

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

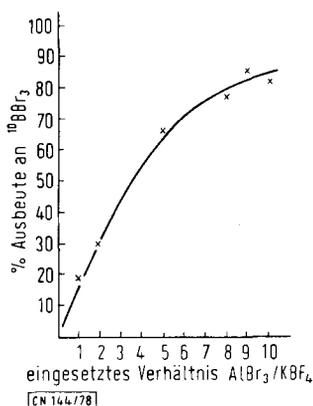
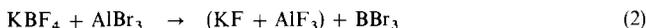
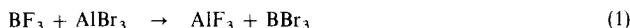
Eingegangen am 5. April 1978

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

The preparation of BBr_3 from KBF_4 and AlBr_3 has been considerably improved. Yields $> 80\%$ are achieved thus making the process suitable for the conversion of K^{10}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 KBF_4 sowie von B_2O_3 oder Borsäureestern¹⁾. 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}B -angereichertes elementares Bor sowie $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$ mit $\approx 90\%$ ^{10}B angeboten²⁾. Nach *Becher* et al.³⁾ läßt sich $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$ mit Phenol zu $^{10}\text{B}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ verestern und mit 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 $^{10}\text{BBr}_3$ ⁴⁾.



Abhängigkeit der BBr_3 -Ausbeute vom $\text{KBF}_4/\text{AlBr}_3$ -Verhältnis

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

²⁾ Oak Ridge National Laboratories, USA.

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

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

⁵⁾ *E. L. Gamble*, *Inorg. Synth.* **3**, 29 (1950).

Die Umsetzung nach (1) bringt BBr_3 in $\approx 70\%$ Ausbeute, die experimentell einfachere Methode (2) hingegen nur bescheidene 30% ⁵⁾. Obgleich aus $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$ mit HF und K_2CO_3 quantitativ K^{10}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 BBr_3 -Ausb. auf $> 80\%$. Der große AlBr_3 -Überschuß dient vor allem als „Lösungsmittel“, denn ein beachtlicher Teil von 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 AlBr_3 keine weitere wesentliche Ausbeutesteigerung erwarten läßt. Ein KBr -Zusatz zur Reaktionsmischung erhöhte die Ausbeute nicht.

Experimenteller Teil

In einen mit trockenem N_2 gefüllten 500-ml-Kolben wurden 40 g Aluminiumspäne (1.5 mol) eingefüllt, unter einem N_2 -Strom ein Intensivkühler aufgesetzt, an dessen Ende über ein T-Stück der mit 100 ml Brom (1.95 mol Br_2) beschickte Tropftrichter sowie ein mit Paraffinöl gefülltes Druckausgleichsventil angeschlossen waren. Nach Abstellen des Stickstoffstroms und Vorheizen des Kolbens auf 120°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 AlBr_3 i. Vak. getrocknetes, fein gepulvertes K^{10}BF_4 (16.4 g, 0.130 mol) zu. Der Intensivkühler wurde gegen einen Kolonnenkopf ausgetauscht. Beim Aufschmelzen des Gemisches setzte BBr_3 -Bildung ein, erkenntlich am einsetzenden Rückfluß. Die Öltemperatur wurde auf 150°C gesteigert. Nach 30 min destillierte man langsam 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°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°C verhinderte das Mitreißen von AlBr_3 im BBr_3 -Strom. Das durch 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 dampfdruckreines⁶⁾ $^{10}\text{BBr}_3$ (82%). Aus dem Reaktionsrückstand wurden durch Dekantieren von geschmolzenem AlBr_3 und Sublimation 186.4 g AlBr_3 (0.7 mol) zurückgewonnen. Eventuell im BBr_3 gelöstes HBr läßt sich durch mehrmaliges Auftauen des mit fl. N_2 eingefrorenen Produktes i. Vak., Einfrieren mit Aceton/Trockeneis und erneutes Evakuieren entfernen.

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