

AM BOR ALKYLIERTE 2, 4-DICARBACLOVOHEPTABORANE(7)

R. Köster, M.A. Grassberger, E.G. Hoffmann und
G.W. Rotermund

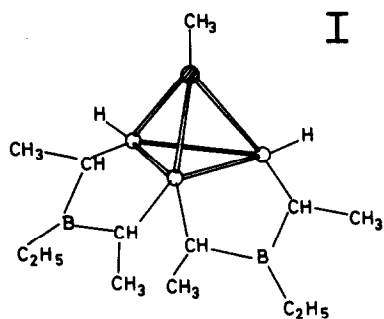
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim - Ruhr

(Received 23 December 1965)

BEI der Enthalogenie von Dialkylchlorboranen¹⁾, der Hydroborierung von Alkinyboranen²⁾³⁾, der Pyrolyse von Alkyldiboranen⁴⁾, sowie deren Reaktion mit Alkalimetallen⁵⁾ bilden sich gleiche homologe Reihen von Organocarboranen. Die mittleren Siedefractionen der Reaktionsgemische ($Kp_{20} \sim 60^\circ$ bis $Kp_{0,001} \sim 100^\circ$) bestehen hauptsächlich aus Verbindungen der allgemeinen Formeln $C_2B_3R_5$ (alkylierte 1, 5-Dicarbaclovopentaborane⁵⁾²⁾, $C_2B_5R_{7-n}H_n$ und $C_2B_5R_{6-n}H_{5+n}$ (R = Alkyl).

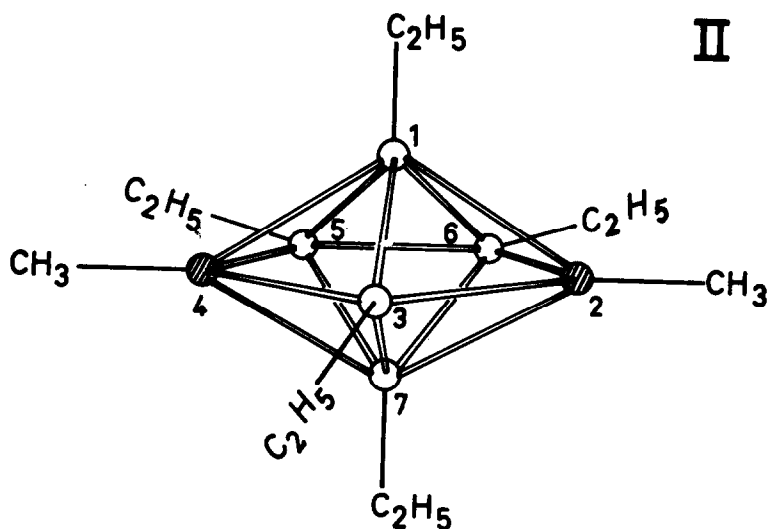
Wir konnten die Struktur von zwei Vertretern der Reihe $C_2B_5R_{7-n}H_n$ bestimmen. Die Verbindungen wurden durch fraktionierte Destillation angereichert und nach Oxydation der begleitenden Organoborane mit wässrigem Wasserstoffperoxid mit Hilfe der Gaschromatographie⁶⁾ in reiner Form isoliert.

Das Reaktionsgemisch der Enthalogenierung von Diäthylchlor-



boran mit Lithium in Tetrahydrofuran¹⁾ enthält eine in farblosen Nadeln kristallisierende Verbindung (Fp 87⁰), der auf Grund der massenspektrometrischen Analyse⁷⁾ das Molegewicht 254 und die Summenformel $C_{14}H_{31}B_5$ zukommen. Wir ordnen ihr im Gegensatz zu I¹⁾ die Struktur II eines

2, 4-Dicarboclovoheptaborans(7) zu.



Im IR-Spektrum von II (vgl. Tab. 1) treten weder die charakteristischen Frequenzen der BH- noch der BHB-Gruppen auf.

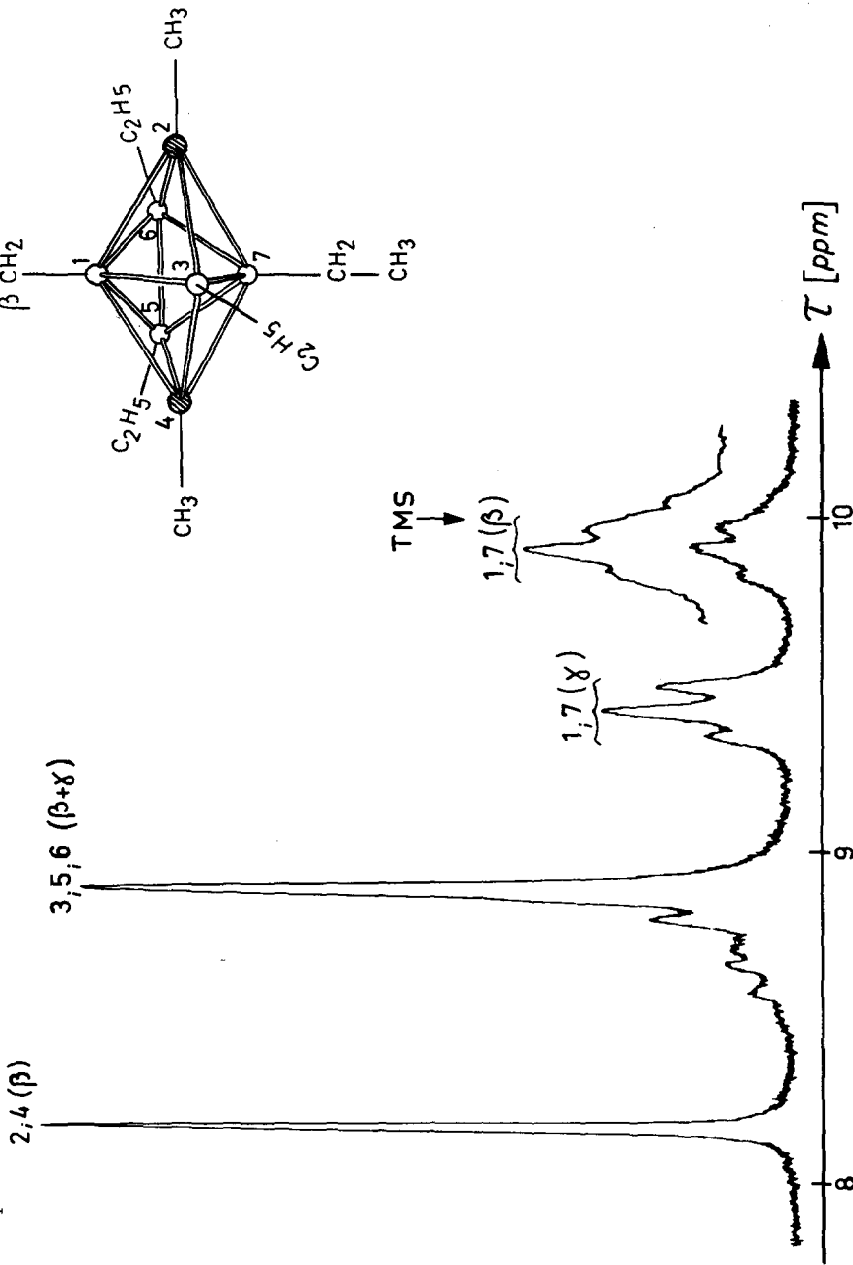
TAB. 1 IR-Absorptionsbanden der alkylierten 2, 4-Dicarbaclovoheptaborane(7)

Verbindung II			Verbindung III		
cm ⁻¹	Intensität x)	cm ⁻¹	Intensität x)	cm ⁻¹	Intensität x)
2860	s. st.	1132	st.	2900	s. st.
2725	sch.	1050	sch.	2820	st.
		1023	st.	2720	m.
				2580	s.
1450	st.	960	st.	1455	st.
1425	sch.	944	st.	1420	st.
1370	st.	802	m.	1373	st.
1333	st.	758	m.	1343	st.
1292	st.	620	s. s.	1292	st.
1233	m.			1235	st.
1170	sch.			1215	sch.
				1175	sch.
				982	m.
				961	m.
				931	m.
				878	s.
				836	m.
				749	st.
				605	s. s.
				538	s.

x) (s. st. = sehr stark, st. = stark, m. = mittel, s. = schwach, s. s. = sehr schwach, sch. = schulter)

ABB. 1

¹H-KMR-Spektrum von II, ausgeföhren aus einem GC-Peak; aufgenommen in ca. 3%iger χ CH_3 CCl_4 -Lösung; Varian HA 100 bei 100 MHz mit Signalverstärker C 1024.

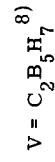
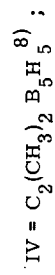


Das ^{11}B -Kernresonanzspektrum von II hat zwei Signale im Intensitätsverhältnis 3:2 bei $\delta = -24,5$ und $-3,0$ ppm ($\delta = 0$ für $\text{Ca} [\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2$), die wir den drei nahezu äquivalenten Boratomen der Pyramidenbasis und den beiden Boratomen in den Pyramiden - spitzen zuordnen. Ebenso findet man im ^1H -Kernresonanzspektrum (Abb. 1) zwei Sorten von Äthylgruppen im Verhältnis 3:2. Drei Äthylgruppen (15 Protonen) bilden ein einzelnes, nur leicht verbreitertes Signal bei $\tau = 8,86$ ppm. Sie sollten an den drei Boratomen der Pyramidenbasis stehen. Ihre Methylen- und Methylprotonen haben wie die Protonen der drei Äthylgruppen im 1,5-Dimethyl-2,3,4-triäthyl-1,5-dicarbaclvopentaboran(5)²⁾ gegeneinander eine extrem kleine chemische Verschiebung. Dagegen sind die Protonen der Äthylgruppen an den beiden Spitzen der Bipyramide in ein Methyl"triplett" ($\tau = 9,42$ ppm) und ein Methylen"quartett" ($\tau = 9,94$ ppm) aufgespalten. Den beiden Methylgruppen an den Carboran-Kohlenstoffatomen entspricht eine scharfe Linie bei $\tau = 8,17$ (vgl. Tab. 2).

Die Ergebnisse der ^1H - und ^{11}B -Kernresonanzspektren lassen allein noch keine endgültige Entscheidung zwischen Struktur II und einem Isomeren mit benachbarten Kohlenstoffatomen in der Pyramidenbasis zu. Bei der Protonolyse der Verbindung mit Propionsäure in Gegenwart eines Pd-Katalysators bei 140° ⁹⁾ entsteht jedoch nur Äthan und kein Butan. Unter den gleichen Bedingungen liefert 1,5-Dimethyl-2,3,4-triäthyl-1,5-dicarbaclvopentaboran (5) Äthan, Mono-C-phenyl-ortho-dicarbaclvododekaboran (12) aber Äthylbenzol⁹⁾. Struktur II kann daher als gesichert gelten.

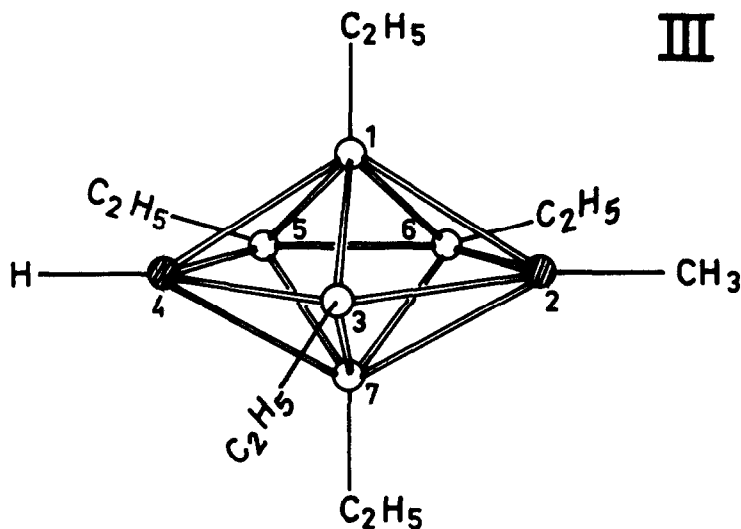
TAB. 2 ^1H -KMR-Spektren der 2, 4-Dicarbaclovoheptaborane(7), τ -Werte [ppm]

	1,7		2		3		4		5,6		
	α	β	γ	α	β	α	$\beta+\gamma$	α	β	α	$\beta+\gamma$
II		9,94	9,42		8,17		8,86		8,17		8,86
III		9,85	9,34		8,22		8,76 (8,71)		5,16		8,76 (8,71)
IV	9,82				7,98	5,54			7,98	6,33	
V	9,8			4,3		5,0		4,3		5,7	

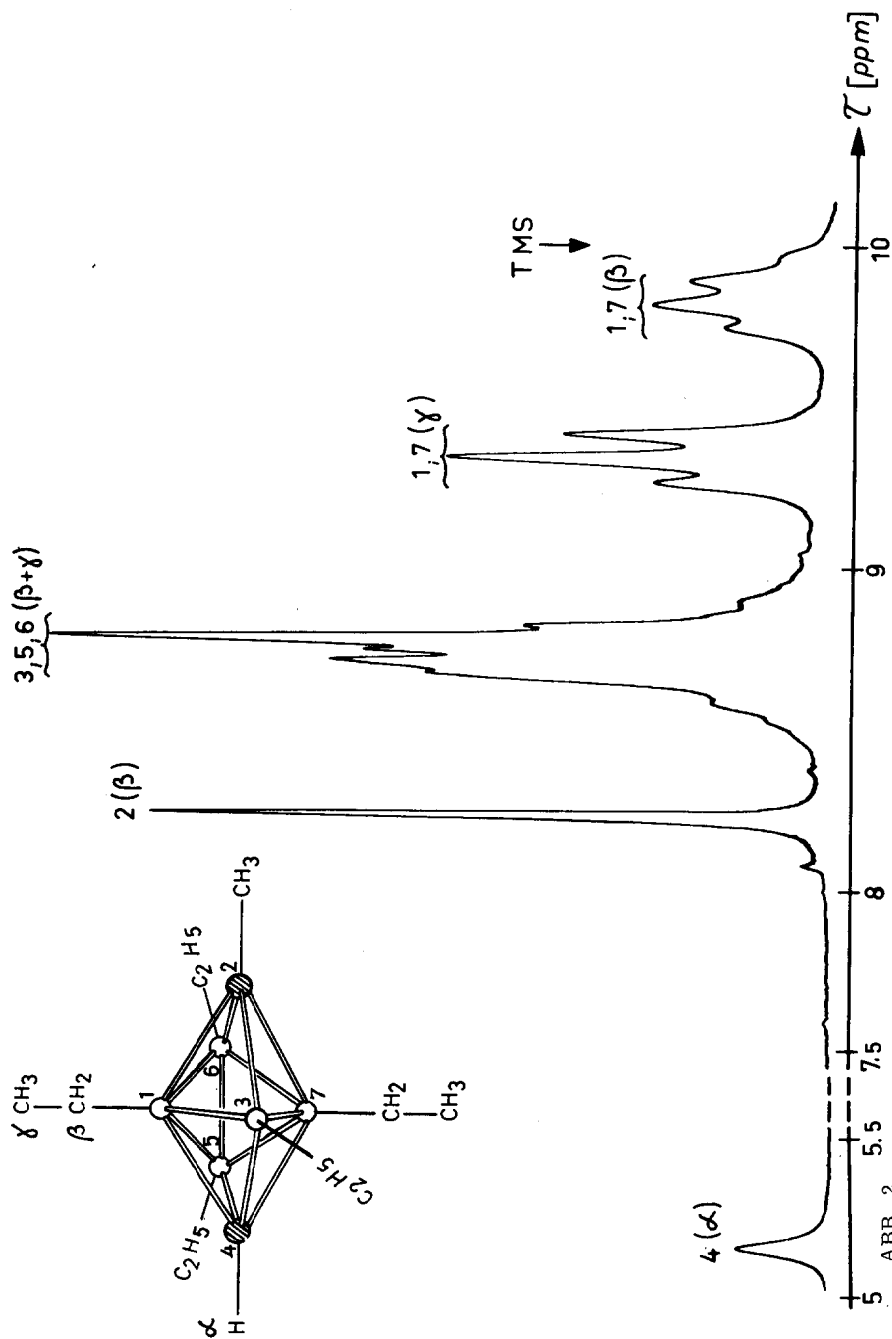


Mit Trioctylalan erhält man aus II beim 3-stdg. Erhitzen auf 150° infolge B/Al-Austausches¹⁰⁾ durch anschließende Hydrolyse nur Äthan. Unter analogen Bedingungen liefert Pentaäthyl-1,5-dicarbaclovopentaboran(5)¹¹⁾ Äthan und Propan.

Ein weiteres Derivat des 2,4-Dicarbaclovoheptaborans(7) isolierten wir aus dem bei der Pyrolyse von Äthylidiboranen⁴⁾ entstehenden Gemisch von Organocarboranen. Der farblosen Flüssigkeit ($Kp_{0,001} \sim 65-67^{\circ}$) mit dem Molgewicht 240 und der Summenformel $C_{12}H_{27}B_5$ ⁷⁾ ordnen wir Struktur III zu:



Das ¹¹B-Kernresonanzspektrum ist dem von II sehr ähnlich. Es treten fast an der gleichen Stelle ($\delta = -25,8$ mit Schulter bei $-28,5$ ppm; $\delta = -2,6$ ppm) zwei Signale im Verhältnis 3:2 auf. Im ¹H-Kernresonanzspektrum (Abb. 2) lassen sich die Peaks



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III, unverdünnt; Varian HA 100 bei 100 MHz mit Signalverstärker C 1024.

bei $\tau = 5,16$ ppm und $\tau = 8,22$ ppm mit der relativen Intensität 1:3 dem einzelnen Wasserstoff und der Methylgruppe an den Kohlenstoffatomen 4 und 2 zuzuordnen. Anstelle des erwarteten Multipletts der drei äquatorialen B-Äthylgruppen bei der voll alkylierten Verbindung II findet man hier zwei eng nebeneinander liegende Signalgruppen mit Schwerpunkten bei $\tau = 8,71$ und $\tau = 8,76$ ppm. Das Intensitätsverhältnis kann nicht genau bestimmt werden. "Triplet" und "Quartett" der zwei stärker abgeschirmten axialen B-Äthylgruppen liegen bei $\tau = 9,34$ und $9,85$ ppm. Sie sind damit gegenüber II etwas nach niederen Feldstärken verschoben.

LITERATUR

- 1) R. Köster und G. Benedikt, Angew. Chem. 76, 650 (1964)
- 2) R. Köster und G. W. Rotermund, Tetrahedron Letters 1964, 1667
- 3) R. Köster und G. W. Rotermund, Tetrahedron Letters 1965, 777
- 4) R. Köster, W. Larbig und G. W. Rotermund, Liebigs Ann. Chem. 682, 21 (1965)
- 5) R. Köster und M. A. Grassberger, Angew. Chem., 77, 457 (1965)
- 6) Dr. G. Schomburg, Mülheim/Ruhr: Gaschromatographische Trennungen.
- 7) Dr. D. Henneberg, Mülheim/Ruhr: Massenspektrometrische Messungen mit dem Gerät CEC 21-110
- 8) T. P. Onak, F. J. Gerhart und R. E. Williams, J. Am. Chem. Soc. 85, 3378 (1963)
- 9) F. Tebbe, P. M. Garret und M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 86, 4222 (1964)
- 10) R. Köster und G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. 629, 89 (1960)
- 11) Die bisher nicht beschriebene Verbindung ($K_p = 84-86^\circ$) stellte Herr H. -J. Horstschäfer, Mülheim/Ruhr, dar.