

## Über die Darstellung von Bortribromid $^{10}\text{BBr}_3$

Heinrich Nöth\* und Rudolf Staudigl

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

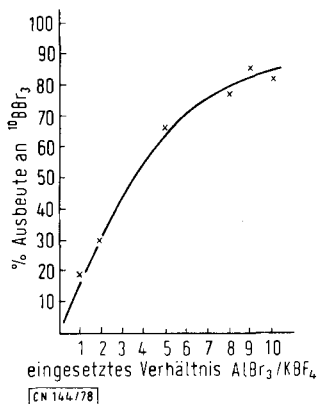
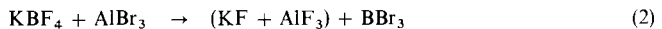
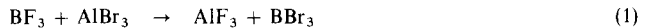
Eingegangen am 5. April 1978

### Preparation of Borontribromide $^{10}\text{BBr}_3$

The preparation of  $\text{BBr}_3$  from  $\text{KBF}_4$  and  $\text{AlBr}_3$  has been considerably improved. Yields  $> 80\%$  are achieved thus making the process suitable for the conversion of  $\text{K}^{10}\text{BF}_4$  into  $^{10}\text{BBr}_3$ .

Für die Gewinnung von Bortrichlorid und Bortribromid wurden zahlreiche Verfahren vorgeschlagen, ausgehend von elementarem Bor, Borcarbid, Boriden, Bortrifluorid oder  $\text{KBF}_4$  sowie von  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder Borsäureestern<sup>1)</sup>. Nicht alle Methoden führen aber in hohen Ausbeuten zum Ziel; dies ist jedoch entscheidend, wenn man isotope-markierte Bor-Verbindungen darstellen will.

Als Ausgangsmaterial wird  $^{10}\text{B}$ -angereichertes elementares Bor sowie  $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$  mit  $\approx 90\%$   $^{10}\text{B}$  angeboten<sup>2)</sup>. Nach *Becher et al.*<sup>3)</sup> läßt sich  $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$  mit Phenol zu  $^{10}\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  verestern und mit  $\text{AlCl}_3$  in  $^{10}\text{BCl}_3$  überführen (Ausbeute über beide Schritte 40%). Für die Darstellung von  $^{10}\text{BBr}_3$  ist dieses Verfahren ungeeignet. Für mechanistische Untersuchungen benötigten wir  $^{10}\text{BBr}_3$ <sup>4)</sup>.



Abhängigkeit der  $\text{BBr}_3$ -Ausbeute vom  $\text{KBF}_4/\text{AlBr}_3$ -Verhältnis

<sup>1)</sup> *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage, 1926, Band 13, 118, 124ff.

<sup>2)</sup> Oak Ridge National Laboratories, USA.

<sup>3)</sup> *H. J. Becher* und *H. T. Baechle*, *Z. Physik. Chem.* **48**, 359 (1966).

<sup>4)</sup> *H. Nöth*, *R. Staudigl* und *T. Taeger*, unveröffentlichte Untersuchungen; *T. Taeger*, Dissertation, Univ. München 1977.

<sup>5)</sup> *E. L. Gamble*, *Inorg. Synth.* **3**, 29 (1950).

Die Umsetzung nach (1) bringt  $\text{BBr}_3$  in  $\approx 70\%$  Ausbeute, die experimentell einfachere Methode (2) hingegen nur bescheidene  $30\%$ <sup>5)</sup>. Obgleich aus  $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$  mit  $\text{HF}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  quantitativ  $\text{K}^{10}\text{BF}_4$  entsteht, scheidet Reakt. (2) aus Kostengründen aus, es sei denn, es ließe sich durch Variation der experimentellen Bedingungen eine wesentliche Ausbeutesteigerung erzielen. Eine systematische Variation des  $\text{KBF}_4/\text{AlBr}_3$ -Molverhältnisses von dem empfohlenen 1:2-Verhältnis auf 1:10 steigerte die  $\text{BBr}_3$ -Ausb. auf  $> 80\%$ . Der große  $\text{AlBr}_3$ -Überschuß dient vor allem als „Lösungsmittel“, denn ein beachtlicher Teil von  $\text{AlBr}_3$  läßt sich zurückgewinnen; das tatsächliche  $\text{KBF}_4/\text{AlBr}_3$ -Umsetzungsverhältnis betrug  $\approx 1:4.5$ . Wir prüften nicht, welche Aluminium-Fluorverbindungen bei der Umsetzung nach (2) anfallen. Aus Abb. 1 ist jedoch zu entnehmen, daß der Einsatz von noch mehr  $\text{AlBr}_3$  keine weitere wesentliche Ausbeutesteigerung erwarten läßt. Ein  $\text{KBr}$ -Zusatz zur Reaktionsmischung erhöhte die Ausbeute nicht.

## Experimenteller Teil

In einen mit trockenem  $\text{N}_2$  gefüllten 500-ml-Kolben wurden 40 g Aluminiumspäne (1.5 mol) eingefüllt, unter einem  $\text{N}_2$ -Strom ein Intensivkühler aufgesetzt, an dessen Ende über ein T-Stück der mit 100 ml Brom (1.95 mol  $\text{Br}_2$ ) beschickte Tropftrichter sowie ein mit Paraffinöl gefülltes Druckausgleichsventil angeschlossen waren. Nach Abstellen des Stickstoffstroms und Vorheizen des Kolbens auf  $120^\circ\text{C}$  wurde die Reaktion durch langsames Zutropfen des Broms eingeleitet. Wegen der Heftigkeit der Reaktion ließen sich in der ersten Stunde nur bis zu 15 ml Brom zusetzen. Eine Steigerung der Tropfgeschwindigkeit mit fortschreitender Umsetzung beendete die Reaktion in  $3\frac{1}{2}$  h.

Nach dem Abkühlen fügte man dem  $\text{AlBr}_3$  i. Vak. getrocknetes, fein gepulvertes  $\text{K}^{10}\text{BF}_4$  (16.4 g, 0.130 mol) zu. Der Intensivkühler wurde gegen einen Kolonnenkopf ausgetauscht. Beim Aufschmelzen des Gemisches setzte  $\text{BBr}_3$ -Bildung ein, erkenntlich am einsetzenden Rückfluß. Die Öltemperatur wurde auf  $150^\circ\text{C}$  gesteigert. Nach 30 min destillierte man langsam  $\text{BBr}_3$  ab. Bis zu 10% des Produktes wurden so erhalten. Nach Abschließen der direkten Produktabnahme wurde das System langsam evakuiert und  $^{10}\text{BBr}_3$  portionsweise in 1 h in eine gekühlte ( $-196^\circ\text{C}$ ) Vorlage abdestilliert. Restliches  $^{10}\text{BBr}_3$  wurde bei geschlossener Produktabnahme über den Kühler des Kolonnenkopfes in 30 min bis zu einem Enddruck von  $10^{-1}$  Torr entnommen. Absenken der Ölbadtemp. auf  $105^\circ\text{C}$  verhinderte das Mitreißen von  $\text{AlBr}_3$  im  $\text{BBr}_3$ -Strom. Das durch  $\text{Br}_2$  schwach rötlich gefärbte  $^{10}\text{BBr}_3$  versetzte man mit einem Tropfen Quecksilber, rührte 1 h und kondensierte danach i. Vak. um.

Isoliert wurden 26.7 g dampfdruckreines<sup>6)</sup>  $^{10}\text{BBr}_3$  (82%). Aus dem Reaktionsrückstand wurden durch Dekantieren von geschmolzenem  $\text{AlBr}_3$  und Sublimation 186.4 g  $\text{AlBr}_3$  (0.7 mol) zurückgewonnen. Eventuell im  $\text{BBr}_3$  gelöstes  $\text{HBr}$  läßt sich durch mehrmaliges Auftauen des mit fl.  $\text{N}_2$  eingefrorenen Produktes i. Vak., Einfrieren mit Aceton/Trockeneis und erneutes Evakuieren entfernen.

<sup>6)</sup> A. Stock und E. Kuss, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 3114 (1914).