

## Synthese eines $C_4B_4$ -Carbaborans aus $\Delta^3$ -1,2,5-Thiadiborolen

Walter Siebert\* und Mohyi El-Din M. El-Essawi

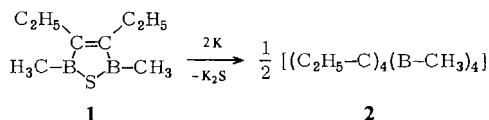
Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

Eingegangen am 10. November 1978

### Synthesis of a $C_4B_4$ -Carbaborane from $\Delta^3$ -1,2,5-Thiadiborolene

Reaction of **1** with potassium in THF yields  $K_2S$  and the carbaborane **2**, having a  $C_4B_4$ -skeleton.

Das Lewis-acide  $\Delta^3$ -1,2,5-Thiadiborolen **1** reagiert mit den Lewis-basischen Komplexfragmenten  $(C_5H_5)_3M$  bzw.  $(CO)_3M'$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ;  $M' = Mn, Fe$ ) zu Ein-, Zwei- und Dreikernkomplexen <sup>2)</sup>, in denen aufgrund spektroskopischer und struktureller Befunde der  $C_2B_2S$ -Ring als Zweielektronenakzeptor fungiert. Beim Versuch aus **1** mit Kalium das freie, zu Thiophen isoelektronische Thiadiborolen-Dianion  $1^{2-}$  darzustellen, erhielten wir überraschend eine schwefelfreie Kohlenstoffborverbindung, deren analytische und spektroskopische Daten mit dem Carbaboran **2** in Einklang sind.



Im  $^1H$ -NMR-Spektrum (in  $CS_2$ , rel. TMS ext.) treten für die Methylenprotonen der Ethylgruppen ein  $ABX_3$ -Multipllett bei  $\delta = 2.7$  (8), zwei Triplets bei 1.38 (6) und 1.40 (6) sowie zwei Singulets für Bor-Methyl bei  $-0.02$  (6) und 0.50 (6) auf. Aus der Lage des  $^{11}B$ -Signals bei  $-6.3$  ppm (Hochfeld von  $Et_2O \cdot BF_3$ ) geht hervor, daß es sich bei **2** um ein Carbaboran handelt.

Für die Struktur des bisher unbekanntenen Grundkörpers Tetracarbaoctaboran(8),  $C_4B_4H_8$ , wurde eine *nido*-Anordnung (Abb. 1a) mit den C-Atomen an der Öffnung des Clusters vorgeschlagen <sup>3)</sup>; die nach der  $2n + 4$ -Elektronenregel <sup>4)</sup> erforderlichen 20 Elektronen ( $C: 4 \times 3, B: 4 \times 2$ ) bewirken den Zusammenhalt des  $C_4B_4$ -Gerüsts. Von den möglichen *nido*-Strukturen (Abb. 1) kann aufgrund der Nichtäquivalenz der Ethylgruppen im  $^1H$ -NMR-Spektrum die Anordnung b) (trigonales Prisma mit zwei besetzten Flächen) ausgeschlossen werden. Obwohl für das isoelektronische Carbaboran <sup>5)</sup>  $C_2B_6H_{10}$  neben der *nido*- auch die *arachno*-Struktur diskutiert wird und der Borwasserstoff <sup>6)</sup>  $B_8H_{12}$  mit ebenfalls 20 Gerüstelektronen eine *arachno*-Struktur im Kristall besitzt, ist letztere für **2** wegen des Fehlens von Brückenwasserstoffatomen wenig wahrscheinlich.

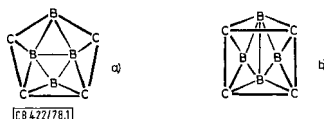


Abb. 1. *nido*-Strukturen des  $C_4B_4$ -Carbaborans

Nach Abschluß dieser Untersuchungen<sup>7)</sup> erhielten wir Kenntnis von der Synthese des  $(CH_3-C)_4(BH)_4$ -Carborans, das durch photochemische Umsetzung von  $B_4H_8 \cdot Fe(CO)_3$  mit  $H_3C-C \equiv C-CH_3$  in 10proz. Ausbeute erhalten wurde<sup>8)</sup>. Diese Verbindung zeigt zwei  $^{11}B$ -Signale bei  $-11.7$  und  $-12.5$  ppm, aber nur ein scharfes  $C-CH_3$ -Singulett, was mit einem fluktuierenden *nido*- sowie mit einem statischen *arachno*-Molekül vereinbar ist<sup>8)</sup>.

Die Darstellung von **2** aus **1** durch Abstraktion des Schwefels mittels Kalium eröffnet einen neuen Zugang in die Carboran-Chemie. Wir nehmen an, daß als Intermediat  $[(C_2H_5-C)_2(B-CH_3)_2]$  – ein 1,4-Diborabutadien oder 1,2-Diboracyclobuten – auftritt, aus dem durch Dimerisierung **2** entsteht. Setzt man **1** mit 3 Äquivalenten Kalium in THF um, so bildet sich eine gelb-braune Lösung, in der ESR-spektroskopisch das 1,4-Diborabutadien-Radikalanion nachweisbar ist<sup>7,9)</sup>. Versuche, dieses reaktive  $C_2B_2$ -Teilchen durch Umsetzung mit  $FeCl_2$  und  $NiCl_2$  in einem Komplex zu stabilisieren, führten jeweils infolge Oxidation des Radikalanions zum Carboran **2**.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. M. E. E. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst*, Bad Godesberg, für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

1,2,3,4-Tetraethyl-tetramethyl-1,2,3,4-tetracarba-octaboran (**2**): 0.48 g (2.9 mmol) **1**<sup>1)</sup> und 0.34 g (8.7 mmol) Kalium in 25 ml THF werden unter  $N_2$ -Atmosphäre über Nacht gerührt, wobei ein Niederschlag ( $K_2S$ ) ausfällt und die Lösung gelb-braun wird. Nach Filtrieren wird eine THF-Suspension von 0.38 g (2.9 mmol)  $FeCl_2$  zur Reaktionslösung gegeben, es bildet sich ein schwarzer Niederschlag. THF wird abgezogen, der Rückstand in Hexan aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat werden durch Destillation bei  $60^\circ C/0.1$  Torr 0.12 g (30%) **2** als farblose Flüssigkeit erhalten.

$C_{16}H_{32}B_4$  (267.2) Ber. C 71.86 H 11.97

Gef. C 72.0 H 11.81 Molmasse 268 (MS)

## Literatur

- <sup>1)</sup> W. Siebert, R. Full, J. Edwin und K. Kinberger, Chem. Ber. **111**, 823 (1978).
- <sup>2)</sup> W. Siebert, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 203 (1976); R. Full, Dissertation, Univ. Würzburg 1976; W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger und C. Krüger, J. Organomet. Chem. **131**, 1 (1977); W. Siebert und K. Kinberger, Angew. Chem. **88**, 451 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 434 (1976); W. Siebert, T. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann und C. Krüger, Angew. Chem. **88**, 850 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 779 (1976); W. Siebert und W. Rothermel, Angew. Chem. **89**, 346 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 333 (1977); W. Siebert, C. Böhle, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Angew. Chem. **90**, 558 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 527 (1978).
- <sup>3)</sup> R. E. Williams, Inorg. Chem. **10**, 210 (1971); Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **18**, 67 (1976).
- <sup>4)</sup> K. Wade, J. Chem. Soc. D **1971**, 792; Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **18**, 1 (1976).
- <sup>5)</sup> A. J. Gotcher, J. F. Ditter und R. E. Williams, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7514 (1973).
- <sup>6)</sup> J. Dobsen und R. Schaeffer, Inorg. Chem. **7**, 402 (1968).
- <sup>7)</sup> M. El-Din M. El-Essawi, Dissertation, Univ. Marburg 1978.
- <sup>8)</sup> Th. P. Fehlner, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8356 (1977).
- <sup>9)</sup> Ch. Elschenbroich und H. Heck, unveröffentl. Ergebnisse.