	KInS ₂	RbInS ₂	CsInS ₂	KTlS ₂	RbTlS ₂	CsTlS ₂
<i>a</i> (Å)	15,64	15,64	16,08	15,86	15,89	15,99
<i>b</i> (Å)	10,88	11,10	11,14	11,16	11,07	11,32
<i>c</i> (Å)	11,16	11,09	11,31	11,12	11,30	11,38
β (°)	103	100	101	102	101	100
MV	69,7	71,3	74,9	72,5	73,4	76,4
Σ MV	65,2	68,4	74,8	66,4	69,6	76,0
Δ MV	+6,9	+4,2	± 0	+9,2	+5,5	+0,5
d_{pyk}	3,19	3,55	4,02	4,47	4,79	5,18
$d_{\text{rö}}$	3,13	3,71	4,16	4,25	4,82	5,25
$\frac{a}{c}$ für $b=1$	1,44	1,41	1,44	1,42	1,43	1,41
$\frac{a}{c}$	1,03	0,99	1,02	0,99	1,02	1,01

Tab. 2. Gitterkonstanten, monokliner Winkel, Molvolumen, Summe der Molvolumina der binären Komponenten, die bei der Verbindungsbildung auftretende Änderung des Molvolumens, die pyknometrisch bestimmte Dichte d_{pyk} [g/cm³], die aus röntgenographischen Daten erhaltene Dichte $d_{\text{rö}}$ [g/cm³] sowie das a/c -Verhältnis bezogen auf $b=1$.

ten ist die meist nur mäßige Änderung des Molvolumens. Das Achsenverhältnis $a:b:c$ liegt bei etwa $\sqrt{2}:1:1$, worauf die Schwierigkeiten bei der Aufklärung der Metrik von RbInS₂ zurückzuführen sind.

Die Strukturaufklärung an RbInS₂ soll die vermutete Beziehung zum KFeS₂-Typ, welcher den angegebenen Zelldaten metrisch als Subzelle zugrunde liegt, überprüfen.

⁶ B. N. IVANOW-ENIM u. Y. J. RABOVIC, ref. C. A. **42**, 1838 [1948]; R. HOPPE u. E. VIELHABER, unveröffentlicht, 1960; R. HOPPE u. F. K. FRORATH, unveröffentlicht, 1962.

⁷ H. SCHUBERT u. R. HOPPE, Diss. Schubert, Gießen 1970.

Symmetrisierungsreaktionen kovalenter Borverbindungen mit unterschiedlichen Resten

MAX SCHMIDT und FALK R. RITTIG

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
(Z. Naturforsch. **25 b**, 887—888 [1970]; eingegangen am 15. Juni 1970)

Unsymmetrische Dihaloorganoborane RBXX' sind wenig untersucht. Kernresonanzspektroskopische und massenspektroskopische Untersuchungen beim Versuch zur Synthese solcher Verbindungen mit verschiedenen Halogenatomen zeigen, daß diese Verbindungen mit Ausnahme des Chlorobromophenylborans C₆H₅B(Cl)Br nur vorübergehend existieren oder in einem Gleichgewicht stehen¹.

Im Gegensatz dazu konnten einige Chlorodiorganoborane RR'BCl mit nicht zu unterschiedlichen, entweder aliphatischen oder aromatischen Resten nach verschiedenen Methoden dargestellt werden².

Symmetrisierungsreaktionen von Triorganoboranen sind in der Literatur an Boranen mit aliphatischen und aromatischen³, aber auch mit nur aliphatischen Gruppen^{4–6} beschrieben.

Da Alkoxyhaloorganoborane RB(OR)X⁷ und Aminoaloborane⁸ aufgrund von Mehrfachbindungsanteilen⁹ stabil sind, liegt bei den oben erwähnten und bei den von uns untersuchten Verbindungen keine oder nur eine ungenügende intramolekulare Stabilisierung vor.

Versuche zur Synthese von Dihaloorganoboranen RBXX'

Aus äquimolaren Mengen von Dichlorophenylboran und Dijodophenylboran kann Chlorodiphenylboran durch Destillation im Ölpumpenvakuum nicht isoliert werden. Das labile Gleichgewicht

führt nur zu einer mit Dijodophenylboran verunreinigten Fraktion von Dichlorophenylboran und umgekehrt.

Aus Gründen der günstigeren kernresonanzspektroskopischen Kontrolle der Methylprotonen und wegen des günstigeren Radienverhältnisses der Halogenatome wurden Dibromomethylboran und Dijodomethylboran im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur vereinigt und die Lösung kernresonanzspektroskopisch vermessen.

¹ S. Review-Artikel K. NIEDENZU, Organometal. Chem. Rev. **1**, 320 [1966].

² K. NIEDENZU, Organometal. Chem. Rev. **1**, 321 [1966].

³ E. KRAUSE u. P. NOBBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2112 [1931].

⁴ T. D. PARSONS, M. B. SILVERMANN u. D. M. RITTER, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5091 [1957].

⁵ G. F. HENNION, P. A. MCCUSKER u. J. V. MARRA, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1768 [1959].

⁶ T. D. PARSONS u. D. M. RITTER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1710 [1954].

⁷ H. STEINBERG: Organoboron Chemistry, Interscience Publishers, London 1964, Vol. **1**, S. 502.

⁸ H. STEINBERG, R. J. BROTHERTON: Organoboron Chemistry, Interscience Publishers, London 1966, Vol. **2**, S. 148.

⁹ K. NIEDENZU, J. W. DAWSON, P. W. FRITZ u. W. WEBER, Chem. Ber. **100**, 1898 [1967].

Verbindung	in Substanz: δCH_3	in CS_2 : δCH_3
CH_3BBr_2	1,50 ppm	1,57 ppm
$\text{CH}_3\text{B}(\text{Br})\text{J}$	1,85 ppm (br)	1,78 ppm (br)
CH_3BJ_2	2,15 ppm	2,05 ppm

Tab. 1. ^1H -NMR-Daten von Dihalomethylboranen.

Das breite Signal der Methylprotonen des Bromojodomethylborans, das auch bei Spreizung nicht aufgespalten wird, deutet auf einen Austausch, die Lage des Peaks zwischen denen der beiden Ausgangsverbindungen, auf die Existenz der gemischten Verbindung hin.

Bei der Destillation der Lösung werden die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen.

Versuch der Synthese eines Jododiorganoborans $RR'BJ$

Dijodophenylboran setzt sich mit n -Butyllithium in Hexan unter Eiskühlung in stark exothermer Reaktion unter Substitution eines oder beider Jodatome um:

Die nach Gl. (2) erhaltene, schwach rosa gefärbte, bei Raumtemperatur stabile Flüssigkeit entspricht in der analytischen Zusammensetzung und aufgrund des Protonenkernelnresonanzspektrums dem n -Butyljodophenylboran $\text{C}_6\text{H}_5(n\text{C}_4\text{H}_9)\text{BJ}$, das sich erwartungsgemäß bei dem Versuch der Destillation als thermisch nicht stabil erweist und zu Triphenylboran, Bortrijodid und zwei nicht näher untersuchten Flüssigkeiten disproportioniert.

Versuch der Synthese von $\text{Di}(n\text{-butyl})\text{phenylboran}$

In der viskosen, farblosen, aus der Umsetzung gemäß Gl. (3) erhaltenen Flüssigkeit wird einige Stdn. nach der Reaktion beim Stehen bei Raumtemperatur die Ausbildung buschiger Kristallnadeln beobachtet. Die Aufarbeitung ergibt nach dem Abdestillieren des gebildeten $\text{Tri}(n\text{-butyl})\text{borans}$ quantitativ Triphenylboran:

Auch das Dijodophenylthioborane $\text{J}_2\text{B}(\text{SC}_6\text{H}_5)$ sowie das durch Umsetzung mit CH_3SSCH_3 gebildete gemischte Thioborane $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{B}(\text{SC}_6\text{H}_5)$ sind instabil und lagern in die symmetrischen Verbindungen um¹⁰.

Versuchsteil

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Atmosphäre von getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte im zugeschmolzenen Röhrchen.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden an dem Gerät Varian A 60, bei ca. 35°C als etwa 15-proz. Lösungen in CS_2 gegen TMS als externen Standard vermessen.

1,60 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ (10 mmol) und 3,42 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$ (10 mmol) werden bei Raumtemperatur 10 Stdn. lang

gerührt und dann destilliert. Frakt. 1: Sdp_{14} 70 bis 72°C ; Frakt. 2: Sdp_{-1} $72-74^\circ\text{C}$.

Frakt. 1:

Gef. C 41,22 H 4,39 B 7,7 J 22,7,

Frakt. 2:

Gef. C 26,49 H 2,48 B 4,4 J 61,1,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$

Ber. C 45,37 H 3,17 B 6,8,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{BClJ}$

Ber. C 28,79 H 2,01 B 4,3 J 50,7,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$

Ber. C 21,08 H 1,47 B 3,2 J 74,3.

1,86 g CH_3BBr_2 (10 mmol) und 2,79 g CH_3BJ_2 (10 mmol) werden bei Raumtemperatur unter Rühren vereinigt und kernresonanzspektroskopisch vermessen. Die Destillation der Lösung ergibt die Ausgangsverbindungen zurück.

10 ml einer Lösung von $n\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in Hexan (2,2 mmol $n\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}/\text{ml}$) reagieren beim Zutropfen zu einer eingekühlten Lösung von 7,52 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$ in 50 ml Hexan unter Rühren exotherm unter Bildung eines farblosen Salzes. Nach dem Rühren über Nacht werden 5,73 g $\text{C}_6\text{H}_5(n\text{C}_4\text{H}_9)\text{BJ}$ (95,7%) isoliert.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BJ}$ (271,9) gef. 260 (kryoskop. in Benzol)

Ber. C 44,16 H 5,18 B 3,97 J 46,66,

Gef. C 45,90 H 6,78 B 3,02 J 46,0.

^1H -NMR-Spektrum: 1,45 ppm (m); 7,50 ppm (m); 8,10 ppm (m). Flächenverhältnis $\text{H}_{\text{ar}} : \text{H}_{\text{al}} = 5 : 10$ (ber. 5 : 9).

Beim Versuch der Destillation tritt Zersetzung zu zwei Fraktionen mit den $\text{Sdp}_{0,1}$ $28-29^\circ\text{C}$ und $\text{Sdp}_{0,1}$ $59-61^\circ\text{C}$ und zu einem kristallinen Rückstand vom Schmp. $148-149^\circ\text{C}$ ein. An den Kühlfinger der Destillationsapparatur sublimiert BJ_3 .

Beim Zutropfen von 25 ml einer Lösung von $n\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in Hexan (2,2 mmol $n\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}/\text{ml}$) zu 9,40 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$ (27,5 mmol) in 30 ml Hexan unter Eiskühlung bildet sich in exothermer Reaktion ein farbloser Niederschlag. Nach dem Rühren über Nacht, Abfritzen und Abziehen des Lösungsmittels wird eine farblose, viskose Flüssigkeit erhalten, in der sich nach einigen Stdn. Stehen lange buschige Kristallnadeln ausbilden. Die Destillation liefert 2,26 g $(n\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$ (67,7%), Sdp_{12} 98 bis 99°C . Zurück bleiben farblose Kristallnadeln von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}$, Schmp. $145-146^\circ\text{C}$ (Hexan), die sich in Anwesenheit von Sauerstoff unter Erwärmen und Sintern braun färben. Ausbeute 2,19 g (98,6%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{B}$

Ber. C 79,12 H 14,94,

Gef. C 78,20 H 16,10.

^1H -NMR-Spektrum: 1,1 ppm (m).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{B}$

Ber. C 89,29 H 6,24,

Gef. C 89,00 H 6,20.

^1H -NMR-Spektrum: 7,48 ppm (m).

¹⁰ W. SIEBERT, F. R. RITTIG u. M. SCHMIDT, J. organometal. Chem. **22**, 511 [1970].