

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

Stanna-closo-dodecaborat [B₁₁H₁₁Sn]₂²⁻ wurde über eine Kohlenstoff-Zinn Bindung mit einer Reihe von organischen Substanzen verknüpft. Einfach alkylsubstituierte Stanna-closo-dodecaborate der Form [B₁₁H₁₁Sn-R]⁻ (R=Me, Et, Bu, -C₁₂H₂₅, -C₃H₆Cl, -C₂H₄OH) 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-SnB₁₁H₁₁], [EMIM][1-Bu-SnB₁₁H₁₁], [BMIM][1-Et-SnB₁₁H₁₁] und [BMIM][1-Bu-SnB₁₁H₁₁] 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-NR₃]⁺ (X=Cl, Br; R'=Pr, Bu, -C₈H₁₆, Xylol; R=Me, Et, Pr, Bu, Py) als Vorstufe synthetisiert und mit [B₁₁H₁₁Sn]₂²⁻ 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 [B₁₁H₁₁Sn]₂²⁻ mit Iodorganen gewonnen. Wurde [B₁₁H₁₁SnC₃H₆Cl]⁻ 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 [B₁₁H₁₁SnC₆H₅]⁻. Die gleiche Umsetzung mit p-Lithium-N,N-dimethylanilin führte zum [B₁₁H₁₁SnC₆H₄-NMe₂]⁻.

Stanna-closo-dodecaborate [B₁₁H₁₁Sn]₂²⁻ was connected via a carbon-tin bonding to a couple of organic substances. Alkyl substituted stanna-closo-dodecaborates like [B₁₁H₁₁Sn-R]⁻ (R = Me, Et, Bu, -C₁₂H₂₅, -C₃H₆Cl, -C₂H₄OH) 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-SnB₁₁H₁₁], [EMIM][1-Bu-SnB₁₁H₁₁], [BMIM][1-Et-SnB₁₁H₁₁] and [BMIM][1-Bu-SnB₁₁H₁₁] 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'-NR₃]⁺ (X= Cl, Br; R' = Pr, Bu, -C₈H₁₆, Xylol; R = Me, Et, Pr, Bu, Py) were synthesized as a prestage and were reacted with [B₁₁H₁₁Sn]₂²⁻. 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 [B₁₁H₁₁Sn]₂²⁻ with alkyl iodides. If [B₁₁H₁₁SnC₃H₆Cl]⁻ 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 [B₁₁H₁₁SnC₆H₅]⁻. The same reaction led to [B₁₁H₁₁SnC₆H₄-NMe₂]⁻ by treatment with p-lithium-N,N-dimethylaniline.