole etwas energiereicher sind als die der Borazole, während die Ringschwingungen der Triphosphornitril-Derivate weitaus energieärmer sind. Man muß daher annehmen, daß der aromatische Charakter in der Reihe Benzol > Triazol > Borazol > Phosphornitril-Derivate abnimmt.

### Weitere Bor-Stickstoff-Verbindungen

Borazine  $XB \equiv NR$  sind nicht beständig; versucht man sie herzustellen, so erhält man normalerweise die trimeren Borazole ( $-XB=NR-$ )<sub>3</sub>. Wie H. S. Turner (Teddington, Middlesex, England) zeigte, entstehen tetramere Borazine der Formel ( $-XB=NR-$ )<sub>4</sub>, wenn man Bortrihalogenide mit primären Aminen umsetzt, deren Alkylrest viel Raum beansprucht. Eine Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen (u. a. Messungen des  $^{11}B$ -Kernresonanzspektrums und des Dipolmoments) ergab, daß sie als Grundgerüst einen B-N-Achtring (32) enthalten.

Beispiele:



(32)

R	Fp(°C)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-	249
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	162
1-Methyl-1-cyclohexyl-	271
(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-	93
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	114

Im Gegensatz zu den trimeren sind die tetrameren Verbindungen gegen Hydrolyse recht stabil. Beispielsweise kann man die Chlor-Verbindungen längere Zeit ohne Zersetzung in Wasser kochen. Die chemische Resistenz dieser Substanzen dürfte auf die hohe sterische Abschirmung zurückzuführen sein. [VB 701]

## Sorptionseigenschaften im Vakuum niedergeschlagener Metall-Filme

Das Institute of Physics and The Physical Society in Zusammenarbeit mit dem Joint British Committee for Vacuum Science and Technology veranstalteten vom 17. bis 19. April 1963 im chemischen Institut der Universität Liverpool eine „Conference on Sorption Properties of Vacuum Deposited Metal Films“, an der etwa 200 zumeist geladene Wissenschaftler aus England, Frankreich, Deutschland (BR), Holland, Belgien, USA, Italien, Schweiz, Kanada und Spanien teilnahmen. Die einzelnen Nationen waren zahlenmäßig in der angegebenen Reihenfolge vertreten. Die Wissenschaftler kamen aus Hochschulinstituten oder aus den größeren Staats- und Industrie-Instituten der Elektroforschung und der chemischen Forschung, soweit sie sich mit Grundlagenproblemen befassen.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften im Vakuum kondensierter Metallfilme und die Beeinflussung dieser Eigenschaften durch adsorbierte Gase spielen nicht nur in der Vakuumtechnik, sondern auch in der Röhren- und Transistortechnik, der optischen Technik, bei der Herstellung elektrischer Kontakte, sowie bei der Katalyse-, Korrosions- und Metallforschung eine ausschlaggebende Rolle.

Um eindeutige Aussagen machen zu können, müssen die Filmoberflächen frei von Fremdmolekeln sein, also im z. Zt. erreichbaren höchsten Vakuum von  $10^{-10}$  Torr und darunter hergestellt werden. Mehrere Vorträge (R. W. Roberts, Schenectady, N. Y.; D. G. Brandon, P. Bowden und M. Wald, Cambridge; M. W. Thompson, Harwell; G. Carter und J. H. Leck, Liverpool; R. M. Oman und J. A. Dillon, Jr., Providence, Rhode Island, USA) waren daher der Herstellung sehr reiner Metalloberflächen gewidmet, sowie den