

In verhältnismäßig kleiner Menge bilden BOH-Verbindungen mit  $BC_{aryl}$ - und  $BC_{alkyl}$ -Verbindungen auch Kohlenwasserstoffe.

Auch alle BC-Bindungen der Dialkyl-chlorborane und der Dialkyl-fluorborane werden mit Trimethylamin-N-oxid oxydiert. Bei den Dialkyl-dialkylaminoboranen und ähnlichen Verbindungen liefern außer den BC-Bindungen auch die BN-Bindungen quantitativ 1 Mol Trimethylamin. Beispielsweise reagiert Dipropyl-piperidinoboran mit 3 Mol N-Oxid. BH-Gruppen von Bis-dialkylaminoboranen sowie von Borazinen verbrauchen ebenfalls 1 Mol N-Oxid. Die BN-Bindungen von Borazinen (z.B. N,N',N''-Triphenylborazin) werden dagegen in siedendem Toluol nicht angegriffen, während BNB-Bindungen in offenkettigen Verbindungen vollständig oxydiert werden. Das gilt auch für BB-Bindungen in Aminoboranen. Mit Tetrakis-dimethylamino-dibor erhält man aus Trimethylamin-N-oxid 5 Mol Trimethylamin.

#### Oxydation von Triphenylboran:

Eine Lösung von 10,3 g (42 mMol) Triphenylboran in 150 ml Toluol tropft man in eine zum Sieden erhitzte Suspension von 9,6 g (128 mMol) Trimethylamin-N-oxid in 50 ml Toluol. Das freiwerdende Amin wird im Inertgasstrom in 1 N Schwefelsäure geleitet und durch Titration bestimmt. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man von kleinen Mengen unveränderten N-Oxids ab und erhält nach Abdestillieren des Toluols 12 g (97 %) Borsäuretriphenylester (Fp = 95 °C). Nach Zugabe von 10 ml absolutem Methanol und kurzem Aufkochen werden Borsäuretrimethylester und Methanol abdestilliert; der kristallisierende Rückstand (10 g) ist reines Phenol in praktisch quantitativer Ausbeute.

Eingegangen am 1. April 1966 [Z 196]

[1] R. Köster u. Y. Morita, *Angew. Chem.* 77, 589 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 593 (1965).

[2] R. Köster u. Y. Morita, unveröffentlicht.

[3] P. Binger, *Tetrahedron Letters* 1966, im Druck.

[4] R. Köster u. G. W. Rotermund, *Tetrahedron Letters* 1964, 1667; 1965, 777.

[5] N. Kulevsky u. L. Sveum, *J. inorg. nuclear Chem.* 27, 2111 (1965); *Chem. Abstr.* 63, 16153e (1965).

### Darstellung methyl- und äthylsubstituierter Monocarbahexaborane(9) und Dicarbaclovoheptaborane(7)

Von Dr. R. Köster und Dr. M. A. Grassberger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Durch Enthalogenierung von Alkyl-halogenboranen mit Alkalimetallen lassen sich Organocarborane präparativ gewinnen<sup>[1]</sup>. Geht man bei der Enthalogenierung in Tetrahydrofuran von Verbindungen mit mehr als einem Halogenatom am Boratom aus, so eignen sich Organo-fluorborane wesentlich besser als die chlorierten<sup>[1]</sup> Verbindungen. So erhält man aus Äthyl-difluorboran mit Lithium in Tetrahydrofuran bei ca. 0 °C zwei Typen von Carboranen, die je fünf Boratome enthalten und am Kohlenstoff sowie am Bor alkylisiert sind. Die Gesamtausbeute beträgt 7 bis 8 g/78 g  $C_2H_5BF_2$ .

Vom eingesetzten Äthyl-difluorboran werden etwa 25 % aller B-Äthylreste in Organocarborane eingebaut. Über 50 % der B-Äthylgruppen lassen sich in Form von Triäthylboran zurückgewinnen, während die restlichen 20–25 % in Verbindung mit BO-Bindungen (Spaltung von Tetrahydrofuran) oder in nicht destillierbaren hochmolekularen Anteilen wiederzufinden sind.

**Darstellung:** Eine Lösung von 62,4 g (0,8 Mol) Äthyl-difluorboran in 150 ml THF tropft man bei 0 bis 5 °C in eine gut gerührte Suspension von 11,2 g (1,6 g-Atom) feinverteiltem Lithium in 300 ml THF. Nach ca. 9 Std. ist das Metall vollständig verbraucht. LiF (42,6 g mit 1,9 % Bor) wird abzen-

trifugiert und mit Hexan gewaschen. Die Tetrahydrofuran-Lösung wird bei 12 Torr durch Abdestillieren von 340 g (mit etwa 14 g Triäthylboran) eingeeengt; die verbliebenen 70 ml werden zusammen mit dem Waschhexan ca. 1 Std. bei Raumtemperatur mit Äthylen unter 50 atm behandelt. Die anschließende Destillation liefert zunächst 54 g einer Fraktion vom  $K_p = 68-72$  °C mit 5 % Triäthylboran und 18,7 g einer Fraktion vom  $K_p = 41-91$  °C/20 Torr, die hauptsächlich Verbindungen mit BO-Bindungen (Äthylboroxol, cyclische Borsäureester<sup>[2]</sup>) und nur wenig Organocarborane (Molekulargewichte 174, 198) enthält. Anschließend destillieren 10,5 g einer farblosen Flüssigkeit ( $K_p = 65-106$  °C/ $10^{-2}$  Torr), die zu 60 bis 70 % aus den in der Tabelle angeführten alkylierten  $B_5$ -Carboranen besteht.

Tabelle 1. Aus  $C_2H_5BF_2 + Li$  in THF erhaltene Carborane.

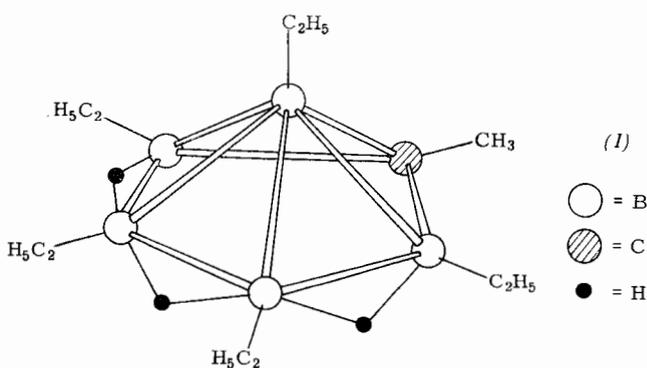
Verbindung	Mol.-Gew. [a]	Kp [°C/Torr]	Ausbeute	
			[g]	[%] bez. auf verbrauchtes $B_{1/3}C_2H_5$
$C_{10}H_{23}B_5$	198	—	wenig	1
$C_{12}H_{27}B_5$	226	—	1,23	8,2
$C_{14}H_{31}B_5$	254	$82/10^{-3}$	2,48	17,0
$C_{10}H_{27}B_5$	202	—	0,52	3,2
$C_{12}H_{31}B_5$	230	$84/10^{-3}$	2,68	17,5

[a] Massenspektrometrisch bestimmt [3].

Die einzelnen Carborane lassen sich durch fraktionierende Destillation anreichern und mit Hilfe der Gaschromatographie<sup>[4]</sup> in reiner Form isolieren. Der nicht destillierbare Rückstand (17,2 g) enthält ebenfalls Borverbindungen (12,15 % B).

Die Verbindung mit dem Molekulargewicht 254 ist auf Grund spektroskopischer Untersuchung ( $^1H$ - und  $^{11}B$ -NMR-Spektrum<sup>[5]</sup>, IR-Spektrum, Massenspektrum<sup>[3]</sup>) das 2,4-Dimethyl-1,3,5,6,7-pentaäthyl-2,4-dicarbaclovoheptaboran(7) mit der Struktur einer pentagonalen Bipyramide<sup>[6]</sup>. Der Carborankern der Verbindungen mit den Molekulargewichten 226 (drei Isomere) und 198 hat die gleiche Struktur.

Nach den  $^1H$ - und  $^{11}B$ -NMR-Spektren<sup>[5]</sup> ist die Verbindung mit dem Molekulargewicht 230 als Alkylderivat eines bisher unbekanntes Monocarbahexaborans(9),  $CB_5H_9$ , anzusehen. Unter Berücksichtigung des IR-Spektrums sowie in Analogie zum Hexaboran(10)<sup>[7]</sup> und zum Dicarbahexaboran(8)<sup>[8]</sup> ergibt sich die Struktur (1) einer pentagonalen Pyramide mit einem Boratom in der Spitze. (1) ist identisch mit der bei der



Hydroborierung von Acetylen mit Äthylidiboranen<sup>[9]</sup> gefundenen Verbindung vom Molekulargewicht 230, die auf Grund ihrer Bildungsweise ursprünglich als Derivat eines  $C_2B_5H_{11}$ -Carborans bezeichnet wurde.

Die reine Verbindung (1) wird bei Raumtemperatur von 30-proz.  $H_2O_2$  in saurer Lösung und von Luftsauerstoff nur langsam oxydiert. Beim Erhitzen auf 200 °C wandelt sie sich unter Abspaltung von  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  und wenig Triäthylboran sowie von unbekanntes niedermolekulare Borverbindungen in andere Carborane um, unter denen neben drei

