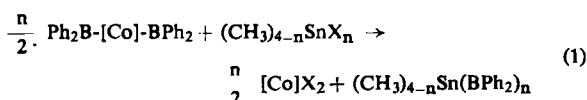


# Diphenylboranderivate mit Bor-Zinn-Bindungen

Von H. Nöth, H. Schäfer und G. Schmid<sup>[\*]</sup>

Bis(dimethylamino)trialkylstannylborane sind aus  $R_3SnLi$  ( $R = \text{Alkyl}$ ) und  $ClB[N(CH_3)_2]_2$  darstellbar<sup>[1]</sup>; die Synthese von Dialkyl- und Diphenyl-trialkylstannylboranen nach dieser Methode gelang hingegen nicht. Bei Umsetzungen von  $(C_6H_5)_3SnLi$  mit  $BCl_3$ ,  $RBCl_2$  und  $R_2BCl$  ließen sich keine Bor-Zinn-Verbindungen fassen; Hauptprodukt dieser Reaktionen war Hexaphenyldistannan.

Zur Einführung der Diphenylboryl-Gruppe in anorganische und organische Verbindungen eignet sich Bis(diphenylboryl)-bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)kobalt(II)<sup>[2,3]</sup>. Es setzt sich mit Methylzinnchloriden oder -bromiden gemäß Gleichung (1) zu den Methylstannylidiphenylboranen (1)–(3) (vgl. Tabelle) in 60–80-proz. Ausbeute um und ermöglicht so den Aufbau mehrerer SnB-Bindungen in einem Molekül. Mit  $SnBr_4$  entsteht Tetrakis(diphenylboryl)stannan (4).



$X = Cl, Br; Ph = C_6H_5;$

$[Co] = [(C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2]_2Co$

Die farblosen, kristallinen Verbindungen sind thermisch wenig beständig und extrem sauerstoffempfindlich. Sie reagieren rasch schon mit Spuren Sauerstoff über  $Sn-O-B$ -Bindungen enthaltende Zwischenprodukte zu Tetraphenyldiboroxid und den entsprechenden Stannoxanen. Der Bromabbau liefert Diphenylborbromid und  $(CH_3)_4-nSnBr_n$ .

Die magnetische Äquivalenz aller B-Atome in den Molekülen (1)–(4) geht aus dem einzigen, breiten  $^{11}B$ -Kernresonanzsignal hervor, dessen nahezu konstante Lage eine gleichartige Abschirmung der Boratome in den vier Verbindungen beweist, die im wesentlichen durch die Phenylgruppen bestimmt ist. Die Flächenverhältnisse der Protonenresonanzsignale stimmen gut mit den berechneten Intensitäten überein. Im Vergleich zu den Methylzinnchloriden liegen die Signale der  $CH_3$ -Gruppen von (1)–(3) bei höherem Feld.

Tabelle: Charakteristische Daten von Diphenylborylstannanen.

	Fp (°C)	$\delta^{11}B$ (ppm) [a]	$\delta^{CH_3}Sn$ (ppm) [b]	$\delta^{C_6H_5}$ (ppm) [b]	Ausb. (%)
$(CH_3)_3SnB(C_6H_5)_2$ (1)	110–115 (Zers.)	–66	–0.22	–7.28	61
$(CH_3)_2Sn[B(C_6H_5)_2]_2$ (2)	118–121 (Zers.)	–67	–0.57	–7.26	79
$CH_3Sn[B(C_6H_5)_2]_3$ (3)	112–118	–68	–1.15	–7.38	69
$Sn[B(C_6H_5)_2]_4$ (4)	119–124	–66	–	–7.19	76

[a] In Benzol; Standard:  $BF_3 \cdot OR_2$  (extern).

[b] In Cyclohexan; Standard:  $Si(CH_3)_4$  (intern).

## Tetrakis(diphenylboryl)stannan (4):

6.41 g  $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2Co[B(C_6H_5)_2]_2$  wurden mit 1.18 g  $SnBr_4$  in 100 ml wasserfreiem Benzol unter reinem Stickstoff oder Argon vier Std. unter Rühren umgesetzt. Nach Abfiltrieren von 5.3 g  $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2CoBr_2$  und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ließ sich aus dem viskosen Rückstand (4) durch achtstg. Digerieren mit 50 ml Cyclohexan herauslösen und anschließend umkristallisieren.

Eingegangen am 15. April 1969 [Z 4]

[\*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. H. Schäfer und Priv.-Doz. Dr. G. Schmid  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
355 Marburg/Lahn, Gutenbergstraße 18

[1] H. Nöth u. K. H. Hermannsdörfer, Angew. Chem. 76, 377 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 377 (1964).

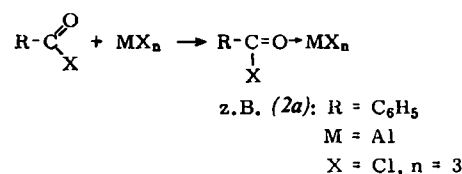
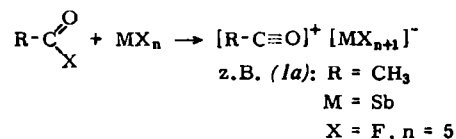
[2] G. Schmid u. H. Nöth, Chem. Ber. 100, 2899 (1967).

[3] H. Nöth u. G. Schmid, Allg. prakt. Chem. (Wien) 17, 610 (1966).

# Zur Existenz des Oxalyldikations $[C_2O_2]^{2+}$ <sup>[1]</sup>

Von M. Adelhelm<sup>[\*]</sup>

Acylhalogenide  $RCOX$  können mit Lewis-Säuren  $MX_n$  zwei verschiedene Reaktionsprodukte bilden<sup>[2–4]</sup>:



Für beide Verbindungstypen, für das Oxocarbonium-(oder Acylium-)Salz (1) und das Addukt (2), liegen röntgenographisch gesicherte Beispiele vor: (1a) und (2a)<sup>[5]</sup>. (1) und (2) lassen sich auch an ihren CO-Banden im Schwingungsspektrum unterscheiden, die gegenüber freiem Acylhalogenid charakteristisch verschoben sind<sup>[3,4,6]</sup>. So zeigt (1a) die CO-Valenzschwingung bei  $2294\text{ cm}^{-1}$ <sup>[7]</sup>, (2a) bei  $1548\text{ cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup>, was einer Erhöhung bzw. Erniedrigung des CO-Bindungsgrades entspricht.

Wir haben versucht, das wegen seiner Bindungsverhältnisse interessante Oxalyldikation darzustellen und schwingungsspektroskopisch zu untersuchen. Es ist der einfachste Vertreter der erstmals von Olah und Comisarow<sup>[8]</sup> beschriebenen „Acylidkationen“.

Es erwies sich als zweckmäßig, die Umsetzung zwischen Oxalylchlorid und Antimonpentafluorid direkt in einer IR-Tiefemperaturküvette herkömmlicher Bauart<sup>[9]</sup> durchzuführen. Dazu wurde das mit flüssiger Luft gekühlte innere Zellenfenster ( $AgCl$ )<sup>[10]</sup> mit dünnen Filmen von  $C_2O_2Cl_2$  und überschüssigem  $SbF_5$  bedampft. Die punktierte Kurve in Abbildung 1 gibt das hierbei erhaltene IR-Spektrum wieder<sup>[11]</sup>. Es ist eine Überlagerung der Einzelspektren der unveränderten Reaktionspartner. Durch langsame Temperaturerhöhung auf ca.  $-35^\circ\text{C}$  wurde die Reaktion eingeleitet, sichtbar an der Bildung von Gasbläschen. Nach Wiederabkühlen auf ca.  $-50^\circ\text{C}$  (um Zersetzung zu unterbinden), wurde die in Abbildung 1 ausgezogene Absorptionskurve

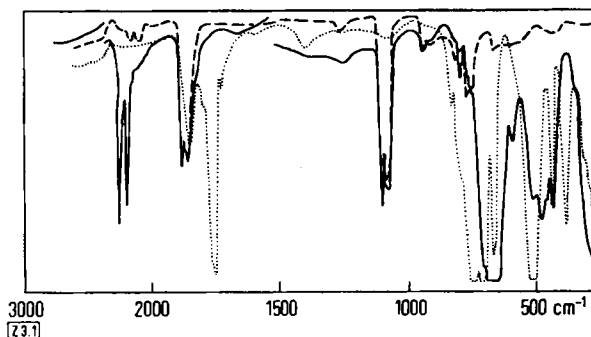


Abb. 1

registriert. Durch Herausdrehen der AgCl-Scheibe aus dem Strahlengang konnte das gasförmige Produkt spektroskopisch als COFCl mit Spuren CO (und COF<sub>2</sub>?) identifiziert werden (gestrichelte Kurve in Abb. 1). Nach dem Abpumpen der Gase wurde bei -78 °C das Spektrum des festen, farblosen Reaktionsproduktes aufgenommen (Abb. 2).

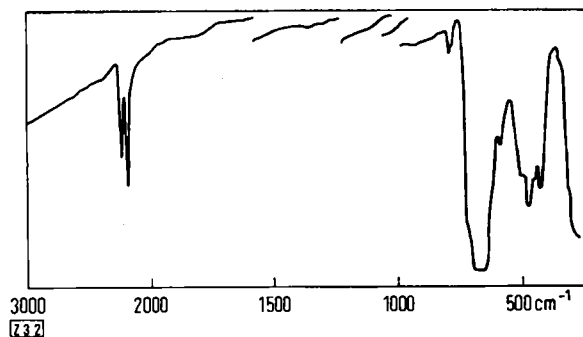
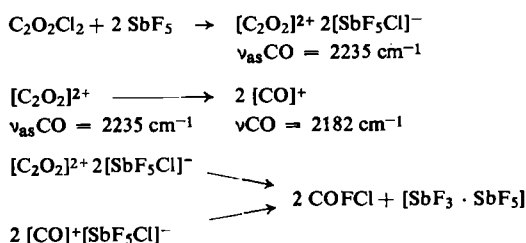


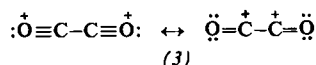
Abb. 2.

Die Absorptionen im Bereich der CO-Dreifachbindung bei 2235 und 2182 cm<sup>-1</sup> zeigen eine Oxocarboniumstruktur (1) an. Bei Temperaturerhöhung verloren beide Banden irreversibel an Intensität – besonders rasch die bei 2235 cm<sup>-1</sup> – infolge der Entstehung von COFCl. Das wechselnde Intensitätsverhältnis dieser beiden Banden ließ erkennen, daß die Festsubstanz zwei Spezies verschiedener Stabilität enthielt. Da ihnen jeweils nur eine CO-Bande zukommen konnte, mußten es hochsymmetrische Ionen sein, die bei höherer Temperatur mit den Gegenionen COFCl bildeten. Die Spektren können mit der Annahme des folgenden Reaktionsverlaufs gedeutet werden:



Das primär gebildete Oxalyldikation [C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ist bei tiefer Temperatur (< -50 °C) stabil. Es zerfällt unter Spaltung der CC-Bindung in Radikationen [CO]<sup>+</sup>, und es entsteht durch eine Redoxreaktion mit dem anionischen Bestandteil COFCl.

Die überraschende Dissoziation von (3) in Radikationen dürfte durch die zweifache positive Ladung bedingt sein und findet im Pseudohalogencharakter des isoelektronischen Di-



cyans eine Parallele. Der aus dem Bandenspektrum bekannte Frequenzwert des „nackten“ [CO]<sup>+</sup> liegt bei 2183.9 cm<sup>-1</sup> [12]. Das als [SbF<sub>5</sub>Cl]<sup>-</sup> formulierte Anion und seine Folgeprodukte konnten noch nicht bewiesen werden, da geeignete Vergleichsspektren fehlen; auch kompliziert überschüssiges SbF<sub>5</sub> die Verhältnisse.

Die antisymmetrische Valenzschwingung des linearen [C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> fügt sich wie erwartet zu denjenigen vergleichbarer Moleküle - ν<sub>asC≡X</sub> (cm<sup>-1</sup>): HC≡C-C≡CH 2020, N≡C-C≡N 2149, [O≡C-C≡O]<sup>2+</sup> 2235.

Eingegangen am 2. April 1969 [Z 3]

[\*] Dr. M. Adelhelm  
Institut für anorganische Chemie der Universität  
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

[1] M. Adelhelm, Teil der Dissertation, Universität (TH) Stuttgart 1967. Herrn Prof. Dr. J. Goubeau danke ich für Unterstützung und Förderung.

[2] F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 250, 331 (1943).

[3] B. P. Suzz u. J. J. Wuhrmann, Helv. chim. Acta 40, 722 (1957).

[4] D. Cook in G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Bd. 1, Interscience, New York 1963.

[5] F. P. Boer, J. Amer. chem. Soc. 88, 1572 (1966); 90, 6706 (1968); S. E. Rasmussen u. N. C. Broch, Chem. Commun. 1965, 289.

[6] H. H. Perkampus u. E. Baumgarten, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 496 (1964).

[7] G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi u. E. B. Baker, J. Amer. chem. Soc. 84, 2732 (1962).

[8] G. A. Olah u. M. B. Comisarow, J. Amer. chem. Soc. 88, 3314 (1966).

[9] W. Brügel: Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1962.

[10] Äußere Küvettenfenster: KRS-5-Scheiben 500 × 2 mm.

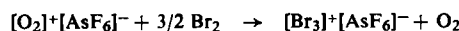
[11] Infrarotspektrometer Beckman IR 10.

[12] G. Herzberg: Spectra of Diatomic Molecules. 2. Aufl., Van Nostrand, Princeton 1950; S. Weissman u. P. H. Krupenie, J. chem. Physics 43, 1529 (1965).

## Das Tribromkation in [Br<sub>3</sub>]<sup>+</sup> [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

Von O. Glemser und A. Šmalc[\*]

Vor kurzem wurde das Dibromkation [Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup> durch Reaktion von Brompentafluorid, Brom und Antimonpentafluorid erzeugt und als [Br<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[Sb<sub>3</sub>F<sub>16</sub>]<sup>-</sup> isoliert [1]. Das Tribromkation [Br<sub>3</sub>]<sup>+</sup> konnte bisher nur in Lösung nachgewiesen werden [2]. Bei der Umsetzung von Disauerstoff-hexafluoroarsenat(v) mit Brom



sowie durch Reaktion von Bromtrifluorid oder -pentafluorid, Brom und Arsenpentafluorid gelang es uns erstmalig, [Br<sub>3</sub>]<sup>+</sup> als [Br<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> zu gewinnen. Die Zusammensetzung des bei Raumtemperatur schokoladebraunen, bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff karmintönen Pulvers wurde als Mittelwert aus zehn Analysen bestimmt. Die Verbindung sublimiert bei +30 bzw. +50 °C; unter Stickstoff (1 atm) zersetzt sie sich oberhalb 70 °C, wobei Brom entwickelt wird.

Das Massenspektrum zeigt die Bruchstücke (m/e): 162, 160, 158 Br<sub>2</sub><sup>+</sup> (49.4, 100.0, 52.7%); 151 AsF<sub>4</sub><sup>+</sup> (59.3%); 132 AsF<sub>3</sub><sup>+</sup> (10.4%); 113 AsF<sub>2</sub><sup>+</sup> (13.2%); 100, 98 BrF<sub>2</sub><sup>+</sup> (11.5, 12.1%); 94 AsF<sup>+</sup> (6.6%); 81, 79 Br<sup>+</sup> (38.5, 39.6%); 75 As<sup>+</sup> (5%); 40.5, 39.5 Br<sub>2</sub><sup>2+</sup> (3.3, 3.3%) [3].

IR-Spektrum (auf AgCl-Platten einer Tieftemperaturküvette aufgedampfter Film): Im Bereich von 4000–400 cm<sup>-1</sup> wurde die für [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> charakteristische starke Bande bei 709 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>3</sub>) gefunden.

<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (Lösung in BrF<sub>3</sub>): Ein breites Signal bei +62.5 ppm (äußerer Standard CCl<sub>3</sub>F) wird durch [AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> hervorgerufen (nicht aufgelöstes Quadruplett; starke Linienverbreiterung durch das Quadrupolmoment des As).

UV-Spektrum (Lösung in HSO<sub>3</sub>F): Es werden zwei Banden bei 310 und 375 nm beobachtet, die dem [Br<sub>3</sub>]<sup>+</sup> in Lösung zugeschrieben werden können [2].

Magnetische Messung: Mit der magnetischen Waage wurde wie erwartet Diamagnetismus festgestellt; festes Br<sub>3</sub>AsF<sub>6</sub> gab kein ESR-Spektrum.

### Arbeitsvorschrift:

19 g BrF<sub>5</sub> und 4.7 g Br<sub>2</sub> werden in ein Quarzgefäß einkondensiert und bei -196 °C mit 5 g AsF<sub>5</sub> (29% Überschuß) vereinigt. Nach Erwärmen auf -50 °C pumpt man überschüssiges BrF<sub>5</sub> und AsF<sub>5</sub> während 1/2 Std. bei -50 °C, dann 1–2 Std. bei 0 °C ab. Die Reaktion verläuft praktisch quantitativ, und man erhält 9.0 g [Br<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>.

Eingegangen am 23. April 1969 [Z 6]