aussortiert. Dabei gehörten die meisten der zuviel herausgefallenen Karten zu Verbindungen, die demselben Typ entsprachen und daher genau so wie die gesuchte Verbindung als Vergleich dienen konnten. Das wesentliche Ergebnis dieser Probe war aber die Tatsache, daß die gesuchten Verbindungen auf jeden Fall erhalten wurden.

Dies zeigt wohl, daß der Schlüssel so einfach gewählt ist, daß einmal in die Kartei aufgenommene Verbindungen sicher gefunden werden, daß aber andererseits die Differenzierung so weit geht, daß aus einer großen Zahl von Karten beim Suchen nur sehr wenige herausfallen, die dann leicht von Hand nachsortiert werden können.

NOTIZEN

Zur Kenntnis von Erdalkali-tetraalkoxoboraten $\text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$. I. Methoxo-Verbindungen

Von Egon Wiberg und Robert Hartwimmer

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. **10 b**, 290—291 [1955]; eingeg. am 1. April 1955)

Durch Einwirkung methylalkoholischer Lösungen von Borsäure-trimethylester auf Magnesium, Calcium, Strontium und Barium lassen sich gemäß $\text{Me} + 2\text{ROH} + 2\text{B}(\text{OR})_3 \rightarrow \text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4]_2 + \text{H}_2$ leicht Erdalkali-tetramethoxoborate $\text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$ gewinnen. Die farblosen, kristallinen Verbindungen sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Alkoholen unlöslich, zersetzen sich beim Erhitzen in Erdalkalialkoholat und Borsäureester und werden von Wasser nur langsam zu Erdalkalihydroxyd, Borsäure und Alkohol hydrolysiert. Ein Beryllium-tetramethoxoborat $\text{Be}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$ kann weder auf dem angegebenen Wege noch durch doppelte Umsetzung von Berylliumchlorid mit Natrium-tetramethoxoborat noch durch Methanolyse von Berylliumboranat erhalten werden, da selbst bei -45° an seiner Stelle nur die Zerfallsprodukte $\text{Be}(\text{OR})_2$ und $\text{B}(\text{OR})_3$ auftreten.

Alkaliborane MeBH_4 lassen sich nach Schlesinger und Mitarbb.¹ u. a. durch Umsetzung der entsprechenden Tetramethoxoborate $\text{MeB}(\text{OR})_4$ mit Diboran gewinnen:

Es war daher von Interesse, nachzuprüfen, ob sich auf analogem Wege die bis dahin noch unbekannten Erdalkali-borane darstellen lassen. Zu diesem Zwecke mußten zunächst die bis jetzt noch nicht beschriebenen Tetramethoxoborate der Erdalkalimetalle hergestellt und charakterisiert werden.² Über diesen Teil der Untersuchung berichtet die vorliegende Mitteilung. Bezüglich der Überführung der gewonnenen Methoxo-Verbindungen in Boranate vgl. die übernächste Mitteilung.³

Die Erdalkali-tetramethoxoborate $\text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$ lassen sich leicht durch Einwirkung methylalkoholischer Lösungen von überschüssigem Borsäure-trimethylester (10% Überschuß) auf das entsprechende Erdalkalimetall gemäß der Reaktionsgleichung

gewinnen. Die exotherme Reaktion setzt nach kurzer Zeit lebhaft unter Wasserstoffentwicklung und Verbrauch des Erdalkalimetalls ein, wobei die Heftigkeit der Umsetzung

¹ H. I. Schlesinger, H. C. Brown, H. R. Hoekstra u. L. R. Rapp, J. Amer. chem. Soc. **75**, 199 [1953].

² In der Literatur findet sich nur eine einzige kurze Angabe über ein Calcium-tetramethoxoborat, die diese Verbindung im Gegensatz zu unseren Ergebnissen als

vom Magnesium zum Barium hin rasch zunimmt. Man kann die verschiedene Reaktionsfreudigkeit der Erdalkalimetalle dadurch etwas ausgleichen, daß man das Magnesium in Form von mit Jod aktivierten Grignard-Spänen, das Calcium in der geraspelten Handelsform und das Strontium und Barium in größeren Stücken dem Ester-Alkohol-Gemisch zufügt. Nach Beendigung der Hauptreaktion kocht man die Reaktionsmischung noch etwa 2 Stdn. lang am Rückflußkühler. Im Falle des Magnesiums, Calciums und Strontiums erhält man so methylalkoholische Lösungen von Magnesium-, Calcium- und Strontium-tetramethoxoborat, während im Falle des in Methylalkohol schwer löslichen Barium-tetramethoxoborats die sofortige Ausscheidung eines weißen Niederschlags zu beobachten ist. Zur Isolierung der Erdalkali-tetramethoxoborate destilliert man das Methanol und den Borsäureester-Überschuß ab, wobei sich gegen Destillationsende das entsprechende Tetramethoxoborat kristallin auszuscheiden beginnt, und treibt schließlich die letzten noch anhängenden Lösungsmittelreste im Verlaufe von 2—3 Stdn. im Vakuum durch Steigerung der Temperatur auf 75° (Magnesium) bis 120° (Barium) über. Die hierbei in quantitativer Ausbeute hinterbleibenden Erdalkali-tetramethoxoborate sind lösungsmittelfrei und entsprechen nach der Erdalkali- und Bor-Bestimmung der Formel $\text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$. Sie stellen weiße, entsprechend der Art ihrer Ausscheidung bei der Darstellung kristalline (Magnesium, Calcium, Strontium) bis amorphe (Barium) Substanzen dar, die gegen Luftfeuchtigkeit relativ beständig sind und unter milderen Bedingungen auch mit ~ 1 Mol. Kristallalkohol erhalten werden können.

Beim Entzünden brennen die Erdalkali-tetramethoxoborate unter Versprühen der Substanz mit grüner Flamme. Wasser zersetzt sie langsam unter Bildung von Metallhydroxyd, Borsäure und Alkohol:

wovon man zur Analyse Gebrauch machen kann (Titration des Metallhydroxyds mit $n/10$ -HCl, Titration der Borsäure nach Zugabe von Mannit mit $n/10$ -NaOH). In Äther, Benzol, Pyridin, Dioxan, Petroläther, Tetrahydrofuran und Dibutyläther sind die Verbindungen unlöslich. Ihre

einen dicken, farblosen, auch beim Erwärmen im Vakuum keinen Borsäureester abspaltenden Sirup beschreibt (Livio Cambi, Atti R. Acad. naz. Lincei, Rend. [5] **23**, I, 244); C. **1914**, I 2, 1412.

³ Z. Naturforsch. **10 b**, 292 [1955].

Löslichkeit in Methylalkohol nimmt vom Magnesiumsalz (sehr leicht löslich) zum Bariumsalz hin (schwer löslich) stark ab. Der Lösungsvorgang erwies sich im letzteren Fall als exothermer Prozeß, da die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt (114 mg = 0,28 mMol in 100 ml bei 21° und 57 mg = 0,14 mMol in 100 ml bei 60° C).

Die thermische Zersetzung der Erdalkali-tetramethoxoborate im Hochvakuum verläuft unter Spaltung in Alkoholat und Borsäureester:

Dabei wurden für die verschiedenen Verbindungen folgende Temperaturen des Zersetzungsbeginns gefunden:

Die Temperaturen für eine stürmische Zersetzung lagen durchweg um 20–30° höher. Bei diesen Temperaturen waren die Verbindungen bereits nach 10–15 Minuten zu 70–90% in ihre Komponenten zerlegt.

Versuche zur Darstellung eines Beryllium-tetramethoxoborats

Zum Unterschied vom Magnesium, Calcium, Strontium und Barium reagiert selbst feinstverteiltes metallisches Beryllium nicht gemäß (1) mit einer methylalkoholischen Lösung von Borsäuremethylester. Auch amalgamiertes Beryllium zeigt, abgesehen von einer anfänglichen geringen Wasserstoffentwicklung, keine Reaktion.

Daher wurde versucht, auf dem Wege einer doppelten Umsetzung nach

die gewünschte Verbindung zu erhalten. Gibt man entsprechend dieser Gleichung äquivalente Mengen methylalkoholischer Lösungen von Berylliumchlorid und Natrium-tetramethoxoborat zusammen, so fällt in der Tat sofort reines Natriumchlorid aus. Aber aus der vom NaCl-Niederschlag abgetrennten Lösung läßt sich weder durch Abdestillieren des Alkohols (bei 65° unter Normaldruck oder bei –45° im Hochvakuum) noch durch Zugabe eines Fällungsmittels (Äther oder Petroläther) ein Beryllium-tetramethoxoborat $\text{Be}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$ isolieren. Im ersten Fall findet sich das gesamte Bor als Borsäuremethylester im abdestillierten Methylalkohol und das gesamte Beryllium als Berylliummethylat im Rückstand, während im zweiten Fall beide Komponenten nebeneinander in Lösung bleiben und beim Einengen der Lösung in gleicher Weise zu trennen sind. Der bei der Reaktion (5) intermediär zu erwartende Komplex $\text{Be}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$ ist also unter den angegebenen Bedingungen nicht beständig und zerfällt selbst bei tiefen Temperaturen leicht gemäß (4) in seine Komponenten $\text{Be}(\text{OR})_2$ und $\text{B}(\text{OR})_3$. Analoges ist bei Durchführung der Reaktion (5) in Tetrahydrofuran der Fall, mit dem Unterschied, daß hier bei der Zugabe der Reaktionskomponenten nicht nur das Natriumchlorid, sondern auch das Berylliummethylat ausfällt, so daß nach Abtrennung des Niederschlags die Lösung nahezu rückstandsfrei abdestilliert und sich im Destillat

das gesamte Bor als Borsäuremethylester vorfindet.

Schließlich wurde noch versucht, durch Methanolyse von Berylliumboranat bei tiefer Temperatur gemäß

zum Ziel zu kommen. Kondensiert man im Hochvakuum auf reines, sublimiertes Berylliumboranat Methylalkohol auf und erhöht die Temperatur des Reaktionsgefäßes langsam auf –45° C, so werden in der Tat 8 Mol. Wasserstoff entwickelt. Destilliert man anschließend bei der gleichen niedrigen Temperatur von –45° den Methylalkohol ab, so hinterbleibt ein trockener, pulvriger, bor-freier Rückstand von Berylliummethylat, während sich im methylalkoholischen Destillat das gesamte Bor als Borsäuremethylester wiederfindet. Auch hier treten also an Stelle des Beryllium-tetramethoxoborats $\text{Be}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$ seine Zerfallsprodukte $\text{Be}(\text{OR})_2$ und $\text{B}(\text{OR})_3$ auf (4). Man muß somit schließen, daß die Tendenz zur Bildung von Beryllium-tetramethoxoborat aus Berylliummethylat und Borsäuremethylester gering ist.

Zur Kenntnis von Erdalkali-tetraalkoxoboraten $\text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$. II. Äthoxo-Verbindungen

Von Egon Wiberg und Robert Hartwimmer

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. 10 b, 291–292 [1955]; eingeg. am 1. April 1955)

Wie die Erdalkali-tetramethoxoborate $\text{Me}[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]_2$ lassen sich auch die homologen Äthoxo-Verbindungen $\text{Me}[\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_2$ durch Umsetzung von metallischem Calcium, Strontium oder Barium mit alkoholischen Lösungen von Borsäureester gewinnen: $\text{Me} + 2 \text{ROH} + 2 \text{B}(\text{OR})_3 \rightarrow \text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4]_2 + \text{H}_2$. Die farblosen, kristallinen, in Alkohol, Tetrahydrofuran, Benzol, Cyclohexan und Äther mit abnehmender Leichtigkeit löslichen Verbindungen zersetzen sich thermisch leichter als die entsprechenden Methoxo-Verbindungen in Erdalkali-alkohol und Borsäureester. Besonders leicht erfolgt dieser Zerfall beim Magnesium-tetraäthoxoborat, weshalb seine Reindarstellung auf dem genannten Wege wenig aussichts-voll ist.

In analoger Weise wie die Erdalkali-tetramethoxoborate $\text{Me}[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]_2$ (s. vorangehende Mitt.) sind auch die homologen Erdalkali-tetraäthoxoborate $\text{Me}[\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_2$ durch Einwirkung von metallischem Calcium, Strontium oder Barium auf alkoholische Lösungen von Borsäureester gewinnbar:

Ein großer Alkoholüberschuß dient hierbei zugleich als Lösungsmittel für die gebildeten Komplexe. Da die Reaktion gemäßiger als im Falle der Methoxo-Verbindungen abläuft, werden die Erdalkalimetalle zweckmäßig in feinerer Verteilung angewandt und die Reaktionsmischungen 8–14 Stdn. lang am Rückflußkühler gekocht. Zur Isolierung der Verbindungen werden die Lösungen von unumgesetztem Metall und etwaigen Verunreinigungen abzentrifugiert bzw. unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit durch Filtration abgetrennt und bis zur sirupösen Konsistenz eingeeengt. Bei der Entfernung des restlichen Alkohols und Borsäureesters im Vakuum muß zur Vermeidung einer Spaltung der gebildeten Erdalkali-tetraäthoxoborate $\text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$ gemäß