

Eberhard Amberger und Peter Leidl

Reaktionen der Hydryl-Anionen, VII¹⁾

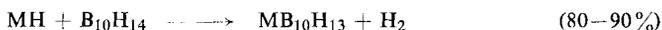
Substitutionen am 2-J-B₁₀H₁₂[⊖]

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. März 1969)

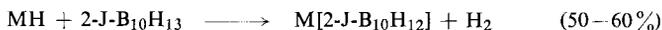
Im Decaboran-14 werden die H-Atome in den Positionen 5–10 durch Jodsubstitution in Position 2 aktiver. Demgemäß bilden sich die Anionen 2-J-B₁₀H₁₂[⊖] und 2-J-B₁₀H₁₁^{2⊖} wesentlich leichter als B₁₀H₁₃[⊖] und vor allem B₁₀H₁₂^{2⊖}. Während Jod im 2-J-B₁₀H₁₃ jedem Angriff standhält, ist 2-J-B₁₀H₁₂[⊖] in Position 2 substituierbar. SiH₃K und (C₆H₅)₃SiK bilden die Silylderivate H₃Si-B₁₀H₁₂[⊖] und (C₆H₅)₃Si-B₁₀H₁₂[⊖].

Decaboran-14, B₁₀H₁₄ (1), besitzt bekanntlich vier gegen nucleophile Angriffe sehr empfindliche — wie aus Strukturformel 1 ersichtlich — äquivalente Brückenwasserstoffatome (Positionen 5/6, 6/7, 8/9 und 9/10), von denen maximal zwei substituierbar sind. Das zeigt beispielsweise die bei sehr milden Bedingungen unter Isomerisierung erfolgende Bildung von B₁₀H₁₂L₂ (2) und H₂ bei der Umsetzung von B₁₀H₁₄ mit Donorliganden L²⁾. Auch die (donoraktiven) Hydrid-Ionen H[⊖] reagieren mit den Brückenwasserstoffatomen, gefolgt von Isomerisierung, unter Bildung von Wasserstoff und B₁₀H₁₃[⊖] (3) sowie (weniger leicht) B₁₀H₁₂^{2⊖} (4)^{3,4,5)}:



M = Li, Na

Wir fanden, daß die Reaktivität der Brückenwasserstoffatome im Decaboran-14 durch Jodsubstitution in der Position 2 noch erhöht wird. Besonders die zweite Metallierungsstufe erfolgt mit 2-J-B₁₀H₁₃ wesentlich leichter als mit B₁₀H₁₄:



M = Li, Na

Die neuen metallierten Joddecaborane M[2-J-B₁₀H₁₂] und M₂[2-J-B₁₀H₁₁] (M = Li, Na, K; Synthese des K-Derivats siehe unten) gleichen in ihren Eigenschaften den metallierten Boranen MB₁₀H₁₃ und M₂B₁₀H₁₂, nicht jedoch dem 2-Jod-decaboran:

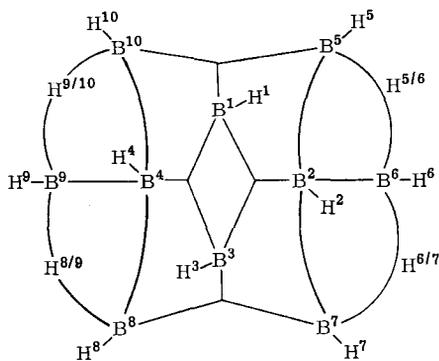
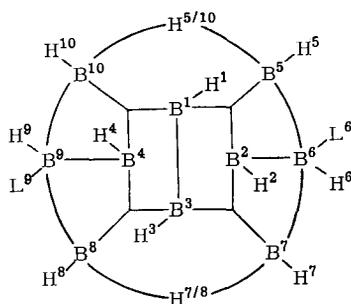
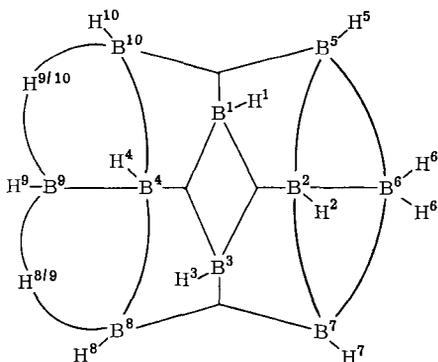
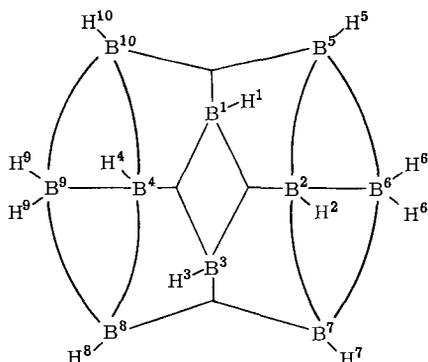
¹⁾ VI. Mitteil.: E. Amberger und W. Stoeger, J. organomet. Chem. 17, 287 (1969).

²⁾ R. Schaeffer, J. Amer. chem. Soc. 79, 1006 (1957).

³⁾ E. Amberger und P. Leidl, J. organomet. Chem., im Druck.

⁴⁾ J. J. Miller und M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 81, 4501 (1959).

⁵⁾ P. H. Wilks und J. C. Charter, J. Amer. chem. Soc. 88, 3441 (1966).

1, $B_{10}H_{14}$ 2, $B_{10}H_{12}L_2$ 3, $B_{10}H_{13}^{\ominus}$ 4, $B_{10}H_{12}^{2\ominus}$

1) Wie $MB_{10}H_{13}^{3)}$ hält $M[2-J-B_{10}H_{12}]$ hartnäckig Donorlösungsmittel fest. Solvensaddukte lassen sich nur durch Umsetzung bei tiefen Temperaturen (40°) zurückdrängen.

2) Wie im $MB_{10}H_{13} \cdot x$ Donorsolvens ($x = 0-2$) sinkt die Reaktionsfähigkeit von $M[2-J-B_{10}H_{12}]$ mit steigendem x .

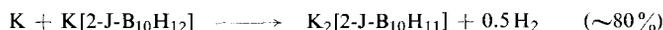
3) Die Infrarotspektren zeigen die für Decaboran-Anionen, d.h. für die BH_2^{\ominus} -Gruppierung, typische Bande: $K[2-J-B_{10}H_{12}]$ bei $2469/cm$ ($LiB_{10}H_{13}$ bei $2474/cm^{3)}$ und $K_2[2-J-B_{10}H_{11}]$ bei $2451/cm$ ($Na_2B_{10}H_{12}$ bei $2440/cm^5)$.

4) Wie $MB_{10}H_{13}$ ist $M[2-J-B_{10}H_{12}]$ in Monoglyme und Tetrahydrofuran leicht löslich, während $M_2B_{10}H_{12}$ und $M_2[2-J-B_{10}H_{11}]$ unlöslich sind.

$2-J-B_{10}H_{13}$ besitzt reaktionsfähige H-Atome in den Positionen 5–10 und den sehr reaktionsträgen Liganden Jod in Position 2. Versuche zur Halogensubstitution im $2-J-B_{10}H_{13}$ und im $2-Br-6.9-L_2-B_{10}H_{11}^{6)}$ waren stets erfolglos, insbesondere auch Versuche mit metallorganischen Verbindungen.

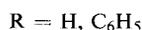
⁶⁾ T. L. Heying und C. N. Naar-Colin, Inorg. Chem. 3, 282 (1964).

2-Jod-decaboran reagiert mit flüssiger Kalium-Natrium-Legierung (4:1 Gew.-Teile; es reagiert nur K) unter Metallierung; Position 2 wird nicht angegriffen (keine Kupplung nach einer Art Wurtzchen Synthese):



Wegen ihrer hohen Ausbeute eignet sich diese Umsetzung besonders für die bequeme Darstellung von bimetalliertem Joddecaboran.

Verschieden zu 2-J-B₁₀H₁₃ reagiert 2-J-B₁₀H₁₂[⊖]; 2-Jod-decaboran reagiert mit Triphenylsilylkalium (C₆H₅)₃SiK (bei 20° in Tetrahydrofuran) oder Silylkalium SiH₃K (bei -30° in Monoglyme) in zwei nacheinander quantitativ ablaufenden Reaktionen: zunächst wird 2-J-B₁₀H₁₃ wegen des reaktionsträgen Jods in das Anion 2-J-B₁₀H₁₂[⊖] übergeführt, dann erfolgt (bei 60°) Substitution von J gegen R₃Si:



Das Dianion 2-J-B₁₀H₁₁^{2⊖} bildet sich nicht.

Auch beobachtet man keine Gerüstisomerisierung bzw. -erweiterung zu B₁₀H₁₀^{2⊖}- oder B₁₂H₁₂^{2⊖}-Derivaten, wie sie beispielsweise bei Umsetzungen von 2-Br-B₁₀H₁₃ oder B₁₀H₁₂L₂ mit (C₂H₅)₃N in Benzol oder Toluol auftreten^{6,7)}.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden teils in Stickstoffatmosphäre, teils in einer allseitig geschlossenen Hochvakuumapparatur ausgeführt.

1) Ausgangsverbindungen

2-Jod-decaboran 2-J-B₁₀H₁₃ wurde durch Erhitzen einer äquivalenten Mischung aus frisch sublimiertem B₁₀H₁₄ und J₂ in einem abgeschmolzenen Druckrohr dargestellt⁸⁾. Zweimaliges Umkristallisieren aus n-Heptan lieferte in 33proz. Ausb. reines 2-J-B₁₀H₁₃, Schmp. 118° (Lit.⁸⁾: 117–119°). Auf Isolierung des löslicheren 4-J-B₁₀H₁₃ wurde wegen der geringeren Ausb. verzichtet.

Silylkalium SiH₃K wurde durch Umsetzung von SiH₄ und flüssiger K-Na-Legierung in Monoglyme dargestellt⁹⁾.

Hexaphenyldisilan (C₆H₅)₆Si₂ erhielten wir durch Umsetzung von Triphenylchlorsilan mit Natrium in Xylol nach I. c.¹⁰⁾.

Triphenylsilylkalium (C₆H₅)₃SiK wurde durch Einpipettieren einer flüssigen Na-K-Legierung in eine Tetrahydrofuran-Lösung von (C₆H₅)₆Si₂ dargestellt¹¹⁾.

⁷⁾ M. F. Hawthorne und A. R. Pitochelli, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5519 (1959).

⁸⁾ M. Hillman, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1096 (1960).

⁹⁾ E. Amberger und E. Mühlhofer, J. organomet. Chem. **12**, 55 (1968).

¹⁰⁾ H. Gilman und G. E. Dunn, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5077 (1951).

¹¹⁾ H. Gilman und T. C. Wu, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4031 (1952).

2) *Alkalimetall-2-jod-dodecahydrodecaborate* $M[2-J-B_{10}H_{12}]$: Im folgenden sind die Ansätze zur Darstellung von $M[2-J-B_{10}H_{12}] \cdot x$ Donorsolvens durch Umsetzung von 2.48 g (10 mMol) $2-J-B_{10}H_{13}$ mit überschüss. *Alkalimetallhydrid* (0.5 g = 62 mMol LiH oder 1 g = 42 mMol NaH) angegeben (Metallierungsmittel, Lösungsmittel, Reaktionstemp., Reaktionszeit). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, bis innerhalb von einigen Stdn. bei etwa 10^{-4} Torr kein Lösungsmittel mehr abgegeben wurde. Alle so dargestellten Präparate sind gelbe, hygroskopische, luftempfindliche, bei 20° stabile Festkörper. Sie sind in Tetrahydrofuran und Monoglyme leicht löslich und zeigen die für die BH_2^{\ominus} -Gruppierung typische IR-Bande (KBr) im Bereich von 2469–2474/cm.

Daneben bildeten sich in 40 bis 50proz. Ausb. die unlöslichen Boranate $M_2[2-J-B_{10}H_{11}]$. Sie waren wegen des ebenfalls unlöslichen, überschüssigen MH nicht in reiner Form isolierbar. Folgende experimentellen Beobachtungen beweisen ihre Bildung:

α) Der unlösliche, Bor und Jod enthaltende, weiße Rückstand (MH ist grau) zeigte die für die BH_2 -Gruppierung in doppelt negativ geladenen Decaboranat-Anionen typische BH-Bande (KBr): $Li_2[2-J-B_{10}H_{11}]$ 2448/cm, $Na_2[2-J-B_{10}H_{11}]$ 2449/cm, $K_2[2-J-B_{10}H_{11}]$ 2451/cm (für reines $K_2[2-J-B_{10}H_{11}]$ nach Versuch 3b) 2451/cm, für $Na_2B_{10}H_{12}$ 2440/cm⁵⁾.

β) Bei der Umsetzung nach 2b) bildeten sich aus 10 mMol $2-J-B_{10}H_{13}$ und LiH 5.8 mMol $Li[2-J-B_{10}H_{12}]$ und 14.2 mMol H_2 ($10\ 2-J-B_{10}H_{13} + 10\ LiH \rightarrow 10\ Li[2-J-B_{10}H_{12}] + 10\ H_2$; $4.2\ Li[2-J-B_{10}H_{12}] + 4.2\ LiH \rightarrow 4.2\ Li_2[2-J-B_{10}H_{11}] + 4.2\ H_2$). Entsprechend erhält man bei der Umsetzung nach 2d) 5.2 mMol $Na[2-J-B_{10}H_{12}]$ und $10 + 4.8 = 14.8$ mMol H_2 .

a) *LiH, Diäthyläther*, 35°, 12 Stdn., Ausb. 1.68 g (55%) $Li[2-J-B_{10}H_{12}] \cdot 0.7\ (C_2H_5)_2O$.

$LiC_{2.8}H_{19}B_{10}JO_{0.7}$ (305.9) Ber. Li 2.32 C 10.99 H 6.26 B 35.36 J 41.47
Gef. Li 2.58 C 11.71 H 5.78 B 33.92 J 41.00

b) *LiH, Monoglyme*, 80°, 12 Stdn., Ausb. 2.36 g (58%) $Li[2-J-B_{10}H_{12}] \cdot 1.7\ C_4H_{10}O_2$.

$LiC_{6.8}H_{29}B_{10}JO_{3.4}$ (407.3) Ber. Li 1.70 C 20.05 H 7.17 B 26.56 J 31.15
Gef. Li 2.08 C 20.78 H 6.54 B 25.43 J 30.88

c) *LiH, Tetrahydrofuran*, 100°, 12 Stdn., Ausb. 1.95 g (50%) $Li[2-J-B_{10}H_{12}] \cdot 1.9\ C_4H_8O$.

$LiC_{7.6}H_{27.2}B_{10}JO_{1.9}$ (391.1) Ber. Li 1.77 C 23.34 H 7.01 B 27.66 J 32.45
Gef. Li 1.98 C 23.88 H 6.68 B 26.23 J 32.12

d) *NaH, Diäthyläther*, 35°, 12 Stdn., Ausb. 1.67 g (52%) $Na[2-J-B_{10}H_{12}] \cdot 0.7\ (C_2H_5)_2O$.

$NaC_{2.8}H_{19}B_{10}JO_{0.7}$ (322.1) Ber. Na 7.14 C 10.44 H 5.95 B 33.59 J 39.40
Gef. Na 7.53 C 10.96 H 5.42 B 32.41 J 39.06

e) *NaH, Tetrahydrofuran*, 80°, 12 Stdn., Ausb. 2.35 g (60%) $Na[2-J-B_{10}H_{12}] \cdot 1.7\ C_4H_8O$.

$NaC_{6.8}H_{25.6}B_{10}JO_{1.7}$ (392.8) Ber. Na 5.85 C 20.79 H 6.57 B 27.55 J 32.31
Gef. Na 6.25 C 21.22 H 6.14 B 26.38 J 31.77

3) *Kalium-2-jod-dodecahydrodecaborat* $K[2-J-B_{10}H_{12}]$

a) Überschüssiges *KOH* (2.80 g, 50 mMol) wurde bei 80° 4 Stdn. mit 2.48 g (10 mMol) $2-J-B_{10}H_{13}$ in *Tetrahydrofuran* umgesetzt. Ausb. 2.37 g (57%) $K[2-J-B_{10}H_{12}] \cdot 1.8\ C_4H_8O$, dessen Eigenschaften den unter Versuch 2) genannten gleichen.

$KC_{7.2}H_{26.4}B_{10}JO_{1.8}$ (416.1) Ber. K 9.40 C 20.78 H 6.40 B 26.00 J 30.50
Gef. K 9.74 C 21.25 H 6.05 B 24.78 J 30.12

b) *Bildung zusammen mit Dikalium-2-jod-undecahydrodecaborat* $K_2[2-J-B_{10}H_{11}]$: Innerhalb von 24 Stdn. wurde bei 20–30° eine hellgelbe Lösung von 2.48 g (10 mMol) $2-J-B_{10}H_{13}$ in 30 ccm *Monoglyme* zu 2 ccm *K-Na-Legierung* (4:1 Gewichtsteile) und 30 ccm *Monoglyme*

getropft. Mit jedem Tropfen Boran-Lösung verschwand die blaue Farbe der Metall-Lösung. Sie stellte sich nach etwa 10 Min. wieder ein. Es bildeten sich 199.36 ccm (NTP, 8.9 mMol) H_2 , 2.88 g (7.90 mMol, 79%) unlösliches $K_2[2-J-B_{10}H_{11}]$ und eine gelbe Lösung. Nach Filtrieren und Abdestillieren von Monoglyme bei -20° verblieben 0.67 g (1.92 mMol, 19%) festes, gelbes $K[2-J-B_{10}H_{12}] \cdot 0.7 C_4H_{10}O_2$ (jeweils bez. auf 2-J- $B_{10}H_{13}$).

$KC_{2.8}H_{19}B_{10}JO_2$ (349.4) Ber. K 11.20 C 9.63 H 5.48 B 31.00 J 36.32
Gef. K 11.62 C 10.00 H 5.10 B 29.60 J 35.51

$K_2H_{11}B_{10}J$ (324.4) Ber. K 24.11 B 33.35 J 39.12 Gef. K 25.20 B 31.80 J 38.50

$K[2-J-B_{10}H_{12}] \cdot 0.7C_4H_{10}O_2$ ist ein in Monoglyme und Tetrahydrofuran löslicher, gelber, hygroskopischer Festkörper. IR (KBr): BH_2^\ominus 2469/cm (Na $B_{10}H_{13}$ 2477/cm¹²). Bei Zugabe von wäbr. 2n HCl zu einer Monoglyme-Lösung bildet sich nahezu quantitativ 2-J- $B_{10}H_{13}$ zurück (IR-Banden stimmen mit den Lit.-Werten überein¹³).

$K_2[2-J-B_{10}H_{11}]$ ist ein in Diäthyläther, Monoglyme und Tetrahydrofuran unlöslicher weißer Festkörper. IR (KBr): BH_2^\ominus 2451/cm (Na $_2B_{10}H_{12}$ 2440/cm⁵).

c) Innerhalb von 30 Min. wurde bei -30° eine Lösung von 15 mMol SiH_3K (dargestellt aus 336 ccm [NTP] = 15 mMol SiH_4 und K-Na-Legierung) in 50 ccm Monoglyme zu einer Lösung von 3.75 g (15 mMol) 2-J- $B_{10}H_{13}$ in 50 ccm Monoglyme getropft, dann 30 Min. gerührt. Hierbei bildeten sich 334 ccm (NTP, 14.9 mMol) SiH_4 , das abgepumpt wurde. Aus der gelben Lösung wurde Monoglyme abdestilliert, zurück blieben 4.2 g (14.7 mMol, 98%) $K[2-J-B_{10}H_{12}]$.

$KH_{12}B_{10}J$ (286.3) Ber. K 13.66 B 37.79 J 44.33 Gef. K 12.64 B 37.71 J 44.03

$K[2-J-B_{10}H_{12}]$ ist ein gelber in Monoglyme und Tetrahydrofuran gut, in Diäthyläther wenig löslicher Festkörper. Zers.-P. 330° . IR (KBr): BH_2^\ominus 2475/cm (Na $B_{10}H_{13}$ 2477/cm¹²). Die Monoglyme-Lösung bildet mit wäbr. 2n HCl fast quantitativ 2-J- $B_{10}H_{13}$.

d) Innerhalb von 1 Stde. wurde bei 20° eine Lösung von 20 mMol $(C_6H_5)_3SiK$ (dargestellt aus 10.1 mMol $(C_6H_5)_6Si_2$) in 50 ccm Tetrahydrofuran zu einer Lösung von 5.00 g (20 mMol) 2-J- $B_{10}H_{13}$ in 70 ccm Tetrahydrofuran getropft. Danach wurde 1 Stde. gerührt (wobei kein KJ ausfiel), Tetrahydrofuran bei -65 bis -50° sowie $(C_6H_5)_3SiH$ bei 60° abdestilliert. Zurück blieben 6.4 g rotes, öliges $K[2-J-B_{10}H_{12}] \cdot x C_4H_8O$. Es besaß dieselben spektroskopischen Eigenschaften wie vorstehend dargestelltes Präparat.

4) Kalium-silyl-dodecahydrodecaborat $K[H_3Si-B_{10}H_{12}]$: Wie bei Versuch 3c) wurde innerhalb von 30 Min. bei -30° eine Lösung von 14 mMol SiH_3K und 3.47 g (14 mMol) 2-J- $B_{10}H_{13}$ in Monoglyme umgesetzt. 309.1 ccm (NTP, 13.8 mMol) SiH_4 wurden abgepumpt (1. Reaktionsstufe: Bildung von $K[2-J-B_{10}H_{12}]$). Weiteres SiH_3K reagierte bei -30° nicht (keine SiH_4 - bzw. KJ-Bildung). Nun wurden zur Reaktionslösung weitere 16 mMol SiH_3K gegeben, bei 60° 1 Tag gerührt und das hierbei ausgefallene KJ (2.240 g, 13.5 mMol) abfiltriert (2. Reaktionsstufe: Bildung von $K[H_3Si-B_{10}H_{12}]$). SiH_4 bildet sich auch bei 60° nicht: keine Bildung von $K_2[2-J-B_{10}H_{11}]$). Zur Entfernung des überschüss. SiH_3K wurde zum Filtrat CH_3J kondensiert ($SiH_3K + CH_3J \rightarrow CH_3SiH_3 + KJ$), das bei 20° erneut ausfallende KJ abfiltriert und CH_3SiH_3 , überschüss. CH_3J und Monoglyme abdestilliert. Zurück blieb 3.91 g (13.5 mMol) rotes, öliges $K[H_3Si-B_{10}H_{12}] \cdot 1.1 C_4H_{10}O_2$ (Ausb. 96%, bez. auf 2-J- $B_{10}H_{13}$).

$KC_{4.4}H_{26}B_{10}O_{2.2}Si$ (289.6) Ber. K 13.50 C 18.24 H 9.05 B 37.36 Si 9.70
Gef. K 13.80 C 18.50 H 8.50 B 35.50 Si 10.00

¹²) N. J. Blay, R. J. Pace und R. L. Williams, J. chem. Soc. [London] **1962**, 3416.

¹³) M. Hillman, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1096 (1960).

Das rote, luftempfindliche Öl ist bei 20° stabil. Es löst sich in Monoglyme und Tetrahydrofuran. IR (KBr): BH_2^\ominus 2475, SiH-stretching 2128/cm (SiH-Bande im SiH_4 : 2173/cm¹⁴).

5) *Natrium-triphenylsilyl-dodecahydrodecaborat* $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si-B}_{10}\text{H}_{12}]$: Zu einer Lösung von 2.90 g (7.4 mMol) $\text{Na}[2\text{-J-B}_{10}\text{H}_{12}] \cdot 1.7 \text{ C}_4\text{H}_8\text{O}$ (Versuch 2e) in 50 ccm Tetrahydrofuran wurde bei 20° innerhalb 30 Min. eine Lösung von 9 mMol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiK}$ (dargestellt aus 4.5 mMol $(\text{C}_6\text{H}_5)_6\text{Si}_2$ und K-Na) in 60 ccm Tetrahydrofuran getropft. Danach wurde 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das hierbei ausgefallene KJ (1.16 g, 7 mMol) abfiltriert und das Tetrahydrofuran abdestilliert. Zurück blieb rotes, öliges $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si-B}_{10}\text{H}_{12}]$. Ausb. 3.80 g (95%, bez. auf eingesetztes Boran).

$\text{NaC}_{18}\text{H}_{27}\text{B}_{10}\text{Si}$ (402.7) Ber. C 55.69 H 6.24 B 26.87 Si 6.98
Gef. C 54.30 H 6.29 B 23.00 Si 8.05

¹⁴) D. C. McKean und A. A. Chalmers, Spectrochim. Acta **23A**, 777 (1967).

[78/69]