Die geschmolzene Substanz kann durch Eintauchen des Schmelzgefäßes in Leitungswasser sofort wieder zur Kristallisation gebracht werden. Durch Wasser wird die Verbindung heftig hydrolysiert. Auch Alkohol und Äther wirken zersetzend auf sie ein.

Tri-dimethylamino-borsulfol $[B(NR_2)S]_3$

Versetzt man eine Lösung von 2 g Metathiodorsäure in 30 ccm Schwefelkohlenstoff mit 5 g eines durch Umsetzung von Borbromid mit Dimethylamin in Benzol erhaltenen Gemischs von $BBr(NR_2)_2$ und $B(NR_2)_3$, so fällt schon nach wenigen Sek. unter kräftiger Wärmeentwicklung ein salzartiger Körper der Bruttozusammensetzung $B(NR_2)_3 \cdot HBr$ aus, während das Filtrat bei weitgehender Einengung und Eiskühlung weiße, nadelförmige Kristalle der Bruttozusammensetzung $B(NR_2)_3S$ ausscheidet. Letztere besaßen nach der ersten Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff ein Molekulargewicht von 224, nach der zweiten ein solches von 236 (kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol). Hiernach ist die Bruttoformel $B(NR_2)_3S$ in Übereinstimmung mit der Borsulfolformel (2) zu verdreifachen ($M_{\text{ber.}} = 261$):

Tri-dimethylamino-borsulfol

Die Kristalle riechen an feuchter Luft nach Schwefelwasserstoff und Dimethylamin, werden also leicht hydrolysiert. Selbst Äther wirkt zersetzend auf sie ein. Wie die Bruttozusammensetzung $B(NR_2)_3 \cdot HBr$ des bei der Aminierung der Metathiodorsäure gleichzeitig gebildeten Niederschlags zeigt, sind die Aminogruppen des Tri-dimethylamino-borsulfols (5) zur Salzbildung mit Bromwasserstoff⁵ befähigt. Das so gebildete Hydrobromid zersetzt sich bei etwa 115°C, ist in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther und Dioxan unlöslich, wird von Wasser und Alkohol zersetzt und löst sich in Pyridin unter Bildung einer nur begrenzt haltbaren Lösung.

Wie die Halogeno-borsulfole $[BXS]_3$ ($X = \text{Cl}$ oder Br) neigen auch die beiden hier neu beschriebenen Derivate ($X = \text{OR}$ bzw. NR_2) zur Disproportionierung gemäß

weshalb die Analysen leicht etwas zu hohe B- und S- und zu niedrige X-Werte ergeben.

⁵ Die Bromwasserstoffbildung bei der Darstellung von $B(NR_2)_3S$ aus Metathiodorsäure dürfte auf die Reaktion $B(SH)_3 + BBr(NR_2)_2 \rightarrow 2 B(NR_2)_3S + HBr$ zurückzuführen sein (vgl. Anm. 3).

Über Darstellung und Eigenschaften von Calciumaluminiumhydrid $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$

Von W. Schwab und K. Wintersberger,

Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik A.G., Ludwigshafen a. Rh.

(Z. Naturforschg. 8 b, 690—691 [1953]; eingeg. am 26. Okt. 1953)

Calciumaluminiumhydrid wird durch Umsetzung von Aluminiumchlorid und Calciumhydrid in Tetrahydrofuran dargestellt. Das aus der Lösung gewonnene Festprodukt enthält auch in trockenem Zustand noch 40—50% Tetrahydrofuran und ist in seinen Eigenschaften dem Lithiumaluminiumhydrid weitgehend ähnlich.

Die Darstellung von Calciumaluminiumhydrid aus Aluminiumchlorid und Calciumhydrid wurde erstmals in einem amerikanischen Patent zur Herstellung von Diboran¹ kurz beschrieben. Das angegebene Verfahren ist jedoch apparativ sehr umständlich und erfordert besonders reines Calciumhydrid. Die Herstellung konnte nun vereinfacht und mit handelsüblichem Calciumhydrid durchgeführt werden.

Die Umsetzung erfolgt in zwei Stufen. Aus Calciumhydrid und Aluminiumchlorid entstehen zunächst Aluminiumwasserstoff und Calciumchlorid:

Man erhält tatsächlich Aluminiumhydrid, wenn man die Reaktion mit den stöchiometrischen Mengen obiger Gleichung durchführt. Ebenso wird statt Calciumaluminiumhydrid nur Aluminiumwasserstoff gewonnen, wenn ohne ausreichenden CaH_2 -Überschuß gearbeitet wird oder wenn die angewandten Ausgangsstoffe nicht den weiter unten angegebenen Forderungen entsprechen. Bei richtigem Arbeiten reagiert der zuerst entstandene Aluminiumwasserstoff mit weiterem Calciumhydrid zum gewünschten Calciumaluminiumhydrid:

Insgesamt erfolgt die Reaktion somit nach:

Eine frischbereitete Lösung von Aluminiumchlorid in wasserfreiem Tetrahydrofuran wird zu einer Suspension von feingemahlenem Calciumhydrid (30% Überschuß) im gleichen Solvens gegeben und das Reaktionsgemisch bei intensivem Rühren und unter trockenem Stickstoff mehrere Std. zum Sieden erhitzt. Man läßt dann erkalten und saugt die entstandene Lösung von Calciumaluminiumhydrid möglichst rasch und unter Feuchtigkeitsabschluß von dem grauen Gemisch aus Calciumchlorid und überschüssigem Calciumhydrid ab. Um aus der Lösung das trockene Calciumaluminiumhydrid zu gewinnen, wird das Tetrahydrofuran in einem langsamen, trockenen Stickstoffstrom abdestilliert. Sobald das Produkt trocken zu werden beginnt, wird ein weiterer Teil des Lösungsmittels an der Wasserstrahlpumpe bei einer Badtemperatur von 80—90°C entfernt. Man erhält so ein nahezu farbloses Produkt, das sich leicht zu einem staubfeinen Pulver zerstoßen läßt. Die Substanz enthält etwa 40% Calciumaluminiumhydrid; der Rest ist Tetrahydrofuran.

¹ A. E. Finholt, A.P. 2550 985 v. 18. 8. 49/1. 5. 51.

Wenn man dieses Präparat noch einige Stunden im Ölpumpenvakuum bei etwa 120° weitertrocknet, so läßt sich der Hydridgehalt bis auf 60% steigern. Es war jedoch bisher nicht möglich, das Lösungsmittel ohne Zersetzung völlig aus dem Produkt zu entfernen.

Von Vorteil für die Darstellung von Calciumaluminiumhydrid ist es, wenn vor dem Erhitzen des Reaktionsgemisches wenig Jod (0,5 bis 1 Gew.-% des angewandten CaH_2) zugefügt wird. Noch bessere Ergebnisse lassen sich durch Zugabe einer vorher bereiteten $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ -Lösung (5–10 Vol.-% der verwendeten Lösungsmittelmenge) erzielen. Die Ausbeuten erreichten so 85% d. Th. bezogen auf das eingesetzte Aluminiumchlorid.

Beschaffenheit und Behandlung der Ausgangsprodukte sind für die Darstellung von Calciumaluminiumhydrid von entscheidender Bedeutung. Bei Verwendung ungeeigneter Ausgangsstoffe verläuft entweder — wie bereits erwähnt — die Reaktion nur bis zum Aluminiumwasserstoff oder ist die Ausbeute an $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ unbefriedigend. Im Extremfalle tritt keinerlei Umsetzung zwischen Calciumhydrid und Aluminiumchlorid ein.

Calciumhydrid: Es muß genügend fein gemahlen sein. Die zum Mahlen erforderliche Zeit war wegen der unterschiedlichen Härte der verwandten Produkte recht verschieden. Sie lag bei Verwendung einer Porzellan-Kugelmühle zwischen 8 und 24 Std. Sehr wesentlich ist außerdem, das Calciumhydrid völlig vor Luftfeuchtigkeit geschützt aufzubewahren, da die Reaktionsfreudigkeit des CaH_2 an der Luft sehr rasch nachläßt.

Aluminiumchlorid: Zur Umsetzung mit Calciumhydrid kann nur frisch hergestelltes, stückiges, möglichst goldgelbes Aluminiumchlorid verwendet werden. Teilweise verwittertes, auch dunkleres Aluminiumchlorid ist ungeeignet und liefert schlechte Ausbeuten. So brachte z. B. ein goldgelbes Produkt mit einem Eisengehalt von nur 0,016% eine um 8–10% höhere $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ -Ausbeute als ein honigbraunes Aluminiumchlorid mit 0,029% Fe.

Das staubtrockene Calciumaluminiumhydrid entzündet sich zuweilen an feuchter Luft, brennt dann aber ruhig ab. Umfüllen und Abwiegen sind deshalb unter trockenem Stickstoff durchzuführen. Unter Feuererscheinung reagiert das Hydrid sehr heftig mit Wasser nach:

Da diese Reaktion quantitativ verläuft, läßt sich so der Wasserstoffgehalt des Produktes leicht bestimmen. Ebenso, nur weniger heftig, setzt sich $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ mit Alkoholen um. Es löst sich in trockenem Tetrahydrofuran; in Äther, Dioxan und Benzol ist es praktisch unlöslich. Die Lösung in Tetrahydrofuran scheidet bei Luftzutritt unter Wasserstoffentwicklung allmählich Gallerten von Aluminiumoxydhydrat und Calciumhydroxyd ab und ist nach wenigen Tagen völlig zersetzt. Unter Feuchtigkeitsausschluß ist die Lösung länger haltbar. Nach 6 Wochen hatten sich etwa 30% einer gut verschlossen aufbewahrten Probelösung zersetzt.

Calciumaluminiumhydrid läßt sich durch Reaktion mit der berechneten Menge Aluminiumchlorid in Tetrahydrofuran fast quantitativ in Aluminiumwasserstoff überführen:

Die Umsetzung erfolgt bereits in der Kälte sehr rasch. Man erhält eine Lösung von Aluminiumwasserstoff in Tetrahydrofuran, die sich leicht vom gebildeten Calciumchlorid abtrennen läßt und bei Luftzutritt unter Abscheidung von Aluminiumoxydhydrat zersetzt wird.

Umgekehrt kann man aus Lösungen von Aluminiumwasserstoff in Tetrahydrofuran leicht wieder zu Calciumaluminiumhydrid gelangen, wenn man die Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Calciumhydrid einige Zeit zum Sieden erhitzt.

Die Reduktionswirkung von Calciumaluminiumhydrid ist nach den bisherigen Erfahrungen der von Lithiumaluminiumhydrid ähnlich. So wurden z. B. aus Carbonsäuren und Aldehyden primäre Alkohole, aus Nitrilen primäre Amine erhalten.

Über Nickelcarbonylwasserstoff $[\text{NiH}(\text{CO})_3]_2$ — ein neuer Typ eines Carbonylhydrids

Von Helmut Behrens und Freimuth Lohöfer
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule München

(Z. Naturforschg. 8 b, 691—692 [1953]; eingeg. am 4. Nov. 1953)

Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Nickelcarbonyl in flüssigem Ammoniak bildet sich Nickelcarbonylwasserstoff $[\text{NiH}(\text{CO})_3]_2$, ein dimer gebautes Carbonylhydrid, in dem der Wasserstoff keine Säurefunktion ausübt.

In früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß sowohl reine Metallcarbonyle als auch Metallcarbonylhalogenide mit den außerordentlich reaktionsfähigen tiefblauen Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak zu reagieren vermögen und daß bei denjenigen Metallen, von denen Carbonylwasserstoffe bekannt sind, hierbei deren Alkalisalze gebildet werden¹. Es konnte ferner darüber berichtet werden, daß die Reaktion beim Nickelcarbonyl grundsätzlich anders verläuft, nämlich daß hierbei — im Gegensatz zu den Carbonylen des Eisens und Kobalts — kein Alkalimetall-Metallcarbonyl gebildet wird².

Neue Untersuchungen haben nun ergeben, daß auch $\text{Ni}(\text{CO})_4$ durch die blaue Natriumlösung unter Abgabe von CO reduziert wird, wobei ein Nickelcarbonylwasserstoff der Zusammensetzung $[\text{NiH}(\text{CO})_3]_2$ gebildet wird:

Pro Mol. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ müßte hiernach ein Mol. CO entstehen, tatsächlich erhält man aber nur ungefähr die Hälfte an CO, weil der Rest desselben vom Natrium als NaCO gebunden wird, was sich in einem entsprechenden Mehrverbrauch an metallischem Natrium auswirkt (so werden pro Mol. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ etwa 1,5 Mol. Natrium benötigt, und zwar genau 1 Mol. für die Reduktion, etwa 0,5 Mol. für die teilweise Bindung des gasförmigen CO zu NaCO).

Da sowohl NaNH_2 als auch NaCO in flüssigem Ammoniak schwer löslich sind, erhält man nach dem Abfiltrieren eine tiefrote Lösung von reinem $[\text{NiH}(\text{CO})_3]_2$

¹ H. Behrens, Z. Naturforschg. 7 b, 320 [1952].

² H. Behrens, Z. angew. Chem. 64, 621 [1952].