

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten einiger Verbindungen.

6: Schmp. > 340 °C (Zers.); Ausbeute 63%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.86 (dd, *J* = 1.2, 4.8 Hz, 2H), 8.73 (dd, *J* = 1.4, 4.8 Hz, 2H), 8.01 (dd, *J* = 1.2, 8.1 Hz, 2H), 7.87 (dd, *J* = 1.4, 8.1 Hz, 2H), 7.41 (dd, *J* = 4.8, 8.1 Hz, 2H), 7.24 (dd, *J* = 4.8, 8.1 Hz, 2H), 3.63 (s, 12H), 3.09 (s, 4H), 2.93 (s, 2H), 2.65 (s, 2H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 165.6, 160.1, 157.2, 150.2, 150.0, 136.6, 134.9, 133.5, 131.9, 122.5, 122.3, 52.2, 46.5, 44.6, 42.2, 38.9, 38.7.

9: Schmp. > 340 °C (Zers.); Ausbeute 68%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.66 (brd, *J* = 4.7 Hz, 4H), 7.98 (dd, *J* = 1.2, 8.3 Hz, 2H), 7.15–7.35 (m, 6H), 3.78 (s, 6H), 2.86 (s, 4H), 2.73 (s, 4H), 2.14 (brs, 4H), 1.95 (s, 4H).

10: Schmp. 290 °C (Zers.); Ausbeute 14%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.20 (dd, *J* = 4.2, 1.5 Hz, 2H), 8.54 (dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, 2H), 7.65 (dd, *J* = 8.4, 4.3 Hz, 2H), 3.81 (s, 6H), 3.16 (s, 6H), 2.69 (s, 2H), 2.65 (s, 2H), 2.15 (s, 2H), 2.07 (s, 6H), 1.85 (d, *J* = 12.6 Hz, 1H), 1.40 (d, *J* = 12.6 Hz, 1H).

11: Schmp. 315 °C (Zers.); Ausbeute 68%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.21 (dd, *J* = 4.2, 1.5 Hz, 4H), 8.54 (dd, *J* = 8.5, 1.6 Hz, 4H), 7.65 (dd, *J* = 8.4, 4.2 Hz, 4H), 3.14 (s, 12H), 3.01 (s, 2H), 2.10 (s, 4H), 2.09 (s, 12H), 1.96 (s, 2H).

12: Schmp. 281 °C (Zers.); Ausbeute 44%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.23 (dd, *J* = 4.2, 1.5 Hz, 2H), 8.85 (dd, *J* = 4.8, 1.0 Hz, 1H), 8.71 (dd, *J* = 4.7, 1.3 Hz, 1H), 8.54 (dd, *J* = 8.5, 1.6 Hz, 2H), 8.03 (bd, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.84 (dd, *J* = 8.1, 1.3 Hz, 1H), 7.68 (dd, *J* = 8.4, 4.3 Hz, 2H), 7.43 (dd, *J* = 8.0, 4.8 Hz, 1H), 7.21 (dd, *J* = 8.1, 4.8 Hz, 1H), 3.60 (s, 6H), 3.16 (s, 2H), 2.87 (s, 2H), 2.85 (s, 2H), 2.73 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H), 2.31 (s, 2H), 2.12 (d, *J* = 12.8 Hz, 1H), 2.10 (s, 6H).

14: Schmp. 262–263 °C (Zers.); Ausbeute 51%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.65–8.75 (m, 4H), 8.63 (brd, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.95 (dd, *J* = 1.4, 8.1 Hz, 1H), 7.87 (ddd, *J* = 1.8, 7.8, 7.8 Hz, 2H), 7.59 (dd, *J* = 1.0, 8.1 Hz, 1H), 7.33 (ddd, *J* = 1.1, 4.8, 7.8 Hz, 2H), 7.24 (dd, *J* = 4.8, 8.1 Hz, 1H), 7.06 (dd, *J* = 4.8, 8.1 Hz, 1H), 4.70 (s, 2H), 3.70 (s, 6H), 3.03 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H), 3.23 (s, 2H), 1.93 (d, *J* = 10.8 Hz, 1H). EI-MS (%): *m/z*: 606 (*M*⁺, 3.1), 334 (38), 272 (86), 243 (22), 95 (25).

15: Schmp. 301 °C (Zers.); Ausbeute 85%. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.22 (dd, *J* = 4.2, 1.6 Hz, 2H), 8.80 (ddd, *J* = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 2H), 8.64–8.60 (m, 4H), 7.92 (ddd, *J* = 7.8, 7.8, 1.8 Hz, 2H), 7.67 (dd, *J* = 8.5, 4.3 Hz, 2H), 7.40 (ddd, *J* = 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 2H), 4.83 (s, 2H), 3.24 (s, 6H), 2.51 (s, 2H), 2.27 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H), 2.11 (s, 6H), 1.73 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H).

Analoge der hier beschriebenen Komplexe sind im Gange, um die Auswirkungen von Faktoren wie der räumlichen Trennung auf derartige Prozesse kennenzulernen.

Eingegangen am 29. April 1996 [Z 9078]

Stichworte: Cycloadditionen • Cyclopentadienone • Diels-Alder-Reaktionen • Rutheniumverbindungen

- [1] A. Juris, S. Barigelletti, S. Campagna, V. Balzani, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85.
- [2] a) J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, J.-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L. Decola, L. Flamigni, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 993; b) K. S. Schanze, K. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1180; c) L. F. Cooley, S. L. Larson, C. M. Elliott, D. F. Kelley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10694; d) C. K. Ryu, R. Wang, R. H. Schmehl, S. Ferrere, M. Ludwikow, J. W. Merkert, C. E. L. Headford, C. M. Elliott, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 430; e) S. L. Mecklenburg, B. M. Peek, J. R. Schoonover, D. G. McCafferty, C. G. Wall, B. W. Erickson, T. J. Meyer, *ibid.* **1993**, *115*, 5479; f) K. A. Opperman, S. L. Mecklenburg, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5295.
- [3] J. Bolger, A. Gourdon, E. Ishow, J.-P.-Launay, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1799; M. J. Crossley, P. L. Burn, S. J. Langford, J. K. Prashar, *ibid.* **1995**, 1921.
- [4] R. N. Warrener, M. A. Houghton, A. C. Schultz, F. R. Keene, L. S. Kelso, R. Dash, D. N. Butler, *Chem. Commun.* **1996**, 1151.
- [5] M.-T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 733; P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *ibid.* **1994**, *106*, 2432 bzw. **1994**, *33*, 2284.
- [6] J. M. Lawson, D. C. Craig, A. M. Oliver, M. N. Paddon-Row, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3841; K. Kumar, R. J. Tepper, Y. Zeng, M. B. Zimmt, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4051, zit. Lit.
- [7] a) R. N. Warrener, S. Wang, L. Maksimovic, P. M. Tepperman, D. N. Butler, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6141; b) R. N. Warrener, G. M. Elsey, M. A. Houghton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1417; c) R. N. Warrener, G. Abbenante, R. G. Solomon, R. A. Russell, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7639; d) R. N. Warrener, L. Maksimovic, G. M. Elsey, D. N. Butler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1831; e) R. N. Warrener, G. Abbenante, C. H. L. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3645; f) R. N. Warrener, I. G. Pitt, E. E.

- Nunn, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 621; g) R. N. Warrener, *Chem. Aust.* **1992**, *59*, 578; h) R. N. Warrener, P. Groundwater, I. G. Pitt, D. N. Butler, R. A. Russell, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1885; i) R. N. Warrener, D. A. Evans, R. A. Russell, *ibid.* **1984**, *25*, 4833; j) D. N. Butler, P. M. Tepperman, R. A. Gau, R. N. Warrener, W. H. Watson, R. P. Kashyap, *ibid.* **1995**, *36*, 6145.
- [8] R. N. Warrener, I. G. Pitt, D. N. Butler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1340.
 - [9] a) R. N. Warrener, G. M. Elsey, I. V. Sankar, D. N. Butler, P. Pekos, C. H. L. Kennard, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6745; b) D. N. Butler, R. A. Gau, P. M. Tepperman, R. N. Warrener, *ibid.* **1996**, *37*, 2825.
 - [10] R. N. Warrener, A. B. B. Ferreira, E. R. T. Tieckink, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2161.
 - [11] T. Mitsudo, K. Kokurya, T. Shinsugi, Y. Nakagawa, Y. Watanabe, Y. Takegami, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4492.
 - [12] Setzt man weniger DADAF ein und gibt die ganze Menge auf einmal zu, kann das Monoaddukt isoliert werden.
 - [13] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert (¹H-, ¹³C-NMR, IR-Spektroskopie); die Summenformeln wurden durch Mikroanalyse oder Massenspektrometrie ermittelt.
 - [14] A. B. B. Ferreira, R. N. Warrener, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - [15] C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4273.
 - [16] M. J. Ridd, D. J. Gakowski, G. E. Sneddon, F. R. Keene, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1949.
 - [17] [(Ru(bpy)₂)₂(μ-6)](PF₆)₄: Ausbeute 82%; λ_{max} (Metall-Ligand-Charge-Transfer, MLCT) = 448 nm (ε = 25 300 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹), CH₃CN-Lösung; E_{1/2} (Ru^{III}/Ru^{II}) = +1.04 V (gegen Ag/Ag⁺, 0.1 M [(C₄H₉)₄N]ClO₄ in CH₃CN, Pt-Arbeitsselektrode). [(Ru(bpy)₂)₂(μ-9)](PF₆)₄: Ausbeute 88%; λ_{max} (MLCT) = 448 nm (ε = 26 100 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹), CH₃CN-Lösung; E_{1/2} (Ru^{III}/Ru^{II}) = +0.97 V (gegen Ag/Ag⁺, 0.1 M [(C₄H₉)₄N]ClO₄ in CH₃CN, Pt-Arbeitsselektrode). [(Ru(bpy)₂)₂(μ-11)](PF₆)₄: Ausbeute 92%; λ_{max} (MLCT) = 450 nm (ε = 31 400 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹), CH₃CN-Lösung; E_{1/2} (Ru^{III}/Ru^{II}) = +1.06 V (gegen Ag/Ag⁺, 0.1 M [(C₄H₉)₄N]ClO₄ in CH₃CN, Pt-Arbeitsselektrode).
 - [18] L. De Cola, V. Balzani, F. Barigelletti, L. Flamigni, P. Belser, S. Bernhard, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, *114*, 534.
 - [19] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1991**.

Decakis(dichlormethyl)-1,12-dicarba-closo-dodecaboran(12): Tarnung eines ikosaedrischen Carborans mit sperrigen funktionellen Substituenten**

Wei Jiang, Carolyn B. Knobler und M. Frederick Hawthorne*

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

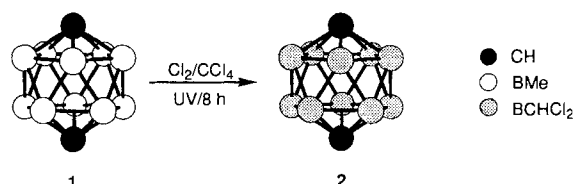
Ikosaedrische Carborane sind strukturell einzigartig und werden wegen ihrer Eigenschaften sowohl in der organischen als auch in der Boranchemie verwendet. Sie sind thermisch und chemisch ausgesprochen stabil und können Substituenten in starren Anordnungen räumlich fixieren, so daß ihre Derivate als Baueinheiten für modular zusammengesetzte Verbindungen von Interesse sind^[1]. Anders als Substitutionen an den Gerüst-kohlenstoffatome von Carboranen^[2] verlaufen Substitutionen an den BH-Einheiten des Gerüsts wegen der fehlenden regio-spezifischen Kontrolle uneinheitlich, weshalb sie von be-

[*] Prof. M. F. Hawthorne, Dr. W. Jiang, Dr. C. B. Knobler
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095 (USA)
Telefax: Int. + 310/825 5490
E-mail: mfh@chem.ucla.edu

[**] Camouflaged Icosahedral Carboranes. 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9314037) gefördert. – 1. Mitteilung: Lit. [5].

grenztem Nutzen sind. So liefern elektrophile Substitutionen an den BH-Einheiten des Gerüsts typischerweise Produktmischungen^[3]. Unter verschärften Bedingungen jedoch gelingt die Substitution aller an den BH-Einheiten vorhandenen Wasserstoffatome unter Bildung eines einzigen Endproduktes^[4]. Wir haben eine Synthesemethode entwickelt, die zu 1,12-Dicarba-*closo*-dodecaboran-Derivaten führt, in denen alle Boratome des Gerüsts Methylgruppen tragen und auch eines oder beide Gerüstkohlenstoffatome methyliert sein können^[5]. Solche Moleküle sind strukturelle Hybride. Ihre ikosaedrische Carboran-unterstruktur ist durch eine Kohlenwasserstoffhülle bedeckt. Daher sollte die Reaktivität im allgemeinen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe ähneln, wenn auch erwartet wird, daß sie wegen der sterischen Belastung der Alkylgruppen von der einfacher Alkane abweicht. Die Funktionalisierung aller Alkylgruppen des ikosaedrischen Gerüsts liefert eine aus reaktiven organischen Gruppen bestehende Oberfläche - eine Art molekulare Tarnung -, die für die weitere Entwicklung der Carboranchemie von großer Bedeutung ist. Abhängig von den spezifisch eingeführten funktionellen Gruppen sollten derartige Verbindungen für Baukastensynthesen verwendbar sein und auch als Vorstufen für die Synthese anderer Derivate eingesetzt werden können. Ein Zugang zu dieser Chemie wird im folgenden beschrieben: Die radikalische Halogenierung aller Methylgruppen der Borzentren in Decamethyl-1,12-dicarba-*closo*-dodecaboran(12) **1** liefert Decakis(dichlormethyl)1,12-dicarba-*closo*-dodecaboran(12) **2**, welches röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde.

Die erschöpfende Chlorierung von **1** (Schema 1) gelingt in Tetrachlorkohlenstoff bei Raumtemperatur durch Reaktion mit Chlorgas unter achttündiger UV-Bestrahlung und liefert in 88% Ausbeute **2** (siehe *Experimentelles*). Das ¹H-NMR-Spek-



Schema 1. Chlorierung von **1**.

trum von **2** enthält nur zwei Signale im Integrationsverhältnis 1:5. Das Signal bei $\delta = 2.95$ wurde den Wasserstoffatomen an den Gerüstkohlenstoffatomen zugeordnet, das bei $\delta = 1.55$ denen der Dichlormethylgruppen an den Boratomen. Zum Vergleich: Das Signal der Protonen der Methylgruppen an den Boratomen in **1** liegt bei $\delta = 0.05$ ^[5]. Das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum von **2** weist nur Signale auf, die von einer Sorte CH-Einheiten und einer Sorte Dichlormethylgruppen herrühren. Die Struktur wird zusätzlich durch ein einziges, relativ breites Signal im ¹¹B-NMR-Spektrum ohne BH-Kopplung bestätigt. Massenspektrometrisch wurde ein Decamethylcarboran nachgewiesen, in dem zwanzig Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind.

Unter den gewählten Bedingungen verläuft die Reaktion von **1** mit Chlor relativ schnell. Zur Kontrolle aufgenommenen EI-Massenspektren zufolge ist sie nach 30 Minuten bereits zu 80% abgeschlossen. **2** ist in Tetrachlorkohlenstoff nur mäßig und in typischen organischen Lösungsmitteln deutlich schlechter löslich als **1**.

Die radikalische Halogenierung von Methylgruppen an aromatischen Ringen ist in der Organischen Chemie etabliert. Die kontrollierte Chlorierung^[6] methylierter Arene gelingt in Ge-

genwart von Halogenierungsreagentien wie *N*-Chlorsuccinimid. Bislang ist diese Synthesemethode jedoch noch nicht an Methylgruppen, die Substituenten an den Gerüstboratomen eines Carborankäfigs sind, untersucht worden, da in einer Konkurrenzreaktion die normalerweise auch vorhandenen Wasserstoffatome der BH-Gerüsteinheiten halogeniert werden^[7]. In unserem Fall sind jedoch alle ursprünglich an den Boratomen des 1,12-Dicarborans befindlichen Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt worden, so daß bei der Halogenierung von **1** derartige Konkurrenzreaktionen nicht ablaufen können. Interessanterweise ist sogar in Gegenwart eines großen Überschusses Halogenierungsreagens und unter ziemlich drastischen photochemischen Bedingungen die Selektivität des Halogenierungsgrades der Methylgruppen hoch. Während die unter vielen Bedingungen versuchte Bromierung bislang noch nicht gelungen ist, liefert die Chlorierung von **1** ein Produkt, in dem jede Methylgruppe nur zweifach chloriert ist. Die Kohlenstoffatome der monochlorierten Methylgruppen sind für Umsetzungen mit weiteren Chloratomen aktiviert, und unter normalen Bedingungen sollte auch die Trichlorierung ablaufen. Die Reaktion bleibt jedoch wegen der auf die überladene Oberfläche des Carborans zurückzuführenden sterischen Hinderungen auf der Stufe der Dichlormethylgruppen stehen.

Der Versuch, durch photochemische Reaktion von **1** mit nur 1.3 Äquivalenten *N*-Chlorsuccinimid ein Mono(chlormethyl)derivat von **1** herzustellen, ergab, wie GC-MS-analytisch gezeigt werden konnte, ein Produktgemisch aus unumgesetztem Ausgangsmaterial, monochloriertem und einem dichlorierten Produkt. Da nur ein dichloriertes Produkt und nicht mehrere isomere Bis(chlormethyl)derivate von **1** erhalten wurden, ist die zuerst gebildete Chlormethylgruppe offensichtlich für einen weiteren radikalischen Angriff stärker aktiviert als irgendeine andere der neun Methylgruppen. Wir vermuten, daß auch das Perfluormethylderivat von **1** hergestellt werden könnte, dessen wasserstoffsubstituierte Gerüstkohlenstoffatome bei gleichzeitiger sterischer Abschirmung dieser Reaktionsstellen durch die umgebenden CF₃-Gruppen eine erhöhte Acidität zeigen sollten.

Verbindung **2** wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert, und eine ORTEP-Darstellung der Struktur ist in Abbildung 1 gezeigt^[8]. Im festen Zustand nehmen die Dichlormethylgruppen an den Borzentren eine hochsymmetrische Anordnung ein, in der jede Gruppe ein „äquatoriales“ Chloratom und ein

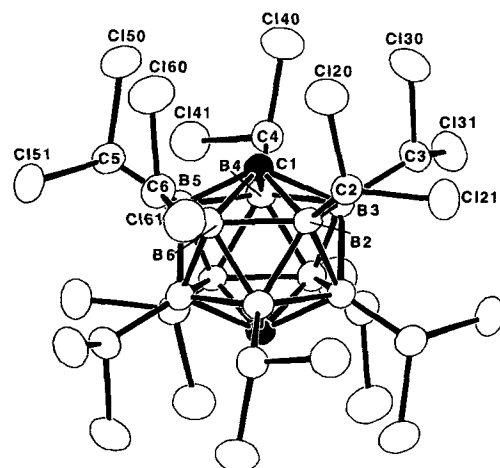


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall (mit dem kristallographischen Nummerierungsschema). Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Das Molekül hat ein kristallographisch bedingtes Symmetriezentrum. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1-B2 1.735(7), C2-B2 1.613(7), B2-B3 1.824(7), C2-Cl20 1.779(5), C2-Cl21 1.797(5).

„axiales“ Chloratom trägt, so daß jedes Gerüstkohlenstoffatom von einem Ring aus fünf axialen Chloratomen umgeben ist, die sterisch sehr gut abschirmen und mit den verbleibenden zehn Chloratomen zwei coplanare Gürtel um das Ikosaeder bilden. Diese Anordnung verkleinert die sterische Abstoßung zwischen den großen Chloratomen.

Verglichen mit den meisten 1,12-Dicarbaboranderivaten^[9] ist in **2** der C1-C1-Abstand mit 3.080(7) Å relativ kurz, jedoch länger als die analogen Abstände in anderen decasubstituierten Derivaten. Wir haben daher einen sterisch induzierten „Roll-over“-Effekt auf die für die Clusterbindung verantwortlichen Orbitale in den decasubstituierten 1,12-Dicarbaboranderivaten postuliert^[5,9], der zu einer Verschiebung der Substituenten an den Gerüstboratomen gegen die relativ ungehinderten CH-Einheiten des Gerüsts führt und von einer Verkürzung des C-C-Abstands begleitet ist. Dieser Effekt ist in **2** möglicherweise wegen der Ansammlung der axialen Chloratome um die Gerüstkohlenstoffatome nicht besonders ausgeprägt, jedoch ist eine deutliche, wenn auch kleine Verschiebung der Substituenten am Bor gegen die C1-C1-Achse festzustellen. Der mittlere Winkel, der durch ein Gerüstkohlenstoffatom, den Mittelpunkt der C1-C1-Achse und ein Kohlenstoffatom einer Dichlormethylgruppe definiert ist, beträgt 61.9(2)°, während der mittlere Wert des Winkels zwischen Gerüstkohlenstoffatom, Mittelpunkt der C1-C1-Achse und Gerüstboratom in **2** 63.7(2)° beträgt.

Die erfolgreiche radikalische Chlorierung von **1** zu **2** ist eine wichtige Weiterentwicklung der Chemie dieses einzigartigen ikosaedrischen Clusters. Die Reaktionen der hier beschriebenen neuen Verbindung sollten den Zugang zu einer neuen Klasse multifunktionalisierter Verbindungen mit Carborankern eröffnen. Wir erwarten, daß die Verknüpfung von Reaktivitäten organischen Typs mit der strukturellen Starrheit des Clusters sowie die hohe Dichte funktioneller Gruppen zu neuen Eigenschaften führt, einschließlich einer Vergrößerung der Moleküldimensionen. Derzeit untersuchen wir die Reaktivität dieser Moleküle.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden mit der Schlenk-Technik durchgeführt. Tetrachlorkohlenstoff wurde vor dem Gebrauch unter Stickstoff über Calciumhydrid frisch destilliert und durch drei Kälte-Vakuum-Cyclen entgast. Alle Reaktionen wurden in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Für die Photolysereaktionen wurde eine Hanovia-Hochdruck-Quecksilberdampflampe eingesetzt.

2: 0.10 g (0.35 mmol) **1** wurden in 25 mL Tetrachlorkohlenstoff in einem röhrenförmigen Quarz-Photoreaktor gelöst, der mit einem an einen Chlorgaszyylinder angeschlossenen Gaseinleitungsrohr versehen war. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur 8 h photolysiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das Rohprodukt mit Hexan extrahiert, abfiltriert und der Feststoff aus einem Tetrachlorkohlenstoff/Hexan-Gemisch umkristallisiert. Man erhielt 0.30 g (88%) **2** (farblos, Feststoff), das sich bei 290°C zersetzt (abgeschmolzene Kapillare). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.95 (s, 2 H, CH), 1.55 (br., s, 10 H, BCHCl₂); ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃ in CCl₄): δ = 73.2 (CH), 4.6 (sehr breit, BCHCl₂); ¹¹B-NMR (Et₂O): δ = -7.2 (10 B, BCHCl₂); MS (EI) von C₁₂B₁₀H₁₂Cl₂₀ (m/z): ber. 973.3, gef. 973.2 (M⁺).

Eingegangen am 17. Mai 1996 [Z 9128]

Stichworte: Carborane • Radikalreaktionen • Chlorierungen

- [1] a) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 209–223; b) V. V. Grushin, V. I. Bregadze, V. N. Kalinin, *J. Organomet. Chem. Lib.* **20** **1988**, 20, 1–68, zit. Lit.
[2] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**, S. 54–180; zit. Lit.
[3] J. Plešek, Z. Plzák, J. Stuchlík, S. Heřmánek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1981**, 46, 1748–1763.
[4] R. R. Srivastava, D. S. Wilbur, 208th National Meeting of the American Chemical Society, **1994**, Kurzfassungen der Beiträge, S. 208.

- [5] W. Jian, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1332.
[6] a) A. D. N. Vaz, G. Schoellmann, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1286; b) R. S. Neale, R. G. Schepers, M. R. Walsh, *ibid.* **1964**, 29, 3390; c) K. Ohkata, Y. Ohyama, K. Akiba, *Heterocycles* **1994**, 37, 859.
[7] L. I. Zakharkin, V. I. Stanko, A. I. Klimova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1964**, 771.
[8] Röntgenstrukturanalyse von 2·2C₂H₄·C₂₄B₁₀H₂₈Cl₂₀, M_r = 1157.8, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 10.589(7), b = 10.626(7), c = 19.662(13) Å, β = 92.68(2)°, V = 2210 Å³, Z = 2, ρ_{ber.} = 1.74 g cm⁻³, T = 25°C, μ = 12.7 cm⁻¹. Die Daten wurden auf einem von Prof. C. E. Strouse aus dieser Abteilung konstruierten Huber-Diffraktometer mit MoK_α-Strahlung (λ = 0.7107 Å) bis zu einem Maximum von 2θ = 60° aufgenommen. Man erhält 6444 unabhängige Reflexe, von denen 3098 mit I > 3σ(I) verwendet wurden. Die Daten wurden hinsichtlich Lorentz- und Polarisierungseffekten, sekundärer Extinktion und Absorption korrigiert. Die Chloratome wurden mit Direkten Methoden (SHELX86) lokalisiert. Der Kristall enthält zwei Moleküle Toluol pro Molekül Carboran. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Alle Lösungsmittelwasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen plziert (C-H = 1.0 Å). Der Benzolring des Toluolmoleküls wurde wie eine starre Gruppe behandelt (Winkel = 120°, C-C = 1.395 Å). Alle anderen H-Atome wurden lokalisiert und einbezogen, jedoch wurden die Parameter nicht verfeinert. R = 0.049, R_w = 0.062. In der letzten Differenz-Fourier-Synthese hat das größte Signal eine Elektronendichte von 0.57 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-104“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
[9] W. Jiang, C. B. Knobler, C. E. Curtis, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3491.

Synthese, Kristallstruktur und Schwingungsspektren von Al₃BC₃, einem Carbidecarbaborat des Aluminiums mit dem linearen Anion (C=B=C)^{5-*}

Harald Hillebrecht* und Falko D. Meyer

Professor Hans Georg von Schnering
zum 65. Geburtstag gewidmet

Verbindungen im System Al/B/C sind wegen ihrer großen chemischen und thermischen Stabilität für die Entwicklung leichter, nichttoxischer Keramiken von großer Bedeutung^[1], was in einer Reihe von neueren Arbeiten und Patenten zum Ausdruck kommt^[2]. Während borreiche Verbindungen wie B₅₁Al₂C₈ („AlB₁₀“^[3]) oder B₄₈Al₃C₂ („diamantartiges Bor“, „β-AlB₁₂“^[4]) bereits seit langem bekannt sind, wurde erst 1964 über eine aluminiumreiche Phase Al₄B_xC_x mit variablem Borgehalt (x = 1–3) berichtet^[5]. Später wurde ohne weitere Angaben zur Kristallstruktur die Zusammensetzung Al₈B₄C₇ vorgeschlagen^[6]. Eine umfassende Charakterisierung dieser Phase schien um so wichtiger, als sie bei der Herstellung von Hartstoffen auf der Basis von Borcarbid „B₄C“ und Aluminium („cermets“) eine wichtige Rolle spielt^[7]. Die strukturelle Charakterisierung von Einkristallen, die durch Umsetzung in einer Aluminiumschmelze erhalten wurden, ergab^[8] als korrekte Zusammensetzung Al₃BC₃, d. h. daß ein Carbidecarbaborat des Aluminiums

[*] Dr. H. Hillebrecht, Dipl.-Chem. F. D. Meyer
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
und
Freiburger Materialforschungszentrum FMF
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. + 761/203-6012

[**] Wir bedanken uns bei Prof. Dr. G. Thiele (Freiburg) für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.