

Karl Hensen\*), Klaus Peter Messer und Peter Pickel

## UV-Spektroskopische Untersuchungen an Additionsverbindungen von Borhalogeniden mit halogensubstituierten Pyridinen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. Main

(Eingegangen am 13. Februar 1970)

Die Additionsverbindungen 3-F-Py · BX<sub>3</sub> (\*\*), 3-Cl-Py · BX<sub>3</sub>, (3-Cl-Py)<sub>2</sub> · SiX<sub>4</sub> (X = F, Cl, Br) sowie 2-Cl-Py · BCl<sub>3</sub> und 2-Br-Py · BCl<sub>3</sub> werden dargestellt. Die UV-Spektren der Verbindungen 3-F-Py · BX<sub>3</sub> und 3-Cl-Py · BX<sub>3</sub> zeigen eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande in Abhängigkeit von der Akzeptorstärke, die theoretisch durch eine entsprechende Vergrößerung des Coulomb-Integrals  $\alpha_N$  im Rahmen der Hückel-Theorie zu beschreiben ist.

### U.V. Spectroscopic Studies on the Addition Compounds of Boronhalides with Halo-substituted Pyridines

The addition compounds 3-F-Py · BX<sub>3</sub> (\*\*), 3-Cl-Py · BX<sub>3</sub>, (3-Cl-Py)<sub>2</sub> · SiX<sub>4</sub> (X = F, Cl, Br), 2-Cl-Py · BCl<sub>3</sub> and 2-Br-Py · BCl<sub>3</sub> have been prepared. The u.v. spectra of the compounds 3-F-Py · BX<sub>3</sub> and 3-Cl-Py · BX<sub>3</sub> show a bathochromic shift of the longest wave  $\pi$ - $\pi^*$ -transition as function of the acceptor strength. This shift can be understood on the basis of the Hückel theory by increasing the Coulomb integral  $\alpha_N$ .

Bei der Anlagerung von Elektronenpaar-Akzeptoren, z. B. Borhalogeniden, an einige aromatische N-Heterocyclen tritt eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande auf<sup>1, 2)</sup>.

Die qualitativen und quantitativen Zusammenhänge konnten im Rahmen einer einfachen Modellvorstellung verstanden werden: In Abhängigkeit von der Akzeptorstärke des jeweiligen Borhalogenids wird das freie Elektronenpaar des basischen Stickstoffatoms mehr oder weniger stark beansprucht. Diese Übertragung von negativer Ladung vom Stickstoff zum Zentralatom des Akzeptors hat einen größeren „Durchgriff“ der positiven Kernladung in bezug auf das  $\pi$ -Elektronensystem zur Folge: Das Potential am Stickstoffatom wird vergrößert.

Dieser Effekt läßt sich im Potentialkastenverfahren in erster Näherung durch Vertiefung des Potentialtopfes am N-Atom beschreiben. In der Hückel-Theorie entspricht jener Vorstellung eine Vergrößerung des Coulomb-Integrals  $\alpha_N$ .

\*) Priv.-Doz. Dr. Karl Hensen, Institut für Physikalische Chemie der Universität, 6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 11.

\*\*) 3-F-Py = 3-Fluor-pyridin, 3-Cl-Py = 3-Chlor-pyridin usw.

1) K. Hensen und W. Sarholz, Theoret. chim. Acta 12, 206 (1968).

2) F. K. Fleischmann, Diplomarbeit, Frankfurt/Main 1968.

In der vorliegenden Arbeit werden diese Ergebnisse durch weitere experimentelle Daten untermauert, die wir aus der Spektraluntersuchung der Addukte 3-F-Py·BX<sub>3</sub> und 3-Cl-Py·BX<sub>3</sub> (X = F, Cl, Br) sowie der freien Basen gewannen.

### Deutung der Spektren im Rahmen der Hückel-Theorie

Zur Deutung der spektralen Verschiebung der längstwelligsten  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande legten wir die in l. c.<sup>1,2)</sup> dargelegten Vorstellungen zugrunde, nach der die Wirkung eines Elektronenpaar-Akzeptors *allein* durch die Änderung eines einzigen Parameters, des Coulomb-Integrals  $\alpha_N$ , zu beschreiben ist. Bei der Wahl der in die Hückel-Rechnung eingehenden übrigen Parameter  $\alpha_F$ ,  $\alpha_{Cl}$ ,  $\beta_{CF}$ ,  $\beta_{CCl}$  (die Fluor- bzw. Chloratome wurden explizit in das  $\pi$ -System einbezogen) ist natürlich eine gewisse Willkür gegeben. Die prinzipiellen Ergebnisse sind jedoch in weiten Grenzen von der speziellen Wahl unabhängig, solange sich die Festlegung dieser Parameter in vernünftigen Bereichen bewegt.

Im einzelnen wurde wie folgt verfahren:

Für alle untersuchten *freien* Amine legten wir  $\alpha_N = 0.2$  fest, wobei sich  $\beta_{CC}$  durch Eichung an der längstwelligsten  $\pi$ - $\pi^*$ -Bande des Pyridins (39600/cm) zu 20470/cm als Energieeinheit ergab. Über die Wahl  $\alpha_C = 0$  und  $\beta_{CN} = \beta_{CC} = 1$  sind der Energie-Nullpunkt und die -Einheit definiert. Für die halogensubstituierten Pyridine setzten wir  $\alpha_F = 2.00$  und  $\alpha_{Cl} = 1.30$ <sup>3)</sup>.  $\beta_{CF}$  und  $\beta_{CCl}$  ergaben sich dann zwingend aus der Forderung nach der gleichen Energieeinheit  $\beta_{CC} = 20470/cm$  für alle Verbindungen zu  $\beta_{CF} = 0.45$  bzw.  $\beta_{CCl} = 0.36 \beta_{CC}$ .

So wurde das  $\pi$ -Elektronensystem des Pyridins als 6-Zentrenproblem mit 6  $\pi$ -Elektronen, das der Halogenpyridine als 7-Zentrenproblem mit 8  $\pi$ -Elektronen behandelt. Diese einmal festgelegten Parameterwerte blieben für alle weiteren Betrachtungen unverändert. Lediglich das Coulomb-Integral  $\alpha_N$  für die Addukte wurde nicht festgehalten, sondern aus den Spektraldaten errechnet (Tab. 1).

Tab. 1. Aus den Spektraldaten (Tab. 3) errechnete Werte für das Coulomb-Integral  $\alpha_N$  in  $\beta_{CC}$ -Einheiten

Akzeptor	Base		
	Pyridin	3-F-Pyridin	3-Cl-Pyridin
– (freie Base)	0.20	0.20	0.20
BF <sub>3</sub>	0.32	0.26	0.27
BCl <sub>3</sub>	0.42	0.38	0.41
BBr <sub>3</sub>	0.52	0.54	0.51

Vergleicht man diese  $\alpha_N$ -Werte, so erkennt man, daß die Wirkung des Elektronenpaar-Akzeptors offensichtlich recht gut durch eine für jeden Akzeptor ungefähr konstante Vergrößerung des Coulomb-Integrals desjenigen am Aufbau des  $\pi$ -Elektronensystems beteiligten Atoms beschreibbar ist, an dem der Akzeptor angreift.

<sup>3)</sup> A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New York, London 1961.

Dieses Konzept eröffnet die Möglichkeit, evtl. eine Systematik der Wirksamkeit dieser als Friedel-Crafts-Katalysatoren verwendeten Verbindungen zu entwickeln.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Gewährung finanzieller Mittel.

### Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Additionsverbindung erfolgte in einer speziellen Apparatur<sup>4)</sup> durch Einleiten von gasförmigem *Bortrifluorid*, *Bortrichlorid* bzw. durch Einspritzen von *Bortribromid* mit Hilfe einer Injektionsspritze in die Lösung des im Unterschub jeweils vorgelegten Amins in Cyclohexan. Die Reaktionsprodukte fielen dabei unter meist starker Wärmeentwicklung als farblose, kristalline Verbindungen aus, die abfiltriert, vom Lösungsmittel i. Vak. befreit, mit Cyclohexan gewaschen und bis zur weiteren Verarbeitung in Ampullen abgeschmolzen wurden. Während der Reaktion war in den meisten Fällen eine ständige Kühlung erforderlich, da anderenfalls die entstehenden Verbindungen durch die freiwerdende Reaktionswärme schmolzen und nicht in einer für die weitere Untersuchung günstigen feinkristallinen Form anfielen (Tab. 2).

Tab. 2. Schmelzpunkte und Analysen der dargestellten Additionsverbindungen (3-F-Py = 3-Fluor-pyridin usw.)

	Schmp.	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse
3-F-Py · BF <sub>3</sub>	67°	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> BF <sub>4</sub> N	164.9	Ber. C 36.42 H 2.45 N 8.50 Gef. C 36.1 H 1.8 N 8.9
3-F-Py · BCl <sub>3</sub>	102°	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> BCl <sub>3</sub> FN	214.3	Ber. Cl 49.64 Gef. 50.4
3-F-Py · BBr <sub>3</sub>	119°	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> BBr <sub>3</sub> FN	347.6	Ber. Br 68.96 Gef. 67.1
3-Cl-Py · BF <sub>3</sub>	59°	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> BClF <sub>3</sub> N	181.4	Ber. F 31.43 Gef. 31.0
3-Cl-Py · BCl <sub>3</sub>	123°	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> BCl <sub>4</sub> N	230.7	Ber. Cl 46.10 Gef. 43.8 <sup>a)</sup>
3-Cl-Py · BBr <sub>3</sub>	151°	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> BBr <sub>3</sub> ClN	364.1	Ber. Br 65.84 Gef. 65.9
(3-Cl-Py) <sub>2</sub> · SiF <sub>4</sub>	104–110° (Zers.)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Si	331.2	Ber. F 22.94 Gef. 23.8
(3-Cl-Py) <sub>2</sub> · SiCl <sub>4</sub>	116–120° (uneinheitlich)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> Si	397.0	Ber. Cl 35.72 Gef. 37.3 <sup>a)</sup>
(3-Cl-Py) <sub>2</sub> · SiBr <sub>4</sub>	~70° (unscharf)	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Si	574.8	Ber. Br 55.60 Gef. 55.4
2-Cl-Py · BCl <sub>3</sub>	138°	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> BCl <sub>4</sub> N	230.7	Ber. Cl 46.10 Gef. 46.8 <sup>a)</sup>
2-Br-Py · BCl <sub>3</sub>	~150° (Braunfärbung)	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> BBrCl <sub>3</sub> N	275.2	Ber. Cl 38.65 Gef. 38.6

<sup>a)</sup> Die Werte beziehen sich auf das an Bor bzw. Silicium gebundene Halogen.

*3-Fluor-pyridin*, als einzige Ausgangsverbindung nicht käuflich, wurde nach l. c.<sup>5)</sup> durch Diazotierung von *3-Amino-pyridin* und anschließende Zerlegung des *Diazoniumtetrafluoroborats* dargestellt.

Alle Amine wurden über festem Kaliumhydroxid getrocknet und anschließend destilliert.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt (vgl. Tab. 2):

a) *3-F-Py · BX<sub>3</sub>* und *3-Cl-Py · BX<sub>3</sub>* (neben den schon früher<sup>1)</sup> untersuchten *Py · BX<sub>3</sub>*) (mit X = F, Cl, Br): Diese Substanzen konnten rein isoliert werden. Die UV-Spektren erhielten wir von Lösungen in n-Heptan bzw. Cyclohexan<sup>6)</sup>.

<sup>4)</sup> U. Wamagat, K. Hensen und F. Vielberg, Mh. Chem. **99**, 431 (1968).

<sup>5)</sup> A. Roe und G. F. Hawkins, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2443 (1947).

<sup>6)</sup> Als Spektrograph diente ein Cary-15 der Firma Applied Physics Corporation.

b)  $2\text{-Cl-Py}\cdot\text{BCl}_3$ ,  $2\text{-Br-Py}\cdot\text{BCl}_3$  und  $(3\text{-Cl-Py})_2\cdot\text{SiX}_4$  ( $X = \text{F, Cl, Br}$ ) waren zwar als definierte Verbindungen darstellbar, es gelang aber nicht, UV-Spektren zu erhalten: weder in *n*-Heptan noch anderen in der UV-Spektroskopie üblichen Lösungsmitteln noch durch Sublimation in dünner Schicht an die Fenster einer Gasküvette konnten Spektren aufgenommen werden, obwohl sich das letztere Verfahren in einer Reihe ähnlicher Fälle als recht brauchbar erwies. Hier resultierten stets nur die Spektren der freien Basen.

c)  $2\text{-F-Py}\cdot\text{BCl}_3$  und  $3\text{-Br-Py}\cdot\text{BCl}_3$  ließen sich bei Raumtemp. nicht isolieren. Sie zersetzten sich unter den Versuchsbedingungen.

Die Ergebnisse der Spektraluntersuchungen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Lage des Bandenschwerpunktes der längstwelligen  $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande in  $\text{cm}^{-1}$  und in  $\beta_{\text{CC}}$ -Einheiten ( $1\beta_{\text{CC}} = 20470/\text{cm}$ )

Verbindung	Bandenschwerpunkt	
	$[\text{cm}^{-1}]$	$[\beta_{\text{CC}}]$
Py <sup>a)</sup>	39600	1.93
Py·BF <sub>3</sub>	38540	1.88
Py·BCl <sub>3</sub>	38100	1.86
Py·BBr <sub>3</sub>	37410	1.83
3-F-Py	38550	1.88
3-F-Py·BF <sub>3</sub>	38170	1.86
3-F-Py·BCl <sub>3</sub>	37410	1.83
3-F-Py·BBr <sub>3</sub>	36470	1.78
3-Cl-Py	37690	1.84
3-Cl-Py·BF <sub>3</sub>	37270	1.82
3-Cl-Py·BCl <sub>3</sub>	36360	1.78
3-Cl-Py·BBr <sub>3</sub>	35590	1.74

a) Die Angaben für die Pyridinverbindungen unterscheiden sich geringfügig von den Daten nach l. c.<sup>1)</sup>, da sich obige Werte auf die Bandenschwerpunkte und nicht auf den 0-0-Übergang beziehen und zudem die Parameterwahl etwas von der nach l. c.<sup>1)</sup> verschieden ist.