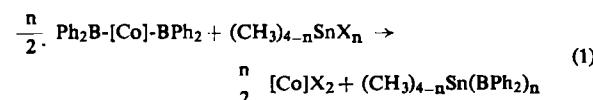


Diphenylboranderivate mit Bor-Zinn-Bindungen

Von H. Nöth, H. Schäfer und G. Schmid<sup>[\*]</sup>

Bis(dimethylamino)trialkylstannyloborane sind aus  $R_3SnLi$  ( $R$  = Alkyl) und  $ClB[N(CH_3)_2]_2$  darstellbar<sup>[1]</sup>; die Synthese von Dialkyl- und Diphenyl-trialkylstannyloboranen nach dieser Methode gelang hingegen nicht. Bei Umsetzungen von  $(C_6H_5)_3SnLi$  mit  $BCl_3$ ,  $RBCl_2$  und  $R_2BCl$  ließen sich keine Bor-Zinn-Verbindungen fassen; Hauptprodukt dieser Reaktionen war Hexaphenyldistannan.

Zur Einführung der Diphenylboryl-Gruppe in anorganische und organische Verbindungen eignet sich Bis(diphenylboryl)-bis(tetraphenyldiphosphinoäthan)kobalt(II)<sup>[2,3]</sup>. Es setzt sich mit Methylzinnchloriden oder -bromiden gemäß Gleichung (1) zu den Methylstannyldiphenylboranen (1)–(3) (vgl. Tabelle) in 60–80-proz. Ausbeute um und ermöglicht so den Aufbau mehrerer SnB-Bindungen in einem Molekül. Mit  $SnBr_4$  entsteht Tetrakis(diphenylboryl)stannan (4).



$X = Cl, Br; Ph = C_6H_5;$   
 $[Co] = [(C_6H_5)_2P-CH_2-CH_2-P(C_6H_5)_2]_2Co$

Die farblosen, kristallinen Verbindungen sind thermisch wenig beständig und extrem sauerstoffempfindlich. Sie reagieren rasch schon mit Spuren Sauerstoff über Sn–O–B-Bindungen enthaltende Zwischenprodukte zu Tetraphenyldiboroxid und den entsprechenden Stannoxanen. Der Bromabbau liefert Diphenylborbromid und  $(CH_3)_{4-n}SnBr_n$ .

Die magnetische Äquivalenz aller B-Atome in den Molekülen (1)–(4) geht aus dem einzigen, breiten  $^{11}B$ -Kernresonanzsignal hervor, dessen nahezu konstante Lage eine gleichartige Abschirmung der Boratome in den vier Verbindungen beweist, die im wesentlichen durch die Phenylgruppen bestimmt ist. Die Flächenverhältnisse der Protonenresonanzsignale stimmen gut mit den berechneten Intensitäten überein. Im Vergleich zu den Methylzinnchloriden liegen die Signale der  $CH_3$ -Gruppen von (1)–(3) bei höherem Feld.

Tabelle: Charakteristische Daten von Diphenylborylstannanen.

	Fp (°C)	$^{11}B$ (ppm) [a]	$^{83}Sn$ (ppm) [b]	$^{13}C_6H_5$ (ppm) [b]	Ausb. (%)
$(CH_3)_3SnB(C_6H_5)_2$ (1)	110–115 (Zers.)	–66	–0.22	–7.28	61
$(CH_3)_2Sn[B(C_6H_5)_2]_2$ (2)	118–121 (Zers.)	–67	–0.57	–7.26	79
$CH_3Sn[B(C_6H_5)_2]_3$ (3)	112–118	–68	–1.15	–7.38	69
$Sn[B(C_6H_5)_2]_4$ (4)	119–124	–66	–	–7.19	76

[a] In Benzol; Standard:  $BF_3 \cdot OR_2$  (extern).

[b] In Cyclohexan; Standard:  $Si(CH_3)_4$  (intern).

Tetrakis(diphenylboryl)stannan (4):

6.41 g  $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2Co[B(C_6H_5)_2]_2$  wurden mit 1.18 g  $SnBr_4$  in 100 ml wasserfreiem Benzol unter reinem Stickstoff oder Argon vier Std. unter Rühren umgesetzt. Nach Abfiltrieren von 5.3 g  $[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2CoBr_2$  und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ließ sich aus dem viskosen Rückstand (4) durch achtstdg. Digerieren mit 50 ml Cyclohexan herauslösen und anschließend umkristallisieren.

Eingegangen am 15. April 1969 [Z 4]

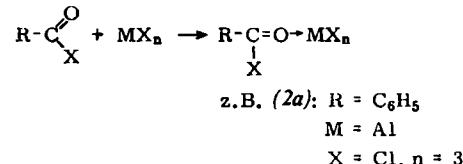
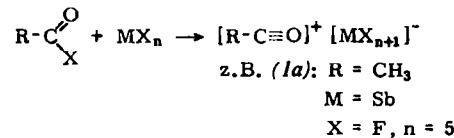
[\*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. H. Schäfer und  
Priv.-Doz. Dr. G. Schmid  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
355 Marburg/Lahn, Gutenbergstraße 18

[1] H. Nöth u. K. H. Hermannsdörfer, Angew. Chem. 76, 377 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 377 (1964).  
[2] G. Schmid u. H. Nöth, Chem. Ber. 100, 2899 (1967).  
[3] H. Nöth u. G. Schmid, Allg. prakt. Chem. (Wien) 17, 610 (1966).

Zur Existenz des Oxalyldikations  $[C_2O_2]^{2+}$ <sup>[1]</sup>

Von M. Adelhelm<sup>[\*]</sup>

Acylhalogenide  $RCOCl$  können mit Lewis-Säuren  $MX_n$  zwei verschiedene Reaktionsprodukte bilden<sup>[2–4]</sup>:



Für beide Verbindungstypen, für das Oxocarbonium-(oder Acylum-)Salz (1) und das Addukt (2), liegen röntgenographisch gesicherte Beispiele vor: (1a) und (2a)<sup>[5]</sup>. (1) und (2) lassen sich auch an ihren CO-Banden im Schwingungsspektrum unterscheiden, die gegenüber freiem Acylhalogenid charakteristisch verschoben sind<sup>[3,4,6]</sup>. So zeigt (1a) die CO-Valenzschwungung bei  $2294 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[7]</sup>, (2a) bei  $1548 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[4]</sup>, was einer Erhöhung bzw. Erniedrigung des CO-Bindungsgrades entspricht.

Wir haben versucht, das wegen seiner Bindungsverhältnisse interessante Oxalyldikation darzustellen und schwingungsspektroskopisch zu untersuchen. Es ist der einfachste Vertreter der erstmals von Olah und Comisarow<sup>[8]</sup> beschriebenen „Acyldikationen“.

Es erwies sich als zweckmäßig, die Umsetzung zwischen Oxalyldichlorid und Antimonpentafluorid direkt in einer IR-Tief temperaturküvette herkömmlicher Bauart<sup>[9]</sup> durchzuführen. Dazu wurde das mit flüssiger Luft gekühlte innere Zellenfenster ( $AgCl$ )<sup>[10]</sup> mit dünnen Filmen von  $C_2O_2Cl_2$  und überschüssigem  $SbF_5$  bedampft. Die punktierte Kurve in Abbildung 1 gibt das hierbei erhaltene IR-Spektrum wieder<sup>[11]</sup>: Es ist eine Überlagerung der Einzelspektren der unveränderten Reaktionspartner. Durch langsame Temperaturerhöhung auf ca.  $-35^\circ\text{C}$  wurde die Reaktion eingeleitet, sichtbar an der Bildung von Gasbläschen. Nach Wiederabkühlen auf ca.  $-50^\circ\text{C}$  (um Zersetzung zu unterbinden), wurde die in Abbildung 1 ausgezogene Absorptionskurve

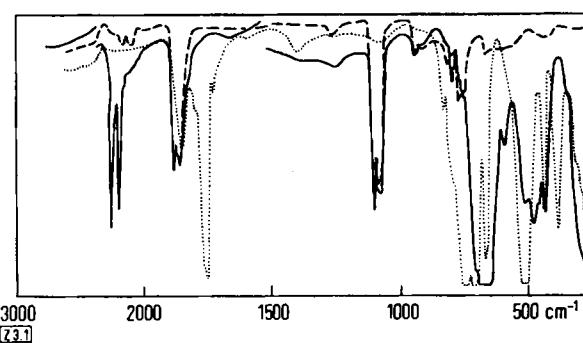


Abb. 1