

2,4,6,8,9,10-Hexachlor-2,4,6,8,9,10-hexaboradamantan

Wolfgang Haubold ^{*}, Willi Keller und Gisela Sawitzki

Institut für Chemie der Universität Hohenheim, Garbenstr. 30, D-7000 Stuttgart 70 (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. November 1988)

Abstract

The pyrolysis of alkyldichloroboranes such as MeBCl_2 , $\text{Cl}_2\text{BCH}=\text{CHBCl}_2$, $\text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{BCl}_2$ or $(\text{Cl}_2\text{B})_3\text{CH}$ at 450°C leads to the formation of hexachloro-hexaboradamantane, $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_6\text{Cl}_6$ (I). The structure – determined by X-ray diffraction – and the spectroscopic data of 2,4,6,8,9,10-hexachloro-2,4,6,8,9,10-hexaboradamantane are in agreement with the classical description as an organoborane, rather than as a molecule with a carborane framework. Substitution reactions are described. The bromo compound $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_6\text{Br}_6$ can be prepared by heating Me_2BBr or MeBBr_2 to 520°C .

Zusammenfassung

Bei der Pyrolyse von Alkyldichlorboranen wie MeBCl_2 , $\text{Cl}_2\text{BCH}=\text{CHBCl}_2$, $\text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{BCl}_2$ oder $(\text{Cl}_2\text{B})_3\text{CH}$ bei 450°C entsteht Hexachlor-hexaboradamantan, $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_6\text{Cl}_6$ (I). Die durch Röntgenbeugung ermittelte Struktur und die spektroskopischen Daten von 2,4,6,8,9,10-Hexachlor-2,4,6,8,9,10-hexaboradamantan weisen sie als klassisches Organoboranmolekül aus, nicht als eines mit Carborangerüst. Substitutionsreaktionen werden beschrieben. Die Bromverbindung $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_6\text{Br}_6$ kann durch Erhitzen von Me_2BBr oder MeBBr_2 auf 520°C hergestellt werden.

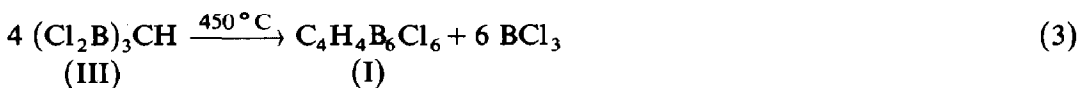
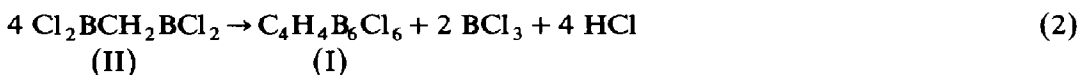
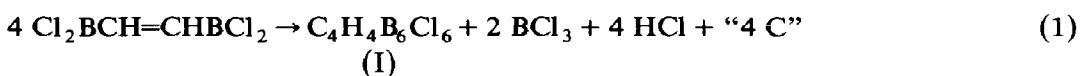
Einleitung

Pyrolysen und Kopyrolysen sind in der Borwasserstoff- und der Carboranchemie häufig benutzte Syntheseprozesse, die später auch auf Alkylborane übertragen worden sind [1]. Vor allem Köster und Mitarbeiter haben bei Veränderung der Alkylgruppen die interessante Beobachtung gemacht, daß neben Carboranclustern auch Moleküle mit klassischen Strukturen entstehen [2]. Alkyldihalogenborane sind bisher nicht systematisch auf ihr Verhalten bei Pyrolysen untersucht worden. Massey und Mitarbeiter [3] zersetzten Bis(dichlorboryl)-ethan zwischen 400 und

500 °C und isolierten wenig Hexachlorhexaboradamantan (I). Wir suchten für das Titelmolekül zunächst einen effektiveren Syntheseweg, ermittelten dessen genaue Molekülgeometrie und wollten schließlich wissen, ob neben der Adamantanstruktur, z. B. bei Substitution am Käfig, auch nicht klassische Clustermoleküle entstehen können.

Synthese

In der Reihe der Alkyldichlorborane $RBCl_2$ mit $R = Me, Et$ und $i-Pr$ kann man beim Erhitzen bis 450 °C nur im Falle des Methylderivats die Verbindung I in geringer Menge isolieren. Es ließen sich bei den beiden anderen Ausgangsverbindungen bis zu dieser Temperatur keine analogen C-alkylierten Hexachlorhexaboradamantane nachweisen. Pyrolysiert man 1,2-Bis(dichlorboryl)ethen, $Cl_2BCH=CHBCl_2$, bei 450 °C, so entsteht, auf einen formalen Umsatz gemäß Gl. 1 bezogen, I in 20%iger Ausbeute. $HCl, BCl_3, MeBCl_2$ sowie $CH_2(BCl_2)_2$ und $CH(BCl_2)_3$ können als weitere Produkte identifiziert werden.



Den eindeutigsten Verlauf beobachtet man bei Bis- bzw. Tris(dichlorboryl)methan (II bzw. III) als Ausgangsmaterial, die nach Gl. 2 bzw. 3 in durchschnittlich 25%iger Ausbeute in die Verbindung I übergehen. Es gelang nicht, von II ausgehend durch vorsichtige BCl_3 -Eliminierung einen Sechsringheterocycclus $[-CH_2-BCl-]_3$ zu erhalten. Die acide CH_2 -Gruppe verhindert offensichtlich die Bildung einer solchen Zwischenstufe. Der Reaktionsverlauf ist an anderer Stelle diskutiert [4]. Es entsteht die thermodynamisch stabilste Verbindung.

Besser als durch Ligandenaustausch läßt sich die analoge Bromverbindung $C_4H_4B_6Br_6$ durch Erhitzen von $MeBBr_2$ oder Me_2BBr auf über 520 °C herstellen.

Struktur

Der zur Strukturbestimmung verwendete Kristall wurde unter Schutzgas in einer Glaskapillare fixiert. Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung, Ortsparameter und thermische Parameter sind in Tab. 2, Bindungslängen und Winkel in Tab. 3 zusammengestellt. Figur 1 zeigt die Molekülstruktur und die Benennung der Atome.

In der adamantanartigen Struktur besetzen die vier C-Atome die Ecken eines regulären Tetraeders, über dessen sechs Kanten die B-Atome annähernd oktaedrisch angeordnet sind. Während die Bindungsrichtungen $B(12)-Cl(12)$ und $B(34)-Cl(34)$ bzw. $B(14)-Cl(14)$ und $B(23)-Cl(23)$ paarweise parallel sind (Abweichungen 1.5 ° bzw. 1.4 °), schließen die Richtungen $B(13)-Cl(13)$ und $B(24)-Cl(24)$ einen Winkel von 16.9 ° ein. Diese Abweichung von der Höchstsymmetrie T_d-43m zeigt sich auch in der Variationsbreite bei den BCB-Winkeln (unterschiedlich bis zu 5.7 ° an C(3))

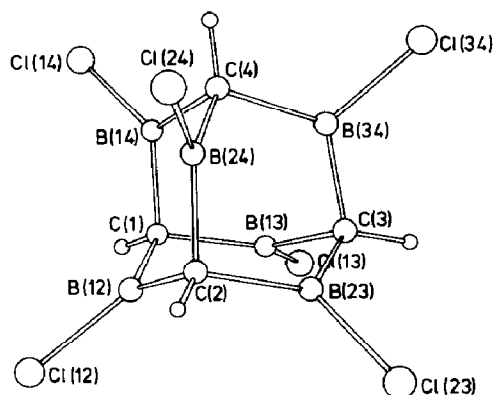


Fig. 1. Molekülstruktur und Benennung der Atome in I.

und läßt sich aus der Packung erklären. Während in der Realstruktur kein Van der Waalsscher H-Cl-Kontakt kleiner als 300 pm auftritt, würde die Idealisierung der beiden Richtungen zu engeren Kontakten (bis etwa 265 pm) führen. Die Verengung der B-C-B-Winkel von 109.48° im klassischen Adamantan-Gerüst auf durchschnittlich 104° wird erzwungen durch die planare Ligandenanordnung an den B-Atomen mit Winkeln C-B-C sowie C-B-Cl von 120° . Ähnliche Winkelabweichungen im Adamantangerüst wurden in der methylsubstituierten Verbindung $C_4H_4B_6Me_6$ beobachtet [5]. Der mittlere B-C-Bindungsabstand liegt mit 157.4 pm im Bereich der für Organoborane (Me_3B 157.8 pm; $C_4Me_4B_6Et_6$ rund 158 pm [2];

Tabelle 1

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung

Zusammensetzung, Molmasse	$C_4H_4B_6Cl_6$, $M = 329.7$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14)
Elementarzelle	a 802.7(3), b 1122.5(3),
bei ca. 170 K	c 1447.0(3) pm; β $94.85(2)^\circ$
	$V = 1299 \times 10^6$ pm ³ , $Z = 4$
Dichte	$d_x = 1.685$ g/cm ³
Röntgenbeugung	Kristallgröße ca. $0.1 \times 0.1 \times 0.3$ mm ³ , Syntex-P2 ₁ -Vierkreisdiffraktometer, Graphitmonochromator, $\lambda(Mo-K_\alpha) = 71.069$ pm, $\mu(Mo-K_\alpha) = 12.72$ cm ⁻¹ , ω -scan, 2296 unabhängige Reflexe mit $2\theta \leq 50^\circ$
Strukturbestimmung	direkte Methoden, Verfeinerung (kleinste Fehlerquadrate, alle nicht-H-Atome anisotrop), H-Atome aus ΔF -Synthesen
R (ungewichtet)	0.029 für 1807 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

Verwendete Programme:

P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M.M. Woolfson, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium (1980)

G. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, England (1976)

C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965)

Tabelle 2

Ortsparameter ($\times 10^4$) und U_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren (Standardabweichungen). Die U_{ij} (in pm^2) sind definiert für $\exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2klb^*c^*U_{23} + \dots)]$

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl(12)	7158(1)	7723(1)	4020(1)	237(4)	314(5)	340(5)	19(4)	-44(3)	-41(3)
Cl(13)	2523(1)	4453(1)	4174(1)	476(5)	289(5)	295(5)	54(4)	103(4)	-56(4)
Cl(14)	1325(1)	8491(1)	4720(1)	281(4)	532(6)	324(5)	-158(4)	72(4)	29(4)
Cl(23)	5148(1)	5581(1)	1141(1)	246(4)	382(5)	226(4)	-63(4)	50(3)	5(4)
Cl(24)	3090(1)	9579(1)	1509(1)	340(4)	275(4)	273(4)	65(4)	17(3)	9(4)
Cl(34)	-772(1)	6403(1)	1821(1)	202(4)	405(5)	377(5)	-29(4)	-2(3)	-33(4)
B(12)	5176(4)	7362(3)	3472(3)	213(17)	194(18)	285(20)	-34(16)	13(15)	3(15)
B(13)	3043(5)	5711(4)	3539(3)	197(18)	291(21)	267(19)	17(16)	67(15)	33(15)
B(14)	2269(4)	7771(3)	3819(3)	184(17)	251(20)	275(19)	-45(16)	52(14)	-66(15)
B(23)	4157(4)	6309(3)	2030(2)	157(16)	266(20)	183(17)	29(15)	4(13)	39(14)
B(24)	3195(5)	8347(3)	2272(2)	262(19)	232(19)	188(18)	-30(15)	-24(14)	-39(15)
B(34)	1213(4)	6725(4)	2367(3)	205(17)	279(20)	201(18)	10(16)	74(14)	-29(15)
C(1)	3747(4)	6871(3)	4041(2)	260(16)	268(18)	173(16)	0(13)	11(13)	6(14)
C(2)	4815(4)	7558(3)	2396(2)	178(15)	244(17)	244(17)	27(14)	52(12)	-14(13)
C(3)	2609(4)	5725(3)	2451(2)	211(16)	206(17)	241(16)	3(13)	29(12)	-19(13)
C(4)	1609(4)	7996(3)	2778(2)	202(16)	219(17)	269(17)	15(14)	15(13)	23(13)
H(1)	4025(39)	6798(30)	4636(22)						
H(2)	5642(39)	7853(30)	2081(22)						
H(3)	2208(39)	4959(30)	2211(22)						
H(4)	759(41)	8581(32)	2663(23)						

Tabelle 3

Bindungslängen (pm) und Winkel ($^\circ$) von I

B(12)-Cl(12)	176.4(4)	B(23)-Cl(23)	176.9(4)
B(12)-C(1)	156.7(5)	B(23)-C(2)	157.4(5)
B(12)-C(2)	157.5(5)	B(23)-C(3)	157.3(5)
B(13)-Cl(13)	175.5(4)	B(24)-Cl(24)	176.8(4)
B(13)-C(1)	157.2(5)	B(24)-C(2)	157.0(5)
B(13)-C(3)	158.4(5)	B(24)-C(4)	157.2(5)
B(14)-Cl(14)	175.9(4)	B(34)-Cl(34)	175.5(4)
B(14)-C(1)	157.1(5)	B(34)-C(3)	158.4(5)
B(14)-C(4)	157.4(5)	B(34)-C(4)	156.8(5)
Cl(12)-B(12)-C(1)	121.1(2)	Cl(23)-B(23)-C(2)	119.9(2)
Cl(12)-B(12)-C(2)	119.7(2)	Cl(23)-B(23)-C(3)	120.4(3)
C(1)-B(12)-C(2)	119.2(3)	C(2)-B(23)-C(3)	119.7(3)
Cl(13)-B(13)-C(1)	121.1(3)	Cl(24)-B(24)-C(2)	120.5(3)
Cl(13)-B(13)-C(3)	119.1(3)	Cl(24)-B(24)-C(4)	119.3(2)
C(1)-B(13)-C(3)	119.5(3)	C(2)-B(24)-C(4)	120.1(3)
Cl(14)-B(14)-C(1)	120.6(2)	Cl(34)-B(34)-C(3)	119.9(3)
Cl(14)-B(14)-C(4)	120.3(2)	Cl(34)-B(34)-C(4)	120.3(3)
C(1)-B(14)-C(4)	119.1(3)	C(3)-B(34)-C(4)	119.8(3)
B(12)-C(1)-B(13)	107.4(3)	B(13)-C(3)-B(23)	105.9(2)
B(12)-C(1)-B(14)	103.8(3)	B(13)-C(3)-B(34)	100.2(3)
B(13)-C(1)-B(14)	101.7(3)	B(23)-C(3)-B(34)	104.6(3)
B(12)-C(2)-B(23)	103.7(3)	B(14)-C(4)-B(24)	105.4(3)
B(12)-C(2)-B(24)	105.8(3)	B(14)-C(4)-B(34)	104.9(3)
B(23)-C(2)-B(24)	102.3(2)	B(24)-C(4)-B(34)	101.4(3)

$C_4H_4B_6Me_6$ 156.4 pm [5]) gemessenen Werte. Er ist beträchtlich kürzer als die im 1,7- $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$ -Carboran gefundenen 170 pm [6].

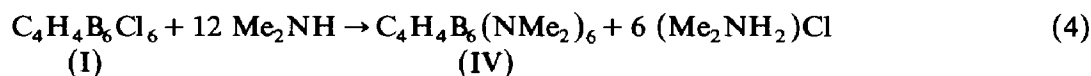
Eigenschaften von I

Der farblose Festkörper sublimiert beim gelinden Erwärmen im Hochvakuum und kondensiert in Form langer, hydrolyseempfindlicher Nadeln. Die NMR-Daten – breite Signale $\delta(^{11}B) = 57.5$, $\delta(^1H) = 4.26$ und $\delta(^{13}C) = 75.4$ ppm – lassen sich gut mit den Werten für das entsprechende Hexamethylboradamantan [7] vergleichen.

In beiden Fällen werden die Boratome gegenüber offenkettigen Boranen um ca. 20 ppm stärker abgeschirmt, liegen aber außerhalb des für Carborane beobachteten Verschiebungsbereichs. Bei perchlorierten Carboranen wäre eine eindeutige Aussage schwieriger, weil in diesem Fall mit δ -Werten bis 52 ppm Verschiebungen gemessen werden, die außerhalb des bisher bekannten Shiftbereichs für solche Cluster liegen [8]. Das Massenspektrum mit dem Molekülpeak als Basispeak, gefolgt von den Fragmenten $(M - Cl)^+$ und $(B_2Cl_2CH)^+$ belegt die hohe Stabilität des Käfigmoleküls. Die Schwingungsbanden wurden nur versuchsweise zugeordnet.

Eine vollständige Chlorierung von I zum $C_4Cl_4B_6Cl_6$ gelang uns nicht. Die photochemische und/oder thermische Umsetzung mit Cl_2 führt schließlich zum Abbau von I; neben HCl und BCl_3 wurden zum Teil perchlorierte Aromaten C_6Cl_6 , C_8Cl_8 und $C_{10}Cl_{10}$ gebildet. Weder das mildere und selektiver wirkende Jodbenzoldichlorid, $Cl_2I-C_6H_5$, noch Sulfurylchlorid oder Phosphorpentachlorid eigneten sich als Chlorierungsmittel. n-Butyllithium, aber auch das sperrigere t-Butyllithium greifen bevorzugt am Boratom an, so daß eine Metallierung des C-Atoms mit anschließendem Cl_2 -Umsatz als Alternative zur Herstellung eines perchlorierten Hexaboradamantans ausschied. Die Reaktion von I mit einem Überschuß an t-Butyllithium liefert $C_4H_4B_6(Bu-t)_6$.

Mit Dimethylamin lassen sich in I alle Cl-Liganden durch den Me_2N -Rest ersetzen (Gl. 4).



Das Hexakis(dimethylamino)hexaboradamantan IV stellt einen farblosen, sublimierbaren Festkörper dar, der in organischen Lösungsmitteln löslich ist und an Luft schnell zerfließt. Alle spektroskopischen Messungen weisen IV als Derivat des Adamantangrundkörpers aus, der durch die B-N- π -Bindungen zusätzlich stabilisiert wird.

Experimenteller Teil

Bei ausreichender Flüchtigkeit der Verbindungen wurden die Versuche in einer Standardhochvakuumapparatur ausgeführt, andernfalls in laborüblichen Glasgeräten, die mit PTFE gedichteten Flanschverbindungen bzw. Hahnküken ausgestattet waren. Getrocknetes Argon diente als Schutzgas.

Die Kernresonanzspektren wurden mit Geräten der Fa. Bruker [WP 60 (1H), WP 80 (^{11}B) und WM 250 (^{11}B , ^{13}C)] aufgenommen. $CDCl_3$ diente, wenn nichts anderes angegeben ist, als Lösungsmittel und teilweise interner Standard. Die δ -Werte sind für 1H - und ^{13}C -Kerne auf TMS, für ^{11}B -Kerne auf $BF_3 \cdot OEt_2$ bezogen; ein

positives Vorzeichen zeigt eine Tieffeldverschiebung relativ zum Standard an. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät MAT 311 der Fa. Varian bei einer Anregungsenergie von 70 eV aufgenommen. Berechnete und gemessene Intensitäten der Signale für die verschiedenen Isotopenkombinationen ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ und $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ sowie $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$) innerhalb der Serien stimmen überein. Bei den Massenspektren werden die Angaben in folgender Reihenfolge aufgeführt: [m/e , Ion, (rel. Int.)].

Ein Perkin-Elmer Spektralphotometer 1330 und ein Coderg Spektralphotometer pH 0 standen zur Aufnahme der Schwingungsspektren zur Verfügung.

Die Ausgangsstoffe waren entweder im Handel erhältliche Verbindungen, die gegebenenfalls nochmals gereinigt wurden, oder sie wurden nach Verfahren hergestellt, die in der Literatur beschrieben sind; $\text{Cl}_2\text{BCH}=\text{CHBCl}_2$ [9], $\text{CH}_2(\text{BCl}_2)_2$ (II) und $\text{CH}(\text{BCl}_2)_3$ (III) [10], MeBCl_2 und EtBCl_2 [11]. $i\text{-PrBCl}_2$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{BCl}_2$, läßt sich aus BCl_3 und $i\text{-Pr}_4\text{Sn}$ darstellen.

Darstellung von $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_6\text{Cl}_6$ (I)

In einem 250-ml Kolben, der mit einer Aufschlagspitze versehen ist, wird 1 g (3.9 mmol) $\text{CH}(\text{BCl}_2)_3$ (III) eingeschmolzen. Das Gefäß wird auf 450°C erhitzt und im Verlauf von 12 h auf Raumtemp. gebracht. Dabei scheiden sich an der Gefäßwand farblose Kristallnadeln von I ab. Es werden die bei Raumtemp. flüchtigen Anteile, HCl , BCl_3 und unzersetztes $\text{CH}(\text{BCl}_2)_3$, im Vakuum durch die aufgebrochene Aufschlagspitze abgezogen. Das Produkt wird unter Argonschutzgas in ein geeignetes Gefäß umgefüllt und im Vakuum resublimiert. Die Ausbeute an I beträgt 90 mg oder 28% der Theorie. Bei gleichen Pyrolysebedingungen und Aufarbeitungsmethoden entstehen aus $\text{CH}_2(\text{BCl}_2)_2$, $\text{Cl}_2\text{BCH}=\text{CHBCl}_2$ oder MeBCl_2 24, 23 bzw. 5% I. Der farblose kristalline Festkörper ist in BCl_3 , CH_2Cl_2 , CHCl_3 oder Benzol nur mäßig löslich.

Gef.: C, 15.00; H, 1.43; ($\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_6\text{Cl}_6$ (329.65) ber.: C, 14.75; H, 1.22%.

Spektroskopische Daten: NMR: $\delta(^1\text{H}) = 4.26$ ppm, $h_{1/2} = 1.7$ Hz; $\delta(^{11}\text{B}) = 57.5$ ppm, $h_{1/2} = 400$ Hz; $\delta(^{13}\text{C}) = 75.4$ ppm, $h_{1/2} = 200$ Hz.

Schwingungsspektren: (cm^{-1}) IR (Verreibungen in Nujol und Hostafon): 1380m, 1345m, 1190sh, 1170s, 1128s, 1090m, 1025w, 925sh, 913s, 775w, 720w, 380w. Raman: 2996s, 2988m, 1188vw, 1167vw, 1134vw, 1025vw, 913-vw, 840vs, 777w, 681w, 570w, 517vw, 383vw, 331m, 312vs, 210vs, 168s, 115s, 90vs, 84vs. $\nu(\text{BC})$ 1128; $\nu(\text{BC}_2)$ 1090, 1025; $\nu_{as}(\text{BCl})$ 925/913; $\nu_s(\text{BCl})$ Gleichtakt 840: $\delta(\text{BCl})$ 210.

Massenspektrum: 330, $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_6\text{Cl}_6^+ M^+$, (100%); 294, $(M - \text{Cl})^+$, (30); 129, $\text{C}_2\text{H}_2\text{B}_3\text{Cl}_2^+$, (22); 105, $\text{CHB}_2\text{Cl}_2^+$, (42).

Darstellung von $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_6\text{Br}_6$, 2,4,6,8,9,10-Hexabrom-2,4,6,8,9,10-hexaboradamantan

1.5 g (12.4 mmol) Me_2BBr werden im 250 ml Kolben auf 520°C erhitzt. Der Ansatz wird danach wie für I beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 120 mg der Bromverbindung. Von MeBBr_2 ausgehend entstehen bei gleicher Vorgehensweise 110 mg Endprodukt.

NMR: $\delta(^1\text{H})$ 4.95 ppm; $\delta(^{11}\text{B})$ 56.7 ppm.

Massenspektrum: 595, M^+ , (44); 516, $(M - \text{Br})^+$, (100); 435, $(M - 2\text{Br} - \text{H})^+$, (13); 195, $\text{CHB}_2\text{Br}_2^+$, (56); 170, BBr_2^+ , (41); 115, $\text{CH}_2\text{B}_2\text{Br}^+$, (34); Br, HBr.

Darstellung von 2,4,6,8,9,10-Hexakis(dimethylamino)-2,4,6,8,9,10-boradamantan (IV)

Auf 0.16 g (0.48 mmol) I werden in einem Reaktionskolben an der Hochvakuumapparatur ca. 5 ml Methylenchlorid und 0.5 g (11.1 mmol) Dimethylamin kondensiert. Beim Auftauen unter Rühren entsteht bei -60°C eine Suspension, die man 1 h bei Raumtemp. und kurz bei 50°C rührt. Lösungsmittel und überschüssiges Amin werden im Vakuum abgezogen. Aus dem festen Rückstand kann man IV dreimal mit je 15 ml Benzol extrahieren. Nach dem Vertreiben von Benzol wird der farblose Festkörper im Vakuum sublimiert. Die Ausbeute beträgt 0.11 g (60% d. Th.).

NMR: $\delta(^1\text{H})$ 2.75 ppm, 36 H, NMe_2 , 2.2 ppm, 4H, HCB_3 ; $\delta(^{11}\text{B})$ 46.4 ppm, $h_{1/2} = 1200$ Hz; $\delta(^{13}\text{C})$ 40.2 ppm, NCH_3 , 38.5 ppm, HCB_3 (?).

IR (Nujol/Hostafilon) (cm^{-1}): 3005m, 2910s, 2875s, 2800m, 1510w, 1490s, 1460m, 1450m, 1385vs, 1310sh, 1230s, 1185m, 1110w, 1080m, 1020w, 810w, 720w.

Massenspektrum: 381, M^+ (100); 337, $(M - \text{NMe}_2/\text{HNMe}_2)^+$, (30); NMe_2^+ und HNMe_2^+ größer 100%.

Versuche zur Chlorierung von I zu $\text{C}_4\text{B}_6\text{Cl}_{10}$

Die Reaktionspartner wurden in evakuierten, mit einer Aufschlagspitze versehenen Glasgefäßen vereinigt und unter verschiedenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Nach fraktionierender Kondensation der Produkte konnten diese mit Hilfe spektroskopischer Methoden identifiziert werden.

Elementares Chlor reagiert mit I thermisch oder photolytisch unter vollständiger Zerstörung des Molekülgerüsts. Neben HCl und BCl_3 werden bei hohen Temperaturen Hexachlorbenzol und Perchlorstyrol anhand ihrer Massenspektren als Reaktionsprodukte identifiziert. Jodbenzoldichlorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{ICl}_2$ ersetzt nach Aussage der ^1H -NMR-Spektren einen Teil der Wasserstoffatome in I, eine vollständige Umsetzung gelang nicht. Mit t-Butyllithium lassen sich keine Protonen aus I abspalten, es werden die borgebundenen Cl-Liganden substituiert. Bei einem Überschuß an t-BuLi entstehen schwierig aufzuarbeitende Produktgemische, die nach Aussage der Massenspektren $\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_6(\text{C}_4\text{H}_9)_6$ enthalten.

Dank

Wir danken für die Unterstützung durch Mittel des Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 15 (Borverbindungen 2. Carborane 1), Springer, Berlin, 1974.
- 2 R. Köster, G. Seidel und B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 317.
- 3 M.S. Reason und A.G. Massay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38 (1976) 1789.
- 4 W. Keller, Dissertation, Universität Stuttgart 1987.
- 5 I. Rayment und H.M.M. Shearer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 136.
- 6 J.A. Potenza und W.N. Lipscomb, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 56 (1966) 1917.
- 7 R. Köster, H.J. Horstschäfer, P. Binger und P.K. Mattschei, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 1339.
- 8 W. Haubold und W. Keller, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) C54.
- 9 P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parson, G. Urry und H.J. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 6368.
- 10 D.S. Matteson und P.K. Mattschei, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2472.
- 11 W. Haubold und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 420 (1976) 251.