

# 1-Halogen-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,3,4,5,6-pentacarba-*nido*-hexaboran(6)-Kationen, ein neuer *nido*-Carbaboran-Typ

Peter Jutzi\*, Arnulf Seufert und Wolfgang Buchner

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 9. November 1978

Aus den Dihalogen(pentamethylcyclopentadienyl)boranen **2**, **3** und **4** kann mit Bor- oder Aluminiumtrihalogeniden ein Halogenid-Ion abstrahiert werden. Hierbei entstehen die Salze **5a**, **5b**, **6** und **7** mit 1-Halogen-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,3,4,5,6-pentacarba-*nido*-hexaboran(6)-Kationen, die die Klasse der *nido*-Carbaborane mit pentagonal pyramidaler Struktur vervollständigen. Die Bindungsverhältnisse in den Clustern werden nach dem LCBO-Verfahren qualitativ beschrieben und durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Daten bestätigt. Für das apicale Boratom in **7** wurde nach der Inversion-Recovery-Methode eine ungewöhnlich lange Spin-Gitter-Relaxationszeit gemessen.

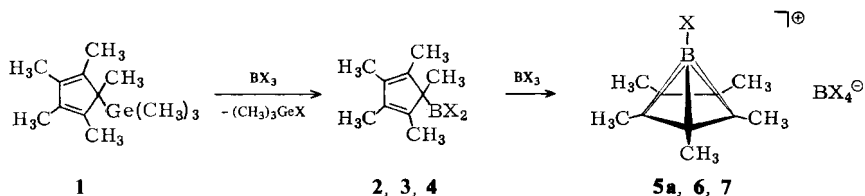
## 1-Halogeno-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,3,4,5,6-pentacarba-*nido*-hexaborane(6) Cations, a New *nido*-Carbaborane Type

From the dihalogeno(pentamethylcyclopentadienyl)boranes **2**, **3** and **4** halogenid ions can be abstracted by boron and aluminium trihalides. Hereby the salts **5a**, **5b**, **6** and **7** with 1-halogeno-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,3,4,5,6-pentacarba-*nido*-hexaborane(6) cations are formed, which complete the class of *nido*-carbaboranes with pentagonal pyramidal structure. The bonding properties in the clusters are qualitatively described by the LCBO-method and confirmed by  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - and  $^{11}\text{B}$ -NMR spectroscopic data. An unusual long spin lattice relaxation time has been measured for the apical boron atom in **7** by the inversion recovery method.

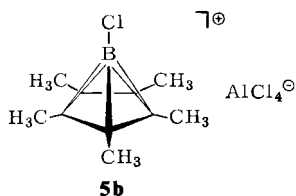
In den Massenspektren von Cyclopentadienyl- und (Pentamethylcyclopentadienyl)dihalogenboranen<sup>1,2)</sup> hatten wir unter anderem jeweils ein Fragment  $\text{R}_5\text{C}_5\text{BHal}^+$  beobachtet, für welches eine *nido*-Carbaboranstruktur denkbar schien. Dies war für uns der Anlaß zu Versuchen, durch Abstraktion eines Halogenid-Ions aus Dihalogen(pentamethylcyclopentadienyl)boranen stabile *nido*-Carbaboran-Kationen mit bisher unbekannter Struktur darzustellen. Erste Experimente in dieser Richtung wurden bereits von Lockmann und Onak<sup>3)</sup> angestellt; sie fanden jedoch keine Anzeichen für die Bildung eines Cluster-Kations bei Versuchen, aus dem Dichlor(cyclopentadienyl)boran ein Chlorid-Ion zu abstrahieren. (Pentamethylcyclopentadienyl)borane haben gegenüber Cyclopentadienylboranen für derartige Versuche den großen Vorteil, bereits in Form der „richtigen“ Isomeren vorzuliegen und darüber hinaus auch thermisch wesentlich stabiler zu sein.

Umsetzung von Dichlor- bzw. Dibrom(pentamethylcyclopentadienyl)boran (**2** bzw. **3**)<sup>2)</sup> mit den entsprechenden Bortrihalogeniden führt zu den gewünschten Salzen **5a** bzw. **6**, bei welchen im Kation 1-Halogen-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,3,4,5,6-pentacarba-*nido*-hexaboran(6)-Cluster vorliegen.

Die Verbindung **7** kann nur aus dem Trimethyl(pentamethylcyclopentadienyl)german (**1**) durch Reaktion mit zwei Äquivalenten Bortriiodid dargestellt werden <sup>4)</sup>, da wir das Boran **4** bisher nicht rein isolieren, sondern nur NMR-spektroskopisch nachweisen konnten <sup>2)</sup>. Analog sind auch die Salze **5a** und **6** direkt aus **1** erhältlich.



X	Cl	Br	I
	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
	<b>5a</b>	<b>6</b>	<b>7</b>



Als Halogenidakzeptoren sind grundsätzlich auch die Aluminiumtrihalogenide einsetzbar. So erhielten wir bei der Umsetzung von **2** mit  $\text{AlCl}_3$  das Salz **5b**, das wir NMR-spektroskopisch nachgewiesen haben.

Die Verbindungen **5a**, **6** und **7** fallen nach mehrmaligem Umkristallisieren als farblose, meist nadelige Kristalle an, die sich in polaren aprotischen Solventien wie Methylenchlorid und Acetonitril gut lösen. Ihre Luftempfindlichkeit nimmt in der Reihe  $\text{7} < \text{6} < \text{5a}$  merklich zu. Die für **7** gemessene Leitfähigkeit [ $\Lambda = 173.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2$ ,  $1933 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ] steht im Einklang mit den Werten für vergleichbare 1:1-Elektrolyte und ist ein weiterer Beleg für die ionische Struktur der hier beschriebenen Verbindungsklasse.

Die axialsymmetrische Struktur der Carbaboran-Cluster wird durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bestätigt. So beobachtet man für die fünf gleichwertigen Methylgruppen wie auch für die fünf Kohlenstoffatome an der Basis der pentagonalen Pyramide jeweils nur ein Resonanzsignal. Interessanterweise treten in den Spektren von **6** und **7** Kopplungen zwischen dem Boratom und den Cluster-Kohlenstoffatomen und sogar zwischen dem Boratom und den Protonen der Methylgruppen auf: In den  $^1\text{H}$ - und den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erscheinen 1:1:1:1-Quartetts, in den  $^{11}\text{B}$ -Spektren sind aus dem zu erwartenden 16-Linienspektrum zehn Linien zu erkennen. Durch Temperaturniedrigung kann die Relaxation beschleunigt und damit die Lebensdauer der verschiedenen  $^{11}\text{B}$ -Spinzustände verkürzt werden <sup>5)</sup>. So verschwindet beispielsweise im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7** die Linienaufspaltung beim Abkühlen allmählich (Abb. 1).

Mit den  $^{11}\text{B}$ -Kopplungen von nur jeweils 2.2 Hz in **6** und **7** sowie der  $^{11}\text{B}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung von 3.0 Hz in **7** konnten kleine Kopplungen mit dem  $^{11}\text{B}$ -Kern gemessen werden, wie sie in der Regel nur in hochsymmetrischen Verbindungen wie im Tetraphenylborat-Anion <sup>6)</sup> zugänglich sind, beim vierfach koordinierten Bor jedoch auch sonst gelegentlich beobachtet werden, z. B. in Bortrihalogenid-Dimethylsulfan-Addukten <sup>7)</sup>. Derartige Kopplungen setzen für den jeweiligen  $^{11}\text{B}$ -Kern eine ungewöhnlich lange Spin-Gitter-

Relaxationszeit voraus, welche für das apicale Bor der Verbindung **7** mit Hilfe der Inversion-Recovery-Methode gemessen wurde. Für eine Lösung von **7** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ergab sich bei 304 K ein Wert  $T_1$  ( $^{11}\text{B}$ ) von  $650 \text{ ms} \pm 10\%$ , in guter Übereinstimmung mit der weitgehenden Auflösung der 2.2-Hz-Kopplung im Protonenspektrum, wie der qualitative Vergleich mit theoretischen Spektren<sup>8)</sup> zeigt, die sich durch einen Skalenfaktor anpassen lassen. (Eine Verkleinerung des Frequenzmaßstabes bei gleichzeitiger Vergrößerung der  $^{11}\text{B}$ -Relaxationszeit um den gleichen Faktor ändert das Spektrum nicht.) Zur beobachteten Linienbreite des  $^{11}\text{B}$ -Kerns von ca. 7 Hz ergibt die für  $T_1$  verantwortliche Quadrupol-Relaxation nur einen Beitrag von 0.5 Hz; der Rest ist auf die Wechselwirkung mit dem benachbarten  $^{127}\text{I}$ -Kern zurückzuführen (skalare Relaxation zweiter Art<sup>9)</sup>).

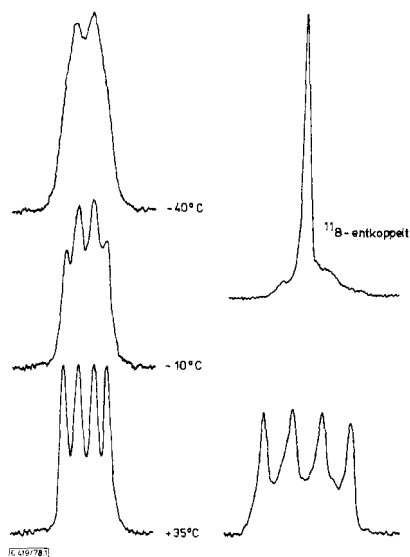


Abb. 1. Temperaturabhängiges  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **7**

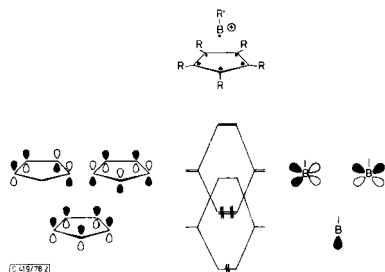
Unser Wert für  $T_1$  ( $^{11}\text{B}$ ) von 650 ms für **7** ist um den Faktor sieben größer als der größte der von Weiss und Grimes<sup>10)</sup> an einer größeren Anzahl von Carbaboranen gemessenen Werte, der 93.9 ms für den apicalen  $^{11}\text{B}$ -Kern im 2,3- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_8$  (**8**) (s. Abb. 3) beträgt. Dieser Unterschied ist so groß, daß trotz der Einschränkungen, die hinsichtlich der Vergleichbarkeit von  $^{11}\text{B}$ -Relaxationszeiten in verschiedenen Molekülen gemacht werden müssen<sup>9)</sup>, eine qualitative Diskussion gerechtfertigt erscheint. Die Symmetrie ( $C_{5v}$ ) von **7** ist zwar höher als die von **8**, läßt aber noch die Existenz eines elektrischen Feldgradienten in Richtung der Symmetrieachse zu. Zumal in **6** und **7** der schwere Brom- bzw. Iod-Substituent die Umorientierung dieser Achse verlangsamt, wäre ein solcher Feldgradient durchaus in der Lage, die  $^{11}\text{B}$ -Relaxationszeit zu verkürzen, wie es offensichtlich in **5a** und **5b** der Fall ist, für die keine  $^{11}\text{B}$ -Spin-Kopplungen aufgelöst werden konnten. Es bleibt somit nur der Schluß, daß der elektrische Feldgradient in **6** und **7** durch eine zufällige Kompensation des Pentamethylcyclopentadienylliganden mit dem Halogen (Br bzw. I) sehr klein ist.

Die  $^{11}\text{B}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **5a**, **5b**, **6** und **7** weisen ferner darauf hin, daß in den *nido*-Carbaboran-Kationen die positive Ladung nicht am Boratom lokalisiert ist, sondern sich über den ganzen Cluster verteilt. So sind im Vergleich zu den  $h^1$ -gebundenen Cp-Boranen **2** und **3** die  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen für die Cluster-Boratome drastisch zu höheren Feldstärken verschoben (100–110 ppm). Allerdings kann man auch die vergleichsweise höhere Symmetrie in den Clustern teilweise für die Hochfeldverschiebung verantwortlich machen. Den schwächer ausgeprägten gegenläufigen Effekt, d. h. eine geringe Tieffeldverschiebung, beobachtet man in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren für die Protonen der Methylgruppen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der Verbindungen **2**, **3**, **5a**, **5b**, **6** und **7** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten von **2**, **3**, **5a**, **5b**, **6** und **7**

Verb.	$^1\text{H}$ -NMR in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$^{11}\text{B}$ -NMR, in $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{DEt}_2$ Kation Anion	
<b>2</b>	1.81	59.9	
<b>3</b>	1.85	59.5	
<b>5a</b>	2.13	−42.1	6.7
<b>5b</b>	2.29	−42.1	
<b>6</b>	2.23 q $J = 2.2 \text{ Hz}$	−39.0	−24.4
<b>7</b>	2.32 q $J = 2.2 \text{ Hz}$	−50.8	−127.6

Die Bindungsverhältnisse in den Pentacarba-*nido*-hexaboran-Kationen können nach der LCBO-Methode bzw. den daraus ableitbaren Regeln für den Orbital- und Elektronenbedarf von Clustern beschrieben werden. Nach dem LCBO-Verfahren führt die Wechselwirkung der Orbitale eines Cyclopentadienyl-Radikals mit denjenigen einer  $\cdot\text{BR}^+$ -Species zu drei bindenden Molekülorbitalen, die durch Besetzung mit sechs Elektronen gerade einen stabilen Zustand repräsentieren (s. Abb. 2).

Abb. 2. LCBO für ein  $\text{R}_5\text{C}_5\text{BR}'^+$ -Fragment

Die hier beschriebenen kationischen Cluster fügen sich sehr gut in eine Reihe isoelektronischer *nido*-Boran- bzw. -Carbaboran-Systeme mit pentagonal pyramidaler Struktur ein. Ersetzt man im hypothetischen  $\text{B}_6\text{H}_6^{4+}$  schrittweise  $\text{BH}$ - gegen isoelektronische  $\text{CH}^+$ -Einheiten, gelangt man über die Anionen  $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_6^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6^{2-}$  und  $\text{C}_3\text{B}_3\text{H}_6^-$ ,

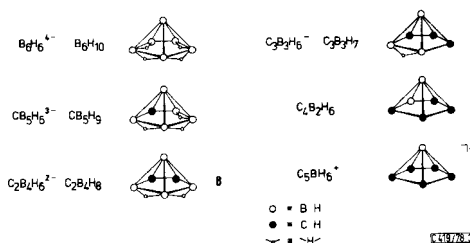


Abb. 3. Isoelektronische Reihe von *nido*-Boran- und -Carbaboran-Systemen mit pentagonal pyramidalen Struktur

die in Form der protonierten Species bekannt sind, zum neutralen  $C_4B_2H_6$ . Weitere Substitution führt zum  $C_5BH_6^+$ -Kation, von welchem wir mit den Verbindungen **5a**, **5b**, **6** und **7** die ersten Derivate darstellen konnten (s. Abb. 3). Nach einem aus der Borchemie entwickelten Konzept<sup>11)</sup> ist die für den Zusammenhalt von *nido*-Clustern mit pentagonal pyramidalen Struktur geforderte Anzahl von Elektronen und Atomorbitalen im Falle der hier beschriebenen  $(CH_3)_5C_5BHal^+$ -Cluster exakt erfüllt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für die großzügige finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in  $N_2$ -Atmosphäre vorgenommen.  $^1H$ -,  $^{11}B$ -NMR-Spektren: Varian XL 100,  $^{13}C$ -NMR-Spektren und Relaxations-Experimente: Bruker WH 90; chemische Verschiebungen in ppm, positives Vorzeichen für Verschiebungen zu niederen Feldstärken. Massenspektren: Varian MAT SM 1-BH. C,H-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts. Halogenanalysen: nach Aufschluß durch Fällungstitration.

*1-Chlor-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,3,4,5,6-pentacarba-nido-hexaboronium(6)-tetrachloroborat (5a), 1-Brom-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,3,4,5,6-pentacarba-nido-hexaboronium(6)-tetrabromoborat (6) und 1-Iod-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,3,4,5,6-pentacarba-nido-hexaboronium(6)-tetraiodoborat (7)*

Tab. 2. Ansätze und Ausbeuten bei der Synthese von **5a**, **6** und **7**

Verb.	nach a)			nach b)		
	g $BX_3$ mmol	g <b>1</b> mmol	Ausb. g (%)	g $BX_3$ mmol	g <b>2, 3</b> mmol	Ausb. g (%)
<b>5a</b>	5.86 $BCl_3$ 50	6.32 25	4.45 (53)	2.34 21	4.55 21	4.49 64
<b>6</b>	5.51 $BBr_3$ 22	2.78 11	3.67 (60)	4.51 18	5.50 18	6.71 67
<b>7</b>	12.53 $BI_3$ 32	4.04 16	7.85 (62)	—	—	—

Allgemeine Vorschrift (s. Tab. 2)

a) Zu in 30 ml  $CH_2Cl_2$  vorgelegtem Bortrihalogenid  $BX_3$  gibt man unter Rühren bei  $-30^\circ C$  langsam eine Lösung von **1**<sup>12)</sup> in 10 ml  $CH_2Cl_2$ . Nach 1 h Rühren werden bei Raumtemp. alle

flüchtigen Bestandteile i. Ölpumpenvak. abgezogen. Mehrmalige Umkristallisation des Rückstandes aus Methylenchlorid/Cyclohexan liefern die Verbindungen **5a**, **6** und **7** in farblosen Kristallen.

b) Zu in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vorgelegtem Bortrihalogenid BX<sub>3</sub> gibt man unter Rühren bei -30°C langsam eine Lösung von **2** bzw. **3** in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Aufarbeitung wie unter a).

**5a**: Schmp. 97°C (Zers.).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> (334.1) Ber. C 36.55 H 4.52 Cl 53.05

Gef. C 35.91 H 4.43 Cl 52.1 *m/e* 181 [(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>BCl<sup>+</sup>]

**6**: Schmp. 137°C (Zers.).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> (556.4) Ber. C 21.57 H 2.71 Br 71.81

Gef. C 21.56 H 2.77 Br 70.3 *m/e* 225 [(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>BBr<sup>+</sup>]

**7**: Schmp. 160° (Zers.). - <sup>13</sup>C-NMR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>): δ = 115.7 q (C-Ring), *J*<sub>13C,11B</sub> = 3.0 Hz δ = 10.11 s (CH<sub>3</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>B<sub>2</sub>I<sub>5</sub> (791.4) Ber. C 15.18 H 1.91 I 80.18

Gef. C 15.04 H 2.09 I 79.8 *m/e* 273 [(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>C<sub>5</sub>BI<sup>+</sup>]

## Literatur

- <sup>1)</sup> P. Jutzi und A. Seufert, J. Organomet. Chem., i. Druck; A. Seufert, Dissertation, Univ. Würzburg 1977.
- <sup>2)</sup> P. Jutzi und A. Seufert, Chem. Ber. **112**, 2481 (1979), vorstehend.
- <sup>3)</sup> B. Lockmann und Th. Onak, J. Org. Chem. **38**, 2552 (1973).
- <sup>4)</sup> P. Jutzi und A. Seufert, Angew. Chem. **89**, 339 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 330 (1977).
- <sup>5)</sup> H. Beall und C. H. Bushweller, Chem. Rev. **73**, 465 (1973).
- <sup>6)</sup> D. E. Axelson, A. J. Oliver und C. E. Holloway, Org. Magn. Reson. **6**, 64 (1974).
- <sup>7)</sup> M. J. Bula und J. S. Hartmann, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1047.
- <sup>8)</sup> T. J. Marks und L. A. Shimp, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1542 (1972).
- <sup>9)</sup> A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, S. 309, Clarendon Press, Oxford 1961.
- <sup>10)</sup> R. Weiss und R. N. Grimes, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1036 (1977).
- <sup>11)</sup> K. Wade, Chem. Br. **11**, 177 (1975); R. W. Rudolph, Acc. Chem. Res. **9**, 446 (1976).
- <sup>12)</sup> A. Davison und P. E. Rakita, Inorg. Chem. **9**, 289 (1970).

[419/78]