

Berichte.

Das „anorganische Benzol“ $B_3N_3H_6$ und seine Methylhomologen.

Von E. Wiberg.

(Fortsetzung und Schluß.)

III. Physikalische Eigenschaften.

I. Grund-borazol.

Das Borazol $B_3N_3H_6$ bildet wie das isostere Benzol C_6H_6 eine farblose, wasserklare, leichtbewegliche, bei tiefen Temperaturen prächtig kristallisierende, brenn-

2. Methyl-borazole.

Auch die Methylhomologen des Borazols sind den entsprechenden isosteren Benzolderivaten physikalisch sehr ähnlich und stellen wie diese farblose, wasserklare, leichtbewegliche, aromatisch riechende, temperaturbeständige Flüssigkeiten (Anfangsglieder) bzw. farblose, flüchtige bis schwerflüchtige, in zahlreichen organischen Flüssigkeiten lösliche, in Wasser unlösliche, thermisch beständige kristalline Substanzen (Endglieder) dar (vgl. Tab. 5). Als Beispiele seien in Tab. 7 die Eigenschaften des anorganischen Mesitylens¹⁷⁾ und

Mellithols¹⁴⁾ zusammengestellt und mit denen der isosteren organischen Verbindungen verglichen.

Wie das Borazol selbst siedeten auch die Methylhomologen des Borazols ganz allgemein etwas tiefer als die isosteren Benzolhomologen. Und zwar besitzt das Verhältnis T_s (anorg.) / T_s (org.) der absoluten Siedetemperaturen den Durchschnittswert 0.93¹⁴⁾ (Tab. 8).

Die Siedepunkte der isomeren Borazole (B- und N-Monomethylborazol; BB-, BN-, NN-Dimethylborazol; BBB-, NBB-, NNN-Trimethylborazol) unterscheiden sich (vgl. Tab. 5) nur wenig voneinander.

Bei den Schmelzpunkten läßt sich keine eindeutige Regel

Tab. 6. Physikalische Konstanten des anorganischen und organischen Benzols.

	Borazol	Benzol
Molekulargewicht ^{10) 12)}	80.5	78.1
Siedepunkt ^{10) 12)}	328° abs.	353° abs.
Schmelzpunkt ^{10) 12)}	215° abs.	279° abs.
Kritische Temperatur ¹²⁾	525° abs.	561° abs.
Reduzierte Siedetemperatur ¹²⁾	0.63	0.63
Flüssigkeitsdichte beim Siedepunkt ¹²⁾	0.81 g/cm ³	0.81 g/cm ³
Verdampfungswärme beim Siedepunkt ¹²⁾	7.0 kcal.	7.4 kcal.
Verdampfungsentropie beim Siedepunkt ¹²⁾	21.4 Clausius	21.1 Clausius
Molekularvolumen beim Siedepunkt ¹²⁾	100 cm ³	96 cm ³
Oberflächenspannung beim Schmelzpunkt ¹²⁾	31.1 dyn/cm	31.0 dyn/cm
Parachor ¹²⁾	208	206
Eötvös'sche Konstante ¹²⁾	2.0	2.2
Normal-Entropieinhalt des Gases ²⁾	73.7 Clausius	64.5 Clausius
Molwärme C_p des Gases beim Siedepunkt ²⁾	25.3 cal/Mol/Grad	20.3 cal/Mol/Grad
Kristalldichte beim Schmelzpunkt ¹⁰⁾	1.00	1.01
Molpolarisation ¹⁾	24 cm ³	27 cm ³
Dipolmoment ¹⁾	0	0
Atomabstand ¹⁾	B—N 1.44 Å	C—C 1.42 Å
"	N—H 1.02 Å	C—H 1.08 Å
"	B—H 1.20 Å	C—C 992 cm ⁻¹
Ramanfrequenz ²⁾	B—N 851 cm ⁻¹	C—H 3061 "
"	N—H 2535 "	C—C 7.58 × 10 ⁸ dyn/cm
"	B—H 3450 "	C—H 5.05 "
Valenz-Kraftkonstante ³⁾	B—N 6.30 × 10 ⁸ dyn/cm	C—C 0.65 "
"	N—H 6.52 "	C—H 0.76 "
"	B—H 3.42 "	C—H 0.34 "
Deformations-Kraftkonstante ²⁾ (eben)	B—N 0.53 "	C—C 0.23 "
"	N—H 0.65 "	
"	B—H 0.35 "	
"	N—H 0.42 "	
"	B—H 0.23 "	
Torsions-Kraftkonstante ²⁾	N—H 0.10 "	
"	B—N 0.10 "	

¹⁾ K. L. Ramaswamy⁶⁾ fand für das Dipolmoment des Borazols den Wert 0.67 Debye, doch war die untersuchte Substanzprobe, wie später festgestellt wurde, nicht rein. Aus den Elektronenbeugungs- und spektroskopischen Daten, die dem Borazol die Symmetrie D_{3h} zuweisen, geht hervor, daß das Dipolmoment gleich Null ist.

Tab. 7. Physikalische Eigenschaften des anorganischen und organischen Mesitylens bzw. Mellithols.

	B-Trimethylborazol	1,3,5-Trimethylbenzol	Hexamethylborazol	Hexamethylbenzol
Molekulargewicht	122.6	120.2	164.7	162.3
Siedepunkt	400° abs.	438° abs.	494° abs.	537° abs.
Schmelzpunkt	305° abs.	221° abs.	370° abs.	439° abs.
Verdampfungswärme	10.1 kcal.	10.0 kcal.	11.5 kcal.	12.9 kcal.
Verdampfungsentropie	25 Clausius	23 Clausius	23.4 Clausius	23.9 Clausius
20°-Tension	5 mm	2 mm	verschwindend klein	verschwindend klein
Kristallform	stark doppelbrechende	stark doppelbrechende	farblose, breite Nadeln	farblose, flache Nadeln
Löslichkeit in Benzol	[Kristalle	[Kristalle	leicht löslich	leicht löslich
" in Äther	löslich	löslich	löslich	löslich
" in Alkohol	löslich	löslich	schwer löslich	kaum löslich
" in Wasser	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich

bare, fettlösende, thermisch recht beständige Flüssigkeit von charakteristischem „organischem“ Geruch. Ihre physikalischen Konstanten stimmen weitgehend mit denen des Benzols überein, wie aus obiger Gegenüberstellung (Tab. 6) hervorgeht. (Bezüglich genauerer Einzelheiten vergleiche die zitierte Originalliteratur.)

mäßigkeit erkennen, doch scheinen nach den bisher vorliegenden Daten die gemischt-substituierten, d. h. sowohl H-Atome wie R-Gruppen enthaltenden Borazole höher als die entsprechenden organischen Verbindungen zu schmelzen, während die einheitlich-substituierten Glieder ($B_3N_3H_6$; $B_3N_3R_6$) umgekehrt einen niedrigeren Schmelzpunkt als die isosteren Kohlenstoffverbindungen aufweisen. Von den beiden isomeren anorganischen Mesitylenen schmilzt die B-Trimethyl-Verbindung um mehr als 40° höher als die N-Trimethyl-Verbindung.

Tab. 8. Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen des anorganischen und organischen Benzols und ihrer Methylhomologen.

Borazol-Verbindung	Organisches Analogon	T_s (anorg.) / T_s (org.)
Borazol	Benzol	0.93
B-Monomethylborazol	Toluol	0.94
N-Monomethylborazol	Toluol	0.93
BB-Dimethylborazol	m-Xylol	0.92
BN-Dimethylborazol	o- oder*) p-Xylol	0.95 oder 0.97
NN-Dimethylborazol	m-Xylol	0.92
BBB-Trimethylborazol	Mesitylen	0.91
NBB-Trimethylborazol	Hemellithol oder*) Pseudocumol	0.92 oder 0.93
NNN-Trimethylborazol	Mesitylen	0.92
NBBB-Tetramethylborazol	Isodurol	0.92
Hexamethylborazol	Mellithol	0.92

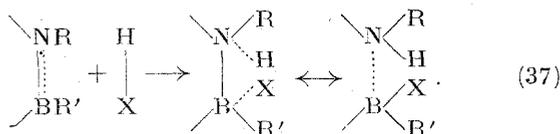
*) Vgl. Anmerkung *) auf S. 188.

IV. Chemische Eigenschaften.

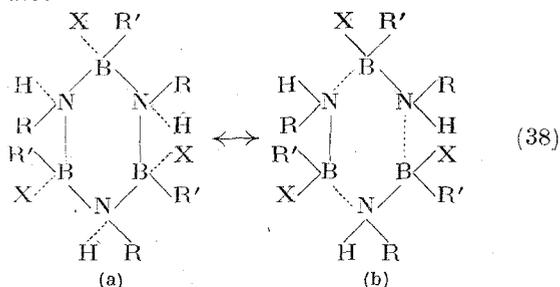
Die Borazole sind chemisch wesentlich reaktionsfähiger als die isosteren Benzole, da infolge der Ungleichheit der Ringpartner die drei Doppelbindungen des Rings entsprechend dem durch das Formelbild (6) symbolisierten Zwischenzustand zwischen einfacher (5a)

und doppelter Bindung (5b) „halbaufgerichtet“ und daher additionsfreudiger als „aromatische“ Doppelbindungen sind.

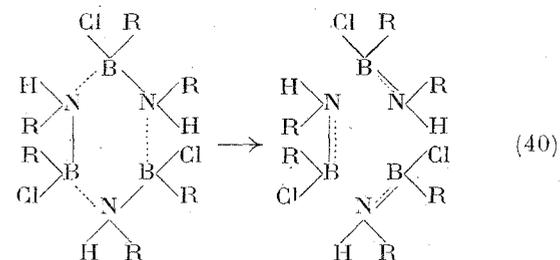
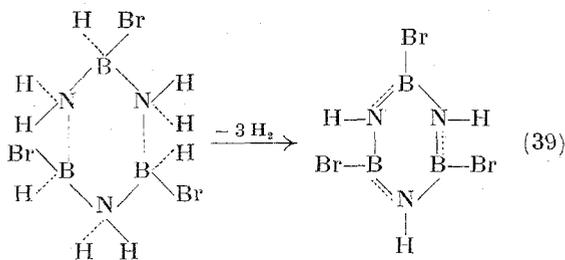
So lagern sich schon bei Zimmertemperatur und ohne Anwendung von Katalysatoren langsam je 3 Mol. von Verbindungen des Typus HX (X z. B. = Cl, Br, OH oder OR) an den Ring an¹²⁾ 14)17), wobei erwartungsgemäß das Wasserstoffion H an den Stickstoff, der negative Rest X an das Bor tritt:



Die so entstehenden weißen, festen, im Hochvakuum bei Zimmertemperatur nichtflüchtigen „Cyclohexan“-Derivate:



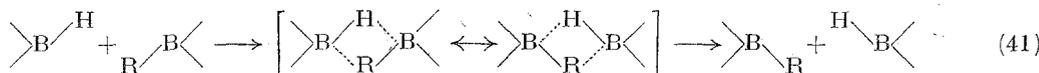
entsprechen in ihrem Bau den bei der Dimerisierung von Borazenen entstehenden „Cyclobutan“-Körpern (S. 186) und werden mit diesen in Analogie zu den isosteren Cyclo-alkanen zweckmäßig unter der Bezeichnung „Cyclo-borazane“ zusammengefaßt. Beim Erhitzen gehen diese Cyclo-borazane (38), die wie die acyclischen Borazane (S. 184 f.) vierzählige Bor- und Stickstoffatome enthalten, in Verbindungen mit dreizähligen Bor und Stickstoff über, was in Analogie zum Verhalten der acyclischen Verbindungen (S. 185) bei den B—H-haltigen Ringen (R' = H; R = H oder CH₃) durch Wasserstoffabspaltung¹²⁾¹⁷⁾ (39), bei den B—H-freien Gliedern (R' = CH₃; R = H oder CH₃) durch Ringspaltung zu Borazenen¹⁴⁾¹⁷⁾ (40) erfolgt:



Dieses unterschiedliche Verhalten deutet wie bei den einfachen Borazanen (23) auf eine unterschiedliche, von den Substituenten an Bor und Stickstoff abhängige Verteilung der vierten, koordinativen, schwächeren (punktierten) Valenz des Bors und Stickstoffs hin, da die Spaltung naturgemäß hier wie dort an der schwächsten Bindungsstelle des Moleküls erfolgen muß.

Weitere Umsetzungsmöglichkeiten der Borazole neben der Anlagerung gemäß dem Reaktionstypus (37) er-

geben sich aus der — auch bei anderen Verbindungen des dreizähligen Bors vorhandenen — Neigung des Bors zur Ausbildung von Brücken-Resonanzbindungen (vgl. (16)). So lassen sich beispielsweise die B-ständigen H-Atome mit Hilfe von BR₂ oder BR₂(NH₂) durch R ersetzen⁸⁾⁹⁾:



Es ist dies neben der obenerwähnten Substitutionsmöglichkeit (39) ein zweiter — wie dort über eine primäre Addition*) führender — Weg zur Gewinnung von Substitutionsprodukten des Borazols.

Im folgenden sollen im Rahmen eines kurzen Überblicks über die Einwirkung von Halogen-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Borverbindungen auf das Borazol und seine Methylhomologen die verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten näher betrachtet werden.

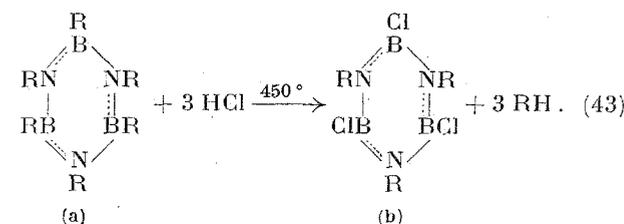
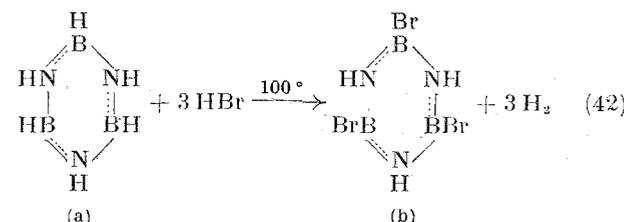
1. Verhalten gegen Halogene und Halogenverbindungen.

a) Einwirkung von Halogenwasserstoff.

Die Umsetzung mit Halogenwasserstoff wurde besonders eingehend am Beispiel des Grundborazols B₃N₃H₆¹²⁾ und Hexamethylborazols B₃N₃R₆¹⁴⁾ untersucht. Sie nimmt einen verschiedenen Verlauf, je nachdem man den Halogenwasserstoff im Molverhältnis 3 : 1 (α) oder im Überschuß (β) zur Einwirkung bringt.

α) Vermeidung eines Halogenwasserstoff-Überschusses.

Erhitzt man Borazol oder Hexamethylborazol mit Brom- bzw. Chlorwasserstoff im Molverhältnis 1 : 3 auf 100 bzw. 450°, so findet unter Abspaltung von 3 Mol Wasserstoff bzw. Methan im Endergebnis eine Substitution der drei B-ständigen H-Atome bzw. R-Gruppen durch Halogen statt¹²⁾¹⁴⁾:

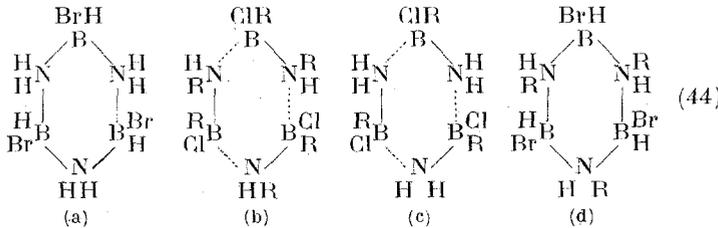


Die hierbei gebildeten Trihalogenborazole (42b) (43b) sind den entsprechenden isosteren Benzolderivaten physikalisch ähnlich und stellen gleich diesen farblose, kristalline, im Hochvakuum unzerstört sublimierbare und in organischen Lösungsmitteln (z. B. Benzol) lösliche Substanzen dar¹²⁾¹⁴⁾. Chemisch sind sie weit reaktionsfähiger als ihre organischen Analoga. So lagern sie schon bei Zimmertemperatur Wasser an und werden unter Halogenwasserstoffbildung leicht zu Hydroxyl-derivaten und darüber hinaus zur Stufe der Borsäure und des Ammoniaks hydrolysiert. Das Tribromborazol (42b) spaltet bei der Bildungstemperatur von 100° unter Übergang in Borstickstoff teilweise schon Bromwasserstoff ab¹²⁾; das „Trichlor-mesitylen“

*) Der Anlagerungstypus (37) setzt Moleküle mit freien Elektronenpaaren (z. B. Halogen-, Sauerstoff-, Stickstoffverbindungen), der Anlagerungstypus (41) Moleküle mit unvollständigen Elektronenschalen (z. B. Bor-, Aluminium-, Berylliumverbindungen) voraus.

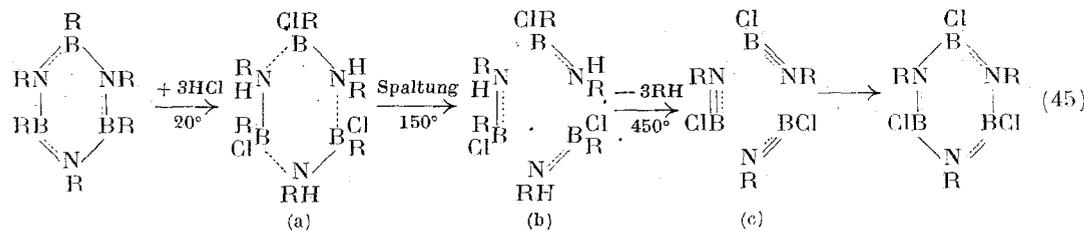
(43b) ist wesentlich stabiler und verändert sich selbst bei 500° kaum¹⁴⁾.

Als *Primärprodukte* der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Borazol (42) und Hexamethyl-borazol (43) entstehen Anlagerungsverbindungen (44a), (44b), die bei Zimmertemperatur als weiße, feste, im Hochvakuum bei Zimmertemperatur nicht flüchtige Substanzen isolierbar sind¹³⁾¹⁴⁾:



und sich beim Erwärmen auf 100 bzw. 450° unter Abgabe von Wasserstoff bzw. Methan in die Borazole (42b) bzw. (43b) umwandeln. Analoge Additionsverbindungen werden bei Raumtemperatur vom B- und N-Trimethyl-borazol gebildet¹⁷⁾ (44c), (44d).

Dem Übergang von (44b) in (43b) geht, wie das Experiment zeigt, bei 150° eine Spaltung des Rings in 3 Borazen-Moleküle voraus¹⁴⁾. Die im Endergebnis als einfache Substitution erscheinende Reaktion (43) ist also in Wirklichkeit ein verhältnismäßig komplizierter Vorgang:



Im Falle der Umwandlung von (44a) in (42b) spielt sich die Wasserstoffabspaltung wegen der niedrigeren Reaktionstemperatur ohne Ringspaltung, d. h. ohne die Zwischenstufen (b) und (c) ab¹²⁾.

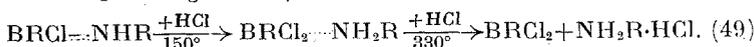
Bequemer als durch Umsetzung von Borazol und Halogenwasserstoff sind die Halogenborazole des Typus (42b) und (43b) durch Einwirkung von *Amin* auf *Borhalogenid* zugänglich³⁾⁴⁾¹⁶⁾:



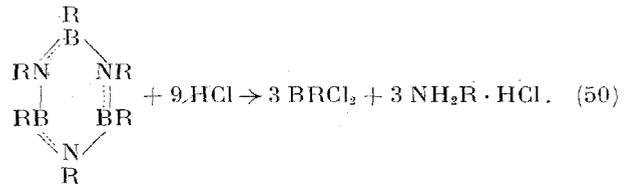
(R = CH₃; Ph = C₆H₅; To = C₆H₄ · CH₃). Diese Darstellungsmethode entspricht ganz der Borazolgewinnung aus *Amin* und *Borin* (S. 184).

β) Anwendung eines Halogenwasserstoff-Überschusses.

Bei *Zimmertemperatur* führt auch die Einwirkung eines Halogenwasserstoff-*Überschusses* auf das Borazol und seine Methylhomologen nur zur Bildung der — koordinativ gesättigten — Additionsverbindungen (44)¹²⁾¹⁴⁾¹⁷⁾. Bei *erhöhter Temperatur* dagegen ist nach Maßgabe der Bildung ungesättigter Zersetzungsprodukte eine weitere Reaktion mit Halogenwasserstoff möglich. Erhitzt man beispielsweise Hexamethyl-borazol mit überschüssigem Chlorwasserstoff auf 330°, so wird das beim Erwärmen intermediär gebildete Borazen BClR = NHR (45b) in Analogie zu (31) und (32b) in BCl₂ und NH₂R übergeführt¹⁴⁾:

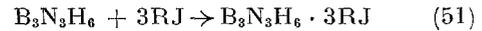


An Stelle der Substitutionsreaktion (43) beobachtet man somit bei der Einwirkung eines Chlorwasserstoff-Überschusses auf Hexamethyl-borazol bei 330° eine Aufspaltung des Rings unter Bildung von gasförmigem Methyl-borchlorid BCl₂ und festem Methylammonium-chlorid NH₂R · HCl:



b) Einwirkung von Halogenalkyl.

Halogenalkyle setzen sich zum Unterschied von den Halogenwasserstoffen bei Zimmertemperatur mit Borazolen nicht um, wie am Beispiel der Einwirkung von Methyljodid auf Borazol gezeigt werden konnte¹²⁾. Bei 24stündigem Erwärmen auf 60—70° wurde ein 30%iger Umsatz gemäß der Bruttogleichung

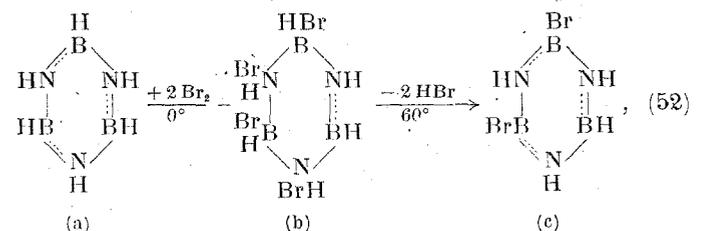


beobachtet. Eine nähere Untersuchung des salzartigen Reaktionsprodukts liegt bis jetzt noch nicht vor.

c) Einwirkung von elementarem Halogen.

Setzt man Borazol bei 0° oder Zimmertemperatur 2 oder 24 Stunden lang mit überschüssigem elementarem *Brom* um, so werden je Mol Substanz 2 Mol Brom aufgenommen¹²⁾. Die hierbei entstehende feste, gelbliche, bei Zimmertemperatur nicht flüchtige Anlagerungsverbindung B₃N₃H₆ · 2 Br₂ (52b) spaltet teilweise schon bei Zimmertemperatur, rascher und vollständiger beim Erwärmen auf 60—70° 2 Mol Bromwasserstoff

ab und geht in ein Dibrom-borazol (52c) über¹²⁾:



das analog dem Tribrom-derivat (42b) eine weiße, kristalline, im Hochvakuum leicht sublimierbare, feuchtigkeitsempfindliche Substanz darstellt. Das bei ihrer Hydrolyse (Ersatz von Br durch OH) entstehende Hydrolysenprodukt ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

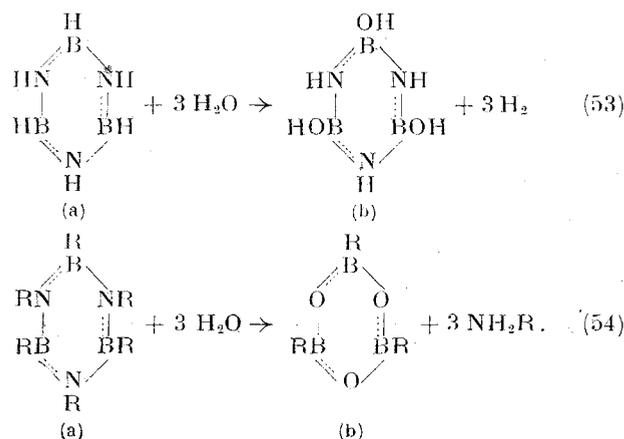
Wie Vorversuche zeigten, setzt sich auch elementares *Chlor* mit Borazol unter Bildung einer festen Additionsverbindung um, welche langsam schon bei Zimmertemperatur, rascher beim Erwärmen Chlorwasserstoff abspaltet und dabei in eine weiße, kristalline, sublimierbare Substanz übergeht¹²⁾.

2. Verhalten gegen Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen.

a) Einwirkung von Wasser

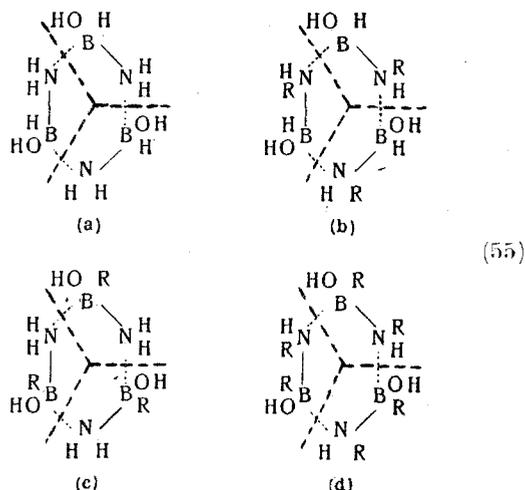
a) Vermeidung eines Wasserüberschusses.

Erwärmt man Borazol, N-Trimethyl-borazol, B-Trimethyl-borazol oder Hexamethyl-borazol mit Wasser im Molverhältnis 1 : 3 auf 100°, so findet in den beiden ersten Fällen¹²⁾¹⁷⁾ (Vorhandensein von B—H-Bindungen) unter Entwicklung von 3 Mol Wasserstoff eine Substitution des B-gebundenen H durch OH statt (53), während in den beiden anderen Fällen¹⁴⁾¹⁷⁾ (Abwesenheit von B—H-Bindungen) unter Ammoniak- bzw. Methylamin-Abspaltung eine Umwandlung des Borazol- in einen *Borazol*-Ring erfolgt (54):

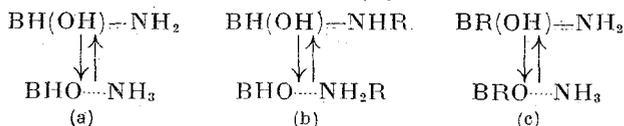


In allen vier Fällen führt dabei die Reaktion über Zwischenstufen, die sich unter geeigneten Reaktionsbedingungen abfangen oder nachweisen lassen:

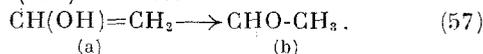
Der Primärvorgang der Einwirkung von Wasser besteht — vgl. (44) — in der Bildung von Additionsverbindungen des Typus $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}^{12,14,17}$:



Sie lassen sich isolieren, wenn man die Umsetzung bei 0° oder Zimmertemperatur vornimmt, und spalten sich, wie in (55) angedeutet, leicht in Borazenmoleküle, entsprechen also dem Reaktionsformeltypus (40). Als „Enol“-Körper stehen die so gebildeten Borazene (56, I) mit den zugehörigen „Keto“-Formen (56, II) im tautomeren Gleichgewicht^{14,17}:



so wie etwa der zum Borazen (56a) isostere Vinylalkohol (57a) leicht eine Keto-Enol-Umlagerung zum Acetaldehyd (57b) erleidet:

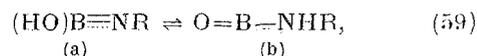
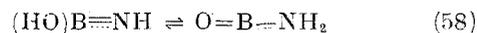


Der Beweis für die *Aufspaltung**) der Ringverbindungen (55) in Borazene (56, I) und für die *tautomere Umwandlung* der letzteren zu Ammoniakaten des „Boroxins“ BHO und deren Methylderivaten (56, II) ergibt sich aus der Boroxolbildung (54) und dem Verhalten gegenüber überschüssigem Wasser. So setzt die — langsam schon bei Zimmertemperatur vor sich gehende — Umwandlung der Bor-Stickstoff-Ringe (55c) und (55d) in Ammoniakate des Bor-Sauerstoff-Rings (54b) (s. unten) naturgemäß eine vorangehende Lösung der koordinativen (punktierten) Bor-Stickstoff-Ringbindungen voraus, und in gleicher Weise spricht die reversible Addition dreier Mole Wasser durch die Verbindung (55c) bei 0° (S. 216) für eine Aufspaltung der

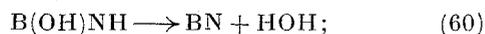
*) Ein Nachweis der Spaltung durch Molekulargewichtsbestimmung ist wegen der Nichtflüchtigkeit und Unbeständigkeit (s. oben) der Verbindungen (56) nicht möglich.

koordinativ gesättigten und daher zur Aufnahme weiteren Wassers nicht befähigten „Cyclohexan“-Ringe (55) in ungesättigte und daher additionsfreudige — vgl. (31) — „Äthylen“-Moleküle (56, I). Der Charakter des Boroxols (BRO)₃ (54b) als eines trimeren Boroxins BRO macht andererseits die angenommene tautomere Beteiligung der Boroxin-Ammoniak-Strukturen (56, II) sehr wahrscheinlich.

Beim Erwärmen auf 50—100° spalten die B—H-haltigen Glieder (56a) und (56b) 1 Mol Wasserstoff ab und gehen in die Verbindungen (58) bzw. (59) über^{12,17}:

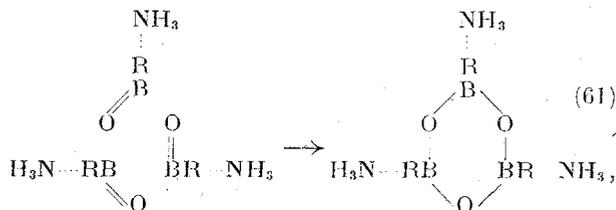


die als „Acetylen“- (a) bzw. tautomere „Keten“-Körper (b) nicht in monomerer, sondern in polymerer Form als Trioxy-borazole — vgl. (53b) — oder deren desmotrope „Carbonyl“-Formen vorliegen dürften. Der Grundkörper (53b) geht bei der Bildungstemperatur in Analogie zum Bromderivat (42b) unter Abspaltung von Wasser schon teilweise in Borstickstoff (34c) über¹²:



das N-Methyl-derivat B(OH)NR ist unter diesen Bedingungen beständig¹⁷.

Die B—H-freien Glieder (56c) und (56d), die in ihrer „Keto“-Form (56, II) Ammoniakate des monomeren Methylboroxyds BRO („Methylboroxin“) darstellen und infolge der Abwesenheit von B—H-Bindungen nicht wie die Glieder (56a) und (56b) Wasserstoff abspalten können, gehen beim Erwärmen auf 100° (langsam auch schon bei Zimmertemperatur) in Ammoniakate des trimeren Methylboroxyds (BRO)₃ („Trimethylboroxol“) über^{14,17}:



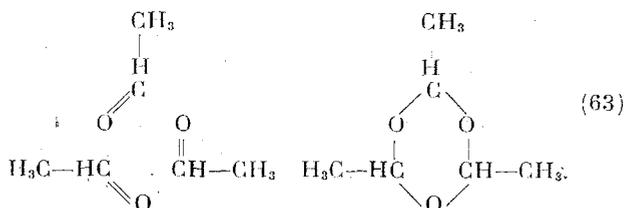
das zwei der koordinativ angelagerten Ammoniak-(Methylamin-)Moleküle schon bei Zimmertemperatur, das dritte erst oberhalb 100° abspaltet (vgl. S. 216).

Zum Unterschied vom leicht hydrolysierbaren freien Boroxol (BRO)₃ wird das Methylammoniakat (BRO)₃ · NH_2R von Wasser praktisch nicht angegriffen¹⁴, während das Ammoniakat (BRO)₃ · NH_3 weniger beständig ist und unter Freiwerden von Ammoniak langsam zu Methylborsäure hydrolysiert wird¹⁷:



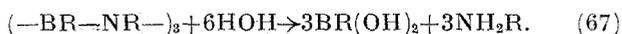
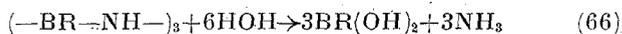
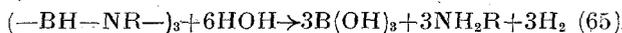
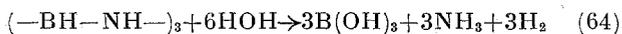
Die beiden Verbindungen (BRO)₃ · NH_3 (Sbtp. 129°) und (BRO)₃ · NH_2R (Sbtp. 162°) schließen sich in ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften^{14,17} dem in der Literatur bereits bekannten²¹) Trimethylammoniakat (BRO)₃ · NR_3 an.

Die Trimerisierung der Methylboroxin-Ammoniakate (56c) und (56d) gemäß (61) entspricht ganz der Trimerisierung des analog gebauten Acetaldehyds (57) zu Paraldehyd:

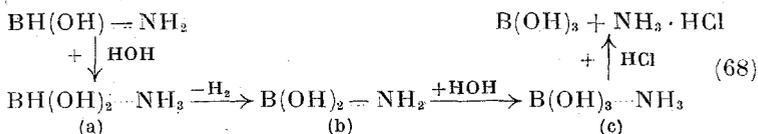


β) Anwendung eines Wasserüberschusses.

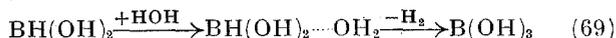
Beim Erhitzen mit überschüssigem Wasser auf 150° und höher werden die Borazole langsam zur Verbindungsstufe der Borsäure und des Ammoniaks hydrolysiert⁽⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹²⁾¹⁴⁾¹⁷⁾:



Unter diesen Bedingungen unterliegen also die primär entstehenden Reaktionsstufen (56) — bzw. ihre Folgeprodukte — weiterer Einwirkung von Wasser:



Rascher und quantitativer erfolgt die Hydrolyse bei Gegenwart von Säure, welche das Ammoniak (Methylamin) bindet, das als komplex gebundener Neutralteil — vgl. (56, II) oder (68a) — die Anlagerung von Wasser an das Boratom und damit eine direkte Hydrolyse, z. B. gemäß

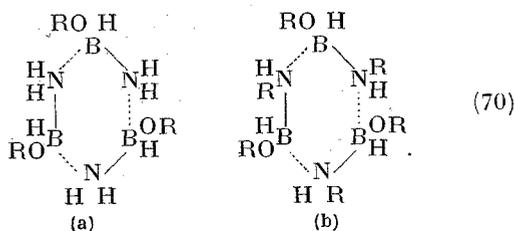


erschwert.

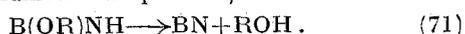
Der angenommene Reaktionsverlauf (68) der Hydrolyse wird dadurch gestützt, daß sich im Falle des Methylderivats $\text{BR}(\text{OH})-\text{NH}_2$ die Anlagerungsverbindung $\text{BR}(\text{OH})_2-\text{NH}_2$ (68a), die infolge der Abwesenheit von B—H-Bindungen keinen Wasserstoff abspalten kann, bei 0° isolieren läßt¹⁷⁾. Sie spaltet beim Erwärmen auf Zimmertemperatur das angelagerte Wasser wieder ab und trimerisiert sich anschließend (vgl. S. 215) zu Trimethyl-boroxol.

b) Einwirkung von Alkohol und Äther.

Alkohol. Die Einwirkung von Alkohol wurde bisher am Beispiel des Grundborazols und N-Trimethyl-borazols untersucht¹²⁾¹⁷⁾ und führt in Analogie zur Umsetzung mit Wasser — vgl. (55) — bei Zimmertemperatur zur primären Bildung von festen, weißen, bei Raumtemperatur nichtflüchtigen Additionsverbindungen der Molekularzusammensetzung 3 : 1:



Die Verbindung (70a) spaltet bei mehrstündigem Erwärmen auf 100° analog der Verbindung (55a) — wahrscheinlich wie dort nach Spaltung des Rings — 3 Mol Wasserstoff ab und geht in eine bei 62,5° schmelzende und (extrapoliert) bei 52° sublimierende feste Verbindung der Zusammensetzung und Molekulargröße $\text{B}(\text{OR})\equiv\text{NH}$ über, die verhältnismäßig geringe Tendenz zur Polymerisation aufweist und oberhalb 200° unter Übergang in Borstickstoff — vgl. (60) — 1 Mol Methylalkohol abspaltet¹²⁾:



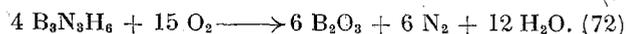
Die bisher nicht näher untersuchte Verbindung (70b) dürfte beim Erwärmen in analoger Weise Wasserstoff abgeben und sich hierbei in ein thermisch stabiles Reaktionsprodukt $\text{B}(\text{OR})\equiv\text{NR}$ umwandeln.

Äther. Das Grundborazol $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ reagiert bei Zimmertemperatur im Laufe von 2 Tagen nicht mit Methyläther¹²⁾. Bei 14tägigem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 70° bildet sich eine durchsichtige

glasartige Substanz, die bisher nicht genauer untersucht wurde¹²⁾. Das Hexamethyl-borazol $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ setzt sich bei 24stündigem Erwärmen auf 70° nicht mit Äthyläther um¹⁴⁾.

c) Einwirkung von elementarem Sauerstoff.

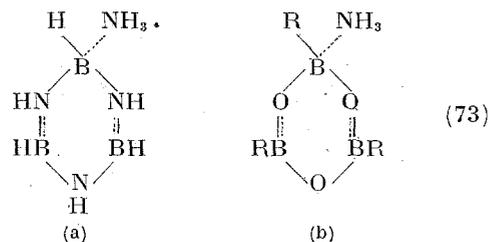
Bei Raumtemperatur reagiert $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ nicht mit Sauerstoff¹⁰⁾. Zündet man dagegen ein Gemisch von $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ -Dampf und überschüssigem Sauerstoff durch einen elektrischen Funken, so beobachtet man eine Explosion mit grünlich-violetter Flamme, wobei sich ein fester Beschlag von Borsäure abscheidet¹⁰⁾:



Das feste Hexamethyl-borazol $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ brennt angezündet nicht weiter¹⁴⁾.

3.) Verhalten gegen Stickstoffverbindungen.

Ammoniak. Läßt man Ammoniak bei —20 bis —30° einige Stunden lang auf $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ einwirken, so wird ohne Wasserstoffentwicklung und unter Bildung eines nichtflüchtigen, glasigen, in flüssigem Ammoniak löslichen Produkts rund 1 Mol NH_3 aufgenommen¹⁰⁾¹²⁾ (73a). Die Reaktion entspricht offensichtlich der Mono-Ammoniakat-Bildung (73b) des Boroxols $\text{B}_3\text{O}_3\text{R}_3$ (vgl. S. 215):

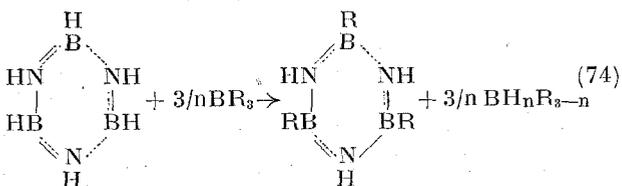


Mehrtägige Einwirkung von überschüssigem NH_3 bei Zimmertemperatur führt zu langsamer Aufnahme weiteren Ammoniaks und Bildung einer weißen, amorphen, festen Masse, die sich im Verlaufe einiger Tage immer dunkler färbt und schließlich fast schwarz wird¹²⁾. Beim Erhitzen spalten die Ammoniak-Additionsverbindungen Wasserstoff ab¹⁰⁾¹²⁾. Die Reaktionen verdienen nähere Untersuchung.

Amine. Auch mit Aminen treten interessante Umsetzungen ein, die bis jetzt noch nicht näher verfolgt wurden. So entsteht bei zweistündigem Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Borazol und Dimethylamin auf 130° unter Entwicklung von 1 Mol Wasserstoff und gleichzeitiger Bildung einer glasigen, nichtflüchtigen Masse eine in langen, farblosen Nadeln kristallisierende, bei Zimmertemperatur im Hochvakuum schwerflüchtige Substanz, die bei mehrstündigem Erwärmen auf 120° in das Borazen $\text{BH}_2=\text{NR}_2$ (vgl. S. 186) übergeht¹²⁾. Mit überschüssigem Trimethylamin tritt Borazol bei Zimmertemperatur im Verlaufe von 2 Tagen nicht in Reaktion¹²⁾. Bei 14tägigem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 50—60° wird das Borazol in eine zähe, gallertartige, bei Zimmertemperatur nicht flüchtige Masse übergeführt¹²⁾.

4. Verhalten gegen Borverbindungen.

Erwärmt man Borazol mit Bormethyl im Molverhältnis 1 : 1 24 Stunden lang auf 100°, so werden rund 60% des Borazols in B-Trimethyl-borazol übergeführt⁹⁾ (vgl. S. 213):



($n \approx 2$). Daneben entstehen kleinere Mengen (~5%) B-Mono- und B-Dimethylborazol. Der Rest des Borazols (~35%) geht unter Wasserstoffentwicklung in

nichtflüchtige, wasserstoffärmere Produkte der ungefähren Bruttozusammensetzung „BNH“ über. Bei Anwendung eines Borazolüberschusses nimmt die relative Menge des Mono- und Dimethyl-borazols zu. Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 200—225° vermindert die Ausbeute an Methylborazolen zugunsten der Entstehung fester Produkte, bei deren unter H₂- und CH₄-Entwicklung vor sich gehender Bildung in diesem Falle auch die nach (74) entstehenden Methylborane BH₂R_{3-n} verbraucht werden. In analoger Weise können, nur mit schlechterer Ausbeute, die B-gebundenen H-Atome des Borazols mit Hilfe von *Aminobormethyl* BR₂(NH₂) durch Methylgruppen R ersetzt werden⁶⁾.

Die Übertragung der Substitutionsreaktion (74) auf das N-Methylborazol B₃N₃H₅R⁹⁾ ermöglichte die Gewinnung von NB-Dimethyl-, NBB-Trimethyl- und NBBB-Tetramethylborazol (vgl. Tab. 5). Eine Übertragung auch auf das N-Dimethyl- und N-Trimethylborazol wäre zwecks Gewinnung der bis jetzt noch fehlenden, aber theoretisch ableitbaren (vgl. S. 188) Methylhomologen des Borazols (NNB-Trimethyl-, NNBB-Tetramethyl-, NNBBB-Pentamethyl-, NNNB-Tetramethyl- und NNNBB-Pentamethylborazol) von Interesse.

5. Katalytische Hydrierung.

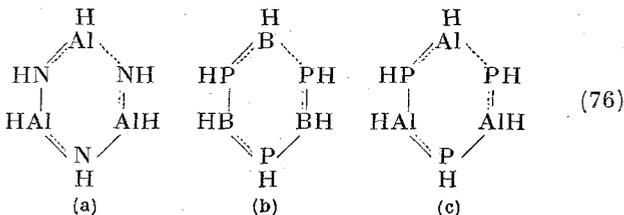
Während sich Benzol katalytisch zu Hexahydrobenzol hydrieren läßt, wird Borazol bei 40—50° von Wasserstoff in Gegenwart eines Palladium-Katalysators zu wasserstoffärmeren, höherkondensierten Systemen *dehydriert*¹²⁾:



So entstand beispielsweise bei 15stündigem Umpumpen eines gasförmigen B₃N₃H₆/H₂-Gemisches (Molverhältnis 1 : 10) über erwärmten, 25%igen, mit Wasserstoff absorptiv gesättigten Palladiumasbest unter Neubildung von 1.8 Mol H₂ je Mol B₃N₃H₆ eine nichtflüchtige, weiße, feste Verbindung der Bruttozusammensetzung „BNH_{0.8}“, in welcher eine Vorstufe zum Borstickstoff „BN“ (34c) vorliegen dürfte. Bei höherer Temperatur (190°) und Verwendung eines Nickelkatalysators findet parallel zur dehydrierenden Kondensation unter Verbrauch von Wasserstoff eine Ammoniakbildung, also Aufspaltung von —B—N—B-Bindungen statt¹²⁾.

C. Zur Frage der Existenz element-homologer Borazole.

Die Existenz und Beständigkeit des Borazols B₃N₃H₆ und seiner Methylhomologen legt die Frage nahe, ob sich im Borazolmolekül das Bor und der Stickstoff durch die Element-Homologen Aluminium und Phosphor ersetzen lassen, d. h. ob auch ein benzol-analoges „Alazol“ Al₃N₃H₆ (76a), „Borphosphol“ B₃P₃H₆ (76b) oder „Alphosphol“ Al₃P₃H₆ (76c) existenzfähig ist:



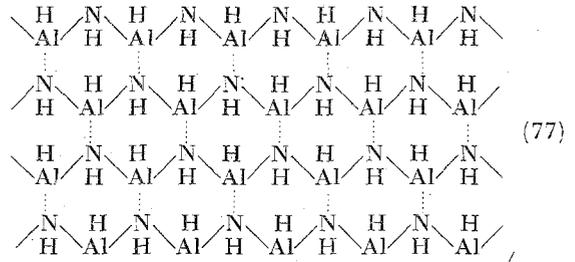
Die bisherigen Experimentalergebnisse verneinen diese Frage:

Setzt man in Analogie zur Darstellung des Borazols und seiner Methylhomologen (S. 184) Aluminiumwasserstoff AlH₃²⁰⁾ oder Aluminiummethyl AlR₃ mit Ammoniak²⁷⁾ oder Methylamin²⁵⁾ um, so entstehen unter Wasserstoff-*) bzw. Methanentwicklung²²⁾ an

*) Die Wasserstoffabspaltung aus dem „Alazan“ AlH₃...NH₃ erfolgt bereits bei 0°²⁷⁾, also wesentlich leichter als bei dem Borazan BH₃...NH₃ (S. 185). Das Alazan selbst kann durch Einwirkung von Trimethylamin auf Al(BH₄)₃ · NH₃ gewonnen werden²⁷⁾: Al(BH₄)₃ · NH₃ + 3 NR₃ → AlH₃ · NH₃ + 3 BH₃ · NR₃.

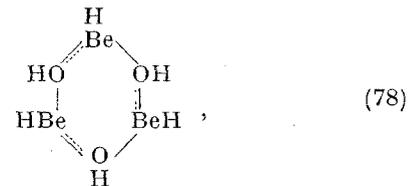
22) Die Methanabspaltung aus den Alazanen AlR₃...NH₃ und AlR₃...NH₂R erfolgt wesentlich leichter als bei den homologen Borazanen BR₃...NH₃ und BR₃...NH₂R²⁸⁾.

Stelle von Ringverbindungen des Typus (76a) hochmolekulare Kondensationsprodukte entsprechender Bruttozusammensetzung — (AlHNNH)_x, (AlRNNH)_x, (AlRNR)_x, —, in welchen in Analogie zu (34a) langgliedrige, zum Unterschied von dort durch koordinative Bindungen miteinander verknüpfte —AlH—NH— (bzw. —AlR—NH— oder —AlR—NR—)-Ketten vorliegen dürften*):



In gleicher Weise erhält man beim Erhitzen von Borin BH₃ und Phosphin PH₃ auf 200° an Stelle eines Borphosphols (76b) ein hochkondensiertes, nichtflüchtiges Produkt²³⁾ vom Typus (77). Wie in zahlreichen anderen Fällen²²⁾ macht man also auch hier die Beobachtung, daß die Elemente der zweiten Elementperiode zum Unterschied von denen der ersten keine Neigung zur Betätigung von Doppelbindungen (76) zeigen und der Bildung solcher Mehrfachbindungen durch Polymerisation zu hochmolekularen Gebilden (77) ausweichen. Noch unwahrscheinlicher als die Existenz eines Alazols und Borphosphols ist hiernach die Existenz einer Aluminium-Phosphor-Verbindung Al₃P₃H₆.²⁴⁾

Weiterhin dürfte die Bildung einer isosteren Benzol-Verbindung mit den Elementen *Beryllium* und *Sauerstoff* („Berxol“ Be₃O₃H₆), die als Glieder der ersten Achterperiode an sich zur Ausbildung von Doppelbindungen befähigt sind:



wegen der geringen Neigung des Sauerstoffs zur Vierbindigkeit kaum möglich sein.

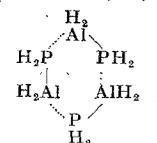
Man darf daher wohl den Schluß ziehen, daß die *Benzol-Isosterie des Borazols ein einzelstehender Fall ist, der nur durch das Zusammenwirken mehrerer glücklicher Umstände* (gleiche Elektronenzahl und Summe der Atomradien von C + C und B + N, Fähigkeit des Bors und Stickstoffs zur Vierbindigkeit und Doppelbindung) ermöglicht wird.

Eingegangen am 31. März 1948.

*) Auch Borazol geht bei sehr langem Stehen spurenweise in höherkondensierte Produkte unveränderter Bruttozusammensetzung „BNH₂“ über¹⁰⁾. Zum Unterschied von (77) dürfte diesen aber die Kettenstruktur (34a) zukommen, da Bor als Glied der ersten Elementperiode zum Unterschied vom Aluminium zur Betätigung doppelter Bindungen befähigt ist. — Beim Erhitzen geht die Verbindung (77) unter Wasserstoffabspaltung in Aluminiumnitrid über. Die Nitridbildung erfolgt dabei wesentlich leichter als im Falle der homologen Verbindung (BNH₂)_x (34a).

24) Vgl. E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 24. und 25. Auflage, Berlin 1947 (Doppelbindungsregel).

25) Das Hexahydro-derivat von (76c):



das zum Unterschied von (76c) keine Doppelbindungen enthält, ist erwartungsgemäß in Form der Methylverbindung (AlR₂—PR₂)₃ existenzfähig (N. Davidson und H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 64, 316 (1942)).

Borazol-Arbeiten

(alphabetisch geordnet).

- ¹⁾ Bauer, S. H., J. Amer. chem. Soc. **60**, 524 (1938).
²⁾ Crawford, B. L., und Edsall, J. T., J. chem. Phys. **7**, 223 (1939).
³⁾ Jones, R. G., und Kinney, C. R., J. Amer. chem. Soc. **61**, 1378 (1939).
⁴⁾ Kinney, C. R., und Kolbezen, M. J., J. Amer. chem. Soc. **64**, 1584 (1942).
⁵⁾ Platt, J. R., J. chem. Phys. **15**, 598 (1947).
⁶⁾ Ramaswamy, K. L., Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **2**, 364 (1935).
⁷⁾ —, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A **2**, 630 (1935).
⁸⁾ Schlesinger, H. I., Horvitz, L., und Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **58**, 409 (1936).
⁹⁾ Schlesinger, H. I., Ritter, D. M., und Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **60**, 1296 (1938).
¹⁰⁾ Stock, A., und Pohland, E., Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2215 (1926).
¹¹⁾ Stock, A., und Wierl, R., Z. anorg. allg. Chem. **203**, 228 (1931).
¹²⁾ Wiberg, E., und Bolz, A., Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 209 (1940).
¹³⁾ —, noch unveröffentlicht.
¹⁴⁾ Wiberg, E., und Hertwig, K., Z. anorg. Chem. **255**, 141 (1947).
¹⁵⁾ —, Z. anorg. Chem. **257**, 138 (1948).
¹⁶⁾ —, noch unveröffentlicht.
¹⁷⁾ Wiberg, E., Hertwig, K., und Bolz, A., Z. anorg. Chem. **256**, 177 (1948).

Sonstige Literatur.

- ¹⁸⁾ Bauer, S. H., und Beach, J. Y., J. Amer. chem. Soc. **63**, 1394 (1941).
¹⁹⁾ Brown, H. C., Science **103**, 385 (1946).

- ²⁰⁾ Brown, H. C., Bartholomay jr., H., und Taylor, M. D., J. Amer. chem. Soc. **66**, 435 (1944).
²¹⁾ Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **62**, 2228 (1940).
²²⁾ Burg, A. B., und Schlesinger, H. I., J. Amer. chem. Soc. **59**, 780 (1937).
²³⁾ Gamble, E. L., und Gilmont, P., J. Amer. chem. Soc. **62**, 717 (1940).
²⁴⁾ Schlesinger, H. I., und Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **60**, 290 (1938).
²⁵⁾ Schlesinger, H. I., Flodin, N. W., und Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **61**, 1078 (1939).
²⁶⁾ Schlesinger, H. I., Ritter, D. M., und Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **60**, 2297 (1938).
²⁷⁾ Schlesinger, H. I., Sanderson, R. Th., und Burg, A. B., J. Amer. chem. Soc. **62**, 3421 (1940).
²⁸⁾ Schlesinger, H. I., und Walker, A. O., J. Amer. chem. Soc. **57**, 621 (1935).
²⁹⁾ Stecher, O., und Wiberg, E., Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 2003 (1942).
³⁰⁾ Stock, A., „Hydrides of Boron and Silicon“, Ithaca (1933).
³¹⁾ Stock, A., und Pohland, E., Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 90 (1929).
³²⁾ Stock, A., und Wiberg, E., Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1711 (1932).
³³⁾ Stock, A., Wiberg, E., und Martini, H., Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2927 (1930).
³⁴⁾ Wiberg, E., FIAT-Review of German Science 1939—1946, Inorganic Chemistry, Part I (1948).
³⁵⁾ Wiberg, E., und Bolz, A., noch unveröffentlicht.
³⁶⁾ Wiberg, E., Bolz, A., und Buchheit, P., Z. anorg. Chem. **256**, 285 (1948).
³⁷⁾ Wiberg, E., und Buchheit, P., noch unveröffentlicht.
³⁸⁾ Wiberg, E., und Hertwig, K., noch unveröffentlicht.
³⁹⁾ Wiberg, E., und Schuster, K., Z. anorg. allg. Chem. **213**, 77 (1933).
⁴⁰⁾ —, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 89 (1933).

Kurze Originalmitteilungen.**Molekül oder Molekel?**

Bei naturwissenschaftlichen Vorträgen hört man den einen Redner von Molekülen, den andern von Molekeln sprechen. Ja, es kommt vor, daß sich derselbe Redner beider Worte abwechselnd bedient. Jeder Hörer weiß zwar, daß damit dasselbe gemeint ist. Aber ist es notwendig, denselben Begriff mit zwei verschiedenen Worten zu bezeichnen, was besonders auf den Anfänger verwirrend wirken muß? Es lohnt sich wohl eine kurze Überlegung darüber, welches von den beiden Worten das richtigere ist und deshalb auch nur allein anzuwenden sein dürfte.

Obwohl Avogadro seine Hypothese in einer angesehenen und verbreiteten französischen Zeitschrift¹⁾ veröffentlichte, blieb sie doch lange unbeachtet, und es hat fast ein halbes Jahrhundert gedauert, bis sich die Vorstellungen über Atome und Molekeln völlig klärten. Das Hauptverdienst hierbei kommt der kurzen Abhandlung zu, die Cannizzaro im Jahre 1858 unter dem Titel veröffentlichte: „Sunto di un corso di filosofia chimica“²⁾. Als Sonderdrucke dieser klärenden Darstellung an die Teilnehmer der im September 1860 nach Karlsruhe einberufenen internationalen Chemikerversammlung verteilt wurden, fiel es diesen, wie Lothar Meyer schreibt, „wie Schuppen von den Augen, die Zweifel schwanden, und das Gefühl ruhiger Sicherheit trat an ihre Stelle“.

Während Avogadro in seiner Abhandlung von „molecules élémentaires“ gesprochen hatte, von denen die „molécules intégrantes“ zusammengesetzt werden, verwendete man im Deutschen die von Dalton 1803 erneut in die Chemie eingeführte Bezeichnung „Atom“, übernahm man das französische Wort „la molécule“ sonderbarerweise als „das Molekül“ in die deutsche Sprache. Das Wort stammt aus dem lateinischen „molecula“, dem Diminutivum von „moles“ = „Masse“, und ist auch mit dem richtigen weiblichen Artikel ins Französische übernommen worden. Auf wen der verkehrte sachliche Artikel „das“ zurückzuführen ist, wird sich kaum noch feststellen lassen. Auf jeden Fall brauchen wir, wenn wir ein Fremdwort aus dem Lateinischen ins Deutsche übernehmen, nicht den Umweg über das Französische. Das Wort „Muskel“ leitet sich z. B. ab von dem lateinischen „musculus“, dem Diminutivum von „mus“ = Maus. Wir sprechen aber nicht vom „Müskül“ oder vom „Müskel“ — das französische Wort heißt „muscle“ —,

sondern von dem verdeutschten „Muskel“. Warum sollen wir mit einem der Grundbegriffe der Physik und Chemie die „französischen Eierschalen“ mitschleppen? Bei näherer Überlegung finden wir also, daß die Bezeichnung „das Molekül“ auch in der richtigeren Form „die Molekül“ keine Berechtigung hat. Das Wort gehört zu den sogenannten Sprachdummheiten, über die vor mehr als einem halben Jahrhundert G. Wustmann ein ganzes Buch geschrieben hat³⁾. Es dürfte wohl das richtige sein, wenn wir das französische „Molekül“ beiseite lassen und das lateinische Wort „molecula“ ins Deutsche übernehmen als „die Molekel“.

Mühle Hollenstedt über Northeim i. Hann.

Georg Lockemann.

Eingegangen am 11. September 1948.

¹⁾ Journal de Physique, de Chimie, de l'Histoire naturelle et des Arts Bd. 73, S. 58—76 (1811).

²⁾ Nuovo Cimento Bd. 7, S. 321, (1858).

³⁾ Allerhand Sprachdummheiten. Kleine deutsche Grammatik des Zweifelhaften, des Falschen und des Häßlichen. Von Dr. Georg Wustmann. (Drittes Zehntausend, Leipzig 1891.)

Die thermische Entmischung von Gasen bei hohem Druck.

Die thermische Entmischung einiger Gaspaare wurde im Druckbereich von 1 bis 80 atm bestimmt. Das zu untersuchende Gemisch befand sich in zwei übereinanderliegenden Stahlzylindern, deren Temperatur auf 160° bzw. 20° C konstant gehalten wurde. Die beiden Gefäße standen über ein kurzes engeres Stahlrohr in Verbindung. Nach der Einstellung des stationären Zustandes wurden unten und oben Gasproben entnommen und nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode oder chemisch analysiert. Die Analysengenauigkeit betrug in beiden Fällen etwa ± 0,1%. Das Ergebnis der Messungen ist in der Tabelle zusammengestellt.

Nach unserer Ansicht ist die starke Druckabhängigkeit der thermischen Entmischung im wesentlichen die Folge eines von der Chapman-Enskog'schen Thermodiffusion¹⁾ unabhängigen Entmischungseffektes, der auf dem Unterschied der thermischen Zustandsgleichungen beider Mischungspartner, d. h. also auf dem Unterschied ihrer thermischen Ausdehnungskoeffizienten beruht. Der hauptsächlich bei hohem