

## NOTE

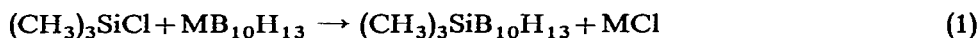
### SYNTHESE VON $(\text{CH}_3)_3\text{SiB}_{10}\text{H}_{13}$

EBERHARD AMBERGER UND PETER LEIDL

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, München (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. April 1969)

Durch Umsetzung von Trimethylsilyl-chlorid  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  mit Alkalimetalltridekahydrodekaborat  $\text{MB}_{10}\text{H}_{13}$  gelang es erstmals ein Silylderivat des Dekaboran(14), das (Trimethylsilyl)tridekahydrodekaboran  $(\text{CH}_3)_3\text{SiB}_{10}\text{H}_{13}$  ohne Gerüstisomerisierung darzustellen:

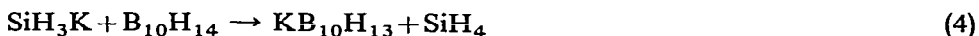
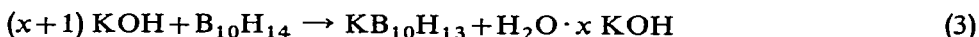


M = Li, Na, K

Das Gelingen der nach Gl. (1) einfach erscheinenden Reaktion hängt sehr von der Darstellung des  $\text{MB}_{10}\text{H}_{13}$  und von den Reaktionsbedingungen ab. Denn die bei 20 bis 100° nach den Gln. (2) und (3) in Diäthyläther, Tetrahydrofuran und



M = Li, Na



Monoglyme dargestellten Alkalimetallderivate des Dekaborans sind Addukte des Lösungsmittels  $\text{MB}_{10}\text{H}_{13} \cdot x$  Donor, die mit steigender Darstellungstemperatur bis zu zwei Lösungsmittelmoleküle enthalten und eine stark fallende Reaktivität zeigen. In guten Ausbeuten reagieren mit  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  nur die bei  $-30^\circ$  dargestellten, lösungsmittelfreien oder bis maximal 1 Donormolekül enthaltenden Alkalimetallderivate. Unterhalb  $-50^\circ$  erfolgt keine Metallierung. Da  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  erst oberhalb  $120^\circ$  mit  $\text{MB}_{10}\text{H}_{13} \cdot x$  Donor ( $x=0-1$ ) reagiert, wird (um hierbei die nachträgliche Inaktivierung durch Donorlösungsmittel zu vermeiden)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  selbst als Reaktionsmedium verwendet. Bei dieser Reaktion verschwindet die für die  $\text{BH}_2^-$ -Gruppe im  $\text{B}_{10}\text{H}_{13}^-$  typische IR-Bande bei  $2474 \text{ cm}^{-1}$  (Lit.-Wert für  $\text{NaB}_{10}\text{H}_{13}$ :  $2477 \text{ cm}^{-1}$ ) und es zeigt sich nunmehr das für ungeladene  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ -Derivate charakteristische Spektrum. Die spektroskopische Ermittlung der Position der  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe ist z.Z. noch im Gange.

## EXPERIMENTELLES

(1). Darstellung von  $MB_{10}H_{13} \cdot x$  Donor nach Gl. (2)

Im folgenden wird die Darstellung von  $MB_{10}H_{13} \cdot x$  Donor nach Gleichung (2) durch Umsetzung von 20 mMol (2.45 g)  $B_{10}H_{14}$  und 60 mMol MH (0.48 g LiH bzw. 1.44 g NaH) beschrieben [Metallierungsmittel, Lösungsmittel, Reaktionstemperatur, Reaktionszeit, Ausbeute, Formel des Produkts, Analyse, Reaktionsfähigkeit mit  $(CH_3)_3SiCl$ ]. Die Farbe des sehr hygroskopischen  $MB_{10}H_{13} \cdot x$  Donor ändert sich von sehr schwach gelb ( $x=0.07$ ) mit steigendem Lösungsmittelgehalt nach tief gelb ( $x=2$ ). Die Infrarotspektren zeigen alle die für  $B_{10}H_{13}$  typische  $BH_2^-$ -Bande ( $2477\text{ cm}^{-1}$ )<sup>1</sup>. Das nach Gl. (2b) gebildete, in allen Lösungsmitteln (ausser  $H_2O$ , langsame Hydrolyse) unlösliche  $M_2B_{10}H_{12}$  und überschüssiges MH wird vom gelösten  $MB_{10}H_{13} \cdot x$  Donor abfiltriert.

(a). NaH, Diäthyläther, 40°, 12 Std., 90%,  $NaB_{10}H_{13} \cdot 0.73 (C_2H_5)_2O$ . (Gef.: C, 17.92; H, 9.56; B, 53.10; Na, 12.05.  $C_{2.92}H_{20.3}B_{10}NaO_{0.73}$  ber.: C, 17.68; H, 10.31; B, 54.54; Na, 11.59%.) Reagiert mit  $Me_3SiCl$  nur mit geringen Ausbeuten.

(b). NaH, Tetrahydrofuran, 100°, 1 Std., 85%,  $NaB_{10}H_{13} \cdot 1.9 C_4H_8O$ . (Gef.: C, 33.12; H, 9.73; B, 37.05; Na, 8.78.  $C_{7.6}H_{28.2}B_{10}NaO_{1.9}$  ber.: C, 32.45; H, 10.10; B, 38.47; Na, 8.17%.) Nur sehr geringe Umsetzung mit  $Me_3SiCl$ .

(c). NaH, Monoglyme, 80°, 4 Std., 80%,  $NaB_{10}H_{13} \cdot 1.6 C_4H_{10}O_2$ . (Gef.: C, 27.95; H, 9.70; B, 36.92; Na, 8.63.  $C_{6.4}H_{29}B_{10}NaO_{3.2}$  ber.: C, 27.27; H, 10.37; B, 38.38; Na, 8.15%.) Keine Reaktion mit  $Me_3SiCl$ .

(d). NaH, Schwefelkohlenstoff, 80°, 12 Std., nur sehr geringe Umsetzung.

(e). LiH, Tetrahydrofuran, 50°, 4 Std., 85%,  $LiB_{10}H_{13} \cdot C_4H_8O$ . (Gef.: C, 24.45; H, 10.02; B, 51.32; Li, 3.78.  $C_4H_{21}B_{10}LiO$  ber.: C, 23.98; H, 10.57; B, 52.78; Li, 3.46%.) Reagiert gut mit  $Me_3SiCl$ .

(f). LiH, Diäthyläther, 35°, 12 Std., 80%,  $LiB_{10}H_{13} \cdot 0.8 (C_2H_5)_2O$ . (Gef.: C, 21.13; H, 10.83; B, 56.32; Li, 4.10.  $C_{3.2}H_{21}B_{10}LiO_{0.8}$  ber.: C, 20.49; H, 11.29; B, 57.70; Li, 3.70%.) Keine Reaktion mit  $Me_3SiCl$ .

(g). LiH, Tetrahydrofuran, 100°, 4 Std., 90%,  $LiB_{10}H_{13} \cdot 2 C_4H_8O$ , Schmp. 105–110°. (Gef.: C, 35.94; H, 10.38; B, 38.28; Li, 2.98.  $C_8H_{29}B_{10}LiO_2$  ber.: C, 35.26; H, 10.73; B, 39.71; Li, 2.55%.) Keine Reaktion mit  $Me_3SiCl$ .

(2). Darstellung von  $KB_{10}H_{13} \cdot x$  Donor nach Gl. (3)

(a). KOH (Überschuss), Tetrahydrofuran, –30 bis –20°, 10 Std., 80%,  $KB_{10}H_{13}$ . (Gef.: C, 2.00; H, 8.12; B, 64.82; K, 24.05.  $H_{13}B_{10}K$  ber.: C, 0.00; H, 8.17; B, 67.46; K, 24.38%.) Das IR-Spektrum zeigt keine OH-Banden. Reagiert gut mit  $Me_3SiCl$ .

(b). KOH (Überschuss) Tetrahydrofuran, 80°, 4 Std., 70%,  $KB_{10}H_{13} \cdot 1.65 C_4H_8O$ . (Gef.: C, 28.82; H, 9.12; B, 37.34; K, 14.37.  $C_{6.6}H_{26.2}B_{10}KO_{1.65}$  ber.: C, 28.46; H, 9.48; B, 38.86; K, 14.04%.) Das IR-Spektrum zeigt keine OH-Banden. Keine Reaktion mit  $Me_3SiCl$ .

(c). KOH (Molverhältnis 1/1), Diäthyläther, 35°, 4 Std., 60%,  $KB_{10}H_{13} \cdot 0.65 (C_2H_5)_2O$ . (Gef.: C, 15.44; H, 9.03; B, 50.32; K, 19.12.  $C_{2.6}H_{19.5}B_{10}KO_{0.65}$  ber.: C, 14.97; H, 9.42; B, 51.87; K, 18.75%.) Das IR-Spektrum zeigt OH-Banden. Keine Reaktion mit  $Me_3SiCl$ .

(3). *Darstellung von  $KB_{10}H_{13}$  nach Gl. (4)*

$SiH_3K$  (Darstellung siehe Ref. 2), Monoglyme,  $-30^\circ$ , 1 Std., 100%,  $KB_{10}H_{13}$ . (Gef.: B, 67.50; K, 24.62.  $H_{13}B_{10}K$  ber.: B, 67.62; K, 24.38%.) Reagiert mit  $Me_3SiCl$ .  $K_2B_{10}H_{12}$  bildet sich nicht.

(4). *Synthese von  $(CH_3)_3SiB_{10}H_{13}$* 

In einem abgeschmolzenen Druckrohr wurden 2.31 g (11.5 mMol)  $LiB_{10}H_{13}$   $C_4H_8O$  (Versuch 1e) und überschüssiges (30 ml)  $(CH_3)_3SiCl$  20 Stdn. auf 120 bis  $140^\circ$  erhitzt. Danach enthielt das Rohr: nicht in Reaktion getretenes, unlösliches  $LiB_{10}H_{13} \cdot C_4H_8O$ , unlösliches  $LiCl$  und eine rote Lösung. Nach dem Dekantieren wurde von dieser Lösung im Hochvakuum  $(CH_3)_3SiCl$  zunächst bei  $-60^\circ$  zuletzt bei  $90^\circ$  abdestilliert. Zurück blieb 1.60 g (6.00 mMol) rotes, öliges  $B_{10}H_{13}Si(CH_3)_3 \cdot C_4H_8O$  (Ausbeute 52% bez. auf  $LiB_{10}H_{13} \cdot C_4H_8O$ ). (Gef.: C, 31.98; H, 10.89; B, 39.16; Si, 10.82.  $C_7H_{30}B_{10}OSi$  ber.: C, 31.54; H, 11.34; B, 40.59; Si, 10.54%.)

$B_{10}H_{13}Si(CH_3)_3 \cdot C_4H_8O$  ist ein rotes, hygroskopisches, in Wasser hydrolysierendes, bei  $20^\circ$  stabiles Öl. Es löst sich in Tetrahydrofuran, nicht in Benzol. Das IR-Spektrum zeigt keine beim  $LiB_{10}H_{13}$  beobachtbare  $BH_2^-$ -Bande ( $2474\text{ cm}^{-1}$ ) sondern die BH-stretching-Bande bei  $2525\text{ cm}^{-1}$  (im  $B_{10}H_{14}$ :  $2565\text{ cm}^{-1}$ , siehe Ref. 3).

Mit wesentlich geringerer Ausbeute reagiert unter gleichen Bedingungen  $LiB_{10}H_{13} \cdot 2 C_4H_8O$  (Versuch 1g) mit  $(CH_3)_3SiCl$ . In Tetrahydrofuran-Lösung erfolgt keine Umsetzung.  $NaB_{10}H_{13} \cdot 1.9 C_4H_8O$  (Versuch 1b) reagiert mit  $(CH_3)_3SiCl$  ohne Lösungsmittel oder in Diäthyläther-Lösung nur spurenweise.

## DANK

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

## LITERATUR

- 1 N. J. BLAY, R. J. PACE UND R. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3416.
- 2 E. AMBERGER UND E. MÜHLHOFER, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 55.
- 3 J. J. MILLER UND M. F. HAWTHORNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4501.

*J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 345-347