

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS II*. DARSTELLUNG VON PHENYLBORJODIDEN

HEINRICH NÖTH UND WOLFGANG PETZ

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen am 29. Juli 1969)

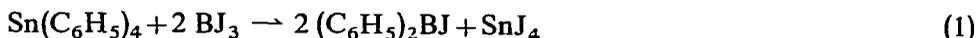
SUMMARY

The preparation of phenylboron diiodide and diphenylboron iodide by phenylation of boron triiodide with tetraphenylstannane is described.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Darstellung von Phenylbordiiodid und Diphenylborjodid aus Bortriiodid und Tetraphenylzinn wird beschrieben.

Organozinnverbindungen eignen sich hervorragend zur Herstellung von Organoborhalogeniden². Die Zahl der von Tetraorganylstannanen übertragbaren Organoreste hängt sowohl von der Art der Organylgruppe als auch dem Borhalogenid ab. Beispielsweise kann man mit Bortrichlorid nur zwei Phenylgruppen von Tetraphenylzinn nutzen, während mit Bortribromid alle vier Phenylgruppen vom Zinn abgelöst werden können. $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ phenyliert BCl_3 bevorzugt zu $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$; $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$ ist auf diesem Wege nicht einfach zugänglich. ¹¹B-Kernspektroskopisch wurde nachgewiesen, dass folgende Reaktionen quantitativ ablaufen²:



Die präparative Durchführung dieser Reaktionen kann auf Schwierigkeiten stossen, wenn die exakten Versuchsbedingungen unbekannt sind³. Sie liegen vor allem darin, dass das gebildete SnJ_4 nur partiell aus dem Reaktionsgemisch ausfällt und bei der destillativen Aufarbeitung schwer von den Phenylborjodiden abtrennbar ist. Wir geben daher nachstehend Darstellungsvorschriften für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BJ}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$ an.

Im geschlossenen System erhält man beide Verbindungen bei 150°², in 2–2.5 Std. bei 100° ($\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$) bzw. 150° [$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BJ}$] in Toluol. Hingegen verläuft die Phenylierung von BJ_3 zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BJ}$ bei 50° in Benzol zunächst rasch zu Phenylbordiiodid (2.5 Std.), während sich Diphenylborjodid nur langsam aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$ bildet, wie die Kontrolle der Versuche durch ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie zeigt. So betrug z.B. nach 8 Tagen bei 50° das Verhältnis $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2 : (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BJ}$ etwa 1 : 1,

* XLVIII. Mitteilung s. Ref. 1.

während nach achttägigem Rückflusskochen in Benzol nur mehr Diphenylborjodid vorlag. Diphenylborjodid wird nach diesem Verfahren in 70proz., Phenylbordi-jodid in 68proz. Ausbeute isoliert, so dass dieses Verfahren anderen Darstellungsmethoden³ ebenbürtig ist.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche sind wegen der Feuchtigkeits- und Oxydationsempfindlichkeit der Borjodide unter trockenem Reinstickstoff und in absolutem Benzol durchzuführen. Tetraphenylzinn der Farbwerke Hoechst, Werk Gendorf, wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt, B_J₃ nach Renner⁴ aus LiBH₄ und J₂ in Cyclohexan erhalten, Fp. 35.4°.

Diphenylborjodid

43 mMol Zinntetraphenyl werden mit 86 mMol Bortrijodid⁴ in 200 ml Benzol unter Rückfluss gerührt. Die Lösung färbt sich im Laufe der Reaktion dunkelrot. Nach spätestens 8 Tagen engt man auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens bei 10 mm ein und versetzt den Rückstand mit ca. 100 ml Pentan. Man lässt einen Tag stehen und filtriert vom ausgefallenen Zinntetrajodid (etwa 30 mMol) ab. Danach entfernt man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Der rotbraune Rückstand wird dreimal bei < 1 mm und 110° Badtemperatur über eine 10 cm Vigreux-Kolonnen destilliert. Der Vorlauf wird jeweils verworfen; er besteht in der Hauptsache aus Zinntetrajodid neben wenig Diphenylborjodid. Ausbeute: 60 mMol (~ 70%). (Gef.: J, 45.3. C₁₂H₁₀BJ ber.: J, 43.6%; Mol. Gew. 291.7. ¹¹B: δ = -68.8 ppm; Lit.¹ -69.1) Diphenylborjodid ist eine schwach gelbe, schwer bewegliche, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

Phenylbordi-jodid

5.1 mMol Zinntetraphenyl (2.2 g) werden mit 20.4 mMol Bortrijodid (8.0 g)⁴ in 100 ml abs. Benzol 2.5 Std. unter Rückfluss gerührt. Dann engt man die dunkelrote Lösung bei 10 mm auf etwa 20 ml ein, versetzt mit 10 ml Pentan und lässt einen Tag stehen. Vom ausgefallenen Zinntetrajodid (ca. 2.5 mMol, 1.5 g) wird abfiltriert. Das Filtrat wird zunächst bei 10 mm und anschliessend im Hochvakuum bei Raumtemperatur vom Lösungsmittel und etwas Jod befreit. Der Rückstand wird erneut vom Zinntetrajodid (ca. 2.5 mMol, 1.5 g) abfiltriert und durch zweimalige Destillation bei 95–100° und < 1 mm gereinigt. Der Vorlauf, der noch etwas Zinntetrajodid enthält, wird verworfen. Ausbeute: 14 mMol = 4.65 g (68%). (Gef.: J, 72.8. C₆H₅BJ₂ ber.: J, 74.5%; Mol. Gew. 341.8 ¹¹B: δ = -47.8 ppm, Lit.¹ -48.2) Phenylbordi-jodid ist eine sehr hydrolyseempfindliche, leicht orangefarbene Flüssigkeit.

LITERATUR

- 1 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 357.
- 2 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 399; vgl. die dort zit. Literatur.
- 3 W. SIEBERT, M. SCHMIDT UND E. GAST, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 29.
- 4 TH. RENNER, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 478.

J. Organometal. Chem., 20 (1969) 35–36