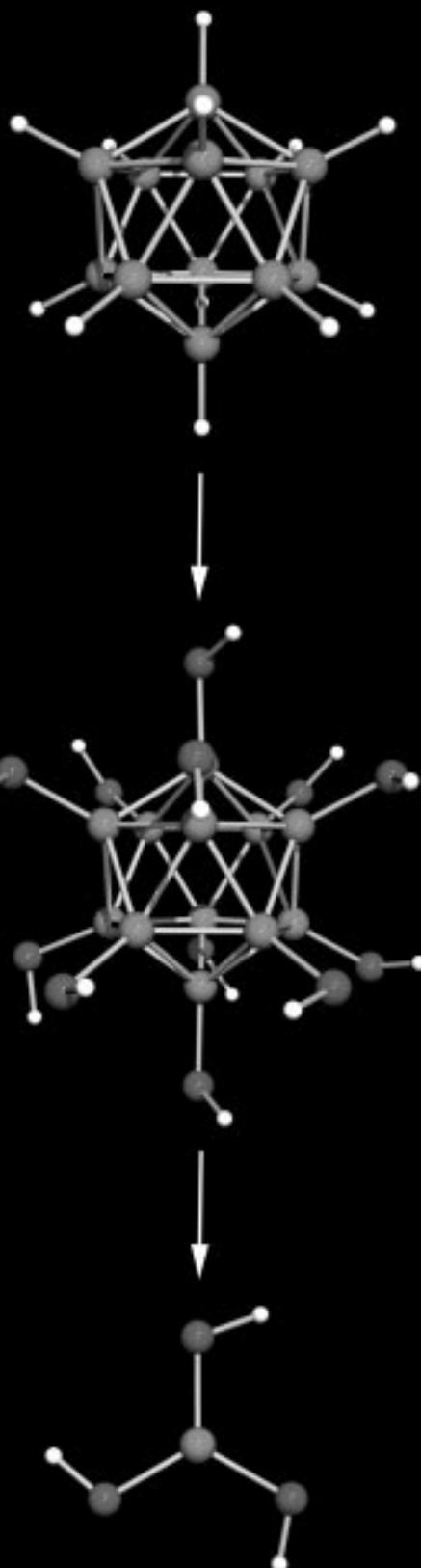
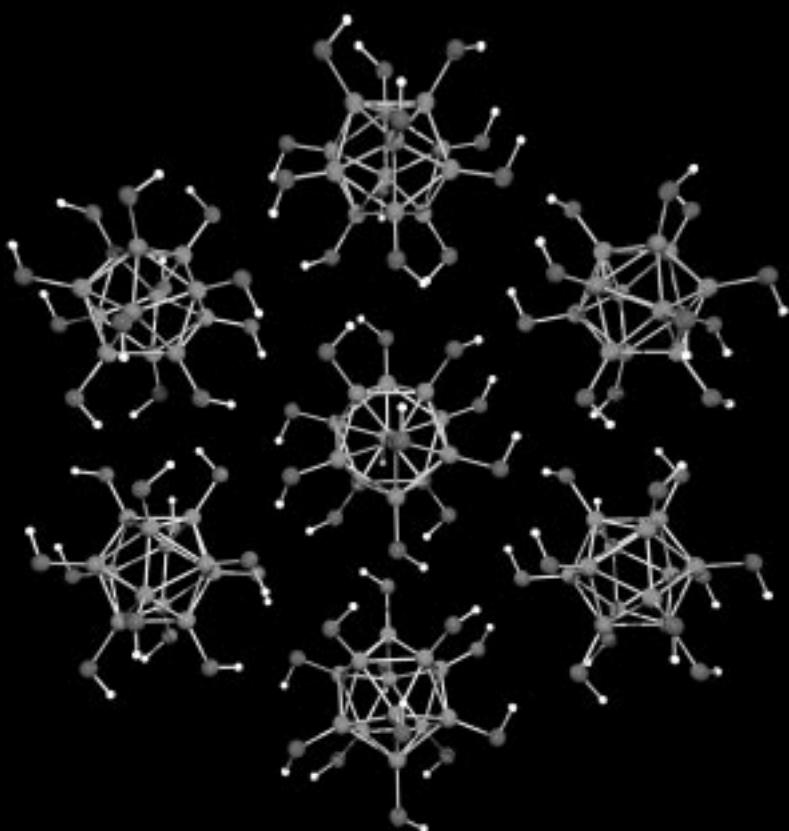


Die Oxidation ikosaedrischer Borane wie des Anions $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ durch Wasserstoffperoxid führt zu einer faszinierenden Gruppe von perborhydroxylierten Boranclustern.



Diese „anorganischen Zucker“ sind Kreuzungen zwischen Boratmineralen und Borhydriden. Mehr darüber steht auf den Folgeseiten.

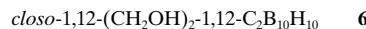
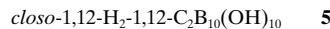
**Aromatische polyedrische Hydroxyborate:
eine Brücke zwischen Boroxiden und
Borhydriden****Toralf Peymann, Axel Herzog, Carolyn B. Knobler und
M. Frederick Hawthorne*

Polyhydroxylierte Verbindungen haben Naturwissenschaftler aus den unterschiedlichsten Fachrichtungen fasziniert. Die Kohlenhydrate sind in der Natur allgegenwärtig und dienen als chemischer Energielieferant (Glucose), als Grundgerüst der genetischen Information (Ribose) und als organische Bestandteile der Pflanzen (Cellulose) und Insekten (Chitin).^[1] Das dreidimensionale Netzwerk von Siliciumdioxid und seinen Derivaten^[2] resultiert aus der Kondensation polyhydroxylierter Silicate. Die bekannteste polyhydroxylierte Borverbindung ist die Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$. Aus ihrer alkalischen Lösung scheidet sich $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ab, das man in zwei verbreiteten Bormineralen findet, im Kernit ($n=2$) und im Borax ($n=8$).^[3] Abgesehen von den trigonalen und tetraedrischen Bor-Sauerstoff-Einheiten in Bormineralen^[4] ist das Ikosaeder das häufigste Strukturmotiv in der Chemie des Bors. Die Allotropie von elementarem Bor,^[5] Bor-reiche Festkörper^[6] und **1**, das Stamm-Anion der polyedrischen Borane,^[7] enthalten alle B_{12} -Ikosaeder.



Das ladungsdelokalisierte Ikosaeder-Ion **1** nimmt in der Bor-Chemie eine ähnliche Stellung ein wie Benzol in der Organischen Chemie.^[8] Der isoelektronische Ersatz einer oder zweier :B-H-Ecken in **1** durch :C-H⁺ ergibt folgende aromatische Derivate: das Monosubstitutionsprodukt **2** und die drei isomeren Dicarbaborane 1,2- oder *ortho*-, 1,7- oder *meta*- und 1,12- oder *para*-*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$.^[9] Jedes dieser isoelektronischen Derivate von **1** geht charakteristische Wasserstoff-Substitutionsreaktionen an den B-H-Ecken ein, was zu zahlreichen ikosaedrischen Spezies führte. Von besonderem Interesse sind die Derivate, in denen alle B-Protonen substituiert wurden. Auf diese Weise wurden hydrophobe Derivate von **1**, **2** und den drei isomeren Dicarbaboranen hergestellt wie $[\text{closo-}\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$,^[10] $[\text{closo-}\text{CB}_{11}-(\text{CH}_3)_{12}]^-$,^[11] bzw. *closo*-1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}(\text{CH}_3)_{12}$.^[12] Ähnlich hoch substituierte polyedrische Borane mit hydrophilen Substituenten wie Hydroxygruppen waren dagegen bis jetzt unbekannt. Wir berichten hier über die Synthese von perborhydroxylierten ikosaedrischen Boranen, die als Derivate

einer neuen Art polyedrischer unterboriger Säure betrachtet werden können. Die per-borhydroxylierten ikosaedrischen Borcluster **Cs₂-3**, **Cs-4** und **5**, die durch Oxidation der ikosaedrischen Borane **Cs₂-1**, **Cs-2** bzw. **6** mit 30proz. Wasserstoffperoxid unter Rückfluß hergestellt wurden, werden hier beschrieben. Sie wurden durch ¹¹B-NMR-Spektroskopie, Elektrospray-Massenspektrometrie sowie röntgenographisch charakterisiert (**Cs₂-3** und **5**).



Die ¹¹B-NMR-Spektren von **3–5** stimmen mit den angenommenen Strukturen überein: **3** (Punktgruppe I_h) lieferte ein Singulett bei $\delta = -17.1$, **4** (C_{5v}) drei Singulets bei $\delta = -7.3$, -15.3 und -17.1 und **5** (D_{3d}) ein Singulett bei $\delta = -17.0$. Die durch Elektrospray-Massenspektrometrie bestimmten *m/z*-Werte sind mit den vorgeschlagenen polyhydroxylierten Strukturen **3** und **4** in Einklang. Die wasserlöslichen Salze **Cs₂-1** und **Cs-2** dienten als Vorstufen für die Ionen **3** bzw. **4**, während für die Synthese von **5** das etwas wasserlösliche **6** verwendet werden mußte, da *closo*-1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ wasserunlöslich und daher für das Reagens Wasserstoffperoxid nicht zugänglich ist. Bei dieser Umsetzung wird das Diol **6** höchstwahrscheinlich zunächst zur entsprechenden Dicarbonsäure oxidiert und geht dann bei der Borhydroxylierung unter Decarboxylierung in **5** über.

Da die per-borhydroxylierten Verbindungen bezüglich der Umwandlung in Borsäure thermodynamisch instabil sind, wird eine kontinuierliche Zersetzung zu diesem Produkt unter den experimentellen Bedingungen erwartet und auch beobachtet. Die Ausbeuten der hier beschriebenen Synthesen sind 80 % (**5**), 65 % (**3**) und 31 % (**4**). Diese Verteilung spiegelt die höhere kinetische Stabilität der beiden zentrosymmetrischen Käfigstrukturen **1** und *closo*-1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ im Vergleich zum polarisierten Cluster **2** wider.

Ein unerwartetes Merkmal von **3** ist die niedrige Löslichkeit seiner Alkalimetallsalze in Wasser, obwohl seine Oberfläche mit Hydroxygruppen bedeckt ist. So kann **Cs₂-3** aus Wasser umkristallisiert werden, und $\text{Li}_2\text{-3}$, $\text{Na}_2\text{-3}$ sowie $\text{K}_2\text{-3}$ fallen quantitativ bei Zugabe des entsprechenden Alkalimetallchlorids zu warmen Lösungen von **Cs₂-3** aus. Das Anion **3** dient vermutlich als starker Multihapto-Ligand für die kleineren Alkalimetallionen und ersetzt ihr Hydratwasser unter Vernetzung, was zum Ausfallen der aggregierten Alkalimetallsalze führt. Das per-borhydroxylierte *closo*-1,12-Carboran **5** ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Diese Eigenschaft wird auf das fehlende Dipolmoment und das starke Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt, die jede Hydroxy- und jede C-H-Gruppe sowie das Kristallwasser einbeziehen. Die dichte Packung dieses Netzwerks zeigt sich an der Dichte von **5** ($\rho = 1.73 \text{ g cm}^{-3}$), die für eine kovalente organische Verbindung ungewöhnlich hoch ist (zum Vergleich: die Dichte von *closo*-

[*] Prof. Dr. M. F. Hawthorne, Dr. T. Peymann, Dr. A. Herzog, Dr. C. B. Knobler
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
CA 90095-1569 (USA)
Fax: (+1) 310-825-5490
E-mail: mfh@chem.ucla.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch das amerikanische Department of Energy unterstützt (DE-FG02-95ER61975). Wir danken Prof. Dr. S. H. Strauss, Fort Collins, Colorado (USA), für eine Probe von **2** als Cs-Salz. Dr. S. Khan lieferte die ORTEP-Darstellungen.

1,12-H₂-1,12-C₂B₁₀(CH₃)₁₀ ist 0.97 g cm⁻³[12]). Die Gesamtgeometrie des ikosaedrischen Gerüsts wird sowohl in **3** als auch in **5** durch die per-Borhydroxylierung nicht beeinflußt.

Im Kristall von **5**^[13] (Abbildung 1) sind die B-B- (177.6(5)–183.7(5) pm) und B-C-Bindungslängen (171.6(5)–173.4(5) pm) ähnlich denen im unsubstituierten *clos*-1,12-C₂B₁₀H₁₂, die

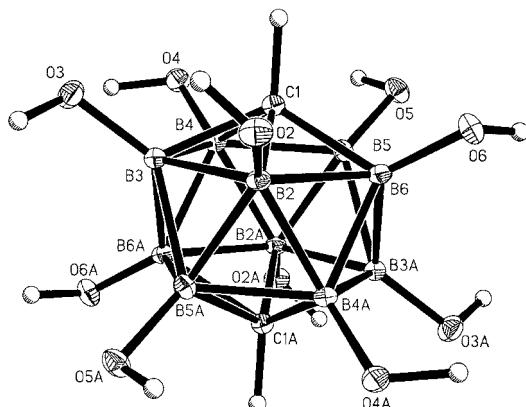


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **5** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: B-B 177.6(5)–183.7(5), B-O 138.6(4)–140.3(4), B-C 171.6(5)–173.4(5).

durch Elektronenbeugung bestimmt wurden (B-B 177.2(13)–179.2(7), B-C 171.0(11) pm^[14]). Ähnlich verhält es sich mit den B-B-Abständen des Anions **3**^[15] (Abbildung 2, 177.5(9)–181.4(9) pm), die nur unbedeutend von denen in **1** abweichen (175.5(7)–178.0(7) pm^[7]). Die B-O-Bindungen des Anions **3** sind ca. 5 pm länger als die von **5** (**3**: 143.3(7)–145.9(9) pm; **5**: 138.6(4)–140.3(4) pm), was von der delokalisierten Ladung in **3** und den B-O-Dipolen herrühren könnte.

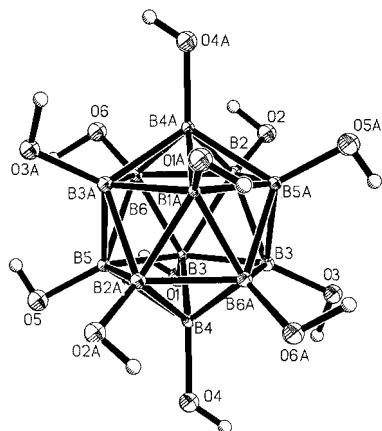


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Cs₂-**3**-Kristall. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30%. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: B-B 177.5(9)–181.4(9), B-O 143.3(7)–145.9(9).

Das Dianion **3** ist erst das zweite Derivat von **1**, das zwölf Chalkogen-Substituenten trägt. Das erste war das Selenoborat Cs₈[*clos*-B₁₂(Se₂BSe)₆], das man direkt aus elementarem Bor, Cs₂Se und Selen bei 700 °C in einer abgeschmolzenen Glasampulle erhielt.^[16] In dieser Verbindung liegen Se-B(Se)-

Se-Brücken zwischen im Ikosaeder benachbarten Bor-Ecken vor. Verwandte Verbindungen, in denen zwei oder drei der benachbarten B-O-Ecken von **3**–**5** über ein trigonal oder tetraedrisch koordiniertes Boratom verbrückt sind, sind attraktive Syntheseziele; ein Beispiel wäre (Cs₂[*clos*-B₁₂(O₂BOH)₆]).

Die Verbindungen **3**–**5** deuten auf die mögliche Existenz eines neuen Gebiets der Borcluster-Chemie hin, in der die aromatischen ikosaedrischen Cluster nur als Gerüst für Reaktionen dienen, die an ihrer Sauerstoff-Außenhülle stattfinden. So könnte man an die Verwendung von **3** als einen zentralen Kern in der Dendrimer-Chemie denken.^[17] Des weiteren ist denkbar, daß die Hochtemperatur-Pyrolyse eines einfachen Salzes von **3** ein sehr stabiles polymeres Netzwerk aus Ikosaedern ergibt, die über kovalente B-O-B-Bindungen verknüpft sind. Derartige Verbindungen sollten infolge ihrer starken B-O-Bindungen sehr widerstandsfähig sein, aber ihre dianionischen Käfige sollten als Elektronenquelle für chemische Prozesse dienen können, z.B. B₁₂(OH)₁₂²⁻ + 24OH⁻ → 12B(OH)₃ + 26e⁻, und vielleicht auch zu einer gewissen Wasserlöslichkeit führen. Ferner sind unendlich viele Möglichkeiten vorstellbar, Cluster wie **3** über kovalente Bindungen in Metalloxidgitter einzuführen. Ähnlich eröffnet die Organische Chemie von **4** und **5** und ihren Derivaten viele Gebiete einer neuartigen chemischen „Fremdbestäubung“.

Experimentelles

Vorsicht! Mit den hier angegebenen Mengen und unter den hier genannten Bedingungen traten keine Explosionen auf. Trotzdem kann dies beim Umgang mit diesen Substanzen nicht ausgeschlossen werden. Daher ist äußerste Vorsicht bei der Versuchsdurchführung angebracht!

Die ¹¹B-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-AM-500-Spektrometer bei 160 MHz aufgenommen. Verschiebungen hochfeld zu BF₃·Et₂O als externer Referenz sind negativ. Die ESI-Massenspektren wurden aufgezeichnet, indem die in Wasser gelöste Probe in eine Ionsprüh-Quelle eingespritzt wurde. Das Massenspektrometer arbeitete im Negativ-Ionen-Modus.

Cs₂-3: Eine Suspension von Cs₂-**1** (1.00 g, 2.50 mmol) in 30proz. Wasserstoffperoxid (40 mL) wurde drei Tage unter Rückfluß erhitzt. Innerhalb von ca. 12 h im Kühlschrank fiel Cs₂-**3** aus, das aus Wasser umkristallisiert wurde. Das Produkt wurde filtriert und getrocknet und ergab reines Cs₂-**3** (0.97 g, 65%) als weißes Pulver. ¹¹B-NMR (H₂O): δ = -17.1 (s); ESI-MS: m/z: 335.1 [[[H][B₁₂(OH)₁₂]]⁻].

Cs-4: Eine Suspension von Cs-**2** (0.10 g, 0.36 mmol) in 30proz. Wasserstoffperoxid (10 mL) wurde fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die erhaltene Lösung im Kühlschrank abgekühlt, wobei innerhalb von ca. 12 h Cs-**4** ausfiel, das aus Wasser umkristallisiert wurde. Das Produkt wurde filtriert und getrocknet und ergab reines Cs-**4** (0.05 g, 31%) als weißes Pulver. ¹¹B-NMR (H₂O): δ = -7.3 (s, B12), -15.3 (s, B2-6), -17.1 (s, B7-11); ESI-MS: m/z: 319.0 ([HCB₁₁(OH)₁₁]⁻).

5: Eine Suspension von **6** (1.00 g, 4.90 mmol) in 30proz. Wasserstoffperoxid (75 mL) wurde zwölf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen bei 150 °C/5 × 10⁻⁵ Torr erhielt man reines **5** (1.19 g, 80%) als weißes Pulver. ¹¹B-NMR (H₂O): δ = -17.0.

Eingegangen am 16. November 1998 [Z12668]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1062–1064

Stichwörter: Bor · Borate · Clusterverbindungen · Hydroxylierungen · Polyedrische Boranionen

- [1] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1995**, S. 251–276.
- [2] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, New York, **1985**, S. 4.
- [3] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, S. 164–169.
- [4] G. A. Heller, *Top. Curr. Chem.* **1986**, *131*, 39–98.
- [5] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York, **1974**, S. 48–82.
- [6] H. Hubert, B. Devouard, L. A. J. Garvie, M. O'Keeffe, P. R. Buseck, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, *Nature* **1998**, *391*, 376–378.
- [7] J. A. Wunderlich, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4427–4428.
- [8] M. F. Hawthorne, *Advances in Boron Chemistry*, Special Publication No. 201, Royal Society of Chemistry, London, **1997**, S. 261–272.
- [9] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**, S. 8.
- [10] W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 159–167.
- [11] B. T. King, Z. Janousek, B. Grüner, M. Trammell, B. C. Noll, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3313–3314.
- [12] W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1470–1473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1332–1334.
- [13] a) $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 15.960(13)$, $b = 7.812(6)$, $c = 11.867(10)$ Å, $\beta = 118.28(2)$ °, $V = 1303(2)$ Å 3 , $\rho = 1.73$ g cm $^{-3}$, $2\theta_{\max} = 60$ °, $\lambda(\text{MoK}_\alpha) = 0.71069$ Å, θ - 2θ -Scan, 298 K. Von den 1902 unabhängigen Reflexen wurden 1013 als beobachtet eingestuft [$I > 2\sigma(I)$]. Lorentz- und Polarisationskorrektur, aber keine Absorptionskorrektur, $\mu = 1.5$ cm $^{-1}$. Die Atome wurden mit Hilfe statistischer Methoden (SHELX86) lokalisiert, 115 Parameter wurden verfeinert. Wasserstoffatome von Wassermolekülen wurden an den ermittelten Positionen einbezogen. Alle anderen Wasserstoffatome wurden nach ihrer Lokalisierung auf berechneten Lagen einbezogen. $R = 0.067$, $wR = 0.193$, Verfeinerung gegen $|F^2|$. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-410414 (**5**) und CSD-410413 (**3**) angefordert werden.
- [14] R. K. Bohn, M. D. Bohn, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 350–355.
- [15] $\text{Cs}_2\text{3} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$, $a = 13.135(9)$, $b = 7.342(6)$, $c = 8.304(6)$ Å, $\beta = 97.39(2)$ °, $V = 794(1)$ Å 3 , $\rho = 2.66$ g cm $^{-3}$, $2\theta_{\max} = 115$ °, $\lambda(\text{CuK}_\alpha) = 1.5418$ Å, θ - 2θ -Scan, 298 K. Von den 1079 unabhängigen Reflexen wurden 1015 als beobachtet eingestuft [$I > 2\sigma(I)$]. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur, $\mu = 3.6$ cm $^{-1}$. Die Atome wurden mit Hilfe statistischer Methoden (SHELXS90) lokalisiert, 98 Parameter wurden verfeinert. Die Wasserstoffatome von Wassermolekülen wurden nicht lokalisiert. Alle anderen Wasserstoffatome wurden an den ermittelten Positionen einbezogen. $R = 0.045$, $wR = 0.124$, Verfeinerung gegen $|F^2|$.^[13b]
- [16] J. Küper, O. Conrad, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1995–1996; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1903–1904.
- [17] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendritic Molecules*, VCH, New York, **1996**.

Das Gleichgewicht zwischen lokalisierten und delokalisierten Zuständen thermochromer Semibullvalene und Barbaralane – direkte Beobachtung von Übergangszuständen entarteter Cope-Umlagerungen

Helmut Quast* und Maximilian Seefelder

Professor William von Eggers Doering
zum 80. Geburtstag gewidmet

Das Möbius-Hückel-Konzept verknüpft *theoretisch* pericyclische Übergangszustände mit normalen Molekülen.^[1] Ein *experimentelles* Bindeglied existiert bisher nicht. Von E. Doerings wegweisendem Entwurf und ersten Beispielen von Molekülen, die aufgrund sehr schneller entarteter Cope-Umlagerungen „fluktuierend“ sind,^[2] folgte Zimmermans Entdeckung des Semibullvalens^[3] und der Nachweis, daß dessen Grundzustand und der Übergangszustand seiner Cope-Umlagerung sich lediglich um einige kcal mol $^{-1}$ unterscheiden.^[4] Hoffmann^[5] und Dewar^[6] sagten für Semibullvalene Substitutionsmuster voraus, die diese Energielücke verkleinern und schließlich ganz zum Verschwinden bringen sollten, wodurch stabile delokalisierte, bishomoaromatischen Semibullvalene resultieren würden.^[7] Eine ähnliche formale Mutation flacher entarteter Doppelminimum-Potentiale in Einfachminimum-Systeme kennt man von der pyramidalen Inversion von Ammoniak und seinen Derivaten.^[8]

Die Entdeckung, daß das Semibullvalendicarbonitril **1a** thermochrom ist, sprach für ein Gleichgewicht zwischen der klassischen, lokalisierten Struktur **1a** und dem delokalisierten, bishomoaromatischen Isomer **1a***, dessen Energie um 11 kJ mol $^{-1}$ höher abgeschätzt wurde (Schema 1).^[9] In der Folgezeit wurde anhand der Semibullvalene **1b**^[10] und **3**^[11] sowie der Barbaralane **2b**^[12] und **2c**^[13] deutlich, daß Thermochromie bei entarteten Systemen mit extrem niedrigen Cope-Barrieren üblich ist.^[14] Wir teilen hier die quantitative Analyse dieses Phänomens mit. Enthalpiedifferenzen von nicht mehr als 1 kJ mol $^{-1}$ wurden erhalten, die das Gleichgewicht zwischen den beiden entarteten Grundzuständen **A**, **A'** und den langwellig absorbierenden Spezies **A*** bestimmen. Diese werden als höherliegende, delokalisierte Zustände interpretiert, die sich gerade oberhalb der flachen Potentialbarriere zwischen den beiden Grundzuständen befinden, wo vibronische Wechselwirkung stark ist.

UV/Vis-Spektren von entgasten Lösungen von **1–3** in Butyronitril wurden bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Dieses Lösungsmittel wurde gewählt, weil es im Nahen UV genügend transparent und in einem weiten Temperaturbereich flüssig ist. Besondere Sorgfalt galt der Reversibilität der temperaturbedingten Änderungen der Spektren. Der Einfluß der thermischen Ausdehnung des Lösungsmittels auf die Extinktion wurde mit Hilfe von Dichtedaten^[15] berücksichtigt; die Bezugstemperatur beträgt 298 K.

[*] Prof. Dr. H. Quast, M. Seefelder
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Fax: (+49) 931-888-4606
E-mail: seefelde@chemie.uni-wuerzburg.de