

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

79. JAHRGANG

NR. 5 · SEITE 197–252

7. MÄRZ 1967

Strukturen und Synthesen von Carboranen

von R. KÖSTER UND M. A. GRASSBERGER^[1]

Im Anschluß an die Erörterung der Bindungsverhältnisse werden die Strukturen der bisher dargestellten Carborane des Clovotyps sowie der nicht vollständig kondensierten Typen beschrieben; dabei werden auch die kürzlich entdeckten kohlenstoffreichen Carborane wie Tetracarbahexaboran („Boracarbane“) berücksichtigt. Anschließend wird auf die Darstellung von Carboranen aus Polyboranen und vor allem auf die Möglichkeiten zur Gewinnung von Organocarboranen aus Organoboranen eingegangen. Auch einige Umlagerungen von Carborangerüsten werden erörtert, nicht dagegen Umwandlungen außerhalb des Carborangerüsts.

1. Einführung

Die Kenntnisse über Verbindungen mit Bor-Kohlenstoff-Bindungen beschränkten sich lange Zeit auf das thermisch und chemisch äußerst stabile Borcarbid $(CB_4)_x$ ^[1] und auf die einfachen, sehr reaktionsfähigen Alkyl- und Arylborane mit der Gruppierung BC_3 ^[2] sowie ähnliche Verbindungen. Man konnte allerdings schon immer vermuten, daß Kohlenstoff und Bor auch Stoffe bilden, die zwischen diesen beiden Verbindungsklassen einzuröhnen sind. Da jedoch die Borwasserstoffe erst verhältnismäßig spät isoliert und charakterisiert wurden^[3] und die Kenntnis ihrer Bindungsverhältnisse^[4] zur Erforschung neuer BC-Verbindungen vorausgesetzt werden mußte, kamen erst in jüngster Zeit die wesentlichen Impulse für die Auffindung von BC-Systemen, die wir heute als Carborane^[5,6] bezeichnen.

[*] Dr. R. Köster und Dr. M. A. Grassberger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] F. Wöhler, *H. Sainte-Claire Deville*, Ann. Chimie [3] 52, 63 (1858); A. Joly, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 97, 456 (1883); H. Moissan, *ibid.* 118, 556 (1894); O. Mühlhaeuser, Z. anorg. allg. Chem. 5, 92 (1894).

[2] E. Frankland, Proc. Roy. Soc. (London) 12, 123 (1863); J. chem. Soc. (London) 15, 363 (1862); E. Frankland u. B. F. Duppia, Proc. Roy. Soc. (London) 10, 568 (1859); Liebigs Ann. Chem. 115, 319 (1860).

[3] A. Stock u. C. Massenez, Chem. Ber. 45, 3529 (1912); A. Stock: Hydrides of Boron and Silicon. Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1933.

[4] Vgl. W. N. Lipscomb: Boron Hydrides. W. A. Benjamin Inc., New York-Amsterdam 1963.

[5] R. Adams, Inorg. Chem. 2, 1087 (1963).

[6] P. Binger, Tetrahedron Letters 1966, 2675.

Die Existenz neuer BC-Systeme wurde nahezu gleichzeitig von Theoretikern gefordert^[7] und von präparativ arbeitenden Chemikern erkannt^[8–10]. Es läßt sich heute nicht mehr ermitteln, wie sich dabei Theorie und präparative Chemie gegenseitig beeinflußten. Es steht lediglich fest, daß schon 1953 erste Beobachtungen über Carborane vorlagen^[11]. Andererseits gibt es bereits seit 1954 theoretische Erörterungen über diese Stoffsyste^[12–14].

Die Forschung auf dem Gebiet der Carborane setzte erst in vollem Umfang ein, als das Decaboran^[15] in großen Mengen zugänglich wurde^[15, 16]. Die Untersuchung dieses Stoffes führte zur Synthese einer mit dem $B_{12}H_{12}^{2-}$ -Ion^[17] isoelektronischen Verbindung, deren Gerüst aus zwei Kohlenstoff- und zehn Boratomen in

[7] W. N. Lipscomb, Proc. nat. Acad. Sci. USA 47, 1791 (1961).

[8] R. E. Williams, C. D. Good u. I. Shapiro, 140. Meeting Amer. chem. Soc. 1961, Abstracts of Papers 14 N, 36.

[9] T. L. Heying, J. W. Ager jr., S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak u. J. W. Szymanski, Inorg. Chem. 2, 1089 (1963).

[10] M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. Schwartz u. M. S. Cohen, Inorg. Chem. 2, 1111 (1963).

[11] Vgl. I. Shapiro, Talanta 1964, 211.

[12] W. H. Eberhardt, B. L. Crawford jr. u. W. N. Lipscomb, J. chem. Physics 22, 989 (1954).

[13] H. C. Longuet-Higgins u. M. de V. Roberts, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 224, 336 (1954).

[14] H. C. Longuet-Higgins u. M. de V. Roberts, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 230, 110 (1955).

[15] L. A. Barry, Chem. Engng. Progr. 54, 152 (1958).

[16] R. A. Carpenter, Amer. Rocket Soc. J., 1959, Nr. 1.

[17] H. F. Hawthorne u. A. R. Pitochelli, J. Amer. chem. Soc. 82, 3228 (1960).

ikosaedrischer Anordnung aufgebaut ist^[18], des Dicarbaclovododecaborans(12) (vgl. Abschnitt 3.1.1.).

Organocarborane^[19] mit zwei bis fünf Boratomen sind heute aus Organoboranen auf mehreren Wegen gut zugänglich^[6, 20, 21]. Bei den folgenden Betrachtungen sollen vor allem die Carborane mit weniger als zehn Boratomen behandelt werden, da über die C_2B_{10} -Systeme schon Übersichtsartikel^[22-24a] vorliegen, die sich neben der Darstellung auch mit Umwandlungen dieser Verbindungen beschäftigen.

2. Strukturen der Carborane

2.1. Zur Kennzeichnung des Verbindungstyps

2.1.1. Stellung der Carborane zu den Polyboranen und aromatischen Kohlenwasserstoffen

Die Carborane nehmen eine Art Mittelstellung zwischen den Polyboranen und den aromatischen Kohlenwasserstoffen ein. Ersetzt man die Kohlenstoffatome eines aromatischen Kohlenwasserstoffs (z.B. Benzol) nacheinander durch die elektronenärmeren Boratome, so führt die abnehmende Zahl der Bindungselektronen zu einem immer engeren Zusammenschluß der Gerüstatome. Es

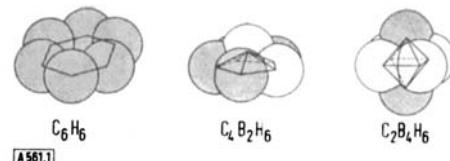
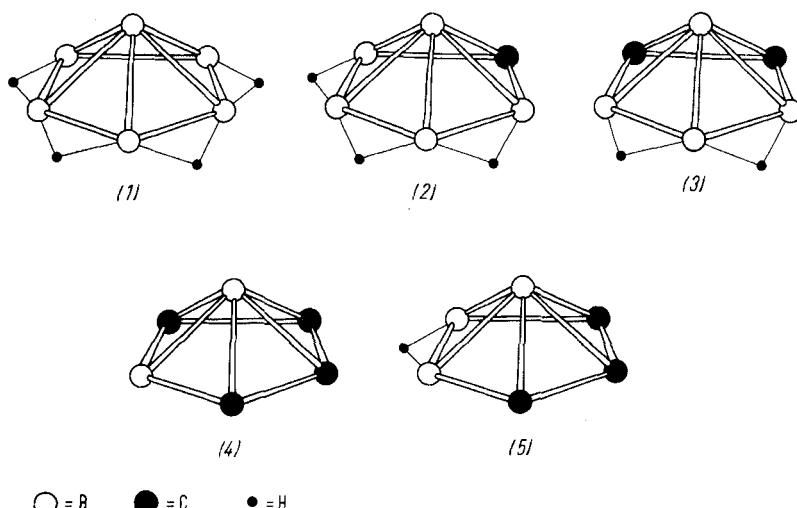


Abb. 1. Anordnung der Atome in der Reihe $C_{6-n}B_nH_6$ für $n = 0, 2, 4$.

dichtest gepackten, tetragonal-bipyramidalen Dicarbaclovohexaboran(6) $C_2B_4H_6$ (14 Bindungselektronen)^[25] (vgl. Abb. 1). Die gleiche Struktur wie das $C_2B_4H_6$ hat das mit diesem isoelektronische Hexahydrohexaborat $B_6H_6^{2\ominus}$ ^[26].

Wie im Kristallgitter der Boride zweiwertiger Metalle^[27] besetzen die Boratome die Ecken eines Oktaeders. LCAO-MO-Rechnungen^[7, 13, 28] ergaben, daß im $C_2B_4H_6$ gerade alle bindenden Orbitale besetzt sind. Die allseitig abgeschlossene, hochsymmetrische, dreidimensionale Struktur zusammen mit der besonders abgesättigten Elektronenkonfiguration bewirkt die chemische und physikalische Stabilität derartiger Verbindungen.

Zwischen den vollständig kondensierten Carboranen $C_2B_nH_{n+2}$ und den nicht zu den Carboranen zu zählenden BCH-Verbindungen mit Polyederstruktur existieren viele Übergangstypen. Die „Dihydrocarborane“ $C_2B_nH_{n+4}$ ^[29], die an „offenen“ Seiten des BC-Gerüsts BH_3B -Gruppierungen^[*] enthalten, leiten z.B. zu den Polyboranen über. Von



kommt zur Bildung dreidimensionaler Strukturen. In der Reihe $C_{6-n}B_nH_6$ ($n = 0, 2, 4$) gelangt man so vom ebenen Benzol C_6H_6 mit 18 Bindungselektronen im C-Gerüst über das pentagonal-pyramidale Tetracarbahexaboran(6) $C_4B_2H_6$ (16 Bindungselektronen)^[6] zum

[18] Vgl. Chem. Engng. News 41, Heft 49, S. 62 (1963).

[19] R. Köster u. G. W. Rotermund, Tetrahedron Letters 1965, 777.
[20] R. Köster u. M. A. Grassberger, Angew. Chem. 78, 590 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 580 (1966).

[21] R. Köster, H.-J. Horstschäfer u. P. Binger, Angew. Chem. 78, 777 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 730 (1966).

[22] W. I. Stanko, Ju. A. Tschapowskij, W. A. Bratcew u. L. I. Sacharikin, Usp. Chim. 34, 1011 (1965); Russ. chem. Rev. 1965, 424; Chem. Abstr. 63, 9429 c (1965).

[23] K. Issleib, R. Lindner u. A. Tzschach, Z. Chem. 6, 1 (1966).

[24] T. Onak, Adv. organometallic Chem. 3, 263 (1965).

[24a] M. F. Hawthorne, Endeavour 25, 146 (1966).

den kondensierten Carboranen relativ weit entfernt sind die den Kohlenwasserstoffen nahestehenden pentagonal-pyramidalen Tetracarbahexaborane(6)^[6]. Die fortschreitende Substitution der BH_3B -Gruppe durch Kohlenstoff führt z.B. vom Hexaboran(10) (1) über die neutralen Verbindungen 2-Carbahexaboran(9) (2) und 2,3-Dicarbahexaboran(8) (3) zum Tetracarbahexaboran(6) (Diborahexacarban) (4).

[25] I. Shapiro, B. Keilin, R. E. Williams u. C. D. Good, J. Amer. chem. Soc. 85, 3167 (1963).

[26] J. L. Boone, J. Amer. chem. Soc. 86, 5036 (1964).

[27] M. v. Stackelberg u. F. Neumann, Z. physik. Chem., Abt. B 19, 314 (1932).

[28] R. Hoffmann u. W. N. Lipscomb, J. chem. Physics 36, 3489 (1962).

[29] T. P. Onak, R. E. Williams u. H. G. Weiss, J. Amer. chem. Soc. 84, 2830 (1962).

[*] BH_3B bedeutet zwei Boratome mit einem gemeinsamen Wasserstoffatom (Brücken-Wasserstoffatom).

2.1.2. Nomenklatur

Ein einheitliches und allgemein verbindliches Nomenklatursystem für die Verbindungsklassen der Carborane gibt es noch nicht. Zusammen mit Trivialnamen (z. B. „Dihydrocarboran“^[29]) sind daher eine Reihe halbsystematischer und systematischer Bezeichnungen in Gebrauch.

2.1.2.1. Systematische Namen

Viel verwendet wird der vom Komitee für Nomenklaturfragen der American Chemical Society ausgearbeitete Vorschlag^[5], der eine – vor allem bei borreichen BC-Raumstrukturen sinnvolle – von den Polyboranen abgeleitete Bezeichnungsweise vorsieht. Der Kohlenstoff eines Carborans wird danach als Heteroatom aufgefaßt. Beispielsweise wird die aus drei Bor- und zwei Kohlenstoffatomen aufgebauten Verbindung $C_2B_3H_5$ als Dicarbapentaboran(5) bezeichnet. In Anlehnung an die Nomenklatur der Polyborane stellt man die Zahl der Wasserstoffatome an den Kohlenstoff- und Boratomen in Klammern hinter den Namen. Um die abgeschlossene Raumstruktur hervorzuheben, soll bei den Vertretern des voll kondensierten Typs $C_2B_nH_{n+2}$ zwischen „carba“ und „boran“ die Silbe „clovo“ (vom Griechischen κλωθός = Käfig) eingeführt werden: z. B. Dicarbaclovopentaboran(5). Die Angabe der Anzahl der Wasserstoffatome kann bei den Clovotypen auch weggelassen werden. Die Gerüstatome werden in gleicher Weise wie die der Polyborane nummeriert. In Verbindungen mit der Struktur einfacher Pyramiden oder Bipyramiden beginnt man bei einer Pyramidenspitze zu zählen, numeriert von oben her gesehen im Uhrzeigersinn die Basisatome durch und endet, wenn eine Bipyramide vorliegt, bei der gegenüberliegenden Spitze (Ausnahme s. Abschnitt 2.3.2.1.). Das Carboran $C_2B_3H_5$ (6) in Abbildung 2 ist demnach ein 1,5-Dicarbaclovopentaboran(5). Manchmal läßt sich nicht eindeutig zwischen Spitz- und Basisatomen unterscheiden, wie z. B. bei den ikosaedrischen Dicarbaclovododecaboranen(12) (7). Man beginnt dann bei einem Kohlenstoffatom zu zählen und numeriert den Ring der nächstgelegenen Atome im Uhrzeigersinn durch. Bei der Numerierung weiterer Ringe ist darauf zu achten, daß der kleinste Index des zweiten Ringes zwischen den kleinsten Indices des ersten Ringes steht. Alle Heteroatome (z. B. Kohlenstoffatome) sollen dabei die kleinstmöglichen Indices erhalten.

Obwohl sich diese Nomenklatur im Prinzip auch auf kohlenstoffreiche BC-Raumstrukturen anwenden läßt, scheint uns etwa beim System $C_4B_2H_6$ (4) die Bezeichnung „Tetracarbahexaboran(6)“ weniger sinnvoll, da im Gerüst mehr Kohlenstoffatome als Boratome vorhanden sind. In diesem Fall

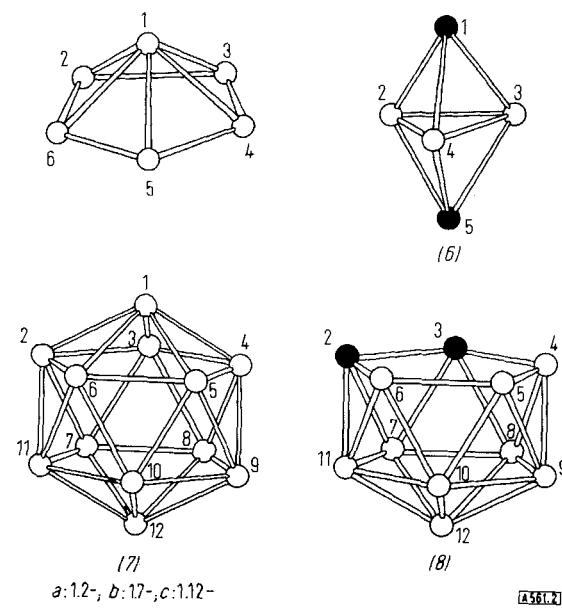


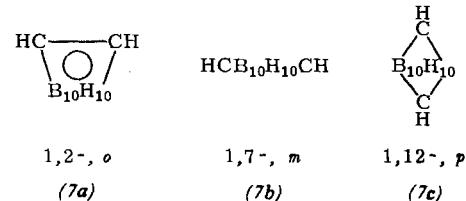
Abb. 2. Numerierung der Gerüstatome bei Carboranen.

sollte man die Boratome als Heteroatome auffassen und das System als „Diborahexacarban(6)“ bezeichnen^[6].

Die anionischen BC-Verbindungen mit Polyederstruktur werden als Borate bezeichnet, wobei man zunächst die Anzahl der Liganden außerhalb des Gerüsts, dann Stellung und Anzahl der Kohlenstoffatome im Gerüst und schließlich die Anzahl sämtlicher Gerüstatome nennt. Negative Ladungen werden als Zahl in Klammern nachgestellt. Das $C_2B_4H_7^{1-}$ -Ion^[29a] ist daher ein Heptahydro-2,3-dicarbahexaborat(1-).

2.1.2.2. Trivialnamen

Das Wort „Carboran“ selbst, ursprünglich aus „Car(ba)boran“ für die Verbindungen $C_2B_nH_{n+2}$ abgeleitet^[8], hat inzwischen mehrfache Bedeutung erlangt. Als Oberbegriff soll unter Carboran eine BCH-Verbindung mit Gerüstkohlenstoffatomen und einer abgeschlossenen oder fast abgeschlossenen Polyederstruktur verstanden werden. Vielfach bezeichnet man aber auch speziell als „Carboran“ die Systeme $C_2B_{10}H_{12}$ (Dicarbaclovododecaborane(12)) mit der Struktur eines Ikosaeders, wobei die drei Stereoisomeren mit den Kohlenstoffatomen in 1,2-Stellung (benachbart), in 1,7-Stellung (durch ein Boratom voneinander getrennt) und in 1,12-Stellung (gegenüberliegende Ecken) als *ortho*-, *meta*- und *para*-Carboran unterschieden werden^[5] [vgl. (7)]. Analog dem Sechsecksymbol für den Benzolring lassen sich die drei Isomeren durch die Formelbilder (7a)–(7c) kennzeichnen.



Weitere Trivialnamen sind „Baren“^[30] für 1,2-Dicarbaclovododecaboran(12) (nur in der sowjetischen Literatur verwendet), „Neocarboran“^[31] für 1,7-Dicarbaclovododecaboran(12) und „Dihydrocarboran“^[29] für 2,3-Dicarbahexaboran(8) (3).

Eine vorteilhafte Verbindung zwischen Trivialnamen und systematischer Nomenklatur gestattet z. B. die Bezeichnung „Dicarballid“ (spanisch olla = Korb) für den $C_2B_9H_{11}^{2-}$ -Rest^[32], in dem die Kohlenstoff- und Boratome elf Ecken eines Ikosaeders besetzen. Unter Einbeziehung der fehlenden zwölften Ecke lassen sich die Gerüstatome in gleicher Weise wie bei den ikosaedrischen $C_2B_{10}H_{12}$ -Systemen numerieren, wobei der Index der fehlenden Ecke dem Namen in Klammern vorangestellt wird. (8) in Abbildung 2 wäre (1)-2,3-Dicarballid zu benennen.

2.2. Bindungsverhältnisse

2.2.1. Bindungsart und Koordinationszahl

Die Gerüstatome der Carborane haben wie die der Polyborane meist Koordinationszahlen, die größer sind als die maximale Bindigkeit mit kovalenten Zweizentrenbindungen. Die hier in den Strukturbildern eingezeichneten Linien zwischen den Atomen des Carborankerns sind rein geometrische Hilfslinien und sollen nur die polyedrische Anordnung der Atome hervorheben. Die tatsächlich vorhandenen kovalenten Bindungen kommen

[29a] T. P. Onak u. G. B. Dunks, Inorg. Chem. 5, 439 (1966).

[30] L. I. Sacharkin, W. I. Stanko, W. A. Bratcew, Ju. A. Tschapowskij u. O. I. Ochlobystin, Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. chim. 1963, 2238; Chem. Abstr. 60, 9301f (1964).

[31] D. Grafstein u. J. Dvorak, Inorg. Chem. 2, 1128 (1963).

[32] M. F. Hawthorne u. R. L. Pilling, J. Amer. chem. Soc. 87, 3987 (1965).

durch Delokalisierung der Bindungselektronen in Mehrzentrenorbitalen über einen größeren Bereich des Moleküls zustande. Die Bindungen in den Carboranen nehmen eine Stellung zwischen kovalenter und metallischer Bindung ein.

Die auch in anderen Borverbindungen, wie zum Beispiel im Borcarbid [33, 34], und insbesondere im elementaren Bor [35–37] auftretende Neigung zu hohen Koordinationszahlen lässt sich auf die Elektronenkonfiguration am Bor zurückführen. Ein Boratom verfügt über vier Orbitale, aber nur über drei Bindungselektronen. Wenn man beispielsweise die aus LCAO-Rechnungen sich ergebenden Elektronenenergien in Mehrzentrenorbitalen vergleicht, so erkennt man, daß die Einbeziehung eines unbesetzten Atomorbitals stets einen Energiegewinn mit sich bringt. Das bindende Niveau der aus der Kombination von drei Atomorbitalen gebildeten Dreizentrenbindung liegt zum Beispiel energetisch tiefer als das der Zweizentrenbindung.

Wenn sich drei kovalente Bindungen bildeten, die je ein Orbital und ein Elektron von jedem Bindungspartner beanspruchten, bliebe ein Orbital des Bors ungenutzt. In Borverbindungen sind daher, sofern keine zusätzlichen Elektronen für Bindungen zur Verfügung stehen, Anordnungen mit dichter Packung der Atome energetisch begünstigt. Sie gestatten eine mehrfache Wechselwirkung aller vier Orbitale des Bors und damit die Bildung stabiler Mehrzentrenbindungen.

Wird der „Elektronenmangel“ des Bors wie im Boranat-Ion durch Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons oder wie in Verbindungen mit Elementen der fünften bis siebenten Hauptgruppe durch teilweise Delokalisierung eines „freien Elektronenpaares“ über eine π -Bindung (Rückbindung) ausgeglichen, dann geht die Neigung zur Bildung von Mehrzentrenbindungen verloren.

2.2.2. Die Dreizentrenbindungstheorie und ihre Anwendung auf Carborane [4]

Die Beschreibung des π -Elektronensystems der Aromaten durch kovalente Bindungen lässt sich auch auf Bindungssysteme von Polyboranen oder Carboranen anwenden, wenn man außer lokalisierten Zweizentrenbindungen auch entsprechende Bindungen zwischen drei Atomen zulässt [12]. Die einfache Strichsymbolik wird beibehalten. Es lassen sich dabei nicht nur Bindungssysteme bekannter Borverbindungen anschaulich darstellen (siehe z.B. Abb. 3), sondern es kann unter Be-

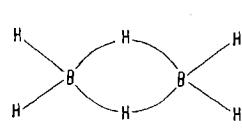


Abb. 3. Zwei- und Dreizentrenbindungen im Diboran (links) und 1,5-Dicarbaclovpentaboran (rechts).

[33] G. S. Schdanow u. N. G. Sewastjanow, Doklady Akad. Nauk SSSR 32, 432 (1941); Chem. Abstr. 37, 1911 (1943).

[34] H. K. Clark u. J. L. Hoard, J. Amer. chem. Soc. 65, 2115 (1943).

[35] B. F. Becker u. J. S. Kasper, Acta crystallogr. 12, 503 (1959).

[36] J. L. Hoard, S. Geller u. R. E. Hughes, J. Amer. chem. Soc. 73, 1892 (1951).

[37] R. E. Hughes, C. H. L. Kennard, D. B. Sullenger, H. A. Weakliem, D. E. Sands u. J. L. Hoard, J. Amer. chem. Soc. 85, 361 (1963).

rücksichtigung empirischer Regeln (vgl. Abschnitt 2.2.2.2 und 2.2.2.3) bei Verbindungen unbekannter Struktur eine Auswahl unter mehreren möglichen räumlichen Anordnungen der Atome getroffen werden. Darüber hinaus gewinnt man mit der Strichsymbolik zur Abschätzung von Ladungsverteilungen und Bindungsordnungen auch gewisse quantitative Kenntnisse [4]. Erst bei Verbindungen mit besonders vielen Atomen, sowie bei ungünstigen Symmetrieverhältnissen ist eine einfache, anschauliche Darstellung nicht mehr möglich.

2.2.2.1. Die Dreizentrenbindung

Treten zwei Orbitale von zwei Atomen miteinander in Wechselwirkung, so entstehen ein bindendes und ein antibindendes Orbital. Das bindende Orbital bietet zwei Elektronen Platz, die so eine kovalente Zweizentrenbindung darstellen. Ebenso können auch drei Orbitale an drei Atomen miteinander in Wechselwirkung treten. Es resultieren dann zwei antibindende und ein bindendes Orbital, das wieder zwei Elektronen aufnehmen kann. Die so möglichen Dreizentrenbindungen existieren nach Lipscomb [4, 12] in einem offenen und einem zentrischen (oder symmetrischen) Typ. Ein Atomorbital kann nämlich mit je einem Orbital von zwei anderen Atomen (offener Typ), oder es können drei Atomorbitale gleichartig miteinander (zentrischer Typ) in Wechselwirkung treten (Abb. 4).

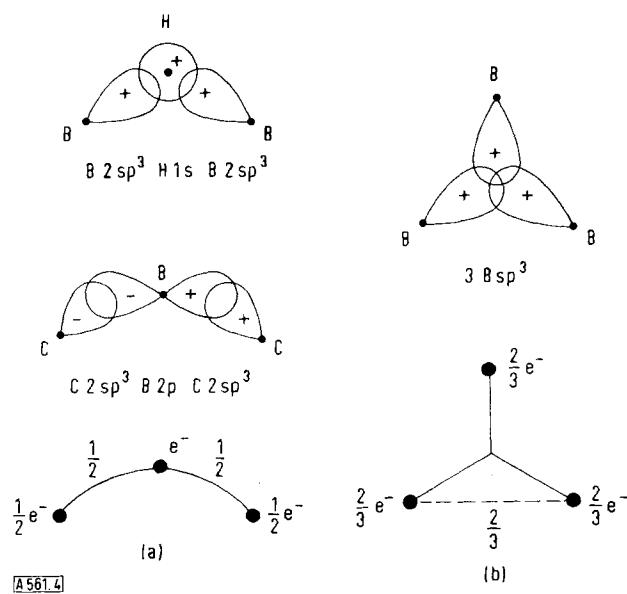


Abb. 4. Dreizentrenbindungen. (a): offener, (b): zentrischer Typ. Die beiden unteren Figuren geben Elektronenverteilung und Bindungsordnung wieder.

Beim offenen Typ ergibt sich in erster Näherung eine Elektronenverteilung von $1 e^-$ am mittleren und je $\frac{1}{2} e^-$ an den beiden Randatomen. Die durch

$$p_{lk} = 2 c_l c_k \quad c_l, c_k = \text{Koeffizienten der Atomorbitale}$$

definierte Bindungsordnung p_{lk} beträgt je $\frac{1}{2}$. Für den zentrischen Typ resultiert eine Ladungsverteilung von $\frac{2}{3} e^-$ an allen drei Atomen sowie eine Bindungsordnung p_{lk} von $\frac{2}{3}$.

2.2.2.2. Anzahl der Zwei- und Dreizentrenbindungen im Carboran

Für eine Dreizentrenbindung werden zwei Elektronen und drei Orbitale benötigt. Da in neutralen Borverbindungen ein „überschüssiges“ Orbital pro Boratom zur

Verfügung steht, sind im Carboran so viele Dreizentrenbindungen möglich wie Boratome vorhanden sind. Wenn man von den nach außen gerichteten B–H- und C–H-Zweizentrenbindungen absieht, nehmen die Dreizentrenbindungen gerade so viele Elektronen auf, wie von den Boratomen für Bindungen im Carborangerüst zur Verfügung gestellt werden. Die Zahl der Zweizentrenbindungen ist daher durch die Zahl der C-Atome und H-Brückenatome bestimmt. Allgemein ergibt sich für ein Carboran mit x C-Atomen, y Brücken-H-Atomen und z B-Atomen:

$$\begin{aligned} \text{Zahl der Dreizentrenbindungen} &= z \\ \text{Zahl der Zweizentrenbindungen} &= \frac{1}{2}(3x+y) \end{aligned}$$

2.2.2.3. Resonanz [4, 38]

Infolge der Lokalisierung der Elektronen in Bindungen, die sich nur über einen Bereich von zwei oder drei Atomen erstrecken, ergeben sich meist mehrere Möglichkeiten für die Anordnung der berechneten Zahl von Zwei- und Dreizentrenbindungen. Nach Hoffmann und Lipscomb [38] lassen sich dabei „Resonanzstrukturen“ und „äquivalente Strukturen“ unterscheiden. Resonanzstrukturen sind solche Anordnungen, die durch Anwendung von Symmetrieroberungen (der

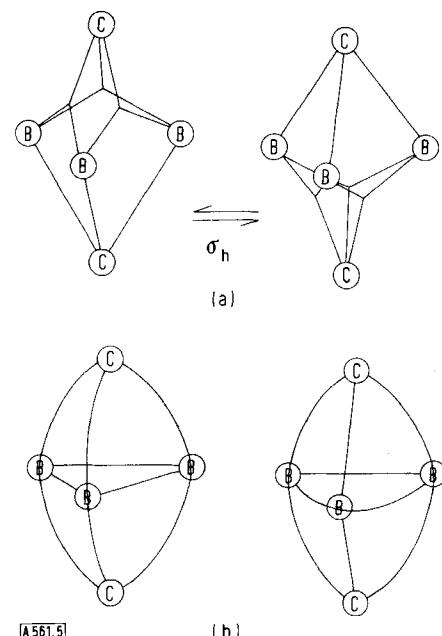


Abb. 5. Resonanzstrukturen (a) und äquivalente Strukturen (b) beim trigonal-bipyramidalen 1,5-Dicarbaclovopentaboran(5) (6).

Symmetriegruppe des Moleküls) ineinander übergeführt werden können (Abb. 5a).

Äquivalente Strukturen beschreiben grundsätzlich verschiedene Anordnungen der Bindungen. Sie lassen sich durch Symmetrieroberungen nicht ineinander überführen (Abb. 5b) [4]. Zu jeder äquivalenten Struktur gehören eine oder mehrere Resonanzstrukturen. Erst die Gesamtheit aller Resonanzstrukturen liefert eine vollständige Beschreibung des Systems. Die Anzahl der Resonanzstrukturen hängt von Größe und Symmetrie des Bindungssystems ab. Sie kann durch folgende einschränkende Bedingungen a–c herabge-

[38] R. Hoffmann u. W. N. Lipscomb, J. chem. Physics 37, 2872 (1962).

[*] Der Ausdruck „äquivalent“ darf hier nicht allzu wörtlich interpretiert werden, da die Strukturen keineswegs immer energetisch gleichwertig sind.

setzt werden, ohne daß ihr (integraler) Aussagewert wesentlich beeinträchtigt wird [38]:

- Zwei Atome dürfen nicht gleichzeitig über eine Zwei- und eine Dreizentrenbindung miteinander verbunden werden.
- Zwei Atome dürfen nicht gleichzeitig über eine offene und eine zentrische Dreizentrenbindung miteinander verbunden werden.
- Zwei offene Dreizentrenbindungen dürfen sich nicht überkreuzen.

2.2.2.4. Nettoladungen und Bindungsordnungen [4, 38]

Die Nettoladungen q_k und die Bindungsordnungen p_{lk} lassen sich mit Hilfe der für die beiden Dreizentrenbindungen angegebenen Werte durch Summierung über alle N Resonanzstrukturen abschätzen. Unter der Annahme, daß alle Resonanzstrukturen mit gleichem Gewicht in die Kombination eingehen, gilt [38]:

$$q_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N q_k^i \quad \text{und} \quad p_{lk} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_{lk}^i$$

wobei q_k^i die Nettoladung am Atom k und p_{lk}^i die Bindungsordnung der Bindung zwischen den Atomen k und l in der i -ten Resonanzstruktur bezeichnen.

2.2.2.5. Beispiel

Für die isomeren Dicarbaclovododecarborane(12) (7) ergeben sich ($x = 2$, $y = 0$ und $z = 10$) drei Zweizentren- und zehn Dreizentrenbindungen. Mit den Bedingungen a–c und unter den Annahmen, daß im *ortho*-Carboran eine Zweizentrenbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen fixiert ist, sowie im *meta*- und im *para*-Carboran an jedem Kohlenstoffatom eine Zweizentrenbindung angreift, resultieren insgesamt 37 Resonanzstrukturen für das *ortho*-Carboran, 93 für das *meta*- und 121 für das *para*-Carboran [4, 28]. Die bei Berücksichtigung aller dieser Strukturen aus der Dreizentrenbindungstheorie berechneten Ladungsverteilungen stimmen mit den aus LCAO-Rechnungen [4, 28] erhaltenen Werten qualitativ überein.

2.2.3. LCAO–MO – Rechnungen

Ein genaueres Bild vom Bindungssystem der Carborane liefert anstelle der Darstellung durch Drei- und Zweizentrenbindungen die Anwendung quantenchemischer Näherungsverfahren. Hier hat sich vor allem die erweiterte Hückel-Methode von Lipscomb und Hoffmann bewährt [28, 39–41].

2.2.3.1. Zur Methode [4, 28, 39–41]

Ähnlich wie die π -Orbitale aromatischer Systeme können auch die Wellenfunktionen von Carboranen als Linearkombinationen von Atomorbitalen dargestellt werden:

$$\Psi = \sum_n c_n \varphi_n$$

Die Koeffizienten der Linearkombination lassen sich nach dem Schema der Hückelmethode berechnen, wobei jedoch nicht nur die Wechselwirkungen zwischen den nächsten

[39] R. Hoffmann u. W. N. Lipscomb, J. chem. Physics 36, 2179 (1962).

[40] R. Hoffmann, J. chem. Physics 39, 1397 (1963).

[41] E. B. Moore jr., L. L. Lohr jr. u. W. N. Lipscomb, J. chem. Physics 35, 1329 (1961).

Nachbarn, sondern zwischen allen Atomen des Moleküls berücksichtigt werden müssen.

Neben den 1s-Orbitalen der Wasserstoffatome gehen pro Bor- oder Kohlenstoffatom vier Atomorbitale in die Kombination ein, die damit bei einem Carboran der allgemeinen Zusammensetzung $C_xB_zH_{x+z}$ insgesamt $5(x+z)$ Glieder umfaßt. Die Koeffizienten c_n genügen Säkulargleichungen der allgemeinen Form

$$(\alpha_n - ES_{nm})c_n + \sum_m' (\beta_{nm} - ES_{nm}) c_m = 0$$

die sich mit der Näherung

$$\beta_{nm} = KS_{nm}$$

und der Normierungsbedingung

$$S_{nn} = 1$$

zu

$$(\alpha_n - E)c_n - \sum_m' (K - E)S_{nm}c_m = 0$$

vereinfachen.

$$\alpha_n = \int \varphi_n H \varphi_n d\tau \text{ (Coulomb-Integral)}$$

$$\beta_{nm} = \int \varphi_n H \varphi_m d\tau \text{ (Resonanz-Integral)}$$

$$S_{nm} = \int \varphi_n \varphi_m d\tau \text{ (Überlappungs-Integral)}$$

$$K = \text{konst.}$$

Die Lösungen der Säkulardeterminante liefern die Energieniveaus sowie die Koeffizienten der Linearkombinationen für die einzelnen Molekülorbitale. Mit Hilfe der Koeffizienten lassen sich nach Mulliken^[42]

$$n(k, l) = \sum_i \sum_r \sum_s n(i, r_k, s_l)$$

$$n(i, r_k, s_l) = 2 N(i) c_{r_k i} S_{r_k s_l} c_{s_l i}$$

und

$$N(k) = \sum_i \sum_r N(i, r_k)$$

$$N(i, r_k) = N(i) c_{r_k i} \sum_l \sum_s S_{r_k s_l} c_{s_l i}$$

die Elektronendichteverteilung $n(k, l)$ zwischen den Atomen sowie $N(k)$ an den Atomen abschätzen. In den Gleichungen sind $c_{r_k i}$ und $c_{s_l i}$ die Koeffizienten der Atomorbitale r und s an den Atomen k und l im Molekülorbital i , $S_{r_k s_l}$ ist das entsprechende Überlappungsintegral und $N(i)$ die Besetzungszahl im i -ten Molekülorbital.

2.2.3.2. Anwendung auf Carborane der Reihe $C_2B_nH_{n+2}$

Die Berechnung des Elektronensystems der Carborane $C_2B_3H_5$ (trigonale Bipyramide), $C_2B_4H_6$ (Oktaeder), $C_2B_5H_7$ (pentagonale Bipyramide) und $C_2B_{10}H_{12}$ (Ikosaeder) liefert in allen Fällen abgeschlossene Elektronenstrukturen, in denen gerade alle bindenden Orbitale aufgefüllt sind^[28]. Dieses Ergebnis erklärt die außergewöhnliche Stabilität dieser Verbindungen. Wie vergleichende Rechnungen an den mit den Carboranen isoelektronischen Polyhydropolyboraten(2-) $B_nH_n^{2-}$ ergeben^[39], bleibt es ohne Einfluß auf die Reihenfolge der Molekülorbitale bezüglich ihrer Energie, wenn die H-1s-Atomorbitale sowie die nach außen zu den H-Atomen

[42] Vgl. R. S. Mulliken, J. chem. Physics 23, 1833, 1841, 2338, 2343 (1955).

gerichteten Hybridorbitale der B- und C-Atome bei dem Linearansatz nicht berücksichtigt werden. Lediglich für die berechneten Elektronenübergangsenergien ergeben sich dadurch Unterschiede. Die BH- und CH-Bindungen können somit wie normale kovalente Bindungen behandelt werden. Andere Faktorisierungen, ausgenommen die Faktorisierung aufgrund der Symmetrieeigenschaften der Bindungssysteme, erwiesen sich dagegen als nicht oder nur beschränkt zulässig^[39].

Experimentelles Vergleichsmaterial liegt augenblicklich nur für die Dicarbaclovododecarborane(12) (7), insbesondere für das „ortho-Carboran“ (7a), vor. Man findet hier eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und theoretischen Aussagen^[43-47a].

2.2.4. Aromatizität der Carborane

Die Art der Bindung in den Carboranen sowie deren außergewöhnliche Stabilität legen einen Vergleich mit den Aromaten nahe. Nimmt man als Maß für die Aromatizität den Grad der Delokalisierung von Bindungselektronen und faßt somit die metallische Phase als „superaromatisches“ System auf, dann hätten zumindest einige Carborane, z.B. die Dicarbaclovododecarborane(12), aromatischen Charakter. Vorerst liegt jedoch noch zu wenig Vergleichsmaterial vor. Vor allem wäre zu prüfen, ob der theoretisch vorausgesagte dirigierende Einfluß von Substituenten bei Reaktionen am Carborankern tatsächlich auftritt. Bei allen diesen Vergleichen darf jedoch nicht übersehen werden, daß bei den Carboranen ein „Elektronenmangel“-Bindungssystem vorliegt, während bei den Aromaten ein „Elektronenüberschuß“ zur Ausbildung des zusätzlichen, das Molekül stabilisierenden π -Bindungssystems führt.

2.3. Zur Strukturanalyse von Carboranen

2.3.1. Merkmale der Strukturaufklärung

Die Aufklärung der Raumstrukturen von Carboranen basiert bisher meist auf der Interpretation von 1H - und ^{11}B -Kernresonanz- sowie IR- und Raman-Spektren. Röntgenstrukturanalysen konnten nur in wenigen Fällen durchgeführt werden, da es an dem dazu nötigen kristallinen Material fehlt. Wenn wie beim 2,3-Dicarbahexaboran(8) (3) [48,49] oder beim o-Carboran (7a) [50 bis 52] derartige Messungen möglich waren, wurden die

[43] H. Schroeder, T. L. Heying u. J. R. Reiner, Inorg. Chem. 2, 1092 (1963).

[44] L. I. Sacharkin, W. I. Stanko, W. A. Bratcew u. Ju. A. Tschapowsky, Doklady Akad. Nauk SSSR 157, 1149 (1964); Proc. Acad. Sci. USSR 157, 773 (1964); Chem. Abstr. 61, 14043g (1964).

[45] M. F. Hawthorne, T. E. Berry u. P. A. Wegner, J. Amer. chem. Soc. 87, 4746 (1965).

[46] L. I. Sacharkin u. W. N. Kalinin, Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. chim. 1965, 1311; Chem. Abstr. 63, 13302d (1965).

[47] T. W. Potapowa, R. A. Switsyn, A. F. Schigatsch, W. T. Laptev, I. W. Persianowa u. P. S. Sorokin, Ž. neorgan. Chim. 10, 2080 (1965); Chem. Abstr. 63, 17862e (1965).

[47a] J. A. Potenza, W. N. Lipscomb, G. D. Vickers u. H. Schroeder, J. Amer. chem. Soc. 88, 628 (1966).

[48] W. E. Streib, F. P. Boer u. W. N. Lipscomb, J. Amer. chem. Soc. 85, 2331 (1963).

[49] F. P. Boer, W. E. Streib u. W. N. Lipscomb, Inorg. Chem. 3, 1666 (1964).

[50] J. A. Potenza u. W. N. Lipscomb, J. Amer. chem. Soc. 86, 1874 (1964).

aufgrund der Kernresonanzspektren postulierten Strukturformeln bestätigt. – Teilstücke der Strukturen konnten auch durch chemische Abbau-[53–56] und Aufbaureaktionen [21] charakterisiert werden.

2.3.2. Carborane mit zwei Kohlenstoffatomen im Gerüst

2.3.2.1. Der Clovo-Typ $C_2B_nH_{n+2}$ ($n = 3$ bis 10)

Bei den vollständig kondensierten Carboranen $C_2B_nH_{n+2}$ besetzen die Bor- und Kohlenstoffatome die Ecken von meist hochsymmetrischen Polyedern, die in der Regel von gleichseitigen oder nahezu gleichseitigen Dreiecken begrenzt werden. Sämtliche Strukturen lassen sich auf die trigonale, tetragonale und pentagonale Pyramide als Grundkörper zurückführen. Nach einer empirischen Regel [57] sind die Verbindungen besonders stabil, deren Kohlenstoffatome die Koordinationszahl 5 (Spitze einer tetragonalen Pyramide) und deren Boratome die Koordinationszahl 6 (Spitze einer pentagonalen Pyramide) haben.

Rein formal wäre das bisher noch nicht sicher nachgewiesene Boracyclopropen C_2BH_3 [58] das Anfangsglied in der Reihe $C_2B_nH_{n+2}$. Diese Verbindung würde durch ihren ebenen Auf-

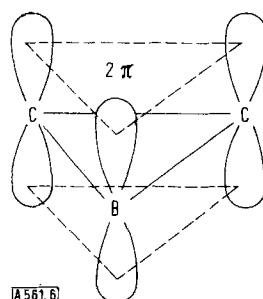


Abb. 6. π -Elektronensystem des unbekannten Boracyclopropens.

bau und das der Hückelregel entsprechende 2π -Elektronensystem (Abb. 6) allerdings eher den aromatischen Kohlenwasserstoffen als den Carboranen nahestehen.

Das kleinste bisher bekannte Molekül der Reihe $C_2B_nH_{n+2}$ enthält drei Boratome. Nach Kernresonanz-[59–61], IR-[60,61] und Raman-Spektren [62] haben

- [51] J. A. Potenza u. W. N. Lipscomb, Inorg. Chem. 3, 1673 (1964).
- [52] D. Voet u. W. N. Lipscomb, Inorg. Chem. 3, 1679 (1964).
- [53] C. Tsai u. W. E. Streib, J. Amer. chem. Soc. 88, 4513 (1966).
- [54] F. Tebbe, P. M. Garret u. M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 86, 4222 (1964).

[54a] T. E. Berry, F. N. Tebbe u. M. F. Hawthorne, Tetrahedron Letters 1965, 715.

[55] R. Köster, M. A. Grassberger, E. G. Hoffmann u. G. W. Rotermund, Tetrahedron Letters 1966, 905.

[56] L. I. Sacharikin, Ž. obšč. Chim. 34, 4121 (1964); Chem. Abstr. 62, 9160h (1965).

[57] R. E. Williams u. F. J. Gerhart, J. Amer. chem. Soc. 87, 3513 (1965).

[58] J. J. Eisch u. L. J. Gonsior, II. Internat. Sympos. organometallic Chem., Madison, Wisc. (USA), Sept. 1965, Abstr. of Proc. S. 47.

[59] C. D. Good u. R. E. Williams, US-Pat. 3 030 289 (1962/1959), Olin Mathieson Chem. Corp.; Chem. Abstr. 57, 12534b (1962).

[60] I. Shapiro, C. D. Good u. R. E. Williams, J. Amer. chem. Soc. 84, 3837 (1962).

[61] R. N. Grimes, J. Amer. chem. Soc. 88, 1070 (1966).

[62] R. Köster u. G. W. Rotermund, Tetrahedron Letters 1964, 1667.

die beiden Dicarbaclovopentaborane(5) $C_2B_3H_5$ die für das isoelektronische hypothetische $B_5H_5^{2-}$ -Ion vorhergesagte Struktur [41] einer trigonalen Bipyramide. Von den drei möglichen Isomeren dieser Struktur sind das 1,5- und das 1,2-Isomere beschrieben worden [siehe dazu Abb. 2, Formel (6)].

Beim nach LCAO-MO-Rechnungen [4] stabilsten Isomeren (1,5-Dicarbaclovopentaboran(5)) bilden die Kohlenstoffatome die Spitzen der Bipyramide. Im 1H -NMR-Spektrum des Grundkörpers (6) lassen sich ein Quartett und ein Singulett unterscheiden; das ^{11}B -NMR-Spektrum liefert nur ein einziges scharfes Dublett ($^{11}B/^1H$ -Kopplung) [60]. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der bisher bekannten, vollständig alkylierten Derivate [21,62] findet man entsprechend nur ein Singulett. Das 1H -NMR-Spektrum des 1,5-Dimethyl-2,3,4-triäthyllderivats [62] besteht aus zwei scharfen Signalen im

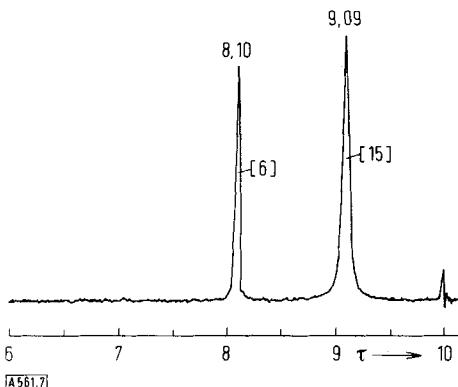
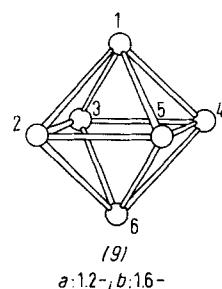


Abb. 7. 1H -NMR-Spektrum des 1,5-Dimethyl-2,3,4-triäthyl-1,5-dicarbaclovopentaborans(5) [62, 64].

Intensitätsverhältnis 6:15, die den sechs Protonen der C-Methylgruppen und den fünfzehn Protonen der B-Äthylgruppen zuzuordnen sind (Abb. 7). Auffallend ist, daß Methyl- und Methylenprotonen der Äthylgruppen auch bei einer Meßfrequenz von 100 MHz nur ein Signal liefern. Aus dem Raman-Spektrum der Verbindungen folgt die Symmetrie D_{3h} [62].

Das zweite $C_2B_3H_5$ -Isomere [1,2-Dicarbaclovopentaboran(5), vgl. (6)] ist bisher nur als Dimethyllderivat bekannt [61,63]. Eine Methylgruppe befindet sich an B-3, die andere an einem der C-Atome. Im ^{11}B -NMR-Spektrum der Verbindung erkennt man zwei gut getrennte Dubletts ($^{11}B/^1H$ -Kopplung) und ein Singulett im Intensitätsverhältnis 1:1:1. Im 1H -NMR-Spektrum haben die Signale der Methylprotonen und des am Carborankohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms ein Intensitätsverhältnis von 6:1. Die beiden Methylgruppen geben ein breites, nur schwach aufgespaltenes Signal. Ein eindeutiger Strukturbeweis fehlt auch noch für die beiden bekannten Isomeren des nächst höheren BH-Homologen $C_2B_4H_6$. Die vorausgesagte Struktur eines Oktaeders oder einer tetragonalen Bipyramide (9) [7]



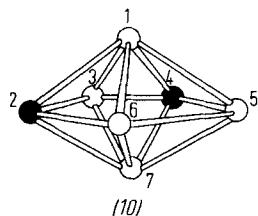
[63] R. N. Grimes, J. Amer. chem. Soc. 88, 1895 (1966).

[64] E. G. Hoffmann, Mülheim/Ruhr, 1H - und ^{11}B -NMR-Aufnahmen.

(mit den C-Atomen in 1,2- oder 1,6-Stellung) dürfte jedoch aufgrund der bisher gesammelten Daten bereits ziemlich sicher sein.

Massenspektrometrische Analysen der teilweise deuterierten Isomeren ergaben, daß es sich um Clovoberbindungen handeln muß, bei denen jedes Boratom mit einem Wasserstoffatom verbunden ist^[25]. Die für die BH_3B -Gruppierungen charakteristischen Absorptionsbanden fehlen in den IR-Spektren^[25]. Die ^1H - und ^{11}B -Kernresonanzspektren des 1,6-Isomeren (9b) lassen vier äquivalente Bor- und zwei äquivalente Kohlenstoffatome erkennen^[25,65]. Demgegenüber kann aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum der asymmetrischen Form (9a) mit den Kohlenstoffatomen in 1,2-Stellung eindeutig auf zwei ungleiche Paare von Boratomen geschlossen werden^[25].

2,4-Dicarbaclovoheptaboran(7) $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ (10) besitzt die Struktur einer pentagonalen Bipyramide^[65-66].



Nach LCAO-MO-Rechnungen^[28] hat (10) unter den vier möglichen Isomeren mit der Struktur pentagonaler Bipyramiden den geringsten Energieinhalt.

Die aufgrund der IR- und NMR-Spektren^[65] vorgeschlagene Struktur konnte durch eine Analyse des Mikrowellenspektrums^[66] gesichert werden. Für die Abstände zwischen Bor- und Kohlenstoffatomen in der Basis (Atome 2 bis 6) wurden folgende Werte ermittelt: $r_{\text{B}(5)-\text{B}(6)} = 1,650 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $r_{\text{B}(3)-\text{C}(4)} = 1,606 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $r_{\text{B}(5)-\text{C}(4)} = 1,502 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Sie entsprechen damit etwa der Länge von BB- und CB-Einfachbindungen. Die Werte für die BH- und CH-Bindungen der Basisatome betragen: $r_{\text{B}-\text{H}} = 1,250 \pm 0,06 \text{ \AA}$ bzw. $r_{\text{C}-\text{H}} = 1,09 \pm 0,05 \text{ \AA}$.

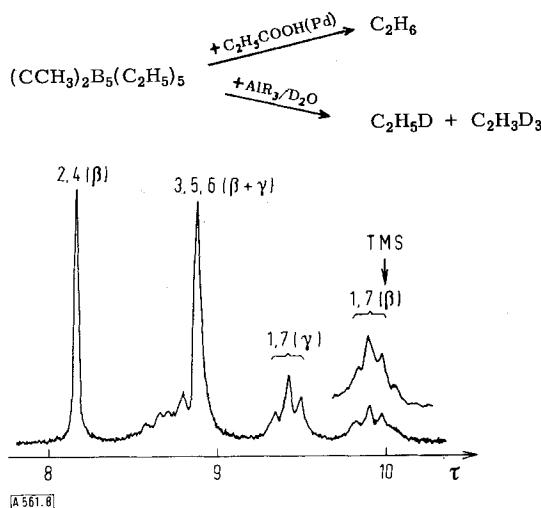
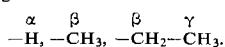


Abb. 8. ^1H -NMR-Spektrum des 2,4-Dimethyl-1,3,5,6,7-pentaethyl-2,4-dicarbaclovoheptaborans(7) [55]; Numerierung der Gerüstatome vgl. (10); H-Atome der Liganden:



[65] T. P. Onak, F. J. Gerhart u. R. E. Williams, J. Amer. chem. Soc. 85, 3378 (1963).

[65a] T. Onak, G. B. Dunks, R. A. Beaudet u. R. L. Poynter, J. Amer. chem. Soc. 88, 4622 (1966).

[66] R. A. Beaudet u. R. L. Poynter, J. Amer. chem. Soc. 86, 1258 (1964).

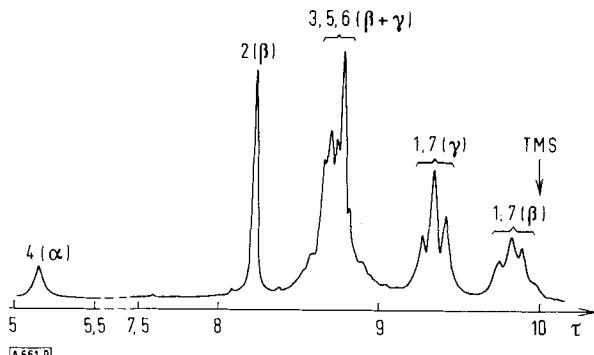
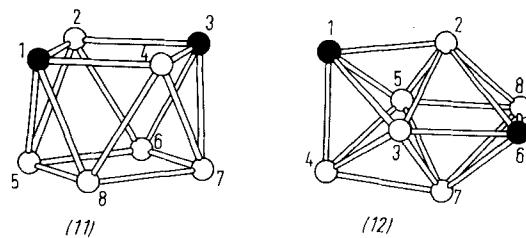


Abb. 9. ^1H -NMR-Spektrum des 2-Methyl-1,3,5,6,7-pentaethyl-2,4-dicarbaclovoheptaborans(7) [55]; Numerierung der Gerüstatome vgl. (10); H-Atome der Liganden:



Ein vollständig alkyliertes sowie einige teilweise alkylierte Dicarbaclovoheptaborane(7) konnten durch die ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren (vgl. Abb. 8 und 9) im Verein mit chemischen Methoden (vgl. Abschnitt 3.2.2.1) ebenfalls als 2,4-Isomere identifiziert werden^[55].

Beim Dicarbaclovoctaboran(8) $\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_8$ stehen zwei Strukturen zur Diskussion, wobei aufgrund neuester Ergebnisse^[67] dem Archimedischen Antiprisma (11) gegenüber dem früher vorgeschlagenen Bis-disphenoid (12)^[57] der Vorzug gegeben wird.

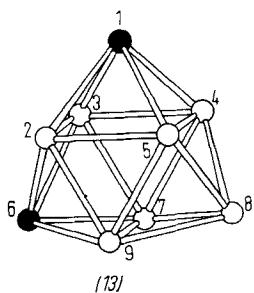


Das einzige Singulett des ^1H -NMR-Spektrums der C,C' -dimethylierten Verbindung weist auf eine geometrisch äquivalente Stellung der beiden Kohlenstoffatome hin^[57]. Im ^{11}B -NMR-Spektrum sind bei 19,3 MHz nur zwei Dubletts im Verhältnis 4:2 zu unterscheiden^[67]. Wahrscheinlich liegt demnach ein Archimedisches Antiprisma mit den Kohlenstoffatomen in 1,3-Stellung vor. Das Dicarbaclovoctaboran(8) wäre damit die einzige Ausnahme von der Regel^[57], daß Carborane des Typs $\text{C}_2\text{B}_n\text{H}_{n+2}$ ausschließlich aus Dreiecken aufgebaute Polyederstrukturen haben. Wenn die Bor- und Kohlenstoffatome entsprechend dem älteren Vorschlag ein Bis-disphenoid bilden würden, dann sollten bei 1,6-Stellung der Kohlenstoffatome die drei Paare äquivalenter Boratome im ^{11}B -NMR-Spektrum drei gegeneinander verschobene Dubletts mit dem Intensitätsverhältnis 2:2:2 erzeugen. Allerdings könnte das bei einer Meßfrequenz von 19,3 MHz beobachtete Verhältnis von 4:2 durch ein zufälliges Aufeinanderfallen zweier Signale vorgetäuscht werden. Ebenso besteht, wie neuerdings vermutet^[68], die Möglichkeit, daß zwei isomere Bis-disphenoid-Strukturen vorliegen, die sich rasch ineinander umwandeln. Erst durch die Aufnahme eines hochaufgelösten ^{11}B -NMR-Spektrums oder durch eine Röntgenstrukturanalyse wird über die Struktur sicher entschieden werden können.

Das erst kürzlich bekannt gewordene Dicarbaclovononaboran(9) $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_9$ (13)^[67] hat vermutlich die Struktur

[67] F. N. Tebbe, P. M. Garret, D. C. Young u. M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 88, 609 (1966).

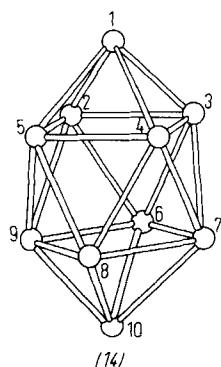
[68] W. N. Lipscomb, Science (Washington) 153, 373 (1966).



eines trigonalen Prismas mit drei aufgesetzten tetragonalen Pyramiden.

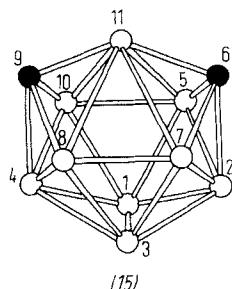
Das ^{11}B -NMR-Spektrum des C,C' -Dimethylderivats weist auf drei Typen von Boratomen im Verhältnis 1:2:4 hin. Wie das scharfe Signal im ^1H -NMR-Spektrum zeigt, sind die beiden C -Methylgruppen äquivalent. Die beiden C -Atome besetzen demnach zwei der drei Pyramidenspitzen mit der Koordinationszahl fünf.

Vom nächst höheren BH -Homologen $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ (14) [67] sind zwei an den C -Atomen methylierte Gerüstisomere bekannt. Aufgrund der ^1H -NMR-Spektren und in Analogie zum isoelektronischen $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2\ominus}$ -Ion [69] soll ihnen die Struktur eines mit zwei tetragonalen Pyramiden kombinierten Archimedischen Antiprismas zu kommen [67]. Im stabileren Isomeren befinden sich die C -Atome in 1,10-Stellung. Dem weniger stabilen Isomeren wird das Gerüst mit den Kohlenstoffatomen in den Stellungen 1 und 6 zugeordnet.



Beim 1,10-Isomeren erzeugen die Protonen der $C-\text{CH}_3$ -Gruppen im ^1H -NMR-Spektrum ein scharfes Signal; die Boratome liefern im ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Dublett. Aufgrund der für die C - und B -Atome besonders günstigen Koordinationszahlen 5 bzw. 6 (s.o.) sollte die Verbindung das stabilste kondensierte Carboran sein.

Das ^1H -NMR-Spektrum des 1,6-Isomeren besteht aus zwei getrennten scharfen Linien gleicher Intensität für die beiden CH_3 -Gruppen, was eindeutig auf nicht äquivalente Kohlenstoffatome hindeutet.



[69] R. D. Dobrott u. W. N. Lipscomb, J. chem. Physics 37, 1779 (1962).

stoffatome hinweist. Im ^{11}B -NMR-Spektrum tritt ein einzelnes Dublett für das Boratom in der Spitze neben drei einander überlagerten Dubletts im Intensitätsverhältnis 1:7 auf. Eine Struktur mit den C -Atomen in 1,2-Stellung ist nach diesen Daten allerdings nicht ganz auszuschließen.

Für das Dicarbaclovoundecaboran(11) $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (15) hat eine am C,C' -Dimethylderivat durchgeführte Röntgenstrukturuntersuchung [53] die schon früher vorgeschlagene Struktur [54, 54a] eines Ikosaederfragments bestätigt. Eine Kante des C_2B_{10} -Ikosaeders ist durch ein einzelnes Boratom ersetzt.

Der Abstand zwischen den Atomen 6 und 9 [**] ist mit 3,09 Å wesentlich kleiner als z. B. beim Bis(acetonitril)decaboran(12) (3,32 Å) oder im Decaboran(14) (3,55 Å). Die Abstände einiger anderer benachbarter Atome betragen $r_{\text{B}(11)-\text{B}(5)} = 2,05$ Å und $r_{\text{B}(11)-\text{C}(6)} = 1,68$ Å.

Nachdem die aus theoretischen Überlegungen [12, 14] abgeleitete Struktur des isoelektronischen $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2\ominus}$ -Ions bestätigt war [70], konnte man für die Dicarbaclovoundecaborane(12) $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ (7) ebenfalls die Ikosaederstruktur erwarten. Dreidimensionale Röntgenstrukturuntersuchungen an den Derivaten $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_8\text{H}_2$ [50, 51] und $\text{C}_2(\text{CH}_2\text{Br})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ [52] des σ -Carborans (C -Atome in 1- und 2-Stellung) sowie des Bis-(σ -carboranyls) [71] ergaben entgegen früheren Aussagen [72] eine nahezu regelmäßige ikosaedrische Anordnung der Kohlenstoff- und Boratome. Der Unterschied in den Kovalenzradien der Bor- und Kohlenstoffatome führt lediglich zu einer leichten Asymmetrie.

Die mittleren BC -Abstände liegen zwischen 1,71 und 1,72 Å, die mittleren BB -Abstände betragen hingegen 1,77–1,78 Å. Es fällt auf, daß der CC -Abstand von 1,67 Å im $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_8\text{H}_2$ und von 1,64 Å im $\text{C}_2(\text{CH}_2\text{Br})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ relativ groß ist – ein Hinweis, daß auch die beiden Kohlenstoffatome über Mehrzentrenbindungen miteinander verbunden sind. Das Dipolmoment des unsubstituierten σ -Carborans beträgt 4,53 D [73]. Das bei einer Meßfrequenz von 64,2 MHz aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum des σ -Carborans (7a) [74] besteht entsprechend den vier Gruppen geometrisch gleichwertiger Boratome (Positionen 3 und 6; 8 und 10; 4, 5, 7 und 11; 9 und 12) aus vier Dubletts im Intensitätsverhältnis 2:2:4:2.

Beim m -Carboran (C -Atome in 1- und 7-Stellung) erkennt man im ^{11}B -NMR-Spektrum vier Arten äquivalenter Boratome im Verhältnis 2:2:4:2, die bei 64,2 MHz in vier Dubletts aufgespalten sind [75]. Das Dipolmoment der Verbindung beträgt nur noch 2,85 D [73].

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des p -Carborans (C -Atome in 1- und 12-Stellung) mit zehn äquivalenten Boratomen besteht nur aus einem einzigen Dublett [76]. Die Verbindung hat aufgrund ihrer Molekülsymmetrie kein elektrisches Moment [73].

[**] Die Numerierung der Atome ist hier der beim Decaboran(14) üblichen angeglichen.

[70] J. A. Wunderlich u. W. N. Lipscomb, J. Amer. chem. Soc. 82, 4427 (1960).

[71] L. H. Hall, A. Perloff, F. A. Mauer u. S. Block, J. chem. Physics 43, 3911 (1965).

[72] L. I. Sacharkin, W. I. Stanko, W. A. Bratcew, Ju. A. Tschapowskij u. Ju. T. Strutschkow, Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. chim. 1963, 2069; Chem. Abstr. 60, 5531f (1964).

[73] A. W. Laubengayer u. W. R. Rysz, Inorg. Chem. 4, 1513 (1965).

[74] R. L. Pilling, F. N. Tebbe, M. F. Hawthorne u. E. A. Pier, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 402.

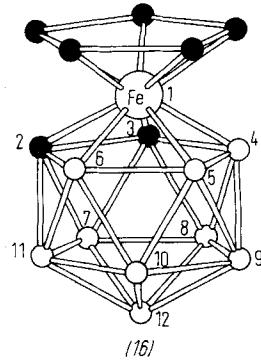
[75] G. D. Vickers, H. Agahigian, E. A. Pier u. H. Schroeder, Inorg. Chem. 5, 693 (1966).

[76] S. Papetti u. T. L. Heying, J. Amer. chem. Soc. 86, 2295 (1964).

2.3.2.2. Verbindungen mit π -Bindungen zwischen Carboran und Metall

Vom Dicarbollid-Ion $C_2B_9H_{11}^{2-}$ (8) ist eine Reihe von Verbindungen mit Übergangsmetallen bekannt, die in Zusammensetzung und Struktur den π -Cyclopentadienyl-Metallverbindungen entsprechen [32, 77-79].

Dem Eisen- π -cyclopentadienyl- π -(1)-2,3-dicarbollid kommt nach Röntgenstrukturanalysen eine dem Ferrocen analoge „Sandwich“-Struktur (16) zu [80], wobei



jedoch – im Gegensatz zum Ferrocen-Kristall [80a] – die beiden Fünfringe auf Deckung zueinander stehen.

Die Abstände zwischen dem Eisenatom und dem Cyclopentadienylring (2,07 Å) sowie dem aus drei Bor- und zwei Kohlenstoffatomen bestehenden Ring des Carboranrests ($r_{FeB} = 2,09$ Å und $r_{FeC} = 2,04$ Å) sind einander überraschend ähnlich. Der CC-Abstand im Carbollid beträgt 1,58 Å. Für den mittleren BC-Abstand wurden 1,68 Å und für den mittleren BB-Abstand 1,75 Å gefunden [80].

2.3.2.3. Die Carborane $C_2B_nH_{n+4}$

Dicarbahexaboran(8) $C_2B_4H_8$ (3) („Dihydrocarboran“) gehört zu den wenigen Carboranen, von denen eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt [48, 49]. Die Spitze der pentagonalen Pyramide nimmt ein Boratom ein, während die Basis von drei durch H-Brücken miteinander verbundenen Boratomen und zwei benachbarten Kohlenstoffatomen gebildet wird.

Für die BB- und BC-Abstände wurden folgende Werte ermittelt [49]: $B(1)-B(5) = 1,779$ Å, $B(1)-B(6) = 1,779$ Å, $B(1)-B(4) = 1,765$ Å, $B(5)-B(6) = 1,783$ Å, $B(4)-B(5) = 1,798$ Å, $B(1)-C(2) = 1,784$ Å, $B(1)-C(3) = 1,751$ Å, $B(6)-C(2) = 1,509$ Å, $B(4)-C(3) = 1,489$ Å. Der $C(2)-C(3)$ -Abstand betrug 1,418 Å.

Der am C,C' -Dimethylderivat bestimmte C-C-C-Bindungswinkel von 121° [49] sowie die Kopplungskonstante $J_{13}^{13}CH$ von 160 Hz in dem mit ^{13}C markierten Carboran (3) [81] sprechen für eine weitgehende sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome im Carborangerüst. Der kurze CC-Abstand

[77] M. F. Hawthorne, D. C. Young u. P. A. Wegner, J. Amer. chem. Soc. 87, 1818 (1965).

[78] M. F. Hawthorne u. T. D. Andrews, J. Amer. chem. Soc. 87, 2496 (1965).

[79] M. F. Hawthorne u. T. D. Andrews, Chem. Commun. 1965, 443.

[80] A. Zalkin, D. H. Templeton u. T. E. Hopkins, J. Amer. chem. Soc. 87, 3988 (1965).

[80a] J. D. Dunitz, L. E. Orgel u. A. Rich, Acta crystallogr. 9, 373 (1956).

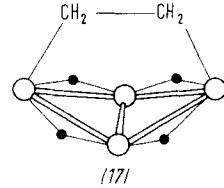
[81] T. P. Onak, R. P. Drake u. G. B. Dunks, Inorg. Chem. 3, 1686 (1964).

lässt darüber hinaus auf einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter der CC-Bindung schließen [82].

Das Dicarbaundecaboran(13) $C_2B_9H_{13}$ ist bisher nur wenig untersucht worden [83]. Eine schwache Bande im IR-Spektrum bei 1960 cm^{-1} deutet auf eine BH_3B -Gruppierung hin. Vermutlich handelt es sich wie beim Dicarbollid-Ion um ein Ikosaederfragment, an dessen „offener“ fünfeckiger Fläche die beiden Kohlenstoffatome nebeneinander (*ortho*) oder durch ein Boratom von einander getrennt (*meta*) stehen.

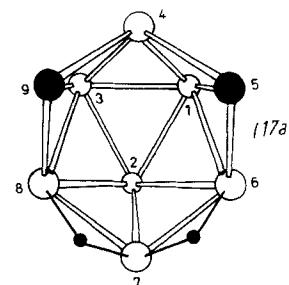
2.3.2.4. Verbindungen mit besonderen Strukturelementen

„Dimethylentetraboran“ $C_2B_4H_{12}$ (17) und Dicarbanonaboran(13) nehmen eine Art Zwischenstellung zwischen Organoboranen und Carboranen ein. Beim „Dimethylentetraboran“ [84, 85] ist im Gegensatz zu den Carboranen jedes C-Atom jeweils nur mit einem Boratom direkt verbunden; außerdem tragen die C-Atome noch zwei H-Atome, so daß sich keine Mehrzentrenbindungen unter Beteiligung der Orbitale der Kohlenstoffatome bilden können. Die für Carborane charakteristische Stabilisierung ist deshalb bei dieser Verbindung nicht zu beobachten [84].



Dicarbanonaboran (13) [86] $C_2B_7H_{13}$ erwies sich auf Grund einer am C,C' -Dimethylderivat durchgeführten dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse [86a] als Ikosaederfragment mit zwei voneinander getrennten Methylengruppen (17a) [81].

Struktur (17a) wurde bereits auf Grund des 1H -NMR-Spektrums (zwei isolierte CH_2 -Gruppen), des ^{11}B -NMR-Spektrums (fünf Dubletts im Intensitätsverhältnis 1:2:2:1:1) und des IR-Spektrums ($\nu_{BH_3B} = 2020\text{ cm}^{-1}$) vorausgesagt [86].



[82] L. Pauling, L. O. Brockway u. J. Y. Beach, J. Amer. chem. Soc. 57, 2705 (1935); L. Pauling u. L. O. Brockway, ibid. 59, 1223 (1937).

[83] R. A. Wiesboeck u. M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 86, 1642 (1964).

[84] B. C. Harrison, L. J. Solomon, R. D. Hites u. M. J. Klein, J. inorg. nuclear Chem. 14, 195 (1960).

[85] I. Shapiro, R. E. Williams u. S. G. Gibbins, J. physic. Chem. 65, 1061 (1961).

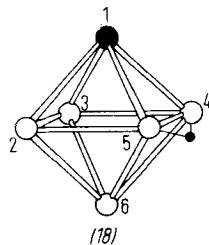
[86] F. N. Tebbe, P. M. Garret u. M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 88, 607 (1966).

[86a] D. Voet u. W. N. Lipscomb, Inorg. Chem. 6, 113 (1967).

[*] Die Numerierung der Atome wurde der Originalarbeit [86a] entnommen. Sie stimmt wegen der Besonderheit der Struktur nur teilweise mit den in Abschnitt 2.1.2.1. gegebenen Regeln überein.

2.3.3. Monocarbaborane $C_1B_xH_y$

Das Carbahexaboran(7) CB_5H_7 (18) [87] leitet sich formal (C/BH -Austausch) und vermutlich auch hinsichtlich seiner Struktur vom Dicarbaclovohexaboran(6) (9) ab. Im ^{11}B -NMR-Spektrum treten für die fünf Boratome drei Doublets im Intensitätsverhältnis 2:2:1 auf. 1H -NMR- und IR-Spektrum der Verbindung lassen auf eine CH- und eine BH_6B -Gruppierung schließen.



Vom Carbahexaboran(9) CB_5H_9 (2) sind mehrere am Bor und am Kohlenstoff alkylierte Derivate beschrieben worden [20, 88]. ^{11}B -NMR-, 1H -NMR- und IR-Spektren lassen auf eine pentagonale Pyramide mit einem B-Atom in der Spitze schließen.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des C-Methyl-pentaäthylderivats [20] besteht aus drei Signalen im Verhältnis 2:2:1. Im 1H -NMR-Spektrum (vgl. Abb. 10) findet man neben dem $C-CH_3$ -Singulett die Signale zweier verschiedenartiger Äthylgruppen (Verhältnis 4:1) am Bor. Dabei spalten die Protonen der Äthylgruppe an B-1 in ein „Methylenquartett“ und ein „Methyltriplett“ auf, während die Äthylgruppen an den vier Boratomen in der Basis das gleiche Signal für die Methyl- und Methylenprotonen erkennen lassen.

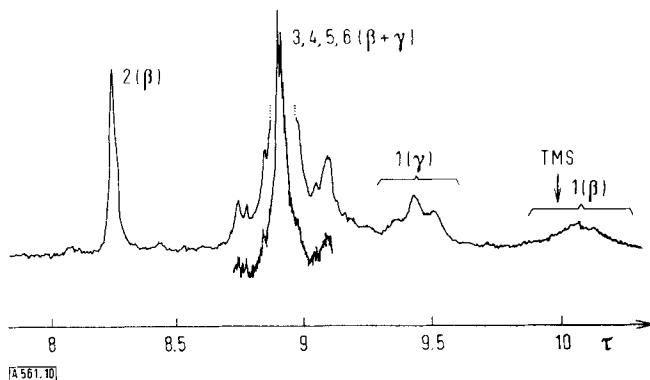


Abb. 10. 1H -NMR-Spektrum des 2-Methyl-1,2,3,4,5,6-pentaäthyl-2-carbahexaborans(9) [64]; Bezeichnungen im Spektrum vgl. Abb. 8 und 9.

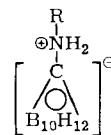
Die drei BH_6B -Brücken sind IR-spektroskopisch nachzuweisen und dürften die Boratome in der Pyramidenbasis verbinden. Beim 3-Methylderivat [88] des CB_5H_9 (2) bewirkt die asymmetrische Substitution, abgesehen von der Aufspaltung durch B-H-Kopplung, eine weitere Komplizierung im ^{11}B -NMR-Spektrum. Es sind vier Signale im Intensitätsverhältnis 1 (Doublett):2 (Doublett):1 (Singulett):1 (Doublett) zu erkennen. Die Lagen der Signale der CH- und der BCH_3 -Protonen im 1H -NMR-Spektrum des 3- und des 4-Methylderivats unterscheiden sich nur wenig.

Ebenfalls nur ein carboranartig gebundenes Kohlenstoffatom enthält die Verbindung $RNH_2CB_{10}H_{12}$ ($R =$

[87] T. P. Onak, R. Drake u. G. Dunks, J. Amer. chem. Soc. 87, 2505 (1965).

[88] T. P. Onak, G. B. Dunks u. J. R. Spielman, J. Amer. chem. Soc. 88, 2061 (1966).

Alkyl), von der man annimmt, daß es sich um ein zwittrionisches Derivat des mit dem Dicarbanonaboran(13) isoelektronischen $CB_{10}H_{13}^{\ominus}$ -Ions handelt [88a].



Im ^{11}B -NMR-Spektrum lassen sich 6 Doublets im Intensitätsverhältnis 1:2:2:2:1:2 unterscheiden. Durch eine schwache breite Bande im IR-Spektrum bei 1975 cm^{-1} wird eine BH_6B -Gruppierung angezeigt.

2.3.4. Carborane mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen im Gerüst

2.3.4.1. Carborane mit drei Kohlenstoffatomen im Gerüst

Vom 2,3,4-Tricarbahexaboran(7) (5) konnten ein C-Methyl- und zwei C, C' -Dimethyllderivate isoliert werden (vgl. Abschnitt 3.1.4) [88b]. Die Struktur einer pentagonalen Pyramide mit drei vicinalen C-Atomen und einer BH_6B -Gruppierung in der Pyramidenbasis [Formel (5)] ergibt sich aus den 1H - und ^{11}B -NMR-Spektren sowie aus den IR-Spektren ($\nu_{BH_6B} = 1500, 1900\text{ cm}^{-1}$).

Die nahezu identischen ^{11}B -NMR-Spektren des 2,3-Dimethyllderivats (5b) und des 2,4-Dimethyllderivats (5c) bestehen aus zwei Doublets im Intensitätsverhältnis 2:1. Beim 2-Methylderivat (5a) ist nur das Signal für das Boratom in der Pyramiden spitze etwas verschoben. In den 1H -NMR-Spektren findet man neben breiten B-H-Multiplets bei (5a) drei Singulets im Intensitätsverhältnis 3:1:1, bei (5b) drei Singulets im Intensitätsverhältnis 3:3:1 und bei (5c) zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 6:1.

2.3.4.2. Carborane mit vier Kohlenstoffatomen im Gerüst

Das Gerüst des Tetracarbahexaborans(6) (Diborahexacarbons(6)) $C_4B_2H_6$, von dem mehrere Alkylderivate bekannt sind [6], besteht nach ^{11}B -NMR-, 1H -NMR- und IR-Spektren aus der von der Theorie vorausgesagten [39] pentagonalen Pyramide (4). Ein Boratom steht in der Spitze, das andere in der Basis der Pyramide.

Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Hexamethylderivats lässt zwei verschieden abgeschirmte Boratome erkennen (vgl. Abb. 11).

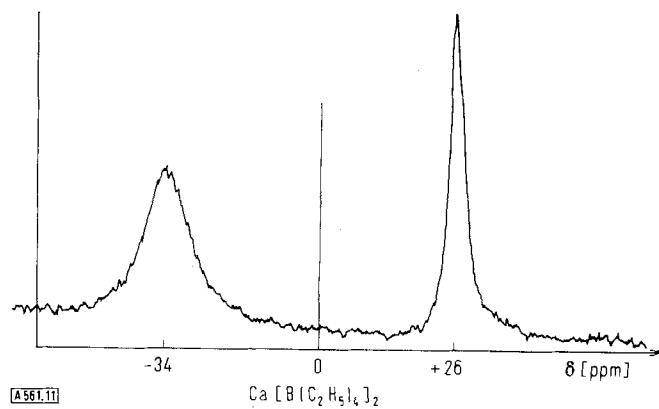


Abb. 11. ^{11}B -NMR-Spektrum des all-Methyl-2,3,4,5-tetracarbahexaborans(6). Linienbreite bei -34 ppm : 234 Hz, bei $+26\text{ ppm}$: 69 Hz [64].

[88a] D. E. Hyatt, D. A. Owen u. L. J. Todd, Inorg. Chem. 5, 1749 (1966).

[88b] C. L. Bramlett u. R. N. Grimes, J. Amer. chem. Soc. 88, 4269 (1966).

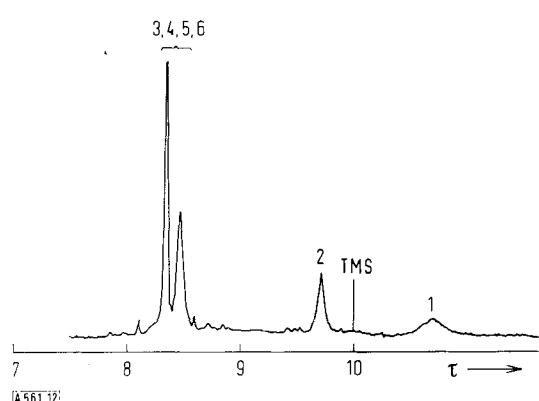
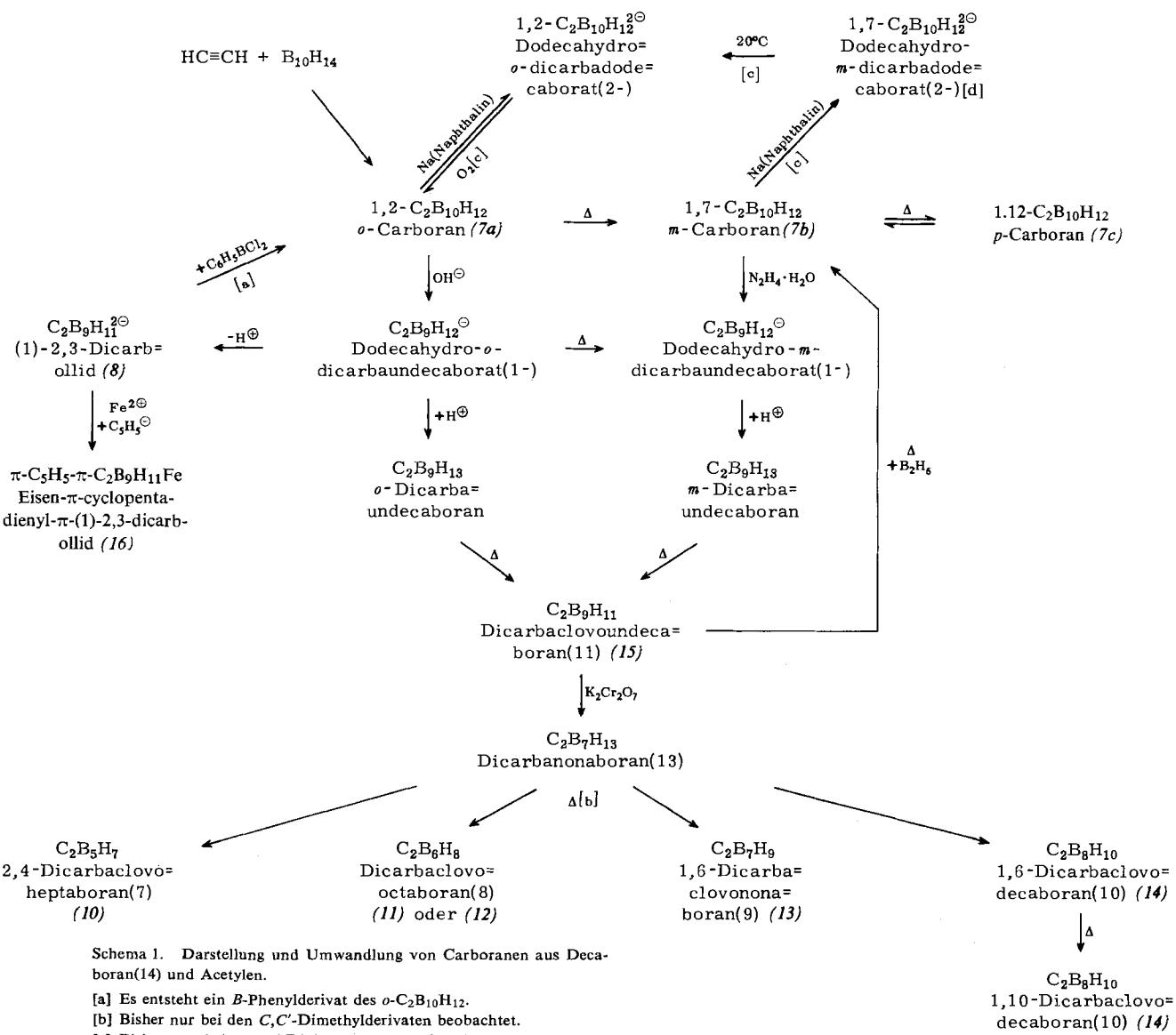


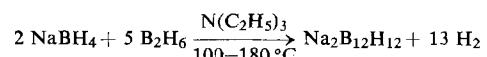
Abb. 12. ¹H-NMR-Spektrum des all-Methyl-2,3,4,5-tetracarbahexaborans(6) [64].

In Übereinstimmung damit werden im ¹H-NMR-Spektrum zwei Arten von *B*-Methylgruppen neben zwei Paaren äquivalenter *C*-Methylgruppen beobachtet (Abb. 12). Die Protonen der *B*-Methylgruppen an der Pyramidenbasis geben offensichtlich ein scharfes Signal, während das bei höheren Feldstärken liegende, auffallend breite Signal den Protonen der *B*-Methylgruppe an der Spitze zugeordnet werden muß [*].

[*] Die Breite des Signals konnte bisher nicht befriedigend erklärt werden.

3. Darstellung von Carboranen

Eine auf gut zugänglichen Derivaten des Monoborans basierende Darstellungsmethode, wie sie für das polyedrische B₁₂H₁₂²⁻-Ion aus Natriumboratan und Diboran vorliegt [89], konnte bisher für die unsubstituierten



Carborane nicht gefunden werden. Aus Acetylen und Diboran bilden sich Carborane nur in geringen Mengen und außerdem meist in Form schwer trennbarer Gemische [8, 11, 25, 59-61, 63].

Ausgangsstoffe zur Darstellung der Carborane sind vorwiegend Polyborane (z.B. Pentaboran(9), Decaboran(14)), die mit einer organischen Komponente (Acetylen, andere Alkine) umgesetzt werden. Nahezu sämtliche am Bor unsubstituierte Carborane sind so entweder direkt oder durch Abbau oder Umwandlung der primär entstehenden Verbindungen dargestellt worden

[89] H. C. Miller, N. E. Miller u. E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. 85, 3885 (1963); N. E. Miller u. E. L. Muetterties, ibid. 86, 1033 (1964).

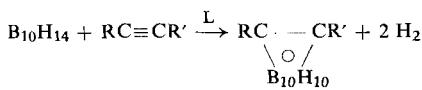
(s. Schema 1). Die Synthese von Carboranen mit am Bor gebundenen Alkylresten (Organocarborane) gelingt dagegen auch direkt durch Kondensation einfacher Organoborane. Vollständig alkylierte Derivate des 1,5-Dicarbaclovopentaborans (5) (6) lassen sich beispielsweise aus Alkylhalogenboranen, Alkyldiboranen und Alkinylboranen auf mehreren völlig verschiedenen Wegen in teilweise recht guten Ausbeuten gewinnen (vgl. Abschnitt 3.2.2.) [21, 62].

3.1. Carborane aus Polyboranen

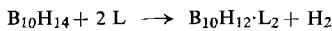
3.1.1. Carborane aus Decaboran(14)

3.1.1.1. Mit Alkinen

Die Darstellung des 1,2-Dicarbaclovododecarborans (12), des „ortho-Carborans“ [(7a)] und seiner C-Organoderivate aus Decaboran(14) und Acetylenen bzw. Alkinen verläuft in Gegenwart von Lewisbasen besonders glatt [9, 10, 30, 90–92].



Zwischenprodukte sind die unter Abspaltung von einem mol Wasserstoff entstehenden Disubstitutionsprodukte $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{L}_2$ (L = Lewisbase):



Diese reagieren dann mit der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Acetylen oder Alkins unter Abspaltung eines weiteren mols Wasserstoff und gleichzeitiger Rückbildung der freien Base. Das aus Acetylen und Decaboran(14) in Benzol entstehende *o*-Carboran wird schon in Gegenwart von 0,1 mol Acetonitril pro mol Decaboran gebildet [9], das optimale Verhältnis von Base zu Polyboran beträgt jedoch 0,9:1.

Außer Acetonitril wurde auch eine Reihe anderer Elektronenpaardonatoren mit Erfolg eingesetzt, z.B. Trialkylarsine [30, 92] und cyclische Äther wie Dioxan und Tetrahydrofuran [9]. Dialkylsulfide sind allerdings neben den stickstoffhaltigen Lewisbasen wie Alkylnitrilen, Trialkyl- und Dialkylaminen am besten geeignet [9, 10].

Wenn anstelle von Acetylen 1-substituierte oder 1,2-disubstituierte Acetylene eingesetzt werden, erhält man die an einem bzw. beiden Kohlenstoffatomen substituierten 1,2-Dicarbaclovododecarborane (12) [9, 10, 30, 91, 92]. 1,2-Dialkylsubstituierte Acetylene reagieren aber besonders schlecht. Während z.B. aus 1-Pentin oder auch aus 1,4-Dichlor-2-butin in Gegenwart von Acetonitril in Benzol mit Decaboran(14) glatt die entsprechenden Di-

[90] C. D. Ross, US-Pat. 3028432 (1962/1959), Callery Chemical Corp.; Chem. Abstr. 57, 7308h (1962).

[91] M. M. Fein, D. Grafstein, J. E. Paustian, J. Bobinski, B. M. Lichtstein, N. Mayes, N. N. Schwartz u. M. S. Cohen, Inorg. Chem. 2, 1115 (1963).

[92] L. I. Sacharkin, W. I. Stanko, W. A. Bratcew, Ju. A. Tschapowskij, A. I. Klimowa, O. Ju. Ochlobystin u. A. A. Ponomarenko, Doklady Akad. Nauk SSSR 155, 1119 (1964); Chem. Abstr. 61, 3131c (1964).

carbaclovododecarborane (12) gebildet werden (> 50 bzw. 74% Ausbeute), entstehen mit 2-Butin oder 2-Pentin Carborane nur in Spuren [9, 91].

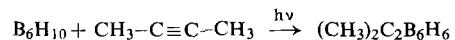
3.1.1.2. Mit Alkylnitrilen

Während aus Decaboran(14) mit Alkylnitrilen unter Abspaltung von Wasserstoff die Bis(alkylnitril)decarborane (12) entstehen, erhält man mit Alkylisonitrilen Verbindungen der Zusammensetzung $\text{RNH}_2\text{CB}_{10}\text{H}_{12}$ (R = Alkyl), bei denen ein Kohlenstoffatom mit dem $\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ -Rest carboranartig verknüpft ist [88a] (vgl. Abschnitt 2.3.3.).

3.1.2. Carborane aus Hexaboran(10)

Erhitzen von Hexaboran(10) und Acetylen auf 200 °C liefert in Spuren Dicarbaclovoctaboran(8) [Formel (11) oder (12)]. Dicarbahexaboran(8) (3) lässt sich ebenfalls nachweisen [57]. Als Alkin kann in diesem Fall auch 2-Butin verwendet werden; man erhält in < 2% Ausbeute *C,C'*-Dimethyl-dicarbaclovoctaboran(8).

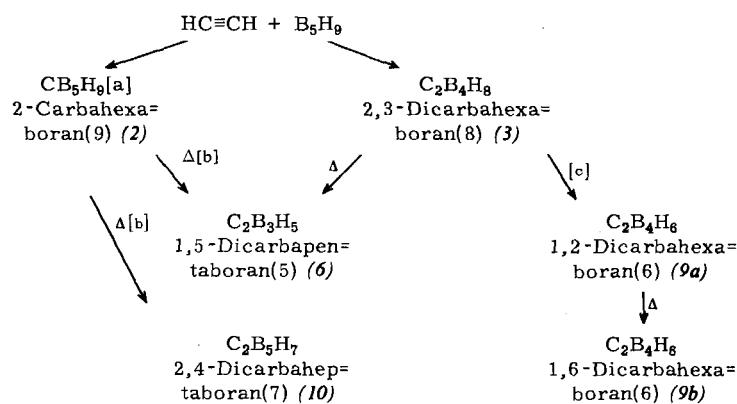
Die Bildung des Carborans wird hierbei offensichtlich nicht von Lewisbasen katalysiert. So lässt sich selbst nach längerem Erhitzen der Additionsverbindung $\text{B}_6\text{H}_{10}\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ mit überschüssigem 2-Butin auf 100 °C kein Carboran nachweisen. Die photochemische Aktivierung des Reaktionsgemisches ergab demgegenüber bereits bei 35 bis 60 °C bis zu 12% *C,C'*-Dimethyldicarbaclovoctaboran(8) [57].



Es lassen sich zwei isomere Dicarbaclovoctaborane nachweisen, von denen eines jedoch nur in Spuren vorliegt.

3.1.3. Carborane aus Pentaboran(9)

Pentaboran(9) und Acetylen oder Alkine liefern stets Gemische von Carboranen, deren Zusammensetzung von den Reaktionsbedingungen abhängt. Im Gegensatz zur Synthese des *ortho*-Carborans (7a) ist die Bildungsweise wenig übersichtlich. Man erhält meist Verbindungen, die weniger Bor als das eingesetzte Polyboran enthalten.



Schema 2. Darstellung und Umwandlung von Carboranen aus Pentaboran(9) und Acetylenen.

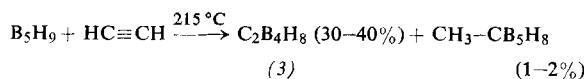
[a] Es bilden sich drei isomere Monomethyllderivate.

[b] Bisher nur bei vollständig alkylierten Derivaten beobachtet.

[c] Stille elektrische Entladung.

Wenn man ein Gemisch von Pentaboran(9) und Acetylen bei verminderterem Druck erhitzt^[11, 25] oder das Gemisch einer stillen elektrischen Entladung aussetzt^[25, 59, 60], lassen sich anschließend in äußerst kleinen Mengen kondensierte Carborane $C_2B_nH_{n+2}$ ($n = 3-5$) nachweisen.

Die Pyrolyse von Acetylen und Pentaboran(9) in geschlossenen Gefäßen führt demgegenüber in 30–40% Ausbeute zum 2,3-Dicarbahexaboran(8) (3) [81, 93] (s. Schema 2).



Außer Benzol und Toluol bilden sich kleine Mengen isomerer Methylcarbapentaborane(9) $CH_3-CB_5H_8$ ^[88]. Mit Alkinen sind die Ausbeuten an den C-substituierten Carboranen teilweise noch besser. Aus 2-Butin und Pentaboran(9) entsteht z.B. bei 165 °C das C,C'-Dimethylderivat des 2,3-Dicarbahexaborans mit über 50% Ausbeute^[81].

Diese Reaktionen werden durch einige Elektronenpaar-donatoren beschleunigt. Mit Lutidin reagieren alkylsubstituierte Acetylene und Pentaboran(9) bereits bei Raumtemperatur^[81], wobei die Alkylsubstituenten am Acetylen die Ausbeuten an Carboran entscheidend beeinflussen. Während aus Acetylen die unsubstituierte Verbindung (3) nur in geringen Mengen erhalten wird, bilden sich unter gleichen Bedingungen aus 2-Butin immerhin bis zu 40% der C,C'-Dimethylverbindung^[65]. Der einleitende Reaktionsschritt könnte im nucleophilen Angriff des Alkins am Pentaboran(9) bestehen. 2-Methyl-but-1-en-3-in, das sich mit Decaboran(14) unter analogen Bedingungen glatt zum 1-Isopropenyl-Derivat des *o*-Carborans umwandelt^[10], reagiert allerdings selbst in Gegenwart von Lutidin nur sehr langsam mit Pentaboran(9). Ohne Basenzusatz wird hierbei überhaupt kein Carboran gebildet^[81].

3.1.4. Carborane aus Tetraboran(10)

Aus Tetraboran(10) und Acetylen bilden sich bei Raumtemperatur in der Gasphase neben festen Verbindungen kleine Mengen methylierter 2,3,4-Tricarbahexaborane(7) (5) [88b] (10⁻² bis 10⁻³ mmol pro verbrauchtem mmol B_4H_{10} [*]). Identifiziert wurden außer dem 2-Methylderivat die 2,3- und 2,4-dimethylierten Verbindungen von (5). Wenig Pentaboran(9) wird bei der Reaktion ebenfalls gebildet.

3.1.5. Carborane aus alkylierten Polyboranen

Bei der stillen elektrischen Entladung im Dampf von 1-Methyl-pentaboran(9) bilden sich kleine Mengen an Carbahexaboran(7) CB_5H_7 (18) [87].

Das außenständige Kohlenstoffatom der Methylgruppe des 1-Methyl-pentaborans(9) wird dabei in das Gerüst des Carborans eingebaut. Dieser Reaktionstyp ist noch nicht näher aufgeklärt; es könnte sich um ein allgemeines Syntheseprinzip für Carborane handeln.

[93] I. Shapiro u. H. G. Weiss, US-Pat. 3086996 (1963/1956), Olin Mathieson Chem. Corp.; Chem. Abstr. 60, 548b (1964).

[*] Nach 7 Tagen hatten sich von 3,1 mmol B_4H_{10} und 3,3 mmol C_2H_2 nahezu das gesamte Acetylen und 1,4 mmol B_4H_{10} umgesetzt.

3.2. Carborane aus Mono- und Diboran und ihren Organoderivaten

3.2.1. Carborane aus Diboran und Acetylen

Eingehend wurden die Umwandlungen von Gasgemischen des Acetylens und Diborans bei elektrischen Entladungen untersucht^[63]. Mit Diboran im Überschuss lassen sich 10–15% des Acetylens als flüchtige Carborane vom Clovo-Typ mit drei bis fünf Boratomen und als Methyllderivate dieser Carborane binden. Im einzelnen wurden 1,5-Dicarbaclovopentaboran(5) (6), 1,6-Dicarbaclovohexaboran(6) (9b) und deren 2-Methyl-derivate, 2,4-Dicarbaclovoheptaboran(7) (10) und dessen 1,3-Dimethyl- und 5-Methylderivat, sowie ein C,3-Dimethyl-1,2-dicarbaclovopentaboran(5) nachgewiesen. Außerdem entstehen dabei Pentaboran(9) und Tetraboran(10), die möglicherweise Zwischenprodukte dieser Synthese von Carboranen sind.

3.2.2. Carborane aus Organoderivaten des Monoborans

3.2.2.1. Enthalogenierung von Alkylhalogenboranen

Am Bor und Kohlenstoff alkylierte Carborane mit 3 bis 7 B-Atomen wurden bei der Enthalogenierung von Alkylhalogenboranen mit Alkalimetallen nachgewiesen^[94]. Befriedigende Ausbeuten an Carboranen liefert vor allem der Einsatz von metallischem Lithium in Tetrahydrofuran; als Lösungsmittel eignen sich auch Diäthyläther und Dimethoxyäthan. Keineswegs führt aber jede Enthalogenierung dieser Art zur Bildung von Carboranen: Beispielsweise wird mit Natrium-Kalium-Legierung in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Toluol bei Raumtemperatur zwar glatt Alkalihalogenid gebildet, doch lassen sich Carborane nur in Spuren nachweisen. Statt dessen findet man diborylierte Alkane.

Als Alkylhalogenborane eignen sich bei der Enthalogenierung mit Lithium sowohl Dialkylchlor- und Di-alkylfluorborane als auch Alkyl-difluorborane^[20, 94]. Verwendet man dagegen Alkyl-dichlorborane, so erhält man selbst bei –30 °C infolge Spaltung des Tetrahydrofurans quantitativ Verbindungen mit BO-Bindungen, z.B. *B*-Alkyl-perhydro-oxaborine^[95].

Die Ausbeute an Carboranen bei der Enthalogenierung von Organo-halogenboranen ist nur innerhalb eines relativ engen Temperaturbereiches optimal. Darunter treten trotz glatter Enthalogenierung keine Carborane, sondern vorwiegend Polyorganoborane auf. Aus Dialkylchlorboranen mit Lithium in Tetrahydrofuran werden z.B. bei –20 bis –30 °C Carborane nur noch in Spuren gebildet. Dies ergibt sich schon aus der Zersetzung der mit Trialkylaluminium umgesetzten Reaktionsprodukte mit D_2O (vgl. Abschnitt 2.3.2.1). Neben monodeuteriertem und dideuteriertem Alkan lässt sich das für Carborane charakteristische 1,1,1-Trideuterio-alkan kaum nachweisen. Bereits oberhalb +10 °C stört beim Dialkyl-monochlorboran die Spaltung des Tetrahydrofurans.

[94] R. Köster u. G. Benedikt, Angew. Chem. 76, 650 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 515 (1964).

[95] R. Köster u. G. Benedikt, unveröffentlichte Versuche.

[96] G. Schomburg, Mülheim/Ruhr, Gaschromatographische Trennungen.

Carborane werden daher aus Dialkylchlorboranen mit Lithium in Tetrahydrofuran am besten bei ca. 0 °C hergestellt. Für die Alkyl-difluorborane liegt dieser günstigste Temperaturbereich zwischen -10 und -5 °C. Wenig oberhalb spielt auch hier die Ätherspaltung eine wesentliche Rolle.

Die Zusammensetzung des durch Enthalogenierung entstehenden Gemisches von Organoboranen und Organocarboranen hängt bei Beachtung der Temperaturbedingungen vor allem vom Verhältnis R:X des Alkyl-halogenborans $R_nX_{3-n}B$ ($n = 1, 2$, X = Halogen) ab. Aus Diäthylchlorboran und Lithium erhält man z.B. bei 0 °C in Tetrahydrofuran C-Methyl-B-äthyldeivate des 2-Carbahexaborans(9) (2) und des 2,4-Dicarba-clovoheptaborans(7) (10) neben Triäthylboran, das über 50% der eingesetzten B-Äthylgruppen enthält [55]. Außerdem werden thermisch instabile und leicht oxydierbare Organocarborane gebildet, deren Struktur noch nicht geklärt werden konnte. Kleine Mengen von Alkylderivaten weiterer Carborane (bis zu 7 B-Atome), die homologe Reihen bilden, lassen sich ebenfalls nachweisen.

Insgesamt erhält man 7-9% des aus dem Organohalogenboran stammenden Bors in Form stabiler, gegen Wasserstoffperoxid in saurer Lösung beständiger und destillierbarer Organocarborane. Außerdem sind etwa 5% des Bors in einer Verbindung $C_{12}H_{30}B_4$ enthalten, die den Hauptanteil der zwar destillierbaren, aber thermisch und gegen Oxydation instabilen Organocarborane ausmacht (vgl. Tabelle 1). Ein wesentlicher Anteil des Bors ist darüber hinaus in Verbindungen des nicht destillierbaren Rückstandes wiederzufinden. Hierbei handelt es sich offensichtlich auch um carboranartige Stoffe. Beim Erhitzen des Destillationsrückstandes mit Triäthylboran in geschlossenen Gefäßen erhält man daraus vor allem Alkylderivate des 1,5-Dicarbaclovopentaborans(5) (6) und des 2,4-Dicarbaclovoheptaborans(7) (10).

Die thermisch und gegenüber Oxydation instabilen Carborane wandeln sich bereits bei 150 bis 200 °C teilweise in kondensierte Carborane um. Die Gesamtausbeute an

Tabelle 2. Durch Massenspektrometrie nachgewiesene Organocarborane [a] aus der Enthalogenierung des Diäthyl-chlorborans.

Derivate des Carborans	Organocarboran	Gef. Summenformel [b]	Gef. Molekulargew. [c]	Gaschromatographisch getrennte Isomere [96]
1,5-C ₂ B ₃ H ₅	$C_9H_{19}B_3$	—	160	1
	$C_{10}H_{21}B_3$	—	174	
C ₂ B ₄ H ₆ ?	$C_{10}H_{22}B_4$	—	186	1
	$C_{12}H_{26}B_4$	—	214	
2,4-C ₂ B ₅ H ₇	$C_{10}H_{23}B_5$	170	170	4-5
	$C_{10}H_{23}B_5$	198	198 212	
2-CB ₅ H ₉	$C_{12}H_{27}B_5$	226	226	3
	$C_{13}H_{29}B_5$	—	240	
C ₂ B ₆ H ₈ ?	$C_{14}H_{31}B_5$	254	254	1
	$C_{10}H_{27}B_5$	202	202	
C ₂ B ₆ H ₈ ?	$C_{12}H_{31}B_5$	230	230	1
	$C_{12}H_{18}B_6$	238	238 252	
C _x B ₇ H _y ?	$C_{14}H_{32}B_6$	266	266	1
	$C_{16}H_{36}B_6$	294	294	
C _x B ₇ H _y ?	$C_{14}H_{33}B_7$	—	278	2
	$C_{16}H_{37}B_7$	—	292	
C _x B ₇ H _y ?	$C_{16}H_{37}B_7$	—	306	1
	$C_{16}H_{37}B_7$	—	320	
	$C_{16}H_{37}B_7$	—	334	

[a] Die Verbindungen werden bei Raumtemperatur von 30-proz. wässrigerem Wasserstoffperoxid in saurer Lösung nicht angegriffen und sind unter verminderter Druck destillierbar.

[b] Durch hochauflösende Massenspektrometrie [97] mit einem CEC 21-110 Gerät bestimmt.

[c] Unmittelbar nach der Enthalogenierung.

[d] Nach Erhitzen auf ca. 200 °C.

stabilen Carboranen lässt sich deshalb durch nachträgliches Erhitzen des Reaktionsgemisches erheblich steigern. Vorwiegend entstehen Alkylderivate des 1,5-Dicarbaclovopentaborans(5). Daneben findet man dann aber auch Vertreter neuer homologer Serien von Carboranen mit relativ hohen Molekulargewichten (vgl. Tabelle 2).

Bei der Enthalogenierung von Äthyl-difluorboran erzielt man wesentlich bessere Ausbeuten an Organocarboranen als aus Diäthylchlorboran [20]; vgl. Tabelle 1.

Tabelle 1. Zusammensetzung der bei der Enthalogenierung von Äthyl-halogenboranen in Tetrahydrofuran bei -5 bis 0 °C entstehenden identifizierten Organocarborane.

Summenformel [a]	Anzahl der Isomeren [b]	Organocarborane	erhalten aus:					
			(C ₂ H ₅) ₂ BCl + Li direkt isoliert		(C ₂ H ₅) ₂ BCl + Li nach Erhitzen auf 200 °C		C ₂ H ₅ BF ₂ + 2 Li direkt isoliert	
			% B [d]	% C [d]	% B [d]	% C [d]	% B [d]	% C [d]
C ₁₀ B ₃ H ₂₁	1	Derivat des 1,5-Dicarbaclovopentaborans (6)	—	—	2,42	2,02	—	—
C ₁₂ B ₄ H ₃₀	1	Aufbau und Struktur unbekannt [c]	ca. 5,0	—	ca. 0,50	—	—	—
C ₁₀ B ₅ H ₂₃	5	Derivate des 2,4-Dicarbaclovoheptaborans(7) (10)	0,33	0,17	0,59	0,30	0,27	0,27
C ₁₂ B ₅ H ₂₇	3		2,96	1,78	2,98	1,79	3,40	4,08
C ₁₃ B ₅ H ₂₉	1		—	—	0,61	0,40	—	—
C ₁₄ B ₅ H ₃₁	1		2,73	1,91	3,00	2,10	6,10	8,54
C ₁₀ B ₅ H ₂₇	2	Derivate des 2-Monocarbahexaborans(9) (2)	1,07	0,53	1,17	0,59	1,61	1,61
C ₁₂ B ₅ H ₃₁	1		0,85	0,51	0,76	0,46	7,28	8,86
gerundete Summe (ohne Berücksichtigung der Verbindung C ₁₂ B ₄ H ₃₀):			8,0	4,9	11,5	7,7	18,6	23,4

[a] Massenspektrometrisch bestimmt [97].

[b] Gaschromatographisch getrennt [96].

[c] Thermisch instabil und autoxydabel.

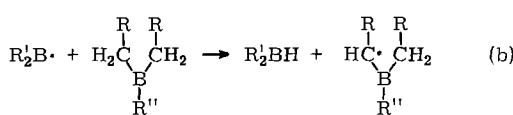
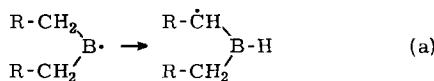
[d] Anteil des Bors bzw. des gesamten im Organocarboran gebundenen Kohlenstoffs, bezogen auf Bor- und Kohlenstoffanteil im Organohalogenboran.

Der direkt entstehende, destillierbare Anteil enthält Alkylderivate des 2-Carbahexaborans(9) (2) und des 2,4-Dicarbaclovoheptaborans(7) (10). Vor allem ist die Ausbeute an den Derivaten von (2) gegenüber der bei der Enthalogenierung von Dialkylchlorboranen erhöht. Instabile Verbindungen mit drei bis fünf Boratomen werden praktisch nicht gebildet. Der Anteil des in den sauerstoffbeständigen, destillierbaren Organocarboranen gebundenen Bors beträgt bis zu ca. 20% vom Bor des Alkyl-difluorborans. Etwa die Hälfte der *B*-Äthylgruppen lässt sich als Triäthylboran zurückgewinnen.

Organocarborane mit 3 bis 7 B-Atomen entstehen auch bei ca. -5°C aus dem Diäthyläther-trifluorboran mit Lithium in Gegenwart von Triäthylboran in Tetrahydrofuran. Die Zusammensetzung des Carborangemisches hängt wie bei der Enthalogenierung der Alkylhalogenborane vom Verhältnis R:X ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{F}$) ab. Ist $\text{R:X} = 2:1$ oder $1:1$, so überwiegen die thermisch instabilen Carborane. Geht man zu einem Verhältnis $\text{R:X} = 1:2$ über, dann nimmt der Anteil an Organocarboranen vom Clovotyp auf Kosten der instabilen Verbindungen zu. Gleichzeitig erhält man größere Mengen an hochsiedenden Organocarboranen und an nicht destillierbaren Produkten.

Die Vorgänge bei der Enthalogenierung von Alkylhalogenboranen sind noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Eine wesentliche Rolle dürfte jedoch nicht nur die Bildung und Umwandlung freier Radikale, sondern auch der durch BH-Bindungen katalysierte Austausch der Substituenten am Bor [98] spielen. Enthalogeniert man nämlich Dialkylhalogenborane mit Lithium in Gegenwart von Alkenen, so bilden sich Carborane nur in ganz geringen Mengen, da dann offensichtlich die für den Ligandenaustausch notwendigen BH-Anteile durch Addition an die C=C-Bindung abgefangen werden [94]. Dies ist auch beim Enthalogenieren unterhalb -15°C der Fall, da der durch BH-Bindungen katalysierte Austausch dann praktisch eingefroren ist.

Im ersten Reaktionsschritt entstehen vermutlich kurzlebige C-Radikale aus den freien Alkylbör-Radikalen [+] durch Wanderung eines Wasserstoffatoms von einem α -Kohlenstoffatom an das Bor (Gl. (a)). Eine intermolekulare Wasserstoffübertragung (Gl. (b)) ist allerdings nicht auszuschließen.



Wird nämlich Diäthylchlorboran bei -30°C in Gegenwart von Tripropylboran mit Lithium umgesetzt, so findet man außer zwei- und dreifach borylierten C_2 -Einheiten auch mehrfach borylierte C_3 -Reste. Diese lassen sich über die entsprechend deuterierten Kohlenwasserstoffe qualitativ nachweisen. Hierzu werden die Organoborane mit einem geeigneten Trialkylaluminium – z. B. Trioctylaluminium – umgesetzt [98a],

[*] In einigen Fällen gelang es, diese freien Radikale nach der Enthalogenierung durch Zugabe von Pyridin als stabile freie BN-Radikale [98b] abzufangen [95].

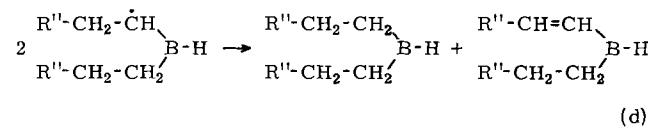
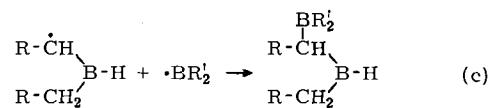
[97] D. Henneberg, Mülheim/Ruhr, Massenspektrometrische Messungen, insbesondere Untersuchungen mit einem hochauflösenden Massenspektrometer Modell CEC 21-110; vgl. D. Henneberg, Z. analyt. Chem. 205, 124 (1964).

[98] R. Köster, Angew. Chem. 73, 66 (1961); R. Köster u. G. Schomburg, Angew. Chem. 72, 567 (1960).

[98a] R. Köster u. G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. 629, 89 (1960).

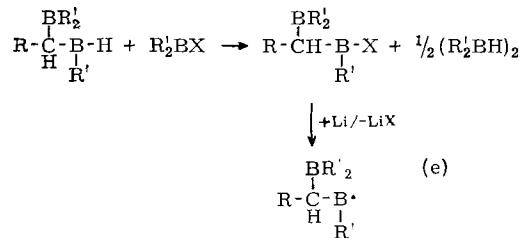
und die dabei entstehenden Mischungen von aluminium- und bororganischen Verbindungen anschließend mit D_2O zersetzt.

Die Kombination eines C-Radikals mit einem *B*-Radikal führt zu einer neuen BC-Bindung (Gl. (c)).



Eine Disproportionierung des C-Radikals nach (d) ist weitgehend auszuschließen, da nach der Enthalogenierung in Gegenwart eines Überschusses an Olefin niemals Alkenylgruppen am Bor nachgewiesen werden konnten.

Neue Dialkylboryl-Radikale können z. B. nach (e) entstehen.



Beim weiteren Aufbau zu den Carboranen dürften im Gegensatz zu einer früheren Annahme [94] Zwischenstufen der Art $\text{R}-\text{C}(\text{BR}_2)_3$ bei der Enthalogenierung keine oder zumindest keine entscheidende Rolle spielen. Wie inzwischen aus den Untersuchungen über die Hydroborierung von Dialkyl-(1-alkinyl)boranen mit Alkyldiboranen (vgl. Abschnitt 3.2.2.4.2) bekannt wurde [21], wandeln sich Verbindungen dieser Art bereits bei Raumtemperatur oder bei schwachem Erwärmen in Trialkylborane und alkylierte 1,5-Dicarbaclopopentaborane(5) (6) um. Derivate von (6) ließen sich jedoch nicht als primäre Produkte der Enthalogenierung von Alkylhalogenboranen nachweisen; vgl. Tabelle 2.

Eine Variante der Enthalogenierung, die ebenfalls zu stabilen BC-Verbindungen führt, wurde bei arylierten Boranen gefunden [99]. Dibromphenylboran und Diphenylacetylen liefern in Gegenwart von metallischem Kalium eine Verbindung, der man wegen ihrer Stabilität gegenüber Sauerstoff und dem Fehlen von $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen nicht die Struktur des Hexaphenyl-1,4-diboracyclohexa-2,5-diens, sondern die eines oktaedrischen C_4B_2 -Gerüsts zuschrieb.

Es könnte sich dabei aber auch in Analogie zu den Resultaten aus der aliphatischen Reihe (vgl. Abschnitt 2.3.4.2) um ein hexaphenyliertes C_4B_2 -Carboran handeln, dem die Struktur einer pentagonalen Pyramide mit einem Boratom an der Spitze wie in (4) zugrundeliegt.

3.2.2.2. Carborane aus Alkyldiboranen und Alkalimetallen

Alkylierte Carborane mit drei bis fünf Boratomen entstehen auch bei der Darstellung von Alkaliboranaten aus Alkyldiboranen und Alkalimetallen [100]. 2,3 g Natrium und 28 g Tetraäthyldiboran liefern z. B. bei 100 bis

[98b] R. Köster, G. Benedikt u. H. W. Schröter, Angew. Chem. 76, 649 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 514 (1964); R. Köster, H. Bellut u. E. Ziegler, Angew. Chem., im Druck.

[99] F. Joy, M. F. Lappert u. B. Prokai, J. organometallic Chem. 5, 512 (1966).

[100] R. Köster u. M. A. Grassberger, Angew. Chem. 77, 457 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 439 (1965).

110 °C außer den Hauptprodukten Natriumboratan und Triäthylboran [100a] 1,5 g eines Carborangemisches, das zu etwa 15% aus Verbindungen besteht, die gegen Wasserstoffperoxid bei Raumtemperatur stabil sind. Es handelt sich hauptsächlich um Alkylderivate des 2-Carba-hexaborans(9) (2) und des 2,4-Dicarbaclovoheptaborans(7) (10) (vgl. Tabelle 3). Die ebenfalls nachweisbaren kleinen Mengen an 1,5-Dimethyl-2,3,4-triäthyl-1,5-dicarbaclovo-pentaboran(5) bilden sich vermutlich

Tabelle 3. Durch Massenspektrometrie nachgewiesene Organocarborane [a] aus Äthyldiboranen und Alkalimetallen.

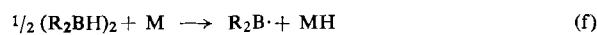
Organocarborane		Zuordnung
Gef. Molekulargewicht	Summenformel [b]	
174	C ₁₀ H ₂₁ B ₃	Derivat des 1,5-C ₂ B ₃ H ₅
190		Derivate einer unbekannten Verb.
218		
198		
212		
226	C ₁₂ H ₂₇ B ₅	Derivate des 2,4-C ₂ B ₅ H ₇
240		
254	C ₁₄ H ₃₁ B ₅	
202		Derivate des 2-CB ₅ H ₉
230	C ₁₂ H ₃₁ B ₅	
238		(vermutlich)
266	C ₁₄ H ₃₂ B ₆	Derivate des C ₂ B ₆ H ₈

[a] Die Verbindungen werden bei Raumtemperatur von 30-proz. wäßrigem Wasserstoffperoxid in saurer Lösung nicht angegriffen und sind unter verminderter Druck destillierbar.

[b] Durch hochauflösende Massenspektrometrie [97] mit einem Gerät CEC 21-110 bestimmt.

erst bei der Destillation infolge thermischen Abbaus instabiler Carborane. Der Hauptanteil (ca. 60%) der höhersiedenden Fraktion besteht aus Verbindungen, die thermisch und gegenüber Wasserstoffperoxid sowie Sauerstoff instabil sind. Ihr Anteil steigt im Vergleich zu dem der stabilen Organocarborane laufend an, wenn das Verhältnis von C₂H₅:H im eingesetzten Äthyldiboran größer wird, und beträgt bei der Reaktion von Äthyldiboran mit 0,6% Hydridwasserstoff schließlich ca. 75 %. Verwendet man Lithium anstelle von Natrium, so erhält man bei stark verminderter Reaktionsgeschwindigkeit aus den Alkyldiboranen die gleichen Carborane in geringerer Ausbeute. Mit Natrium-Kalium-Legierung (K₂Na) verläuft die Reaktion zwar bereits bei 50 °C einigermaßen rasch, liefert jedoch auch keine wesentlich anderen Ergebnisse.

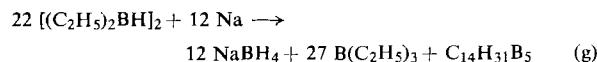
Die Bildung der Carborane aus Alkyldiboranen und Alkalimetallen dürfte durch die Bildung eines R₂B·-Radikals eingeleitet werden:



Das weitere Geschehen sollte dann im wesentlichen dem der Enthalogenierung von Alkyhalogenboranen gleichen (vgl. Abschnitt 3.2.2.1). Lediglich der BH-katalysierte Liganden-austausch ist wegen der relativ hohen Konzentration an BH-Gruppen erleichtert. Für die Synthese des 2,4-Dimethyl-1,3,5,6,7-pentaäthyl-2,4-dicarbaclovoheptaborans(7) aus Te-

[100a] R. Köster, Angew. Chem. 68, 383 (1956).

traäthyldiboran und Natrium läßt sich die summarische Gleichung (g) aufstellen:



Salzartige Verbindungen mit mehreren Boratomen konnten bisher nicht nachgewiesen werden.

3.2.2.3. Carborane durch Pyrolyse von Alkyldiboranen

Die Pyrolysat von Alkyldiboranen enthalten bis zu ca. 5% Organocarborane mit drei bis acht, vielleicht auch mehr Boratomen [101]. Nach dem Erhitzen von Äthyldiboranen auf ca. 170 °C findet man neben 1,5-Dimethyl-2,3,4-triäthyl-1,5-dicarbaclovo-pentaboran(5) vor allem Alkylderivate des 2,4-Dicarbaclovoheptaborans(7) (vgl. Tabelle 4). Ein alkyliertes Carboran C₁₄H₃₂B₆ ist durch hochauflösende Massenspektrometrie [97] ebenfalls nachgewiesen worden.

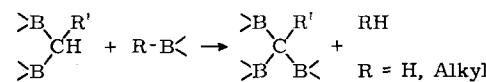
Tabelle 4. Durch Massenspektrometrie nachgewiesene Organocarborane [a] aus der Pyrolyse von Äthyldiboranen.

Organocarborane		Zuordnung
Gef. Molekulargewicht	Summenformel [b]	
160		
174	C ₁₀ H ₂₁ B ₃	Derivate des 1,5-C ₂ B ₃ H ₅
198		
212		
226		
240	C ₁₃ H ₂₇ B ₅	Derivate des 2,4-C ₂ B ₅ H ₇
254	C ₁₄ H ₃₁ B ₅	
266	C ₁₄ H ₃₂ B ₆	Vermutlich Derivate eines C ₂ B ₆ H ₈
280		
294		
236		
250		
264	C ₁₄ H ₃₃ B ₇	unbekannt
278		
292		
234	C ₁₀ H ₂₆ B ₈	
248	C ₁₁ H ₂₈ B ₈	
262		
276		
290		
304		
318	C ₁₆ H ₃₀ B ₈	

[a] Die Verbindungen werden bei Raumtemperatur von 30-proz. Wasserstoffperoxid in saurer Lösung nicht angegriffen und sind unter verminderter Druck destillierbar.

[b] Durch hochauflösende Massenspektrometrie [97] mit einem Gerät CEC 21-110 bestimmt.

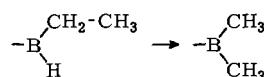
Die Bildung der Carborane aus den einfachen alkylierten Monoboranen verläuft vermutlich über CB₂- und CB₃-Gruppierungen, die durch intermolekulare Wasserstoff- oder Alkanabspaltung entstehen [102].



[101] R. Köster, W. Larbig u. G. W. Rotermund, Liebigs Ann. Chem. 682, 21 (1965).

[102] Bei der Hydrierung von Trialkylboranen mit Wasserstoff unter Druck zu Alkyldiboranen und/oder zu Diboran wurde schon früher beobachtet, daß Kondensationen dann besonders leicht eintreten, wenn der Borhydridgehalt zu hoch wird, und der Ansatz auf 180 °C oder höher erhitzt wird (R. Köster, G. Bruno u. P. Binger, Liebigs Ann. Chem. 644, 1 (1962)).

Während der Pyrolyse werden andererseits aber auch CC-Bindungen gespalten, wodurch z.B. aus Äthylresten am Bor B-Methylgruppen entstehen^[103].



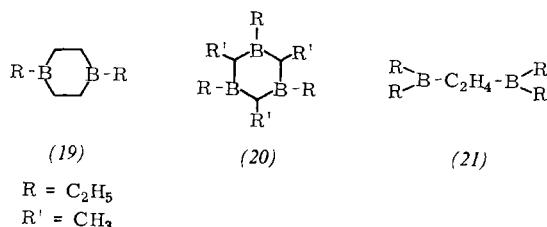
Die Molekulargewichte der bei der Pyrolyse von Äthyldiboranen entstehenden homologen Carborane unterscheiden sich daher jeweils nur um die Masse einer CH_2 -Gruppe (vgl. Tabelle 4).

3.2.2.4. Carborane durch Hydroborierung von Dialkyl-1-alkinylboranen

3.2.2.4.1. Aus Acetylen und Äthyldiboranen

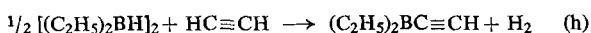
Während die elektrische Entladung eines Gemisches von Diboran und Acetylen nur kleine Mengen an Carboranen liefert (vgl. Abschnitt 3.1.3. und 3.1.4.)^[63], sind die am Bor alkylierten Carborane durch rasches Einleiten von Acetylen in Tetraäthyldiboran bei Raumtemperatur und nachträgliches Erhitzen unter Druck im präparativen Maßstab zugänglich^[19, 62].

Neben einfachen cyclischen [(19), (20)] und nicht cyclischen Hydroborierungsprodukten (21)

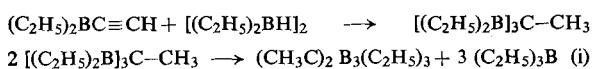


bildet sich in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen insbesondere 1,5-Dimethyl-2,3,4-triäthyl-1,5-dicarbaclovopentaboran(5) in Ausbeuten zwischen 10 und 15%^[62]. Sehr kleine Mengen an Homologen dieses Carborans sind ebenfalls nachzuweisen.

Als Zwischenstufe dieser Synthese dürfte in Übereinstimmung mit den im folgenden Abschnitt geschilderten Ergebnissen das Diäthyl-äthinylboran eine Rolle spielen, das sich aus Acetylen und dem Tetraäthyldiboran unter Abspaltung von Wasserstoff bilden müßte:



Die Hydroborierung des Diäthyl-äthinylboran mit Tetraäthyldiboran führt dann vermutlich zum 1,1,1-Tris(diäthylboryl)äthan, das anschließend in Triäthylboran und das 1,5-Dicarbaclovopentaboran(5)-Derivat disproportioniert (Gl. (i)).



Aus Acetylen und Äthyldiboran erhält man außerdem noch höhere Carborane, vor allem Derivate des 2-Carbahexaborans(9) (2) und des 2,4-Dicarbaclovoheptaborans(7) (10) (vgl. Tabelle 5).

[103] R. Köster u. W. Larbig, Angew. Chem. 73, 620 (1961).

Tabelle 5. Durch Massenspektrometrie nachgewiesene Organocarborane [a] aus der Hydroborierung von Acetylen mit Äthyldiboran.

Gef. Organocarborane	Zahl der gaschromatographisch nachgewiesenen Isomeren [96]	Zuordnung
Molekulargewicht	Summenformel [b]	
174	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{B}_3$	Derivat des $1,5\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_5$
198	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{B}_5$	
212	$\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{B}_5$	
226	$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{B}_5$	Derivate des $2,4\text{-C}_2\text{B}_5\text{H}_7$
240	$\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{B}_5$	
254	$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{B}_5$	
202	$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{B}_5$	Derivate des $2\text{-C}\text{B}_5\text{H}_9$
230	$\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{B}_5$	
266	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{B}_6$	Vermutlich Derivat des $\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_8$

[a] Die Verbindungen bei Raumtemperatur werden von 30-proz. wäßrigem Wasserstoffperoxid in saurer Lösung nicht angegriffen und sind unter verringertem Druck unzersetzt destillierbar.

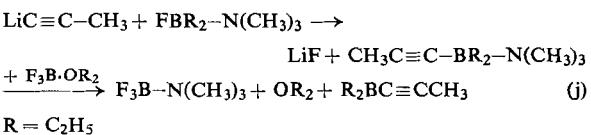
[b] Durch hochauflösende Massenspektrometrie [97] mit Gerät CEC 21-110 bestimmt.

Auch Carborane mit mehr als fünf Boratomen lassen sich nachweisen. Unter anderem wurde eine Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{B}_6$ isoliert, die nach dem ^1H -NMR-Spektrum vermutlich das *C,C'*-Dimethyl-pentaäthylderivat eines Dicarbaclovoocataborans(8) [(11) oder (12)] ist.

3.2.2.4.2. Aus Alkyldiboranen und Dialkyl-1-alkinylboranen

Die Bildung von Carboranen bei der Einwirkung von Acetylen auf Äthyldiboran, für die der eben geschilderte Reaktionsweg postuliert wurde, regte dazu an, eine Synthese von Carboranen durch die Hydroborierung von Alkinylboranen mit Alkyldiboranen auszuarbeiten. Es zeigte sich, daß vor allem die Alkylderivate des 1,5-Dicarbaclovopentaborans(5) auf diesem Weg in relativ hohen Ausbeuten zugänglich sind^[21].

Wesentlich war das Ausarbeiten einer Darstellungsmethode für die bislang unbekannten, nicht komplex gebundenen Dialkyl-1-alkinylborane^[104]. Aus den Trimethylamin-Addukten dieser Verbindungen, die in hoher Ausbeute aus Alkinyl-lithium und den Trimethylamin-dialkylfluorboranen zugänglich sind, lassen sich beispielsweise mit dem Bortrifluorid-Diäthyläther-Addukt die freien Dialkyl-1-alkinylborane gewinnen:

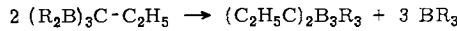
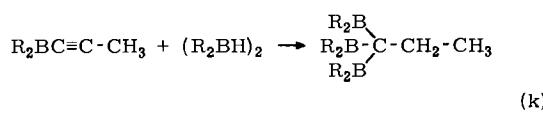


Die Hydroborierung dieser Dialkyl-1-alkinylborane mit Alkyldiboranen führt in Ausbeuten von über 50% zu den Alkylderivaten des 1,5-Dicarbaclovopentaborans(5). Enthält das Hydroborierungsreagens andere Alkyreste als die Dialkyl-1-alkinylborane, dann entstehen 1,5-Dicarbaclovopentaborane mit verschiedenen Alkygruppen an den Boratomen^[21]. Untersucht wurde bisher u.a. die Hydroborierung von Diäthyl-1-propinylboran und Diäthyl-1-octinylboran mit Äthyl- und mit Methyl-diboranen. Die Verteilung der Alkygruppen an den Boratomen des Carborans und des Trialkylborans entspricht bei der Methyl- und Äthylverbindung nicht vollständig der zu erwartenden statistischen Verteilung^[105].

[104] H.-J. Horstsäfer, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1966.

[105] R. Köster u. H.-J. Horstsäfer, unveröffentlichte Arbeiten, 1966.

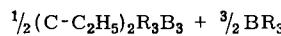
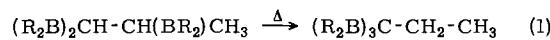
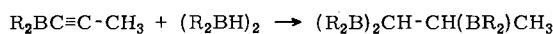
Zwischenprodukte bei der Bildung der C_2B_3 -Carborane sind offensichtlich Verbindungen mit CB_3 -Gruppierung, die zu den stabileren C_2B_3 -Carboranen disproportionieren (Gl. (k)).



$R = C_2H_5, C_3H_7$

Neben den Derivaten des 1,5-Dicarbaclovopentaborans (5) findet man auch in geringen Mengen höhersiedende Organocarborane mit bis zu fünf Boratomen im Gerüst. Die nicht destillierbaren Anteile enthalten ebenfalls noch Verbindungen mit carboranhaltigen Strukturen.

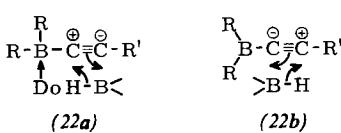
Durch nachträgliches Erhitzen der Reaktionsmischungen erhält man, wahrscheinlich infolge Isomerisierung von 1,1,2-triborylierten Alkanen, weitere Carborane^[21] (Gl. (l)).



$R = C_2H_5, C_3H_7$

Die Ausbeuten an 1,5-Dicarbaclovopentaboran(5)-Derivaten sind am besten, wenn man mit verdünnten Lösungen der Tetraalkyldiborane in Trialkylboran arbeitet. Das Hydroborierungsreagens ist dann praktisch frei von RBH_2 - und BH_3 -Anteilen und besteht aus Dialkylborhydriden R_2BH ^[106]. Dadurch wird eine weitgehend selektive BH-Addition ermöglicht, die bei den 1-Alkinylboranen zur Bildung von 1,1,1-triborylierten Alkanen führt.

Sehr wesentlich ist auch, daß bei der Synthese der C_2B_3 -Carborane nicht komplex gebundene Dialkyl-1-alkinylborane eingesetzt werden. Die Additionsverbindungen mit Aminen reagieren nämlich wie die Alkalimetall-trialkyl-1-alkinylboranate $M[R_3BC\equiv CR']$ (24) mit Alkyldiboraten bevorzugt zu 1,2-diborylierten Alkenen (23). Die $C\equiv C$ -Bindung ist dann gerade umgekehrt [(22a)] polarisiert wie bei den freien 1-Alkinylboranen (22b).



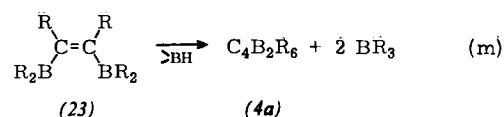
Do = Elektronendonator

Falls sich 1,2-diborylierte Alkene (23) aber einmal gebildet haben, disproportionieren sie in Gegenwart von Borhydriden sehr leicht in stabilisierte C_4B_2 -Verbindungen (vgl. Abschnitt 3.2.2.5). In Anwesenheit von Lewis-Basen ist somit die Darstellung von C_2B_3 -Organocarboranen durch Hydroborierung der Dialkyl-1-alkinylborane nicht mehr möglich.

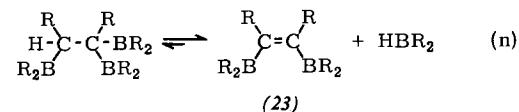
3.2.2.5. Carborane („Boracarbane“) aus 1,2-diborylierten Alkenen

Die Disproportionierung von 1,2-Bis(dialkylboryl)alkenen (23) führt zu vollständig alkylierten Derivaten des Tetracarbahexaborans (6) (4a)^[6].

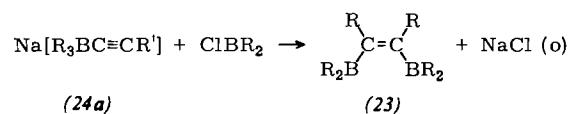
[106] R. Köster, G. Griasnow, W. P. Larbig u. P. Binger, Liebigs Ann. Chem. 672, 1 (1964).



Der Ligandenaustausch nach (m) tritt in Gegenwart von Alkyldiboraten oberhalb 40 °C ein und verläuft dann annähernd quantitativ, da die durch Hydroborierung entstehenden triborylierten Alkane leicht in die Komponenten zerfallen (Gl. (n)).

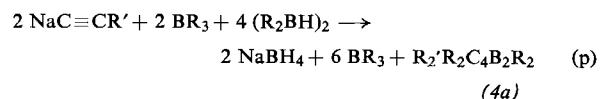


Die Verbindungen (23) lassen sich beispielsweise aus Natrium-trialkyl-1-alkinylboranen (24a) und Dialkylchlorboranen in Ausbeuten bis zu 80% gewinnen (Gl. (o))^[107].



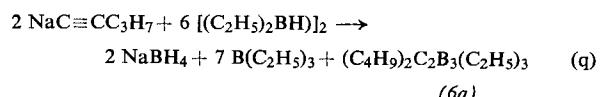
Die Reaktion (o) führt ausschließlich zum *cis*-(23) und gelingt mit vielen Dialkyl-chlorboranen R_2BCl ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$) und Natrium-trialkyl-1-alkinylboranen $Na[R_3BC\equiv CR']$ ($R = CH_3, C_2H_5; R' = CH_3, C_2H_5$). Aus 2,3-Bis(diäthylboryl)-2-penten erhält man z. B. in fünf bis sechs Stunden neben Triäthylboran isomere Tetraäthyl-*C,C'*-dimethyl-2,3,4,5-tetracarbahexaborane (6) (4a).

Die Verbindungen (4a) kann man allerdings auch aus Natrium-1-alkinylen in Gegenwart von Trialkylboranen mit Tetraalkyldiboraten nach (p) ohne Isolierung von (23) erhalten.



z. B. $R = C_2H_5; R' = C_3H_7$

Neben Natriumboranat und Trialkylboran gewinnt man (4a) in Ausbeuten von über 50%. Arbeitet man ohne Trialkylboran, so bilden sich hauptsächlich hochmolekulare Verbindungen neben kleinen Anteilen von Alkyl-derivaten des 1,5-Dicarbaclovopentaborans (5) (6) (Gl. (q)).



Die Organoderivate mit dem Gerüst C_4B_2 (4a) sind in mancher Hinsicht den Organocarboranen ähnlicher als den Organoboranen. Die BC-Bindungen der Verbindungen (4a) werden auch bei mehrstündigem Kochen mit 6N Schwefelsäure praktisch nicht gespalten. Ähnlich stabil sind sie gegenüber Methanol und Äthanol bis ca. 150 °C. Erst Propion-

[107] P. Binger u. R. Köster, Tetrahedron Letters 1965, 1901

säure liefert in der Siedehitze neben Tetrapropionylpyroborosäure ($C_3H_7OCO_2BOB(OCOC_3H_7)_2$) *cis*-Penten und ein Gemisch isomerer Decene.

Trimethylamin-N-oxid, welches sämtliche BC-Bindungen von Organoboranen schon wenig oberhalb Raumtemperatur glatt oxydiert^[107a], greift die C_4B_2 -Verbindungen selbst in siedendem Benzol nicht an. Mit molekularem Sauerstoff und Wasserstoffperoxid tritt jedoch bereits bei Raumtemperatur langsame Oxydation ein^[61]. Gerade dadurch unterscheiden sich aber diese organisch substituierten Tetracarborahexaborane (Diborahexacarbane) von den kondensierten Organocarboranen der Reihe $C_2B_xR_{x+2}$ (vgl. Abschnitt 3.2.2.1).

Erhitzt man die 1,2-diborylierten Alkene in Gegenwart von BH -Verbindungen über ca. 80 °C, so treten C–C-Spaltungen und andere irreversible Reaktionen (z. B. Cyclisierungen) ein^[108]. Mit den am Bor äthylierten Verbindungen bilden sich vor allem Diboracyclopentene und ähnliche Produkte, während (23) mit Methylgruppen am Bor selbst noch bei 150 °C vorwiegend in die C_4B_2 -Verbindung umgewandelt werden können.

Die Disproportionierung der *cis*-1,2-diborylierten Alkene nach Gl. (o) ist auch bei Raumtemperatur mit UV-Bestrahlung möglich^[61]. Allerdings spielen dabei Nebenreaktionen eine wesentliche Rolle.

3.3. Umwandlungen von Carboranen ineinander

3.3.1. Thermische Isomerisierungen

Bisher sind nur in einigen Fällen alle theoretisch möglichen Gerüstisomere der Carborane bekannt. Manchmal gelingt es, die Isomeren durch Erhitzen ineinander umzuwandeln, wozu allerdings manchmal beträchtliche Aktivierungsenergien nötig sind.

3.3.1.1. Isomerisierung der Dicarbaclovododecaborane(12)

Bekanntestes Beispiel einer Isomerisierung von Carboranen ist die Bildung des 1,7-Dicarbaclovododecaborans(12) [*meta*-Carboran (7b)] bei 450–500 °C aus dem nach LCAO-Rechnungen^[28] instabileren *ortho*-Carboran (7a)^[31, 109].

Aus den experimentellen Daten ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 62 kcal/mol^[110]. Im Übergangszustand ist eine Anordnung der Bor- und Kohlenstoffatome in Form eines Würfeloktaeders denkbar^[68, 111]; vgl. Abbildung 13. Auch einige der am Kohlenstoff

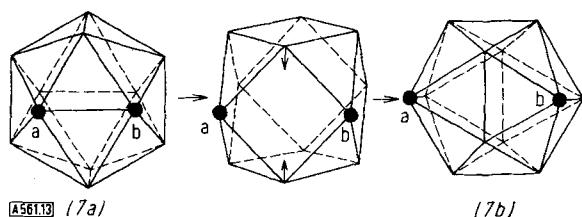


Abb. 13. Gerüstisomerisierung von Dicarbaclovododecaboranen(12) (7). [*o*-Carboran (7a) → *m*-Carboran (7b)].

[107a] R. Köster u. Y. Morita, Angew. Chem. 78, 589 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 580 (1966).

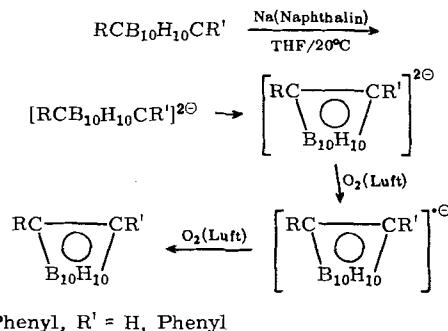
[108] P. Binger, unveröffentlichte Versuche, 1966.

[109] D. Grafstein u. J. J. Dvorak, US-Pat. 3 226 429 (1961), Thiokol Chem. Corp.; Chem. Abstr. 64, 8235b (1966).

[110] R. M. Salinger u. C. L. Frye, Inorg. Chem. 4, 1815 (1965).

substituierten *ortho*-Carborane lassen sich durch Erhitzen in die stabileren *meta*-Verbindungen umwandeln^[31, 109, 110, 112, 113]. Dabei spielen offenbar neben elektronischen manchmal auch sterische Effekte eine Rolle. 1,2-Bis(methyldiphenylsilyl)-1,2-dicarbaclovododecaboran(12) lagert sich beispielsweise schon bei 260 °C in das *meta*-Isomere um. Die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie beträgt hier nur 45 kcal/mol^[110].

Derivate des *m*-Carborans können umgekehrt über das Dianion des Dicarbaclovododecaborans(14) in *o*-Carborane übergeführt werden^[113a].



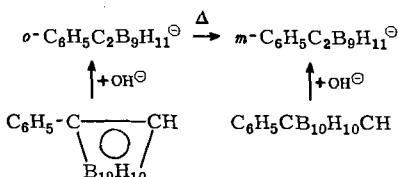
Dies ist in Übereinstimmung mit den Voraussagen von Lipscomb^[4].

Erhitzt man schließlich das *meta*-Carboran bis nahe an seinem Zersetzungspunkt von etwa 630 °C, so bildet sich teilweise 1,12-Dicarbaclovododecaboran(12) (7c) (*para*-Carboran)^[76].

Die Zusammensetzung des so erhaltenen Gemisches von *meta*- und *para*-Verbindung ist qualitativ in guter Übereinstimmung mit der Statistik, die sich aufgrund der gleichen, aus LCAO–MO-Rechnungen ermittelten Energieinhalte^[28] für beide Isomere ergibt.

3.3.1.2. Isomerisierung der Dodecahydrodicarbaundecaborate(1–)

Auch das Dodecahydro-*ortho*-dicarbaundecaborat(1–) $C_2H_9B_{12}^-$ kann durch Erhitzen auf 300 °C in das *meta*-Isomere umgewandelt werden^[114]. Dieses ist mit dem durch basischen Abbau (vgl. Abschnitt 3.3.3.1.) von *meta*-Carboran gewonnenen Produkt identisch.



[111] R. Hoffmann u. W. N. Lipscomb, Inorg. Chem. 2, 231 (1963).

[112] S. Papetti u. T. L. Heying, Inorg. Chem. 3, 1448 (1964).

[113] L. I. Sacharkin u. W. N. Kalinin, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1965, 2206; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci. 1965, 2173; Chem. Abstr. 64, 9751d (1966).

[113a] L. I. Sacharkin, W. N. Kalinin u. L. S. Podvisockaja, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1966, 1495.

[114] P. M. Garret, F. N. Tebbe u. M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 86, 5016 (1964).

3.3.1.3. Isomerisierung von Dicarbaclovodecaboran(10)

Für die sieben möglichen isomeren Dicarbaclovodecaborane(10) (14) folgt aus LCAO-MO-Rechnungen^[11] eine abnehmende Stabilität in der Reihe (a,b = Indices der C-Atome): 1,10 > 1,6 > 1,2 > 2,4 > 2,8 > 2,3 > 2,7.

Das durch Pyrolyse von *C,C'*-Dimethyl-dicarbanonaboran(13) (vgl. Abschnitt 3.3.3.2.) zugängliche Dimethyl-1,6-dicarbaclovodecaboran lagert sich bei 350 °C nahezu quantitativ in das stabilere 1,10-Isomere um^[67]; vgl. Abbildung 14.

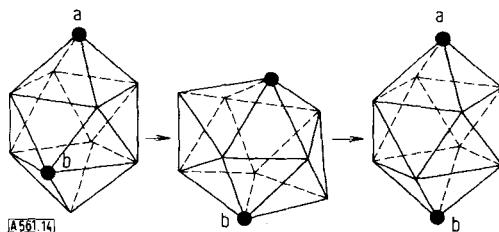


Abb. 14. Gerüstisomerisierung von Dicarbaclovodecaboranen(10) (14); Umwandlung des 1,6- in das 1,10-Isomere.

3.3.1.4. Isomerisierung von Dicarbaclovohexaboran(6)

Das oktaedrische 1,2-Dicarbaclovohexaboran(6) (*9a*) lässt sich durch Erhitzen auf 250 °C nahezu quantitativ in das stabilere symmetrische 1,6-Isomere (*9b*) umwandeln^[81]. Die Umlagerung ist über eine pentagonale

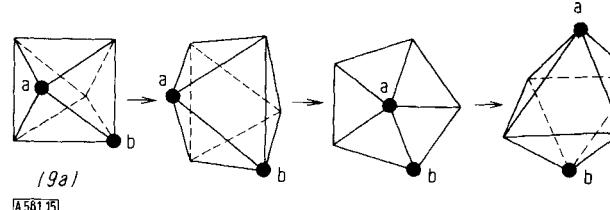


Abb. 15. Gerüstisomerisierung von Dicarbaclovohexaboranen(6); Umwandlung von (9a) in (9b).

Pyramide denkbar^[68, 111]; vgl. Abbildung 15. Ein trigonales Prisma mit D_{3h} -Symmetrie ist als Zwischenstufe allerdings nicht vollkommen auszuschließen^[68, 111].

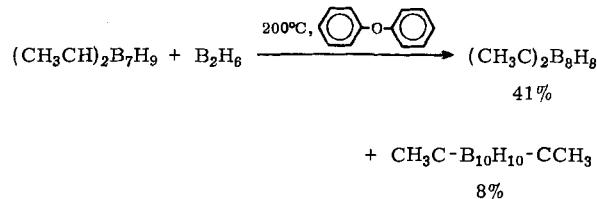
3.3.2. Carborane durch Aufbau aus niedrigeren Carboranen

Durch Aufbau aus niedrigeren Carboranen sind bisher nur ganz vereinzelt neue Carborane gewonnen worden. Die Einlagerung einer B_1 -Einheit in das $C_2B_9H_{11}^{2\ominus}$ -Ion (8) zum neutralen *B*-Phenyl-*o*-carboran gelingt beim Dinatriumsalz des (1)-2,3-Dicarbollid-Ions (8) mit Phenylchlorboran ($-40^\circ C$, THF)^[115]. Es soll sich das 3-Phenyl-Derivat von (7a) bilden (vgl. auch Schema 1).

Auch aus den Ergebnissen der Pyrolyse von Dicarbonanaboran(13) (vgl. Abschnitt 2.3.2.3) in Gegenwart von Diboran^[67] folgt, daß offensichtlich ein stufenweiser Aufbau höherer kondensierter Carborane aus niedrigeren, nicht vollständig kondensierten Vertretern

[115] *M. F. Hawthorne u. P. A. Wegner*, J. Amer. chem. Soc. 87, 4392 (1965).

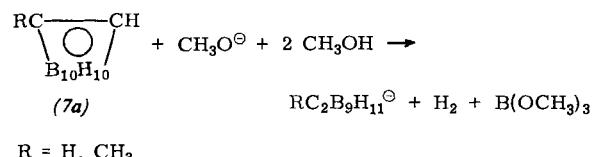
recht allgemein möglich ist. In relativ hoher Ausbeute (41 %) erhält man aus *C,C'*-Dimethyl-dicarbanonaboran(13) und Diboran bei ca. 200 °C in Gegenwart von Diphenyläther das *C,C'*-Dimethyl-1,6-dicarbaclovodecaboran(10) (14) neben kleinen Mengen (8 %) des *C,C'*-Dimethylderivats des *m*-Carborans (7b).



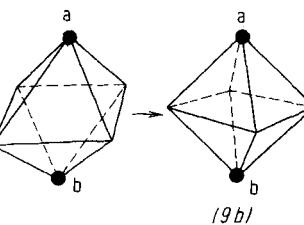
3.3.3. Carborane durch Abbau höherer Carborane

3.3.3.1. *Abbau mit Basen*

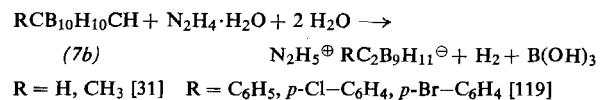
ortho-Carboran (7a) und dessen C-Substitutionsprodukte werden von starken Basen, z.B. äthanolischer Kalilauge, Aminen, Alkali-amiden oder Hydrazin, unter



Herausspalten eines Boratoms zu den Dodecahydro-dicarbaundecaboraten rasch abgebaut [56, 83, 116-118].



Aus kinetischen Messungen mit 1-Phenyl-*ortho*-carboran in 50-proz. äthanolischer Kalilauge^[83] folgt, daß die Reaktion erster Ordnung in bezug auf das Carboran und das Hydroxid-Ion ist. Versuche mit deuteriertem Carboran^[83] ergaben, daß das Boratom in 3- oder 6-Stellung abgelöst wird. *meta*-Carboran zeigt sich gegen nucleophilen Angriff stabiler als das *ortho*-Isomere. Während z.B. siedende methanolische Kalilauge nicht angreift, wird mit siedendem Hydrazinhydrat auch das *meta*-Carboran (7b) langsam ($R = H, CH_3$) oder relativ



[116] *D. Grafstein, J. Bobinski, J. Dvorak, H. Smith, N. N. Schwartz, M. S. Cohen u. M. M. Fein*, Inorg. Chem. 2, 1120 (1963)

[117] *L. I. Sacharkin u. W. N. Kalinin*, Tetrahedron Letters 1965, 407; Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1965, 579; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci. 1965, 567; Chem. Abstr. 63, 622f (1965).

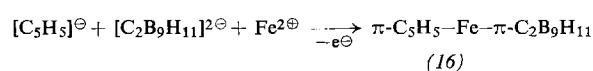
[118] M. F. Hawthorne, P. A. Wegner u. R. C. Stafford, Inorg. Chem. 4, 1675 (1965).

schnell ($R = C_6H_5$, p -Cl-C₆H₄) zum *m*-Undecaborat abgebaut [31, 119].

Aus den Anionen des *m*- und *o*-C₂B₉H₁₂[⊖] erhält man beim Ansäuern, z. B. mit Phosphorsäure [53, 83], die neutralen Dicarbaundecaborane(13) C₂B₉H₁₃.

Behandelt man dagegen das C₂B₉H₁₂[⊖]-Ion mit Natrium oder Natriumhydrid [77], so führt der weitere Entzug eines Protons zum „topfartigen“ Dianion C₂B₉H₁₁^{2⊖} (Dicarbollid-Ion) (8).

In Analogie zu den Reaktionen des Cyclopentadienyl-Anions lassen sich aus dem Dicarbollid-Ion mit Salzen der Übergangsmetalle Verbindungen darstellen, in denen das Übergangsmetall und der Carborankern über π -Bindungen miteinander verbunden sind, z. B. Eisen(III)- π -cyclopentadienyl- π -(1)-2,3-dicarbollid (16) [32, 77–79].



3.3.3.2. Oxydativer Abbau

Während 1,2-C₂B₁₀H₁₂ (7a) im sauren Medium von Wasserstoffperoxid, Peroxsäuren oder Chromsäure nicht angegriffen wird [10, 92, 116], lässt sich das Dicarbaundecaboran(11) C₂B₉H₁₁ (15) vom Dichromat-Ion in essigsaurer Lösung glatt zum Dicarbanonaboran(13) C₂B₇H₁₃ abbauen [86] (76% Ausbeute).

Die C-Methyl- und C-Phenylderivate reagieren in gleicher Weise unter Bildung der substituierten Dicarbanonaborane(13).

3.3.3.3. Pyrolytischer Abbau

Die wasserstoffreichereren, polyedrischen BC-Verbindungen sind weit weniger stabil als die kondensierten Carborane C₂B_nH_{n+2}. Verbindungen wie das 2,3-Dicarbahexaboran(8) (3) oder das *ortho*-Dicarbaundecaboran(13) lassen sich daher durch Erhitzen nicht in Isomere mit durch B-Atome getrennten Kohlenstoffatomen umwandeln. Vielmehr erhält man hierbei unter Abspaltung von Wasserstoff stabile kondensierte Carborane. In einigen Fällen verlaufen diese Reaktionen recht übersichtlich und in guter Ausbeute zu einheitlichen Produkten. *ortho*- und *meta*-Dicarbaundecaboran(13) C₂B₉H₁₃ gehen beim Erhitzen in das gleiche Dicarbaundecaboran(11) C₂B₉H₁₁ (15) mit nicht benachbarten Kohlenstoffatomen über [53, 54, 114].

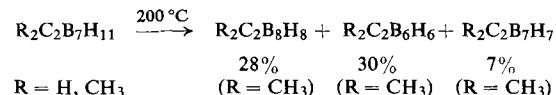
Der Wasserstoff spaltet sich aus der *meta*-Verbindung leichter als aus dem *ortho*-Isomeren ab [54]. Bei der Pyrolyse des *ortho*-Dicarbaundecaborans(13) tritt vermutlich zunächst eine Isomerisierung zum *meta*-Dicarbaundecaboran(13) ein. – Die am Kohlenstoff substituierten Dicarbaundecaborane(13) verhalten sich analog. Beim Erhitzen des *B*-Jod-Derivats C₂B₉H₁₂J entstehen dagegen hochmolekulare Produkte [120].

Dicarbanonaboran(13) disproportioniert bei 200 °C unter Abspaltung von Wasserstoff im wesentlichen zum Dicarbaclovoctaboran(8) [Struktur (11) oder (12)]

[119] L. I. Sacharikin u. W. N. Kalinin, Ž. obšč. Chim. 35, 1691 (1965); Chem. Abstr. 63, 18135f (1965).

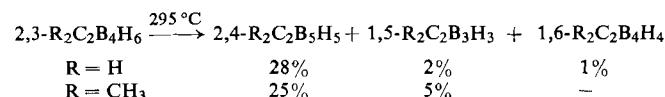
[120] F. P. Olsen u. M. F. Hawthorne, Inorg. Chem. 4, 1839 (1965).

und zum 1,6-Dicarbaclovodecaboran(10) [vgl. (14)] [67, 86]. Daneben entstehen auch kleinere Mengen an Dicarbaclovononaboran(9) (13).

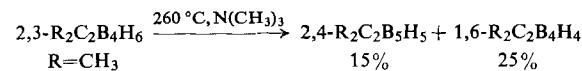


Bei der Pyrolyse müssen sich (vgl. Abschnitt 3.2.2.3) neue BC-Bindungen bilden, da Dicarbanonaboran(13) nach den bisherigen Untersuchungen im Gegensatz zu den kondensierten Carboranen keine Methin-, sondern lediglich Methylengruppen enthält [86].

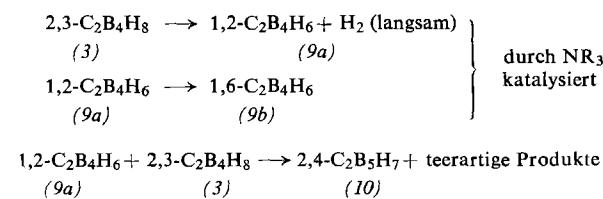
Aus 2,3-Dicarbahexaboran(8) (3) (Dihydrocarboran) erhält man bei 295 °C neben 1,5-Dicarbaclovopentaboran(5) (6) und 1,6-Dicarbaclovohexaboran(6) (9b) hauptsächlich 2,4-Dicarbaclovoheptaboran(7) (10) [81].



Am Kohlenstoffatom alkylierte 1,6-Dicarbaclovohexaborane(6) und 2,4-Dicarbaclovoheptaborane(7) sind analog den unsubstituierten Verbindungen aus den C-Alkyl-2,3-dicarbaclovohexaboranen(8) zugänglich [65, 81]. Aus der C,C'-Dimethylverbindung wird neben wenig 1,6-Dimethyl-1,6-dicarbaclovohexaboran(6) vor allem 2,4-Dimethyl-2,4-dicarbaclovopentaboran(7) gebildet. In Gegenwart eines Amins entsteht bereits bei tieferen Temperaturen wesentlich mehr vom C₂B₄-Carboran [65].



Für die Bildung des 1,6-Dicarbaclovohexaborans(6) und des 2,4-Dicarbaclovoheptaborans(7) wurde daher u.a. folgender Reaktionsablauf zur Diskussion gestellt [65]:



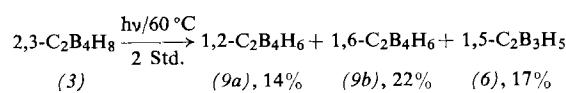
Auch die am Bor und am Kohlenstoff alkylierten 2-Carbahexaborane(9) wandeln sich thermisch in Carborane des kondensierten Typs um. Aus dem C-Methyl-pentaäthylderivat des C₂B₅H₉ bilden sich bei 200–250 °C neben Wasserstoff, Äthan und nicht näher identifizierten hochmolekularen Produkten das 1,5-Dimethyl-2,3,4-triäthyl-1,5-dicarbaclovopentaboran(5) und ein Gemisch von drei isomeren C,C'-Dimethyl-tetraäthylderivaten des 2,4-Dicarbaclovoheptaborans(7) [20].

3.3.3.4. Photolytischer Abbau

2,3-Dicarbahexaboran(8) (3) kann auch durch Belichtung zu kondensierten Carboranen abgebaut werden [121]. Bei dieser Arbeitsweise entstehen jedoch im Gegensatz

[121] J. R. Spielman u. J. E. Scott jr., J. Amer. chem. Soc. 87, 3512 (1965).

zur pyrolytischen Umwandlung vorwiegend Carborane, die weniger oder gleich viel B-Atome wie die Ausgangsverbindung enthalten. Nebenprodukte sind Wasserstoff, Diboran und Pentaboran(9).



Maximal erhält man insgesamt etwa 60% neue Carborane, bezogen auf umgesetztes 2,3-Dicarbahexaboran(8). Durch längere Bestrahlung sinkt die Ausbeute. Das weniger stabile 1,2-Dicarbaclohexaboran(6) (9a) wird dann kaum mehr gebildet.

4. Ausblick

Obwohl auf dem Gebiet der Carborane und carboranähnlichen Verbindungen bereits in relativ kurzer Zeit eine Fülle von Material gesammelt werden konnte, dürfte die Erforschung dieses neuen Zweiges der Bor-

chemie erst am Anfang stehen. Für eine technische Verwertung der neuen BC-Verbindungen sind bereits Ansätze vorhanden. So wurden z.B. zahlreiche Polymere aus Derivaten des 1,2-Dicarbaclohexaborans(12) synthetisiert und deren Eigenschaften geprüft [122]. Die Herstellungskosten sind allerdings sehr hoch.

Bessere Synthesen für die Carborane würden sicher die Diskussion über Anwendungsmöglichkeiten beleben. Die Lösung dieser Aufgabe sollte zusammen mit der Auffindung noch unbekannter BC-Systeme auch in Zukunft sehr reizvoll sein.

Eingegangen am 23. September 1966 [A 561]

[122] J. Green, N. Mayes, A. P. Kotloby, M. M. Fein, E. L. O'Brien u. M. S. Cohen, *J. Polymer Sci. B2*, 109 (1964); J. Green, N. Mayes u. M. S. Cohen, *ibid. A2*, 3113 (1964); *A3*, 3275 (1965); J. Green, N. Mayes, A. P. Kotloby u. M. S. Cohen, *ibid. A2*, 3135 (1964); R. A. Switsyn, A. F. Schigatsch, P. S. Sorokin u. A. P. Sinowewa, *Plastičeskie Massy 1965*, 27; *Chem. Abstr. 63*, 13419b (1965); R. A. Switsyn, A. F. Schigatsch, I. G. Sarischwili, A. A. Askadskij u. P. S. Sorokin, *Plastičeskie Massy 1965*, 18; *Chem. Abstr. 63*, 18275e (1965); A. F. Schigatsch, M. W. Sobolewskij, I. G. Sarischwili u. B. A. Akimov, *Plastičeskie Massy 1965*, 20; *Chem. Abstr. 63*, 4403 (1965).

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie VI^[**]

Synthese und Reaktionen der Cyansäureester

von E. GRIGAT UND R. PÜTTER ^[*]

1963 wurde eine einfache Synthese der bis dahin als nicht herstellbar geltenden, sterisch ungehinderten Cyansäureester aus Phenolen und Halogencyanen gefunden. 1964 entdeckte man mit der Thermolyse von Thiatriazol-Derivaten eine weitere Synthesemöglichkeit. Seither haben sich vor allem die Cyansäurearylester als vielseitig verwendbare Verbindungen erwiesen, als Ausgangskomponenten für zahlreiche neue Verbindungsklassen – z.B. Iminokohlensäureester-Derivate (-ester, -amide, -imide, -hydrazide, -hydroxylamide, -sulfamide, -sulphydrazide, -semicarbazide); Iminocarbonäureester; *s-Triazine*, *Pyrimidine*, *Tetrazole*, *Triazole*, *Triazolone*, *Oxadiazole*, *Thiadiazole*, *Benzoxazinone* u.a. – vorwiegend durch Addition nucleophiler oder 1,3-dipolarer Partner, oder als Hilfsmittel etwa zur H_2O - oder H_2S -Abspaltung und zur Cyangruppen-Übertragung.

Die Herstellung echter, d.h. über den Sauerstoff gebundener Ester (1) der Cyansäure blieb lange ein ungelöstes Problem. Da sich Cyansäure nur aus der Isoform (2b) zu Isocyanaten (3) umsetzen ließ^[1],



[*] Dr. E. Grigat und Dr. R. Pütter
Wissenschaftliches Laboratorium der Zwischenproduktenteilung der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen 509 Leverkusen-Bayerwerk

[**] Die Beiträge der vorangehenden fünf Reihen sind gesammelt in fünf Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., erschienen. Englische Ausgabe: Academic Press, New York-London. – Dieser Beitrag wird – erweitert um präparative Vorschriften – in Band VI dieser Reihe erscheinen.

[1] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band 8/3. Thieme, Stuttgart 1952, S. 89 u. 125.

wurde schon in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts versucht, das Molekül (1) durch Knüpfen einer Bindung zwischen einer Komponente RO- und einer Komponente -CN aufzubauen. Aber weder die Umsetzung von Unterchlorigsäureestern mit Cyaniden [2, 3] noch die Umsetzung von Phenolaten (oder Alkoholaten) mit Halogencyanen [4–10] führte zu Cyansäureestern.

- [2] T. Sandmeyer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 19, 862 (1886).
- [3] J. U. Nef, *Liebigs Ann. Chem.* 287, 274, 298 (1895).
- [4] S. Cloez, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 44, 482 (1857).
- [5] H. Gal, *Bull. Soc. chim. France* 6, 439 (1866).
- [6] A. W. Hofmann u. O. Olshausen, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 3, 269 (1870).
- [7] E. Mulder, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 15, 69 (1882).
- [8] J. Ponomareff, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 15, 515 (1882).
- [9] J. U. Nef, *Liebigs Ann. Chem.* 287, 310 (1895).
- [10] A. Hantzsch u. L. Mai, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 28, 2466 (1895).