

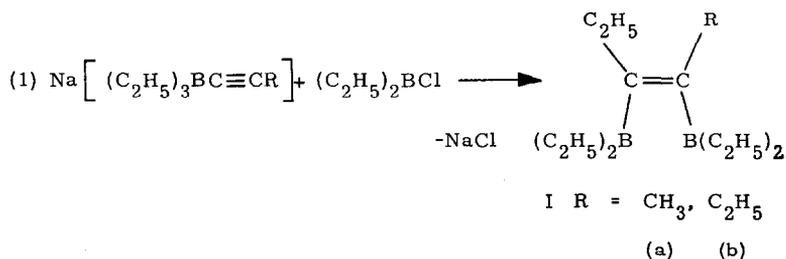
DARSTELLUNG ALKYLIRTER TETRACARBAHEXABORANE(6),
 EINE NEUE KLASSE STABILISIRTER ORGANOBORANE

P. Binger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

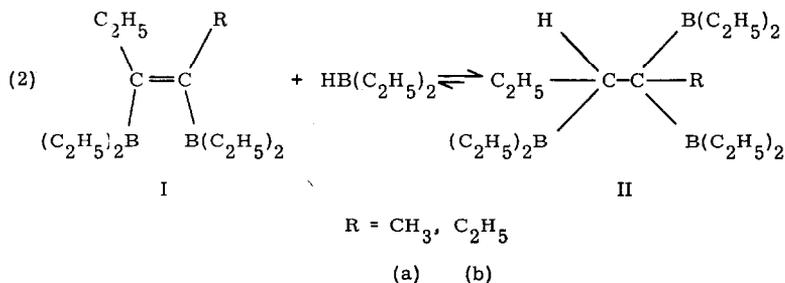
(Received 31 March 1966)

Die aus Natriumtriäthyl-1-alkinylboranaten und Diäthylchlorboran leicht zugänglichen cis-1, 2-Bis(diäthylboryl)-1, 2-dialkyl-äthylene (Ia, Ib)¹⁾



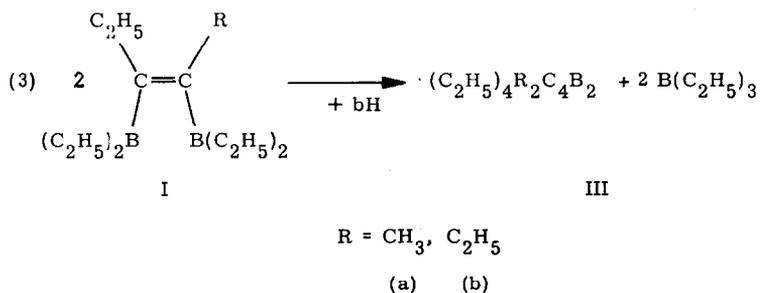
lassen sich unter bestimmten Bedingungen in andere organische Borverbindungen mit zum Teil erstaunlichen Eigenschaften umwandeln. Versetzt man Ia oder Ib bei Raumtemperatur mit Äthyldiboran, so wird die C=C-Doppelbindung glatt hydroboriert. Die bei der vollständigen Hydroborierung entstehenden dreifach borylierten Alkane (IIa, IIb) spalten in Gegenwart von BH-Bindungen unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur

Triäthylboran ab. Gleichzeitig erhält man höhermolekulare Alkylborane. Mit steigender Temperatur, etwa 40° C, gehen aber IIa und IIb infolge besonders leicht eintretender Dehydroborierung (Abspaltung von Diäthylboran) in die ursprünglich eingesetzten Verbindungen Ia oder Ib über.



Andere Produkte entstehen dabei offenbar nicht. Das Dehydroborierungs/Hydroborierungs-Gleichgewicht nach (2) wird durch irreversible Reaktionen (vgl. unten) erst oberhalb etwa 80° gestört.

Versetzt man I bei 40° C mit katalytischen Mengen Äthylidiboran, so sind immer genügend BH-Bindungen vorhanden, um die Liganden auszutauschen.²⁾ Aus Ia erhält man so innerhalb 5-6 Stdn. IIIa nach Gleichung (3).



Ib liefert unter den gleichen Bedingungen neben IIIb (60%) auch höhermolekulare Stoffe, die sich größtenteils unter stark vermindertem Druck noch destillieren lassen und u. a. die massenspektrometrisch feststellbaren Molekulargewichte 258, 272, 286, 300 und 338 haben.³⁾ Bruttoformeln und Strukturen dieser zum Teil drei Boratome enthaltenden Stoffe sind bisher noch unbekannt.

Erwärmt man höher als ca. 80° C, so verschwinden die BH-Bindungen hauptsächlich durch irreversible Spaltungen von C-C-Bindungen⁴⁾. Auch Isomerisierungen der dreifach borylierten Kohlenwasserstoffe können eintreten, wobei die Bildung von Organocarboranen über CB_3 -Systeme nicht auszuschließen ist.⁵⁾

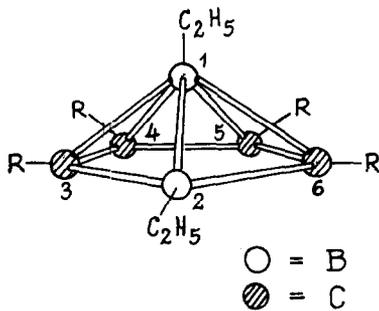
IIIa und IIIb, die neben anderen Produkten auch beim Erhitzen von Ia und Ib auf ca. 150° C oder durch UV-Bestrahlung bei Raumtemperatur gebildet werden, sind vor allem gegenüber protonenaktiven Stoffen bemerkenswert stabil. Mit 6n Schwefelsäure werden sie auch bei 6-stdg. Kochen nicht hydrolysiert. Methanol und Äthanol greifen die Verbindungen im geschlossenen Gefäß selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° C nicht an. Propionsäure jedoch spaltet in der Siedehitze, und zwar erhält man aus IIIa cis-Pent-2-en und Tetrapropionyl-pyroborsäure. Auch ein Gemisch isomerer C_{10} -Alkene kann nachgewiesen werden.

Durch molekularen Sauerstoff und Wasserstoffperoxid werden IIIa und IIIb bei Raumtemperatur nur langsam oxydiert. Trimethylamin-N-oxid, das sämtliche B-C-Bindungen von Organoboranen unter 80° C glatt und vollständig oxydiert⁶⁾, reagiert mit IIIa und IIIb in siedendem Toluol überhaupt nicht. Dagegen lassen sich die Verbindungen durch längeres

Kochen mit alkalisch-wässrigem Wasserstoffperoxid vollständig oxydieren.

Die IR- und Raman-Spektren von IIIa und IIIb lassen keine Absorptionsbanden für C=C-Doppelbindungen erkennen. Die massenspektrometrisch ermittelten Molekülmassen (216 (IIIa) und 244 (IIIb) mit je zwei Boratomen) haben im Gegensatz zu denen von Organoboranen (BR_3 , $\text{R}(\text{BR})$) in den Spektren die höchsten Intensitäten aller auftretenden Massen.³⁾ Beide Verbindungen geben im ^{11}B -KMR-Spektrum zwei Signale bei + 26 ppm und -34 ppm im Intensitätsverhältnis 1 : 1 ($\delta = 0$ für $\text{Ca}(\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_2$)⁷⁾, was auf zwei ungleich gebundene Boratome schließen läßt. Anzeichen für das Vorhandensein zweier Strukturisomere konnten bisher nicht gefunden werden. Z. B. liefert IIIb bei gaschromatographischen Untersuchungen in der Kapillarsäule nur einen Peak. Dagegen wird IIIa in zwei Peaks aufgespalten.⁸⁾ Theoretisch sind bei IIIa mit $\text{R} = \text{CH}_3$ drei Stellungsisomere denkbar (vgl. unten). In Analogie zu Monocarbahexaboran(9)⁹⁾ und Hexaboran(10)¹⁰⁾ sollte auch hier ein Boratom in der Basis einer pentagonalen Pyramide stehen, während das andere Boratom die Spitze einnimmt. Die ^1H -KMR-Spektren bestätigen die Ergebnisse der ^{11}B -KMR-Spektren⁷⁾.

Den Verbindungen IIIa und IIIb wäre demnach die Struktur eines Tetracarbahexaborans(6) zuzuordnen.

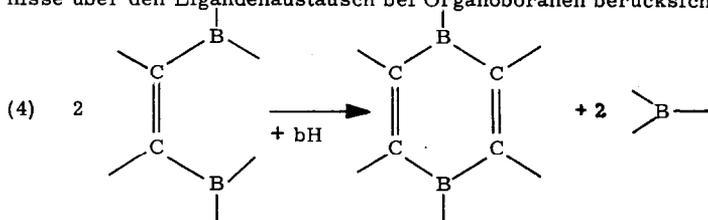


Struktur- isomere	Position von R	
	CH_3 an C-Atom	C_2H_5 an C-Atom
IIIa ₁	3 und 6	4 und 5
IIIa ₂	3 und 5	4 und 6
IIIa ₃	4 und 5	3 und 6
IIIb	-	3 bis 6

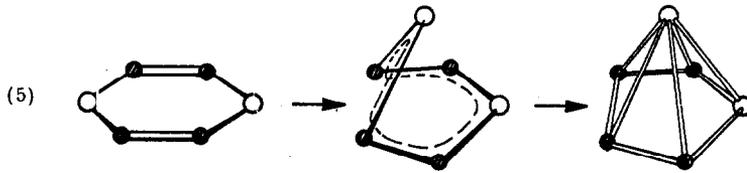
Bei IIIa kann es sich (vgl. Abb.) um drei verschiedene Stellungsisomere IIIa₁₋₃ handeln, da hier Methyl- und Äthylsubstituenten vorliegen. Im Einklang hiermit ist das ¹H-KMR-Spektrum, das für die C-Methyle zwei Signale und für die C-Äthyle zwei Signalgruppen aufweist.

Der Name für die neue Klasse stabilisierter Organoborane wurde wegen der gleichartigen Struktur in Analogie zum Dicarbahexaboran(8) oder Hexaboran(10) gewählt. Da aber IIIa und IIIb mehr Kohlenstoffatome als Boratome enthalten, könnte man auch von "Diboracarbanen" sprechen, um damit zum Ausdruck zu bringen, daß die Moleküle Valenzisomere der 1,4-Diboracyclohexadiene mit der räumlichen Struktur entsprechender Polyborane sind.

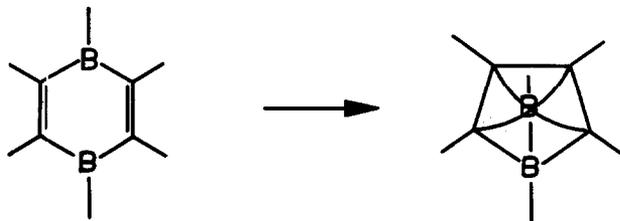
1,4-Diboracyclohexadiene sind bei der BH-katalysierten Disproportionierung von I auch zunächst zu erwarten, wenn man unsere Kenntnisse über den Ligandenaustausch bei Organoboranen berücksichtigt²⁾.



Die eigentliche Stabilisierung der 1,4-Diboracyclohexadiene zu III mit zwei verschiedenen Boratomen sollte dann durch den Elektronenmangel an den beiden Boratomen verursacht werden. Infolge Bildung von Dreizentrenbindungen käme es zu Umhybridisierungen an sämtlichen Kohlenstoff- und Boratomen.



Insgesamt bilden sich dabei aus acht Zweizentrenbindungen (6 Sigma, 2 Pi) mit 16 Elektronen zwei Dreizentrenbindungen und sechs teilweise neue Zweizentrenbindungen; z. B.



LITERATUR

- 1) P. Binger u. R. Köster, *Tetrahedron Letters* **1965**, 1901
- 2) R. Köster und G. Bruno, *Liebigs Ann. Chem.* **629**, 89 (1960)
- 3) D. Henneberg, Mülheim-Ruhr: Massenspektrometrische Messungen
- 4) R. Köster, W. Larbig u. G.W. Rotermund, *Liebigs Ann. Chem.* **682**, 21 (1965)
- 5) R. Köster u. G.W. Rotermund, *Tetrahedron Letters* **1964**, 1667
- 6) R. Köster u. Y. Morita, *Angew. Chem.* **78** (1966) im Druck
- 7) E.G. Hoffmann, Mülheim-Ruhr: ^1H - und ^{11}B -KMR-Messungen
- 8) G. Schomburg, Mülheim-Ruhr, Gaschromatographische Trennungen
- 9) R. Köster, M.A. Grassberger, *Angew. Chem.* **78** (1966) im Druck
- 10) R.E. Williams, S.G. Gibbins u. I. Shapiro, *J. Chem. Phys.* **30**, 333 (1959)