

# Umsatz der Chlorid-di-borhydride der Seltenerdmetalle mit Natriummethoxid

Von

**K. Rossmannith und H. Macalka**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 30. November 1962)

Beim Umsatz von Chlorid-di-borhydriden der Seltenelemente mit Natriummethoxid in Tetrahydrofuran erfolgt Reaktion nach der Gleichung  $\text{LnCl}(\text{BH}_4)_2 + 2 \text{NaOCH}_3 = \text{Ln}(\text{OCH}_3)_2(\text{BH}_4) + \text{NaCl} + \text{NaBH}_4$ ; gleichzeitig tritt teilweise Substitution des Hydridwasserstoffs durch  $\text{OCH}_3$  ein. Das Primärprodukt geht über isolierbare Zwischenstufen in ein Endprodukt von der Summenformel  $\text{LnB}(\text{H}, \text{OCH}_3)_3$  über, dessen wahrscheinlichste analytische Zusammensetzung  $\text{LnBH}_2\text{OCH}_3$  ist. Der Verlauf der Primärreaktion wurde durch Ausführung verschiedener Reaktionswege gesichert; insgesamt ergaben sich 9 neue Verbindungen.

In früheren Arbeiten<sup>1, 2, 3</sup> wurde über die Darstellung von Chlorid-di-borhydriden von Seltenerdmetallen und ihren thermischen Abbau berichtet. Es sollte nun untersucht werden, ob das in diesen Verbindungen enthaltene Chloridion doppelten Umsetzungen in Tetrahydrofuran (THF) zugänglich ist, wobei wir in der vorliegenden Arbeit Natriummethoxid als Partner wählten.

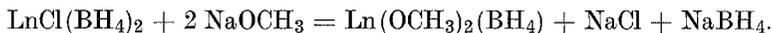
Es zeigte sich bald, daß die Reaktion wesentlich komplizierter verläuft als der erwartete einfache Austausch des Cl gegen  $\text{OCH}_3$ ; anstelle einer Reaktion mit einem Verhältnis von Metall zu Methoxid wie 1 : 1 fanden wir eine solche im Verhältnis 1 : 2. Es wurde also nicht nur das Chloridion, sondern auch eine  $\text{BH}_4$ -Gruppe gegen Methoxid ausgetauscht, wie auch durch das Auftreten von Natriumchlorid und Natriumboranat im Rückstand der Umsetzung bestätigt wurde. Hierbei erwies sich ein

<sup>1</sup> A. Brukl und K. Rossmannith, Mh. Chem. **90**, 481 (1959).

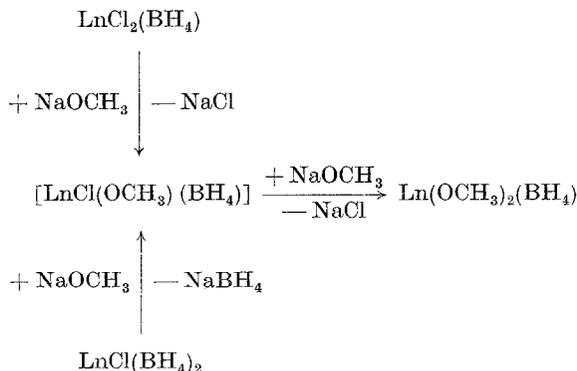
<sup>2</sup> K. Rossmannith und E. Muckenhuber, Mh. Chem. **92**, 600 (1961).

<sup>3</sup> K. Rossmannith, Mh. Chem. **92**, 768 (1961).

Teil des Hydridwasserstoffes des Umsatzproduktes und des gebildeten Natriumborhydrids durch Methoxid ersetzt. Die Primärreaktion lautet daher (noch ohne Berücksichtigung der Substitution):

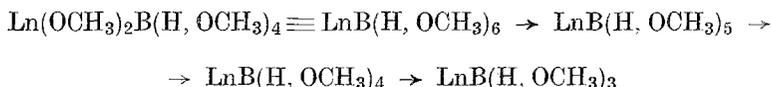


Über die Reihenfolge des Ersatzes gaben Versuche Aufschluß, bei denen die Ausgangskomponenten systematisch verändert wurden. Der Umsatz verlief in gleicher Weise, wenn die wasserfreien Erdmetallchloride mit Lithiumboranat und Natriummethoxid im Molverhältnis 1:2:2 direkt zur Reaktion gebracht wurden; da aber hierfür nur diejenigen Erdmetallchloride brauchbar waren, die mit Lithiumborhydrid zur Bildung von Chlorid-di-borhydriden befähigt sind, verlief offenbar auch hier der Umsatz über diese in der Lösung zunächst gebildeten Stoffe. Weiter gelang es uns im Falle des Ytterbiums, ein Produkt zu isolieren und als Reaktanten für die weitere Umsetzung zu verwenden, das zum großen Teil aus Ytterbium-di-chlorid-monoboranat  $\text{YbCl}_2(\text{BH}_4)$  bestand (der Rest war Di-boranat). Der Umsatz mit Methoxid verlief auch hier in gleicher Weise wie vorher. Schließlich konnte auch mit Erdmetallechlorid, Lithiumboranat und Natriummethoxid im Molverhältnis 1:1:2 eine analoge Umsetzung erzielt werden, also offenbar über das in Lösung gebildete Mono-borhydrid. Der Verlauf der zwei letztgenannten Umsetzungen zeigt, daß bei der Reaktion der Chlorid-di-borane interessanterweise zuerst eine  $\text{BH}_4$ -Gruppe ausgetauscht wird und dann erst das Chloridion, wenn man nur annimmt, daß die Umsetzung beider Verbindungsreihen über das gleiche Intermediärprodukt erfolgt:



(Die Substitution des Hydridwasserstoffes ist noch nicht berücksichtigt.) Das so erhaltene Dimethoxid-monoborhydrid stellt aber noch nicht das Endprodukt der Umsetzung dar; dieses entsteht vielmehr in einer Zeitreaktion unter Abgabe von Wasserstoff über Zwischenstufen, die in verschiedenen Fällen gefaßt werden konnten. Unter Berücksichtigung

der Substitution des Hydridwasserstoffs, die in den  $\text{BH}_4$ -Gruppen aller beteiligten Produkte erfolgt und in gewissen Grenzen variiert, lautet der Bruttoumsatz der Weiterreaktion:



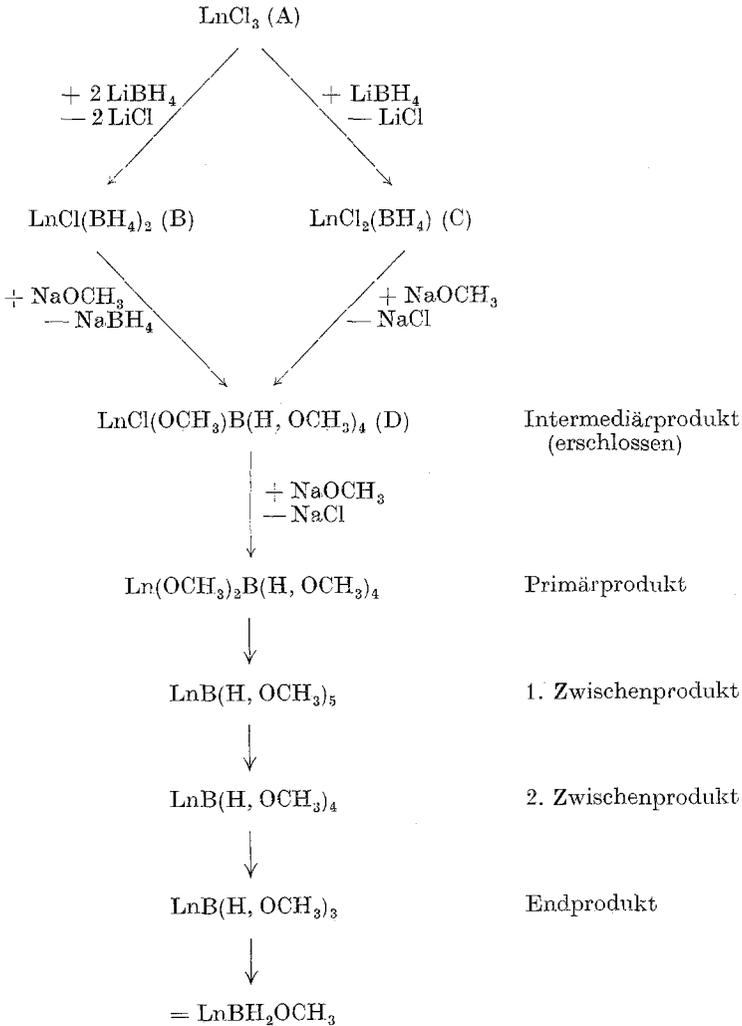
Auch bei stark verlängerter Versuchsdauer ging die Reaktion nicht mehr über das genannte Endprodukt hinaus. In manchen Fällen verlief die Reaktion trotz gleicher Bedingungen nur bis zu einem der Zwischenprodukte, von denen jeweils Vertreter erhalten werden konnten. Die Gründe für diesen Wechsel in der Reaktionsgeschwindigkeit bei anscheinend gleichen Bedingungen konnten noch nicht ermittelt werden. Obgleich wir nicht annehmen, daß der Vorgang genau stufenweise vor sich geht, lagen doch die Analysenwerte der isolierten Zwischenprodukte recht nahe bei den oben angegebenen Zusammensetzungen. Die Werte für den Wasserstoff geben die bei Raumtemperatur mit verdünnter Säure erhaltenen Molmengen, die nicht mit der Zahl der in der Formel-einheit vorhandenen H-Atome übereinstimmen müssen.

Für die Darstellung der Endprodukte in möglichst reinem Zustand erwies sich der Umsatz von Natriummethoxid mit isolierten Chlorid-di-boranaten als am besten. Die erhaltenen Produkte sind kristalline Substanzen, schwach gefärbt, wenn sie sich von gefärbten Erdmetallionen ableiten; sie enthalten wahrscheinlich noch Lösungsmittel gebunden und sind wesentlich weniger wasserempfindlich als die Ausgangsstoffe, wobei die Empfindlichkeit von den Zwischen- auf die Endprodukte abnimmt.

Alle isolierten Verbindungen enthielten trotz sorgfältiger Reinigung durch fraktionierte Kristallisation wechselnde Mengen von Natriummethoxid, Natriumchlorid und substituierten Natriumborhydriden, die beiden erstgenannten zweifellos in Form von Addukten, da sich diese Verbindungen in reinem THF als praktisch unlöslich erwiesen. Es ist jedoch auch für die substituierten Natriumborhydride eine Bindung in Form von Addukten anzunehmen, wenn man die Zähigkeit berücksichtigt, mit der alle diese Stoffe von den eigentlichen Präparaten festgehalten werden, so daß es scheinen könnte, daß sie zur Stabilisierung dienen.

Der in gewissen Grenzen variable Substitutionsgrad in dem als Addukt gebundenen Natriumborhydrid bedingte auch, daß der Wasserstoff- und  $\text{OCH}_3$ -Gehalt der erhaltenen Produkte streng nur als Summe angegeben werden konnte. Es ließ sich aber durch Mittelung über die verschiedenen möglichen Substitutionsgrade aus dem Durchschnitt von 8 Versuchen als wahrscheinlichste Zusammensetzung die Formel  $\text{LnBH}_{2,11}(\text{OCH}_3)_{0,97}$  gewinnen.

Das folgende Schema faßt die gesicherten Reaktionsfolgen zusammen und gibt eine Übersicht über die isolierten Produkte:



#### Reaktionsarten

1. Direkter Umsatz: A → B (in Lösung) → D;  $\text{LnCl}_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 2$  durchgeführt bei Samarium und Erbium.
2. Direkter Umsatz: A → C (in Lösung) → D;  $\text{LnCl}_3 : \text{LiBH}_4 = 1 : 1$  durchgeführt bei Holmium, Dysprosium.
3. Indirekter Umsatz: B → D; durchgeführt bei Samarium, Yttrium, Gadolinium, Dysprosium.
4. Indirekter Umsatz: C → D; durchgeführt bei Ytterbium.

Folgende Vertreter wurden erhalten

*Primärprodukt* von Ytterbium, Samarium.

1. *Zwischenprodukt* von Yttrium.

2. *Zwischenprodukt* von Holmium.

*Endprodukt* von Samarium, Yttrium, Gadolinium, Dysprosium, Erbium.

### Experimenteller Teil

*Ausgangsmaterialien:* Die Herstellung der wasserfreien Erdchloride aus den verwendeten reinsten Oxiden und die Reinigung der Lösungsmittel wurde schon beschrieben<sup>1, 2</sup>; den Restwassergehalt bestimmten wir mittels Titration nach *Karl Fischer* (mit elektrometrischer Indizierung).

*Wasserfreies Methanol* wurde nach der von uns etwas modifizierten Vorschrift von *Lund* und *Bjerrum*<sup>4</sup> hergestellt: 100 ml wasserhaltiges CH<sub>3</sub>OH (Vorreinigung durch Destillation über 50 g KOH/l ist günstig) werden mit 5 g Mg und etwas J<sub>2</sub> versetzt und mit aufgesetztem Rückflußkühler erwärmt, bis sich alles Mg gelöst hat (bei Entfärbung weiteres J<sub>2</sub> zugeben). Sodann werden noch 900 ml CH<sub>3</sub>OH zugesetzt, mindestens 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht und hernach destilliert. Nach 3maliger Durchführung war der H<sub>2</sub>O-Gehalt auf 0,028% gesunken.

Vorversuche ergaben, daß zur Herstellung von reinstem *Natriummethoxid* das verwendete CH<sub>3</sub>OH sehr gut absolutiert sein muß; ebenfalls im Gegensatz zu älteren Literaturangaben erwies es sich als nötig, zwecks völliger Entfernung des Kristallalkohols längere Zeit im Hochvakuum (HV) zu erhitzen.

Folgende Methode bewährte sich am besten: Etwa 7 g Na werden im Schutzkasten in den 500 ml Rundkolben einer Destillationsapparatur gebracht, die im Claisenaufsatz anstelle des Thermometers einen Tropftrichter mit dem wie oben gereinigten CH<sub>3</sub>OH trägt, und das Na in einem Strom von O<sub>2</sub>-freiem, getrocknetem N<sub>2</sub> auf 160° erhitzt (Ölbad). Insgesamt 100 ml CH<sub>3</sub>OH werden portionenweise auf das geschmolzene Na aufgetropft und nach jeder Zugabe zur Trockene gedampft, sodann der Rückstand 5 Stdn. auf 160–170° belassen, schließlich noch 2 Stdn. im HV bei 120° belassen, bis kein Gas mehr abgegeben wird. (Bezüglich der HV-Apparatur vgl. <sup>3</sup>.) Die Reinheit des Endproduktes kontrollierten wir durch analytische Bestimmung des Na:OCH<sub>3</sub>-Verhältnisses; sie ergab sich zu 99,4%.

*Herstellung der Chlorid-di-borhydride:* Wir verwendeten die gleiche Apparatur wie später für die eigentlichen Umsetzungen<sup>1</sup>; sämtliche Operationen wurden wegen der Wasserempfindlichkeit der Präparate unter trockenem, O<sub>2</sub>-freiem N<sub>2</sub> ausgeführt; die Handhabung erfolgte in einem mit trockenem N<sub>2</sub> gefüllten Schutzkasten. Zur Herstellung der Chlorid-di-borhydride von Y, Sm, Gd, Dy diente die bewährte Arbeitsvorschrift<sup>2, 3</sup>; auf analoge Weise wurde erstmalig die Verbindung des Ho hergestellt; beim Versuch, YbCl(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> darzustellen, erhielten wir infolge einer etwas anderen Durchführung ein zu 80% aus YbCl<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>) bestehendes Produkt.

*Darstellung von HoCl(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:* Ansatz 5,81 g HoCl<sub>3</sub> (21,4 mmol), 1 g LiBH<sub>4</sub> (1:2,15). Fällung des LiCl mit 120 ml Benzol, Isolierung des Produktes

<sup>4</sup> *H. Lund* und *J. Bjerrum*, Chem. Ber. **64**, 210 (1931).

durch Einengen auf 20 ml und Kühlung mit Alkohol—Trockeneis (Ätherzusatz führte nur zu Ölbildung); blaßgelbe, kristalline Substanz.

Analysen in mmol (bezüglich der Methoden vgl. unten). Ho: 0,13, B: 0,25, H: 0,96, Cl: 0,17, Li: 0,045, THF (Differenz) 0,28, das ergibt:  $\text{Ho}_{1,00}\text{Cl}_{0,96}\text{B}_{1,92}\text{H}_{7,38} \cdot 2,15 \text{ THF}$ .

Ausbeute: 39,8% mit 5,4 Gewichtsprozent LiCl (bezogen auf solvat-freies Produkt).

*Darstellung von  $\text{YbCl}_2(\text{BH}_4)$ :* Das entsprechende Chlorid-di-borhydrid war schon früher<sup>2</sup> durch freiwillige Kristallisation aus der Benzollösung erhalten worden. Wir versuchten nun, nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift zu einem Präparat zu gelangen, das zum Umsatz mit Methoxid geeignet war.

Ansatz: 5,89 g  $\text{YbCl}_3$  (21,4 mmol), 1,0 g  $\text{LiBH}_4$ . Der violette Rückstand der 1. Filtration enthielt laut Analyse neben Oxidchlorid 11,5%  $\text{YbCl}_2$ ; Isolierung des Präparates erfolgte wie bei Ho durch Einengen der Benzollösung und Kühlung mit Alkohol—Trockeneis; 2malige Abscheidung. Farblos, kristalliner Feststoff, weniger empfindlich gegen  $\text{H}_2\text{O}$  als die Chlorid-di-borane, völlige Zersetzung erst nach Säurezusatz. Analysenwerte in mmol:

Yb: 0,59, B: 0,72, H: 2,88, Cl: 1,12, Li: 0,08,

entsprechend 0,46 mmol  $\text{Yb}_{1,00}\text{Cl}_{1,98}\text{B}_{1,00}\text{H}_{4,04}$  und

0,13 mmol  $\text{YbCl}(\text{BH}_4)_2$ .

Gesamtausbeute 37,5% neben 2,2 Gew.% LiCl.

#### *Bestimmung der Löslichkeit von NaCl in THF*

NaCl p. A. wurde 6 Stdn. bei 150° im Trockenschrank und 2 Stdn. bei 100° im HV getrocknet, 1 g davon in 75 ml THF (0,11%  $\text{H}_2\text{O}$ ) 8 Stdn. in der oben erwähnten Umsatzapparatur gerührt, filtriert und das Filtrat eingedampft. Nach Aufnehmen in Wasser und Zugabe von  $\text{AgNO}_3$  bildete sich jedoch nicht einmal eine Trübung; NaCl ist also in THF bei Raumtemp. (RT) praktisch unlöslich.

#### *Bestimmung der Löslichkeit von $\text{NaOCH}_3$ in THF*

1 g  $\text{NaOCH}_3$  (99,4%) wurde in der Apparatur mit 75 ml THF (0,011%  $\text{H}_2\text{O}$ ) 8 Stdn. gerührt, über Nacht absitzen gelassen und filtriert, sodann aliquote Teile des Filtrats auf Na analysiert. Als Mittel aus 4 Bestimmungen ergab sich die Löslichkeit von  $\text{NaOCH}_3$  in THF bei RT zu 0,7 mg je 100 ml.

#### *Bestimmung der Löslichkeit von $\text{NaOCH}_3$ in Benzol*

Erfolgte in der gleichen Weise wie oben; als Mittel aus 2 Bestimmungen ergab sich die Löslichkeit von  $\text{NaOCH}_3$  in Benzol bei RT zu 4,6 mg je 100 ml.

#### *Umsatz der Chlorid-di-borhydride mit $\text{NaOCH}_3$ in THF*

Nach zahlreichen Versuchen erwies sich folgende allgemeine Arbeitsvorschrift am besten geeignet (Abweichungen hievon werden bei den Einzelversuchen vermerkt):

Das Chlorid-di-borhydrid (3—4 mmol) wird mit der entsprechenden Menge  $\text{NaOCH}_3$  (als bestes Molverhältnis zur Vermeidung von Nebenreaktionen fanden wir 1:1,80) im Schutzkasten eingewogen, in den Reaktionskolben gebracht und dieser in die Apparatur eingefügt. Unter Rühren läßt man 75 ml THF zutropfen und rührt 8 Stdn. kräftig durch; nach Absitzen über Nacht wird vom Rückstand filtriert und dieser mit 5 ml THF gewaschen. Das Filtrat bringt man in die gereinigte und getrocknete Apparatur zurück und beginnt das Lösungsmittel abzudestillieren; scheidet sich beim Ein-

engen auf ca. 20 ml ein Niederschlag ab, der meist praktisch erdenfrei ist, so wird dieser heiß abfiltriert und das Filtrat zum besseren Rückgießen mit 10 ml THF verdünnt. Anschließend engt man auf ca. 15 ml ein, ebenso verfährt man, wenn keine Fraktion isoliert werden konnte. Die Fällung der Hauptverbindung erfolgt mit 20 ml Äther, wenn nötig unter Kühlung mit Alkohol—Trockeneis. Nun wird 30 min durchgerührt, am besten über Nacht stehengelassen und sodann mit einigen Tropfen Äther auf die Vollständigkeit der Fällung geprüft. Die Kristalle werden filtriert, 2mal mit je 5 ml Äther gewaschen und 2 Stdn. im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet.

#### Analyse

Zur Bestimmung von Erdmetall, Bor, Chlor, Lithium und aktivem H dienten die in den früheren Arbeiten verwendeten Methoden. Da hier sowohl mit Li als auch mit Na gerechnet werden mußte, wurde die bei der Alkalibestimmung ausgewogene Summe der Sulfate in verd. HCl gelöst, mit BaCl<sub>2</sub>-Lösung gefällt und das Sulfat als BaSO<sub>4</sub> zur Auswaage gebracht. Daraus konnte der Gehalt an Li und Na berechnet werden. Es zeigte sich jedoch bei allen Analysen, daß die Endprodukte entweder vollkommen Li-frei waren oder höchstens 1—2% enthielten.

Zur Bestimmung des OCH<sub>3</sub>-Gehaltes versuchten wir zunächst die Methode nach *Zeisel* anzuwenden, die jedoch unbefriedigende Werte mit Abweichungen bis zu 30 Rel.% lieferte, vermutlich beruhend auf der sehr leichten Hydrolysierbarkeit des OCH<sub>3</sub> in den hergestellten Verbindungen. Am besten bewährte sich die cerimetrische Bestimmung nach *Alexander, Bourne* und *Littlehale*<sup>5</sup>: das OCH<sub>3</sub> wird hier durch überschüssige Ce(IV)-Salzlösung zu Ameisensäure oxydiert und der nicht verbrauchte Anteil mit alkalischer As(III)-Lösung gegen Ferroin als Indikator zurücktitriert, wobei OsO<sub>4</sub> als Katalysator dient.

Die Berechnung der Formel für die Endprodukte erfolgte nach Abzug der als Addukte vorliegenden Stoffe. Nach eingehenden Untersuchungen sind dies NaCl, NaOCH<sub>3</sub> und NaBH<sub>4</sub>, bei dem ein Teil des Hydridwasserstoffs durch OCH<sub>3</sub> ersetzt ist. Da dies im Endprodukt ebenfalls erfolgt, wird zunächst nur die Summe von H und OCH<sub>3</sub> angegeben; weiter unten wird auf die Ermittlung einer wahrscheinlichsten Zusammensetzung eingegangen werden.

#### Darstellung von SmB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Ansatz 1,30 g SmCl(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2,5 THF (3,28 mmol), 0,32 g NaOCH<sub>3</sub> (1:1,80). Beim Einengen der Lösung wurde eine farblose Fraktion erhalten, die in der Hitze schwerer löslich war und sich in THF löste; Fällung des Präparates erfolgte nach Eindampfen auf 20 ml durch Zutropfen von 25 ml Äther; hellgelbe, kristalline Substanz.

Analyse in mmol.

Sm: 0,94, B: 1,23, H: 3,00, OCH<sub>3</sub>: 2,78, Na: 2,16, Cl: 0,27. Das ergibt neben 1,60 mmol NaOCH<sub>3</sub>, 0,27 mmol NaCl und 0,29 mmol NaB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 0,94 mmol Sm<sub>1,00</sub>B<sub>1,00</sub>(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>3,21</sub>; Ausbeute: 28,7%.

Die 1. Fraktion bestand aus 0,56 mmol NaOCH<sub>3</sub>, 0,04 mmol NaCl und 0,47 mmol Na<sub>1,00</sub>B<sub>1,00</sub>(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>0,20</sub>; ein Kontrollversuch ergab ein gleichartiges Endprodukt mit etwas anderen Addukt mengen.

<sup>5</sup> A. P. Alexander, P. G. Bourne und D. S. Littlehale, *Analyt. Chem.* **27**, 105 (1955).

*Darstellung von GdB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*

Ansatz 1,50 g GdCl(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 THF (4,10 mmol), 0,40 g NaOCH<sub>3</sub> (1:1,80). Beim Einengen der Lösung konnte nur eine geringe Fraktion erhalten werden; das Filtrat wurde mit 10 ml THF verdünnt und mit 25 ml Äther gefällt: farblose, kristalline Substanz.

Analyse in mmol.

Gd: 0,87, B: 1,42, H: 3,51, OCH<sub>3</sub>: 2,37, Na: 1,82, Cl: 0,30, das ergibt neben 0,97 mmol NaOCH<sub>3</sub>, 0,30 mmol NaCl und 0,55 mmol NaB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0,87 mmol Gd<sub>1,00</sub>B<sub>1,00</sub>(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>3,11</sub>. Ausbeute: 21,2%.

*Darstellung von DyB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*

Ansatz 1,30 g DyCl(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 THF (3,50 mmol), 0,34 g NaOCH<sub>3</sub> (1:1,80). Trotz Einengen bis auf 15 ml nur äußerst geringe Fraktion, Filtrat zum Wiedereingießen mit 15 ml THF verdünnt; fast farblose, kristalline Substanz.

Analyse in mmol.

Dy: 0,56, B: 0,85, H: 2,30, OCH<sub>3</sub>: 0,57, Na: 0,37, Cl: 0,07; das ergibt neben 0,07 mmol NaCl und 0,29 mmol NaB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0,56 mmol Dy<sub>1,00</sub>B<sub>1,00</sub>(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>3,03</sub>. Ausbeute: 16,0%.

*Darstellung von YB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*

Ansatz 1,10 g YCl(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 THF (3,69 mmol), 0,40 g NaOCH<sub>3</sub> (1:2,0). Beim Einengen auf 20 ml kräftige Fraktion, heiß filtriert und Filtrat vor dem Rückgießen mit 10 ml THF verdünnt. Fällung mit 20 ml Äther; farblose, kristalline Substanz.

Analyse in mmol.

Y: 0,77, B: 0,96, H: 2,20, OCH<sub>3</sub>: 1,57, Na: 1,05, Cl: 0,10; das ergibt neben 0,76 mmol NaOCH<sub>3</sub>, 0,10 mmol NaCl und 0,19 mmol NaB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0,77 mmol Y<sub>1,00</sub>B<sub>1,00</sub>(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>2,93</sub>. Ausbeute: 20,9%.

Die Fraktion bestand hier aus 0,24 mmol NaOCH<sub>3</sub>, 0,007 mmol NaCl und 0,14 mmol NaBH<sub>3,70</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>0,3</sub>. Ein zweiter Versuch mit einem Ansatz von 1:1,80 ergab ein gleiches Endprodukt.

*Darstellung von YB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>*

Ansatz 1,10 g YCl(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 THF (3,69 mmol), 0,32 g NaOCH<sub>3</sub> (1:1,60). Abscheidung einer Fraktion gelang nicht, zur vollständigen Fällung des Endprodukts waren 40 ml Äther notwendig. Die Substanz setzte sich an der Kolbenwand fest, konnte aber durch Abgießen von der überstehenden Lösung getrennt, gewaschen und durch Überblasen von N<sub>2</sub> getrocknet werden, worauf sie sich leicht entfernen ließ: farbloses, kristallines Produkt.

Analyse in mmol.

Y: 1,80, B: 2,46, H: 6,97, OCH<sub>3</sub>: 5,06, Na: 1,93, Cl: 1,28; das ergibt neben 1,28 mmol NaCl und 0,65 mmol NaB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1,80 mmol Y<sub>1,00</sub>B<sub>1,00</sub>(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>5,27</sub>. Ausbeute: 48,8%.

*Darstellung von HoB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>*

Ansatz 1,31 g HoCl(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2 THF (3,50 mmol), 0,34 g NaOCH<sub>3</sub> (1:1,80). Keine Fraktion zu erhalten, Endprodukt hellgelbe, kristalline Substanz.

Analyse in mmol.

Ho: 1,17, B: 1,61, H: 3,23, OCH<sub>3</sub>: 3,61, Na: 0,63, Cl: 0,19; das ergibt neben 0,19 mmol NaCl und 0,44 mmol NaB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1,17 mmol Ho<sub>1,00</sub>B<sub>1,00</sub>(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>4,35</sub>. Ausbeute: 33,4%.

*Darstellung von YbB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>*

Ansatz 1,34 g YbCl<sub>2</sub>(BH<sub>4</sub>) mit 22,3% YbCl(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2,60 mmol), 0,28 g NaOCH<sub>3</sub> (1:2,0).

Keine Fraktion zu erhalten, Endprodukt farblose, kristalline Substanz. Analyse in mmol.

Yb: 1,31, B: 1,41, H: 3,96, OCH<sub>3</sub>: 4,39, Na: 0,57, Cl 0,49; das ergibt neben 0,49 mmol NaCl und 0,10 mmol NaB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 1,31 mmol Yb<sub>1,00</sub>B<sub>1,00</sub>(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>6,07</sub>. Ausbeute: 50,4%.

Um die Verteilung von H und OCH<sub>3</sub> im Endprodukt angeben zu können, ist es nötig, den Substitutionsgrad des als Addukt vorliegenden NaBH<sub>4</sub> zu kennen. Zu einer wahrscheinlichsten Formel kamen wir auf folgende Weise: die für jeden Versuch möglichen Substitutionsgrade zwischen NaBH<sub>4</sub> und NaBH(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurden gemittelt; hierbei ist zu beachten, daß der Substitutionsgrad in Wirklichkeit starken Schwankungen unterliegt (die Auswirkung auf die Verteilung im Endprodukt ist aber nicht sehr groß). Die von insgesamt 8 Versuchen erhaltenen Werte (unter Mitverwendung eines direkten Sm- und Er-Versuches, vgl. unten) ergaben ein Endprodukt von der statistischen Bruttozusammensetzung LnBH<sub>2,11</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>0,97</sub>, die demnach als sehr wahrscheinlich anzusehen ist.

*Umsetzung von Seltenerdchloriden mit NaBH<sub>4</sub> und NaOCH<sub>3</sub>*

Der direkte Umsatz wasserfreier Erdchloride mit LiBH<sub>4</sub> und NaOCH<sub>3</sub> in THF war aus verschiedenen Gründen interessant: einmal, um Aufschluß über den Verlauf der Reaktion zu erhalten, sodann sollte aus präparativen Gründen geprüft werden, ob sich die Isolierung der Chlorid-di-borhydride umgehen ließe, schließlich wollten wir versuchen, Endprodukte auch von denjenigen Erdmetallen zu erhalten, die bei unseren Umsatzbedingungen zur Bildung von Chlorid-di-borhydriden nicht befähigt sind; es sind dies die Metalle La bis einschließlich Nd.

Es zeigte sich, daß nur solche Erdchloride, die mit LiBH<sub>4</sub> in THF Chlorid-di-boranate geben, dem direkten Umsatz zugänglich sind; bei Versuchen mit Nd beteiligte sich das Erdchlorid nicht an der Reaktion. Der erwünschte Umsatz erfolgte also offenbar über das in Lösung zunächst gebildete Chlorid-di-boranat, wobei die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanten keinen Einfluß hat. Wie der oben beschriebene Versuch mit Yb ergab, ist auch ein analoger Reaktionsweg über das isolierte Mono-borhydrid möglich; dies bestätigten direkte Versuche mit einem Ansatzverhältnis von Erdchlorid: LiBH<sub>4</sub> = 1:1, welche bei Dy und Ho zu den entsprechenden Produkten führten. Sm und Gd waren diesem Umsatz nicht zugänglich. Es ließen sich jedoch bei den direkten Versuchen (bei beiden Ansatzverhältnissen) keine reineren Verbindungen gewinnen, so daß vom präparativen Standpunkt die Umsetzungen über die isolierten Chlorid-di-boranate vorzuziehen sind. Es werden daher nur diejenigen Direktversuche kurz beschrieben, die neue, anders nicht erhaltene Präparate lieferten.

*Darstellung von SmB(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>*

Ansatz 1,13 g SmCl<sub>3</sub> (4,39 mmol), 0,21 g LiBH<sub>4</sub>, 0,47 g NaOCH<sub>3</sub> (1:2,15:2). Durchführung nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift, Abscheidung einer Fraktion, Fällung mit 20 ml Äther: fast farblose, kristalline Substanz.

Analyse in mmol:

Sm: 1,67, B: 1,02, H: 2,57, OCH<sub>3</sub>: 3,93, Na: 0,94, Cl: 2,65.; das ergibt neben 0,65 mmol SmCl<sub>3</sub>, 0,24 mmol NaOCH<sub>3</sub> und 0,70 mmol NaCl 1,02 mmol Sm<sub>1,00</sub> B<sub>1,00</sub>(H, OCH<sub>3</sub>)<sub>6,13</sub>. Ausbeute: 23,2%.

(Hierbei ist angenommen, daß kein  $\text{NaBH}_4$  als Addukt vorliegt, was durch die Analyse der Fraktion gerechtfertigt wird.)

*Darstellung von  $\text{ErB}(\text{H}, \text{OCH}_3)_3$*

Ansatz 1,20 g  $\text{ErCl}_3$  (4,39 mmol), 0,21 g  $\text{LiBH}_4$ , 0,47 g  $\text{NaOCH}_3$  (1:2, 15:2).

Zur Abscheidung der Fraktion wurde nur auf 40 ml eingeeengt, um frühzeitigen Ausfall des Endproduktes zu verhindern, das Filtrat auf 15 ml eingedampft und mit 40 ml Äther gefällt: rosafarbene, kristalline Substanz.

Analyse in mmol:

Er: 2,13, B: 2,31, H: 3,26,  $\text{OCH}_3$ : 4,36, Na: 1,07, Cl: 2,74; das ergibt neben 0,91 mmol  $\text{ErCl}_3$  und 1,07 mmol  $\text{NaB}(\text{H}, \text{OCH}_3)_4$  1,12 mmol  $\text{Er}_{1,00}\text{B}_{1,00}(\text{H}, \text{OCH}_3)_{2,95}$ . Ausbeute: 25,5%.

*Eigenschaften der Produkte*

Sie sind gegen Wasser weniger empfindlich als die Chlorid-di-boranate, doch wird der Wasserstoff mit schwach angesäuertem Wasser rasch abgegeben. Auch  $\text{OCH}_3$  wird offenbar schnell hydrolysiert; mit trockenem Luftsauerstoff erfolgt keine Reaktion.

*Untersuchung der Gasreaktion*

In der HV-Apparatur wurden Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt.

*Versuch 1:* 1,11 g  $\text{SmCl}_3$  (4,31 mmol), 0,20 g  $\text{LiBH}_4$  und 0,50 g  $\text{NaOCH}_3$  (1:2,15:2,15) wurden in das Reaktionsgefäß der HV-Apparatur eingewogen, 18 ml THF aufkondensiert und nach dem Erwärmen auf RT unter gelegentlichem Rühren die Reaktion vor sich gehen gelassen. Im Laufe von 2,5 Stdn. ergaben sich 8,14 mmol eines Gases, das durch Kühlung mit flüssigem  $\text{N}_2$  nicht kondensierbar war, also offenbar  $\text{H}_2$ .

*Versuch 2:* Ansatz wie oben, Durchführung in gleicher Weise in 20 ml Benzol. Es erfolgte eine wesentlich langsamere Gasentwicklung; nach 29 Stdn. war sie noch immer nicht ganz beendet; es ergaben sich 6,66 mmol  $\text{H}_2$ .

Die Reaktion verläuft also in THF im wesentlichen so wie in Benzol, wenn auch in letzterem Fall viel langsamer; für die präparative Ausführung erwies sich Benzol nicht geeignet, da uns daraus die Isolierung des Präparates nicht gelang.

## Diskussion

Die gefundene Reaktionsfolge ist sehr merkwürdig, da hierbei Verbindungen mit einem Anionendefizit entstehen, wenn man die normalen Wertigkeiten der beteiligten Elemente zugrunde legt, jedoch lassen die genauen Analysen der zahlreichen Versuche kaum einen Zweifel an dem formulierten Bruttoumsatz. Sicher erscheint ferner, daß beim Fortschreiten der Reaktion bis zum Endprodukt  $\text{LnBH}_2\text{OCH}_3$  Wasserstoff in solcher Menge abgegeben wird, daß seine Entstehung durch Nebenreaktionen wohl auszuschließen ist. Über die Konstitution der erhaltenen Zwischen- und Endprodukte möchten wir nach den bisherigen Untersuchungen allein noch keine Vermutung äußern, zumal sie ja auch noch nicht ganz rein erhalten werden konnten. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß kürzlich *Holliday* und *Massey*<sup>6</sup> eine Verbindung von

<sup>6</sup> A. K. Holliday und A. G. Massey, J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 108 (1961).

der Formel  $B_2(NO_3)_2 \cdot BCl_3$  herstellten, die ebenfalls ein formales Anionendefizit aufweist und die von dem als Addukt gebundenen  $BCl_3$  ohne Zersetzung nicht völlig befreit werden konnte.

In weiteren Arbeiten soll der Versuch unternommen werden, mit möglichst einheitlichen Präparaten Aufschlüsse über die Konstitution der Zwischen- und Endprodukte zu erhalten.

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. *A. Brukl*, danken wir herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse.