

Preliminary communication

SYNTHESE UND DYNAMISCHES VERHALTEN DES 1-PENTAMETHYL-CYCLOPENTADIENYL-2,3,4,5,6-PENTAMETHYL-2,3,4,5,6-PENTACARBA-*nido*-HEXABORAN-KATIONS

PETER JUTZI* und ARNULF SEUFERT

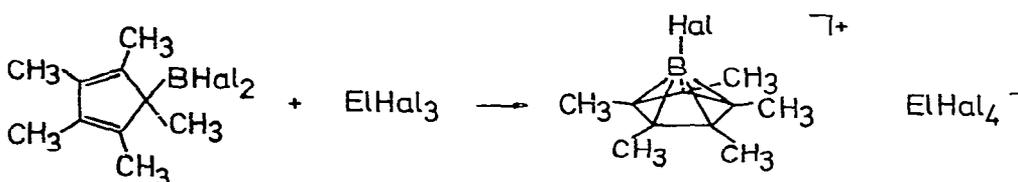
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Am Hubland (B.R.D.)

(Eingegangen den 2. August 1978)

Summary

In the reaction of pentamethylcyclopentadienyldichloroborane with pentamethylcyclopentadienyllithium bis(pentamethylcyclopentadienyl)-chloroborane is formed, from which the 1-pentamethylcyclopentadienyl-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,3,4,5,6-pentacarba-*nido*-hexaborane cation can be synthesized by halogen abstraction. Investigations concerning the dynamic behaviour of the cluster are described.

Vor kurzem ist uns die Synthese eines neuen *nido*-Carbaboran-Typs durch h^1-h^5 -Umlagerung von Pentamethylcyclopentadienylboranen gelungen: Bei der Umsetzung von Pentamethylcyclopentadienyldihalogenboranen mit den Trihalogeniden des Bors und des Aluminiums entstehen 1-Halogen-2,3,4,5,6-pentamethyl-2,3,4,5,6-pentacarba-*nido*-hexaboran-Kationen [1, 2].



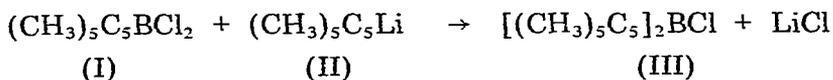
Hal = Cl, Br, I ; El = B, Al

Es galt nun zu prüfen, ob auch mit Alkylsubstituenten in 1-Stellung stabile *nido*-Cluster erhalten werden können. Ganz besonders interessierte uns der Einbau eines h^1 -gebundenen Pentamethylcyclopentadienylrings, da wir vom entsprechenden Cluster, dem 1-Pentamethylcyclopentadienyl-2,3,4,5,6-

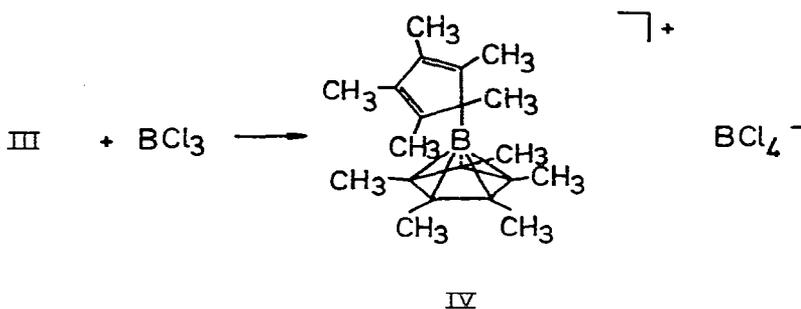
pentamethyl-2,3,4,5,6-pentacarba-*nido*-hexaboran-Kation (IV) aufschlussreiche dynamische Phänomene erwarteten.

Bisher ist es uns nicht gelungen, an halogensubstituierten Clustern Substitutionsreaktionen durchzuführen. Eine Halogenidabstraktion aus dem Bis(pentamethylcyclopentadienyl)chlorboran (III) schien uns deshalb zur Synthese von IV erfolversprechender.

Versuche, im Pentamethylcyclopentadienyldichlorboran (I) einen Chlorliganden mit Pentamethylcyclopentadienyl-trimethylgerman oder -stannan zu substituieren, verliefen negativ; die Einführung einer Methylgruppe zum Pentamethylcyclopentadienyl(methyl)chlorboran ist auf diesem Wege allerdings möglich [2]. Wir erhielten schliesslich bei der Reaktion von I [3] mit Pentamethylcyclopentadienyllithium (II) die gewünschte Verbindung in Form blassgelber, nadeliger Kristalle.



Durch Umsetzung von III mit Bortrichlorid gelingt die Abstraktion eines Chlorid-Ions, wobei das sehr luftempfindliche, feinkristalline Salz IV gebildet wird.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in 1,1,2,2-Tetrachlorethan) von IV beobachtet man für den clusterartig gebundenen Pentamethylcyclopentadienylring ein Singulett bei δ 2.18 ppm; im h^1 -gebundenen Pentamethylcyclopentadienylring treten Resonanzen bei δ 1.77 und 1.72 ppm für die vinylich gebundenen Methylgruppen und bei δ 0.92 ppm für die allylisch gebundene Methylgruppe auf.

Unsere bisherigen DNMR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen das erwartete interessante dynamische Verhalten des Cluster-Kations in IV: In den bei höheren Temperaturen aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet man zunächst eine Verbreiterung der Signale für die Methylgruppen des h^1 -gebundenen Pentamethylcyclopentadienylrings, schliesslich bei $\sim 160^\circ\text{C}$ ein einziges ausgemitteltes Signal für alle Methylgruppen des Clusters. Da bei dieser Temperatur bereits teilweise Zersetzung von IV eintritt, ist der beschriebene dynamische Prozess nicht vollständig reversibel.

Die obigen spektroskopischen Befunde müssen so gedeutet werden, dass zunächst im h^1 -gebundenen Cyclopentadien-System mit Erhöhung der Temperatur immer schneller verlaufende sigmatrope Umlagerungen des Borliganden stattfinden, bis schliesslich bei $\sim 160^\circ\text{C}$ der h^1 - und der h^5 -gebundene Cyclopentadienylring ihre Bindungsbeziehungen zum Boratom laufend austauschen.

Zukünftige DNMR-Experimente sowie Untersuchungen an Salzen des Typs IV mit verschiedenartig substituierten Cyclopentadienylingen sollen diese Interpretation weiter erhärten.

Experimentelles

Verbindung III. Zu einer Suspension von 25 mmol II in 200 ml Hexan tropft man 4.3 g (20 mmol) I in 15 ml Hexan und erwärmt 1 Stunde unter Rückfluss. Nach Abfiltrieren des LiCl und Abziehen des Hexans wird III durch Feststoffdestillation isoliert und zweimal aus Hexan umkristallisiert. Fp. 83–85°C; Ausb. 1.6 g (25%). Gef.: C 74.05, H 9.46, Mol.Gew. 316 (MS). $C_{20}H_{30}BCl$ ber.: C 75.84, H 9.54, Mol.Gew. 316.72. 1H -NMR (in CH_2Cl_2): δ 1.58 ppm. ^{11}B -NMR (in CD_2Cl_2): δ -74.2 ppm.

Verbindung IV. Zu einer Lösung von 0.47 g (4.0 mmol) BCl_3 in 5 ml CH_2Cl_2 tropft man bei -40°C eine Lösung von 0.95 g (3.0 mmol) III in 15 ml CH_2Cl_2 . Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird der Rückstand mit 10 ml Pentan versetzt und 10 Min. gerührt. Der feinkristalline Niederschlag wird noch zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen. Fp. 140°C (Zers.); Ausb. 1.1 g (85%). Gef.: C, 54.61; H, 6.62. $C_{20}H_{30}B_2Cl_4$ ber.: C, 55.36; H, 6.97. ^{11}B -NMR (in CD_3CN): δ +44.1 ppm.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 P. Jutzi und A. Seufert, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 339.
- 2 W. Schmitt, Diplomarbeit Univ. Würzburg 1977.
- 3 P. Jutzi und A. Seufert, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 44.