

GMELIN HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE

ERGÄNZUNGSWERK

zur

8. Auflage

Band 42

BORVERBINDUNGEN

TEIL 11

CARBORANE 3

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Ergänzungswerk zur achten Auflage
New Supplement Series

Band 42

Borverbindungen

Teil 11

Carborane 3

mit 6 Figuren

BEARBEITER DIESES BANDES
(AUTHOR)

Ingeborg von Wilucki, Gmelin-Institut, Frankfurt am Main

REDAKTEURE DIESES BANDES
(EDITORS)

Kurt Niedenzu, Department of Chemistry, University of Kentucky,
Lexington, Kentucky, USA

Karl-Christian Buschbeck, Gmelin-Institut, Frankfurt am Main



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1977
Korrigierter Nachdruck 1978

DIE LITERATUR IST BIS ENDE 1975 AUSGEWERTET
LITERATURE COVERAGE: UP TO THE END OF 1975

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383
ISBN 3-540-93336-0 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93336-0 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm, or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1977

LN-Druck Lübeck

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Ergänzungswerk zur achten Auflage

New Supplement Series

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

BEGRÜNDET VON

Leopold Gmelin

Ergänzungswerk zur achten Auflage

ACHTE AUFLAGE

**begonnen im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft
von R. J. Meyer**

E. H. E. Pietsch und A. Kotowski

fortgeführt von

Margot Becke-Goehring

HERAUSGEGEBEN VOM

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie

der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften



Springer-Verlag

Berlin · Heidelberg · New York 1977

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften

KURATORIUM (ADVISORY BOARD)

Dr. J. Schaafhausen, Vorsitzender (Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst), Dr. G. Breil (Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten), Prof. Dr. R. Brill (Lenggries), Prof. H. J. Emeléus, Ph. D., D. Sc., FRS (University of Cambridge), Prof. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe), Prof. Dr. E. Gebhardt (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart), Prof. Dr. W. Gentner (Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg), Prof. Dr. O. Glemser (Universität Göttingen), Prof. Dr. Dr. E. h. O. Haxel (Heidelberg), Prof. Dr. Dr. E. h. H. Hellmann (Chemische Werke Hüls AG, Marl), Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen), Stadtkämmerer H. Lingnau (Frankfurt am Main), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Prof. Dr. H. Schäfer (Universität Münster)

DIREKTOR

Prof. Dr. Dr. E.h. Margot Becke

LEITENDE MITARBEITER (SENIOR MANAGEMENT)

Dr. W. Lippert, Stellvertretender Direktor

Dr. K.-C. Buschbeck, Ständiger Hauptredakteur

HAUPTREDAKTEURE (EDITORS IN CHIEF)

Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. H. Katscher, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. U. Krücker, Dr. I. Kubach, Dr. H. K. Kugler, Dr. E. Schleitzer-Rust, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars, Dr. R. Warncke

MITARBEITER (STAFF)

Z. Amerl, D. Barthel, I. Baumhauer, R. Becker, Dr. K. Beeker, Dr. W. Behrendt, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, Dipl.-Phys. E. Bienemann, M. Brandes, E. Bretschneider, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, I. Dölz, R. Dombrowsky, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, I. Eifler, M. Engels, V.-F. Fabrizek, I. Fischer, Dr. I. Flachsbar, J. Füssel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, E. Gerhardt, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, E. Hamm, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, H. W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, Dr. L. Iwan, Dr. W. Kästner, E.-M. Kaiser, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, H. Klein, Dr. E. Koch, H. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, H. Köppe, Dipl.-Chem. H. Kötzelwesche, R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. P. Kühn, Dr. I. Leitner, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, Dr. A. Mirtsching, A. Moulik, M. Sc., K. Nöring, D. Picht, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Ruprecht, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, Dr. B. v. Tschirschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, R. Wagner, Dipl.-Chem. S. Waschk, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, H. Wiegand, Dipl.-Ing. I. v. Wilucki, C. Wolff, K. Wolff, B. Wullert, Dr. A. Zelle, U. Ziegler, G. Zosel

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. A. Bohne, Dr. G. Hantke, Dr. L. Roth, Dr. K. Rumpf, Prof. Dr. W. Stumpf, Dr. U. Trobisch

AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Dr. A. Haas, Sc. D. (Cantab.)

Prof. Dr. Dr. h.c. E. Pietsch

Vorwort

Der vorliegende Teil 11 der Borverbindungen, Carborane 3, im Ergänzungswerk zur 8. Auflage des Gmelin Handbuchs beschreibt weitere Kohlenstoff enthaltende polyedrische Borgerüste (= Carborane); derartige Verbindungen wurden bereits in zwei früheren Bänden (Erg.-Werk, Bd. 15 „Borverbindungen“ 2 und Erg.-Werk, Bd. 27 „Borverbindungen“ 6) besprochen, an welche sich Carborane 3 anschließt. In diesem Bande werden Dicarba-*closa*-dodecaborane und deren Derivate abgehandelt, deren Besprechung im folgenden Teil 12 der Reihe (Carborane 4) über Borverbindungen (Erg.-Werk, Bd. 43) abgeschlossen wird. „Carborane 4“ enthält außerdem noch Carborane mit mehr als zwei C-Atomen im Gerüst.

Im Band „Carborane 3“ finden sich die drei isomeren Grundkörper der Dicarba-*closa*-dodecaborane und deren Mono- und Dianionen, außerdem die am Kohlenstoff mit einfachen Kohlenwasserstoffen, Halogenen oder halogenhaltigen Gruppen sowie mit Stickstoff oder stickstoffhaltigen Liganden substituierten Derivate. Die vorhandenen Daten weitgehend tabelliert, um die Menge des Materials — mehr als 2000 Einzelverbindungen — erfassen zu können.

Die Literatur ist bis 1975 berücksichtigt; Professor Dr. R. Köster und Dr. W. Fenzl vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung stellten dankenswerterweise ihre umfangreiche Literatursammlung für die Vorbereitung des Bandes zur Verfügung.

Frankfurt am Main
Lexington, Kentucky (USA)
März 1977

Karl-Christian Buschbeck
Kurt Niedenzu

Bor und Borverbindungen im Gmelin Handbuch

- | | |
|--|--|
| „Bor“ (Hauptband
Syst.-Nr. 13) | Geschichtliches. Vorkommen. Das Element. Verbindungen von B mit H, O, N, den Halogenen, S, Se und Te.
Literaturschluß: Ende 1925. |
| „Bor“ (Ergänzungsband
Syst.-Nr. 13) | Vorkommen. Das Element. Verbindungen von B mit H, O, N, den Halogenen, S und C.
Literaturschluß: Ende 1949. |
| „Borverbindungen“ 1
(Erg.-Werk Bd. 13) | Bornitrid. B-N-C-Heterocyclen. Polymere B-N-Verbindungen.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: 1972. |
| „Borverbindungen“ 2
(Erg.-Werk Bd. 15) | Nomenklatur und Typen der Carborane. Carborane (ohne Hetero- und Metallocarborane sowie höhere Carborane).
Literatur ab 1950. Literaturschluß: 1973 bzw. Ende 1970. |
| „Borverbindungen“ 3
(Erg.-Werk Bd. 19) | Verbindungen mit S, Se, Te, P, As, Sb, Si und mit Metallen.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1973. |
| „Borverbindungen“ 4
(Erg.-Werk Bd. 22) | Verbindungen mit isoliertem trigonalen Boratom und kovalenter Bor-Stickstoff-Bindung (Aminoborane und B-N-Heterocyclen).
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1973. |
| „Borverbindungen“ 5
(Erg.-Werk Bd. 23) | Bor-Pyrazol-Derivate und Spektroskopie trigonaler B-N-Verbindungen.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1973. |
| „Borverbindungen“ 6
(Erg.-Werk Bd. 27) | Hetero- und Metallocarborane. Polymere Carboranverbindungen. Elektronische Eigenschaften.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: 1974 bzw. 1971. |
| „Borverbindungen“ 7
(Erg.-Werk Bd. 28) | Boroxide. Borsäuren. Borate.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1973. |
| „Borverbindungen“ 8
(Erg.-Werk Bd. 33) | Das Tetrahydroborat-Ion und Derivate.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1974. |
| „Borverbindungen“ 9
(Erg.-Werk Bd. 34) | Bor-Halogen-Verbindungen, Teil 1.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1974. |
| „Borverbindungen“ 10
(Erg.-Werk Bd. 37) | Verbindungen mit vierfach koordiniertem Bor.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1975. |
| „Borverbindungen“ 11
(Erg.-Werk Bd. 42) | Carborane 3: Dicarba-closo-dodecaborane.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1975. |

Die Reihe wird weiter fortgesetzt. Als Abschluß erscheinen eine systematische Aufstellung der einzelnen Kapitel und das Register für sämtliche Borbände.

Preface

This 11th part on boron compounds within the framework of the New Supplement Series of the Gmelin Handbook (Ergänzungswerk zur 8. Auflage) contains additional carbon-containing polyhedral boron frameworks (= carboranes). The discussion of such compounds was initiated in two previous volumes (Erg.-Werk, Vol. 15 "Borverbindungen" 2 and Erg.-Werk, Vol. 27 "Borverbindungen" 6) and is continued herewith by presenting dicarba-*closo*-dodecaboranes and selected derivatives thereof; it will be concluded in the subsequent 12th part on boron compounds (Erg.-Werk, Vol. 43). These two volumes will be cited in the text as "Carborane 3" and "Carborane 4", respectively. The latter will also deal with such carboranes that contain more than two carbon atoms in the polyhedral framework and will complete the coverage of carboranes, which then totals the four cited volumes.

The present volume describes the three isomeric parent dicarba-*closo*-dodecaboranes and their mono- and di-anions; also, those carbon-substituted derivatives in which the ligand is a simple hydrocarbon moiety, halogen or a halogen-containing, as well as nitrogen or a nitrogen-containing species are presented. Frequent use of tables facilitated the coverage of the material, i. e., more than 2000 individual compounds.

The literature is covered through 1975. An extensive literature collection was provided by Professor R. Köster and Dr. W. Frenzl of the Max-Planck-Institut für Kohlenforschung; its utilization was of exceeding value in the preparation of this volume and is gratefully acknowledged.

Frankfurt am Main
Lexington, Kentucky (USA)
March 1977

Karl-Christian Buschbeck

Kurt Niedenzu

Boron and Boron Compounds in the Gmelin Handbook

- | | |
|--|---|
| "Bor" (Main Volume
Syst.-No. 13) | Historical. Occurrence. The Element. Compounds of B with H, O, N, the Halogens, S, Se, and Te.
Literature closing date: end of 1925. |
| "Bor"
(Supplement Volume
Syst.-No. 13) | Occurrence. The Element. Compounds of B with H, O, N, the Halogens, S, and C.
Literature closing date: end of 1949. |
| "Borverbindungen" 1
(New Supplement
Series Vol. 13) | Boron Nitride. B-N-C Heterocycles. Polymeric B-N Compounds.
Literature coverage from 1950 up to 1972. |
| "Borverbindungen" 2
(New Supplement
Series Vol. 15) | Nomenclature and Types of Carboranes. Carboranes (without Hetero- and Metallocarboranes, and Higher Carboranes).
Literature coverage from 1950 up to 1973 or 1970, respectively. |
| "Borverbindungen" 3
(New Supplement
Series Vol. 19) | Compounds of B Containing Bonds to S, Se, Te, P, As, Sb, Si, and Metals.
Literature coverage from 1950 to the end of 1973. |
| "Borverbindungen" 4
(New Supplement
Series Vol. 22) | Compounds with Isolated Trigonal-Boron Atoms and Covalent Boron-Nitrogen Bonding (Aminoboranes and B-N-Heterocycles).
Literature coverage from 1950 to the end of 1973. |
| "Borverbindungen" 5
(New Supplement
Series Vol. 23) | Boron-Pyrazole Derivatives and Spectroscopic Studies on Trigonal B-N Compounds.
Literature coverage from 1950 to the end of 1973. |
| "Borverbindungen" 6
(New Supplement
Series Vol. 27) | Hetero- and Metallocarboranes. Polymeric Carborane Derivatives. Electronic Properties.
Literature coverage from 1950 up to 1974 or 1971, respectively. |
| "Borverbindungen" 7
(New Supplement
Series Vol. 28) | Boron Oxides. Boric Acids. Borates.
Literature coverage from 1950 to the end of 1973. |
| "Borverbindungen" 8
(New Supplement
Series Vol. 33) | The Tetrahydroborate Ion and Derivatives.
Literature coverage from 1950 to the end of 1974. |
| "Borverbindungen" 9
(New Supplement
Series Vol. 34) | Boron-Halogen Compounds, Part 1.
Literature coverage from 1950 to the end of 1974. |
| "Borverbindungen" 10
(New Supplement
Series Vol. 37) | Boron Compounds with Coordination Number 4.
Literature coverage from 1950 to the end of 1975. |
| "Borverbindungen" 11
(New Supplement
Series Vol. 42) | Carboranes 3: Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboranes.
Literature coverage from 1950 to the end of 1975. |

The series will be continued; a systematic sequence of the individual chapters and an index for all volumes will complete the works.

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page III)

	Seite
1 Einführung	1
2 Die drei Dicarba-<i>closo</i>-dodecaboran(12)-Gerüste	4
2.1 Allgemeines	4
2.2 Darstellungen der Grundkörper	6
2.2.1 Darstellung von 1,2-Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboran(12)	6
2.2.2 Darstellung von 1,7- und 1,12-Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboran(12) durch Isomerisierung	8
2.2.3 Darstellung von 1,7-Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboran(12) aus <i>closo</i> - und <i>nido</i> -Carboranen	13
2.3 Allgemeine physikalische Daten von Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboranen(12)	14
2.4 Struktur der Dicarba- <i>closo</i> -dodecaborane(12)	19
2.5 Spektren der Dicarba- <i>closo</i> -dodecaborane(12)	24
2.5.1 Schwingungs- und Elektronenspektren	24
2.5.2 NMR-Spektren	29
2.6 Chemisches Verhalten	33
2.7 Chirale Derivate von <i>o</i> -Carboran	37
3 Mono- und Dianionen der Dicarba-<i>closo</i>-dodecaborane(12)	38
3.1 Bildung der Dianionen $[\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CH}]^{2-}$	38
3.2 Reaktion der Dianionen mit Wasser und Bildung der Monoanionen	45
3.3 Struktur und Spektren der Carborananionen	47
3.4 Oxidation der Carborananionen	52
3.5 Komplexe der Dianionen mit Übergangsmetallen	54
4 C-substituierte <i>o</i>-, <i>m</i>- und <i>p</i>-Carborane	56
4.1 Alkali-, Erdalkali- und Grignardderivate	56
4.2 Carborane, die an den C-Atomen mit Kohlenwasserstoffen oder Carboranen substituiert sind	60
4.2.1 Darstellungen	60
4.2.2 Spektren	78
4.2.3 Chemisches Verhalten	79
4.3 C-substituierte Carborane mit Carbonylgruppen im Substituenten	82
4.3.1 Aldehyde C-substituierter Carborane und Derivate	82
Darstellungen	82
Eigenschaften der Carboranylaldehyde	89

	Seite
4.3.2 Ketone C-substituierter Carborane und Derivate	89
Darstellungen	89
Chemisches Verhalten	102
4.3.3 Carbonsäuren und ihre Ester	103
Darstellungen	103
IR-Spektren und Struktur	120
Zur Acidität der Carboranylcarbonsäuren	120
Thermodynamische Daten und chemisches Verhalten	126
4.3.4 Carbonsäurechloride C-substituierter Carborane	128
Darstellungen	128
Chemisches Verhalten	128
4.3.5 Carbonsäureamide C-substituierter Carborane und Derivate	133
Darstellungen	133
Zur Struktur von 1,2-[CON(CH ₃) ₂] ₂ -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀ und dem analogen Derivat des <i>m</i> -Carborans	139
4.3.6 Carboranylketocarbonsäuren und ihre Ester	140
Darstellungen	140
Physikalische Daten	141
4.3.7 Spaltung der C-C-Bindung vom Carboran zur Carbonylgruppe und Reduktion der Carbonylgruppe in Carbonylderivaten der Carborane	143
4.4 Carborane mit Halogen und halogenhaltigen Substituenten und Pseudohalogenderivate	146
4.4.1 Darstellung der Halogenderivate	146
4.4.2 Struktur und Spektren der Halogenderivate	172
4.4.3 Chemisches Verhalten der Halogenderivate	*182
4.4.4 Pseudohalogenderivate C-substituierter Carborane	187
4.5 C-substituierte Carborane mit stickstoffhaltigen Substituenten	189
4.5.1 Amine und verwandte Verbindungen	189
Darstellungsmethoden	189
Chemische Eigenschaften	198
4.5.2 Azo-, Hydrazo- und Triazenderivate	199
4.5.3 Nitrosocarborane	200
4.5.4 Nitroverbindungen und Nitronsäurederivate	204

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

	Page
1 Introduction	1
2 The Three Isomeric Dicarba-<i>closo</i>-dodecaborane(12) Cages	4
2.1 General	4
2.2 Preparation of the Basic Polyhedra	6
2.2.1 Preparation of 1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₂	6
2.2.2 Preparation of 1,7-C ₂ B ₁₀ H ₁₂ and 1,12-C ₂ B ₁₀ H ₁₂ via Isomerization	8
2.2.3 Preparation of 1,7-C ₂ B ₁₀ H ₁₂ from <i>closo</i> - and <i>nido</i> -Carboranes	13
2.3 General Physical Data on the Dicarbadodecaboranes	14
2.4 The Structure of the Dicarbadodecaboranes	19
2.5 Spectra of the Dicarbadodecaboranes	24
2.5.1 Vibrational and Electronic Spectra	24
2.5.2 NMR Spectra	29
2.6 Chemical Behavior	33
2.7 Chirale Derivatives of <i>o</i>-Carborane	37
3 Mono- and Dianions of Dicarba-<i>closo</i>-dodecaboranes(12)	38
3.1 Formation of the Dianions [HCB₁₀H₁₀CH]²⁻	38
3.2 Reaction of the Dianions with H₂O; Formation of the Monoanions	45
3.3 Structure and Spectra of the Carborane Anions	47
3.4 Oxidation of the Carborane Anions	52
3.5 Complexes of the Dianions with Transition Metals	54
4 C-Substituted <i>o</i>-, <i>m</i>-, and <i>p</i>-Carboranes	56
4.1 Alkali Metal, Alkaline Earth Metal, and Grignard Derivatives	56
4.2 C-Substituted Carboranes Containing Hydrocarbon or Carborane Substituents	60
4.2.1 Preparations	60
4.2.2 Spectral Data	78
4.2.3 Chemical Behavior	79
4.3 C-Substituted Carboranes Containing Carbonyl Moieties as Substituents	82
4.3.1 Aldehyde Derivatives of C-Substituted Carboranes	82
Preparations	82
Properties of Carboranylaldehydes	89

	Page
4.3.2 Ketone Derivatives of C-Substituted Carboranes	89
Preparations	89
Chemical Behavior	102
4.3.3 Carboxylic Acid and Ester Derivatives	103
Preparations	103
IR Spectra and Structure	120
The Acidity of Carboranylcarboxylic Acids	120
Thermodynamic Data and Chemical Behavior	126
4.3.4 Carboxylic Acid Chlorides	128
Preparations	128
Chemical Behavior	128
4.3.5 Carboxylic Acid Amide Derivatives	133
Preparations	133
The Structure of 1,2-[CON(CH ₃) ₂] ₂ -1,2-C ₂ B ₁₀ H ₁₀ and of the Corresponding Derivative of <i>m</i> -Carborane	139
4.3.6 Ketocarboxylic Acids of Carboranes and Their Esters	140
Preparations	140
Physical Data	141
4.3.7 Cleavage of the Carboranyl-to-Organyl Bond; Reduction of the Carbonyl Group	143
4.4 Halo- and Haloorganylcarboranes and Pseudohalo Derivatives	146
4.4.1 Preparation of Halogen Derivatives	146
4.4.2 Structure and Spectra	172
4.4.3 Chemical Behavior	182
4.4.4 Pseudohalogen Derivatives	187
4.5 Carboranes C-Substituted with Nitrogen Containing Ligands	189
4.5.1 Amines and Related Species	189
Preparative Methods	189
Chemical Properties	198
4.5.2 Azo, Hydrazo, and Triazene Derivatives	199
4.5.3 Nitrosocarboranes	200
• 4.5.4 Nitro Derivatives	204

Carborane

(Fortsetzung)

1 Einführung

Introduction

Scope

Von den Carboranen, bei denen ein oder mehrere B-Atome einer polyedrischen Boranstruktur durch C-Atome ersetzt sind, sind die *nido*- und *arachno*-Verbindungen sowie die kleihen und mittleren *closo*-Carborane im Erg.-Werk, Bd. 15 „Borverbindungen“ 2 behandelt worden. Verschiedene Heterocarborane und Metallocarborane finden sich im Erg.-Werk, Bd. 27 „Borverbindungen“ 6. Die Dicarba-*closo*-dodecaborane(12), von denen im Rahmen der Gesamtbearbeitung der Borverbindungen bisher nur das Kapitel über die elektronische Struktur erschienen ist (s. Erg.-Werk, Bd. 27 „Borverbindungen“ 6), sind Gegenstand des vorliegenden und des anschließenden Bandes: in diesen wird der Name Carboran ausschließlich für die Dicarba-*closo*-dodecaborane(12) verwendet.

Da hier Elektronenmangelverbindungen vorliegen, deren Elektronendefizit über das ganze Molekül verteilt ist (s. dazu Erg.-Werk, Bd. 27 „Borverbindungen“ 6, S. 1 ff.), hat die Chemie der Carborane viel Ähnlichkeit mit der Benzolchemie. Weil die drei isomeren Grundkörper *o*-, *m*- und *p*-Carboran chemisch und thermisch sehr stabil sind, lassen sich die H-Atome an C- sowie B-Atomen in verschiedenster Weise ersetzen; dementsprechend sind zahlreiche Derivate bekannt (s. Kapitel 2 bis 5). Zu ihnen gehören auch Komplexe, die im Gegensatz zu den im Erg.-Werk, Bd. 27 „Borverbindungen“ 6, S. 59 ff., zusammengestellten Verbindungen eine σ -Bindung von einem Käfigatom zum Übergangsmetall oder einem Substituenten am Übergangsmetall — beispielsweise einer Cyclopentadienylgruppe — besitzen, das π -Bindungen zu weiteren Substituenten wie beispielsweise CO- oder Cyclopentadienylgruppen hat. Da diese Komplexe im Gmelin Handbuch in den Bänden der metallorganischen Verbindungen bei dem jeweiligen Metall ausführlich besprochen werden, wird in dem anschließenden Band Carborane 4, Abschnitt 4.9.4, lediglich eine Übersicht über die bekannten Komplexe mit Literaturhinweisen gegeben.

Neben den im vorliegenden und* folgenden Band behandelten Monomeren sind auch polymere Verbindungen der Carborane bekannt; diese sind im Erg.-Werk, Bd. 27 „Borverbindungen“ 6, S. 69 ff., beschrieben.

Außerdem sind seit wenigen Jahren auch polyedrische Borane bekannt, die mehr als zwei C-Atome im Gerüst enthalten; diese finden sich in Carborane 4, Kapitel 6. Am Ende des Bandes Carborane 4 finden sich die bekannten ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren der aufgeführten Verbindungen.

Die Vielzahl der substituierten Carborane erfordert, um ein Auffinden jeder einzelnen Verbindung zu erleichtern, eine strenge formale Einteilung, insbesondere in den Substanztabellen. Da hierbei chemische Zusammenhänge verlorengehen können, wird durch Hinweise in den Tabellen oder dem dazugehörigen Text versucht, diese wieder herzustellen. In den Kapiteln 2 und 3, in denen die Grundkörper und die daraus durch Reduktion gebildeten Anionen besprochen werden, sind Abschnitte enthalten, die sich mit Untersuchungen befassen, die sich auf das Icosaedergerüst beziehen, aber auch an verschiedenen Derivaten durchgeführt wurden. Die Kapitel der substituierten Carborane sind unterteilt in C- und B-substituierte Derivate. Zu jedem Abschnitt, in dem bestimmte Substituentengruppen zusammengefaßt sind, gehören Substanztabellen, in denen getrennt *o*-, *m*- und *p*-Carborane zusammengestellt sind. C-Alkali- und Grignardderivate sind hierbei ausgenommen.

Arrangement

C-Derivate werden nach Substituentengruppen in der hier angegebenen Reihenfolge unterteilt:

Kohlenwasserstoffe und Carborane als Substituenten

Funktionelle organische Substituenten

Halogen und halogenhaltige Substituenten
 Stickstoff und stickstoffhaltige Substituenten
 Sauerstoff und sauerstoffhaltige Substituenten
 Heterocyclische Substituenten
 Nichtmetalle und nichtmetallhaltige Substituenten
 Metalle und metallhaltige Substituenten
 1,2-Dicarba-*closo*-dodecaborane(12) mit expolyedrischen Ringen

Bei der Einordnung der einzelnen Verbindungen wird das im Gmelin Handbuch eingeführte Prinzip der letzten Stelle in geringer Abwandlung eingehalten. Im Gegensatz zur üblichen Anwendung des Systems, bei der nach den Elementkomponenten der Verbindungen geordnet wird, werden hier die Substituentengruppen herangezogen. Es erscheinen also unsymmetrisch disubstituierte Verbindungen stets bei dem Substituenten mit der höheren Rangordnung. Das gleiche gilt für difunktionelle Substituenten. Zur Reihenfolge innerhalb der einzelnen Tabellen sei noch erwähnt, daß zunächst die monosubstituierten Derivate aufgeführt werden, es folgen die symmetrisch disubstituierten und schließlich die unsymmetrisch disubstituierten Verbindungen. Dort, wo chemische Zusammenhänge es sinnvoll erscheinen lassen, werden derartige Derivate auch in den Tabellen des Substituenten mit niedrigerer Rangordnung aufgeführt. Die Tabellen beginnen mit den Derivaten, die den in der Überschrift angegebenen Substituenten direkt an den Carborankern gebunden enthalten. Es folgen die Derivate, die diesen Substituenten durch eine andere Gruppe, etwa eine CH_2 -Gruppe, getrennt enthalten, wenn diese in der Rangordnung vor dem Substituenten steht. Dabei stehen unverzweigte Ketten vor den verzweigten und primäre Derivate, beispielsweise Amine oder Alkohole, vor den sekundären und tertiären. Auch werden, wie beispielsweise bei Halogenalkylderivaten, Monohalogenderivate vor Dihalogenverbindungen gebracht; dabei spielt es keine Rolle, ob die Substitution an dem gleichen oder an verschiedenen C-Atomen erfolgt. Sind hierbei mehrere Stellungen zum Carborankern möglich, wird das Derivat, das den Substituenten dem Kern am nächsten hat, zuerst aufgeführt, also beispielsweise $\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCl}$... $\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCH}_2\text{Cl}$... $\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCHClCH}_3$... $\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$... $\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CCCl-CH}_2$... $\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{-CCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$... $\text{HCB}_{10}\text{H}_{10}\text{CC}_6\text{H}_4\text{Cl}$... u. ä.

In der Spalte „Darstellungsmethoden“ wird durch einen Buchstaben angegeben, nach welcher Methode — die dann in einem gesonderten Abschnitt beschrieben wird — die Verbindung dargestellt werden kann. In der Spalte „Spektren“ ist die Literatur angeführt, in der die betreffenden Angaben enthalten sind. Die hier angegebenen NMR-Spektren sind in den Tabellen in Carborane 4, Kapitel 7, zusammengestellt. Wenn nicht anders vermerkt, sind Angaben zu den anderen in dieser Spalte zitierten Spektren in einem gesonderten Abschnitt zu der jeweiligen Tabelle enthalten. Die Angabe IR [Lit.] bedeutet, daß in der betreffenden Arbeit wesentliche Angaben zum IR-Spektrum gemacht werden, also entweder eine Abbildung des IR-Spektrums zu finden ist, oder daß die Lage des größten Teils der Absorptionen angegeben ist. Charakteristische Absorptionen im IR-Spektrum werden entweder in der allgemeinen Tabelle oder in einzelnen Fällen in einer gesonderten Tabelle, auf die dann verwiesen wird, angegeben. Das gleiche wie für IR-Spektren gilt für Raman-Spektren. Die Spalte Bemerkungen enthält physikalische Daten oder Hinweise, an welcher Stelle diese zu finden sind, sowie Angaben darüber, ob und an welcher Stelle Ausführungen über das chemische Verhalten vorhanden sind. Im übrigen wird versucht, durch entsprechende Hinweise Zusammenhänge herzustellen.

Abbreviations Es werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

IR = Infrarotspektrum
 R = Raman-Spektrum
 $\nu(xy)$ = Absorptionsfrequenz der Gruppe xy in cm^{-1}
 NMR = Kernresonanzspektrum
 NQR = Kernquadrupolresonanzspektrum
 NGR = Nuklear γ -Resonanzspektrum (Mössbauer-Spektrum)
 Mikrow. = Mikrowellenspektrum (Rotationsspektrum)

UV	= Ultraviolettpektrum
$\lambda_{\max}$	= Wellenlänge beim Maximum der Absorption in nm
ϵ	= Extinktion des Absorptionsmaximums
MS	= Massenspektrum
$D_4^{\text{Temp.}}$	= Dichte bei der angegebenen Temperatur in °C (bezogen auf H ₂ O bei 4°C)
$n_D^{\text{Temp.}}$	= Lichtbrechung der D-Linie des Na-Spektrums bei der angegebenen Temperatur in °C
pK_a, pK_b	= negativer dekadischer Logarithmus der Säuren- bzw. Basenkonstante
Chem. Verh.	= chemisches Verhalten
Dipol.	= Dipolmoment in Debye
Mag. Mom.	= Magnetisches Moment in Bohrschen Magnetonen

Übersichtsarbeiten

Reviews

In Übersichtsarbeiten und Büchern, die Borverbindungen behandeln, sind vielfach auch kurze Abschnitte über Dicarba-*closo*-dodecaborane enthalten, die aber nicht das gesamte Gebiet abdecken. Sie werden — soweit wesentliche sich von den Originalarbeiten unterscheidende oder klärende Aussagen gemacht werden — in dem jeweiligen Zusammenhang zitiert. Eine gute Übersicht gibt das Buch von R. N. Grimes (Carboranes, New York – London 1970).

Ab 1967 erscheinen Jahresberichte über organische Borverbindungen einschließlich Dicarba-*closo*-dodecaboranen von D. S. Matteson (Organometal. Chem. Rev. B 4 [1967] 267/307; Organometal. Chem. Rev. B 5 [1969] 1/84; Organometal. Chem. Rev. B 6 [1970] 323/99; Organometal. Chem. Rev. B 8 [1971] 1/44; J. Organometal. Chem. 41 [1972] 13/77; J. Organometal. Chem. 58 [1973] 1/48; J. Organometal. Chem. 75 [1974] 135/91; J. Organometal. Chem. 98 [1975] 295/368).

Erwähnt werden sollen noch Arbeiten, die analytische Methoden betreffen. Verbrennungsanalyse: E. Celon, S. Bresadola (Gazz. Chim. Ital. 100 [1970] 549/5), N. E. Gel'man, Z. M. Anashina (Zh. Analit. Khim. 24 [1969] 1722/6; J. Anal. Chem. USSR 24 [1969] 1396/400). — Rf-Werte verschiedener Derivate bei der Dünnschichtchromatographie: V. N. Kalinin, L. I. Zakharkin (Zh. Obshch. Khim. 37 [1967] 1713/7; J. Gen. Chem. USSR 37 [1967] 1633/6), S. Hermanek, V. Gregor, J. Plešek (Collection Czech. Chem. Commun. 33 [1968] 1609/11). — Retentionsvolumina bei Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie: J. H. Kindsvater, P. H. Weiner, T. J. Klingens (Anal. Chem. 46 [1974] 982/8).