

Darstellung und schwingungsspektroskopische Untersuchungen von Alkyl- und Arylborhalogeniden

Von W. HAUBOLD und J. WEIDLEIN

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Professor Josef Goubeau zum 75. Geburtstage am 31. März 1976 gewidmet

Inhaltsübersicht. Alkylborhalogenide R_mBX_{3-m} ($R = CH_3, C_2H_5$; $X = Cl, Br$; $m = 1-3$) lassen sich aus BX_3 und Tetraalkylblei als Alkylierungsmittel herstellen. Schwingungsspektroskopische Daten (IR und Raman) von R_nBY_{3-n} ($Y = F, Cl$ und Br ; $n = 1-3$) und $C_6H_5BY_2$ werden zusammenfassend diskutiert. Die gemischten Halogenide $RBXY$ werden spektroskopisch charakterisiert.

Preparation and Vibrational Spectra of Alkyl- and Arylboronhalides

Abstract. Organohaloboranes R_mBX_{3-m} ($R = CH_3, C_2H_5$; $X = Cl, Br$; $m = 1-3$) can be prepared from BX_3 and tetraalkyllead as alkylating agent. Data of the vibrational spectra (i.r. and Raman) of R_nBY_{3-n} ($Y = F, Cl$ and Br ; $n = 1-3$) and $C_6H_5BY_2$ are tabulated and assigned. Mixed halides i. e. $RBXY$ compounds are spectroscopically characterized.

Einleitung

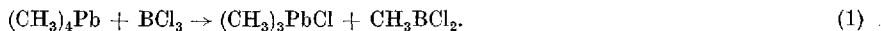
Für Untersuchungen von Bis-dihalogenborverbindungen [1, 2] wurden spektroskopische Daten der einfachen Alkylborhalogenide benötigt. Es soll hier über die Darstellung dieser einfachen Verbindungen durch Alkylierung der Bortrihalogenide mittels Tetraalkylblei berichtet werden. Die den KMR-Spektren dieser Verbindungen entnommenen δ -Werte sind nur aufgeführt, sofern sie nicht bereits von anderen Autoren zusammenhängend publiziert worden sind. Die Ergebnisse der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen sind in Tab. 2 und 3 zusammengefaßt und mit bekannten Daten verglichen.

Darstellung [3]

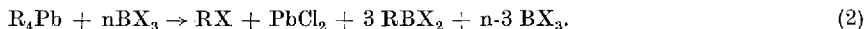
Zink-, Quecksilber-, Aluminium- und Zinnalkyle sind als Alkylierungsmittel bei der Darstellung von Alkylborhalogeniden eingesetzt worden. NÖTH und VAHRENKAMP [4] beschreiben die Synthese der hier behandelten Verbindungen aus Tetraalkylzinn und Borhalogeniden. Gegenüber den oft schwierig zugänglichen und teilweise selbstentzündlichen Metallorganylen stellen die entsprechenden Bleiderivate billige und einfach zu handhabende Ausgangsmaterialien dar. Bekannt ist ihre Verwendung zur Darstellung von Trimethylbor und Trivinylbor [5, 6]. Die gleichen Autoren verwendeten $(CH_3)_4Pb$ zu Methylierungsversuchen an Borsubhalogeniden [5]. Die Möglichkeit, Borhalogenide mit R_4Pb zu alkylieren,

und die Geschwindigkeit dieser Reaktionen hängen von der Lewissäurestärke der Borverbindung ab. Wie beim Tetraalkylzinn beobachtet man bei den entsprechenden Bleiverbindungen eine nur sehr langsame, für präparative Zwecke nicht ausreichende Reaktion zwischen BF_3 und R_4Pb , während BCl_3 bereits bei -80 bis -60°C und BBr_3 bei noch tieferen Temperaturen alkyliert werden können.

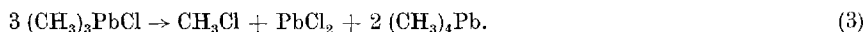
Bei den zinnorganischen Alkylierungsmitteln geht die Übertragung des Restes R auf BX_3 stufenweise vonstatten; man kann z. B. R_2BBr erhalten, ohne daß niedriger oder höher alkylierte Nebenprodukte gebildet werden [4]. Hier wird der Unterschied der Lewissäurestärke bei den Alkylborhalogeniden $\text{R}_{3-n}\text{BX}_n$ einerseits und den entsprechenden Zinnverbindungen $\text{R}_{4-n}\text{SnX}_n$ andererseits zur gezielten Synthese genutzt. Die Bleiverbindungen sind stärkere Alkylierungsmittel, außerdem zerfallen die auftretenden Methyl- bzw. Äthylbleidi- und trihalogenide leicht in Bleiverbindungen mit niedrigerer Oxydationsstufe. Deshalb läßt sich hier eine schrittweise Übertragung einer Alkylgruppe unter Bildung der reinen Verbindungen RBX_2 bzw. R_2BX nicht durchführen. Beim Versuch, CH_3BCl_2 nach Gl. (1) darzustellen, wird stets etwas $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ gebildet, da gegenüber $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ der Reaktivitätsunterschied zwischen BCl_3 und CH_3BCl_2 zu gering ist, um eine selektive Alkylierung von BCl_3 zu ermöglichen.



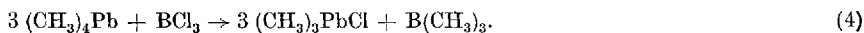
Unter geeigneten Versuchsbedingungen erhält man jedoch eine gewünschte Komponente als Hauptreaktionsprodukt. (Exp. Teil). Es lassen sich bis zu 3 Alkylgruppen von einem R_4Pb -Molekül übertragen; entstehende Alkylblei(IV)-trihalogenide zerfallen in Alkyl- und Blei(II)-halogenid [7].



Andere mögliche Zersetzungsreaktionen z. B. nach Gl. (3) ändern nichts an der Gesamtbilanz. Nur bei zu hohen Reaktionstemperaturen scheint auch in geringer Menge elementares Blei aufzutreten.



Während bei überschüssigem BCl_3 zur Ausnutzung von 3 Alkylgruppen pro Molekül R_4Pb mehrere Stunden auf $80-100^\circ\text{C}$ erhitzt werden muß, beobachtet man bei Bortribromid, daß zunächst gebildetes R_3PbBr schon bei Raumtemperatur mit weiterem BBr_3 reagiert. Allerdings vermag $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbBr}$ z. B. Diäthylborbromid nicht mehr vollständig in Triäthylbor überzuführen. Man kann aber umgekehrt die Schwerflüchtigkeit und Stabilität von $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ ausnutzen, um Trimethylbor ohne das schwer abtrennbare Methylechlorid darzustellen.

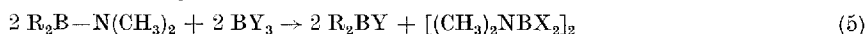


HOLLIDAY und Mitarb. nehmen an, daß bei der Alkylierung mit Tetraalkylblei ein gleicher Vierring-Übergangszustand durchlaufen wird wie bei der Verwendung von Aluminiumalkylen [5].



Eine Alkylierung wird verhindert, wenn das Boratom vierfach koordiniert ist, wie z. B. im $(\text{CH}_3)_3\text{NBCl}_3$, aus dem $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ das Amin nicht verdrängen kann. Die Beobachtung, daß auch das monomer vorliegende $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$ mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ nicht mehr in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ übergeführt werden kann, zeigt, daß bereits durch eine zu geringe Lewisacidität der Borkomponente die Alkylierung unterbunden wird. Daß $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ gegenüber BCl_3 nicht mehr alkylierend wirkt [5], gilt nur bei tiefen Temperaturen. Es läßt sich allerdings nicht entscheiden, ob $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ direkt Methylreste überträgt oder ob es erst nach Gl. (3) zerfällt und das gebildete $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ weiter alkylierend wirkt. Bei den Bromverbindungen ist eine direkte Reaktion anzunehmen.

Konnten die entstandenen Alkylborhalogenide nicht in ausreichender Reinheit isoliert werden (s. Exp. Teil), wurde eine der durch Gl. (5) bzw. (6) beschriebenen Methoden zur Darstellung verwendet.



Die weiteren, spektroskopisch untersuchten Phenylborhalogenide und Alkylborfluoride wurden nach bekannten Verfahren dargestellt [3]. Die Alkylborverbindungen RBXY mit verschiedenen Halogenatomen X und Y bilden sich in der Mischung von RBX_2 und RBY_2 . Sie lassen sich spektroskopisch eindeutig nachweisen, aber nicht isolieren.

Einer möglichen Reindarstellung von $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BBrCl}$ [8] wurde klar widersprochen [9].



Eine quantitative Auswertung und die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_a , K_b und K_c wurde nicht durchgeführt, die relative Größe läßt sich aber leicht abschätzen und ergibt folgende Reihenfolge: $K_a \gg K_b > K_c$. Gleichgewichtsmessungen an Gemischen der Trihalogenide BX_3/BY_3 ergaben die gleiche Abstufung [10, 11].

Kernmagnetische Resonanzspektren

Die gemessenen chemischen Verschiebungen der ^{11}B -Kerne der Alkylborhalogenide $\text{R}_{3-n}\text{BX}_n$ stimmen auf ± 1 ppm mit den von NÖTH und VAHRENKAMP veröffentlichten Werten überein, mit $\pm 0,03$ ppm gilt dies auch für die Protonenresonanzspektren, sofern unter genau gleichen Bedingungen gemessen wurde [4, 12].

Wie bei den Bortrihalogeniden BX_3/BY_3 [13] ist auch bei den Alkylbordihalogeniden der Halogenaustausch bei Raumtemperatur langsam genug, um das Vorliegen von RBXY Molekülen mit der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie nachweisen zu können. Die ^1H , ^{11}B und ^{19}F δ -Werte der Verbindungen RBXY mit 3 verschiedenen Liganden am Boratom liegen erwartungsgemäß zwischen den Werten von RBX_2 und RBY_2 (Tab.1). Mißt man für zwei Ausgangsverbindungen gleiche chemische Verschiebungen, — z. B. haben CH_3BCl_2 und CH_3BBr_2 gleiche ^1H und ^{11}B δ -Werte — dann läßt sich das Vorliegen von RBXY nur schwingungsspektroskopisch beweisen. Protonenresonanzspektren von

Mischungen der Äthylbordi-halogenide lassen sich nicht mehr auswerten; die 3 verschiedenen Äthylgruppen ergeben drei A_3B_2 -Spektren, deren Überlagerung insbesondere bei der durch die Borkerne bedingten Linienverbreiterung zu nicht mehr deutbaren Spektren führt.

Die Ergebnisse der ^{19}F -KMR-Messungen sind in Tab.1 mit δ -Werten und Kopplungskonstanten aufgeführt.

Tabelle 1 Chemische Verschiebung δ (in ppm)^{a)} und Kopplungskonstanten J_{BF} (in Hz) der ^{11}B , ^1H und ^{19}F Kerne der in der Mischung von $\text{RBX}_2/\text{RBY}_2$ vorliegenden Verbindungen RBXY

Verbindung	δ (^{11}B)	J_{BF}	δ (^1H) CCl_4 - Lsg., 20–30%	δ (^{19}F)	J_{FB}
MeBClF	–43,8	100 d	–0,90 b	–54,2	101 qu
MeBBrF	–45,2	112 d	–0,93 b	–72,0	113 qu
$\text{MeBBrCl}^{\text{b)}$	–61,5 b		–1,3 b	—	
EtBClF	–45,0	90 d	—	–48,3 [14]	95 qu
EtBBrF	–46,3	110 d	—	–65,8	115 qu
$\text{EtBBrCl}^{\text{b)}$	–63,0 b		—	—	
PhBClF	–41,0	80 ± 10 d	—	–27,0 b	
PhBBrF	–34,2	125 ± 10 d	—	–45,0 b	
$\text{PhBBrCl}^{\text{b)}$	–56,0 b		—	—	

^{a)} Als Standards wurden verwendet: $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ext; TMS int.; CF_3COOH ext. Positive δ -Werte bedeuten Resonanz bei höherer Feldstärke.

^{b)} nicht von $\text{RBCl}_2/\text{RBBR}_2$ unterscheidbar.

b = breit; d = Dublett; qu = Quartett.

Schwingungsspektren

Von allen Organoborhalogeniden wurden zur Erweiterung und Ergänzung des schon bekannten Datenmaterials die Ramanspektren flüssiger sowie die IR-Spektren flüssiger und/oder gasförmiger Proben aufgenommen. Eingehend diskutiert sind bisher die Schwingungsspektren der Methyl- und Dimethylborhalogenide (Halogen = F [15, 16], Cl [17], Br [18]) sowie die IR- und z. T. die Ramanspektren der entsprechenden Phenylhomologen [19–24], so daß mit Hilfe dieses Vergleichsmaterials eine Zuordnung der IR- und Ramanspektren der Mono- und Diäthyl-derivate problemlos möglich war. Die in Tab.2 zusammengestellten Frequenzwerte gehören den fünf $A_1 + B_1$ „in plane“ Schwingungen der BX_2Y -Grundgerüste an. Diese Liste enthält fast ausschließlich eigene Meßwerte, die sich im Falle der verschiedenen Methyl-derivate nicht nennenswert von den Literaturangaben unterscheiden. Der z. T. neu aufgenommene IR-Bereich zwischen 400 und etwa 250 cm^{-1} ist berücksichtigt worden. Schwierigkeiten traten bei der Zuordnung der Phenylborhalogenidspektren auf. Derartige, bei vielen anderen X-Phenyl-Verbindungen auftretende Probleme sind auf eine Reihe sog. X-sensitiver Schwingungen zurückzuführen. Bei diesen Vibrationen kann von „Ringschwingungen“ gesprochen werden, deren Frequenzlage aber sehr stark

Tabelle 2 Gerüstschwingungen von X₂BY (in cm⁻¹)

X ₂ BY mit X=	Y=	Reinheit ^{a)} mind. %		ν_s BX (Int.)	ν_{as} BX (Int.)	ν BY (Int.)	δ_s BX ₂ (Int.)	δ XBY (Int.)	Lit.
Me	Me	98	IR g RE f	— 678 vs	1160 vs 1152 s—m	—	—	490 vw 321 s—m	
Et	Et	98	IR g RE f	— 620 vs, br	1120 vs, br 1115 vw	—	—	445 m 370 m	
Ph	Ph ^{b)}		IR	828 ber.	1242			641 599	[21]
Me	F	95	IR g RE f	710 vw 710 vs	1152 s 1155 w	1261 s 1250 w	n. beob. 310 w—m	405 m 405 m	[15]
Et	F	95	IR g RE f	680 vw, br 682 vs	1100 s, br 1105 w	1220 s 1230 w	355 vw, sh 350 w—m	410 w, br 410 sh	
Ph	F ^{b)}		IR	1338 sh	1375 m	1348 s—m	582 w	606 w—m	[19]
F	Me	95 60/40 Me ₂ BF	IR g RE f	1250 s 1250 w—m	1350 vs 1345 vw, br	n. beob. 779 vs	(482) 485 m	482 s 478 sh	[15, 16]
F	CD ₃ ^{b)}		IR RE	1193 s n. beob.	1348 vs n. beob.	723 w 725 vs	470 470	305 305	[16]
F	Et	95	IR g RE f	1220 vs 1235 w, br	1360 vs n. beob.	verdeckt 752 vs	(480) 460 w—m, br	480 w—m, (460)	
F	Ph	95	IR, g, f RE f	1080 m 1078 s	1340 vs, br 1338 w, br	— 728 vs	570 m 568 w—m	—	[19, 20]
Me	Cl	95	IR g RE f	1080 s 1070 w	1120 s 1150 w, br	590 m 580 vs	(310) 310 m	310 w (310)	[17]
Et	Cl	90	IR g, f RE f	1010 w, br 1030 w, sh	1080 vs, br 1075 w	548 w—m 551 vs	n. beob. 345 m	210 (m ?)	
Ph	Cl ^{b)}		IR	1222	1335	910 (?)	565	580	[19]
Cl	Me	95	IR g RE f	540 w—m 538 vs	1018 vs 1012 w, br	1078 s 1087 w	(265) 276 s, br	265 w (276)	[17]
Cl	Et	95	IR g, f RE f	550 m—w 549 vs	890 vs 890 w, br	1065 s, br 1068 w—m	265 vw 270 w—m	190 w ?	
Cl	Ph ^{c)}	95	IR f RE f	n. beob. 383 vs	910 vs 897 w	1230 s 1231 w, br	n. beob. 230 m	633 m 632 w—m	[19, 22, 23]
Me	Br	95	IR g RE f	1052 s 1050 w	1130 s—m 1145 vw	500 w—m 495 s—m	(285) 280 m, br	285 w (280)	[18]
Et	Br	90	IR g RE f	1010 w 1030 vw	1075 vs, br 1070 vw, br	470 w—m 465 vs	295 vw 308 m	170 w—m	
Ph	Br ^{b)}		IR	1167	1261	837 (?)	550	580	[19]
Br	Me	95	IR, g, f RE f	423 m 424 vs	965 s 970 w, br	1060 s 1055 vw, br	175 s	250 w—m	[18]
Br	Et	95	IR g, f RE f	410 w 405 vs	930 vs 930 w, br	1050 vs 1040 vw, br	172 s—m	223 w	
Br	Ph ^{c)}	95	IR f RE f	278 w 278 vs	808 vs 808 vw, br	1225 s 1222 m	n. beob. 206 w	603 m 602 w—m	[19, 22, 24]

a) Reinheit bestimmt nach ¹¹B-Signal und Dampfdruck/bzw. Siedepunkt, f: Aufnahme als Flüssigkeit; g: Aufnahme im gasf. Zustand.

b) Werte der Literatur entnommen. c) früher getroffene Zuordnung geändert.

Me = CH₃, Et = C₂H₅, Ph = C₆H₅. v = sehr, w = schwach, m = mittel, s = stark und sh = Schulter sowie br = breit.

von der Art (z. B. Masse, Elektronegativität o. ä.) des Liganden X abhängt, und denen außerdem mehr oder weniger große Anteile von Gerüstschwingungen (z. B. Phenyl-C-Valenzschwingungen) zuzuordnen sind. Diese Verhältnisse führten sicherlich zu den unterschiedlichen Zuordnungsvorschlägen bei den Phenylbor-dihalogeniden [19, 20, 22–24].

Beispielsweise werden beide BBr_2 -Valenzschwingungen in den Spektren des PhBBr_2 von BUTCHER [22] bzw. NIEDENZU [19] und Mitarb. einer intensiven Bandengruppe zwischen $800\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet.

LOCKHART [24] diskutiert dagegen eine deutliche Trennung der symmetrischen (606 cm^{-1}) und der asymmetrischen (806 cm^{-1}) Valenzbewegung. Unserer Ansicht nach ist zumindest die symmetrische Valenzschwingung in beiden Fällen zu hoch angesetzt. Im PhBBr_2 sind drei etwa gleich schwere Borliganden vorhanden, es sollte demnach eine symmetrische Valenzschwingung existieren, die der total-symmetrischen Bor-Halogen-Vibration im BBr_3 vergleichbar ist. Sie sollte im RE von hoher, im IR-Spektrum nur von sehr geringer Intensität sein.

Wir ordnen diese Schwingung daher der intensiven und polarisierten Ramanlinie bei 278 cm^{-1} zu. Weiterhin sind zwei Schwingungen asymmetrischer Art zu erwarten, wobei der einen vornehmlich BBr_2 - der anderen B–C-Charakter zukommt. Diese Valenzschwingungen sollten im IR mit hoher Intensität auftreten. Wir ordnen ihnen die Absorptionsbanden bei 808 cm^{-1} („ $\nu_{\text{as}}\text{ BBr}_2$ “) und etwa 1225 cm^{-1} („ $\nu\text{ B–Ph}$ “) zu, wobei die hohe Frequenzlage dieser „B–C“-Schwingung für einen beträchtlichen Mehrfachbindungsanteil spricht. Die gleichen Überlegungen veranlaßten uns, die Zuordnung der Gerüstschwingungen des PhBCl_2 in der in Tab. 2 angegebenen Weise abzuändern.

Diese Zuordnung stimmt am besten mit Berechnungen überein, die HÖFLER für Verbindungen des Typs PhBX_2 durchgeführt hat [25]. Er legte dabei das von BECHER und HÖFLER [26] benutzte Modell zur Berechnung von Schwingungssystemen mit einer Phenylgruppe als Substituenten zugrunde.

Beim Phenylbordiäfluorid ändern sich die Verhältnisse. Die Fluorliganden besitzen eine wesentlich geringere Masse als der Phenylrest, vor allem aber bilden sie eine partielle Doppelbindung unter teilweiser Besetzung des p_z -Orbitals des Boratoms aus, so daß der B–C-Mehrfachbindungsanteil zurückgedrängt wird. Die Bande bei 728 cm^{-1} enthält im wesentlichen $\nu\text{ B–C}$ neben $\nu_s\text{ B–F}$ -Anteilen. Die Schwingung bei 1078 cm^{-1} wird bestimmt durch $\nu_s\text{ B–F}$ und $\nu\text{ B–C}$. Daß die Bande bei 728 cm^{-1} große Anteile $\nu\text{ B–Ph}$ enthält, wird im Vergleich mit der B–Br-Schwingung im BrBF_2 deutlich.

Die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte bestätigen die Annahme einer π -Wechselwirkung zwischen dem Phenylrest und der $-\text{BCl}_2$ - bzw. $-\text{BBr}_2$ -Gruppe sowie den weitgehenden Wegfall dieses Doppelbindungsanteils im $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$. Der Borkern ist im $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ um 7 ppm stärker abgeschirmt als im CH_3BCl_2 , bei den Fluorverbindungen beträgt dieser Unterschied nur 3 ppm. Denkt man sich die chemische Verschiebung aus Anteilen der σ - und solchen der π -Bindung zusammengesetzt, dann zeigt die stärkere Abschirmung aller Borfluorverbindungen verglichen mit den B–Cl-Analogen im wesent-

lichen diese π -Wechselwirkung zwischen B und F an. Elektronen des Phenylrestes oder auch einer Vinylgruppe [1] finden kein leeres p_z -Orbital am Boratom der BF_2 -Gruppe, während sie beim BCl_2 -Rest dieses unter Bildung einer partiellen Doppelbindung besetzen können. Man erwartet und beobachtet danach eine stärkere Änderung der Abschirmung beim Übergang von einem gesättigten zu einem ungesättigten Rest als Ligand einer BCl_2 -Gruppe verglichen mit dem gleichen Übergang bei einer BF_2 -Gruppe.

Die Existenz der gemischten Alkyl- und Arylborhalogenide RBXY in Mischungen von RBX_2 mit RBY_2 kann schwingungsspektroskopisch einwandfrei nachgewiesen werden. In den jeweils resultierenden Gleichgewichtsmischungen sind beträchtliche Anteile der Ausgangskomponenten enthalten, so daß eine lückenlose Ermittlung der den gemischten Halogeniden zugehörigen Schwingungsbanden ausgeschlossen ist. Dennoch geben sich diese Verbindungen durch einige z. T. sehr intensive IR-Banden bzw. Ramanlinien klar zu erkennen (Tab. 3), wobei stets die frequenz tiefere B-Halogen-Valenzschwingung — also die des schwereren Halogenatoms — als charakteristisch zu bezeichnen ist. Die Intensitätsangaben in Tab. 3 sind auf die Bandenstärken aller vorhandenen Linien bezogen. Das Vorliegen verschiedener Gleichgewichtskonstanten bei den Austauschreaktionen wurde nicht berücksichtigt.

Tabelle 3 Valenzschwingungen von RBXY (soweit neben $\text{RBX}_2/\text{RBY}_2$ erkennbar) [in cm^{-1}]

R=	X=	Y=		$\nu \text{ BX}$	$\nu \text{ BY}$	$\nu \text{ RB}$
CH_3	F	Cl	IR RE	verdeckt	618 w 618 s—m	verdeckt
C_6H_5	F	Cl	IR RE	1325 m verdeckt	460 vvw 463 s	1180 m 1180 w
C_2H_5	F	Cl	IR RE		585 s	
CH_3	F	Br	IR RE	verdeckt	540 w 538 m	?
C_6H_5	F	Br	IR RE	verdeckt	n. beob. 428 m—w	1180 m 1178 vw
CH_3	Cl	Br	IR RE	990 s, br 989 vw, br	480 m 479 vs	verdeckt
C_6H_5	Cl	Br	IR RE	898 m—s (900 m)	n. beob. 350 m	verdeckt

Abkürzungen s. Tab. 2.

Experimenteller Teil

Spektrenaufnahme. Die ^{11}B -Kernresonanzspektren wurden mit einem Jeol Kernresonanzspektrometer JNM-C-60 HL bei 19,3 MHz aufgenommen, die Protonenresonanzspektren bei 90 MHz, die ^{19}F -Spektren bei 84,7 MHz mit einem HFX 90 KMR-Gerät der Firma Bruker.

Die IR-Spektren — aufgenommen im Bereich von 4000 bis 250 cm^{-1} — wurden mit einem Perkin-Elmer Gerät, Modell 457, vermessen, bei Aufnahmen von gasförmigen Substanzen in einer 10 cm Zelle mit KRS 5 Fenstern, bei Flüssigkeiten als Film zwischen CsJ-Scheiben; völliger Feuchtigkeits- und Sauerstoffausschluß sind notwendig, um eine Reaktion mit CsJ zu vermeiden [27].

Für die Aufnahme der Ramanspektren wurden die Proben in einem Glasrohr abgeschmolzen. Zur Messung stand ein Coderg Spektrophotometer PH O zur Verfügung, die Anregung erfolgte mit der blaugrünen ($4880 \text{ \AA}$) oder gelbgrünen ($5145 \text{ \AA}$) Linie eines Argonlasers.

Ausgangsmaterialien. BF_3 , BCl_3 , BBr_3 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ sind handelsübliche Chemikalien, die durch fraktionierte Kondensation gereinigt wurden. $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ bezogen wir von der Firma AK Chemie GmbH & Co. KG, Biebesheim. Die Methylverbindung wird mit 20% Toluolzusatz geliefert, zur Synthese wurde diese Mischung eingesetzt. Beide Alkyle verwendeten wir ohne Reinigung. Lösungsmittel wie Toluol oder Pentan wurden getrocknet und destilliert.

Arbeitstechnik. Bei der Darstellung und Handhabung der Organoborhalogenide wurde eine Standardhochvakuumapparatur [28] mit Teflonhähnen verwendet. Einzelne Alkylierungsversuche sind danach auf den üblichen Labormaßstab übertragen worden.

Zum Studium der Reaktivität der Bleialkyle gegenüber Bortrihalogeniden wurden diese beiden Komponenten in verschiedenen Molverhältnissen mit und ohne Lösungsmittel in ein Glasgefäß mit angesetztem KMR-Meßrohr kondensiert und darin eingeschmolzen. Nach Ablauf der Reaktion bei der gewünschten Temperatur konnte im ^{11}B -KMR-Spektrum direkt der Umsatz festgestellt werden, da die Summe aller ^{11}B -Signale der eingesetzten Menge an BX_3 entsprach und man aus der relativen Intensität der zu $\text{R}_{3-n}\text{BX}_n$ ($n = 0-3$) gehörenden Peaks auf das Verhältnis der einzelnen Komponenten R_3B , R_2BX , RBX_2 und BX_3 schließen konnte. Man berechnet dann schnell die Zahl der insgesamt vom Bleialkyl übertragenen Gruppen R. Vorversuche an Mischungen von R_3B und BX_3 hatten gezeigt, daß bei einer Messung unterhalb der Sättigung die im ^{11}B -KMR-Spektrum registrierten relativen Intensitäten mit den vorgegebenen Mischungsverhältnissen übereinstimmten, wenn das Volumen über dem Meßrohr nicht zu groß war.

Die Bestimmung des C-, H-, Br- und Pb-Gehaltes der festen Rückstände bestätigte die durch KMR-Messungen gefundene Stöchiometrie.

Darstellung der Verbindungen

Zur Darstellung von RBCl_2 kondensiert man 25 bis 27 mmol BCl_3 auf 10 mmol R_4Pb , schmilzt im Vakuum ab, läßt vorsichtig erwärmen und erhitzt 10 bis 12 h auf 120°C . Durch gelegentliches Schütteln werden verbackene Bleisalze wieder pulvrig. Es entstehen unter diesen Bedingungen 10–15 Mol-% R_2BCl , 70–80 Mol-% RBCl_2 neben 10–15 Mol-% BCl_3 .

Verwendet man bei der gleichen Reaktion 14–15 mmol BCl_3 und 10 mmol R_4Pb , dann werden 10–12 Mol-% RBCl_2 , 70–80 Mol-% R_2BCl und 10–12 Mol-% R_3B gebildet.

Bei der Synthese der Bromverbindungen geht man von den gleichen Molverhältnissen aus, hier genügen 100°C als Reaktionstemperatur, um eine gleiche Komponentenverteilung zu erreichen, wie bei den Chlorverbindungen. In allen Fällen werden 2,5 bis 2,9 Mol R pro Mol eingesetztes R_4Pb zur Alkylierung ausgenutzt.

Nach Überführung der flüchtigen Anteile in die Hochvakuumapparatur werden die Mischungen durch fraktionierte Kondensation aufgetrennt, wobei die Anwesenheit der Alkylhalogenide berücksichtigt werden muß. Die in den Kühlfallen (bei den Badtemperaturen -196 , -130 , -112 , -96 , -78 , -63 , -45 , -18 oder 0°C) gesammelten Fraktionen wurden im ^{11}B -KMR-Spektrum und durch Dampfdruckmessung auf ihre Zusammensetzung geprüft. Während sich CH_3BBr_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ ebenso wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ auf diese Weise abtrennen lassen, konnten aus der Mischung der Methylborchloride CH_3BCl_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ nur unter großen Substanzverlusten rein erhalten werden. Bei den Äthylbromiden schließlich war eine weitere Anreicherung durch fraktionierte Kondensation nicht möglich. Auch der Versuch, die $(\text{C}_2\text{H}_5)_{n-3}\text{BBr}_2$ -Mischung gaschromatographisch aufzutrennen, brachte keinen Erfolg (Hewlett Packard Gaschromatograph 7620 A, mit Silikongummi auf Chromosorb WAW als Säulenmaterial).

Diäthylbrombromid wurde u. a. aus Dimethylaminodiäthylboran, $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, und Bortribromid dargestellt (s. Gl. (5)). Aus Methylbordibromid entsteht nach Gl. (6) in 70–90%iger Ausbeute Methylbordichlorid, wenn CH_3BBr_2 zweimal mit dem zehnfachen Überschuß an trockenem Chlorwasserstoff versetzt und auf -78°C erwärmt wird. Die langsame, sorgfältige Fraktionierung durch Kühlfallen bei -196°C (für HBr/HCl), -130°C (für CH_3BCl_2) und -96°C ergibt die höhere, eine kurze, verlustreiche Fraktionierung bei -196°C und -78°C eine geringere Ausbeute.

Die Fluorverbindungen RBF_2 und R_2BF lassen sich leicht aus den Cl- bzw. Br-Derivaten und Antimotrifluorid gewinnen.

Charakterisierung: Verbindung (Dampfdruck [in mm Hg]/Temperatur [in °C]) $(\text{CH}_3)_2\text{BF}$ (6–7/–111°C und 102/–78°C); $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ (7/–78°C); $\text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_2$ (26/–78°C); $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ (26/0°C und 66/21°C); $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ Spkt. 98–101°C.

Die Auswertung der aus mindestens 6 Meßpunkten erhaltenen Dampfdruckkurve: $\log p$ (mm Hg) = $-A/T + B$ ergab folgende Werte:

Verbindung	A	B	Verdampfungs- wärme (cal/Mol)	Trouton- konstante	extrapol. Spkt.
					(760 mm Hg)
CH_3BCl_2	1430	7,85	6540	23,0	11,0°C
$(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$	1425,5	7,60	6513	21,6	29,0°C
CH_3BBr_2	1680,5	7,95	7685	25,5	58,5°C
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BF}$	1580	7,94	7230	23,2	39,0°C
$\text{C}_2\text{H}_5\text{BCl}_2$	1454,6	7,28	6630	20,1	57,5°C

Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{B}$: Bortrimethyl entsteht in 95%iger Ausbeute, wenn zu 10 mmol $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ in Toluol 3 mmol BCl_3 einkondensiert werden und man das Glasgefäß nach dem Abschmelzen unter Rühren langsam über –95°C auf –78°C erwärmt. Die an der Abscheidung von $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ sichtbare Reaktion ist nach Entfernung des –78°C Bades und Erwärmung auf Raumtemperatur vollständig abgelaufen. Über ein vorher am Reaktionsgefäß angebrachtes Aufschlagventil wird Bortrimethyl in die Vakuumapparatur übergeführt, fraktioniert (Kühlfallen bei –196°C für $(\text{CH}_3)_3\text{B}$, und –78°C für Reste Toluol/ Me_4Pb) und durch sein IR- und ^{11}B -KMR-Spektrum identifiziert.

Dampfdruck: –78°C 33 mm Hg.

Auf gleiche Weise erhält man $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$, wenn als Lösungsmittel zur Mäßigung der Reaktion n-Pentan verwendet wird.

Dampfdruck: 0°C 14 mm Hg.

Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ und CH_3BBr_2 : In einer Apparatur aus Dreihalskolben, Rührer, Tropftrichter und aufgesetzter Destillationsbrücke mit Kolonne werden nach Spülung mit trockenem Stickstoff 58 g (0,23 Mol) BBr_3 mit 100 ml Toluol vermischt und anschließend das Reaktionsgefäß auf –60 bis –70°C gekühlt. Bei dieser Temperatur tropft man unter Rühren (ein Magnetrührer war nicht ausreichend) eine Mischung aus 30,8 g (0,115 Mol) Tetramethylblei und 80 ml Toluol zum Bortribromid. Es bildet sich sofort ein grau weißer, feiner Niederschlag, der sich im Verlauf der gesamten Reaktion erst schwach gelblich, dann rötlich braun und am Ende wieder gräulich färbt. Nach erfolgter Zugabe des Tetramethylbleis läßt man die Mischung auf Raumtemperatur kommen und erwärmt langsam bis zu einer Badtemperatur (130°C), bei der Toluol noch nicht in die Vorlage übergeht. CH_3Br entweicht teilweise mit dem Stickstoffstrom. In den Vorlagekolben fängt man zwischen 20–35°C 10 g (I), 35–37°C 12 g (II) und zwischen 57–73°C 9,5 g (III) Substanzmischungen auf, die nach Aussage des ^{11}B -KMR-Spektrums 95% $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}/5\%$ CH_3BBr_2 (I) neben CH_3Br , 50% $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}/50\%$ CH_3BBr_2 (II) und 5% $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}/95\%$ CH_3BBr_2 (III) enthalten. Methylbromid wurde durch sein ^1H -KMR- und sein IR-Spektrum identifiziert. Der vom Toluol befreite, grau weiße Rückstand ist nach Aussage der Analyse Bleidibromid (ber. Pb 56,45, Br 43,55%; gef. Pb 55,7%, Br 43,5%).

Bei der Fraktionierung erhält man CH_3BBr_2 (Kp. 57–59°C) und $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (Kp. 29–31°C) in gleicher je 30%iger Ausbeute bezogen auf eingesetztes BBr_3 .

Wir danken den Direktoren des Instituts für Anorganische Chemie für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln.

Literatur

- [1] W. HAUBOLD u. J. WEIDLEIN, Z. anorg. allg. Chem. **406**, 171 (1974).
- [2] W. HAUBOLD, Habilitationsschrift Universität Stuttgart 1975.
- [3] Die verschiedenen Verfahren zur Darstellung von Organoborhalogeniden sind beschrieben worden von K. NIEDENZU, Organometal. Chem. Rev. **1**, 305 (1966) und K. SMITH, Chem. Soc. Rev. **3**, 433 (1974).
- [4] H. NÖTH u. H. VAHRENKAMP, J. Organometal. Chem. **11**, 399 (1968).
- [5] A. K. HOLLIDAY u. G. N. JESSOP, J. Chem. Soc. A **1967**, 889.
- [6] A. K. HOLLIDAY u. R. PENDLEBURY, J. Organometal. Chem. **10**, 295 (1967).
- [7] L. C. WILLEMSSENS, Organolead Chemistry, International Lead Zinc Research Organization, (1964).
- [8] W. GERRARD, M. HOWARTH, E. F. MOONEY u. D. E. PRATT, J. Chem. Soc. **1963**, 1582.
- [9] A. FINCH u. J. C. LOCKHART, Chem. Ind. (London) **1964**, 497.
- [10] J. GOUBEAU, D. E. RICHTER u. H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **278**, 12 (1955).
- [11] M. F. LAPPERT, M. R. LITZOW, J. B. PEDLEY, T. R. SPALDING u. H. NÖTH, J. Chem. Soc. A **1971**, 383.
- [12] H. NÖTH u. H. VAHRENKAMP, J. Organometal. Chem. **12**, 23 (1968).
- [13] T. D. COYLE u. F. G. A. STONE, J. Chem. Phys. **32**, 1892 (1960).
- [14] T. D. COYLE, S. L. STAFFORD u. F. G. A. STONE, J. Chem. Soc. **1961**, 3103.
- [15] H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 151 (1957).
- [16] P. R. REED, Jr. u. R. W. LOVEJOY, Spectrochim. Acta **26A**, 1087 (1970).
- [17] H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 243 (1953).
- [18] W. SCHABACHER u. J. GOUBEAU, Z. anorg. allg. Chem. **294**, 183 (1958).
- [19] F. C. NAHM, E. F. ROTHERGY u. K. NIEDENZU, J. Organometal. Chem. **35**, 9 (1972).
- [20] N. N. GREENWOOD u. J. C. WRIGHT, J. Chem. Soc. **1965**, 448.
- [21] H. F. SHURVELL u. J. A. FANIRAN, Can. J. Chem. **46**, 2081 (1968).
- [22] F. K. BUTCHER, W. GERRARD, M. HORWARD, E. F. MOONEY u. H. A. WILLIS, Spectrochim. Acta **19**, 905 (1963).
- [23] J. C. LOCKHART, J. Chem. Soc. A **1966**, 1552.
- [24] J. C. LOCKHART, Spectrochim. Acta **24A**, 1205 (1968).
- [25] F. HÖFLER, persönliche Mitteilung.
- [26] H. J. BECHER u. F. HÖFLER, Spectrochim. Acta **25A**, 1703 (1969).
- [27] V. KRIEG u. J. WEIDLEIN, Z. anorg. allg. Chem. **363**, 44 (1969).
- [28] D. F. SHRER, The Manipulation of Air Sensitive Compounds, McGraw-Hill, New York 1969.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1975.

Anschr. d. Verf.: Dr. WOLFGANG HAUBOLD und Dr. JOHANN WEIDLEIN, Inst. f. Anorg. Chemie
d. Univ., BRD-7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55