

Spektroskopische Untersuchungen an Bis-Dihalogenbor-Verbindungen

Von W. HAUBOLD und J. WEIDLEIN

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Frau Professor Margot Becke-Goehring zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Ergebnisse der IR, RAMAN, ^1H - und ^{11}B -KMR-Spektren der Bis-dihalogenbor-Verbindungen I–IV werden angegeben, die Schwingungsfrequenzen zugeordnet. Bei der Diskussion der Ergebnisse werden die Daten von Alkylborhalogeniden mit einbezogen.

Spectroscopic Investigation of Bis-Dihaloboron Compounds

Abstract. The data of the IR, RAMAN, ^1H - and ^{11}B -NMR spectra of the bis-dihaloboron compounds I–IV are listed, the vibrations assigned. In the discussion of the results data of alkyl dihalogenboranes are included.

Bei Untersuchungen über Ringschlußreaktionen mit Bis-Dihaloboryl-äthan und über die Reaktion von B_2Cl_4 mit CH-Verbindungen, die Dreiring und Doppelbindung enthalten, sind die ^1H - und ^{11}B -KMR-Spektren sowie die IR- und RAMAN-Spektren wichtige, z. T. die einzigen Hilfsmittel zur Klärung des Reaktionsverlaufs.

Es wurden daher die Spektren der Substanzen $\text{Cl}_2\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-\text{BCl}_2$, I, und $\text{Cl}_2\text{B}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{BCl}_2$, II, sowie die der entsprechenden Fluoride $\text{F}_2\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-\text{BF}_2$, III, und $\text{F}_2\text{B}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{BF}_2$, IV, aufgenommen. Zu Vergleichszwecken zogen wir die Alkylborhalogenide CH_3BF_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_2$, CH_3BCl_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{BCl}_2$ in diese Messungen ein.

Zur Darstellung von I und II bringt man B_2Cl_4 mit Acetylen bzw. Äthylen bei tiefen Temperaturen zur Reaktion, wie es von URRY, SCHLESINGER und Mitarb. beschrieben wird¹⁾. Die Alkylborchloride stellen wir aus Bortrichlorid und Tetraalkylblei dar. Die jeweiligen Fluorverbindungen lassen sich aus den Alkylborchloriden mit Antimontrifluorid als Fluorierungsmittel gewinnen.

¹⁾ P. CERON, A. FINCH, J. FREY, J. KERRIGAN, T. PARSONS, G. URRY u. H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. 81, 6368 (1959).

Bisher wurden zahlreiche ungesättigte Kohlenstoffverbindungen mit Dibortetrachlorid umgesetzt und gezeigt, daß bei der Reaktion cis-Addition stattfindet. Bei diesen Untersuchungen sind nicht immer die gebildeten Borverbindungen, sondern die durch Hydrolyse oder Oxydation daraus entstehenden Kohlenwasserstoffe bzw. Alkohole isoliert worden²⁾³⁾.

Kernresonanzspektren. Die in den KMR-Spektren gemessenen Werte für I, II, III und IV (Tab.1) lassen sich gut mit denen der entspre-

Tabelle 1 KMR-Daten^{a)} der reinen Flüssigkeiten

Verbindung	Chemische Verschiebung der Atomkerne (in ppm)	
	¹¹ B	¹ H
I, Cl ₂ B-CH=CH-BCl ₂	-54,0	-6,94 Halbwertsbreite 13 Hz
II, Cl ₂ B-CH ₂ CH ₂ -BCl ₂	-63,0	-1,81 Halbwertsbreite 6 Hz (CCl ₄ -Lösung)
III, F ₂ B-CH=CH-BF ₂	-23,0 J _{BF} = 64 Hz	-6,13 Halbwertsbreite 19 Hz
IV, F ₂ B-CH ₂ CH ₂ -BF ₂	-29,5 J _{BF} = 76 Hz	-1,10 Halbwertsbreite 13 Hz (CCl ₄ -Lösung)
BCl ₃	-46,5 ⁴⁾	
B ₂ Cl ₄	-62,3	
C ₂ H ₄ BCl ₂	-63,0	
	-63,4 ⁵⁾	
CH ₂ =CHBCl ₂	-52,7 ⁶⁾	
BF ₃	-10,0 ⁴⁾	
B ₂ F ₄	-23,0	
C ₂ H ₄ BF ₂	-29,5 J _{BF} = 78 Hz	
	-23,7 J _{BF} = 76 Hz ⁶⁾	
CH ₂ =CHBF ₂	-22,3 J _{BF} = 67 Hz ⁶⁾	

a) Die δ -Werte sind für ¹¹B auf BF₃ · O(C₂H₅)₂, für ¹H auf TMS als äußeren Standard bezogen. Positive Werte bedeuten Verschiebungen zu höherem Feld.

chenden Äthyl- bzw. Vinylborverbindungen vergleichen. Der Sprung der chemischen Verschiebung der ¹¹B-Kerne zu höherem Feld beim Übergang von II nach I zeigt, daß die π -Elektronen der Doppelbindung sich teilweise auch im freien p_z-Orbital des Boratoms aufhalten. Die stärkere Abschirmung in I wird durch die mögliche mesomere Grenzstruktur $\overset{+}{\text{Cl}_2\text{B}}-\overset{-}{\text{CH}}-\overset{+}{\text{CH}}=\overset{-}{\text{BCl}_2}$ am besten verdeutlicht. Gleichzeitig erkennt man, daß bei dieser mesomeren Form die Atome der Cl₂B-C-Gruppierung in einer Ebene liegen müssen. Eine durch die andersartige Hybridisierung der C-Atome in I und II auftretende Änderung der Abschirmung der Boratome ist nicht auszuschließen, wird aber durch den stärkeren Effekt der π -Wechselwirkung nicht sichtbar. Die bei sehr niedrigem Feld auftretenden Protonenresonanzen von I und III stützen die Annahme, daß der Grenzstruktur $\overset{+}{\text{Cl}_2\text{B}}-\overset{-}{\text{CH}}-\overset{+}{\text{CH}}=\overset{-}{\text{BCl}_2}$

²⁾ J. J. RITTER u. T. D. COYLE, J. organometallic Chem. [Lausanne] **42**, 25 (1972).

³⁾ M. ZELDIN u. A. ROSEN, J. organometallic Chem. [Lausanne] **34**, 259 (1972), weitere Literatur siehe dort.

⁴⁾ E. FLUCK, Die kernmagnetische Resonanz und ihre Anwendung in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1963.

⁵⁾ H. NÖTH u. H. VAHRENKAMP, J. organometallic Chem. [Lausanne] **11**, 399 (1968).

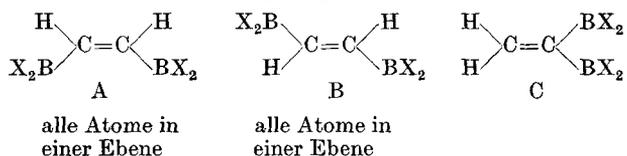
⁶⁾ T. D. COYLE, S. L. STAFFORD u. F. G. A. STONE, J. chem. Soc. [London] **1961**, 3103.

ein größeres statistisches Gewicht zukommt, denn der Anisotropieeffekt der C=C-Doppelbindung allein kann die so geringe Abschirmung der Wasserstoffatome nicht erklären.

Daß BCl_3 eine stärkere LEWIS-Säure als BF_3 ist und die Boratome in BF_3 stärker als in BCl_3 abgeschirmt sind, wird mit einem π -Bindungsanteil in der BF-Bindung erklärt. Man beobachtet den gleichen Effekt beim Vergleich von I und III bei einem vinylartigen Liganden am Boratom. Bei der Fluorverbindung III konkurrieren die π -Elektronen der C=C-Bindung mit den Fluorelektronen bei der Besetzung des freien p_z -Orbitals am Boratom, bei der Chlorverbindung I ist dies nicht der Fall. Der Sprung der δ -Werte von II nach I beträgt 9 ppm und ist größer als der beim Übergang von IV nach III mit 6 ppm. Die danach erwartete stärkere Abschirmung der Protonen in $\text{F}_2\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-\text{BF}_2$ gegenüber der in $\text{Cl}_2\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-\text{BCl}_2$ wird – zumindest in der Richtung – ebenfalls beobachtet.

Die so gedeuteten Änderungen der δ -Werte müßten begleitet sein von Verschiebungen der entsprechenden Schwingungsfrequenzen. Man erwartet und beobachtet beim Übergang von II nach I und IV nach III eine geringfügige Verkürzung der BC-Bindung, beim Vergleich von I und III einem etwas geringeren C=C-Doppelbindungscharakter in $\text{Cl}_2\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-\text{BCl}_2$, wobei im letzteren Fall die Masseänderung eine gleiche Frequenzverschiebung verursacht.

Schwingungsspektren. Zur Diskussion der Schwingungsspektren der beiden Bis-dihaloboryläthylene I und III müssen zunächst verschiedene Strukturformeln in Betracht gezogen werden.



Das unsymmetrische Modell C kann hierbei ausgeschlossen werden, da diese Form nur bei einer Protonenwanderung entstehen kann und die ^1H -KMR-Spektren von I und II einem solchen Reaktionsverlauf widersprechen. Nicht auszuschließen sind weitere Strukturen, die von den plausiblen Formen A und B (cis bzw. trans) abzuleiten sind, und bei denen die Halogenliganden der beiden Boratome nicht in derselben Ebene liegen wie die übrigen Atome des Moleküls. Diese „Unterstrukturen“ sind spektroskopisch nicht von den Grundformen A und B zu unterscheiden. Allerdings muß diesen zusätzlichen Strukturen nur dann Aufmerksamkeit geschenkt werden, wenn mit einer merklichen Hinderung der freien Drehbarkeit der BX_2 -Gruppen zu rechnen ist. Wir beschränken uns deshalb (zunächst) auf die beiden vollkommen planaren Modelle der Symmetrie C_{2v} (A) und C_{2h} (B).

In der folgenden Gegenüberstellung sind die nach der Theorie für diese Modelle zu erwartenden IR- und RAMAN-Frequenzen enthalten. Zur besseren Übersicht ist eine Aufteilung in die Gesamtzahl und die Zahl der dem Grundgerüst $B_2C_2H_2$ angehörenden Schwingungen vorgenommen worden.

	Modell A		Modell B	
	Gesamtzahl	Grundgerüst	Gesamtzahl	Grundgerüst
IR	19	10	12	6
RE	24	12	12	6
Koinzidenzen	19	10	—	—

Obleich sich die Zahlen der beobachtbaren IR-Absorptionen bzw. RAMAN-Linien für die beiden Modelle markant unterscheiden, ist diese Zahl allein kein ausreichendes Unterscheidungsmerkmal. Zum Beispiel muß auf Grund der beiden Borisotope mit der Aufspaltung zahlreicher Banden gerechnet werden, so daß die theoretisch ermittelten Werte in beiden Fällen

Tabelle 2 B—C- und B—Halogen-Valenzschwingungen

Verbindung	$\nu_{as} BX_2^a)$	$\nu_s BX_2^a)$	$\nu BC^a)$	Literatur
BF_3	1454	888	—	7) ⁸⁾
B_2F_4	1368	673	—	9)
CH_3BF_2	1362	1250	779	10–12)
$C_2H_5BF_2$	1370	1240	752	12)
III, $F_2B-CH=CH-BF_2$	1370	1230	750	
IV, $F_2B-CH_2-CH_2-BF_2$	1350	1210	740	
BCl_3	955	471	—	7) ⁸⁾
B_2Cl_4	915	401	—	13) ¹⁴⁾
CH_3BCl_2	1015	540	1085	12) ¹⁵⁾
$C_2H_5BCl_2$	890	545	1062	12)
I, $Cl_2B-CH=CH-BCl_2^{16)}$	930	532	1060	
II, $Cl_2B-CH_2CH_2-BCl_2$	910	533	1048	

a) alle Werte in cm^{-1} .

7) H. SIEBERT, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966.

8) L. P. LINDEMAN u. M. K. WILSON, J. chem. Physics **24**, 243 (1956).

9) J. R. DURIG, J. W. THOMPSON, J. D. WITT u. J. D. ODOM, J. chem. Physics 1972/73.

10) H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 151 (1957).

11) P. R. REED JR. u. R. W. LOVEJOY, Spectrochim. Acta [Oxford] **26 A**, 1087 (1970).

12) W. HAUBOLD, unveröffentlicht.

13) H. J. BECHER u. HG. SCHNÖCKEL, Z. anorg. allg. Chem. **379**, 136 (1970).

14) J. R. DURIG, J. E. SAUNDERS u. J. D. ODOM, J. chem. Physics **54**, 5285 (1971).

15) H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 243 (1953).

16) vgl. dagegen R. W. RUDOLPH, J. Amer. chem. Soc. **89**, 4216 (1967).

Tabelle 3 IR- und RAMAN-Spektrum von $\text{Cl}_2\text{B}-\text{CH}=\text{CH}-\text{BCl}_2$ I, aufgenommen als Flüssigkeit (in cm^{-1})^a

IR		RE		Zuordnung	
3010	w	3020 tp	m	ν C-H Gegentakt	
2970	vw	2975 p	s	ν C-H Gleichtakt	
		2920 p	m	Oberton	
1582	ms	1585 p	vs	} ν C=C ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$)	
		1560	sh		} ?
		1520	sh		
1430	vw				
1375	s	1376 dp	w	δ C-H	
		1318 p	vw	δ C-H	
1230	m	1245 p	vvw?	δ C-H	
1182	ms	1184 tp	ms	δ C-H	
1130	w				
1118	w				
1085	mw			(trans-Form)	
1060	s	1062 tp	w	} ν B-C Gleich- und Gegentakt	
1024	s	1025 dp	w		} ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$)
1010	mw	1000 dp	w		
962	ms	968 dp	vvw	} ν_{as} BCl_2 Gleich- und Gegentakt	
		935	sh		
928	vs breit	923 dp	mw breit	} ν_{s} BCl_2 Gleich- und Gegentakt	
755	w				
704	ms	708 dp?	vvw		
688 sh	w				γ C-H
680	ms	680 p	mw		(+ δ B-C-C?)
635	w	635 p?	vw	} ν_{s} BCl_2 Gleich- und Gegentakt	
610	w				
560	m				
538	m	532 p	vvs		
498	mw	495 dp	w	} δ_{s} BCl_2	
370	w	370 p	m		
		318 dp	m		
		276 tp	m	} γ, δ BCl_2	
		256 dp	m		} δ B-C-C
		160 dp	vs		

überschritten werden. Da bei der zentrosymmetrischen trans-Form B im Schwingungsspektrum strenges Alternativverhalten gefordert wird, bei Vorliegen der cis-Form A (mit Ausnahme weniger Schwingungen der Klasse A_2) aber alle Bewegungen sowohl im IR als auch im RAMAN-Spektrum frequenzgleich auftreten müßten, ist die Entscheidung zugunsten eines der beiden Modelle zweifelsfrei möglich. Hierzu genügt es, einige Valenzschwingungen des $\text{B}_2\text{C}_2\text{H}_2$ -Grundgerüsts genauer zu betrachten: (Tab. 3 u. 4). Wir wählten einmal die C=C, zum anderen die C-H (Gleich- und Gegentakt) Valenzschwingungen. Alle drei Vibrationen sind in beiden Spektrenarten (IR und RE) zu beobachten, was nur bei Vorliegen der cis-Form A in I und III zu erklären ist. Erwartungsgemäß stellt die C=C-Schwingung bei etwa 1600 cm^{-1} eine der intensivsten (und polarisierten) Linien der RAMAN-spektren dar. Sie besitzt einen schwachen, ebenfalls polarisierten Begleiter, der mit der Existenz der Borisotope, aber durchaus auch mit der

Tabelle 4 IR- und RAMAN-Spektren von $F_2B-CH=CH-BF_2$ III (in cm^{-1})^{a)}

IR (Gasphase)		RE (Flüssigkeit)		Zuordnung	
3050	w	3055 dp	w	ν C-H Gegentakt	
3018	w	3018 p	s	ν C-H Gleichtakt	
		1670 p	vw	} ν C=C	
1608	ms	1610 p	s		
1422	vs	1425 dp	mw	} δ C-H und ν_{as} BF_2 Gleich- und Gegentakt ($^{10}B/^{11}B$)	
1375	vs	1370	vw		
1312	s	1305	vw	δ C-H	
1235	vs	1240 p?	vw	ν_s BF_2	
1190	w				
1160	w	1160 tp	m breit	δ C-H	
1028	w	1025 dp?	vw		
835	ms	840 p	w	γ C-H	
765	s	752 p	vs	ν B-C Gleich- und Gegentakt	
686	ms	690 p	m	} δ_s BF_2 Gleich- und Gegentakt,	
620	w	650 p	w		δ B-C-C
535	sh	525 dp	w	} δ B-C-C	
490	m				
475	m	470 tp	w		
430	w	420 p	w		δ, γ BF_2
		380 dp	mw breit		δ, γ B-C-C
		222 dp	s		
		200 dp	s		

Tabelle 3 und 4: ^{a)} v = sehr; w = schwach; m = mittel; s = stark; sh = Schulter; p = polarisiert; dp = depolarisiert; tp = teilpolarisiert.

Existenz der oben angeführten „Unterstrukturen“ erklärt werden kann. Die Frequenzverschiebungen der Valenzbewegungen beim Übergang von III nach I stehen im Einklang mit den KMR-Messungen.

Stehen die Verbindungen I und III längere Zeit bei Raumtemperatur, dann lagern sie sich in die trans-Form um. Diese Umlagerung läßt sich in den KMR- und Schwingungsspektren beobachten und wird noch genauer untersucht.

Zum Vergleich und zur Erleichterung der Zuordnung der übrigen Frequenzen der Bis-dihaloboryläthylene wurden die durch eigene Messungen ergänzten schwingungsspektroskopischen Daten einfacher Alkylborhalogenide herangezogen. In Tab. 2 sind einige Frequenzwerte dieser Verbindungen einander gegenübergestellt.

Experimenteller Teil

Bei der Darstellung und Handhabung der Verbindungen wurde eine Standardhochvakuumapparatur verwendet¹⁷⁾, deren Quecksilberventile jedoch durch Teflonhähne und Teflonflanschverbindungen ersetzt worden waren. Der Kontakt mit Schlifffett, Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ist dabei vollkommen ausgeschlossen.

$Cl_2B-CH=CH-BCl_2$ I erhält man aus Dibortetrachlorid und Acetylen, die gesättigte Verbindung $Cl_2B-CH_2CH_2-BCl_2$ II läßt sich entsprechend aus B_2Cl_4 und Äthylen darstellen. Bei den Versuchen wurden zwischen 2 und 5 mMol B_2Cl_4 und die 1,5 bis 2fache

¹⁷⁾ D. F. SHRIVER, The Manipulation of Air Sensitive Compounds, McGraw-Hill, New York 1969.

molare Menge Kohlenwasserstoff eingesetzt und die Umsetzung wie beschrieben durchgeführt¹⁾. Nach fraktionierter Kondensation und Reinheitsprüfung durch Dampfdruckbestimmung kondensiert man die Substanzen in die zum Abschmelzen vorbereiteten Meßröhrchen. Bei Stoffen mit niedrigem Dampfdruck muß dabei gleichzeitig gepumpt werden. Die Ausbeuten betragen 95–100% d. Th.

Die Alkylborchloride entstehen aus Bortrichlorid und Tetraalkylblei. Man erhält Gemische von R_xBCl_{3-x} ($R = CH_3, C_2H_5$), die durch fraktionierte Kondensation getrennt werden. Die Reinheit läßt sich im ^{11}B -KMR-Spektrum überprüfen.

Zur Darstellung der Fluorverbindungen läßt man frisch sublimiertes SbF_3 und das Alkylborchlorid bei -80 bis $-45^\circ C$ reagieren. Alle flüchtigen Anteile werden ein zweites Mal auf frisch sublimiertes Antimontrifluorid kondensiert und anschließend fraktioniert.

Es wurden folgende Dampfdrucke gemessen:

I 10 mm Hg bei $26^\circ C$; II 8 mm Hg bei $26^\circ C$; III 25 mm Hg bei $-45^\circ C$; IV 158 mm Hg bei $0^\circ C$.

Zur Aufnahme der ^{11}B -KMR-Spektren stand ein Jeol Kernresonanzspektrometer JNM-C-60 HL zur Verfügung. Die Resonanzfrequenz betrug 19,3 MHz. Die Protonenresonanzspektren wurden mit einem Varian T 60 NMR Spectrometer aufgenommen.

Die RAMAN-Spektren wurden im abgeschmolzenen Rohr mit einem Coderg Spectrophotometer PH 0 gemessen, die Anregung erfolgte mit der blauen Linie eines Argonlasers (4880 \AA).

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 250 cm^{-1} mit einem Beckman Gerät, Modell 457, aufgenommen. Bei Aufnahmen von Substanzen im gasförmigen Zustand (und bei verschiedenen Drucken) benutzten wir eine 10 cm Zelle mit KRS 5 Fenstern, bei Flüssigkeiten (als Film) CsJ Scheiben. Das Auftragen der selbstentzündlichen, äußerst feuchtigkeitsempfindlichen Flüssigkeiten wurde in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt¹⁸⁾.

Herrn Professor Dr. E. FLUCK danken wir für die großzügige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1973.

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

¹⁸⁾ V. KRIEG u. J. WEIDLEIN, Z. anorg. allg. Chem. **368**, 44 (1969).