

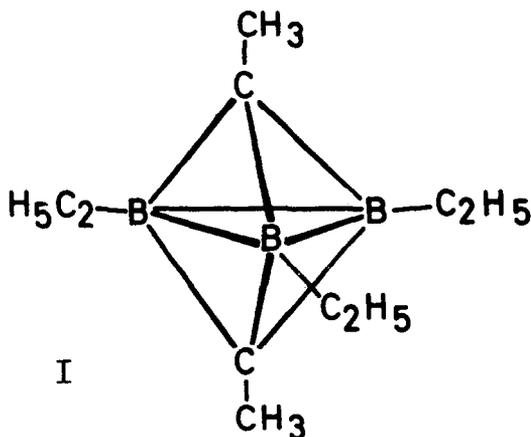
EIN AM BOR ALKYLIIERTES CARBORAN-2, 3

R. Köster und G. W. Rotermund

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim - Ruhr

(Received 29 April 1964)

WIR konnten ein Carboran der Formel $C_{10}H_{21}B_3$ (vgl. I) rein darstellen. Nach Herstellungsart sowie physikalischen Untersuchungen handelt es sich um das erste am Bor alkylierte Carboran, und zwar das 1, 5-Dimethyl-2, 3, 4-triäthyl-derivat des Carboran-2, 3^{1, 2)} (1, 5-Dicarboclovopentaboran(5))⁺.



⁺) Die Verbindung $C_2B_3H_5$ bildet sich nach Literaturzitat¹⁾ bei der stillen elektrischen Entladung aus B_5H_9 und C_2H_2 in sehr geringer Ausbeute.

Die farblose Flüssigkeit (F: -84° ; Kp_{11} : 58° ; n_D^{20} : 1,4385; d_4^{20} : 0,7697₅) ist selbst beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck ($Kp_{748,5}$: $170,5^{\circ}$) gegen Luft vollkommen stabil und läßt sich auch bei 100° C nicht mit wässrig alkalischem Wasserstoffperoxid oxydieren. Daraus ist die aromaten-ähnliche Stabilisierung der bororganischen Verbindung klar zu erkennen.

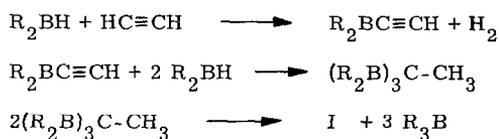
Das H-Kernresonanzspektrum des Carborans liefert zwei scharfe Signale bei $J= 8.1$ und $J= 9.09$ (bez. auf Tetramethylsilan) im Verhältnis 6 : 15, die man den 6 H-Atomen der beiden CH_3 -Gruppen bzw. den 15 H-Atomen der 3 C_2H_5 -Reste an den Boratomen zuordnen muß. Das B^{11} -Kernresonanzspektrum hat nur ein Signal, das gegenüber dem B^{11} -Signal des Calcium-bis-(tetraäthylboranats) um 29,8 ppm zu niedriger Feldstärke hin verschoben ist. - Im Ramanspektrum des $C_{10}H_{21}B_3$ beobachtet man fünf polarisierbare Gerüstschwingungen (240, 462, 583, 960, 1030 cm^{-1}), von denen die vier letztgenannten im IR-Spektrum nicht auftreten. Das Molekül hat daher die Symmetrie D_{3h} (trigonale Bipyramide). Das Carboran bildet sich nach:



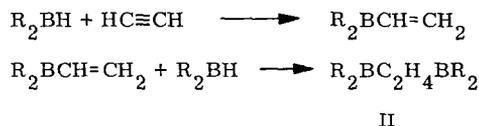
Darstellung von I : Durch 58,9 g Äthylidiboran mit 2,37 % Hydrid-H (1,4 Mol bH) wird bei Raumtemperatur unter Rühren Acetylen geleitet (Aufnahme von 13,3 Nl in 2,5 Std.), wobei 0,19 Nl (8,5 mMol) H_2 frei werden. Das farblose Reaktionsprodukt wird

anschließend 2 Stdn. im Autoklaven auf 200° erhitzt. Es bilden sich weitere 0,4 Nl (6,5 mMol) H₂. Beim fraktionierten Destillieren des dunkelgefärbten Produkts erhält man nach Abtrennen des Triäthylborans (etwa 45 g) und kleiner Mengen anderer bororganischer Verbindungen (siehe II, III, IV) neben 14,8 g Rückstand (viskos, dunkelgefärbt) 5,2 g (30 mMol) I, d. s. 12,7 % bez. auf eingesetztes bH.

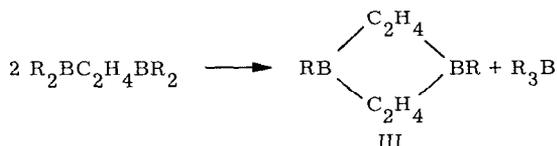
Die Bildung von I verläuft offensichtlich über folgende Zwischenstufen:



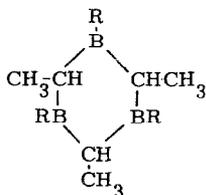
Soweit aus Acetylen und Äthyldiboran kein Boracetylid (H₂-Abspaltung) entsteht, erhält man infolge Hydroborierung nach



II bzw. infolge anschließender Disproportionierung wie z. B.



unter anderen III und IV.



IV

Die Äthylgruppen von I lassen sich mit Äthylidiboran nicht gegen Hydrid austauschen. Mit Brom reagiert I bei Raumtemperatur unter HBr-Abspaltung. Es entstehen Monobromierungsprodukte, die nach B¹¹- und H-Kernresonanzspektrum die 1-Brommethyl- und die 2(1'-Bromäthyl)verbindung sind. Der "Kern" des Carborans wird bei der Bromierung nicht verändert, ebenfalls wird keine BC-Bindung gespalten.

REFERENZEN

- 1) I. Shapiro, C. D. Good und R. E. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3837 (1962)
- 2) vgl. US-Patent 3030289 (1959/1962), Olin Mathieson Chemical Corp.; Erf.: C. D. Good und R. E. Williams, Chem. Abstr. 57, 12534^b (1962)