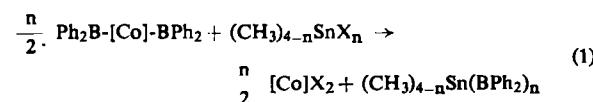


Diphenylboranderivate mit Bor-Zinn-Bindungen

Von H. Nöth, H. Schäfer und G. Schmid^[*]

Bis(dimethylamino)trialkylstannyloborane sind aus R_3SnLi ($R = \text{Alkyl}$) und $CIB[N(CH_3)_2]_2$ darstellbar^[1]; die Synthese von Dialkyl- und Diphenyl-trialkylstannyloboranen 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)^[2,3]. Es setzt sich mit Methylzinnchloriden oder -bromiden gemäß Gleichung (1) zu den Methylstannyldiphenylboranen (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).



$X = Cl, Br; Ph = C_6H_5;$
 $[Co] = [(C_6H_5)_2P\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}P(C_6H_5)_2]_2Co$

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 $(CH_3)_{4-n}SnBr_n$.

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)	^{11}B (ppm) [a]	^{113}Sn (ppm) [b]	$^{13}C_6H_5$ (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 achtstdg. Digerieren mit 50 ml Cyclohexan herauslösen und anschließend umkristallisieren.

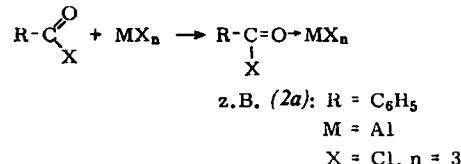
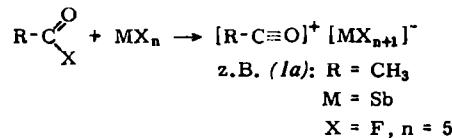
Eingegangen am 15. April 1969 [Z 4]

- [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 $[C_2O_2]^{2+}$ ^[1]

Von M. Adelhelm^[*]

Acylhalogenide $RCOX$ können mit Lewis-Säuren MX_n zwei verschiedene Reaktionsprodukte bilden^[2–4]:



Für beide Verbindungstypen, für das Oxocarbonium-(oder Acylum-)Salz (1) und das Addukt (2), liegen röntgenographisch gesicherte Beispiele vor: (1a) und (2a)^[5]. (1) und (2) lassen sich auch an ihren CO-Banden im Schwingungsspektrum unterscheiden, die gegenüber freiem Acylhalogenid charakteristisch verschoben sind^[3,4,6]. So zeigt (1a) die CO-Valenzschwingerung bei 2294 cm^{-1} ^[7], (2a) bei 1548 cm^{-1} ^[4], 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^[8] beschriebenen „Acyldikationen“.

Es erwies sich als zweckmäßig, die Umsetzung zwischen Oxalyldichlorid und Antimonpentafluorid direkt in einer IR-Tief temperaturküvette herkömmlicher Bauart^[9] durchzuführen. Dazu wurde das mit flüssiger Luft gekühlte innere Zellenfenster ($AgCl$)^[10] 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^[11]: Es ist eine Überlagerung der Einzelspektren der unveränderten Reaktionspartner. Durch langsame Temperaturerhöhung auf ca. -35°C wurde die Reaktion eingeleitet, sichtbar an der Bildung von Gasbläschen. Nach Wiederabkühlen auf ca. -50°C (um Zersetzung zu unterbinden), wurde die in Abbildung 1 ausgezogene Absorptionskurve

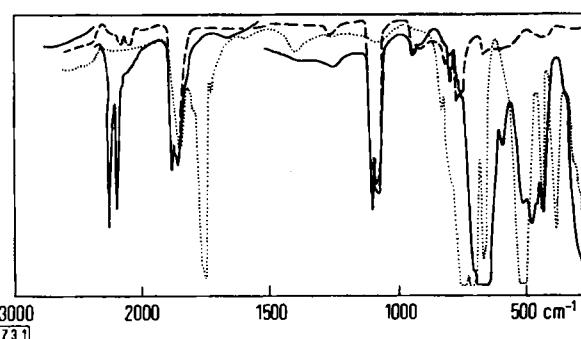


Abb. 1

[*] 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

registriert. Durch Herausdrehen der AgCl-Scheibe aus dem Strahlengang konnte das gasförmige Produkt spektroskopisch als COFCl mit Spuren CO (und COF₂) 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).

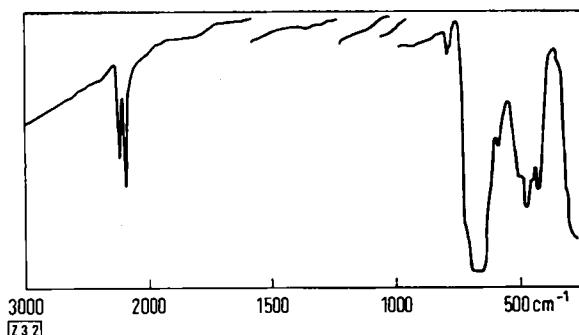
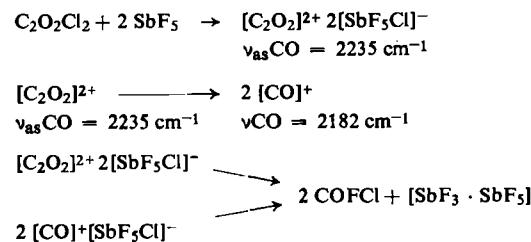


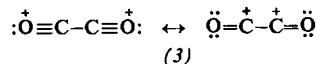
Abb. 2.

Die Absorptionen im Bereich der CO-Dreifachbindung bei 2235 und 2182 cm⁻¹ zeigen eine Oxocarboniumstruktur (1) an. Bei Temperaturerhöhung verloren beide Banden irreversibel an Intensität – besonders rasch die bei 2235 cm⁻¹ – 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 $[\text{C}_2\text{O}_2]^{2+}$ ist bei tiefer Temperatur ($< -50^\circ\text{C}$) stabil. Es zerfällt unter Spaltung der CC-Bindung in Radikalionen $[\text{CO}]^+$, und es entsteht durch eine Redoxreaktion mit dem anionischen Bestandteil COFCl.

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



cians eine Parallel. Der aus dem Bandenspektrum bekannte Frequenzwert des „nackten“ $[\text{CO}]^+$ liegt bei 2183.9 cm⁻¹ [12].

Das als $[\text{SbF}_5\text{Cl}]^-$ formulierte Anion und seine Folgeprodukte konnten noch nicht bewiesen werden, da geeignete Vergleichsspektren fehlen; auch kompliziert überschüssiges SbF₅ die Verhältnisse.

Die antisymmetrische Valenzschwingung des linearen $[\text{C}_2\text{O}_2]^{2+}$ fügt sich wie erwartet zu denjenigen vergleichbarer Moleküle – $v_{as}\text{C} \equiv \text{X}$ (cm⁻¹): HC ≡ C – C ≡ CH 2020, N ≡ C – C ≡ N 2149, [O ≡ C – C ≡ O]²⁺ 2235.

Eingegangen am 2. April 1969 [Z 3]

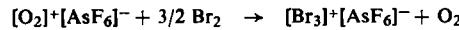
[*] Dr. M. Adelhelm
Institut für anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

- [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. Suzs u. J. J. Wührmann, 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 50Ø × 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 $[\text{Br}_3][\text{AsF}_6]^-$

Von O. Glemser und A. Šmalc^[*]

Vor kurzem wurde das Dibromkation $[\text{Br}_2]^+$ durch Reaktion von Brompentafluorid, Brom und Antimonpentafluorid erzeugt und als $[\text{Br}_2]^+[\text{SbF}_5]^-$ isoliert^[1]. Das Tribromkation $[\text{Br}_3]^+$ 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, $[\text{Br}_3]^+$ als $[\text{Br}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$ zu gewinnen. Die Zusammensetzung des bei Raumtemperatur schokoladebraunen, bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff karminroten 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_2^+ (49.4, 100.0, 52.7%); 151 AsF_4^+ (59.3%); 132 AsF_3^+ (10.4%); 113 AsF_2^+ (13.2%); 100, 98 BrF^+ (11.5, 12.1%); 94 AsF^+ (6.6%); 81, 79 Br^+ (38.5, 39.6%); 75 As^+ (5%); 40.5, 39.5 Br^{2+} (3.3, 3.3%)^[3].

IR-Spektrum (auf AgCl-Platten einer Tieftemperaturküvette aufgedampfter Film): Im Bereich von 4000–400 cm⁻¹ wurde die für $[\text{AsF}_6]^-$ charakteristische starke Bande bei 709 cm⁻¹ (v_3) gefunden.

$^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum (Lösung in BrF_5): Ein breites Signal bei +62.5 ppm (äußerer Standard CCl_3F) wird durch $[\text{AsF}_6]^-$ hervorgerufen (nicht aufgelöstes Quadruplett; starke Linienverbreiterung durch das Quadrupolmoment des As).

UV-Spektrum (Lösung in HSO_3F): Es werden zwei Banden bei 310 und 375 nm beobachtet, die dem $[\text{Br}_3]^+$ in Lösung zugeschrieben werden können^[2].

Magnetische Messung: Mit der magnetischen Waage wurde wie erwartet Diamagnetismus festgestellt; festes Br_3AsF_6 gab kein ESR-Spektrum.

Arbeitsvorschrift:

19 g BrF_5 und 4.7 g Br_2 werden in ein Quarzgefäß einkondensiert und bei -196 °C mit 5 g AsF_5 (29 % Überschuß) vereinigt. Nach Erwärmen auf -50 °C pumpt man überschüssiges BrF_5 und AsF_5 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 $[\text{Br}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$.

Eingegangen am 23. April 1969 [Z 6]