

Dichlorborazid

P. I. Paetzold, München

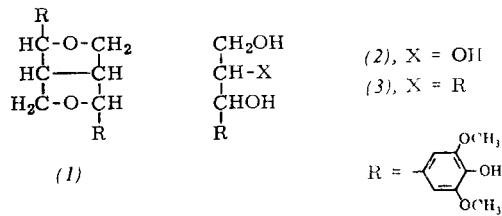
Dichlorborazid (1) ist eine Modellsubstanz, die es gestattet, den explosionsartigen Zerfall von Boraziden mit dem kinetisch kontrollierten thermischen Zerfall zu vergleichen.

Borazide X_2BN_3 neigen um so mehr zu explosionsartigem Zerfall, je saurer die Lewissäure BX_3 ist, d. h. die Explosionsneigung nimmt in der Reihe $NR_2 < Ar < CH_3 < Cl < Br < N_3$ zu. Parallel damit geht die Tendenz der X_2BN_3 -Moleküle, sich über den α -Azid-Stickstoff unter Bildung von $B-N-B$ -Brücken zu assoziieren. So wurde für das bei Raumtemperatur trimer vorliegende, kristalline (1) schwingungs-spektroskopisch D_{3h} -Symmetrie nachgewiesen [1], d. h. der Struktur von (1) liegt ein trigonal-regulärer $B-N$ -Sechsring zugrunde. Bei tiefen Temperaturen ist auch $(CH_3)_2BN_3$ assoziiert.

Der kontrollierte thermische Zerfall von X_2BN_3 wird durch die Nachbargruppenhilfe bestimmt, die der vom B- an das α -N-Atom wandernde Rest X der N_2 -Abspaltung erteilt. Kinetische Messungen ergaben zunehmende Zerfallsneigung für $X = NR_2 < Cl < Ar$. Der kontrollierte Zerfall von (1), der zu Hexachlorborazol als Hauptprodukt führt [2], ist also – im Gegensatz zum explosionsartigen Zerfall – weniger begünstigt als der von Ar_2BN_3 . Die Stärken der im Übergangszustand zu lösenden $B-X$ - und zu bildenden $N-X$ -Bindungen erlauben eine befriedigende Deutung dieses Befundes.

[1] P. I. Paetzold, M. Gayoso u. K. Dehnicke, Chem. Ber. 98, 473 (1965).

[2] P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 47 (1963).



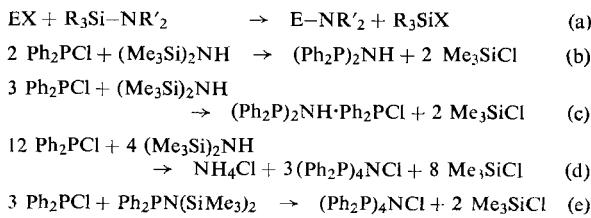
[1] H. Richtzenhain u. C. v. Hofe, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1890 (1939).

41

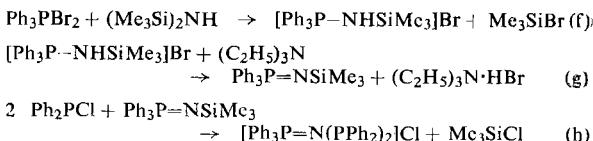
Spaltung der Si—N-Bindung in Silazanen durch Phosphorhalogenide

H. Nöth, L. Meinel und H. Madersteig, München

Silazane reagieren mit Säurehalogeniden EX normalerweise nach Gl. (a). Diphenylphosphorchlorid Ph_2PCl und Hexamethyldisilazan bilden in siedendem Toluol oder Trimethylchlorsilan Bis-(diphenylphosphin)-amin, $Fp=146^\circ C$ [Gl. (b)], während z. B. in Petroläther bei Raumtemperatur bevorzugt das Addukt $(Ph_2P)_2NH \cdot Ph_2PCl$ entsteht [Gl. (c)]. In Acetonitril dagegen [Gl. (d)] fällt NH_4Cl aus. Das gleichzeitig gebildete $(Ph_2P)_4NCl$ erhält man in hoher Reinheit nach Gl. (e) in Petroläther.



Zu den Reaktionen (d) und (e) steht die Bildung von $[Ph_3P-N(PPh_2)_2]Cl$ aus Ph_2PCl und $Ph_3P=NSiMe_3$ in naher Beziehung. Für Triphenylphosphin-N-trimethylsilylimin wurde eine einfache Synthese nach Gl. (f) und (g) ausgearbeitet. Die Umsetzung nach Gl. (f) und (g) gelingt in Acetonitril, die nach Gl. (h) in Toluol oder Äther.



NMR-Spektroskopische Untersuchungen an $(Ph_2P)_4NCl$ und $[Ph_3P-N(PPh_2)_2]Cl$ sind mit den Strukturen

$[Ph_2P-PPh_2 \cdot N-PPh_2-PPh_2]Cl$ und $[Ph_3P-N-PPh_2-PPh_2]Cl$ im Einklang.

Cis-trans-isomere Gemischtligandkomplexe des Iridiums und Osmiums

W. Preetz, Saarbrücken

Bei der Behandlung der Hexachlorokomplexe der Platin-Elemente mit einem Gemisch aus HCl und HBr bilden sich Gemischtligandkomplexe der allgemeinen Formel $[MCl_xBr_{6-x}]^{2-}$ ($M = Ir(IV), Os(IV); x = 0, 1, \dots, 6$) [1-3].

Die sieben möglichen Komplexe liegen in abhängigen Gleichgewichten nebeneinander vor und haben im elektrischen Feld unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten. Bei der Hochspannungspapierionophorese erhält man einwandfrei getrennte, etwa äquidistante Zonen unterschiedlicher Färbung.

Bei den Komplexionen $[MCl_2Br_4]^{2-}$, $[MCl_3Br_3]^{2-}$ und $[MCl_4Br_2]^{2-}$ sind cis-trans-Isomere denkbar, die jedoch ionophoretisch nicht zu trennen sind. Ihre Darstellung gelingt durch Ausnutzung der unterschiedlichen trans-Wirkung [4] der Liganden Cl^- und Br^- . Aus den Hexachlorokomplexen und HBr entstehen die trans-Formen, aus den Hexabromokomplexen und HCl die cis-Formen der Komplexe durch gerichteten Ligandenaustausch. Sie werden durch Hochspannungspapierionophorese aus dem Gleichgewichtsgemisch isoliert und nach Elution von den Papierphrogrammen als Rb - oder Cs -Salze gefällt.

Die cis-trans-Isomere unterscheiden sich in der Farbe. Die Absorptionsspektren sind bandenreich und weisen systematische Verschiebungen auf. Die Spektren der Ir-Komplexe stimmen bis auf eine Verschiebung um ca. 6000 cm^{-1} in den längerwelligen Bereich in allen Teilen mit denen der Os-Komplexe überein. Die früher gemessenen [3] wenig charakteristischen Absorptionsspektren der Gemischtligandkomplexe $[MCl_xBr_{6-x}]^{2-}$ ($x = 2, 3, 4$) ergeben sich durch Überlagerung der Spektren der cis- und trans-Formen.

[1] W. Preetz u. E. Blasius, Z. anorg. allg. Chem. 332, 140 (1964).

[2] E. Blasius u. W. Preetz, Z. anorg. allg. Chem. 335, 1 (1965).

[3] E. Blasius u. W. Preetz, Z. anorg. allg. Chem. 335, 16 (1965).

[4] F. Basolo u. R. G. Pearson, Progr. inorg. Chemistry 4, 381 (1962).