des Calciums, Strontiums und Bariums sind unlöslich in Äther, Benzol und Dioxan. Ihre Löslichkeit in Tetrahydrofuran nimmt in der Richtung vom Bariumboranat (schwerlöslich) zum Calciumboranat (leichtlöslich) stark zu. In *Laugen* lösen sich die Verbindungen ohne Zersetzung auf. In *Wasser*, in dem sie ebenfalls schnell und gut löslich sind, ist eine sich stetig verlangsamende Wasserstoffentwicklung zu beobachten, die auch nach vielen Stdn. noch nicht beendet ist. Mit *Säuren* erfolgt schnelle und quantitative Hydrolyse. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist somit p_H -abhängig. Die *thermische* Beständigkeit der Erdkaliboranate ist sehr groß. Im Hochvakuum tritt unter gleichzeitigem Schmelzen der Verbindung eine Zersetzung beim Magnesiumsalz oberhalb von 280° , beim Calciumsalz oberhalb von 320° und beim Strontium- und Bariumsalz oberhalb von 350° bzw. $\sim 400^\circ$ C ein. Als gasförmiges Thermolyseprodukt entsteht nur Wasserstoff, wobei jedoch nicht sämtliche 8 Wasserstoffatome des Moleküls abgegeben werden. Die festen, graubraunen Zersetzungsrückstände sind uneinheitlicher Natur und enthalten neben elementarem Bor (braun) ein gegen Wasser aktives Produkt, wahrscheinlich Erdalkalihydrid. Somit verläuft die Zersetzung in der Hauptsache wohl nach

Zur Kenntnis von Erdkaliboranaten $\text{Me}[\text{BH}_4]_2$

II. Darstellung aus Erdalkali-alkoholaten und Diboran

Von Egon Wiberg und Robert Hartwimmer

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. **10 b**, 294–295 [1955]; eingeg. am 1. April 1955)

Die Äthylate des Calciums, Strontiums und Bariums reagieren in siedendem Tetrahydrofuran leicht mit Diboran unter Bildung von *Boranaten*:

die dabei in Form kristalliner Di-tetrahydrofuranate $\text{Me}[\text{BH}_4]_2 \cdot 2 \text{OC}_4\text{H}_8$ isolierbar sind. In Äther verläuft die Umsetzung nur unvollständig, in Abwesenheit eines Lösungsmittels unter Bildung von Vorstufen der Formel $\text{Me}[\text{BH}_3\text{OR}]_2$. Die Methylate der Erdalkalimetalle sind in allen drei Fällen wesentlich reaktionsträger als die Äthylate.

Die Alkaliboranate MeBH_4 lassen sich nach Schlesinger und Mitarbb.¹ u. a. durch Einwirkung von gasförmigem Diboran auf festes Alkalialkoholat gemäß der Mehrstufenreaktion (1) gewinnen²:

Es wurde daher geprüft, ob sich auf analogem Wege auch Erdkaliboranate gewinnen lassen.

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

² Vgl. I. Mitt.: E. Wiberg u. R. Hartwimmer, Z. Naturforsch. **10 b**, 292 [1955].

Umsetzung ohne Lösungsmittel

Methylate. Ohne Verwendung eines Lösungsmittels setzen sich die Methylate der Erdalkalimetalle bei Temperaturen von 30 – 100° nur unvollkommen bzw. überhaupt nicht (Barium) mit Diboran um. Am besten reagiert noch das Calciummethylat, wobei der aufgenommene Borwasserstoff im Hochvakuum bei 100° und höheren Temperaturen nicht wieder zu entfernen ist. In auffälliger Weise ergaben mehrere Versuche bei mittleren Temperaturen Reaktionsprodukte mit einem Ca:B:H-Verhältnis von 1:1:3, was im Verein mit der beobachteten Zunahme des Gewichts des Ausgangs-Alkoholats für die Bildung einer Additionsverbindung $\text{Ca}(\text{OR})_2 \cdot \text{BH}_3 = \text{CaOR}(\text{BH}_3\text{OR})$ spricht [vgl. obige Reaktionsstufe (1a)]. Die erhaltenen Präparate brannten beim Entzünden mit grüner Flamme, wobei sie lebhaft versprühten. Bei Zugabe von Säuren wurden sie unter lebhafter Wasserstoffentwicklung binnen kurzem vollkommen hydrolysiert, während die Ausgangs-Methylate von Wasser und Säuren nur langsam angegriffen werden. Der Bor- und Wasserstoffgehalt der Reaktionsprodukte war im übrigen naturgemäß von dem Zerteilungsgrad des Methylats, der Diboranzugabe, der Zeit und der Reaktionstemperatur abhängig.

Äthylate. Wesentlich leichter als die Methylate reagieren bei 70 – 80° die Äthylate mit Diboran. Äußerlich ist dabei an den Ausgangssubstanzen keine Veränderung wahrzunehmen, doch lösen sich die Reaktionsprodukte im augenfälligen Gegensatz zu jenen sofort und leicht unter geringer Wasserstoffentwicklung klar in Wasser auf, während bei Säurezugabe heftige Wasserstoffentwicklung einsetzt. Die Analysen ergeben für das Verhältnis Me:B:H Maximalwerte von 1:2:6, was im Verein mit der Gewichtszunahme während der Reaktion und im Einklang mit der Reaktionsstufe (1a) für die Bildung von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Me}(\text{OR})_2 \cdot 2 \text{BH}_3 = \text{Me}[\text{BH}_3\text{OR}]_2$ spricht. Daß es sich nicht um ein Gemisch von 3 Mol. $\text{Me}[\text{BH}_4]_2$ und 1 Mol. $\text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$ handelt, geht daraus hervor, daß sich das Reaktionsprodukt leicht und schnell in Wasser löst ($\text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$ wird von Wasser nur langsam hydrolysiert), in Tetrahydrofuran unlöslich ist ($\text{Me}[\text{BH}_4]_2$ löst sich in Tetrahydrofuran) und im Hochvakuum bis 320° nicht zersetzt wird ($\text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$ zerfällt oberhalb von 160° unter Abspaltung von Borsäureester). Die Reaktionsfähigkeit der Äthylate nimmt wie die der Methylate mit abnehmendem Salzcharakter, also in Richtung vom Barium- zum Calciumalkoholat hin etwas zu. Die Verhältnisse liegen hier also umgekehrt wie bei den Tetramethoxoboranen $\text{Me}[\text{B}(\text{OR})_4]_2$, wo die Bariumverbindung leichter als die Calciumverbindung reagiert (vgl. vorangehende Mitteilung).

Umsetzung in Äther

Leitet man in eine am Rückflußkühler siedende ätherische Suspension von feinverteilter Erdalkali-alkoholat 2–3 Stdn. lang unter Rühren Diboran ein und trennt anschließend den Niederschlag ab, so erweist sich die *Lösung* als frei von erdalkali-haltigen aktiven Produkten, während der *Niederschlag* bei der Zersetzung mit Säuren Wasserstoff entwickelt. Die Analyse zeigt, daß das Verhältnis B:H rund 1:4 beträgt, daß aber das Verhältnis

B: Me keineswegs den theoretischen Wert 2:1 erreicht, sondern meist kleiner als 1:1 ist. Man muß hieraus schließen, daß die Reaktion als Oberflächenreaktion nur unvollständig verläuft und zu einem Gemisch von unverändertem Me(OR)_2 und gebildetem $\text{Me[BH}_4\text{]}_2$ führt.

Umsetzung in Tetrahydrofuran

Destilliert man auf feinverteiltes Calcium- oder Strontiumäthylat absolutes Tetrahydrofuran³ auf und leitet in die am Rückflußkühler siedende Suspension unter Rühren mehrere Stdn. lang einen langsamen Diboranstrom⁴ ein, so geht das Alkoholat unter Bildung von Boranat in Lösung⁵:

Man trennt anschließend durch Zentrifugieren die Lösung vom eventuell noch unverbrauchten Alkoholat (boranatfrei) ab und destilliert entweder aus der klaren Lösung im Hochvakuum das Tetrahydrofuran, den gebildeten Borsäureester (2) und das gelöste Diboran ab (wobei sich gegen Ende des Einengens aus der ölig gewordenen Lösung weiße Kristalle ausscheiden) oder fällt die Boranate aus der Tetrahydrofuranlösung durch Zugabe eines gleichen Volumens Petroläther aus. Nach völliger Entfernung des anhaftenden Tetrahydrofurans (kurzes Erwärmen des Gefäßes mit dem Föhn) hinterbleibt das Erdalkaliboranat $\text{Me[BH}_4\text{]}_2$ in Form eines Di-tetrahydrofuranats. Im Falle des Bariumäthylats wandelt sich wegen der Schwerlöslichkeit des Bariumboranats in Tetrahydrofuran das Äthylat in die nadelförmigen Kristalle des Bariumboranat-Di-tetrahydrofuranats um, was sich auf die Reindarstellung der Verbindung erschwerend auswirkt.

Wesentlich schlechter als die Äthylate reagieren die Methylate der Erdalkalimetalle in Tetrahydrofuran mit Diboran. Dagegen sind z. B. die Butylate fast so reaktionsfähig wie die Äthylate.

³ Vgl. Anm. 3 der 1. Mitt.²

⁴ Das Diboran wurde durch Zutropfen von BF_3 -Ätherat zu einer ätherischen LiBH_4 -Lösung gemäß $3 \text{LiBH}_4 + \text{BF}_3 \rightarrow 3 \text{LiF} + 2 (\text{BH}_3)_2$ dargestellt und durch eine auf -50° gekühlte Falle von mitübergegangenen Äther befreit.

⁵ Das Verfahren wurde März 1955 von der Metallgesellschaft A.G. Frankfurt a. M. zum Patent angemeldet (M 26 353 IV b/12 i).

Zur Kenntnis von Erdalkaliboranaten $\text{Me[BH}_4\text{]}_2$

III. Synthese aus Erdalkalihydriden und Diboran

Von Egon Wiberg und Robert Hartwimmer

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforschg. 10 b, 295–296 [1955]; eingeg. am 1. April 1955)

Die Hydride des Calciums, Strontiums und Bariums wandeln sich in siedendem Tetrahydrofuran beim Einleiten von Diboran leicht in Boranate um:

Bei Verwendung von Äther statt Tetrahydrofuran tritt diese Reaktion nicht ein.

Manche Doppelhydride lassen sich einfach und in guter, oft quantitativer Ausbeute durch direkte Vereinigung der

Einzelhydride in einem geeigneten Lösungsmittel gewinnen. Das in dieser Hinsicht wohl bekannteste Beispiel ist die Darstellung von Lithiumboranat aus Lithiumhydrid und Diboran in ätherischem Medium¹:

Während bei Abwesenheit des Lösungsmittels auch bei erhöhter Temperatur und feinsten Verteilung des Lithiumhydrids keinerlei Reaktion im Sinne von (1) zu beobachten ist, vollzieht sich in Gegenwart von Äther die Bildung des Lithiumboranats rasch und quantitativ. Maßgeblich hierfür ist die solvatisierende Wirkung des Äthers auf das Lithium, die zur Bildung eines äther-löslichen, durch Eindampfen der Lösung isolierbaren Lithiumboranat-Ätherats Veranlassung gibt. Im Falle des stärker salzartigen Natriumboranats NaBH_4 ist auch in Äther eine Darstellung aus den Einzelkomponenten NaH und $(\text{BH}_3)_2$ nicht mehr möglich, da die Solvatisierungstendenz des Natriumions gegenüber Äther zu gering und Natriumboranat daher in Äther unlöslich ist. Dementsprechend lassen sich auch die Boranate des Calciums, Strontiums und Bariums zum Unterschied von den solvatisierungs-freudigeren Boranaten des Berylliums und Magnesiums in Äther nicht aus den zugrunde liegenden Einzelhydriden synthetisieren.

Es wurde nun versucht, durch Verwendung eines Äthers mit größerem Dipolmoment die Umsetzung von Erdalkalihydriden mit Diboran gemäß

zu erzwingen. Als solcher Äther bot sich das Tetrahydrofuran an. In der Tat gelang hier die gesuchte Synthese der Erdalkaliboranate ohne Schwierigkeiten².

Calciumboranat. Leitet man in eine Suspension von feinverteiltem Calciumhydrid in absolutem Tetrahydrofuran bis zur Sättigung Diboran³ ein und kocht die Reaktionsmischung unter kräftigem Rühren und Einleiten eines Diboranstroms mehrere Stdn. lang am Rückflußkühler, so geht das Calciumhydrid unter Bildung von Calciumboranat (2) in Lösung. Saugt man anschließend die Lösung vom Rückstand (unverbrauchtes Calciumhydrid) ab und dampft sie im Vakuum zur Trockne ein, so scheiden sich im Verlaufe des Einengens weiße, schuppige Kristalle der Zusammensetzung $\text{Ca(BH}_4\text{)}_2 \cdot 2 \text{OC}_4\text{H}_8$ aus⁴. Das Diboran wird bei der Umsetzung (2) quantitativ verbraucht: Erhitzt man etwa eine Tetrahydrofuran-Lösung von bekanntem Diborangehalt wie zuvor mit überschüssigem Calciumhydrid, so ergibt die vom unverbrauchten Calciumhydrid abgetrennte Lösung bei der Analyse ein Ca: B-Verhältnis von 1:2, was nur möglich

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

² Das Verfahren wurde März 1955 von der Metallgesellschaft A.G. Frankfurt a. M. zum Patent angemeldet (M 26 352 IV b/12 i).

³ Das Diboran wurde aus aktiviertem, in Äther suspendiertem Lithiumhydrid durch Zutropfen von Borfluorid-Ätherat entwickelt und mittels eines Kühlers von Äther befreit.

⁴ Vgl. 1. Mitt.: E. Wiberg, H. Nöth u. R. Hartwimmer, Z. Naturforschg. 10 b, 292 [1955].