

GMELIN HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE

ERGÄNZUNGSWERK

zur

8. Auflage

Band 43

BORVERBINDUNGEN

TEIL 12

CARBORANE 4

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Ergänzungswerk zur achten Auflage

New Supplement Series

Band 43

Borverbindungen

Teil 12

Carborane 4

mit 5 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 3-540-93337-9 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93337-9 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 (Ruhrgesellschaft 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, M&I), 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. Krüerke, 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. Brettschneider, 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. Flachsbart, 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. Köttelwesch, R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. P. Kuhn, 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. Tschirnsnitz-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 Band „Carborane 4“, Teil 12 in der Reihe über Borverbindungen im Erg.-Werk zur 8. Auflage des Gmelin Handbuchs, führt die in „Carborane 3“ begonnene Beschreibung der Dicarba-closo-dodecaborane zu Ende und schließt damit die derzeitige Bearbeitung der Carborane ab. Zu diesem Thema sind somit die folgenden Bände erschienen:

Carborane 1 = Erg.-Werk, Bd. 15 „Borverbindungen“ 2

Carborane 2 = Erg.-Werk, Bd. 27 „Borverbindungen“ 6

Carborane 3 = Erg.-Werk, Bd. 42 „Borverbindungen“ 11

Carborane 4 = Erg.-Werk, Bd. 43 „Borverbindungen“ 12.

Für die Bezeichnung der Bände im Text des vorliegenden 4. Teils werden weitestgehend die oben angegebenen Abkürzungen „Carborane 1“ usw. benutzt. Für weitere hier gebrauchte Abkürzungen sei der Leser auf den Band Carborane 3, S. 11/12, verwiesen.

Frankfurt am Main
Lexington, Kentucky (USA)
April 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- <i>closo</i> -dodecaborane. Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1975.
„Borverbindungen“ 12 (Erg.-Werk Bd. 43)	Carborane 4: Dicarba- <i>closo</i> -dodecaborane (Schluß). 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

The present volume "Carborane 4" is the 12th part within the series on boron compounds in the New Supplement Series of the Gmelin Handbook (Ergänzungswerk zur 8. Auflage). This continued discussion of dicarba-*c/pso*-dodecaboranes (initiated in the previous volume "Carborane 3") concludes the presentation of carboranes. Such compounds are now compiled in a total of four volumes:

Carborane 1 = New Supplement Series, Vol. 15 "Borverbindungen" 2

Carborane 2 = New Supplement Series, Vol. 27 "Borverbindungen" 6

Carborane 3 = New Supplement Series, Vol. 42 "Borverbindungen" 11

Carborane 4 = New Supplement Series, Vol. 43 "Borverbindungen" 12.

These earlier volumes are referred to as "Carborane 1" etc. within the present context; the reader is referred to the compilation in "Carborane 3", p. 11/12, for additional abbreviations.

Frankfurt am Main
Lexington, Kentucky (USA)
April 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.
"Borverbindungen" 12 (New Supplement Series Vol. 43)	Carboranes 4: Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboranes (Completion). 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
4 C-substituierte <i>o</i>-, <i>m</i>- und <i>p</i>-Carborane	1
4.6 Sauerstoffhaltige C-substituierte Carborane	1
4.6.1 Alkohole C-substituierter Carborane und ihre Ester	1
Darstellungen	1
Physikalische und chemische Eigenschaften	20
4.6.2 Äther C-substituierter <i>o</i> - und <i>m</i> -Carborane	23
4.7 C-substituierte Carborane mit heterocyclischen Substituenten	26
4.8 Nichtmetalle und nichtmetallhaltige Gruppen als Substituenten C-substituierter Carborane	41
4.8.1 Schwefelderivate	41
Thiole, Thioäther und Disulfide	42
Weitere Derivate mit zweiwertigem Schwefel	51
Sulfoxide und Sulfone	52
Sulfinsäuren, Sulfonylhalogenide und Sulfonsäuren	52
4.8.2 Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Wismutderivate C-substituierter Carborane	53
4.8.3 Siliciumderivate	65
Darstellungen	66
Chemisches Verhalten	74
4.8.4 Germaniumderivate	75
4.8.5 Borderivate C-substituierter Carborane	78
4.9 Metalle und metallhaltige Gruppen als Substituenten C-substituierter Carborane	84
4.9.1 Zinkderivate	84
4.9.2 Zinn- und Bleiderivate	84
4.9.3 Quecksilberderivate	93
4.9.4 Verbindungen der Carborane mit Übergangsmetallen	107
4.10 1,2-Dicarba-<i>c</i>/oso-dodecaborane mit exopolyedrischen Ringen	108
4.10.1 Die einzelnen Verbindungstypen	108
4.10.2 Die Verbindungen Nr. 1 bis 57	139
4.10.3 Die Verbindungen Nr. 58 bis 64	145
4.10.4 Die Verbindungen Nr. 65 bis 74	146
4.10.5 Die Verbindungen Nr. 75 bis 104	147
4.10.6 Die Verbindungen Nr. 105 bis 137	152

	Seite
5 B-substituierte Dicarba-<i>clos</i>o-dodecaborane(12)	155
5.1 B-halogenierte Dicarba-<i>clos</i>o-dodecaborane(12)	155
5.1.1 Allgemeine Bemerkungen	155
5.1.2 Elektrophile Halogenierungen mit Friedel-Crafts-Katalysatoren nach Methode A.	187
Die Reaktionsprodukte von <i>o</i> -Carboran und seinen Derivaten	187
Die Reaktionsprodukte von <i>m</i> -Carboran und seinen Derivaten	191
Die Reaktionsprodukte von <i>p</i> -Carboran	193
5.1.3 Austauschhalogenierung nach Methode B	196
5.1.4 Bromierung und Jodierung von <i>o</i> - und <i>m</i> -Carboran in wäßriger Lösung nach Methode C	197
5.1.5 Die radikalisch verlaufende Chlorierung, Bromierung und Jodierung nach Methoden D und E	198
5.1.6 Weitere Fluorierung und Chlorierung von <i>o</i> -, <i>m</i> - und <i>p</i> -Carboran	201
5.1.7 B-Halogen <i>o</i> -carborane aus B-Halogendecaboran(14) nach Methode G	201
5.1.8 3-Halogen- <i>o</i> -carborane aus 3-Amino- <i>o</i> -carboran nach Methode H	202
5.1.9 3-Halogen- <i>o</i> -carborane durch Boreinschubreaktion nach Methode I	203
5.1.10 Die Umwandlung von B-Halogencarboranen in isomere Derivate nach Methode K	203
5.1.11 Darstellung C-substituierter B-Halogencarborane durch Substitution an den Kohlenstoffatomen nach Methode L	204
5.1.12 Thermische Umlagerung von 1 Methyl-2-halogen- und 1-Halogenmethyl- <i>o</i> -carboranen und 1-Methyl-7-halogen- <i>m</i> -carboranen nach Methode M	206
5.1.13 Kristall- und Molekülstrukturen, Spektren	207
5.1.14 Eigenschaften und chemisches Verhalten	213
Allgemeines, Dipolmomente	213
Acidität und Addukte	215
Reaktionen mit nukleophilen Reagenzien	219
5.2 Weitere B-substituierte Dicarba-<i>clos</i>o-dodecaborane(12)	220
5.2.1 Übersicht zu den Darstellungen	220
Darstellung der einzelnen Verbindungen	221
5.2.2 Physikalische Daten	250
5.2.3 Reaktionen	253
6 Tetracarba-<i>clos</i>o-dodecaborane(12)	254
7 ¹¹B-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der drei isomeren Carborane und ihrer Derivate	255

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

	Page
4 C-Substituted Carboranes	1
4.6 Oxygen Derivatives	1
4.6.1 Alcohol Derivatives :	1
Preparations	1
Physical and Chemical Properties	20
4.6.2 Ether Derivatives	23
4.7 C-Substituted Carboranes Containing Heterocyclic Substituents	26
4.8 Nonmetals and Nonmetal Moieties as Substituents	41
4.8.1 Sulfur Derivatives	41
Thiols. Thioethers. Disulfides	42
Additional Derivatives Containing Divalent Sulfur	51
Sulfoxides. Sulfones	52
Sulfinic Acids. Sulfonyl Halides. Sulfonic Acids.	52
4.8.2 P, As, Sb, and Bi Derivatives	53
4.8.3 Silicon Derivatives	65
Preparations	66
Chemical Behavior	74
4.8.4 Germanium Derivatives	75
4.8.5 Boron Derivatives of C-Substituted Carboranes	78
4.9 Metallic Substituents	84
4.9.1 Zinc Derivatives	84
4.9.2 Tin and Lead Derivatives	84
4.9.3 Mercury Derivatives.	93
4.9.4 Transition Metal Derivatives	107
4.10 1,2-C₂B₁₀H₁₂ Derivatives Containing Exopolyhedral Ring Systems	108
4.10.1 Types of Species	108
4.10.2 The Compounds Number 1 to 57	139
4.10.3 The Compounds Number 58 to 64	145
4.10.4 The Compounds Number 65 to 74	146
4.10.5 The Compounds Number 75 to 104	147
4.10.6 The Compounds Number 105 to 137	152

	Page
5 B-Substituted Species	155
5.1 B-Halogenated Species	155
5.1.1 General Remarks	155
5.1.2 Electrophilic Halogenation	187
Electrophilic Halogenation of <i>o</i> -Carboranes	187
Electrophilic Halogenation of <i>m</i> -Carboranes	191
Electrophilic Halogenation of <i>p</i> -Carborane	193
5.1.3 Exchange Halogenation	196
5.1.4 Bromination and Iodination in Aqueous Solution	197
5.1.5 Photochemical Halogenation	198
5.1.6 Additional Fluorination and Chlorination Reactions	201
5.1.7 Syntheses Originating from B-Halodecaboranes(14)	201
5.1.8 Syntheses Originating from 3-Amino- <i>o</i> -carborane	202
5.1.9 Syntheses via Boron Insertion	203
5.1.10 Syntheses via Isomerization	203
5.1.11 C-Substitution of B-Halocarboranes	204
5.1.12 Thermal Rearrangement Reactions	206
5.1.13 Structural Data. Spectra	207
5.1.14 Properties. Chemical Behavior	213
General. Dipole Data	213
Acidity. Adducts	215
Reactions with Nucleophilic Agents	219
5.2 Additional B-Substituted Derivatives	220
5.2.1 Survey of Preparative Methods	220
Preparation of Individual Compounds	221
5.2.2 Physical Data	250
5.2.3 Reactions	253
6 Tetracarba-<i>c/oso</i>-dodecaborane(12)	254
7 ¹¹B, ¹H, and ¹³C NMR Spectra of Carboranes	255

Carborane

(Fortsetzung)

4 C-substituierte *o*-, *m*- und *p*- Carborane

*C-Substituted
Carboranes*

Der Leser sei auf die Einführung zu „Carborane“ 3 hingewiesen, die Erläuterungen über Anordnung der Kapitel und die benutzten Abkürzungen gibt.

Concerning the arrangement of chapters and utilized abbreviations, the reader is referred to the Introduction of “Carborane” 3.

4.6 Sauerstoffhaltige C-substituierte Carborane

*Oxygen
Derivatives*

4.6.1 Alkohole C-substituierter Carborane und ihre Ester

*Alcohol
Derivatives*

Die Tabellen 4/47 bis 4/49, S. 2 bis 15, enthalten die einzelnen Verbindungen geordnet nach primären, sekundären und tertiären Alkoholen und ihren Estern, Phenolen und bifunktionellen Alkoholen wie Diolen und Halogenalkohole.

4.6.1.1 Darstellungen

Preparations

Methode A

Darstellung der Ester durch Synthese aus Decaboran(14) und die Hydrolyse zum Alkohol

Die freien Alkohole lassen sich durch Synthese aus Decaboran(14) und Hydroxylderivaten des Acetylens nicht darstellen, da Decaboran(14) zersetzt wird. Jedoch lassen sich die Ester der Hydroxyacetylene in 50- bis 80%iger Ausbeute mit Decaboran(14) unter den in Carborane 3, Abschnitt 2.2.1, S. 6/7, angegebenen Bedingungen umsetzen [1 bis 14].

Nach [5] läßt sich 1,2-(CH₂OCOCH₃)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ nahezu quantitativ mit KOH in H₂O bei Raumtemperatur hydrolysieren. Besser eignet sich die saure Hydrolyse, da bei der alkalischen Verseifung Nebenreaktionen ablaufen, vor allem eine Spaltung der C-C-Bindung zwischen Carboran und Substituent (s. dazu S. 21/2). Gut lassen sich die Acetate in siedendem Methanol mit katalytischen Mengen HCl hydrolysieren [3, 4, 6], Trifluoroacetate hydrolysieren mit H₂O schon bei Raumtemperatur [4]. Ebenfalls in guten Ausbeuten lassen sich die Acetate mit Li[AlH₄] zu den Alkoholen reduzieren [5, 7].

Methode D

Veresterung von Alkoholen

Zur Charakterisierung der Alkohole werden deren Ester mit verschiedenen Säuren herangezogen, wobei mit Acetylchlorid, Benzoylchlorid oder Acrylsäurechlorid verestert werden kann [7 bis 10]. Eine Acylierung ist auch mit Acetanhydrid möglich [5, 9, 11, 12]. Mit Phenylisocyanat erhält man die Phenylurethane [4, 10, 13], mit HNO₃ werden Salpetersäureester erhalten [4].

Textfortsetzung auf S. 16

Tabelle 4/47

Alkohole C-substituierter o-Carborane und ihre Ester (zu Einzelheiten der NMR-Spektren s. Kapitel 7, S. 269/70; Literaturangaben in eckigen Klammern, zu den Abkürzungen s. Carborane 3, Kapitel 1, S. 2/3).

C(1)	Substituent an C(2)	Summenformel	Darstellungsmethode	Schmelzpunkt in °C	Spektren	Weitere Angaben
primäre Alkohole						
OH	H	$C_2H_{12}B_{10}O$	E [10, 15, 50]	309 bis 310 [15] 308 bis 309 [10, 50] 48 bis 49 [10]	IR [10, 51] IR; $\nu(CO) = 1800\text{ cm}^{-1}$ [10]	pK_a [10, 50]; Dipolmoment $\mu = 4,22\text{ D}$ [52]
OCOCH ₃	H	$C_4H_{14}B_{10}O_2$	D [10]			
OH · N(C ₂ H ₅) ₃	H	$C_8H_{27}B_{10}NO$	[10] s. S. 21	119 bis 121 [10]		
CH ₂ OH	H	$C_3H_{14}B_{10}O$	A [3 bis 6] D [9] I [8]	229 bis 230 [4] 224 bis 225 [9] 220 bis 222 [6, 8] 219 bis 226 [3] 225 [5]	IR [51]	Thermodynamische Daten s. S. 21; zur Reaktion mit Thionylchlorid s. Carborane 3, Abschnitt 4.4.1, S. 166, Methode E; zur Reaktion mit Vinyläther s. Abschnitt 4.6.2, S. 26, Methode E; reagiert nicht mit HBr in H ₂ SO ₄ [9]
CH ₂ OCOCH ₃	H	$C_5H_{16}B_{10}O_2$	A [2 bis 4, 6] D [9, 10]	48 bis 49 [10] 48 bis 48,5 [6] 47,5 [4] 46 [9] 45 bis 47 [3] 42 bis 43 [2]		Siedepunkt 110 °C/0,5 Torr [6]; 120 °C/1 Torr [3]
CH ₂ OCOCH ₂ CH ₃	H	$C_6H_{16}B_{10}O_2$	A [6]			Siedepunkt 98 bis 100 °C/0,2 Torr; $n_D^{25} = 1,5390$ [6]
CH ₂ OCOC(CH ₃)=CH ₂	H	$C_7H_{18}B_{10}O_2$	D [7] A [7]	64 bis 65 [7]		
CH ₂ OCOC ₆ H ₅	H	$C_{10}H_{18}B_{10}O_2$	D [8, 9]	95 [9] 94 bis 95 [8] 10,2 [4]		Siedepunkt 93,5 °C/5 Torr; $n_D^{20} = 1,4879$, $D_4^{20} = 1,1809\text{ g/cm}^3$ [4]
CH ₂ OCOCF ₃	H	$C_5H_{13}B_{10}F_3O_2$	A [4]			
CH ₂ OCONHC ₃ H ₅	H	$C_{10}H_{19}B_{10}NO_2$	D [4]	79 bis 79,5 [4]		

Literatur s. S. 22/3

Tabelle 4/47 (Fortsetzung)

C(1)	Substituent an C(2)	Summenformel	Darstellungsmethode	Schmelzpunkt in °C	Spektren	Weitere Angaben
CH ₂ ONO ₂	H	C ₃ H ₁₃ B ₁₀ NO ₃	D [4]	15 [4]		
(CH ₂) ₂ OH	H	C ₄ H ₁₆ B ₁₀ O	A [4] G [13]	51 bis 52 [4, 13]		
(CH ₂) ₂ OCOCH ₃	H	C ₆ H ₁₈ B ₁₀ O ₂	A [2, 4]	63 bis 63.5 [4] 61 bis 63 [2]		Siedepunkt 146 °C/1.6 Torr [2]
(CH ₂) ₂ OCONHC ₆ H ₅	H	C ₁₁ H ₂₁ B ₁₀ NO ₂	D [4]	118.4 [4]		
CH(CH ₃)CH ₂ OH	H	C ₅ H ₁₈ B ₁₀ O	S [40]	19 bis 21 [40]		Siedepunkt 129 °C/1 Torr; n _D ^{19.5} = 1.5597 [40]
(CH ₂) ₃ OH	H	C ₅ H ₁₈ B ₁₀ O	A [4] F [9]	53 bis 53.5 [4] 52 bis 53 [9]		
(CH ₂) ₃ OCOCH ₃	H	C ₇ H ₂₀ B ₁₀ O ₂	A [4]	31 bis 32 [4]		
(CH ₂) ₃ OCONHC ₆ H ₅	H	C ₁₂ H ₂₃ B ₁₀ NO ₂	D [4]	113 [4]		
(CH ₂) ₄ OH	H	C ₆ H ₂₀ B ₁₀ O	A [4]	48.6 [4]		
(CH ₂) ₄ OCOC ₆ H ₅	H	C ₁₃ H ₂₄ B ₁₀ O ₂	A [4]	83.3 [4]		
(CH ₂) ₄ OCONHC ₆ H ₅	H	C ₁₃ H ₂₅ B ₁₀ NO ₂	D [4]	141 bis 142 [4]		
CH ₂ OH	CH ₂ OH	C ₄ H ₁₆ B ₁₀ O ₂	A [5, 6]	303 bis 304 [5]	IR [54]: NMR: ¹ H [53] MS: s. S. 20	Zur Bildung eines cyclischen Äthers s. Kapitel 4.10, S. 110, Verbindung Nr. 5; zur Bildung eines cyclischen Acetals s. Kapitel 4.10, S. 115, Verbindung Nr. 30; zur Dehydratisierung s. Carborane 3, Abschnitt 4.2.1, S. 75, Methode E; zur Reaktion mit ClCN s. Carborane 3, Abschnitt 4.4.4, S. 187
CH ₂ ONO ₂	CH ₂ ONO ₂	C ₄ H ₁₄ B ₁₀ N ₂ O ₆	D [4]	19 bis 20 [4]		
CH ₂ OCOCH ₃	CH ₂ OCOCH ₃	C ₈ H ₂₀ B ₁₀ O ₄	A [1, 2, 6]	43 bis 44 [2] 42 bis 43 [1, 6]	IR [1]: NMR: ¹ H [1] MS: s. S. 20	Farblos, kristallin [1]
CH ₂ OCOCF ₃	CH ₂ OCOCF ₃	C ₈ H ₁₄ B ₁₀ F ₈ O ₄	A [4]			Siedepunkt 120 bis 130 °C/1 Torr; n _D ²⁰ = 1.4565; D ₄ ²⁰ = 1.4216 g/cm ³ [4]

Literatur s. S. 22/3

-