

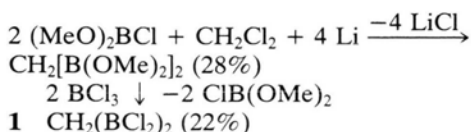
NOTIZEN

Darstellung von Tetraioddiborylmethan

Synthesis of Tetraioddiborylmethane

Walter Siebert*, Ulrich Ender und
Reinhard SchützeAnorganisch-Chemisches Institut der
Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg
undFachbereich Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 MarburgZ. Naturforsch. **40b**, 996–997 (1985);
eingegangen am 16. März 1985Tetrachlordiborylmethane,
TetraioddiborylmethaneReaction between BCl_3 and $\text{CH}_2(\text{AlCl}_2)_2$ leads to
tetrachlordiborylmethane, which reacts with BI_3 to
give tetraioddiborylmethane in 64% yield.

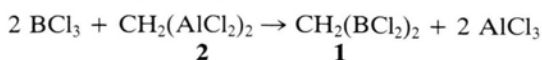
Heterocyclen mit B–C–B-Gruppierungen lassen sich mit Hilfe von Halogendiborylmethan-Verbindungen aufbauen. Beispiele hierfür sind die Enthalogenierung von $\text{CH}_2(\text{BRCl})_2[\text{R}=\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ zu dem sesselförmigen $(\text{CH}_2)_2(\text{BR})_4$ -Sechsring [1], die Redox-Reaktionen zwischen Dialkylalkinen und $\text{CH}_2(\text{BI}_2)_2$ unter Bildung funktioneller 4,5-Dialkyl-1,3-diiod-2,3-dihydro-1,3-diborol-Derivate [2] und die Umsetzung von $\text{CH}_2(\text{BCl}_2)_2$ (**1**) mit Heptamethyldisilazan [3]. Das für diese Reaktionen benötigte **1** ist nach Goubeau [4] aus BCl_3 und CH_2Li_2 nur in geringen Mengen, nach Matteson [5] in mäßiger Ausbeute aus Bis(methoxy)-chlorboran, Methylenchlorid, Lithium und Trichlorboran zugänglich.



Wir berichten hier über eine günstigere Darstellung für **1**, die von BCl_3 und $\text{CH}_2(\text{AlCl}_2)_2$ [6] ausgeht. Das aus CH_2Cl_2 und Aluminium-Grieß gebildete **2** enthält auch Oligomere $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{CH}_2\text{AlCl})_n\text{CH}_2\text{AlCl}_2$,

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. W. Siebert.

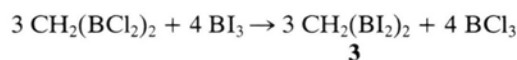
deren Reaktivität hinsichtlich einer Spaltung der Al–C-Bindung herabgesetzt ist.



Die Umsetzungen liefern in flüssigem BCl_3 (Kp. 12°C) bei Normaldruck maximal 20% Ausbeute an **1**, das nach Abkondensieren von BCl_3 aus dem Rückstand im Vakuum isoliert und anschließend bei $112\text{--}115^\circ\text{C}/760$ Torr destilliert wird. Günstiger verläuft die Reaktion im Druckgefäß bei 120°C , wobei Ausbeuten zwischen 25 und 52% erzielt werden. Die Schwankungen hängen vermutlich von der Qualität des eingesetzten **2** ab.

In **1** lassen sich die Chloratome mittels BBr_3 unter Bildung von $\text{CH}_2(\text{BBr}_2)_2$ austauschen, das erstmals aus $\text{CH}_2(\text{HgI}_2)$ und BBr_3 erhalten wurde [7]. Durch Umsetzung von **1** mit Triiodboran entstehen bei Raumtemperatur verschiedene ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachweisbare Chloriodbor-Verbindungen [8].

Erwärmt man das Reaktionsgemisch 3 h auf $30\text{--}35^\circ\text{C}$ bei geringem Unterdruck, so läßt sich gebildetes BCl_3 und BCl_2I aus dem Gleichgewicht entfernen. Bei $90^\circ\text{C}/0,1$ Torr wird **3** als gelbliche Flüssigkeit (Ausbeute 64%, Fp. $0\text{--}2^\circ\text{C}$) isoliert.



3 ist extrem hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Letztere Eigenschaft nutzen wir u. a. in der oxidativen Substitution der B–I-Bindung durch Dialkylalkine zum Aufbau des 2,3-Dihydro-1,3-diborol-Heterocyclus [2, 3].

Experimenteller Teil*Tetrachlordiborylmethan (1)*

40 g (190 mmol) **2** und 145 g (1,24 mol) BCl_3 werden 6 h bei 20°C unter Rückfluß gerührt. Nach Abkondensieren von BCl_3 (111 g; 0,95 mol) werden die flüchtigen Komponenten im Vakuum aus dem Reaktionsprodukt abgezogen und anschließend destilliert, Kp. $112\text{--}115^\circ\text{C}/760$ Torr. Ausbeute: 70 g (21%) **1** bezogen auf **2** (27% bez. auf BCl_3). ^1H -NMR: 2,40 ppm (in CDCl_3), ^{11}B -NMR: 59,3 ppm.

Hydrolyse von **1** ergibt $\text{CH}_2[\text{B}(\text{OH})_2]_2$, Fp. 151 bis 153°C ($154\text{--}155^\circ\text{C}$) [2].

34,5 g (164 mmol) **2** und 70 ml BCl_3 (0,80 mol) werden im Autoklaven (250 ml) 12 h bei 120°C er-



hitzt. Aufarbeitung wie oben, Ausbeute 15,3 g (52%) **1**.

Tetraioddiborylmethan (3)

30 g (168,9 mmol) **1** und 120 g (229,8 mmol) BI_3 werden unter Rühren auf 30–35 °C erwärmt. Durch Anlegen eines geringen Vakuums (700 Torr) wird das gebildete BCl_3 in die Kühlfalle gezogen, wobei teilweise auch Iodborane übergehen. Nach etwa 3 h wird das Reaktionsprodukt bei 90 °C/0,1 Torr destilliert, Ausbeute 58,8 g (64%). Überschüssiges BI_3

kann aus der Kühlfalle nach Abtrennen von BCl_3 zurückgewonnen werden. $^1\text{H-NMR}$: 3,76 ppm (in CDCl_3), $^{11}\text{B-NMR}$: 45,5 ppm.

$\text{CH}_2\text{B}_2\text{I}_4$ (543,2)

Ber. C 2,21 H 0,37 I 93,3,

Gef. C 2,58 H 0,51 I 92,3.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

[1] H. Fisch, H. Pritzkow und W. Siebert, *Angew. Chem.* **96**, 595 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 608 (1984).

[2] W. Siebert, U. Ender und W. Herter, *Z. Naturforsch.* **40b**, 326 (1985).

[3] U. Ender, Dissertation Universität Heidelberg 1984. W. Siebert und U. Ender, Manuskript in Vorbereitung.

[4] P. Krohmer und J. Goubeau, *Chem. Ber.* **104**, 1347 (1971).

[5] D. S. Matteson und P. K. Mattschei, *Inorg. Chem.* **12**, 2472 (1973).

[6] H. Lehmkuhl und R. Schäfer, *Tetrahedron. Lett.* **1966**, 2315.

[7] D. S. Matteson und T. C. Cheng, *J. Organomet. Chem.* **6**, 100 (1966).

[8] U. Ender, Diplomarbeit Universität Marburg 1980.