

Benno Ronig: Reaktionen mit Stanna-closo-dodecaborat, Ionische Flüssigkeiten - Zwitterionen - Arylierung. 2003

Stanna-closo-dodecaborat $[B_{11}H_{11}Sn]_2^{2-}$ wurde über eine Kohlenstoff-Zinn Bindung mit einer Reihe von organischen Substanzen verknüpft. Einfach alkylsubstituierte Stanna-closo-dodecaborate der Form $[B_{11}H_{11}Sn-R]^-$ ($R=Me, Et, Bu, -C_{12}H_{25}, -C_3H_6Cl, -C_2H_4OH$) wurden durch die Umsetzung mit Alkyljodiden in Ausbeuten oberhalb von 70% dargestellt. In wässrigen Lösungen wurden zwei dieser Borane mit Imidazoliumkationen zu den ionischen Flüssigkeiten $[EMIM][1-Et-SnB_{11}H_{11}]$, $[EMIM][1-Bu-SnB_{11}H_{11}]$, $[BMIM][1-Et-SnB_{11}H_{11}]$ und $[BMIM][1-Bu-SnB_{11}H_{11}]$ umgesetzt. Es sind die ersten schmelzbaren Stannaborate, deren Schmelzpunkte zwischen 54 und 105°C liegen. Sie sind thermisch stabil und nicht hygroskopisch. Zum Aufbau zwitterionischer Moleküle wurden positiv geladene Ammoniumalkyle der Form $[X-R-NR_3]^+$ ($X=Cl, Br; R'=Pr, Bu, -C_8H_{16}, Xylol; R=Me, Et, Pr, Bu, Py$) als Vorstufe synthetisiert und mit $[B_{11}H_{11}Sn]_2^{2-}$ umgesetzt. Alle dargestellten Zwitterionen sind farblose Feststoffe und zumeist schwer löslich in üblichen Lösemitteln und schmelzen bis zu ihrer thermischen Zersetzung nicht. Anhand dieser Ergebnisse wurden grundlegende Erkenntnisse über die Reaktion von $[B_{11}H_{11}Sn]_2^{2-}$ mit Iodorganen gewonnen. Wurde $[B_{11}H_{11}SnC_3H_6Cl]^-$ mit einem Lithiumorganyl umgesetzt, so wurde die Chlorpropylkette am Zinn durch den Organylrest substituiert. Da im 1H -NMR Spektrum keine Resonanzen der Chlorpropylkette mehr zu sehen waren, entstand dabei offensichtlich eine flüchtige Abgangsgruppe. Eine Umsetzung mit Phenyllithium führte zum gewünschten, phenylsubstituierten $[B_{11}H_{11}SnC_6H_5]^-$. Die gleiche Umsetzung mit p-Lithium-N,N-dimethylanilin führte zum $[B_{11}H_{11}SnC_6H_4-NMe_2]^-$.

Stanna-closo-dodecaborate $[B_{11}H_{11}Sn]_2^{2-}$ was connected via a carbon-tin bonding to a couple of organic substances. Alkyl substituted stanna-closo-dodecaborates like $[B_{11}H_{11}Sn-R]^-$ ($R = Me, Et, Bu, -C_{12}H_{25}, -C_3H_6Cl, -C_2H_4OH$) were obtained by conversion with alkyl iodides in a yield over 70%. In an aqueous solution of two of these boranes the ionic liquids $[EMIM][1-Et-SnB_{11}H_{11}]$, $[EMIM][1-Bu-SnB_{11}H_{11}]$, $[BMIM][1-Et-SnB_{11}H_{11}]$ and $[BMIM][1-Bu-SnB_{11}H_{11}]$ can be prepared with imidazoliumcations. These are the first meltable stannaborates, whose melting points are between 54 and 105°C. They are stable against heat and are not hygroscopic. For the formation of zwitterionic molecules positively charged ammoniumalkyles like $[X-R'-NR_3]^+$ ($X= Cl, Br; R'= Pr, Bu, -C_8H_{16}, Xylol; R = Me, Et, Pr, Bu, Py$) were synthesized as a prestage and were reacted with $[B_{11}H_{11}Sn]_2^{2-}$. All formed zwitterions are colourless solids and hardly soluble in common solvents. They do not melt until their thermal cleavage. On the basis of the obtained results fundamental cognizance was taken about the reaction of $[B_{11}H_{11}Sn]_2^{2-}$ with alkyl iodides. If $[B_{11}H_{11}SnC_3H_6Cl]^-$ was treated with a lithiumorganyle, the chloropropyle chain at the tin atom was substituted with the organic chain. Because no resonances of the chloropropyle chain were found in the 1H -NMR spectra, a volatile leaving group was to be expected. Treatment with phenyllithium led to the favoured phenylsubstituted $[B_{11}H_{11}SnC_6H_5]^-$. The same reaction led to $[B_{11}H_{11}SnC_6H_4-NMe_2]^-$ by treatment with p-lithium-N,N-dimethylaniline.