

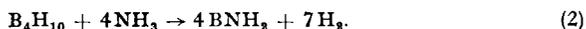
**39. Egon Wiberg und Artur Bolz: Das „anorganische Benzol“  
B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität München.]  
(Eingegangen am 10. Februar 1940.)

Wenn man den Borwasserstoff B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> unter geeigneten Versuchsbedingungen mit Ammoniak zur Umsetzung bringt, so erhält man nach A. Stock und E. Pohland<sup>1)</sup> eine bei Zimmertemperatur flüssige Verbindung der Bruttozusammensetzung BNH<sub>2</sub>:



Mit noch besserer Ausbeute kann die Substanz, wie A. Stock, E. Wiberg und H. Martini<sup>2)</sup> gezeigt haben, aus dem Borwasserstoff B<sub>4</sub>H<sub>10</sub> gewonnen werden:



Die Verbindung besitzt nach der Dampfdichtebestimmung das 3-fache Mol.-Gew. und damit die Formel B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Auf Grund ihrer Eigenschaften wurde ihr schon in diesen beiden ersten Arbeiten eine Sechsringstruktur<sup>1)</sup> — s. Formel (9a), S. 214 — bzw. Benzolstruktur<sup>2)</sup> — s. Formel (9b), S. 214 — zuerteilt.

Die vorliegende Arbeit<sup>3)</sup> wurde in der Absicht unternommen, die vermutete Analogie zwischen B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> durch einen chemischen Konstitutionsbeweis sowie durch Vergleich des physikalischen und chemischen Verhaltens experimentell weiter zu stützen. Wie hier schon vorweggenommen sei, ergaben die Untersuchungen eine überraschende Ähnlichkeit in den Eigenschaften von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und Benzol. Diese Ähnlichkeit erstreckt sich — wie inzwischen S. H. Bauer<sup>4)</sup> (Elektronenbeugung) und B. L. Crawford und J. T. Edsall<sup>5)</sup> (Ramanspektrum; Infrarotspektrum) gezeigt haben — auch auf den Feinbau der beiden Substanzen. Die Verbindung B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> kann daher treffend als „anorganisches Benzol“ bezeichnet werden.

**Darstellung.**

Die Ausbeuten an B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diboran im Einschlußrohr gemäß Reaktion (1) sind nach den bisherigen Versuchsergebnissen dann am besten, wenn man bei Temperaturen oberhalb 200° und Drucken unterhalb 1 Atmosphäre arbeitet und Ammoniakmengen über das theoretische Molverhältnis NH<sub>3</sub>:B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 2:1 hinaus vermeidet.

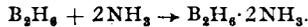
<sup>1)</sup> B. **59**, 2215 [1926].      <sup>2)</sup> B. **63**, 2927 [1930].

<sup>3)</sup> Die vorliegende Arbeit wurde im Mai 1938 abgeschlossen (Doktordissertat. A. Bolz, Karlsruhe 1938); ihre Veröffentlichung verzögerte sich bisher äußerer Umstände halber. Über die Ergebnisse der Untersuchung hat der eine von uns (E. W.) erstmals am 10. Juni 1938 auf der Reichsarbeitstagung der Deutschen Chemiker in Bayreuth vorgetragen (Referat: Angew. Chem. **51**, 396 [1938]). Weiter wurde über den Inhalt der Arbeit berichtet: bei der Gautagung der Südwestdeutschen Chemiedozenten in Stuttgart (September 1938; Referat: Angew. Chem. **51**, 835 [1938]), vor den Chemikern der I.-G. Bitterfeld (Oktober 1938), vor den Chemikern der I.-G. Leverkusen (Oktober 1938), in der Münchener Chemischen Gesellschaft (November 1938; Referat: Angew. Chem. **52**, 37 [1939]), im Bezirksverein Ostpreußen des Vereins Deutscher Chemiker (Januar 1939), im Bezirksverein Groß-Berlin und Mark des Vereins Deutscher Chemiker (Januar 1939; Referat: Angew. Chem. **52**, 322 [1939]) und im Chemischen Kolloquium der Universität Halle (Januar 1939).

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 524 [1938].

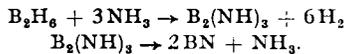
<sup>5)</sup> Journ. chem. Physics **7**, 223 [1939].

Bei Zimmertemperatur entsteht, unabhängig vom angewandten Ammoniaküberschuß, lediglich eine weiße, feste, salzartige Verbindung der Bruttozusammensetzung  $B_3N_3H_6$ . Sie hat das doppelte Mol.-Gew. und kommt durch Anlagerung zweier Ammoniakmoleküle an das Diboranmolekül zustande:



Ihren Eigenschaften nach ist sie ein Ammoniumsalz der „Säure“  $B_2H_6^6$ ).

Auch bei erhöhter Temperatur wird kein  $B_3N_3H_6$  gebildet, wenn ein größerer Ammoniaküberschuß zur Anwendung gelangt. Die Hauptprodukte sind in diesem Falle vielmehr Borimid und — durch Ammoniakabspaltung aus diesem entstehend — Borstickstoff<sup>1)</sup>:



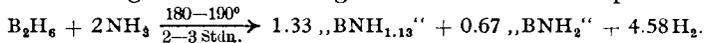
So gingen bei einem Versuch, bei dem Ammoniak und Diboran im Molverhältnis 9:1 auf  $190^\circ$  erhitzt wurden, 80% des Bors in Borimid und 9% in Borstickstoff über; der Rest lag als unverändertes  $B_2H_6 \cdot 2NH_3$  vor. Mit steigender Temperatur wächst die Menge gebildeten Borstickstoffs: bei  $400^\circ$  ergab das gleiche  $NH_3$ - $B_2H_6$ -Gemisch 65% des Bors als Borimid, 30% als Borstickstoff.

Erst bei Anwendung eines Molverhältnisses  $NH_3:B_2H_6 = 2:1$ , welches dem Atomverhältnis B:N in der gewünschten Verbindung  $B_3N_3H_6$  entspricht, entsteht neben Wasserstoff und festen weißen B-N-H-Verbindungen auch das flüssige  $B_3N_3H_6$ . Und zwar wächst die Ausbeute an  $B_3N_3H_6$  mit steigender Temperatur:

Bei  $150^\circ$  gehen 17% des Diborans in  $B_3N_3H_6$  über; die restlichen 83% des Bors finden sich in Form eines festen, weißen, nichtflüchtigen, wasserstoffreicheren Reaktionsprodukts der Bruttoformel  $B_3N_3H_7$ :



Erhitzen auf  $180-190^\circ$  führt zu einer Verdoppelung der  $B_3N_3H_6$ -Ausbeute; gleichzeitig nimmt die entwickelte Wasserstoffmenge zu, entsprechend einer Verminderung des Wasserstoffgehaltes des festen Körpers:



Die Ausbeute an  $B_3N_3H_6$  bleibt auch erhalten, wenn man bei der gleichen Temperatur nicht 2—3 Stdn., sondern nur  $\frac{1}{4}$  Stde. erhitzt; lediglich die entwickelte Wasserstoffmenge ist in diesem Falle kleiner, entsprechend einem größeren Wasserstoffgehalt der festen Substanz:



Verlängerte Erhitzungsdauer bei gegebener Temperatur führt demnach nicht zu Mehrbildung von  $B_3N_3H_6$ , sondern nur zu Wasserstoffabspaltung aus dem festen Reaktionsprodukt;  $B_3N_3H_6$  entsteht mit anderen Worten nicht aus letzterem.

$\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen von Diboran und Ammoniak auf noch höhere Temperaturen,  $200-220^\circ$ , erhöht die  $B_3N_3H_6$ -Ausbeute weiter auf 41%. Es scheint dabei wichtig zu sein, das Reaktionsgemisch möglichst rasch auf die genannte Temperatur zu bringen, d. h. das Einschlußrohr in den bereits vorgeheizten Ofen einzubringen. Vielleicht ist durch weitere Steigerung der Temperatur ( $B_3N_3H_6$  verträgt Temperaturen von  $300^\circ$  und höher ohne nennenswerte Zersetzung) eine weitere Ausbeuteverbesserung zu erzielen. Entsprechende Versuche wurden bis jetzt noch nicht unternommen.

<sup>6)</sup> Vergl. E. Wiberg, B. 69, 2816 [1936].

Erhöhung des Reaktionsdruckes wirkt ungünstig. So sank die B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Ausbeute bei zwei unter 5 Atm. Druck ausgeführten Versuchen auf 20—30% bei gleichzeitiger Vermehrung des festen Anteils:



Der besseren Übersicht halber seien die vorstehend beschriebenen Versuchsergebnisse in folgender Tafel nochmals zusammengefaßt:

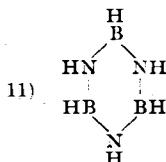
Nr.	Reaktionsbedingungen				Reaktionsprodukte		
	Druck	NH <sub>3</sub> /B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Temperatur	Zeit	fest	flüssig	gasf.
1	<1 Atm.	2—20	20°		„BNH <sub>6</sub> “	—	—
2	„	9	190°	3 Tage	„BN <sub>1.4</sub> H <sub>1.9</sub> “	—	H <sub>2</sub>
3	„	9	400°	2 Std.	„BN <sub>1.3</sub> H <sub>1.3</sub> “	—	H <sub>2</sub>
4	„	2	150°	2—3 Std.	„BNH <sub>3.7</sub> “	„BNH <sub>2</sub> “ (17%)	H <sub>2</sub>
5	„	2	180°	1/4 Stde.	„BNH <sub>4.5</sub> “	„BNH <sub>2</sub> “ (32%)	H <sub>2</sub>
6	„	2	180—190°	2—3 Std.	„BNH <sub>1.1</sub> “	„BNH <sub>2</sub> “ (33%)	H <sub>2</sub>
7	„	2	200—220°	3/4 Std.	„BNH“	„BNH <sub>2</sub> “ (41%)	H <sub>2</sub>
8	~5 Atm.	2	200°	1/3 Stde.	„BNH <sub>1.4</sub> “	„BNH <sub>2</sub> “ (23%)	H <sub>2</sub>

Man erkennt, wie bei Anwendung eines Molverhältnisses NH<sub>3</sub>:B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 2:1 die B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Ausbeute mit steigender Temperatur (Vers. 1, 4, 5, 6, 7) zu-, mit wachsendem Druck (Vers. 7, 8) abnimmt und der Wasserstoffgehalt des — bis jetzt nicht näher untersuchten und zweifellos uneinheitlichen — festen Reaktionsprodukts mit steigender Temperatur (Vers. 1, 4, 6, 7) und zunehmender Erhitzungsdauer (Vers. 5, 6) fällt, während bei Anwendung eines größeren Ammoniaküberschusses und erhöhter Temperatur (Vers. 2, 3) stickstoffreichere feste Produkte entstehen.

### Konstitution.

Legt man der Verbindung B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 3-wertiges Bor und 3-wertigen Stickstoff zugrunde, so lassen sich für B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> Hunderte von Strukturformeln (gestreckte Ketten, verzweigte Ketten, Dreiring-, Vierring-, Fünfring- und Sechsringformeln) aufstellen. Von diesen seien im folgenden nur diejenigen angeführt, welche abwechselnde B-N-Bindungen aufweisen:

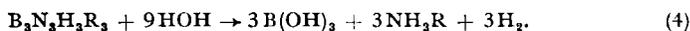
- 1) BH = N — BH — NH — BH — NH<sub>2</sub>
- 2) BH<sub>2</sub> — N = B — NH — BH — NH<sub>2</sub>
- 3) BH<sub>2</sub> — NH — B = N — BH — NH<sub>2</sub>
- 4) BH<sub>2</sub> — NH — BH — N = B — NH<sub>2</sub>
- 5) BH<sub>2</sub> — NH — BH — NH — B = NH
- 6) BH = N — B(NH<sub>2</sub>) — NH — BH<sub>2</sub>
- 7) NH = B — N(BH<sub>2</sub>) — BH — NH<sub>2</sub>



Denn angesichts der auffallend großen thermischen Beständigkeit des  $B_3N_3H_6$  ist das Vorhandensein von B-B- oder N-N-Bindungen im Molekül von vornherein sehr unwahrscheinlich.

Eine Entscheidung zwischen diesen 11 Formeln — für alle übrigen Formeln<sup>7)</sup> gilt der gleiche Gedankengang — gelingt auf Grund der Hydrolyse zweier Trimethyl-Substitutionsprodukte des  $B_3N_3H_6$ :

Das eine — aus Diboran und Methylamin gewinnbare — Trimethyl-derivat  $B_3N_3H_3R_3$  ergibt bei der Hydrolyse je Mol. Substanz 3 Mol. Borsäure, 3 Mol. Methylamin und 3 Mol. Wasserstoff:



Die Bildung dreier Mol. Methylamin zeigt, daß jedes Stickstoffatom des  $B_3N_3H_3R_3$ -Moleküls eine Methylgruppe trägt. Also muß im  $B_3N_3H_6$  selbst, von dem sich ja die Methylverbindung durch Substitution ableitet, jedes Stickstoffatom mit mindestens einem Wasserstoffatom verknüpft sein. Somit scheiden die Formeln 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9 und 10 aus; denn sie enthalten je ein Stickstoffatom, das der genannten Forderung nicht genügt.

Das zweite — aus Methylidiboran und Ammoniak darstellbare — Trimethylderivat<sup>8)</sup> liefert bei der Hydrolyse je Mol. Substanz 3 Mol. Methylborsäure, 3 Mol. Ammoniak und keinen Wasserstoff:



Hier zeigt die Bildung von 3 Mol. Methylborsäure, daß jedes Boratom der Trimethylverbindung mit einer Methylgruppe verbunden ist, d. h., daß in der zugrunde liegenden Stammverbindung  $B_3N_3H_6$  jedes Boratom mindestens ein Wasserstoffatom trägt. Damit scheiden die Formeln 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 und 10 aus, die je ein Boratom enthalten, welches dieser Forderung nicht genügt.

So verbleibt allein die — beiden Hydrolyseergebnissen gerecht werdende — Formel 11<sup>9)</sup>. Ihr symmetrischer Bau läßt die große Stabilität des  $B_3N_3H_6$ -Moleküls verstehen.

Das gewonnene Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Resultaten physikalischer Untersuchungen über Elektronenbeugung<sup>10)4)</sup> sowie Raman- und Ultrarotspektrum<sup>5)</sup>.

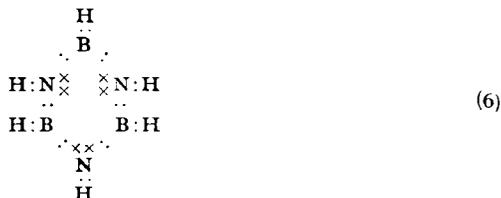
<sup>7)</sup> So kann beispielsweise in den gestreckten Kettenformeln 1, 2, 3, 4 und 5 die Atomordnung BNBNNB ersetzt werden durch die Anordnungen BBNNBN, BBBNNN, BBNBNB, NBNNBN, BNNBBN, BNBNNB, BNNNBB, NBNBBN und NBBNNB. Es lassen sich also für die Verbindung  $B_3N_3H_6$  insgesamt 50 gestreckte Kettenformeln aufbauen.

<sup>8)</sup> H. I. Schlesinger, L. Horvitz u. A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 409 [1936].

<sup>9)</sup> Der chemische Konstitutionsbeweis für  $B_3N_3H_6$  ließe sich auch allein durch Hydrolyse seines — bis jetzt noch nicht dargestellten — Hexamethyl-Derivats erbringen. Dieses müßte bei der Hydrolyse je Mol. 3 Mol. Methylborsäure und 3 Mol. Methylamin ergeben. Seine Darstellung könnte z. B. durch Einwirkung von Methylamin auf symmetrisches Dimethyl-diboran erfolgen.

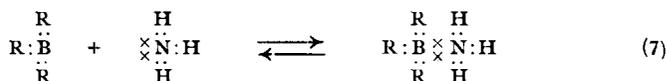
<sup>10)</sup> A. Stock u. R. Wierl, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 203, 228 [1931].

Schreibt man die Formel in die Elektronen-Schreibweise um, so erhält man folgendes Bild:

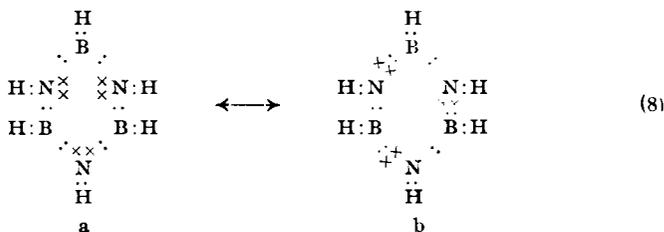


Die Stickstoffatome weisen danach im B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> wie in allen anderen Verbindungen des 3-wertigen Stickstoffs je ein freies Elektronenpaar (in der Formel durch  $\times$  zum Ausdruck gebracht) auf; die Boratome sind wie in anderen Verbindungen des 3-wertigen Bors nur von einem Elektronensextett umgeben.

Von anderen Fällen her ist nun bekannt, daß beim Zusammentritt von Verbindungen des 3-wertigen Stickstoffs (z. B. Ammoniak) und solchen des 3-wertigen Bors (z. B. Bormethyl) Additionsverbindungen entstehen:



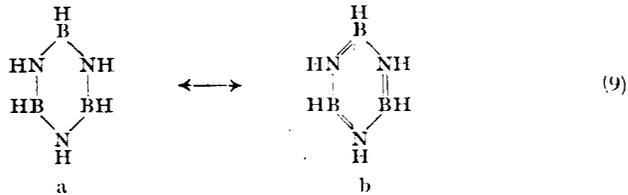
Die Bildung derartiger Verbindungen entspringt dem Bestreben des Bors, seine Elektronen-Sechschale durch Einbau des freien Stickstoff-Elektronen-paars auf eine Achterschale zu ergänzen. Das gleiche Bestreben kann man für das Bor im B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Molekül annehmen, in welchem ja ein intramolekularer Elektronen-Ausgleich möglich ist:



Es läßt sich dabei nicht ohne weiteres voraussagen, ob dem B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> die doppelbindungsfreie Formel a oder die Formel b mit drei Doppelbindungen zuzuordnen ist oder ob eine Resonanz zwischen beiden Grenzformeln vorliegt, wie sie oben zum Ausdruck gebracht ist.

Eine Entscheidung zwischen den genannten Möglichkeiten mußte aber auf Grund einer Parachorbestimmung möglich sein. Denn für Formel a errechnet sich ein Parachorwert von  $3 \times 16.4$  (Bor) +  $3 \times 12.5$  (Stickstoff) +  $6 \times 17.1$  (Wasserstoff) + 6.1 (Sechsring) = 195, für Formel b ein Parachorwert von  $3 \times 16.4$  (Bor) +  $3 \times 12.5$  (Stickstoff) +  $6 \times 17.1$  (Wasserstoff) +  $3 \times 21.6$  (drittelpolare Dreifachbindung) + 6.1 (Sechsring) = 260. Die experimentelle Bestimmung ergab einen dazwischen liegenden Wert von 208. Somit liegt eine Mesomerie gemäß (8) vor.

Als Valenzstrichformeln lauten die beiden Elektronen-Grenzformeln wie folgt<sup>11)</sup>:

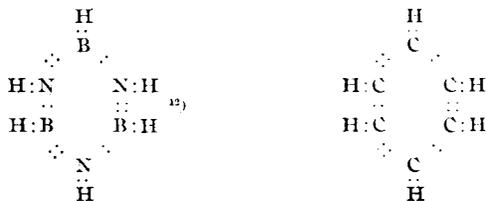


Der Zwischenzustand, in dem die Verbindung  $B_3N_3H_6$  in Wirklichkeit vorliegt, läßt sich wohl am einfachsten durch die Formel



zum Ausdruck bringen, aus der die Analogie zum Benzol der Kohlenstoffchemie deutlich ersichtlich wird.

Das „anorganische Benzol“ leitet sich also vom gewöhnlichen Benzol durch Ersatz je zweier benachbarter Kohlenstoffatome durch ein Bor-Stickstoff-Paar ab. Dieser Austausch ist deshalb möglich, weil die Atome des im Periodischen System links und rechts vom Kohlenstoff stehenden Bors und Stickstoffs zusammen ebenso viele Außenelektronen aufweisen ( $3 + 5 = 8$ ) wie zwei Kohlenstoffatome ( $4 + 4 = 8$ ).  $B_3N_3H_6$  und  $C_6H_6$  enthalten daher je Molekül gleich viele Elektronen, so daß ein analoger Aufbau möglich ist:



Die Bezeichnung Borazol<sup>12)</sup> (Bor-az-ol) für  $B_3N_3H_6$  bringt in knapper Form die Beziehungen zum Benzol zum Ausdruck.

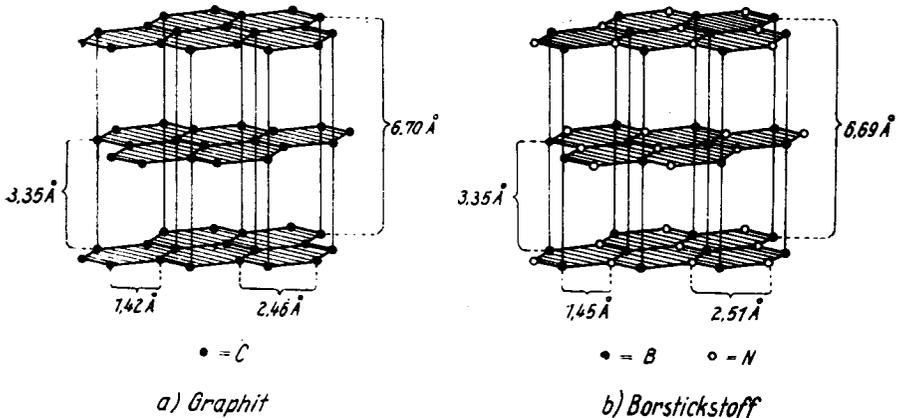
Daß auch in anderen Fällen ein Austausch von Kohlenstoff durch Bor und Stickstoff möglich ist, sieht man am Beispiel des Graphits und Borstickstoffs. Man kann im Graphitgitter je zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch Bor und Stickstoff ersetzen, ohne daß sich die Atomabstände im Gitter

<sup>11)</sup> Das Zeichen  $\leftrightarrow$  in Valenzstrichformel b bringt in üblicher Weise zum Ausdruck, daß das durch diesen Strich symbolisierte Valenzelektronenpaar vom Stickstoff stammt.

<sup>12)</sup> Im Sinne einer Mesomerie nach (8).

<sup>13)</sup> Der Name Borazol wurde im Laufe einer Vortragsdiskussion von H. Wieland, München, vorgeschlagen.

wesentlich ändern (Abbild.). Dementsprechend sind die physikalischen Eigenschaften von Graphit und Borstickstoff recht ähnlich; so haben beispielsweise beide eine Dichte von etwa 2,3, einen oberhalb 3000° liegenden Schmelzpunkt (Graphit: 3845° absol.; Borstickstoff: 3270° absol.) und eine Härte von



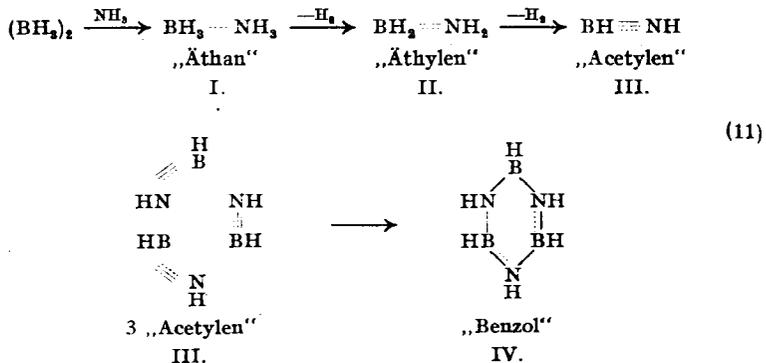
Abbild.

ungefähr 1 der Mohsschen Skala. Der Borstickstoff stellt also einen „anorganischen Graphit“<sup>14)</sup> dar.

In den Gittern des Borstickstoffs und Graphits finden sich die Sechsringe des Benzols und Borazols vorgebildet. Und wie Graphit und Borstickstoff in ihren Eigenschaften vergleichbar sind, so zeigen auch organisches und anorganisches Benzol weitgehende Analogien in physikalischen und chemischen Eigenschaften (S. 218 usw.).

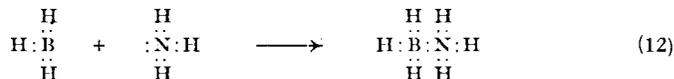
### Bildungsmechanismus.

Die Bildung von  $B_3N_3H_6$  aus Diboran und Ammoniak erfolgt gemäß folgendem Schema:



<sup>14)</sup> Von einer Diamantform des Borstickstoffs („anorganischer Diamant“) ist bis jetzt noch nichts bekannt.

Danach spaltet sich das Diboran beim Erhitzen mit Ammoniak in zwei  $BH_3$ -Reste, die sich wie andere Verbindungen des 3-wertigen Bors ( $BF_3$ ,  $BR_3$  usw.) sofort mit Ammoniak zu einer Anlagerungsverbindung  $BH_3 \cdot NH_3$  — vergl. Reaktion (7), S. 213 — umsetzen:



Es entsteht so ein „anorganisches Äthan“, das sich von der entsprechenden organischen Verbindung gemäß dem im vorigen Abschnitt Gesagten durch Ersatz der beiden Kohlenstoffatome durch ein Bor-Stickstoff-Paar unterscheidet:



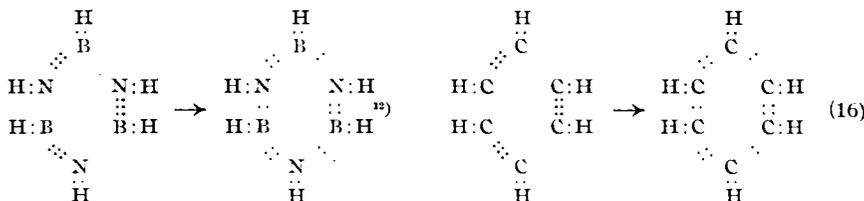
Dieses „Äthan“ spaltet bei der zur  $B_3N_3H_6$ -Darstellung erforderlichen erhöhten Temperatur Wasserstoff ab und geht über die Stufe eines „Äthylens“:



schließlich in ein „Acetylen“ über:

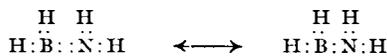


das sich wie das gewöhnliche Acetylen — nur entsprechend leichter<sup>17)</sup> — zur trimeren Verbindung „Benzol“ polymerisiert:



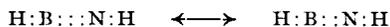
Der Beweis für dieses Bildungsschema läßt sich durch Abfangen der Zwischenprodukte in Form von Methylderivaten führen:

<sup>15)</sup> Auch hier muß wie im Falle des Borazols — vergl. (8), S. 213 — eine Mesomerie



angenommen werden. Dies wird im Bildungsschema (11) durch die Schreibweise  $BH_2 \equiv NH_2$  — vergl. (10), S. 214 — zum Ausdruck gebracht.

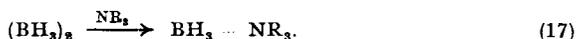
<sup>16)</sup> Im Sinne einer Resonanz (vergl. Fußnote 15) zwischen den Grenzformeln



ist die 3-fache Bindung teilweise aufgerichtet [ausgedrückt durch die Schreibweise  $BH \equiv NH$  im Bildungsschema (11)].

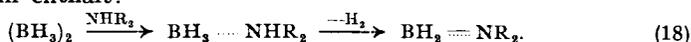
<sup>17)</sup> Die im Vergleich zum Acetylen leichtere Polymerisation des „anorganischen Acetylens“ ist auf die teilweise Aufrichtung der 3-fachen Bindung (vergl. Fußnote 16) zurückzuführen.

Ersetzt man im obigen Bildungsschema (11) das Ammoniak durch Trimethylamin, so entsteht an Stelle des „Äthans“ ein „Trimethyläthan“  $\text{BH}_3 \cdots \text{NR}_3$ :



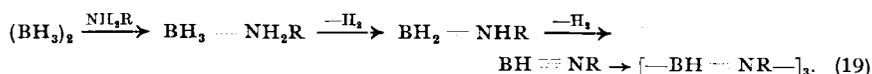
Da dieses am Stickstoff keinen Wasserstoff trägt, kann es sich nicht wie das einfache „Äthan“ unter Wasserstoffabspaltung weiter zersetzen. Zum Unterschied von letzterem ist es daher — in praktisch quantitativer Ausbeute — isolierbar. Es stellt eine weiße, sehr beständige, bei 94° schmelzende und bei 171° siedende Verbindung dar<sup>18)</sup>.

Bei Verwendung von Dimethyl- statt Trimethylamin ist die Abspaltung eines — und nur eines — Wasserstoffmoleküls je Molekül des primär entstehenden „Äthan“-Derivates möglich, da letzteres ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom enthält:



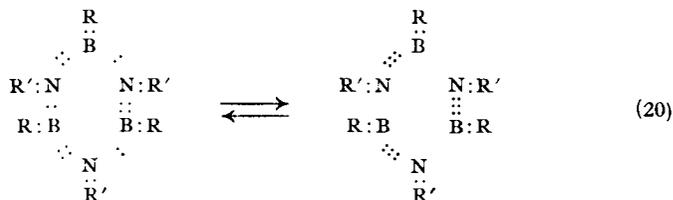
Dementsprechend ist das „Isobutylen“  $\text{BH}_2\text{NR}_2$  zum Unterschied vom unsubstituierten „Äthylen“  $\text{BH}_2\text{NH}_2$ , welches — vergl. Bildungsschema (11) — leicht weiterer Wasserstoffabspaltung unterliegt, in praktisch hundertprozentiger Ausbeute isolierbar<sup>19)</sup>.

Erhitzt man Diboran mit Monomethylamin, so ist Abspaltung zweier Wasserstoffmoleküle unter Bildung eines „Methylacetylens“ möglich, das sich wie „Acetylen“ zum „Benzol“ trimerisieren kann:



Es entsteht so — mit nahezu 90-proz. Ausbeute — das auf S. 212 bereits erwähnte N-substituierte Trimethylborazol<sup>20)</sup>.

Die hierbei wie auch im Bildungsschema (11) gemachte Annahme der Trimerisierung einer „Acetylen“-Zwischenstufe stützt sich dabei auf die Tatsache, daß manche  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ -Abkömmlinge — so z. B. das Methoxyderivat  $[\text{B}(\text{OR})\text{NH}]_3$  [vergl. Reaktion (30), S. 221] — umgekehrt unter Bildung dreier „Acetylen“-Moleküle zerfallen. Es besteht also ein genetischer Zusammenhang zwischen „Acetylen“- und „Benzol“-Molekül derart, daß je nach der Art der Substituenten an Bor oder Stickstoff das Gleichgewicht



ganz zugunsten der linken oder der rechten Reaktionsseite verlagert sein kann. —

<sup>18)</sup> A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, Journ. Amer. chem. Soc. 59, 780 [1937].

<sup>19)</sup> Über physikalische und chemische Eigenschaften des „anorganischen Isobutylens“, insbesondere seine Polymerisationsfähigkeit wird in anderem Zusammenhang gesondert berichtet werden.

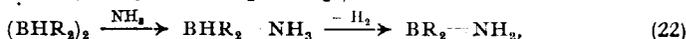
<sup>20)</sup> Über physikalische und chemische Eigenschaften des N-substituierten Trimethylborazols wird gesondert berichtet.

Auch durch entsprechende Substitution von an Bor gebundenem Wasserstoff durch Methylgruppen läßt sich die im Bildungsschema (11) angenommene Reaktionsfolge bei den einzelnen Zwischenstufen abstoppen:

So entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Bormethyl die mit dem oben genannten „Trimethyläthan“  $BH_3 \cdot NR_3$  (17) isomere, bei  $56^\circ$  schmelzende und bei  $110^\circ$  siedende Verbindung  $BR_3 \cdot NH_3^{21)}$ :



Einwirkung von Ammoniak auf Tetramethyl-diboran führt — vergl. (18) — zum „Dimethyläthylen“  $BR_2 \cdot NH_2^8)$ :



und Umsetzung von Ammoniak mit Dimethyl-diboran ergibt — vergl. (19) — über die Stufe eines „Methylacetylen“ hinweg das auf S. 212 schon erwähnte *B*-substituierte Trimethylborazol<sup>22)</sup>:



#### Physikalische Eigenschaften.

$B_3N_3H_6$  ist wie Benzol eine farblose, wasserklare, leichtbewegliche, brennbare, Fett lösende Flüssigkeit von charakteristischem, aromatischem Geruch.

Flüssigkeitsdichte: Die im Temperaturbereich  $-40^\circ$  bis  $+10^\circ$  gemessenen Flüssigkeitsdichten folgen der linearen Beziehung:

$$d_{fl.} = 0.8613 - 0.00097 t \quad (24)$$

t	.....	—36.0	—32.0	—26.2	—20.7	—16.0	° C
$d_{fl.}$ (beob.)	.....	0.8966	0.8917	0.8873	0.8807	0.8762	g/ccm
$d_{fl.}$ (ber.)	.....	0.8962	0.8923	0.8867	0.8814	0.8768	g/ccm
t	.....	—11.0	—5.7	+0.5	+5.0	+9.7	° C
$d_{fl.}$ (beob.)	.....	0.8722	0.8671	0.8614	0.8561	0.8519	g/ccm
$d_{fl.}$ (ber.)	.....	0.8720	0.8668	0.8608	0.8564	0.8519	g/ccm.

Die Flüssigkeitsdichte beim Siedepunkt ( $55.0^\circ$ ) errechnet sich aus (24) zu  $0.808$  g/ccm; der entsprechende Wert des Benzols (Sdp.  $80.2^\circ$ ) beträgt  $0.815$  g/ccm. Die Molekularvolumina von  $B_3N_3H_6$  (Mol.-Gew. 80.53) und  $C_6H_6$  (Mol.-Gew. 78.05) beim Siedepunkt folgen hieraus zu  $99.7$  bzw.  $95.8$  ccm.

Dampfdichte: Die Dampfdichte des  $B_3N_3H_6$  bei  $20.5$  ( $22.0$ ) $^\circ$ C und  $61.2$  ( $21.2$ ) mm Druck beträgt  $0.2694$  ( $0.0926$ ) mg/ccm, entsprechend einem Mol.-Gew. von  $80.6$  ( $80.4$ ). Das Borazol besitzt also bei Zimmertemperatur im gasförmigen Zustand das der Formel  $B_3N_3H_6$  (Mol.-Gew. 80.5) entsprechende Molekulargewicht.

Dampfdrucke: Die Dampfdrucke des  $B_3N_3H_6$  werden durch folgende Tensionsgleichungen wiedergegeben:

- ...  $\log p_{mm} = -1828.2/T + 8.6829$  (Gültigkeitsbereich:  $-55^\circ$  bis  $-15^\circ$ )
- ...  $\log p_{mm} = -1565.5/T + 7.6616$  (Gültigkeitsbereich:  $-15^\circ$  bis  $+20^\circ$ )
- ...  $\log p_{mm} = -1538.0/T + 7.5668$  (Gültigkeitsbereich:  $-20^\circ$  bis  $+50^\circ$ ),

<sup>21)</sup> A. Stock u. F. Zeidler, B. 54, 531 [1921].

<sup>22)</sup> H. I. Schlesinger, N. W. Flodin und A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. 61, 1078 [1939].

wie aus folgender Gegenüberstellung der gemessenen und berechneten Werte hervorgeht:

t	—54.0	—33.0	—20.0	—13.5	±0.0	+10.5	+20.0	° C
P <sub>beob.</sub>	2.2	11.6	29.0	43.0	85.1	139.0	210.0	mm
P <sub>ber.</sub>	2.2	11.8	29.0	43.0	85.4	139.2	209.8 <sup>23)</sup>	mm
t	+25.4	+30.7	+34.9	+40.2	+45.1	+48.8	+51.2	° C
P <sub>beob.</sub>	259.2	319.0	374.3	456.2	542.3	617.0	670.9	mm
P <sub>ber.</sub>	260.7	320.6	375.8	456.5	543.3	617.3	669.6	mm.

Siedepunkt und mittlere molekulare Verdampfungswärme errechnen sich aus Tensionsgleichung (25c) zu 55.0° und 7034 cal. Die entsprechenden Werte des Benzols sind 80.2° und 7364 cal. Das „anorganische Benzol“ siedet also bei etwas niedrigerer Temperatur als das organische. Auch die Verdampfungswärme ist etwas kleiner, so daß der Quotient aus Verdampfungswärme und absol. Siedetemperatur, die Troutonsche Konstante, in beiden Fällen den gleichen — normalen — Wert ergibt (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 21.4; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 21.1).

Schmelzpunkt: —58.0°.

Oberflächenspannung: Die im Temperaturbereich —36.0° bis +3.0° ermittelten Werte der Oberflächenspannung von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> lassen sich durch die Gleichung

$$\gamma = 24.42 - 0.115 t \quad (26)$$

wiedergeben:

t	—36.0	—31.0	—25.0	—20.0	—15.2	—10.0	—3.0	+3.0	° C
γ <sub>beob.</sub>	28.56	27.94	27.34	26.94	26.18	25.42	24.66	24.24	dyn/cm
γ <sub>ber.</sub>	28.56	27.99	27.30	26.72	26.17	25.57	24.77	24.07	dyn/cm.

Die Oberflächenspannung beim Schmelzpunkt (—58.0°) errechnet sich aus (26) zu 31.09 dyn/cm; der entsprechende Wert des Benzols (Schmp. +5.5°) beträgt 30.95 dyn/cm.

Der Parachor  $P = \gamma^{1/4} \cdot M / (d_{fl.} - d_g)$  von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> — vergl. S. 225 — ergibt sich aus obigen Oberflächenspannungen im Mittel zu 207.9, bei einer Streuung der Einzelwerte zwischen 207.7 und 208.3. Der entsprechende Wert des Benzols ist fast gleich groß (P = 206.1); Benzol und Borazol haben also bei gleichen Oberflächenspannungen nahezu gleiches Molekularvolumen.

Die molekularen Oberflächenenergien  $\omega = \gamma \cdot (M/d_{fl.})^{1/2}$  des B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> — vergl. S. 225 — werden durch die Gerade

$$\omega = 503 - 2.0 t \quad (27)$$

wiedergegeben. Die Eötvössche Konstante hat danach den normalen Wert 2.0 (Benzol: 2.2); hieraus, wie auch aus dem oben erwähnten Wert der Troutonschen Konstanten läßt sich entnehmen, daß B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> im flüssigen Zustande nicht nennenswert assoziiert ist.

Für  $t = 252^\circ$  nimmt  $\omega$  nach (27) den Wert Null an. Die kritische Temperatur ist also etwas niedriger als beim Benzol ( $t_{krit.} = 288^\circ$ ). Da, wie oben erwähnt, auch der Siedepunkt des B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> etwas tiefer liegt als beim Benzol, ist der Quotient aus absoluter Siede- und kritischer Temperatur, die reduzierte Siedetemperatur, in beiden Fällen von gleicher — normaler — Größe (0.63). —

<sup>23)</sup> Aus Tensionsgleichung (25b) errechnet sich der Wert 210.0, aus Gleichung (25c) der Wert 209.6 mm.

Zur besseren Übersicht sind in folgender Tafel die vorstehend genannten physikalischen Daten des  $B_3N_3H_6$  nochmals denen des Benzols gegenübergestellt:

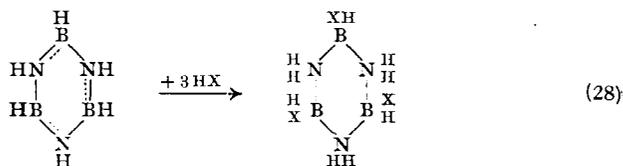
	„Organisches Benzol“	„Anorganisches Benzol“
Molekulargewicht .....	78	80
Siedepunkt .....	353° absol.	328° absol.
Schmelzpunkt .....	279° absol.	215° absol.
Kritische Temperatur .....	561° absol.	525° absol.
Reduzierte Siedetemperatur .....	0.63	0.63
Flüssigkeitsdichte beim Siedepunkt .....	0.81 g/ccm	0.81 g/ccm
Verdampfungswärme beim Siedepunkt .....	7.4 kcal	7.0 kcal
Molekularvolumen beim Siedepunkt .....	96 ccm	100 ccm
Oberflächenspannung beim Schmelzpunkt .....	31.0 dyn/cm	31.1 dyn/cm
Parachor .....	206	208
Troutonsche Konstante .....	21.1	21.4
Eötvössche Konstante .....	2.2	2.0
Abstand C $\leftrightarrow$ C bzw. B $\leftrightarrow$ N <sup>4)</sup> .....	1.42 Å	1.44 Å

Man ersieht aus der Zusammenstellung die weitgehende Analogie zwischen Benzol und Borazol.

### Chemische Eigenschaften.

$B_3N_3H_6$  ist chemisch weit reaktionsfähiger als Benzol. Dies rührt daher, daß — vergl. die den Zwischenzustand zwischen den Grenzformeln (8) symbolisierende Formel (10) — die drei Doppelbindungen des Moleküls bereits „halbaufgerichtet“ sind.

So lagert  $B_3N_3H_6$  beispielsweise schon bei Zimmertemperatur und ohne Anwendung eines Katalysators je 3 Mol. von Verbindungen des Typus HX — z. B. Chlorwasserstoff (X = Cl), Bromwasserstoff (X = Br), Wasser (X = OH), Methylalkohol (X = OR) — an die drei Doppelbindungen an, wobei Derivate eines „anorganischen Cyclohexans“ entstehen:



Die Aufnahme von Ammoniak (X =  $\text{NH}_2$ ) erfolgt nur träge und nicht ganz übersichtlich. Im Laufe einiger Stunden wird etwa 1 Mol. aufgenommen, im Laufe mehrerer Tage nochmals etwa die gleiche Menge.

Daß es sich bei der Anlagerung von Halogenwasserstoffen, Wasser usw. nicht um eine Anlagerung an die freien vierten Koordinationsstellen des Stickstoffs und Bors handelt (Bildung eines „Chlorhydrats“  $[-\text{BH}-\text{NH}(\text{HCl})-]_3$ , „Hydrats“  $[-\text{BH}(\text{H}_2\text{O})-\text{NH}-]_3$  usw.), geht aus verschiedenen Beobachtungen hervor:

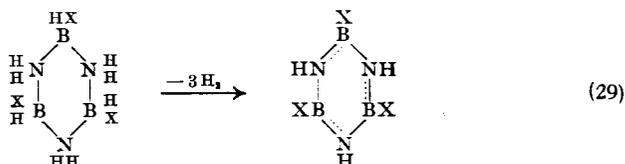
So erfolgt z. B. die Reaktion von  $B_3N_3H_6$  mit Halogenwasserstoff nicht augenblicklich, wie man es bei einer einfachen Salzbildung zwischen HX und den NH-Gruppen des

B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> erwarten sollte, sondern sie erfordert bei Zimmertemperatur einige Stunden<sup>23</sup>); auch tritt bei Ersatz von Halogenwasserstoff durch Methyljodid bei Zimmertemperatur keine Umsetzung ein.

Ebenso erfolgt bei Einwirkung von Äther oder Trimethylamin an Stelle von Wasser oder Alkohol bei Zimmertemperatur keine Reaktion mit Borazol, während eine solche zu erwarten wäre, wenn es sich um eine Anlagerung an die Koordinationslücke des Bors handelte<sup>24</sup>).

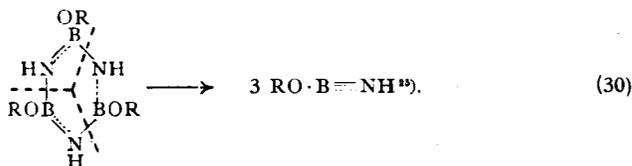
Schließlich spalten die Anlagerungsverbindungen, wie aus dem Folgenden hervorgeht, zum Unterschied vom thermisch außerordentlich beständigen B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, sehr leicht Wasserstoff ab, was schwer verständlich wäre, wenn in diesen Additionsverbindungen bloße Hydrate, Chlorhydrate usw. vorlägen.

Beim Erwärmen auf 50° bis 100° spalten die oben genannten „Cyclohexan“-Abkömmlinge je Mol. 3 Mol. Wasserstoff ab und bilden das „aromatische System“ zurück:

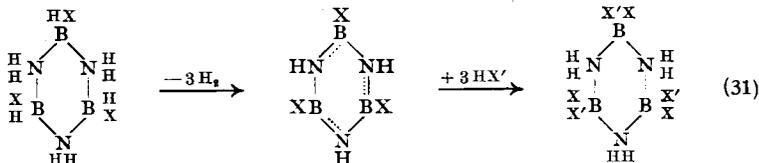


Insgesamt hat damit bei der Einwirkung von HX auf B<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub> auf dem Wege über eine Anlagerungsreaktion (28) eine Substitution von H durch X stattgefunden. Durch Umsetzung von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> mit Bromwasserstoff bei 100° erhält man so beispielsweise „Tribrombenzol“, weiße, im Hochvakuum sublimierbare Krystalle.

In manchen Fällen — so im Falle der Methoxylverbindung — zerfällt der rückgebildete „Benzol“-Ring in drei gleiche Bruchstücke (vergl. S. 217)



Nimmt man das Erwärmen der „Cyclohexan“-Verbindungen in Gegenwart von Verbindungen des Typus HX vor, so lagern sich an die bei der Wasserstoffabspaltung rückgebildeten Doppelbindungen erneut 3 Mol. HX an, so daß im Endeffekt unter Wasserstoffentwicklung eine Substitution von H durch X im „Cyclohexan“-Molekül erfolgt:



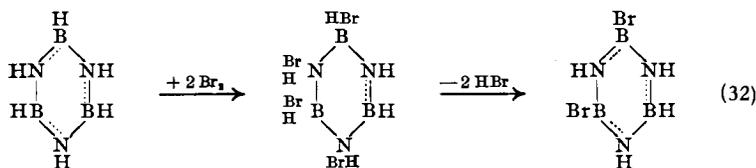
<sup>23</sup>) Vergl. E. Wiberg u. W. Sütterlin, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **202**, 22, 31, 37 [1931].

<sup>25</sup>) Über physikalische und chemische Eigenschaften dieser flüchtigen (Sbtp. 52°) festen Verbindung wird gesondert berichtet werden.

So reagiert beispielsweise die Bromverbindung ( $X = Br$ ) mit 3 Mol. Wasser ( $X' = OH$ ), die Hydroxylverbindung ( $X = OH$ ) mit 3 Mol. Bromwasserstoff ( $X' = Br$ ) unter Abspaltung von je 3 Mol. Wasserstoff. Die entstehende Verbindung entwickelt zum Unterschied von den Ausgangsstoffen bei der Hydrolyse keinen Wasserstoff, da sie keine B—H-Bindungen mehr enthält.

Da die Abspaltung von Wasserstoff aus den „Cyclohexan“-Derivaten, wie oben angegeben, schon oberhalb  $50^{\circ}$  beginnt, war es von vornherein wenig wahrscheinlich, durch katalytische Hydrierung von  $B_3N_3H_6$  bei erhöhter Temperatur zu einem „anorganischen Hexahydrobenzol“  $B_3N_3H_{12}$  zu kommen. In der Tat gelang dies auch nicht. Arbeitete man bei  $190^{\circ}$  unter Verwendung von feinverteiltem Nickel als Katalysator, so erfolgte unter Wasserstoffaufnahme und Ammoniakbildung eine Aufspaltung des Rings sowie offenbar eine Kondensation zu höher molekularen Produkten. Hydrierung bei  $50^{\circ}$  mit Palladiumkatalysator führte unter Freiwerden von Wasserstoff offensichtlich lediglich zu einer solchen Kondensation. Benzol nahm unter den gleichen Bedingungen jeweils 3 Mol. Wasserstoff je Mol. Substanz auf.

Erwähnenswert ist noch die Anlagerung von Halogen an  $B_3N_3H_6$ . Setzt man  $B_3N_3H_6$  bei  $0^{\circ}$  mit überschüssigem Brom um, so werden je Mol. Substanz 2 Mol. Brom aufgenommen. Die entstehende gelbliche Additionsverbindung spaltet teilweise schon bei Zimmertemperatur, rascher beim Erwärmen auf  $60^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$ , Bromwasserstoff ab und geht in das weiße, kristallisierte, im Hochvakuum sublimierbare Dibromderivat des  $B_3N_3H_6$  („anorganisches Dibrombenzol“) über:



Auch beim Benzol führte die Bromierung unter gleichen Bedingungen nur bis zur Stufe eines Dibrombenzols (*p*-Dibrombenzol). Die Verbindung  $B_3N_3H_4Br_2$  wird von Wasser unter Bromwasserstoffbildung leicht hydrolysiert; das entstehende Hydrolyseprodukt („anorganisches Resorcin“) ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

### Beschreibung der Versuche.

Alle im folgenden beschriebenen Versuche wurden nach dem Stockschen Hochvakuumverfahren<sup>26)</sup> durchgeführt. Als Hochvakuumapparatur diente im wesentlichen die von E. Wiberg und W. Sütterlin<sup>27)</sup> beschriebene Anordnung. Das Stocksche Arbeitsverfahren bewährte sich auch in diesem Falle aufs beste: die gesamte im allgemeinen Teil beschriebene physikalische und chemische Untersuchung des  $B_3N_3H_6$  wurde mit insgesamt weniger als 0.6 ccm Flüssigkeit durchgeführt.

Die Beschreibung der Einwirkung von Monomethyl- und Dimethylamin auf Diboran ist in den folgenden Versuchsteil nicht mit aufgenommen. Die

<sup>26)</sup> A. Stock, B. 54, (A) 142 [1921].

<sup>27)</sup> E. Wiberg u. W. Sütterlin, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 202, 4 [1931].

Wiedergabe dieser Versuche erfolgt an anderer Stelle im Zusammenhang mit der Beschreibung der dabei gewonnenen Verbindungen B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>R<sub>3</sub> bzw. BH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub> und BH(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

### Darstellung von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

Über die Abhängigkeit der Ausbeute von den Reaktionsbedingungen bei der Darstellung des B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> aus Diboran und Ammoniak liegen bereits Versuche von A. Stock und E. Pohland<sup>1)</sup> vor. Die beste Ausbeute (33% d. Th.) erhielten die letztgenannten Autoren bei 2- bis 3-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol. B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und 2 Mol. NH<sub>3</sub> im Einschlußrohr auf 180° bis 190° bei weniger als 1 Atm. Druck.

Die in folgender Tafel zusammengefaßten Ergebnisse eigener Versuche zeigen, daß man die Ausbeuten auf über 40% d. Th. steigern kann, wenn man bei 200° bis 220° arbeitet; die Reaktionsdauer kann dabei auf eine  $\frac{3}{4}$  Stde. herabgesetzt werden:

Reakt.-Druck	Reakt.-Temp. in °C	Reakt.-Dauer in Std.	Angew. B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> in ccm	Erhalt. B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>6</sub> in ccm	Gebild. H <sub>2</sub> in ccm	Ausb. an B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>6</sub> in %
~5 Atm. ....	200	$\frac{1}{3}$	50 <sup>28)</sup>	6	230	18
~5 „ .....	200	$\frac{1}{3}$	75	14	325	28
~5 „ .....	200	$\frac{1}{3}$	53	8	nicht best.	23
<1 „ .....	180—200	2—3	100	22	„	33
<1 „ .....	200—220	$\frac{3}{4}$	62	17	„	41
<1 „ .....	200—220	$\frac{3}{4}$	122	31	„	38
<1 „ .....	200—220	$\frac{3}{4}$	146	40	„	41

Die Abtrennung und Reinigung des B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> erfolgte in allen Fällen durch fraktionierte Kondensation: Vorlage I —40°, Vorlage II (B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) —90°, Vorlage III —185°.

Die Menge des neben B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> stets entstehenden festen, weißen, nichtflüchtigen Produktes (vergl. Abschnitt „Darstellung“ des allgemeinen Teils) war in den ersten drei, bei etwa 5 Atm. Druck ausgeführten Versuchen besonders groß. In ihrem Aussehen erinnerte die Substanz in diesem Falle an die Blättchenstruktur des Naphthalins. In Toluol, Benzol, Cyclohexan, Cyclohexanol, Chloroform, Eisessig und Dioxan war sie unlöslich. Eine Röntgenaufnahme zeigte ein verwaschenes Diagramm, das keine eindeutige Auswertung zuließ.

### Hydrolyse von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

5.3 ccm des durch 2-stdg. Einwirkung von Methylamin auf Diboran (Mol.-Verhältnis 2:1) bei 180° bis 200° mit über 86-proz. Ausbeute gewonnenen N-substituierten Trimethyl-borazols<sup>29)</sup> wurden im Einschlußrohr mit verd. Salzsäure 12 Std. auf 110° erwärmt. Hierbei wurden 15.7 ccm Wasserstoff,

<sup>28)</sup> Alle Volumenangaben beziehen sich hier und im folgenden — wenn nicht anders angegeben — auf Gase von 0° und 760 mm. Der stöchiometrischen Vergleichbarkeit halber werden auch die Mengen nichtgasförmiger Stoffe als ccm „Normalgas“ angeführt.

<sup>29)</sup> Über Darstellung und Eigenschaften dieses Trimethyl-borazols wird an anderer Stelle gesondert berichtet.

d. h. 15.7 : 5.3 = 3.0 Mol.  $H_2$  je Mol.  $B_3N_3H_3(CH_3)_3$  gebildet. Aus der alkalisch gemachten Lösung ließ sich Methylamin ( $-81^\circ$ - bzw.  $-65^\circ$ -Tension: 4 bzw. 20 mm;  $NH_2CH_3$ : 5 bzw. 20 mm) abdestillieren.

Dieses Methylamin verbrauchte bei der Titration 7.14 ccm  $n_{10}$ -HCl (vorgelegt: 15.00 ccm  $n_{10}$ -HCl; zurücktitriert: 7.86 ccm  $n_{10}$ -HCl), entsprechend 16.0 ccm  $NH_2CH_3$ . Je Mol.  $B_3N_3H_3R_3$  waren also 16.0:5.3 = 3.0 Mol.  $NH_2CH_3$  entstanden.

Die Hydrolyse erfolgte demnach gemäß der Gleichung:  $B_3N_3H_3R_3 + 9HOH \rightarrow 3H_2 + 3NH_2R + 3B(OH)_3$ .

#### Physikalische Eigenschaften von $B_3N_3H_6$ .

Flüssigkeitsdichte: Das zur Dichtebestimmung benutzte Pyknometer bestand aus einer mit einer 9 cm langen Präzisionscapillare von 0.02044 ccm/cm Inhalt verbundenen Kugel, deren — durch Auswägen mit Quecksilber bestimmtes — Volumen bis zu einer Marke der Capillare 0.2247 ccm bei  $15^\circ$  betrug. Die Umrechnung dieses Volumens auf die Versuchstemperaturen  $t$  erfolgte nach der Gleichung  $v_t = 0.2247 [1 - (15.0 - t)/40000]$ . Die Capillare des Pyknometers war durch einen picein-gedichteten Schliff über ein kleines Kondensationsgefäß hinweg mit einem Quecksilberventil der Hochvakuumapparatur verbunden; Inhalt von der Marke bis zum Schwimmerabschluß des Ventils: 13.0 ccm. Die Ablesung des Flüssigkeitsmeniskus in der Capillare erfolgte durch ein einfaches Kathetometer.

Die Dichtebestimmung erfolgte zunächst am Benzol, um hier wie auch später bei der Parachorbestimmung die benutzten Apparate zu kontrollieren.

0.2322 ccm Benzol bei  $16.7^\circ$  wogen 0.2084 (Gesamt-Benzolmenge) — 0.0035 (Benzolmenge im Pyknometer-Gasraum) = 0.2049 g. Das ergibt eine Dichte von 0.8824 [Literatur<sup>30)</sup>: 0.8823] g/ccm.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Flüssigkeitsdichte von  $B_3N_3H_6$  sind in folgender Tafel zusammengefaßt (die Untersuchung erfolgte mit 0.1877 g Substanz):

Temperatur $^\circ C$	ccm Flüssigkeit <sup>31)</sup>	Gramm im Gasraum <sup>32)</sup>	Gramm Flüssigkeit <sup>33)</sup>	Flüssigkeits- dichte <sup>34)</sup>
-36.0	0.2088	0.0005	0.1872	0.8966
-32.0	0.2097	0.0007	0.1870	0.8917
-26.2	0.2103	0.0011	0.1866	0.8873
-20.7	0.2113	0.0016	0.1861	0.8807
-16.0	0.2117	0.0022	0.1855	0.8762
-11.0	0.2120	0.0028	0.1849	0.8722
- 5.7	0.2122	0.0037	0.1840	0.8671
+ 0.5	0.2121	0.0050	0.1827	0.8614
+ 5.0	0.2120	0.0062	0.1815	0.8561
+ 9.7	0.2113	0.0077	0.1800	0.8519

<sup>30)</sup>  $d_{Benzol} = 0.90005 - 0.001064 t$  (Gültigkeitsbereich:  $11^\circ$  bis  $72^\circ$ ): Crit. Tabl. III, S. 29.

<sup>31)</sup> Ber. nach  $v_{fl.} = 0.2247 [1 - (15.0 - t)/40000]$  · 0.02044 h (h = Abstand Meniskus-Marke).

<sup>32)</sup> Ber. nach  $g_g = 13.0 \times p \times 80.5/62350 \times 293$  [ $p$  = Dampfdruck bei Meßtemperatur, ber. nach den auf S. 218 angegebenen Tensionsgleichungen (25)].

<sup>33)</sup> Ber. nach  $g_{fl.} = 0.1877 - g_g$ . (vergl. Fußnote 32).

<sup>34)</sup> Ber. nach  $d_{fl.} = \frac{g_{fl.}}{v_{fl.}}$  (vergl. Fußnoten 31 u. 33).

Dampfdichte: 203.0 (199.9) ccm B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> bei 20.5 (22.0) °C und 61.2 (21.2) mm Druck wogen 54.7 (18.5) mg, entsprechend einer Dampfdichte von 0.2694 (0.0926) mg/ccm.

Dampfdrucke: Die Messung der Dampfdrucke des B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (vergl. S. 218) oberhalb Zimmertemperatur erfolgte mit Hilfe des von E. Wiberg und W. Sütterlin<sup>35)</sup> beschriebenen Kompensationsapparates.

Schmelzpunkt: Zur Messung des Schmelzpunktes von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (vergl. S. 219) diente der von A. Stock<sup>36)</sup> vorgeschlagene Schmelzpunktsapparat.

Oberflächenspannung: Die Oberflächenspannung wurde in dem von E. Wiberg und W. Mathing<sup>37)</sup> beschriebenen Apparat aus der Differenz der Steighöhen h' und h in zwei Capillaren vom Radius r' und r nach der Gleichung

$$\gamma = \frac{g \times r \times r'}{6(r-r')} \times (d_{fl.} - d_{g.}) \times [3(h' - h) + (r' - r)]$$

ermittelt ( $\gamma$  = Oberflächenspannung in dyn/cm;  $g$  = Erdbeschleunigung = 980.9 cm/sec<sup>2</sup>;  $r$  = Capillarenradius in cm;  $d_{fl.}$  = Dichte der Flüssigkeit in g/ccm;  $d_{g.}$  = Dichte des darüber stehenden Dampfes in g/ccm;  $h$  = Steighöhe der Flüssigkeit in cm).  $r$  betrug 0.0623,  $r'$  0.0172 cm.

Benzol ergab bei 10.0° in dem benutzten Apparat eine Steighöhen Differenz h'—h von 2.945 cm. Unter Zugrundelegung einer Flüssigkeitsdichte von 0.8894<sup>38)</sup> und einer Dampfdichte von 0.0002 bei dieser Temperatur errechnet sich hieraus eine Oberflächenspannung von 30.36 [Literatur<sup>39)</sup>: 30.34] dyn/cm.

Folgende Tafel enthält die bei B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> festgestellten physikalischen Eigenschaften:

Temperatur in ° C	Steighöhen- differenz h'—h in cm	Flüssigkeits- dichte $d_{fl.}$ <sup>40)</sup> in g/ccm	Dampf- dichte $d_{g.}$ <sup>41)</sup> in g/ccm	Oberflächen- spannung $\gamma$ <sup>42)</sup> in dyn/cm	Parachor P <sup>43)</sup>	Molekulare Oberflächen- energie $\omega$ <sup>44)</sup> in erg
—36.0	2.750	0.8962	0.0001	28.56	207.7	573
—31.0	2.705	0.8914	0.0001	27.94	207.7	563
—25.0	2.665	0.8855	0.0001	27.34	208.0	553
—20.0	2.640	0.8807	0.0001	26.94	208.3	547
—15.2	2.580	0.8760	0.0002	26.18	208.0	533
—10.0	2.520	0.8710	0.0003	25.42	207.7	520
— 3.0	2.465	0.8642	0.0004	24.66	207.8	507
+ 3.0	2.440	0.8584	0.0005	24.24	208.3	501

<sup>35)</sup> W. Sütterlin, Dissertat. Karlsruhe 1931.

<sup>36)</sup> A. Stock, B. **50**, 156 [1917].

<sup>37)</sup> E. Wiberg u. W. Mathing, B. **70**, 690 [1937]. <sup>38)</sup> Ber. nach Fußnote 30.

<sup>39)</sup>  $\gamma_{Benzol} = 71.926 (1 - T/561.6)^{1.23}$ ; Crit. Tabl. IV, S. 454.

<sup>40)</sup> Die Flüssigkeitsdichte  $d_{fl.}$  wurde nach der auf S. 218 angegebenen Dichteformel (24) berechnet.

<sup>41)</sup> Ber. nach  $d_{g.} = 80.5 p/62350 T$  [ $p$  = Dampfdruck bei Meßtemperatur, ber. nach den auf S. 218 angegebenen Tensionsgleichungen(25)].

<sup>42)</sup> Ber. nach der Gleichung  $\gamma = \frac{980.9 \times 0.0623 \times 0.0172}{6 \times 0.0451} \times (d_{fl.} - d_{g.}) \times [3(h' - h) - 0.0451]$  (vergl. die oben angegebene Formel).

<sup>43)</sup> Ber. nach  $P = \gamma^{1/4} \cdot M / (d_{fl.} - d_{g.})$  ( $M$  = Mol. Gew.).

<sup>44)</sup> Ber. nach  $\omega = \gamma \cdot (M^3 / d_{fl.})^{2/3}$ .

Chemische Eigenschaften von  $B_3N_3H_6$ .

## Anlagerung von Verbindungen des Typus HX.

Methylalkohol ( $X = OR$ ).

Anwendung eines  $CH_3OH$ -Überschusses: 10 ccm  $B_3N_3H_6$  wurden mit 40 ccm Methylalkohol bei Zimmertemperatur zusammengegeben. Das Gesamtvolumen nahm dauernd ab und blieb nach etwa 2 Stdn. bei 10 ccm konstant. Diese 10 ccm erwiesen sich als reiner Methylalkohol ( $0^\circ$ -Tension: 30 mm;  $CH_3OH$ : 30 mm). Demnach hatten sich die 10 ccm  $B_3N_3H_6$  mit  $40 - 10 = 30$  ccm  $CH_3OH$  verbunden, entsprechend einem Mol.-Verhältnis  $B_3N_3H_6 : ROH = 1 : 3$ . Die entstandene feste, bei Zimmertemperatur nicht flüchtige Verbindung  $B_3N_3H_6 \cdot 3ROH$  hatte ein amorphes, z. Tl. glasartiges Aussehen.

Anwendung eines  $B_3N_3H_6$ -Überschusses: Die gleiche Verbindung entstand, wenn man nicht von einem Überschuß an Methylalkohol, sondern einem solchen an  $B_3N_3H_6$  ausging: 30.5 ccm  $B_3N_3H_6$  und 12.8 ccm ROH wurden zusammen in ein Reaktionsgefäß kondensiert und bei Zimmertemperatur einige Stunden zur Reaktion gebracht. Nachdem keine Druckabnahme mehr erfolgte, die Reaktion also beendet war, wurde alles Flüchtige abdestilliert. Seine Tension war die der reinen  $B_3N_3H_6$  ( $0^\circ$ -Tension: 85 mm;  $B_3N_3H_6$ : 85 mm); es war also aller Methylalkohol verbraucht worden. Die Menge des zurückgehaltenen  $B_3N_3H_6$  betrug 26.1 ccm. Von den 12.8 ccm ROH waren also  $30.5 - 26.1 = 4.4$  ccm  $B_3N_3H_6$  gebunden worden, entsprechend einem Mol.-Verhältnis  $ROH : B_3N_3H_6 = 3 : 1$  (ber. 4.3 ccm  $B_3N_3H_6$ ).

Wasser ( $X = OH$ ).

Anwendung eines  $H_2O$ -Überschusses: 5 ccm  $B_3N_3H_6$  wurden mit 20 mg = 25 ccm Wasser bei  $0^\circ$  2—3 Stdn. zur Einwirkung gebracht. Dann wurde bei  $0^\circ$  das überschüss. Wasser abdestilliert. Zurückerhalten: 8 mg = 10 ccm; verbr. also:  $25 - 10 = 15$  ccm, d. h. 3 Mol.  $H_2O$  je Mol.  $B_3N_3H_6$ .

Anwendung eines  $B_3N_3H_6$ -Überschusses: Dieselbe Verbindung entstand bei Anwendung eines  $B_3N_3H_6$ -Überschusses: 16.5 ccm  $B_3N_3H_6$  und 11.0 mg = 13.7 ccm Wasser wurden bei Zimmertemperatur einige Stunden zur Einwirkung gebracht. Zurückerhalten: 12.0 ccm  $B_3N_3H_6$ ; verbr. also:  $16.5 - 12.0 = 4.5$  ccm  $B_3N_3H_6$ , entsprechend einem Mol.-Verhältnis  $B_3N_3H_6 : H_2O = 1 : 3$  (ber. 4.6 ccm  $B_3N_3H_6$ ).

Bromwasserstoff ( $X = Br$ ).

Anwendung eines HBr-Überschusses: 7 ccm  $B_3N_3H_6$  wurden bei Zimmertemperatur längere Zeit mit 30 ccm HBr zusammengebracht. 9 ccm HBr blieben dabei unangegriffen zurück. Mit den 7 ccm  $B_3N_3H_6$  hatten sich also  $30 - 9 = 21$  ccm HBr umgesetzt, d. h. auf 1 Mol.  $B_3N_3H_6$  kamen 3 Mol. HBr.

Anwendung eines  $B_3N_3H_6$ -Überschusses: Dasselbe Produkt  $B_3N_3H_6 \cdot 3HBr$  entstand bei Anwendung eines Überschusses an  $B_3N_3H_6$ : Bei der Umsetzung von 20.0 ccm  $B_3N_3H_6$  mit 10 ccm HBr traten 16.5 ccm  $B_3N_3H_6$  ( $-30^\circ$ -Tension: 15 mm;  $B_3N_3H_6$ : 15 mm) nicht in Reaktion. Auf die 10 ccm HBr kamen demnach  $20.0 - 16.5 = 3.5$  ccm  $B_3N_3H_6$ , entsprechend einem Mol.-Verhältnis  $B_3N_3H_6 : HBr = 1 : 3$  (ber. 3.3 ccm  $B_3N_3H_6$ ).

Ammoniak (X = NH<sub>2</sub>).

4 ccm B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und 20 ccm NH<sub>3</sub> wurden kondensiert, von der Temperatur der flüssigen Luft ausgehend langsam erwärmt und bei —30° bis —20° einige Stunden stehengelassen. Dann wurde aus einem —75°-Bad das unverbrauchte Ammoniak abdestilliert. Wiedergefunden: 15 ccm NH<sub>3</sub>, verbraucht also: 20—15 = 5 ccm NH<sub>3</sub>, d. h. 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> Mol. je Mol. B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Nach 2-tägig. Stehenlassen bei Zimmertemperatur hatte die Substanz noch einen weiteren ccm NH<sub>3</sub> aufgenommen, nach erneutem 3-tägig. Stehenlassen einen letzten ccm. Weitere Ammoniakaufnahme erfolgte nicht mehr. Insgesamt waren also von den 4 ccm B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 7 ccm NH<sub>3</sub> gebunden worden, entsprechend 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Mol. NH<sub>3</sub> je Mol. B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Das Ergebnis stimmt mit dem von A. Stock und E. Pohland<sup>1)</sup> erhaltenen überein. Die bei der Reaktion gebildete amorphe feste Substanz sah zunächst weiß aus, färbte sich dann aber im Verlaufe einiger Tage immer dunkler und wurde schließlich fast schwarz.

Einwirkung von Methyljodid, Methyläther und Trimethylamin.

Methyljodid: 6 ccm B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und 40 ccm Methyljodid wurden in ein Reaktionsgefäß kondensiert und bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Innerhalb von 2 Tagen war praktisch keine Druckabnahme zu beobachten (vorher 185, nachher 182 mm). Es fand also keine Addition statt.

Dann wurde das Reaktionsgefäß von der Vakuumapparatur entfernt und 24 Std. im Ofen auf 60° bis 70° erwärmt. Dabei bildete sich eine ganz kleine Menge einer salzartigen Verbindung. Da der flüchtige Anteil durch fraktionierte Kondensation nicht zu trennen war (die Tensionen von Methyljodid und B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> liegen nahe beieinander), wurde das B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> mit Hilfe von HBr als festes B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> · 3HBr abgetrennt. 34 ccm CH<sub>3</sub>J waren noch unverbraucht vorhanden, entsprechend einer Umsetzung von 40—34 = 6 ccm CH<sub>3</sub>J. Der Verbrauch von 11 ccm HBr bei der Umsetzung mit B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ließ darauf schließen, daß noch 11:3 = rd. 4 ccm B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> unverbraucht vorhanden waren, also 6—4 = 2 ccm B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> in Reaktion getreten waren. Die Umsetzung entsprach also einer etwa 30-proz. Umsetzung nach der Gleichung B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 3CH<sub>3</sub>J → B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> · 3CH<sub>3</sub>J.

Methyläther: B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> wurde mit überschüssigem Äther zusammengebracht und die Reaktion bei Zimmertemperatur an der Druckänderung verfolgt. Im Verlaufe von 2 Tagen erfolgte praktisch keine Druckabnahme (vorher 90 mm; nachher 89 mm). In Übereinstimmung damit war keine Bildung einer festen Anlagerungsverbindung zu beobachten. Das Reaktionsgemisch wurde nun 14 Tage auf etwa 70° erwärmt. Dabei bildete sich eine durchsichtige, glasartige Substanz, die nicht weiter untersucht wurde.

Trimethylamin: 6 ccm B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und 22 ccm Trimethylamin wurden in ein Reaktionsgefäß kondensiert und langsam auf Zimmertemperatur gebracht. Beim Auftauen des Reaktionsgemisches war keinerlei Reaktion zu erkennen. Auch nach 2-tägig. Stehenlassen bei Zimmertemperatur hatte der Druck im Reaktionsgefäß praktisch nicht abgenommen (vorher 165 mm, nachher 164 mm). B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> zeigte also nicht die für dreiwertiges Bor meist typische Fähigkeit zur Addition von Trimethylamin.

Nun wurde das Reaktionsgemisch 14 Tage auf 50° bis 60° erwärmt. Dabei nahm der Druck um etwa <sup>1</sup>/<sub>6</sub> ab (vorher 165, nachher 133 mm). Das bei —40° abdestillierte Leichtflüchtige besaß bei —40 (—50)° die Tensionen

106 (62) mm [ $B_3N_3H_6$ : 8 (3) mm; Trimethylamin: 100 (60) mm], war also offensichtlich unverbrauchtes Trimethylamin. Der im Reaktionsgefäß zurückbleibende Rückstand war zähe, gallertartig und zeigte bei Zimmertemperatur praktisch keine Tension.

Thermische Zersetzung der Verbindungen  $B_3N_3H_6$ , 3HX.

$B_3N_3H_6$ , 3  $CH_3OH$ : 4.3 ccm  $B_3N_3H_6$ , 3  $CH_3OH$  wurden 3 Stdn. auf  $100^\circ$  erhitzt. Dabei entstanden 12.9 ccm, d. h.  $12.9 : 4.3 = 3$  Mol.  $H_2$  je Mol.  $B_3N_3H_6$ , 3  $CH_3OH$ . Gleichzeitig kondensierte sich an etwas kälteren Stellen des Reaktionsgefäßes eine bei der Reaktionstemperatur flüssige, bei Zimmertemperatur feste Substanz. Die fraktionierte Kondensation (Vorlage I  $-45^\circ$ , Vorlage II  $-80^\circ$ , Vorlage III  $-185^\circ$ ) ergab in I 30 mg der festen Substanz, in II eine geringe Menge Methylalkohol, in III nichts; im Ausgangsgefäß blieb ein kleiner amorpher Rückstand zurück.

Die feste Substanz erwies sich bei der näheren Untersuchung<sup>45)</sup> als  $B(OCH_3) : NH$ . Die gefundenen 30 mg entsprachen rd. 92% der nach der Gleichung  $B_3N_3H_6$ , 3  $CH_3OH \rightarrow 3H_2 + 3B(OCH_3) : NH$  zu erwartenden Menge. Der Rest hatte sich, wie das Auffinden von Methylalkohol bei der Fraktionierung zeigte, unter Bildung von Methylalkohol und Borstickstoff (amorpher Rückstand im Ausgangsgefäß der fraktionierten Kondensation) zersetzt:  $B(OCH_3) : NH \rightarrow CH_3OH + BN$ .

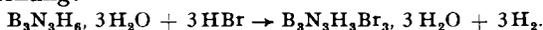
$B_3N_3H_6$ , 3  $H_2O$ : Beim Erwärmen von  $B_3N_3H_6$ , 3  $H_2O$  auf  $50^\circ$  bis  $100^\circ$  entstand wie im vorhergehenden Fall Wasserstoff, welcher abgepumpt wurde. Gleichzeitig bildete sich eine Flüssigkeit, die bei Zimmertemperatur einen Dampfdruck von 15 mm aufwies und nach einer rohen Dampfdichtebestimmung ein Mol.-Gew. von ungefähr 20 besaß, also offensichtlich Wasser war. Die Wasser-Anlagerungsverbindung des  $B_3N_3H_6$  verhält sich demnach beim Erhitzen analog wie die entsprechende Alkohol-Anlagerungsverbindung. Als Rückstand blieb bei dem Versuch eine voluminöse amorphe Substanz (Borstickstoff?):  $B_3N_3H_6$ , 3  $H_2O \rightarrow 3H_2 + 3BN + 3H_2O$ .

$B_3N_3H_6$ , 3  $HBr$ : 7 ccm  $B_3N_3H_6$ , 3  $HBr$  wurden 3—4 Stdn. auf etwa  $100^\circ$  erhitzt. Dabei spaltete sich Wasserstoff ab, der abgepumpt wurde. An die kälteren Stellen des Reaktionsgefäßes sublimierte eine feinkristalline Substanz, die mit verd. Schwefelsäure herausgespült und einige Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde. Die Brombestimmung in einem Teil der Lösung ergab 93.0 mg  $AgBr$ , entsprechend 11 ccm „Br“; das aus der alkalisch gemachten Lösung abdestillierte Ammoniak verbrauchte 9.5 ccm  $n_{20}^D-HCl$ , entsprechend 11 ccm „N“. Die kristalline Substanz enthielt demnach Br und N im Atomverhältnis 1:1. Es dürfte sich hier um die Verbindung  $B_3N_3H_3Br_3$  (entstanden nach:  $B_3N_3H_6$ , 3  $HBr \rightarrow 3H_2 + B_3N_3H_3Br_3$ ) gehandelt haben. Ein Teil dieser Verbindung war offensichtlich — wie beim entsprechenden Methoxyderivat — unter Bildung von Bromwasserstoff und Borstickstoff weiter zerfallen; denn das Reaktionsgefäß enthielt noch etwa 3 ccm Bromwasserstoff ( $-110^\circ$ : Tension: 35 mm;  $HBr$ : 36 mm) und einen praktisch bromfreien amorphen Rückstand. Daß die kristalline Verbindung — vergl. das Methoxyderivat  $BNH(OR)$  — das Mol.-Gew.  $BNHBr$  statt  $B_3N_3H_3Br_3$  besaß, ist sehr unwahrscheinlich; denn in diesem Falle hätte sie flüchtiger als das Methoxyderivat sein müssen, während sie in Wirklichkeit viel weniger flüchtig war.

<sup>45)</sup> Über diese Untersuchung wird an anderer Stelle gesondert berichtet.

Einwirkung von Wasser und Bromwasserstoff auf die Verbindungen B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 3HX.

B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 3H<sub>2</sub>O + HBr: 5 ccm B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> wurden mit überschüss. Wasser bei 0° 2 Stdn. zur Einwirkung gebracht. Nach Abdestillieren des nicht umgesetzten Wassers wurden darauf 25 ccm Bromwasserstoff zu der Additionsverbindung hinzudestilliert und das Ganze während 5—6 Stdn. auf ungefähr 50° erwärmt. Der Druck im Reaktionsgefäß war nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur der gleiche wie vor dem Erwärmen; bei der Umsetzung war also die Molzahl der flüchtigen Stoffe unverändert geblieben. Aus dem Reaktionsgefäß ließen sich 15 ccm H<sub>2</sub>, d. h. 15:5 = 3 Mol. je Mol. B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> abpumpen; außerdem fanden sich an Flüchtigem noch 10 ccm HBr (—110°-Tension: 35 mm) vor, entsprechend einem Verbrauch von 25—10 = 15 ccm, d. h. 15:5 = 3 Mol. HBr je Mol. B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Die Reaktion erfolgte demnach nach der Gleichung:



B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 3HBr + H<sub>2</sub>O: 5 ccm B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> wurden mit Bromwasserstoff zu der Verbindung B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 3HBr umgesetzt. Dann wurde mit Wasser 2—3 Stdn. auf 50° erwärmt. Hierbei bildeten sich 15 ccm Wasserstoff, d. h. 15:5 = 3 Mol. H<sub>2</sub> je Mol. B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 3HBr.

B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 3HBr + HBr: In gleicher Weise wie zuvor wurden 5 ccm B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 3HBr mit 17 ccm HBr zusammengebracht. Es bildete sich dabei kein Wasserstoff; es fand also bei 50° keine Substitution von an B gebundenem H durch Br statt.

#### Katalytische Hydrierung.

Die Hydrierung von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und die zur Erprobung der Apparatur ebenfalls durchgeführte Hydrierung von Benzol erfolgten in einer Kreislaufapparatur mit elektromagnetischer Umlaufpumpe<sup>46)</sup>. Die Anordnung gestattete es, mit Substanzmengen in der Größenordnung von 20 mg auszukommen.

Verwendung eines Nickelkatalysators: Der Nickelkatalysator wurde durch Reduktion von basischem Nickelcarbonat mit Wasserstoff bei 170° hergestellt. Er wurde vor Beginn des Versuchs durch längeres Überleiten von Wasserstoff bei der Versuchstemperatur adsorptiv gesättigt, um später keine Druckabnahme durch bloße Adsorption zu erhalten. Der verwendete Wasserstoff wurde zuvor sorgfältig gereinigt, durch Überleiten über Platinasbest bei 400° von Spuren Sauerstoff befreit und gut getrocknet.

Hydrierung von Benzol: Folgende Tafel enthält die Ergebnisse dreier bei 70°, 150° und 200° durchgeführter Versuchsreihen:

70°		150°		200°	
Versuchsdauer in Min.	Druck in mm	Versuchsdauer in Min.	Druck in mm	Versuchsdauer in Min.	Druck in mm
—	14 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	—	14 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	—	22 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
—	95 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> )	—	90 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> )	—	138 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> )
10	84	10	75	2	128
30	75	30	60	4	117
60	65	60	48	6	113
150	53	90	48	30	89
210	53			60	81
				90	76
				Versuch abgebrochen	

<sup>46)</sup> Versuchsordnung s. Dissertat. A. Bolz, Karlsruhe 1938.

Im ersten Versuch wurden also von 14 mm  $C_6H_6$   $95 - 53 = 42$  mm  $H_2$  verbraucht, im zweiten von 14 mm  $C_6H_6$   $90 - 48 = 42$  mm  $H_2$  und im dritten von 22 mm  $C_6H_6$   $138 - 76 = 62$  mm  $H_2$ . In allen drei Fällen ergab sich also das Mol.-Verhältnis  $C_6H_6:H_2$  wie 1:3, entsprechend einer Hydrierung des Benzols zu Hexahydrobenzol.

Hydrierung von  $B_3N_3H_6$ : Der bei  $190^\circ$  durchgeführte Versuch hatte folgendes Ergebnis:

Versuchs-Dauer in Min. . . . .	—	—	15	45	180	240	360
Druck in mm ..	20	190	180	187	180	185	180
	(= 5 ccm $B_3N_3H_6$ ) ( $B_3N_3H_6 + H_2$ )						

Die nähere Untersuchung des flüchtigen Anteils (180 mm) ergab, daß er aus 20 mm (= 5 ccm)  $NH_3$  und 160 mm  $H_2$  bestand. Es war also je Mol.  $B_3N_3H_6$  1 Mol.  $NH_3$  entstanden und  $1/2$  Mol.  $H_2$  verbraucht worden. Die Bildung von Ammoniak (das durch Tension und Mol.-Gew. charakterisiert wurde:  $-80^\circ$ -Tension: 38 mm,  $NH_3$ : 38 mm; 4.5 ccm wogen 3.5 mg, entsprechend einem Mol.-Gew. von 17) zeigte, daß eine Aufspaltung des Rings stattgefunden hatte. Offenbar verlief parallel dazu eine Kondensation des  $B_3N_3H_6$  oder von  $B_3N_3H_6$ -Bruchstücken zu höhermolekularen Produkten unter Wasserstoffaustritt, denn eine bloße Aufspaltung des Rings hätte einen größeren Wasserstoffverbrauch zur Folge haben müssen.

Ein bei  $100^\circ$  durchgeführter Versuch verlief ähnlich. Auch hier bildete sich nach 10-stdg. Umpumpen Ammoniak.

Verwendung eines Palladiumkatalysators: Um bei noch tieferen Temperaturen arbeiten zu können, wurde ein Palladiumkontakt verwendet. Als Katalysator wurde 25-proz. Palladiumasbest benutzt; auch hier wurde der Kontakt vor dem Versuch bei der Versuchstemperatur mit Wasserstoff adsorptiv gesättigt.

Hydrierung von Benzol: Benzol wurde einmal bei  $20^\circ$  und einmal bei  $100^\circ$  hydriert; in beiden Fällen wurde der Versuch vorzeitig abgebrochen, nachdem festgestellt war, daß eine Hydrierung erfolgte.

Hydrierung von Benzol				Hydrierung von $B_3N_3H_6$	
$20^\circ$		$100^\circ$		$40^\circ$ bis $50^\circ$	
Versuchs- dauer in Min.	Druck in mm	Versuchs- dauer in Min.	Druck in mm	Versuchs- dauer in Min.	Druck in mm
—	15 ( $C_6H_6$ )	—	30 ( $C_6H_6$ )	—	15 (= 5 ccm $B_3N_3H_6$ )
—	85 ( $C_6H_6 + H_2$ )	—	167 ( $C_6H_6 + H_2$ )	—	158 ( $B_3N_3H_6 + H_2$ )
30	75	15	137	30	158
60	72	30	120	60	159
90	70	45	108	900	165
300	62	60	103		
900	53	240	87		

Bei Abbruch der Versuche waren bei  $20^\circ$  2.1 Mol., bei  $100^\circ$  2.7 Mol.  $H_2$  je Mol.  $C_6H_6$  aufgenommen worden.

Hydrierung von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: Der bei 40° bis 50° durchgeführte Versuch hatte das in der Tafel angeführte Ergebnis.

Der flüchtige Anteil (165 mm) bestand aus 6 mm (= 2 ccm) B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (—30°-Tension: 15 mm) und 159 mm Wasserstoff. Es waren also je Mol. verschwundenen B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 1½—2 Mol. Wasserstoff entstanden, Ammoniak konnte in diesem Falle nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich hatte eine Kondensation des B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> zu höhermolekularen Produkten unter Wasserstoffaustritt stattgefunden.

Der Katalysator erwies sich nach dem Versuch als vergiftet. Denn 15 mm (= 5 ccm) Benzol ergaben anschließend in der Apparatur nach 20-stdg. Umpumpen mit überschüss. Wasserstoff bei 100° erst eine Druckabnahme von 12 mm, entsprechend einer Aufnahme von weniger als 1 Mol. H<sub>2</sub> je Mol. Benzol, während vorher der gleiche Katalysator schon nach 4 Stdn. eine Aufnahme von nahezu 3 Mol. H<sub>2</sub> bewirkt hatte.

### Einwirkung von Halogenen.

#### Einwirkung von Chlor.

Die Versuche über die Einwirkung von Chlor auf B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> waren mehr qualitativer Art. Es wurde festgestellt, daß sich zunächst Chlor anlagert, daß dann z. Tl. schon bei Zimmertemperatur, rascher beim Erwärmen, Chlorwasserstoff (—120°-Tension: 59 mm; HCl: 60 mm) abgespalten wird und daß bei diesem Erwärmen eine kristalline weiße Verbindung absublimiert.

#### Einwirkung von Brom.

Bromierung von B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 5 ccm B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> wurden mit 82 mg (= 12 ccm) Brom 2 Stdn. bei 0° zur Reaktion gebracht. Danach wurde das überschüssige Brom (an seiner Farbe erkenntlich) in einer Falle mit Quecksilber ausgeschüttelt und der restliche flüchtige Anteil (Bromwasserstoff; —110°-Tension: 36 mm) abdestilliert. Dann wurde das im Reaktionsgefäß zurückgebliebene feste, gelbliche Produkt im Vak. auf 60—100° erwärmt. Hierbei wurde weiterer Bromwasserstoff abgespalten, während gleichzeitig eine farblose kristalline Substanz an die kälteren Stellen des Reaktionsgefäßes sublimierte. Insgesamt wurden 10 ccm Bromwasserstoff, d. h. 10:5 = 2 Mol. HBr je Mol. B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> abgegeben. Der Bromgehalt der sublimierten Substanz betrug 67.5% (15.8 mg Substanz ergaben 25.2 mg AgBr, entsprechend 10.7 mg Br<sub>2</sub>). Offensichtlich hatte sich also folgende Reaktion abgespielt:



Für B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> errechnet sich ein Bromgehalt von 67.2%.

Auch bei 24-stdg. Einwirkung entstand nur ein solches Dibromprodukt: 7 ccm B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> und 175 mg (= 25 ccm) Brom ergaben, wie oben behandelt, 14 ccm Bromwasserstoff und ein kristallisiertes Sublimat mit einem Bromgehalt von 66.7% (35.0 mg Substanz ergaben 55.0 mg AgBr, entsprechend 23.3 mg Br<sub>2</sub>).

Um festzustellen, ob entsprechend der oben angenommenen Reaktionsgleichung der Bromverbrauch bei der Reaktion 2 Mol. Br<sub>2</sub> je Mol. B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> beträgt, wurde noch folgender — etwas ausführlicher zu beschreibende —

Versuch unternommen: 7.0 ccm  $B_3N_3H_6$  und 184.9 mg (= 25.9 ccm) Brom wurden in ein mit einer Abbrechcapillare versehenes und durch eine Abschmelzcapillare mit der Vakuumapparatur verbundenes Reaktionsgefäß kondensiert. Dann wurde das Reaktionsgefäß an der Abschmelzcapillare von der Vakuumapparatur abgeschmolzen und das Reaktionsgemisch 12 Std. bei Zimmertemperatur zur Einwirkung gebracht. Mittels der Abbrechcapillare konnte anschließend das Gefäß wieder an die Vakuumapparatur angesetzt und das nicht in Reaktion getretene Brom abdestilliert und in einer Falle mit Quecksilber ausgeschüttelt werden. Das gebildete  $Hg_2Br_2$  wurde mit  $Na_2O_2$  aufgeschlossen und ergab 190.5 mg AgBr, entsprechend 81.0 mg Brom. Bei der Umsetzung waren also  $184.9 - 81.0 = 103.9$  mg (= 14.6 ccm) Brom in Reaktion getreten, d. h.  $14.6 : 7.0 = 2$  Mol.  $Br_2$  je Mol.  $B_3N_3H_6$ . An gebildetem Bromwasserstoff fanden sich 4.2 ccm vor. Bei anschließendem Erwärmen des Reaktionsgefäßes von unten her auf  $60^\circ$  bis  $70^\circ$  bei gleichzeitiger Kühlung des oberen Teiles mit nassem Filtrierpapier spaltete die bei der Reaktion entstandene amorphe, gelbe Substanz noch weitere 9.5 ccm Bromwasserstoff ab, so daß die Gesamtmenge des letzteren  $4.2 + 9.5 = 13.7$ , d. h.  $13.7 : 7.0 = 2$  Mol. HBr je Mol.  $B_3N_3H_6$  betrug. Gleichzeitig kondensierte sich im kälteren Teil des Reaktionsgefäßes eine weiße krystallisierte Substanz. Ein Teil dieser Substanz (49.8 mg) wurde im offenen Becherglas mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert und ergab 80.2 mg AgBr (34.2 mg  $Br_2$ ), entsprechend einem Bromgehalt von 68.5%. Bor und Stickstoff ließen sich in der Lösung nicht nachweisen; die durch Hydrolyse entstandene Verbindung mußte demnach mit Wasserdämpfen flüchtig sein. In Übereinstimmung mit dieser Annahme ergab ein anderer Teil der krystallinen Verbindung, der im Einschlußrohr bei  $110^\circ$  mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert wurde, einen Stickstoffgehalt von 5.37 ccm „N“ (das aus der alkalisch gemachten Lösung abdestillierte  $NH_3$  verbrauchte 4.80 ccm  $n_{20}$ -HCl) bei einem Bromgehalt der Lösung von 3.52 ccm „Br“ (gefunden: 29.5 mg AgBr); das entspricht einem Atomverhältnis N:Br = 3.05:2, wie es für die Verbindung  $B_3N_3H_4Br_2$  zu erwarten ist. Außer dieser Verbindung (69 mg) entstanden bei der Reaktion zwischen  $B_3N_3H_6$  und Brom noch geringe Mengen (12 mg) einer amorphen, ebenfalls bromhaltigen, wohl uneinheitlichen Substanz.

Bromierung von Benzol: Zum Vergleich wurden 20 ccm Benzol mit überschüss. Brom im Einschlußrohr 3 Tage bei Zimmertemperatur wie zuvor zur Umsetzung gebracht. Nach Entfernung des überschüss. Broms mit Quecksilber fanden sich im Reaktionsgefäß 28 ccm HBr ( $-103^\circ$ -Tension: 65 mm), 12 ccm Brombenzol ( $20^\circ$ -Tension: 3.2 mm;  $C_6H_5Br$ : 3.5 mm) und 92.5 mg = 8 ccm einer festen Substanz vom Schmelzpunkt  $87^\circ$ , also *p*-Dibrombenzol. Auch hier erfolgte also die Bromierung nur bis zur Stufe des Dibromproduktes.

Die Untersuchung wurde ausgeführt mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Wir danken auch an dieser Stelle für die gewährte Unterstützung.