

heftige Wasserstoffentwicklung ein. Es ist zweckmäßig, den Druck im Gasraum über der Lösung ständig nur um einige Torr geringer als den Außendruck zu halten; bei zu großem Unterdruck ist selbst bei -96° die Reaktion zu stürmisch. Gef. 431 ccm H_2 (ber. 436).

Isoliert wurden 2.1 g $LiAl_2J_7$, Schmp. $219-220^\circ$.

$LiAlH_4 + Br_2$: 1.4 g $LiAlH_4$ wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Magnetrührer in 50 ccm Benzol suspendiert; sodann ließ man 8.9 g Brom, gelöst in 100 ccm C_6H_6 , zutropfen. Nach 1–2 Min. setzt die Reaktion schlagartig ein und läuft dann in wenigen Sekunden bis zum völligen Verbrauch des Broms ab. Sie ist stark exotherm und erhitzt das Benzol zum Sieden, wenn das Reaktionsgefäß nicht gekühlt wird. Die Aufarbeitung der Lösung erfolgte wie bei $LiAl_2J_7$. Als Nebenprodukt entstand ca. 1 g C_6H_5Br , das sich von $LiAl_2Br_7$ nur schwer abtrennen läßt. Die Substanz zersetzt sich ab 300° .

$LiAl_2Br_7$ (620.3) Ber. Al 8.70 Br 90.2 Li 1.12 Gef. Al 8.14 Br 84.4 Li 1.04
entsprechend Li : Al : Br = 1.00 : 2.01 : 7.05

FRANK KLANBERG und HANS WOLFGANG KOHLSCHÜTTER

Die Reaktion von Lithium- und Natriumborhydrid mit Brom, Jod und Jodwasserstoff

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt
(Eingegangen am 14. Oktober 1960)

$LiBH_4$ und $NaBH_4$ reagieren mit Jod in organischen Lösungsmitteln unter Bildung von Borjodid, Alkalijodid, Jodwasserstoff und Wasserstoff; mit Jodwasserstoff erhält man Alkalijodid, Diboran und Wasserstoff. $NaBH_4$ ist gegen Brom bis 80° resistent.

Die komplexen Borhydride $LiBH_4$ und $NaBH_4$ weisen im Vergleich zu $LiAlH_4$ ¹⁾ eine größere Mannigfaltigkeit in ihren nucleophilen Reaktionsmöglichkeiten auf. Mit Verbindungen, die positiv aktivierten Wasserstoff enthalten, kann die Reaktion ablaufen



Beispiele: HX – HCN ²⁾, HN_3 ³⁾.

Andererseits wirkt HCl auf Lithium- und Natriumborhydrid unter Eliminierung von Diboran ein⁴⁾.



1) F. KLANBERG und H. W. KOHLSCHÜTTER, Chem. Ber. **94**, 781 [1961] vorstehend.

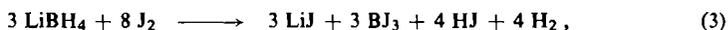
2) G. WITTIG und P. RAFF, Z. Naturforsch. **6b**, 225 [1951].

3) E. WIBERG und H. MICHAUD, Z. Naturforsch. **9b**, 499 [1954].

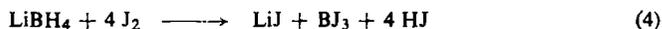
4) H. C. BROWN, H. I. SCHLESINGER, I. SHEFT und D. M. RITTER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 192 [1953].

Ferner unterscheiden sich die vier Hydridliganden des BH_4^- -Ions in ihrer Nucleophilie; einer reagiert leichter mit Elektronacceptoren als die drei übrigen. Reaktion (1) verläuft daher in einigen Fällen über definierte stabile Verbindungen des Typs MeBH_3X , wie z. B. $\text{Li}[\text{BH}_3\text{CN}]^{2)}$ und $\text{Na}[\text{BH}_3\text{OH}]^{5)}$.

Auch mit Jod verläuft die Reaktion von LiBH_4 oder NaBH_4 komplizierter als die entsprechende mit LiAlH_4 . W. C. SCHUMB, E. L. GAMBLE und M. D. BANUS⁶⁾ kommen zu der Bruttogleichung



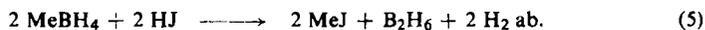
welche die erhaltenen Mengen der Reaktionsprodukte aber nur angenähert wiedergibt. In einer späteren Mitteilung von T. RENNER⁷⁾ wurde ohne Bezug auf die frühere Arbeit⁶⁾ die einfache Gleichung



formuliert.

Eigene Ergebnisse bestätigen im wesentlichen Reaktion (3). Das Verhältnis der entstehenden Volumina $\text{H}_2 : \text{HJ}$ war jedoch von den Reaktionsbedingungen abhängig, es bewegte sich in den Grenzen 6:4 und 4:6. Wir stimmen daher der bereits geäußerten Ansicht⁶⁾ zu, daß Gleichung (3) die Stöchiometrie der Reaktion nur angenähert wiedergibt. Als Lösungsmittel ist vor allem n-Hexan geeignet; je nach der eingesetzten Jodmenge verläuft die Reaktion bei einem Überschuß an LiBH_4 in einigen Stunden oder Tagen quantitativ im Sinne von (3). In Benzol setzen sich vergleichbare Mengen auch in langen Zeiten kaum mehr als zu etwa 10% um. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind bei diesen Reaktionen also viel geringer als bei der analogen Umsetzung von LiAlH_4 mit Jod; paraffinische Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel fördern den Umsatz im Gegensatz zum Verhalten von LiAlH_4 ¹⁾ weit stärker als aromatische. Für diesen etwas überraschenden Einfluß des Lösungsmittels steht eine befriedigende Erklärung noch aus.

Mit Jodwasserstoff reagiert LiBH_4 , in Benzol oder Toluol suspendiert, ebenfalls nur in ganz geringem Umfang. Flüssiger Jodwasserstoff wirkt bei -35° auf LiBH_4 nicht ein. Diäthyläther oder n-Hexan sind dagegen sehr günstige Lösungsmittel. Bereits an ihrem Schmelzpunkt läuft die Reaktion



In Diäthyläther bildet sich mit HJ die Additionsverbindung $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{HJ}$ ⁸⁾. Dieses ätherunlösliche Diäthyloxoniumjodid ist der eigentliche mit MeBH_4 reagierende Bestandteil in Gleichung (5). Da es eine höhere Dichte als die überstehende Flüssigkeit besitzt, erfolgt am Boden des Reaktionsgefäßes mit dem festen MeBH_4 eine starke Gasentwicklung. Die dadurch entstehende Durchmischung der Suspension

5) J. GOUBEAU und H. KALLFASS, Z. anorg. allg. Chem. **299**, 160 [1959].

6) J. Amer. chem. Soc. **71**, 3225 [1949].

7) Angew. Chem. **69**, 478 [1957].

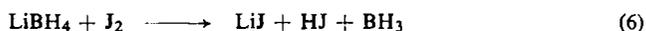
8) E. H. ARCHIBALD und D. MCINTOSH, J. chem. Soc. [London] **85**, 225 [1904].

sorgt für ständig neuen Kontakt der beiden Reaktionspartner. Oberhalb des Schmelzpunktes von $(C_2H_5)_2O \cdot HJ$ (-18°) sind verschiedene Nebenreaktionen möglich. Die durch die Oxoniumsalzbildung bereits gelockerte Ätherbindung wird gespalten, wobei je ein Mol. Alkyljodid und Alkohol entstehen⁹⁾. Der gebildete Alkohol reagiert dann in Gegenwart von $MeBH_4$ zu Borsäure-triäthylester und Wasserstoff. Aus dem Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur erhält man schließlich ein gelbes, schwer flüchtiges, viskoses; Öl seine analytische Zusammensetzung kommt der Formel $H[B(OC_2H_5)_3J] \cdot x$ Äther nahe.

Brom reagiert bis 80° weder in Lösung (n-Hexan, Benzol) noch direkt mit $NaBH_4$. Sind Wasser oder Alkohol zugegen, so läuft eine Reaktion so lange ab, bis diese Stoffe restlos verbraucht sind. Man kann daher diesen Effekt umgekehrt zur Entfernung von H_2O aus flüssigem Brom benutzen, indem man das Brom mit $NaBH_4$ bei Raumtemperatur schüttelt oder bei Vermeidung von Überhitzungen über $NaBH_4$ destilliert. Dieses Verhalten demonstriert die charakteristischen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der B—H- und der Al—H-Bindungen. $LiAlH_4$ reagiert mit Brom explosionsartig, $NaBH_4$ hält selbst dem drastischen Angriff von siedendem Brom stand.

Man darf wohl voraussetzen, daß Bromwasserstoff genau wie HCl und HJ mit $LiBH_4$ bzw. $NaBH_4$ Diboran als Reaktionsprodukt liefert, obwohl diese Reaktion bisher nicht untersucht ist. Damit unterscheidet sich die Reaktionsweise der Halogenwasserstoffe mit komplexen Borhydriden grundsätzlich von den Umsetzungen mit Pseudohalogenwasserstoffen wie HCN und HN_3 , die nach Gleichung (1) verlaufen. Es ist schwierig, ohne Kenntnis thermochemischer Daten und der Struktur der bei (1) entstehenden Koordinationsverbindungen $Me[BX_4]$ dieses unerwartete Resultat zu deuten. Salze der Tetrahalogenoborsäuren wie $MeBCl_4$ ^{10, 11)}, $MeBBr_4$ ¹²⁾ und $MeBJ_4$ ¹²⁾ sind zwar als instabile Substanzen bekannt, Pseudohalogenidionen als Liganden sollten die Stabilität der $MeBX_4$ -Verbindungen aber nicht prinzipiell ändern, da die Elektronegativitäten der fraglichen Atome oder Gruppen¹³⁾ alle von der gleichen Größenordnung sind und bei allen Verbindungen mit vierfach koordiniertem Bor vier sp^3 -Bastardbindungen vorliegen dürften. Weitere Untersuchungen sind zum Verständnis dieses Problems erforderlich.

Auf Grund der glatten Reaktion von LiB_4H oder $NaBH_4$ mit Jodwasserstoff zu Diboran sollte man B_2H_6 auch bei der Umsetzung von $LiBH_4$ mit Jod erwarten. Tatsächlich ist es aber nur in Spuren nachweisbar. Reaktion (3) wird vermutlich durch den Startschritt



eingeleitet; die weitere Jodierung von BH_3 zu BJ_3 durch Jod ist jedoch offenbar gegenüber der Reaktion von BH_3 mit dem nur in geringer Konzentration vorhandenen Jodwasserstoff oder seiner unmittelbaren Dimerisierung zu B_2H_6 bevorzugt.

⁹⁾ R. L. BURWELL, Chem. Reviews 54, 615 [1954].

¹⁰⁾ T. C. WADDINGTON und F. KLANBERG; Naturwissenschaften 46, 578 [1959].

¹¹⁾ W. KYNASTON, B. E. LARCOMBE und H. S. TURNER, J. chem. Soc. [London] 1960, 1772.

¹²⁾ T. C. WADDINGTON und J. A. WHITE, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 85, 315.

¹³⁾ A. F. CLIFFORD, J. phys. Chem. 63, 1227 [1959].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reagenzien

LiBH_4 und NaBH_4 waren Handelspräparate; LiBH_4 wurde in einem Stickstoffkasten aufbewahrt und direkt verwandt, NaBH_4 vor Gebrauch bei 130° getrocknet. Herkunft und Reinigung der übrigen Reagenzien sind bereits beschrieben¹⁾.

 $\text{LiBH}_4 + \text{J}_2$

a) 2.5 g LiBH_4 + 41 g Jod in 100 ml n-Hexan; Reaktionsdauer 18 Stdn., Durchführung und Aufarbeitung wie bei RENNER⁷⁾. Ausb. 17.2 g *Bortrijodid* vom Schmp. 49.5° .

BJ_3 (391.6) Ber. B 2.76 J 97.2 Gef. B 2.76 J 96.0

b) 500 mg LiBH_4 + 2.4247 g Jod in 20 ml n-Hexan wurden auf -196° abgekühlt und sodann allmählich erwärmt. Bereits bei -94° setzte lebhaft Gasentwicklung ein; mit Fortschreiten der Reaktion wurde diese immer langsamer, quantitativer Umsatz wurde erst nach ca. 10 Stdn. erzielt. Das Gas wurde aufgefangen und analysiert. Gef. 133 ccm (5.9 mMol) H_2 und 80 ccm (3.6 mMol) *HJ*.

c) 2.5150 g Jod + 500 mg LiBH_4 in 100 ccm n-Hexan; der gebildete Jodwasserstoff wurde in einem N_2 -Strom durch Absorptionsflaschen mit H_2O gedrückt und argentometrisch bzw. acidimetrisch bestimmt. Gef. 755 mg (5.9 mMole) *HJ*.

 $\text{LiBH}_4 + \text{HJ}$

a) 320.8 mg LiBH_4 + 25.8 mMol *HJ* in 20 ccm Toluol; die Gasentwicklung beginnt langsam bei -96° , verläuft beim Erwärmen zunächst etwas schneller, hört dann aber völlig auf. Gef. 30 ccm H_2 ($\approx 5\%$ Umsatz). Setzt man der Lösung einige ccm Äther zu, so geht die Gasentwicklung sofort wieder heftig weiter. Die Reaktion läuft dann quantitativ nach Gleichung (5) ab.

b) 756.7 mg LiBH_4 + 34.8 mMol *HJ* in 20 ccm Diäthyläther; die Reaktion beginnt bei -116° und ist bei -45° in ca. 10 Min. beendet. Gesamtvolumen der entwickelten Gase 1130 ccm, davon 365 ccm bei -196° kondensierbar. Der kondensierbare Anteil wurde durch seinen Dampfdruck bei -96° von 600 Torr und durch Hydrolyse zu $\text{B}(\text{OH})_3$ als B_2H_6 identifiziert. Gef. $\text{H}_2 : \text{B}_2\text{H}_6 = 2.10$. Aus der äther. Lösung wurden 4.63 g *LiJ* isoliert (ber. nach Gleichung (5) 4.64 g).

NaBH}_4 + \text{HJ}: 1.37 g NaBH_4 + 34.8 mMol *HJ* in 20 ccm n-Hexan; die Reaktion setzt bei -94° ein, läuft aber nicht so schnell ab wie in Diäthyläther. Gef. 1190 ccm Gas, davon 403 ccm kondensierbar; $\text{H}_2 : \text{B}_2\text{H}_6 = 1.96$. Der Rückstand besteht aus NaJ und dem überschüss. NaBH_4 .