

Preliminary communication

Ein neuer Zugang zu halogenierten Carboranen

Wolfgang Haubold * und Willi Keller

Institut für Chemie der Universität Hohenheim, Garbenstr. 30, D-7000 Stuttgart 70 (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. November 1988)

Abstract

The copyrolysis of tetrahalogenodiborane(4) (B_2X_4 , $X = Cl, Br$) or the halogenated carbon compounds such as CX_4 or C_2X_4 yields the new carboranes $C_2B_5X_7$ and $C_2B_7Cl_9$ in addition to the vinyl compound $C_2Br_3BBr_2$ as some of the products.

Einleitung

Bei der Pyrolyse von geeigneten Dihalogenorganoboranen erhielten wir Hexachlor-hexaboradamantan $C_4H_4B_6Cl_6$ als ein Reaktionsprodukt [1]. In diesem Molekül konnten wir die H-Atome am Kohlenstoff nicht durch Cl-Liganden ersetzen, um die Rückwirkung unterschiedlicher Substituenten auf den Molekülzusammenhalt zu studieren. Auf der Suche nach anderen Wegen zur Herstellung von bisher nicht bekannten perhalogenierten Carboranen untersuchten wir die Copyrolyse von Tetrahalogendiboran(4)-Verbindungen, (B_2X_4 , $X = Cl, Br$) mit Halogenkohlenwasserstoffen, vor allem CX_4 und C_2X_4 .

Beim Erhitzen von B_2F_4 beobachtet man im Photoelektronenspektrum Banden für die Spezies "BF"; der gleiche Zerfall ist für B_2Cl_4 und B_2Br_4 anzunehmen, Gl. 1 [2]. Bei der Pyrolyse von halogenierten Kohlenstoffverbindungen sind verschiedene kurzlebige Moleküle und Radikalspezies nachgewiesen, andere durch Abfangreaktionen belegt worden [3], Beispiele geben Gl. 2 und 3 wieder. Bei diesen Zersetzungsprozessen auftretendes elementares Halogen kann durch B_2X_4 -Anteile abgefangen werden, Gl. 4, so daß sehr unterschiedliche Moleküle und Molekülbruchstücke zur Reaktion und Rekombination zur Verfügung stehen.



Ergebnisse [4]

Die Versuche wurden mit Hilfe der Methoden der Standardhochvakuumtechnik ausgeführt. Werden B_2X_4 und halogenierte Kohlenstoffverbindungen in unterschiedlichen Molverhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen erhitzt, bildet sich neben bekannten Substanzen eine Vielzahl neuer Verbindungen.

Es wurden Pyrolysen mit Mischungen von (a) B_2Cl_4/CCl_4 bei 420 und 340 °C, (b) B_2Cl_4/C_2Cl_4 bei 300 bis 350 °C und (c) $B_2Cl_4/CH(BCl_2)_3$ bei 450 °C durchgeführt, die Produktgemische durch fraktionierende Kondensation in leichter und schwerer flüchtige Anteile getrennt und deren NMR- und Massenspektren vermessen. In gleicher Weise untersuchten wir die Systeme (d) B_2Br_4/CBr_4 (300 °C) und (e) B_2Br_4/C_2Br_4 (220 °C).

Bei den Versuchen (a) konnten neben flüchtigen Anteilen wie HCl , Cl_2 oder BCl_3 nur die binären Verbindungen C_6Cl_6 , B_9Cl_9 und $B_{10}Cl_{10}$ nachgewiesen werden. Beim Einsatz von Tetrachlorethen (b) genügen tiefere Temperaturen zum Umsatz. Massenspektrometrisch erkennt man in diesem Fall in der leichter flüchtigen Fraktion die Carborane $C_2B_5Cl_7$ (I), $C_2B_7Cl_9$ (II) und $C_2B_8Cl_{10}$ (III), im schwerer flüchtigen Anteil neben III vermutlich $C_2B_9Cl_{11}$ sowie B_9Cl_9 und $B_{10}Cl_{10}$. Die unter (c) genannte Umsetzung führt zum Boradamantan [1]. Bei der Zersetzung der Bromverbindungen bilden sich bei höheren Temperaturen (d) die Carborane $C_2B_5Br_7$ (IV) und $C_2B_6Br_8$ (V), während unter milderer Bedingungen (e) neben IV und B_9Br_9 Perbromvinylidibromboran, $C_2B_3BBr_2$ (VI), entsteht.

Die aufgrund der Isotopenkombinationen sehr typischen Serien der Massenspektren und die geringe Fragmentierung erleichtern die eindeutige Erkennung der Bruttozusammensetzung der Verbindungen, die ^{11}B -NMR-Spektren helfen, erste Angaben zur Struktur der Moleküle zu machen.

$\delta(^{11}B)$ -Werte für I, IV und VI (in ppm; positive Werte bedeuten eine Tieffeldverschiebung gegen BF_3/OEt_2 als Standard). I: 51.6 (rel.Int. 2); 28.0 (2); 23 (1); 47 (Schulter; BCl_3 ?); IV: 53.5 (2); 21.5 (3); VI: 52 (breit); $CH_2=CHBBr_2$: 54.7 [5].

Der δ -Wert von VI ist vergleichbar mit der Verschiebung von Vinylidibromboran; für eine alternative C_2B -Dreiringanordnung sollte der Wert zwischen 80 und 90 ppm liegen. Aufgrund der Verschiebungen läßt sich für I ein perchloriertes 2,3,5,6,7-Pentaborabicyclo[2.2.1]heptan ausschließen. Nach den WADE-Regeln ist Verbindung I ein *closo*-Dicarbaheptaboran mit pentagonal bipyramidaler Struktur. Von den bei dieser Geometrie möglichen 4 Stellungsisomeren liegt in I wahrscheinlich die stabilste Form, das 2,4-Dicarbaheptaboran vor [6,7]. Diese Deutung wird durch die NMR-Daten von I und IV sowie deren Vergleich mit Werten für partiell substituierte Dicarba-*closo*-heptaborane [8] bestätigt. Versuchsweise werden für die anderen Produkte ebenso *closo*-Strukturen angenommen, u.a. 4,5- $C_2B_7Cl_9$, 1,10- $C_2B_8Cl_{10}$ und 2,3- $C_2B_9Cl_{11}$.

Diskussion

Die Bildung von VI kann man als Addition von B_2Br_4 an Tetrabromethen mit nachfolgender BBr_3 -Eliminierung verstehen oder als Anlagerung der sich am leichtesten bildenden BBr -Spezies an C_2Br_4 mit anschließender Wanderung eines Br -Liganden.

Welche Carborane in welcher Menge bei den übrigen Pyrolysen gebildet werden, hängt offensichtlich von der Reaktionstemperatur und dem Molverhältnis ab. Die Rekombination von n "BX"-Einheiten und 2 "CX"-Bruchstücken in Gl. 5 be-

schreibt den Bruttoumsatz aber nicht den Verlauf der Molekülbildung.



Ein denkbarer Weg wäre die Reaktion von BX mit dem Carben CX₂ zu X₂C=BX; die Dimerisierung und Halogenabspaltung zum X₂C₂B₂X₂ liefert den ersten, zwei Kohlenstoffatome enthaltenden Baustein, der durch BX-Einheiten vergrößert wird und zu den stabilen Endprodukten führt. Mit verschiedenen Liganden R und R' sind in zwei Arbeitsgruppen solche R₂C₂B₂R'₂ Moleküle synthetisiert worden [9–11].

Die hier vorgestellten Reaktionswege zur Herstellung neuer Carborane können ebenso erfolgreich zur Synthese von Phosphaboranen, z.B. dem *closo*-3,4,5,6-Tetrachlor-diphosphahexaboran(4) [12], benutzt werden.

Dank. Wir danken für die Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und durch Mittel des Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 W. Haubold und W. Keller, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 2 R. Weinmann, Dissertation, Universität Stuttgart, 1985.
- 3 R. Steudel, Z. Naturforsch. B23 (1968) 1163; T. Tsuge, J.J. Leary und T.L. Isenhour, J. Chem. Educ., 51 (1974) 266.
- 4 W. Keller, Dissertation, Universität Stuttgart, 1987.
- 5 L.W. Hall, J.D. Odom und P.D. Ellis, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 4527.
- 6 E.D. Jemmis, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 7017.
- 7 R.N. Grimes, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 1895.
- 8 G. Siwapinyoyos und T. Onak, Inorg. Chem., 21 (1982) 156.
- 9 R. Wehrmann, Ch. Pues, H. Klusik und A. Berndt, Angew. Chem., 96 (1984) 372.
- 10 M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck und W. Siebert, Angew. Chem., 96 (1984) 371.
- 11 P. von Rague Schleyer, P.H.M. Budzelaar, D. Cremer und E. Kraka, Angew. Chem., 96 (1984) 374.
- 12 W. Haubold, W. Keller und G. Sawitzki, Angew. Chem. 100 (1988) 958; Angew. Chem. Int. Ed., 27 (1988) 925.