

Beiträge zur Chemie des Bors, 114¹⁾

Eine einfache Synthese von Dibortetrabromid

Heinrich Nöth* und Hans Pommerening

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

Eingegangen am 23. Juni 1980

Contributions to the Chemistry of Boron, 114¹⁾

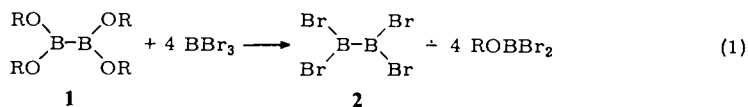
A Convenient Synthesis of Diboron Tetrabromide

Tetramethoxydiborane(4) and boron tribromide react at ambient temperature with formation of diboron tetrabromide (yield 50%), methyl bromide and diboron trioxide. This makes B_2Br_4 readily accessible for further studies.

Dibortetrahalogenide können eine Schlüsselfunktion in der Organobor-Chemie übernehmen, wie ihre stereospezifische *cis*-Addition an Acetylene und Olefine zu 1,2-Diborylderivaten²⁾, die Ringöffnung von Cyclopropanen zu 1,3-Diborylpropanen³⁾ oder die Synthese von Thiadiborolen und anderer Heterocyclen⁴⁾ belegen. Gleiches gilt für Subverbindungen des Bors, etwa den Zugang zu Tetrabortetrahalogeniden⁵⁾ und weiteren polyedrischen Bor(I)-Species⁶⁾, deren Chemie noch wenig untersucht ist. Voraussetzung dafür ist allerdings eine einfache Synthese von Dibortetrahalogeniden.

1925 entdeckten Stock und Mitarbb.⁷⁾ das an Luft selbstentzündliche B_2Cl_4 , das in geringen Mengen bei der elektrischen Entladung zwischen Zinkelektroden durch flüssiges Bortrichlorid anfiel. Die Einführung von Hg-Elektroden und die Entladung durch gasförmiges Bortrichlorid brachten eine wesentliche Ausbeutesteigerung und ermöglichten die Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens⁸⁾. Aber erst die Reaktion von Kupferatomen mit BCl_3 unter Anwendung der Cokondensationstechnik führte zur weiteren Ausbeutesteigerung und bedeutete zugleich einen wesentlichen methodischen Fortschritt⁹⁾. Jedoch erfordern alle diese Verfahren und andere, hier nicht genannte, einen relativ hohen apparativen Aufwand.

Versuche, Dibortetrahalogenide über metathetische Reaktionen aus einfachen Ausgangsverbindungen zu gewinnen, liefern z. T. gute Ausbeuten, setzten sich aber als präparative Verfahren nicht durch. Dies gilt etwa für die Darstellung von Dibortetrafluorid aus $(BO)_n$ oder $B_2(OR)_4$ mit Schwefeltetrafluorid¹⁰⁾ oder die Umsetzung von $(BO)_n$ mit Bortrichlorid¹¹⁾ (Ausbeuten bis 50% an B_2F_4 oder 13% an B_2Cl_4).



Wir fanden nun, daß das bei Raumtemperatur flüssige Dibortetrabromid (2), das bisher durch Umhalogenierung von B_2Cl_4 mit BBr_3 dargestellt wurde, durch Einwirkung von Bortribromid auf

Tetramethoxydiboran(4) (**1**) nach (1) entsteht und in Ausbeuten von 50% isoliert werden kann. Nach (1) fällt als zweites Reaktionsprodukt Methoxybortribromid an, das unter den Reaktionsbedingungen instabil ist und sich in flüchtiges Methylbromid und Bortribromid sowie nichtflüchtiges Dibortrioxid zersetzt (2)¹².

Die Methanolyse von Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) liefert **1** in Ausbeuten von > 90%¹³, und die Amino-Verbindung wird durch Enthalogeneren von Bis(dimethylamino)bortrichlorid mit Alkalimetallen^{13,14} in ≈ 75 proz. Ausbeute erhalten. Somit beträgt die noch nicht optimierte Gesamtausbeute über alle drei Stufen mindestens 34% bei sehr einfachem apparativem Aufwand.

Details des durch (1) beschriebenen Reaktionsverlaufs werden wir klären; erwähnt sei noch daß die Umsetzung von $B_2(OR)_4$ mit Bortrichlorid kein Dibortetrachlorid liefert.

Für die Förderung unserer Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft*, desgleichen Herrn Dr. habil. B. Wrackmeyer für die Bestimmung der Kopplungskonstante.

Experimenteller Teil

Unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß (N_2) sowie kräftigem Rühren tropfte man zu einer Lösung von 23.7 g Bortribromid (94.6 mmol) in 120 ml Methylenchlorid bei Raumtemp. langsam 3.4 g Tetramethoxydiboran(4) (**1**) (23.0 mmol) in 30 ml CH_2Cl_2 . Dabei fiel ein zunächst gallertartig erscheinender Niederschlag aus, der sich aber nach 30 min Rühren gut abritzen ließ. Er wurde dreimal mit je 20 ml Lösungsmittel ausgewaschen. Vom Filtrat kondensierte man dann die Hauptmenge des CH_2Cl_2 sowie des gebildeten Methylbromids bei 100 Torr ab, danach vor allem Bortribromid bei 12 bis 8 Torr. Die zurückbleibende, schwach gelbliche Flüssigkeit reinigte man durch einmalige fraktionierende Kondensation bei 10^{-3} Torr (Kondensieren bei $-78^\circ C$). Ausb. 3.9 g **2** (49%); $\delta^{11}B$ 69.6 (Lit. 70.0^{2c}) gegen BF_3 -Ether als ext. Standard.

Die Kopplungskonstante $^1J(^{10}B^{11}B)$ ermittelten wir bei $90^\circ C$ zu 36 ± 3 Hz. Das Massenspektrum zeigte bei 15 eV ebenso wie das ^{11}B -NMR-Spektrum nur eine geringfügige Verunreinigung von BBr_3 an.

¹⁾ 113. Mitteil.: H. Fußstetter und H. Nöth, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ 2a) G. Urry, J. Kerrigan, T. D. Parson und H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1336 (1958). – 2b) W. Haubold und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 171 (1974). – 2c) W. Haubold, Habilitationsschrift, Univ. Stuttgart 1975. – 2d) C. Chambers und A. K. Holliday, J. Chem. Soc. **1965**, 3459.

³⁾ M. Zeldin und A. Rosen, J. Organomet. Chem. **34**, 259 (1972).

⁴⁾ B. Asgarouladi, R. Full, K. J. Schaper und W. Siebert, Chem. Ber. **107**, 34 (1974).

⁵⁾ G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore und H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5293 (1954).

⁶⁾ A. G. Massey, D. S. Urch und A. K. Holliday, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 365 (1966).

⁷⁾ A. Stock, A. Brandt und H. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 643 (1925).

⁸⁾ A. K. Holliday und A. G. Massey, J. Chem. Soc. **1960**, 43; J. P. Brennan, Inorg. Chem. **13**, 490 (1974).

⁹⁾ P. L. Timms, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 830.

¹⁰⁾ R. J. Brotherton, A. L. McCloskey und H. M. Manasevit, Inorg. Chem. **2**, 41 (1963).

¹¹⁾ A. L. McCloskey, J. L. Boone und R. J. Brotherton, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1766 (1961).

¹²⁾ J. Goubeau, H. J. Becher und F. Griffel, Z. Anorg. Allg. Chem. **282**, 86 (1955). Sie fanden, daß die Zersetzung von Methoxybortribromid über die Stufe eines B_3O_4Br führt, das sich i. Vak. zu Bortribromid und Boroxid zersetzt.

¹³⁾ H. Nöth und W. Meister, Chem. Ber. **94**, 509 (1961).

¹⁴⁾ R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Petterson und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6242 (1960).