

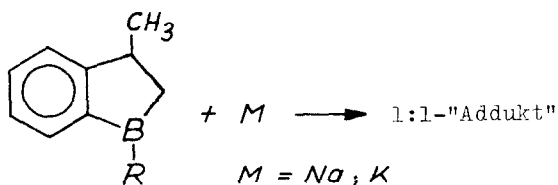
ÜBER DIE VERBINDUNGEN AUS BORA-INDANEN UND ALKALIMETALLEN

W. Grimme, K. Reinert und R. Köster\*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

(Received 21 September 1961)

BORA-Indane<sup>1</sup> bilden mit Alkalimetallen (Natrium, Kalium) kristallisierte, in aromatischen Kohlenwasserstoffen mehr oder weniger gut lösliche, farblose Verbindungen, die aus 1 Mol Bora-indan und 1 g-atom Alkalimetall zusammengesetzt sind. Sie gleichen damit den Verbindungen aus Natrium und Triphenylboran<sup>2</sup> bzw. Tribenzylboran,<sup>2</sup> die nach unseren Ergebnissen ebenfalls vollkommen farblose Stoffe sind.



z.B.  $R = CH_2-CH(CH_3)C_6H_5$  und  $M = Na$ : unscharfer Schmelzpunkt von 124-135°C.

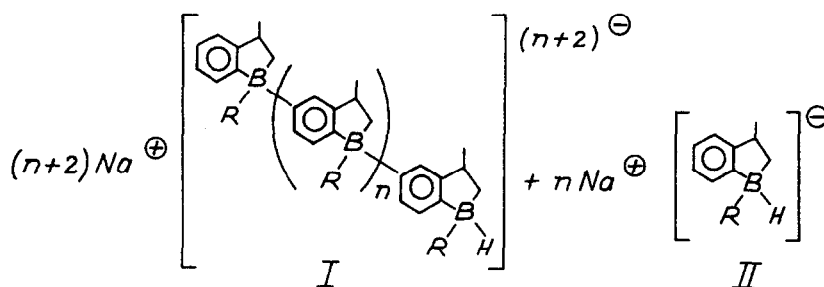
\* Correspondence should be addressed to this author.

<sup>1</sup> R. Köster und K. Reinert, Angew.Chem. **71**, 521 (1959).

<sup>2</sup> E. Krause, Ber.Dtsch.Chem.Ges. **57**, 216 (1924); weitere Veröffentlichungen über die Triarylbor-natrium-verbindungen vgl. G.E. Coates, Organometallic Compounds pp. 112-114. Methuen, London; John Wiley, New York (1960).

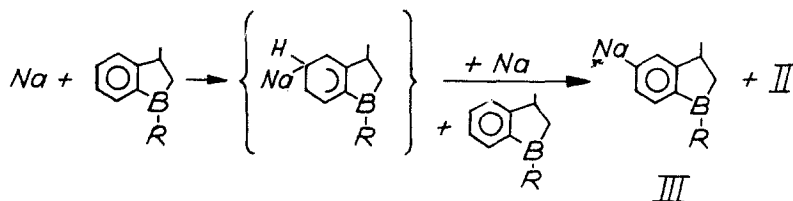
Erwärmt man eine benzolische Lösung von B-Alkylbora-indanen oder B-Aralkylbora-indanen in Gegenwart von metallischem Natrium (z.B. als Draht oder auch als Amalgam), so bilden sich zunächst gefärbte Lösungen, deren Elektronenresonanz auf freie Radikale (als Zwischenverbindungen) hinweist. Nach und nach scheiden sich farblose, diamagnetische Verbindungen ab. Das Molgewicht dieser Stoffe (Gefrierpunktserniedrigung in Benzol) entspricht etwa dem 5-6 fachen Wert der einfachen Formel des 1:1-"Addukts".

Wir konnten feststellen, dass es sich bei diesen Verbindungen um Komplexsalze mit 4-bindigen Boratomen handelt, denen folgendes Strukturprinzip zugrunde liegen muss.



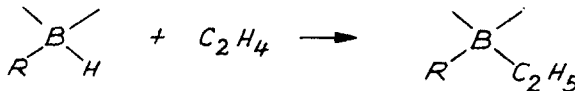
Die bei der Bildung der Komplexsalze zu beobachtenden Farbveränderungen weisen auf verschiedene Reaktionsstufen hin. Wir vermuten, dass die nucleophile Substitution durch Alkalimetall am Phenylkern der erste Schritt ist. Eine unmittelbare Wechselwirkung zwischen Natriummetall und den Boratomen der Arylborane, wie sie bisher immer angenommen wurde, halten wir für unwahrscheinlich.

Die Verbindung III bildet dann mit ihresgleichen die hochmolekularen Salze mit 4-bindigem Bor (Typ I).



Die vorgeschlagenen Strukturformeln I und II werden durch folgende experimentelle Ergebnisse gestützt. In den Salzen lassen sich eindeutig B-H-Bindungen nachweisen. Wie bei den Komplexsalzen aus Natriumhydrid und Bortrialkylen<sup>3</sup> bzw. aus Natriumhydrid und Bora-indanen<sup>4</sup> beobachtet man eine breite Absorptionsbande für die B-H-Bindung zwischen 1850 und 2200  $\text{cm}^{-1}$  mit Maxima bei 1950 und 1970  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>5</sup> Ausserdem sprechen folgende Reaktionen für das Vorhandensein der B-H-Gruppen:

- (a) Bei der Einwirkung von Olefinen (z.B. Äthylen unter Druck bei 150°C) bilden sich die entsprechenden B-Alkylverbindungen, wobei sämtliche B-H-Bindungen verschwinden. Bei der Alkohololyse wird anschliessend kein Wasserstoff mehr entwickelt.



- (b) Die Deuterolyse der Verbindungen liefert in der berechneten Menge ausschliesslich Wasserstoffdeuterid.

<sup>3</sup> vgl. J.B. Honeycutt, Jr. und J.M. Riddle, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 369 (1961); sehr starke, breite Bande bei 1850  $\text{cm}^{-1}$  beim Natriumtriäthylborhydrid.

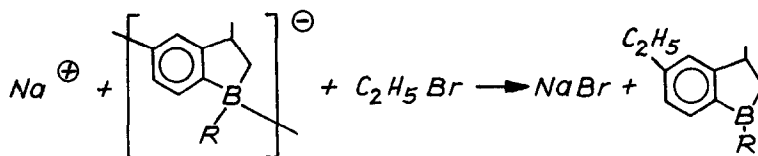
P. Binger und R. Köster, unveröffentlicht; Natriumtripropylborhydrid (gelöst in Hexan) zeigt eine breite Bande zwischen 1750-1950  $\text{cm}^{-1}$  mit Maximum bei 1830  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>4</sup> Die Komplexverbindung aus NaH und B-(2-Phenylpropyl)-3-methylbora-indan (Schmp. = 186°C) zeigt in benzolischer Lösung eine breite IR-Bande zwischen 1850 und 2200  $\text{cm}^{-1}$  mit Maxima bei 1950 und 1970  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>5</sup> Die Verbindungen aus Natrium und Triphenylboran bzw. Natrium und Tribenzylboran haben, gelöst in Tetrahydrofuran, ebenfalls eine breite B-H-Bande zwischen 1900 und 2000  $\text{cm}^{-1}$  mit Maximum bei 1970  $\text{cm}^{-1}$ .



Bei der Umsetzung der Bora-indan-natrium-Verbindungen mit Äthylbromid in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur wird Natriumbromid abgeschieden. Unter den gebildeten nicht salzartigen Verbindungen lässt sich durch IR-Spektroskopie ein Bora-indan nachweisen, das einen 1,2,4-trisubstituierten Phenylkern enthält (IR-Bande bei  $821 \text{ cm}^{-1}$ ).



Da sich die Bora-indan-alkalimetall-"addukte" unter den gleichen Bedingungen bilden wie die "Additionsprodukte" aus Alkalimetallen und Triarylboranen<sup>1</sup> und ausserdem z.B. dem Triphenylbor-natrium in ihren Eigenschaften<sup>5</sup> und Reaktionen sehr ähnlich sind, vermuten wir, dass die Struktur dieser Verbindungen derjenigen der Bora-indan-alkalimetall-Verbindungen analog ist. Das Bortriphenyl-natrium sollte demnach als Komplexsalz mit 4-bindigem Bor u.a. folgendes Bauelement enthalten.

