

ORGANOCARBORANE DURCH HYDROBORIERUNG

R. Köster und G.W. Rotermund

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim - Ruhr

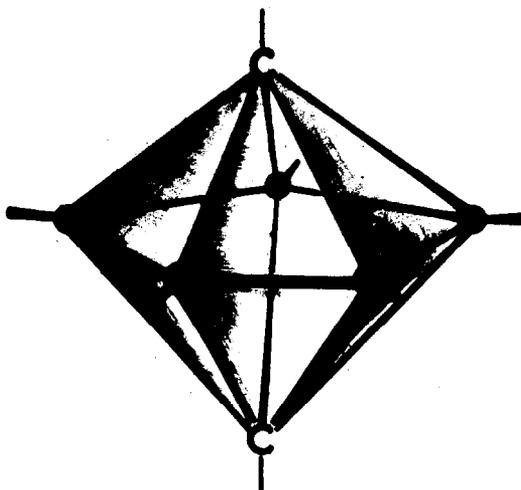
(Received 29 January 1965)

AUS Acetylen und Diboran wurden bisher nur die durch Bishydroborierung der $C\equiv C$ -Dreifachbindung entstehenden Organoborane erhalten ^{1,2)}. Dagegen konnten wir aus Äthyldiboranen und Acetylen neben den einfachen, am Bor äthylierten Hydroborierungsprodukten (Bis-diäthylboryläthane ³⁾, 1,4-Diäthyl-1,4-diboracyclohexan ³⁾ und 1,3,5-Triäthyl-1,3,5-triboracyclohexan ⁴⁾) auch ein vollständig alkyliertes $C_2B_3H_5$ -Carboran in reiner Form isolieren ⁵⁾. Das Carboran $C_{10}H_{21}B_3$ mit der Struktur einer trigonalen Bipyramide entsteht durch Disproportionierung der Hydroborierungsprodukte der Äthynylborane ⁺), die sich in erster Stufe aus Äthyldiboran und Acetylen unter H_2 -Abspaltung bilden.

+) Die Synthese von Organocarboranen aus Dialkylalkynylboranen und Alkyldiboranen konnte inzwischen von P. Binger (Mülheim-Ruhr) für präparative Zwecke ausgearbeitet werden.

Außerdem gewinnt man höhere Organocarborane ^{4,5)} und -borane, wenn man die aus Äthyldiboranen und Acetylen (Molverhältnis $BH/C\equiv C = \text{etwa } 4 : 1$) bei Raumtemperatur dargestellte farblose bororganische Flüssigkeit nachträglich im geschlossenen Gefäß auf etwa 200° (2 Stdn.) erhitzt. Soweit es Organocarborane sind, sind sie gegenüber Luft und Wasserstoffperoxid bis über 100° stabil und lassen sich gaschromatographisch ⁹⁾ leicht trennen.

Bei der Reihe mit den massenspektrometrisch ⁶⁾ bestimmten Molgewichten (198, 212, 226, 240, 254) handelt es sich um Homologe alkylierter $C_2B_5H_7$ -Carborane, die vermutlich die Struktur einer pentagonalen Bipyramide haben; z.B. mit folgender Verteilung der Atome.

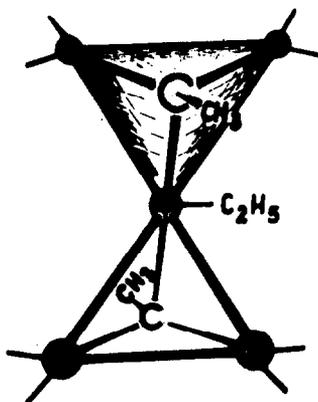


Die Verbindung mit dem Molgewicht 254 hat die mit einem hochauflösenden Massenspektrometer ⁷⁾ bestimmte Summenformel $C_{14}H_{31}B_5$ (B-Pentaäthyl-C-dimethyl-dicarboclovoheptaboran(7)). Beim nächst niederen Homologen $C_{13}H_{29}B_5$ wäre statt einer C_2H_5 -Gruppe ein Methylrest an einem der Boratome gebunden. In Gegenwart von BH-Verbindungen bilden sich bekanntlich bei erhöhter Temperatur aus Äthylresten am Bor infolge C-C-Spaltung ⁸⁾ Methylreste am Bor. Die in der Carboran-Fraktion IR-spektroskopisch nachweisbaren BH-Gruppen ($\nu_{(BH)max.} = 2570 \text{ cm}^{-1}$) sollten den Verbindungen mit den Molgewichten 226 ($C_{12}H_{27}B_5$), 212 ($C_{11}H_{25}B_5$) bzw. 198 ($C_{10}H_{23}B_5$) und möglichen niederen Homologen zuzuordnen sein.

Außer der Carboranserie $[198 + (n \times 14)]$ mit $n = 0$ bis 4 enthalten die Destillate noch eine weitere Reihe homologer Carborane mit fünf Boratomen (mit Molgewichten 202, 216 und 230), deren gaschromatographische Retentionsvolumina ⁹⁾ wesentlich größer sind als die der $C_2B_5H_7$ -Serie. Es handelt sich offensichtlich um alkylierte Derivate eines $C_2B_5H_{11}$ -Carborans. Die Summenformel $C_{10}H_{27}B_5$ (Molgewicht = 202) konnte in einem hochauflösenden Massenspektrometer bestimmt werden ⁶⁾. Genaue Messungen bei den Massenzahlen 201 und 173 ergaben die Werte 201,2625 bzw. 173,2171, die im Fehlerbereich den berechneten Werten

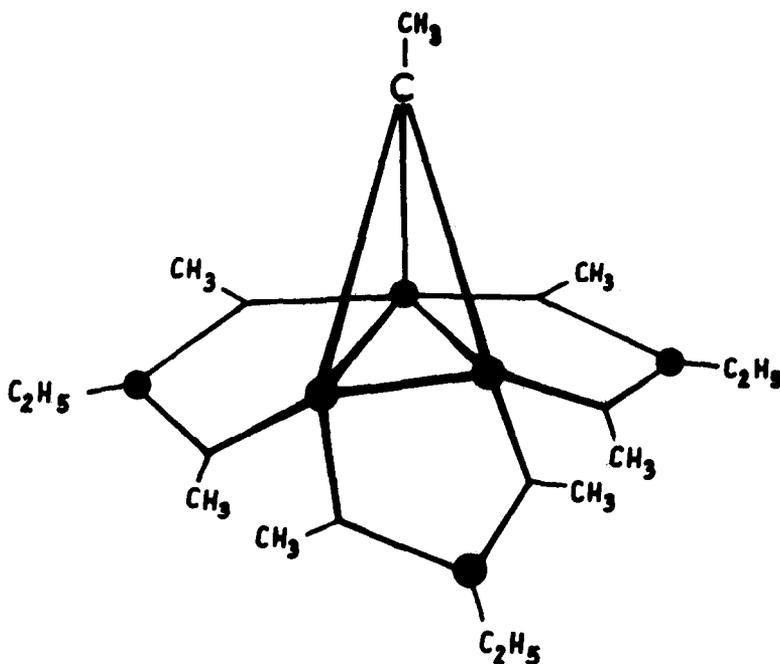
($^{12}\text{C} = 12,0000$) 201,2607 für die isotope Molekülmasse
 $^{10}\text{B}^{11}\text{B}_4\text{C}_{10}\text{H}_{27}$ bzw. für das Massenbruchstück $^{11}\text{B}_5\text{C}_8\text{H}_{22}$
 (202 - 29) entsprechen.

Die alkylierten $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_{11}$ -Carborane, die sich aus
 Äthylidiboranen und Acetylen über Diäthynylborane bilden
 können, sind vermutlich aus zwei Tetraedern mit gemein-
 samem Boratom aufgebaut.



Die nach Abdestillieren der flüchtigen C_2B_5 -Organocarborane anfallenden, meist hochviskosen und tieffarbigem Rückstände lassen sich mit Triäthylboran in Gegenwart von BH-Verbindungen größtenteils in destillierbare, relativ hochsiedende und luftempfindliche Gemische homologer Verbindungen aufschließen. Massenspektrometrisch ⁶⁾ konnte

u.a. eine homologe Reihe mit maximal sechs Boratomen und den Molgewichten $[292 + (n \times 14)]$ für $n = 0$ bis 4 nachgewiesen werden. Die hell- bis tiefdunkelgrünen Fraktionen (z.B. Kp_{10-3} : $100 - 114^\circ$) liefern ein starkes, nicht aufgelöstes ESR-Signal ($g = 2,003$) sowohl in unverdünntem Zustand als auch in Lösung¹⁰⁾. Mit Äthylen unter Druck verschwinden bei ca. 150° die den niederen Homologen zuzuordnenden BH-Anteile ($\nu_{(BH)max.} = 2560 \text{ cm}^{-1}$) weitgehend. Man erhält so die vollalkylierten Verbindungen mit Molgewichten 334 und 348 in höherer Konzentration. Der Aufbau dieser Stoffe könnte denen ähneln, die aus Diäthylchlorboran und Lithium durch Enthalogenerung⁴⁾ erhalten wurden. Die Verbindung $C_{20}H_{42}B_6$ (Molgewicht 348) hätte dann folgende Struktur:



Oxydativ (z.B. mit wässrigem H_2O_2) lassen sich die Verbindungen in stabile Carborane niederen Molekulargewichts (z.B. Verbindung mit Molgewicht 254 und niedere Homologe) umwandeln.

REFERENZEN

- 1) G.F. Clark und A.K. Holliday, J. Organometallic Chem. 2, 100 (1964)
- 2) L.I. Sacharkin und A.I. Kowredow, Izv.Akad.Nauk S.S.S.R. 1964, 393; C.A. 60, 12038^f (1964)
- 3) R. Köster und K. Iwasaki, Advances in Chemistry Series Bd. 42, 148 (1964)
- 4) R. Köster und G. Benedikt, Angew.Chem. 76, 650 (1964)
- 5) R. Köster und G.W. Rotermund, Tetrahedron Letters 1964, 1667
- 6) D. Henneberg (Mülheim-Ruhr), massenspektrometrische Messungen
- 7) D. Henneberg, Z. anal. Chem. 205, 124 (1964)
- 8) R. Köster und W. Larbig, Angew.Chem. 73, 620 (1961)
- 9) G. Schomburg (Mülheim-Ruhr), gaschromatographische Trennungen
- 10) Herrn Dr. E. Ziegler (Mülheim-Ruhr) danken wir für die ESR-Messungen.