

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Ergänzungswerk zur achten Auflage

Band 27

Borverbindungen

Teil 6

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Ergänzungswerk zur achten Auflage
New Supplement Series

Band 27

Borverbindungen

Teil 6

Carborane 2

mit 48 Figuren

BEARBEITER DIESES BANDES
(AUTHORS)

Jerome F. Ditter, Chemical Systems Incorporated,
Irvine, California, USA
John R. Wasson, University of North Carolina,
Chapel Hill, North Carolina, USA
Ingeborg v. 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 1975

MITARBEITER DIESES BANDES
(AUTHORS OF THIS VOLUME)

Kap. 1	J. R. Wasson	S. 1/22
Kap. 2	I. v. Wilucki	S. 23/58
Kap. 3	I. v. Wilucki	S. 59/68
Kap. 4	J. F. Ditter	S. 69/127
Kap. 5	I. v. Wilucki	S. 128/150

DIE LITERATUR IST FÜR KAP. 1 UND 4 BIS ENDE 1974, FÜR DIE ÜBRIGEN KAP. BIS 1971
AUSGEWERTET, IN EINZELFÄLLEN DARÜBER HINAUS

LITERATURE CLOSING DATE: CHAPTERS 1 AND 4 UP TO THE END OF 1974, FOR ALL
OTHERS THROUGH 1971, IN SEVERAL INSTANCES MORE RECENT DATA HAVE BEEN
CONSIDERED

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 3-540-93301-8 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York
ISBN 0-387-93301-8 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 1975

LN-Druck Lübeck

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Ergänzungswerk zur achten Auflage

New Supplement Series

Vom Ergänzungswerk zur 8. Auflage des Gmelin Handbuchs sind bisher erschienen:
Published within the New Supplement Series:

- 1 Edelgasverbindungen
- 2/3 Vanadium-Organische Verbindungen
Chrom-Organische Verbindungen
- 4 Transurane C (Verbindungen)
- 5 Kobalt-Organische Verbindungen, Teil 1
- 6 Kobalt-Organische Verbindungen, Teil 2
- 7a Transurane A 1, I (Elemente)
- 7b Transurane A 1, II (Elemente)
- 8 Transurane A 2 (Elemente)
- 9 Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 1
- 10/11 Zirkonium-Organische Verbindungen
Hafnium-Organische Verbindungen
- 12 Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 2
- 13 Borverbindungen, Teil 1
- 14 Eisen-Organische Verbindungen, Teil A (Ferrocen 1)
- 15 Borverbindungen, Teil 2
- 16 Nickel-Organische Verbindungen, Teil 1
- 17 Nickel-Organische Verbindungen, Teil 2
- 18 Nickel-Organische Verbindungen, Register
- 19 Borverbindungen, Teil 3
- 20 Transurane D 1 (Chemie in Lösung)
- 21 Transurane D 2 (Chemie in Lösung)
- 22 Borverbindungen, Teil 4
- 23 Borverbindungen, Teil 5
- 24 Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 3
- 25 Perfluorhalogenorgano-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 4
- 26 Zinn-Organische Verbindungen, Teil 1
- 27 Borverbindungen, Teil 6 (vorliegender Band)

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 1975

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. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe, 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, 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, Gießen), Stadtkämmerer H. Lingnau (Frankfurt am Main), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Prof. Dr. H. Schäfer (Universität Münster, Münster)

DIREKTOR

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

LEITENDE MITARBEITER (SENIOR MANAGEMENT)

Dr. W. Lippert, stellvertretender Direktor
Dr. K.-C. Buschbeck, ständiger Hauptredakteur

Verwaltungsleiter: W. Busch

HAUPTREDAKTEURE (EDITORS IN CHIEF)

Dr. K. v. Baczko, Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dr. E. Koch, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. I. Kubach, Dr. H.-K. Kugler, Dr. E. Schleitzer, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars

MITARBEITER (STAFF)

Dipl.-Chem. V. Amerl, Z. Amerl, I. Banysch, D. Barthel, I. Baumhauer, R. Becker, Dr. K. Beeker, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, Dipl.-Phys. E. Bienemann, M. Brandes, N. Bremer, 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, M. Engels, V.-F. Fabrizzi, I. Fischer, Dr. I. Flachs-bart, J. Füßel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, G. Grabowski, 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, Dipl.-Ing. A. Junker, Dr. W. Kästner, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dr. H. Katscher, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, H. Klein, H. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, H. Köppe, Dipl.-Chem. H. Kötzelwesch, R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. U. Krücker, Dr. P. Kuhn, Dr. I. Leitner, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, E. Meinhart, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, Dr. A. Mirtsching, A. Moulik, M. Sc., K. Nöring, 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, Prof. Dr. W. Stumpf, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, Dr. B. v. Tschirschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanacek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, Dr. R. Warncke, Dipl.-Chem. S. Waschke, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, H. Wiegand, Dipl.-Ing. I. v. Wilucki, I. Winkler, K. Wolff, Dr. A. Zelle, U. Ziegler, G. Zosel

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. A. Bohne, Dr. G. Hantke, Dr. H. Lehl, Dr.-Ing. M. Lehl, Dipl.-Berging. W. Müller, Dipl.-Ing. K. Riesche, Dr. L. Roth, Dr. K. Rumpf, Dr. U. Tröbisch

AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Dr. A. Haas, Sc. D. (Cantab.)
Prof. Dr. Dr. h. c. E. Pietsch

Vorwort

Die Behandlung der Borverbindungen im Rahmen des Ergänzungswerks zur 8. Auflage des Gmelin Handbuchs zielt auf eine Gesamtdarstellung der Chemie des Bors und seiner Verbindungen. Zur Erreichung dieses Zwecks wird in manchen Fällen über die Begrenzungen des Gmelin-Systems der letzten Stelle hinausgegangen, insbesondere um dem Benutzer die Orientierung im Handbuch zu erleichtern. So werden auch die verschiedenen Schwerpunkte der Borchemie weitestgehend im Zusammenhang abgehandelt.

Der vorliegende Band „Borverbindungen“ 6 führt die in „Borverbindungen“ 2 (Bd. 15 des Ergänzungswerks) begonnene Bearbeitung der Carborane weiter. Abgeschlossen werden soll die Besprechung der Carborane in einem dritten Band, welcher vor allem der Chemie von Dicarba-closo-dodecarboranen(12) gewidmet sein wird.

„Borverbindungen“ 6 enthält zunächst ein Kapitel über elektronische Eigenschaften von closo-Carboranen, das sich vorwiegend mit den Eigenschaften des Dicarba-closo-dodecarboran(12)-Systems beschäftigt. Im Kapitel 2 werden Carborane mit Heteroatomen im Gerüst beschrieben, d. h. Verbindungen, in denen die Polyeder neben Bor und Kohlenstoff noch weitere Heteroelemente enthalten. Im Kapitel 3 werden Metallocarborane behandelt, unter denen hier Metallkomplexe mit Carboran-Anionen verstanden werden. Dabei richtet sich die Reihenfolge der Besprechung sowohl nach der Ordnungszahl und Gruppe des zentralen Metallatoms als auch nach der Größe der Carboran-Liganden. Für die Metallocarborane wurde vorzugsweise die tabellarische Form der Darstellung gewählt, da die entsprechenden Verbindungen in den metallorganischen Bänden des Ergänzungswerks zum Gmelin Handbuch eingehend diskutiert sind bzw. werden. Die zu Kapitel 2 und 3 gehörenden NMR-Daten sind am Ende des Bandes gesondert in Tabellen zusammengefaßt. Außerdem enthält der vorliegende Band ein Kapitel über polymere Carboranderivate, wobei Carboran-Einheiten entweder im Polymergerüst oder als Seitengruppen enthalten sind. Hier wurde versucht, eine Übersicht experimenteller Ergebnisse unter besonderer Berücksichtigung praktischer Erfahrungen zu geben. Auf Grund ihrer technischen Bedeutung nehmen in diesem Kapitel die Polycarboran-siloxane einen erheblichen Platz ein.

Frankfurt am Main und Lexington, Kentucky (USA),
im Oktober 1975

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 Dodecacarborane). 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)	Elektronische Eigenschaften von <i>closo</i> -Carboranen. Hetero- und Metallocarborane. Polymere Carboranverbindungen. Literatur ab 1950. Literaturschluß: 1974 bzw. 1971.

In Bearbeitung

Weitere Bände der Bor-Serie des Ergänzungswerks sollen enthalten:

Dodecacarborane
Halogen- und Pseudohalogenborane
Bor-Sauerstoff-Verbindungen (Boroxide. Borsäuren. Borate. Organische Derivate)
Borwasserstoffe
Addukte von Borverbindungen

Preface

The presentation of boron compounds within the framework of the "Ergänzungswerk zur 8. Auflage" of the Gmelin Handbook aims for a complete survey of boron chemistry. In order to achieve this goal the Gmelin principle of the last position is frequently neglected. Hopefully, this break with tradition will benefit the user of the handbook, particularly since major topics of boron chemistry are discussed in context.

The present volume "Borverbindungen" 6 continues the discussion of carboranes that was initiated with the volume "Borverbindungen" 2 (volume 15 of the "Ergänzungswerk"). A third and final volume on carboranes will primarily be devoted to the chemistry of dicarba-*closo*-dodecaboranes (12).

The initial chapter of "Borverbindungen" 6 contains a general discussion of the electronic properties of *closo*-carboranes, especially those of the dicarba-*closo*-dodecaboranes (12) system. In chapter 2 heterocarboranes are discussed, i.e., species that contain additional polyhedral atoms besides boron and carbon. Metal complexes containing carborane anions are viewed as metallo-carboranes; these are presented in chapter 4. The sequence of discussion reflects the atomic number and group of the central metal atom as well as the size of the carborane ligands. The metallo-carboranes are presented primarily in table form since their discussion is one of the objectives of those volumes of the "Ergänzungswerk" dealing with metalorganic species. In addition, "Borverbindungen" 6 contains a chapter dealing with polymeric species that have carborane moieties either in the polymer backbone or as side groups. In this chapter an attempt was made to survey the experimental results with particular emphasis on practical applications; based on their technical significance polycarboranesiloxanes dominate this chapter. NMR data for those compounds contained in chapters 2 and 3 are compiled in tables that conclude the present volume.

Frankfurt am Main and Lexington, Kentucky (USA),
October 1975

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 Dodecacarboranes).
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) | Electronic Properties of <i>closo</i> -Carboranes. Hetero- and Metallocarboranes. Polymeric Carborane Derivatives.
Literature coverage from 1950 up to 1974 or 1971, respectively. |

In Preparation

Other volumes of the Boron Series within the New Supplement Series will contain:

Dodecacarboranes
 Halo- and Pseudohaloboranes
 Boron-Oxygen Compounds (Boron Oxides. Boric Acids. Borates. Organic Derivatives)
 Boron-Hydrogen Compounds
 Borane Adducts

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page IV)

	Seite		Seite
Carborane		Dicarba-germa-, stanna- und-plumba-	
1 Elektronische Struktur der <i>closo</i>-Carborane	1	<i>closo</i>-dodecaborane(11)	29
1.1 Allgemeines	1	Struktur und Spektren	30
1.2 Strukturangaben	1	Darstellung	31
1.3 MO-Rechnungen für 1,2-Dicarba-<i>closo</i>-dodecaborane(12)	4	Eigenschaften und chemisches Verhalten	31
1.3.1 Allgemeine Bemerkung	4	2.3 Dicarba-<i>nido</i>-borane mit Heteroatomen	31
1.3.2 Ergebnisse	6	2.3.1 Allgemeines zur Nomenklatur	31
1.4 Säuredissoziationskonstanten	12	2.3.2 μ -Silyl-, Germyl-, Stannyl- und Plumbyl-2,3-dicarba- <i>nido</i> -hexaboran (7)	31
1.5 Elektrochemische Angaben	13	Struktur und Spektren	32
1.6 Spektroskopische Eigenschaften	15	Darstellung	32
1.7 Verschiedenes	21	Chemisches Verhalten	33
2 Carborane mit Heteroatomen im Gerüst	23	Bis(carboranyl)silane	33
2.1 Verbindungstypen und Einteilung	23	2.3.3 μ -Dialkylalumina- und μ -Dialkylgalla-7,8-dicarba- <i>nido</i> -undecaboran (12)	34
2.2 Dicarba-<i>closo</i>-borane mit einem Heteroatom	23	Strukturen und Spektren	34
2.2.1 1-Methyl-1-galla- und 1-Methyl-1-inda-2,3-dicarba- <i>closo</i> -heptaboran (7)	23	Darstellung	36
Struktur und Spektren	23	Chemisches Verhalten	36
Darstellung	24	2.3.4 (10-11)- μ ,9-Bis(dialkylarsa)-7,8-dicarba- <i>nido</i> -undecaboran (12) und Derivate	36
Eigenschaften	24	Struktur und Spektren	36
2.2.2 Dicarba- <i>closo</i> -dodecaborane mit Beryllium, Aluminium, Gallium, Arsen, Germanium, Zinn und Blei als Heteroatomen	25	Darstellung und Reaktionen	37
1,2-Dicarba-3-berylla- <i>closo</i> -dodecaboran (12)	25	2.3.5 $(C_6H_5)_3AsC_2B_9H_{11}$	37
Struktur und Spektren	25	2.4 Monocarba-<i>closo</i>-dodecaborane mit einem Heteroatom	38
Darstellung und chemisches Verhalten	26	2.4.1 Undecahydro-carba-germa- <i>closo</i> -dodecaborat(1-) und seine Derivate	38
3-Alkyl-1,2-Dicarba-3-alumina- und 3-galla- <i>closo</i> -dodecaborane (12) und ihre 1,7-Isomeren	27	Struktur und Spektren	38
Strukturen und Spektren	27	Darstellung	38
Darstellung	28	Eigenschaften und Reaktionen	38
Chemisches Verhalten	28	2.4.2 Carbaphospha-, Carbaarsa- und Carbastiba- <i>closo</i> -dodecaborane (11)	39
3-Alkyl- und 3-Brom-1,2-dicarba-3-arsa- <i>closo</i> -dodecaborane (12)	29	Nichtsubstituierte Verbindungen	39
Struktur und Spektren	29	Struktur und Spektren	39
Darstellung	29	Darstellung	41
Eigenschaften	29	Chemisches Verhalten	42
		C-substituierte Derivate	42
		Darstellung	44
		Reaktionen	44
		Elektronische Eigenschaften und physikalische Daten	44

	Seite		Seite
pK _a -Werte der Carbonsäuren, Kopplungskonstanten der Methyl- quecksilberderivate und Halbwertspotentiale	44	3.1.1 Große Dicarba- <i>nido</i> -borane als Liganden	59
Dipolmomente	47	[C ₂ B ₁₀ H ₁₂ (13-debor)] ²⁻ als Ligand von Übergangsmetallen	59
B-Halogenderivate der Carbaphospha- und Carbaarsa- <i>closo</i> - dodecaborane(11)	48	[7,8- und 7,9-C ₂ B ₉ H ₁₁ (12-debor)] ²⁻ als Ligand von Übergangsmetallen	59
Allgemeines	48	[7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁ (12-debor)] ²⁻ als Ligand von Übergangsmetallen	63
Elektrophile und Austausch- halogenierung von 1,2-CPB ₁₀ H ₁₁ und 1,2-CAsB ₁₀ H ₁₁	49	3.1.2 Kleine und mittlere Dicarba- <i>nido</i> - borane als Liganden von Übergangs- metallen	64
Elektrophile und Austausch- halogenierung von 1,7-CPB ₁₀ H ₁₁ ..	50	3.2 Monocarba-<i>nido</i>-borane als Liganden	65
Elektrophile und Austausch- halogenierung des 1,12-CPB ₁₀ H ₁₁ ..	50	3.2.1 [CB ₇ H ₈ (9-debor)] ²⁻ als Ligand von Übergangsmetallen	65
2.5 Monocarba-<i>nido</i>-undecaborane mit einem Heteroatom	50	3.2.2 [7-CB ₁₀ H ₁₁ (12-debor)] ³⁻ als Ligand von Übergangsmetallen	65
2.5.1 Nichtsubstituierte Undecahydro- carbaphospha-, -carbaarsa- und carbasta- <i>nido</i> -undecaborat(1-)-Ionen	50	3.2.3 [7-NH ₃ -7-CB ₁₀ H ₁₀ (12-debor)] ³⁻ als Ligand von Übergangsmetallen	66
Struktur und Spektren	50	3.2.4 [7,8- und 7,9-CPB ₉ H ₁₀ (12-debor)] ²⁻ und [7,8-CAsB ₉ H ₁₀ (12-debor)] ²⁻ als Liganden von Übergangsmetallen	66
Darstellung	51	3.3 arachno-Carborane als Liganden von Übergangsmetallen	67
Chemisches Verhalten	52	3.4 anello-Carborane als Liganden von Übergangsmetallen	67
2.5.2 Derivate von Undecahydro- carbaphospha- und -carbaarsa- <i>nido</i> - undecaborat(1-)-Ionen durch Protonierung oder Alkylierung	52	3.5 canasto-Carborane als Liganden von Übergangsmetallen	68
Struktur und Spektren	52	4 Carboranpolymere	69
Darstellung und Eigenschaften	54	4.1 Für Polymersysteme geeignete Carborane	69
2.5.3 Derivate von Undecahydro- carbaphospha- und -carbaarsa- <i>nido</i> - undecaborat(1-)-Ionen mit σ -gebun- denem Übergangsmetall	54	4.2 Für die Polymerisation wichtige Strukturmerkmale der Carborane ..	71
Struktur und Spektren	54	4.3 Synthesemethoden für die bei der Polymerendarstellung verwendeten <i>closo</i>-Carborane	73
Darstellung	55	4.3.1 Darstellung der kleinen <i>closo</i> -Carborane	73
Eigenschaften	56	4.3.2 Darstellung der ikosaedrischen Carborane	74
2.5.4 Verbindungen von Undecahydro- carbaphospha- oder -carbaarsa- <i>nido</i> - undecaborat(1-)-Ionen mit Lewisbasen ..	58	4.3.3 Darstellung der mittleren <i>closo</i> -Carborane	75
2.6 Carba-<i>closo</i>-dodecaborane(10) mit zwei Heteroatomen	58	4.4 Monomere Zwischenprodukte — Dilithiumcarborane	75
2.6.1 Struktur und Spektren	58	4.5 Wichtige Parameter für die Polykondensation	76
2.6.2 Darstellung	58	4.5.1 Reinheit des Monomeren	76
2.6.3 Basischer Abbau und thermische Isomerisierung	58		
3 Komplexe verschiedener Carboran-Anionen	59		
3.1 Dicarba-<i>nido</i>-borane als Liganden	59		

	Seite		Seite
4.5.2 Stöchiometrie in den Copolymeren .	77	4.8.2 Olin Festlegungen für Dexsil Polymere	101
4.5.3 Umwandlungsgrad	78	4.8.3 Union Carbide Festlegungen für hochmolekulare „D ₂ “-Polymere	102
4.6 Darstellung der Polycarboransiloxane	78	4.8.4 Norandasilikat/Polycarboran- siloxan-Mischzusammensetzungen	105
4.6.1 Bis-silylcarboran-Monomere	78	4.9 Anwendungen für Polycarboran- siloxane	106
4.6.2 Carboransiloxan-Polymerisation, katalysiert durch FeCl ₃	81	4.9.1 Elastomere und zusammengesetzte Produkte	106
4.6.3 Darstellung von Pentasil-Polymeren durch Alkoholyse	84	4.9.2 Überzüge	108
4.6.4 Darstellung von Polycarboran- siloxanen durch hydrolytische Polykondensation	84	4.9.3 Polycarboransiloxane als stationäre Phasen in der Gaschromatographie	108
4.6.5 Säurekatalysierte Polykondensation von Diolen	86	4.9.4 Öl und Schmiermittel aus Polycarboransiloxanen	110
4.6.6 Hochmolekulare C ₂ B ₁₀ - Polycarboransiloxane	86	4.9.5 Weitere Anwendungen für Polycarboransiloxane	110
4.6.7 Hochmolekulare C ₂ B ₅ - Polycarboransiloxane	87	Als Vernetzungsmittel für Polysiloxane	110
4.7 Charakterisierung der Polycarboransiloxane	88	Als Klebemittel	110
4.7.1 Allgemeines	88	Als Feuerschutzmittel	110
4.7.2 Thermogravimetrische Analyse	89	4.10 Andere Typen von Carboran- siloxan-Polymeren	111
10-SiB-Polymere	89	4.11 Additionspolymere der Carborane	112
5-SiB-Polymere	90	4.12 Ethynylcarboranpolymer	115
4.7.3 Differentialcalorimetrie und Differentialthermoanalyse	90	4.13 Polyester-carborane	115
4.7.4 Thermomechanische Analyse	95	4.14 Polycarbonylcarborane und Polyformylcarborane	119
Torsionsstreifenanalyse	95	4.15 Epoxycarboranpolymere	120
Modulus-Temperatur-Untersuchungen	98	4.16 Polyamidcarborane	121
4.7.5 Spektroskopische Untersuchungen an Polycarboransiloxanen	98	4.17 Polyurethancarborane	124
IR-Spektren	98	4.18 Polyharnstoffcarborane	124
Hochaufgelöste Protonenresonanz	99	4.19 Polyhydrazid- und Polyoxadiazolcarborane	125
Massenspektrometrische Untersuchungen	99	4.20 Polymetallocarborane	126
4.8 Zusätze und Vernetzungs- beeinflussung bei den Polycarboransiloxanen	100	5 NMR-Spektren der Hetero- carborane	128
4.8.1 Allgemeines	100		

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

	Page		Page
Carboranes		Dicarba-germa (stanna, plumba)- <i>closo</i> -dodecaboranes(11)	29
1 The Electronic Structure of <i>closo</i>-Carboranes	1	Structure and Spectra	30
1.1 General	1	Preparation	31
1.2 Structural Data	1	Properties and Chemical Behavior	31
1.3 Molecular Orbital Calculations for 1,2-Dicarba-<i>closo</i>- dodecaboranes(12)	4	2.3 Dicarba-<i>nido</i>-boranes Containing Heteroatoms	31
1.3.1 General Remarks	4	2.3.1 Nomenclature	31
1.3.2 Results	6	2.3.2 Si, Ge, Sn, and Pb Derivatives of 2,3-Dicarba- <i>nido</i> -hexaborane(7)	31
1.4 Acid Dissociation Constants	12	Structure and Spectra	32
1.5 Electrochemical Data	13	Preparation	32
1.6 Spectroscopic Properties	15	Chemical Behavior	33
1.7 Miscellaneous	21	Bis(carboranyl)silanes	33
2 Carboranes Containing Skeletal Heteroatoms	23	2.3.3 Al and Ga Derivatives of 7,8-Dicarba- <i>nido</i> -undecaborane(12)	34
2.1 Types and Organization	23	Structures and Spectra	34
2.2 Dicarba-<i>closo</i>-boranes Containing One Heteroatom	23	Preparation	36
2.2.1 Ga and In Derivatives of Dicarba- <i>closo</i> -heptaborane(7)	23	Chemical Behavior	36
Structure and Spectra	23	2.3.4 As Derivatives of 7,8-Dicarba- <i>nido</i> - undecaborane(12)	36
Preparation	24	Structure and Spectra	36
Properties	24	Preparation and Reactions	37
2.2.2 Be, Al, Ga, As, Ge, Sn, and Pb Derivatives of Dicarba- <i>closo</i> - dodecaboranes	25	2.3.5 (C ₆ H ₅)AsC ₂ B ₉ H ₁₁	37
1,2-Dicarba-3-berylla- <i>closo</i> - dodecaborane(12)	25	2.4 Monocarba-<i>closo</i>-dodecaboranes Containing One Heteroatom	38
Structure and Spectra	25	2.4.1 Ge Derivatives of Carba- <i>closo</i> - dodecaborates(1-)	38
Preparation and Chemical Behavior	26	Structure and Spectra	38
1,2-Dicarba-3-alumina(galla) <i>closo</i> - dodecaboranes(12) and Their 1,7-Isomers	27	Preparation	38
Structures and Spectra	27	Properties and Reactions	38
Preparation	28	2.4.2 P, As, and Sb Derivatives of Carba- <i>closo</i> -dodecaborane(11)	39
Chemical Behavior	28	Unsubstituted Species	39
1,2-Dicarba-3-arsa- <i>closo</i> - dodecaboranes(12)	29	Structure and Spectra	39
Structure and Spectra	29	Preparation	41
Preparation	29	Chemical Behavior	42
Properties	29	C-Substituted Derivatives	42
		Preparation	44
		Reactions	44
		Electronic Properties and Physical Data	44
		pK _a Values of Carboxylic Acids	
		Coupling Constants of Methylmercury Derivatives and Half-wave Potentials	44
		Dipole Moments	47

	Page		Page
B-Halogen Derivatives of Carbaphospha- and Carbaarsa- <i>closo</i> -dodecaboranes(11)	48	3.1.2 Small and Intermediate Size Dicarba- <i>nido</i> -boranes as Ligands of Transition Metals	64
General	48	3.2 Monocarba- <i>nido</i> -boranes as Ligands	65
Electrophilic and Displacement Halogenation of 1,2-CPB ₁₀ H ₁₁ and 1,2-CAsB ₁₀ H ₁₁	49	3.2.1 [CB ₇ H ₈ (9-debor)] ²⁻ as a Ligand of Transition Metals	65
Electrophilic and Displacement Halogenation of 1,7-CPB ₁₀ H ₁₁	50	3.2.2 [7-CB ₁₀ H ₁₁ (12-debor)] ³⁻ as a Ligand of Transition Metals	65
Electrophilic and Displacement Halogenation of 1,12-CPB ₁₀ H ₁₁	50	3.2.3 [7-NH ₃ -7-CB ₁₀ H ₁₀ (12-debor)] ³⁻ as a Ligand of Transition Metals	66
2.5 Monocarba- <i>nido</i> -undecaboranes Containing One Heteroatom	50	3.2.4 [7,8- and 7,9-CPB ₉ H ₁₀ (12-debor)] ²⁻ and [7,8-CAsB ₉ H ₁₀ (12-debor)] ²⁻ as Ligands of Transition Metals	66
2.5.1 Unsubstituted Carbaphospha(arsa, stiba)- <i>nido</i> -undecaborate(1-) Ions	50	3.3 <i>arachno</i> -Carboranes as Ligands of Transition Metals	67
Structure and Spectra	50	3.4 <i>anello</i> -Carboranes as Ligands of Transition Metals	67
Preparation	51	3.5 <i>canasto</i> -Carboranes as Ligands of Transition Metals	68
Chemical Behavior	52	4 Carborane Polymers	69
2.5.2 Derivatives of Undecahydro-carbaphospha- and -carbaarsa- <i>nido</i> -undecaborate(1-) Ions by Protonation or Alkylation	52	4.1 Carboranes Amenable to Polymer Systems	69
Structure and Spectra	52	4.2 Carborane Structural Features Important for Polymerization	71
Preparation and Properties	54	4.3 Methods of Synthesis of the <i>closo</i> -Carboranes Used in Polymer Syntheses	73
2.5.3 Derivatives of Undecahydro-carbaphospha- and -carbaarsa- <i>nido</i> -undecaborate(1-) Ions with σ -Bonded Transition Metal	54	4.3.1 Synthesis of the Small <i>closo</i> -Carboranes	73
Structure and Spectra	54	4.3.2 Synthesis of the Icosahedral Carboranes	74
Preparation	55	4.3.3 Synthesis of Intermediate <i>closo</i> -Carboranes	75
Properties	56	4.4 Monomer Precursors - Dilithiumcarboranes	75
2.5.4 Compounds of Undecahydro-carbaphospha- or -carbaarsa- <i>nido</i> -undecaborate(1-) Ions with Lewis Bases	56	4.5 Important Parameters for Polycondensations	76
2.6 Carba- <i>closo</i> -dodecaboranes(10) Containing Two Heteroatoms	58	4.5.1 Monomer Purity	76
2.6.1 Structure and Spectra	58	4.5.2 Copolymer Stoichiometry	77
2.6.2 Preparation	58	4.5.3 Conversion	78
2.6.3 Basic Degradation and Thermal Isomerization	58	4.6 Polycarboranesiloxane Syntheses	78
3 Complexes of Various Carborane Anions	59	4.6.1 <i>Bis</i> -silylcarborane Monomers	78
3.1 Dicarba- <i>nido</i> -boranes as Ligands	59	4.6.2 Carboranesiloxane Polymerization by FeCl ₃ Catalysis	81
3.1.1 Large Dicarba- <i>nido</i> -boranes as Ligands	59		
[C ₂ B ₁₀ H ₁₂ (13-debor)] ²⁻ as a Ligand of Transition Metals	59		
[7,8- and 7,9-C ₂ B ₉ H ₁₁ (12-debor)] ²⁻ as a Ligand of Transition Metals	59		
[7,8-C ₂ B ₉ H ₁₁ (12-debor)] ²⁻ as a Ligand of Transition Metals	63		

	Page		Page
4.6.3 Synthesis of Pentasil Polymers by Alcoholysis	84	4.8.4 Noranda Silicate/ Polycarboranesiloxane Composite Formulations	105
4.6.4 Polycarboranesiloxanes by Hydrolytic Polycondensation	84	4.9 Applications for Polycarboranesiloxanes	106
4.6.5 Acid Catalyzed Polycondensation of Diols	86	4.9.1 Elastomers and Composites	106
4.6.6 High Molecular Weight C_2B_{10} Based Polycarboranesiloxanes	86	4.9.2 Coatings	108
4.6.7 High Molecular Weight C_2B_5 Based Polycarboranesiloxanes	87	4.9.3 Polycarboranesiloxanes as GC Stationary Phases	108
4.7 Polycarboranesiloxane Characterization	88	4.9.4 Oils and Greases from Polycarboranesiloxanes	110
4.7.1 General	88	4.9.5 Miscellaneous Applications for Polycarboranesiloxanes	110
4.7.2 Thermal Gravimetric Analysis	89	Curing Agents for Polysiloxanes	110
10-SiB Polymers	89	Adhesives	110
5-SiB Polymers	90	Fireproofing Compounds	110
4.7.3 Differential Scanning Calorimetry and Differential Thermal Analysis	90	4.10 Other Types of Carboranesiloxane Polymers	111
4.7.4 Thermomechanical Analyses	95	4.11 Addition Polymers of Carboranes	112
Torsional Braid Analysis	95	4.12 Ethynylcarborane Polymer	115
Modulus-Temperature Studies	98	4.13 Polyester-carboranes	115
4.7.5 Spectroscopic Studies of Polycarboranesiloxanes	98	4.14 Polycarbonylcarboranes and Polyformylcarboranes	119
Infrared Spectra	98	4.15 Epoxycarborane Polymers	120
High Resolution Proton NMR	99	4.16 Polyamidocarboranes	121
Mass Spectrometric Studies	99	4.17 Polyurethanocarboranes	124
4.8 Compounding and Curing of Polycarboranesiloxanes	100	4.18 Polyureacarboranes	124
4.8.1 General	100	4.19 Polyhydrazidecarboranes and Polyoxadiazolecarboranes	125
4.8.2 Olin Formulations of Dexsil Polymers	101	4.20 Polymetallocarboranes	126
4.8.3 Union Carbide Formulations of High Molecular Weight D_2 Polymers	102	5 NMR Spectra of Heterocarboranes	128