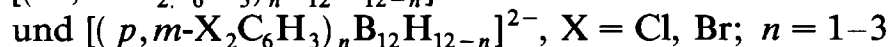
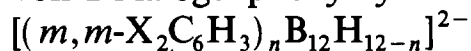


## Darstellung, $^{11}\text{B}$ -, $^{13}\text{C}$ - und $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Dihalogenphenylhydrododecaboraten



R. von Bismarck und W. Preetz \*

*Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, W-2300 Kiel 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Mai 1991)

### Abstract

The tetrabutylammonium(TBA) salt of  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  reacts with 1,3-dibromo-, 1,3- and 1,2-dichlorobenzene at temperatures between 175 and 180 °C. With the 1,3-dihalogenobenzenes the *m,m*-isomers are formed:  $[1-(m, m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$  (1),  $[1,12-(m, m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$  (2),  $[1,7,9-(m, m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{B}_{12}\text{H}_9]^{2-}$  (3),  $[1-(m, m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$  (4) and  $[1,12-(m, m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$  (5). 1,2-dichlorobenzene gives *p,m*-isomers:  $[1-(p, m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$  (6),  $[1,12-(p, m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$  (7),  $[1,7-(p, m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$  (8), and  $[1,7,9-(p, m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{B}_{12}\text{H}_9]^{2-}$  (9). There is no reaction with 1,4-dihalogenobenzenes. The aromatic ring is connected with the  $\text{B}_{12}$ -cage by a C–B-bond. All compounds are characterized by  $^{11}\text{B}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and by elemental analyses.

### Zusammenfassung

Das Tetrabutylammonium(TBA)-Salz des  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  reagiert mit 1,3-Dibrom-, 1,3- und 1,2-Dichlorbenzol bei Temperaturen zwischen 175 und 180 °C. Mit den 1,3-Dihalogenbenzolen entstehen die *m,m*-Isomeren:  $[1-(m, m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$  (1),  $[1,12-(m, m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$  (2), und  $[1,7,9-(m, m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{B}_{12}\text{H}_9]^{2-}$  (3) bzw.  $[1-(m, m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$  (4) und  $[1,12-(m, m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$  (5). 1,2-Dichlorbenzol reagiert zu den *p,m*-isomeren Hydrododecaboraten:  $[1-(p, m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$  (6),  $[1,12-(p, m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$  (7),  $[1,7-(p, m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$  (8), und  $[1,7,9-(p, m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{B}_{12}\text{H}_9]^{2-}$  (9). 1,4-Dihalogenbenzole reagieren nicht. Der aromatische Ring ist über eine C–B-Bindung mit dem  $\text{B}_{12}$ -Gerüst verknüpft. Die Verbindungen werden über  $^{11}\text{B}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie über Elementaranalyse charakterisiert.

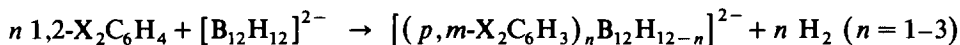
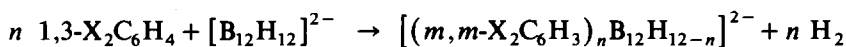
### Einleitung

In der vorangegangenen Mitteilung ist über die Darstellung und NMR-spektroskopische Charakterisierung der Monohalogenphenylhydrododecaboratanionen  $[(\text{XC}_6\text{H}_4)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]^{2-}$ , X = Br, I;  $n = 1\text{--}3$ , und von  $[1-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$  berichtet worden [1].

Im folgenden wird die Reaktion von  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  mit Dihalogenbenzolen beschrieben, bei der durch Wasserstoffabspaltung bis zu drei Arylringe direkt an den  $B_{12}$ -Käfig gebunden werden. Die Strukturen der erstmalig dargestellten Dihalogenbenzolderivate werden durch  $^{11}B$ -,  $^{13}C$ - und  $^1H$ -NMR-Spektroskopie aufgeklärt.

### Darstellung und Eigenschaften

Bei den drei isomeren Dihalogenbenzolen bestehen unterschiedliche Möglichkeiten zur Aufnahme des dritten Substituenten, nämlich für das 1,4-Isomer eine (*o,m*), für das 1,2-Isomer zwei (*o,m*; *p,m*) und für das 1,3-Isomer drei (*o,o*; *o,p*; *m,m*). Trotzdem bilden sich bei der Umsetzung mit  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  folgende isomerenreine Produkte:



Die 1,4-Dihalogenbenzole zeigen keine Reaktion. Der Grund für den stereospezifischen Reaktionsablauf liegt in dem +*M*-Effekt, den die Halogenliganden durch Negativierung der *ortho*- und *para*-Position des aromatischen Ringes ausüben. Der nucleophile Angriff durch  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  erfolgt daher bevorzugt in *meta*-, in keinem Fall aber in *ortho*-Stellung.

Bei der Umsetzung dienen Dibrom- und Dichlorbenzol sowohl als Lösungsmittel als auch als Reagenz. Die Reaktion verläuft bei 175–180 °C in einer zeitabhängigen Substitution in bis zu drei Schritten. Die 1,2-Dihalogenbenzole sind reaktiver als die 1,3-Verbindungen, und die Brombenzole reagieren schneller als die entsprechenden Chlorbenzole. Die größte Reaktivität zeigt 1,2-Dibrombenzol, das sich nach kurzer Zeit zersetzt, was die Reinigung erschwert. Zur Vermeidung photochemischer Nebenreaktionen wird unter Lichtausschluß gearbeitet.

Aus den stets vorliegenden Reaktionsgemischen fallen nach Entfernen der Lösungsmittel und nach Aufnehmen in Dichlormethan bei Zugabe von ethanolischer Cs-Acetatlösung nur die einfach substituierten Verbindungen  $Cs_2[1-(X_2C_6H_3)B_{12}H_{11}]$  schwerlöslich aus, die sich durch Umkristallisieren aus heißem Wasser reinigen lassen, oder mit wäßriger (TBA)HSO<sub>4</sub>-Lösung in die in Wasser schwerlöslichen (TBA)-Salze überführt werden können.

Von den mehrfach substituierten  $B_{12}$ -Derivaten läßt sich das nur zu etwa 1–2% entstehende 1,12-Isomere aus Acetonitrillösung bei tiefer Temperatur selektiv abscheiden, da es sich durch geringere Löslichkeit in einem kalten Acetonitril/Ether-Gemisch auszeichnet. Die 1,7- und 1,7,9-Verbindungen fallen zunächst ölig an und lassen sich nicht trennen. Aus Dichlormethan erhält man feste (TBA)-Produkte, die je nach Reaktionsdauer überwiegend die 1,7- oder 1,7,9-Komponente enthalten. Von den höher substituierten Derivaten läßt sich keines in ein Alkalisalz umwandeln, da die (TBA)-Verbindungen wasserunlöslich sind, mit Cs-Acetat/Ethanol in Dichlormethan keine Niederschläge bilden und auch in Gegenwart von  $Na[B(C_6H_5)_4]$  nicht in Wasser extrahiert werden.

### NMR-Spektren und Struktur

#### $^{11}B$ -NMR-Spektren

Von den drei disubstituierten (1,2; 1,7; 1,12) und den fünf trisubstituierten (1,2,3; 1,2,4; 1,2,8; 1,2,9; 1,7,9)  $B_{12}$ -Derivaten können aufgrund der Größe der Phenylgrup-

Tabelle 1

$^{11}\text{B}$ -NMR-Signale, Signalformen, chemische Verschiebungen  $\delta$ , Kopplungskonstanten, Intensitäten und Zuordnungen von  $(\text{TBA})_2[(m,m\text{-X}_2\text{C}_6\text{H}_3)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$ , X = Br, Cl und  $(\text{TBA})_2[(m,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$ , mit  $n=1-3$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$

Verbindung	Signalform <sup>a</sup>	$\delta$ (ppm)	$^1J(\text{B,H})$ (Hz)	Int.	Zuordnung
(1) $(\text{TBA})_2[1-(m,m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	s, (s)	-7.18	-	1	B(1)
	d, (s)	-14.18	108.0	5	B(2-6)
	d, (s)	-14.91	112.6	5	B(7-11)
	d, (s)	-16.48	123.1	1	B(12)
(2) $(\text{TBA})_2[1,12-(m,m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$	s, (s)	-8.08	-	2	B(1,12)
	d, (s)	-13.84	126.3	10	B(2-11)
(3) $(\text{TBA})_2[1,7,9-(m,m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{B}_{12}\text{H}_9]$	s, (s)	-6.54	-	3	B(1,7,9)
	d, (s)	-12.77	120.3	3	B(3,4,8)
	d, (s)	-13.47	122.4	3	B(6,10,11)
	d, (s)	-14.52	115.5	3	B(2,5,12)
(4) $(\text{TBA})_2[1-(m,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	s, (s)	-7.03	-	1	B(1)
	d, (s)	-14.18	110.0	5	B(2-6)
	d, (s)	-14.93	112.9	5	B(7-11)
	d, (s)	-16.50	116.6	1	B(12)
(5) $(\text{TBA})_2[1,12-(m,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$	s, (s)	-8.00	-	2	B(1,12)
	d, (s)	-13.83	126.8	10	B(2-11)
(6) $(\text{TBA})_2[1-(p,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	s, (s)	-6.95	-	1	B(1)
	d, (s)	-14.13	115.4	5	B(2-6)
	d, (s)	-14.95	115.9	5	B(7-11)
	d, (s)	-16.66	119.9	1	B(12)
(7) $(\text{TBA})_2[1,12-(p,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$	s, (s)	-8.08	-	2	B(1,12)
	d, (s)	-13.77	124.7	10	B(2-11)
(8) $(\text{TBA})_2[1,7-(p,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$	s, (s)	-6.64	-	2	B(1,7)
	d, (s)	-13.19	87.9	2	B(2,3)
	d, (s)	-13.82	115.6	4	B(4,6,8,11)
	d, (s)	-14.75	106.9	2	B(9,10)
	d, (s)	-15.51	112.6	2	B(5,12)
(9) $(\text{TBA})_2[1,7,9-(p,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{B}_{12}\text{H}_9]$	s, (s)	-6.31	-	3	B(1,7,9)
	d, (s)	-12.83	108.9	3	B(3,4,8)
	d, (s)	-13.58	110.1	3	B(6,10,11)
	d, (s)	-14.56	124.3	3	B(2,5,12)

<sup>a</sup> s = Singulett, d = Dublett, in Klammern Signalformen der  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.

pen aus sterischen Gründen diejenigen Isomere ausgeschlossen werden, bei denen benachbarte B-Atome substituiert sind. Nur bei den 1-, 1,7-, 1,12- und 1,7,9-Abkömmlingen verfügen die Benzolringe über frei Drehbarkeit. Sie gehören in dieser Reihenfolge zu den Punktgruppen  $C_{5v}$  mit 4,  $C_{2v}$  mit 5,  $C_{5h}$  mit 2 und  $C_{3v}$  mit 4 Sätzen äquivalenter B-Atome.

Mit Ausnahme der *ipso*-B-Atome, die Singulett ergeben, beobachtet man nur Dubletts, die durch  $^1\text{H}$ -Entkopplung in Singulett übergehen. Die Signale der *ipso*-B-Kerne werden stets bei tiefstem, die der *antipodalen* bei höchstem Feld beobachtet. Die Abschirmung durch die verschiedenen Dihalogenphenylgruppen unterscheidet sich nur geringfügig von den entsprechenden Monohalogenphenylresten [1] und entspricht annähernd der durch Br-Substituenten [2] hervorgerufenen.

In Tabelle 1 sind die Signalmultiplizitäten, die chemischen Verschiebungen  $\delta$ , Kopplungskonstanten, Intensitäten und die Zuordnungen der Signale von 1-9

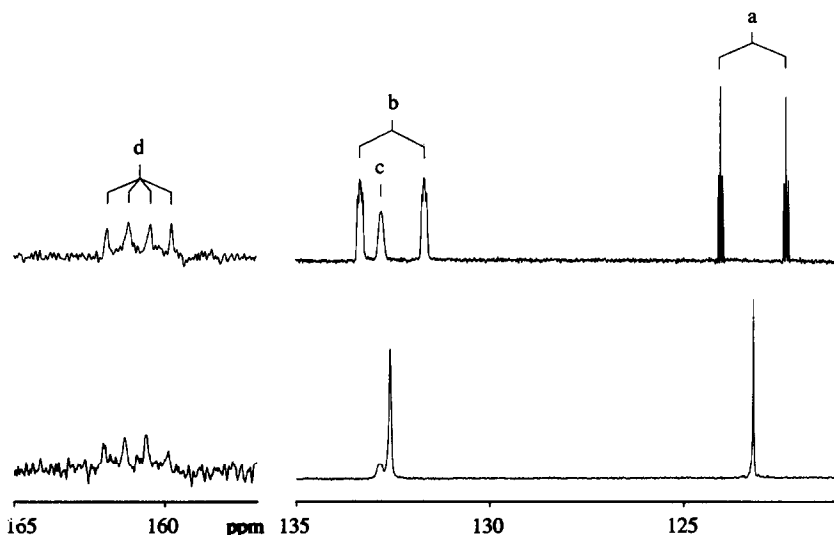


Fig. 1.  $^{13}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von  $(\text{TBA})_2[1-(m,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$  (4).

zusammengestellt. Die großen Linienbreiten sind auf das Kernquadrupolmoment der  $^{11}\text{B}$ -Kerne und auf nicht aufgelöste Kopplungen mit anderen B-Atomen des polyedrischen Gerüsts zurückzuführen. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren ermöglichen die Aufklärung des Substitutionsmusters am  $\text{B}_{12}$ -Käfig, es kann aber keine Entscheidung getroffen werden, über welches C-Atom die Halogenphenylreste gebunden sind.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Neben den in allen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auftretenden Resonanzen des  $(\text{TBA})^+$ -Kations (13–60 ppm) und des Lösungsmittels  $\text{CD}_3\text{CN}$  (1.3 und 118.3 ppm) beobachtet man für 1, 3, 4 und 5 vier Signale a–d, die in Fig. 1 beispielhaft für 4 wiedergegeben sind. Alle Multipletts mit Ausnahme von d werden bei  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung zu Singulets. Die chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Zuordnungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Stellung der Halogen- und Hydrododecaboratsubstituenten an den Benzolringen läßt sich aus der beobachteten Multiplettstruktur ableiten. Da vier Signale, entsprechend vier nicht äquivalente C-Atome im Benzolring, auftreten, kommen nur das *o,o*- oder das *m,m*-Isomer in Betracht. Die *o,o*-Anordnung kann ausgeschlossen werden, da die von CH-Gruppen herrührenden Dubletts a und b mit  $^1J(\text{C,H})$ -Werten von 165–172 Hz durch in *meta*-Position zueinander befindliche CH-Gruppen weiter aufgespalten werden zur Triplett- bzw. Doppeldublett-Unterstruktur mit  $^3J(\text{C,H})$ -Kopplungen zwischen 5.1 und 7.7 Hz. Solche *meta*-ständige CH-Gruppen existieren nur für das *m,m*-Isomer. Daher wird Signal a C(4) mit zwei und b C(2,6) mit einer *m*-ständigen CH-Gruppe zugeordnet. Die Absorptionen bei tiefstem Feld, d, stammen von dem an das  $\text{B}_{12}$ -Gerüst gebundenen C(1). Mit dem Kernspin 3/2 von  $^{11}\text{B}$  ergibt die  $^{11}\text{B}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung das Quartett mit den Intensitäten 1:1:1:1 und Kopplungskonstanten  $^1J(\text{B,C})$  von etwa 72 Hz. Das Singulett c stammt von C(3) und C(5), an die je ein Halogen gebunden ist.

Tabelle 2

$^{13}\text{C}$ -NMR-Signalformen, chemische Verschiebungen  $\delta$ , Kopplungskonstanten und Zuordnungen von  $(\text{TBA})_2[(m,m\text{-X}_2\text{C}_6\text{H}_3)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$ , X = Cl, Br;  $n=1-2$  und  $(\text{TBA})_2[(p,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$ ,  $n=1-3$

Verbindung [(TBA)-Salz]	Signalform <sup>a</sup>	$\delta$ (ppm)	$^1J(\text{C,H})$ (Hz)	$^2J(\text{C,H})$ (Hz)	$^3J(\text{C,H})$ (Hz)	Zuordnung
[1-( <i>m,m</i> -Br <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ] <sup>2-</sup> (1)	c: s(s)	121.64	–	–	–	C(3,5)
	a: d-t (s)	128.63	171.1	–	5.8	C(4)
	b: d-dd (s)	135.89	166.9	–	5.4 und 7.9	C(2,6)
	d: q (q)	162.06	71.8 <sup>b</sup>	–	–	C(1)
[1,7,9-( <i>m,m</i> -Br <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>2-</sup> (3)	c: s (s)	121.88	–	–	–	C(3,5)
	a: d-t (s)	129.24	166.1	–	n.b.	C(4)
	b: d-dd (s)	135.83	171.4	–	n.b.	C(2,6)
	d: q (q)	163.17	71.5 <sup>b</sup>	–	–	C(1)
[1-( <i>m,m</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ] <sup>2-</sup> (4)	a: d-t (s)	123.09	169.2	–	5.6	C(4)
	b: d-dd (s)	132.52	165.9	–	5.1 und 7.7	C(2,6)
	c: s (s)	132.82	–	–	–	C(3,5)
	d: q (q)	160.89	71.4 <sup>b</sup>	–	–	C(1)
[1,12-( <i>m,m</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup> (5)	a: d-t (s)	123.50	169.5	–	5.5	C(4)
	b: d-dd (s)	132.60	165.7	–	5.2 und 7.7	C(2,6)
	c: s (s)	132.98	–	–	–	C(3,5)
	d: q (q)	160.44	71.6 <sup>b</sup>	–	–	C(1)
[1-( <i>p,m</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ] <sup>2-</sup> (6)	a: s-ddd (s)	126.78	–	3.5	8.6 und 12.1	C(4)
	b: d (s)	128.44	162.5	–	–	C(5)
	c: s (s)	129.70	–	–	–	C(3)
	d: d-d (s)	134.62	161.2	–	9.0	C(2)
	e: d-d (s)	136.06	164.6	–	8.7	C(6)
	f: q: (q)	157.12	71.2 <sup>b</sup>	–	–	C(1)
[1,7-( <i>p,m</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup> (8)	a: s-ddd (s)	127.04	–	3.5	8.7 und 11.9	C(4)
	b: d (s)	128.59	162.3	–	–	C(5)
	c: s (s)	129.78	–	–	–	C(3)
	d: d-d (s)	134.57	161.3	–	8.9	C(2)
	e: d-d (s)	136.03	164.5	–	8.8	C(6)
	f: q: (q)	156.33	71.4 <sup>b</sup>	–	–	C(1)
[1,7,9-( <i>p,m</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>2-</sup> (9)	a: s-ddd (s)	127.12	–	n.b.	n.b.	C(4)
	b: d (s)	128.66	171.2	–	–	C(5)
	c: s (s)	129.87	–	–	–	C(3)
	d: d-d (s)	134.85	159.9	–	8.9	C(2)
	e: d-d (s)	136.38	152.4	–	8.2	C(6)
	f: q: (q)	155.86	71.2 <sup>b</sup>	–	–	C(1)

<sup>a</sup> s = Singulett, s-ddd = Singulett mit Dreifachdublett-Unterstruktur, d = Dublett, d-d = Dublett mit Dublett-Unterstruktur, d-dd = Dublett mit Doppeldublett-Unterstruktur, d-t = Dublett mit Triplett-Unterstruktur, q = Quartett, in Klammern Signalformen der  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. <sup>b</sup>  $^1J(\text{C,B})$ .

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6**, **8** und **9** sind mit den chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Zuordnungen in Tabelle 2 enthalten und am Beispiel von **6** in Fig. 2 dargestellt. Durch  $^1\text{H}$ -Breitbandentkopplung verlieren alle Multipletts bis auf das Quartett f die Unterstruktur. Die sechs beobachteten Signale weisen alle C-Atome der Phenylgruppen als nicht-äquivalent aus, was nur bei dem *m,o*- und *p,m*-Isomer der Fall ist. Obwohl für beide die gleichen Aufspaltungen zu erwarten sind, ergibt sich aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (s.u.) die eindeutige Entscheidung zugunsten des *p,m*-Isomeren.

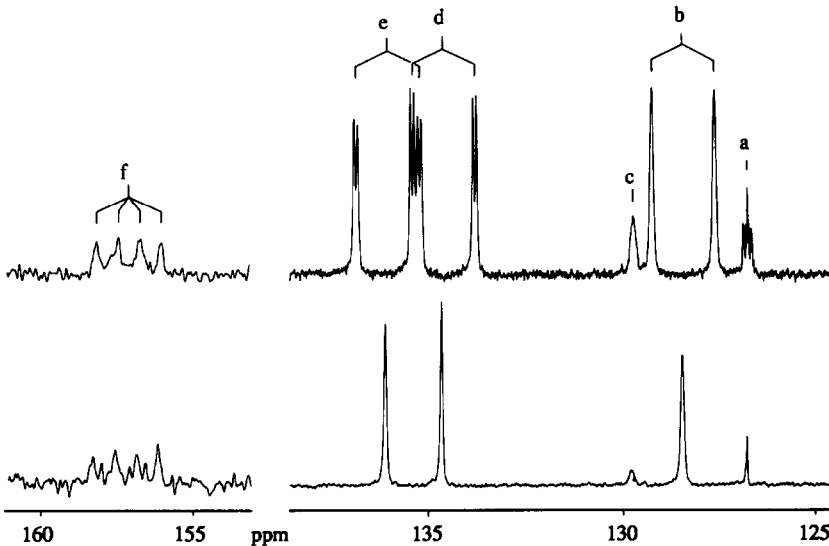


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von  $(\text{TBA})_2[1-(p,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$  (6).

Signal a ist ein Singulett mit dreifacher Dublett-Unterstruktur und den Kopplungskonstanten von ca. 3.5, 8.5 und 12 Hz. Wegen des Singulettcharakters muß es sich um ein C-Atom handeln, an das ein Cl gebunden ist. Die drei Kopplungskonstanten weisen auf zwei unterschiedliche *meta*-ständige (8.5 und 12 Hz) und eine *ortho*-ständige (3.5 Hz) CH-Gruppe hin. Das trifft auf C(4) zu. Das Singulett c kann dem zweiten mit Cl substituierten C-Atom, C(3), zugeschrieben werden. Das Quartett f mit der  $^1J(\text{B},\text{C})$ -Kopplungskonstanten von etwa 71.5 Hz stammt von dem an den  $\text{B}_{12}$ -Käfig gebundenen C(1).

Alle von CH-Gruppen herrührenden Resonanzen sind Dubletts mit  $^1J(\text{C},\text{H})$ -Werten von 161–165 Hz. Von diesen kann b eindeutig C(5) zugeordnet werden, weil es dazu keine *meta*-ständigen CH-Gruppen gibt, die eine weitere Aufspaltung hervorrufen würden. Die Signale d und e werden durch die in *meta*-Position befindlichen CH-Gruppen der C(2) und C(6)-Atome weiter aufgespalten zum Doppeldublett. Die Kopplungskonstanten  $^3J(\text{C},\text{H})$  liegen bei ca. 9 Hz. Durch Vergleich dieser Signallagen mit denen des Signals b von 4, welche aus ähnlichen Umgebungen resultieren, läßt sich das Dublett d C(2) zuordnen.

### $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von 1–5 zeigen im Aromaten-Bereich die beiden Signale a und b, von 6–8 drei Signale a–c, die mit den chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Zuordnungen in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

*Ortho*-Ständige CH-Gruppen führen zu  $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen von ca. 8 Hz, *meta*-ständige zu  $^4J(\text{H},\text{H})$ -Kopplungen von etwa 2 Hz. Bei 1–5 ergibt sich demnach Signal a aus einer *m*-Anordnung; die Triplet-Struktur weist auf zwei gleiche Nachbarn hin. Das trifft nur für H(4) des *m,m*-Isomeren zu. Signal b kann H(2,6) zugeschrieben werden. Es ist verbreitert, was auf nicht aufgelöste Fernkopplungen, nämlich auf  $^4J(\text{H}(2),\text{H}(6))$  und auf von H(2) und H(6) über fünf Bindungen herrührende Kopplungen mit den H-Atomen von B(2–6) des  $\text{B}_{12}$ -Ikosaeders, zurückzuführen ist.

Tabelle 3

<sup>1</sup>H-NMR-Signale, Signalformen, chemische Verschiebungen  $\delta$ , Kopplungskonstanten und Zuordnungen von (TBA)<sub>2</sub>[(*m,m*-X<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>n</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12-n</sub>], X = Cl, Br, und (TBA)<sub>2</sub>[(*p,m*-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>n</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12-n</sub>], n = 1-3

Verbindung [(TBA)-Salz]	Signalform <sup>a</sup>	$\delta$ (ppm)	<sup>3</sup> J(H,H) (Hz)	<sup>4</sup> J(H,H) (Hz)	Zuordnung
[1-( <i>m,m</i> -Br <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ] <sup>2-</sup>	a: t	7.22	-	2.0	H(4)
(1)	b: s	7.60	-	-	H(2,6)
[1,7,9-( <i>m,m</i> -Br <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B <sub>12</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>2-</sup>	a: t	7.31	-	1.9	H(4)
(3)	b: s	7.68	-	-	H(2,6)
[1-( <i>m,m</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ] <sup>2-</sup>	a: t	6.94	-	2.1	H(4)
(4)	b: s	7.41	-	-	H(2,6)
[1,12-( <i>m,m</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>	a: t	6.97	-	2.1	H(4)
(5)	b: s	7.44	-	-	H(2,6)
[1-( <i>p,m</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> )B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ] <sup>2-</sup>	a: d	7.08	7.8	-	H(5)
(6)	b: d	7.42	7.8	-	H(6)
	c: s	7.60	-	-	H(2)
[1,12-( <i>p,m</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>	a: d	7.10	7.8	-	H(5)
(7)	b: d	7.44	7.8	-	H(6)
	c: s	7.61	-	-	H(2)
[1,7-( <i>p,m</i> -Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>	a: d	7.11	7.8	-	H(5)
(8)	b: d	7.45	7.8	-	H(6)
	c: s	7.62	-	-	H(2)

<sup>a</sup> s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett.

Die Entscheidung zwischen dem *o,m*- und *p,m*-Isomer bei 6-9 ergibt sich aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, denn aus dem Auftreten des Singuletts c folgt, daß keine <sup>3</sup>J(H,H)-Kopplungen und damit keine *ortho*-H-Atome vorhanden sind. Dies ist bei dem *p,m*-Isomer für H(2) der Fall, während bei der *o,m*-Verbindung alle H-Atome benachbarte Positionen einnehmen. Als Folge der oben genannten Fernkopplungen ist c verbreitert. Das gilt aus dem gleichen Grund auch für das Dublett b der H(6)-Resonanzen. Bei H(5) besteht diese Kopplungsmöglichkeiten mit den H-Kernen des B<sub>12</sub>-Icosaeders nicht, erkennbar an dem schärferen Dublett a.

### Struktur

Die NMR-Messungen zeigen, daß bei der Reaktion von Dihalogenbenzolen mit [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> jeweils nur eine der Koordinationsmöglichkeiten realisiert wird. So bildet sich mit 1,3-Dibrom- und 1,3-Dichlorbenzol nur das *m,m*-Isomer, mit 1,2-Dichlorbenzol nur das *p,m*-Isomer. Daraus folgt für [1,7,9-(*p,m*-Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B<sub>12</sub>H<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> die in Fig. 3 gezeigte Struktur.

### Schwingungsspektren

Eine vollständige Zuordnung der IR- und Raman-Spektren der Derivate von [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> ist infolge der mit der Substitution verbundenen Symmetrierniedrigung, der komplizierten Schwingungskopplungen in Käfigmolekülen und der großen Anzahl der beteiligten Atome ein ungelöstes Problem [3]. Man beobachtet allerdings die charakteristischen B-H-Valenz- und B-B-Gerüschschwingungen bei 2470 bzw. 1050 cm<sup>-1</sup>. Neben den inneren Schwingungen der Benzolabkömmlinge zwischen 1300 und 1600 cm<sup>-1</sup> treten bei 1-9 zwischen 1200 und 1215 cm<sup>-1</sup> B-C-Valenzschwingungen auf.

## Experimentelles

### Darstellung der 1,3-Dibromphenylderivate

2 g (3.15 mmol)  $(\text{TBA})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  werden mit 6 ml (53.8 mmol) 1,3-Dibrombenzol unter Lichtausschluß  $3\frac{1}{2}$  Stunden auf  $180^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen und Extrahieren des überschüssigen 1,3-Dibrombenzols mit Ether verbleibt ein gelbliches Öl. Es wird in Dichlormethan aufgenommen und mit ethanolischer Cs-Acetatlösung versetzt. Dabei scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, aus dem man mitgefälltes (TBA)-Salz mit Dichlormethan entfernt. Überschüssiges Cs-Acetat läßt sich mit Ethanol auswaschen. Nach Umkristallisieren aus heißem Wasser beträgt die Ausbeute an  $\text{Cs}_2[1-(m,m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$  ca. 60%. Beim Versetzen des in heißem Wasser gelösten Cs-Salzes mit einer wäßrigen (TBA) $\text{HSO}_4$ -Lösung fällt das (TBA)-Salz **1** als weißer Niederschlag quantitativ aus.

Zur Darstellung der höhersubstituierten Dodecaborate versetzt man das Zentrifugat der Cs-Fällung mit Ether, wobei wiederum ein gelbliches Öl anfällt. Es wird zur Abtrennung des überschüssigen Cs-Acetats mit Dichlormethan aufgenommen, eingengt und auf eine Kieselgelsäule (Korngröße: 0.04–0.063 mm, mobile Phase: Dichlormethan, Länge: 30 cm) gegeben, um die gelben Verunreinigungen abzutrennen. Die verbleibende farblose Lösung wird aufgefangen und am Rotationsverdampfer eingengt, bis ein Öl zurückbleibt. Beim Entfernen von Lösungsmittelresten im Ölpumpenvakuum schäumt der Rückstand auf und läßt sich

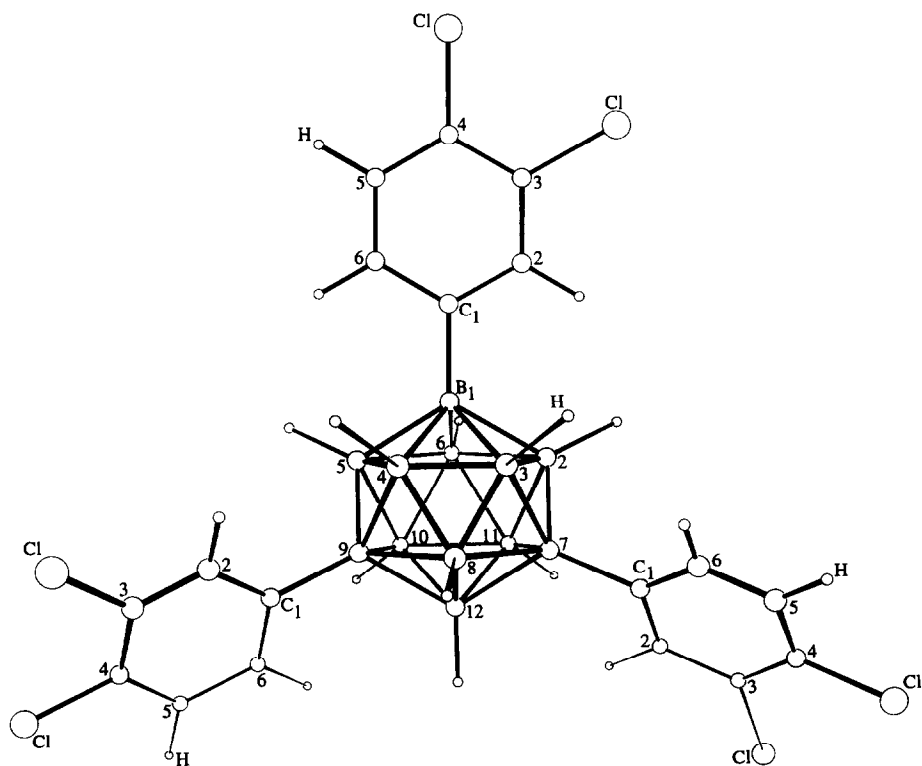


Fig. 3. Struktur von  $[1,7,9-(p,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{B}_{12}\text{H}_9]^{2-}$  (**9**).



danach pulverisieren. In dem Reaktionsgemisch liegt nach kürzeren Reaktionszeiten hauptsächlich das 1,7-, nach 48 Stunden Reaktionsdauer die 1,7,9-Verbindung angereichert vor. Eine vollständige Trennung der beiden Komponenten gelingt nicht.

Zur Isolierung des 1,12-Isomers **2** wird die Dichlormethanphase nach der Cs-Fällung am Rotationsverdampfer eingedampft, mit wenig Acetonitril aufgenommen, bis zur beginnenden Trübung mit Ether versetzt und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  stehen gelassen. Nach 2-3 Tagen hat sich ein Rückstand abgesetzt, der nochmals in einem Ether/Acetonitril-Gemisch bei tiefen Temperaturen umkristallisiert und getrocknet wird. **2** wird nur in geringsten Ausbeuten isoliert.

#### *Darstellung der 1,3-Dichlorphenylderivate*

2 g (3.15 mmol)  $(\text{TBA})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  werden mit 6 ml (52.58 mmol) 1,3-Dichlorbenzol unter Lichtausschluß für  $4\frac{1}{2}$  Stunden zum Sieden erhitzt. Die Isolierung des monosubstituierten Produktes erfolgt aus dem hier farblosen Öl wie beim 1,3-Dibromphenylderivat. Die Ausbeute an  $\text{Cs}_2[1-(m,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$  beträgt ca. 60%. Es läßt sich analog zur 1,3-Dibromphenylverbindung in das (TBA)-Salz (**4**) überführen.

Von den disubstituierten Dodecaboraten hat sich das 1,12-Isomer nach einer Reaktionszeit von sieben Stunden gebildet. Zur Isolierung wird das Zentrifugat nach der Cs-Fällung mit Ether versetzt, um überschüssiges Cs-Acetat abzutrennen. Das verbleibende, in Acetonitril aufgenommene Öl versetzt man vorsichtig mit Ether, bis sich erste Kristallkeime bilden. Darauf wird die Lösung zum Auskristallisieren auf  $-30^{\circ}\text{C}$  langsam abgekühlt. Durch Zugabe von Ether in die kalte Lösung kommt es zur vollständigen Fällung. Die Kristalle werden in möglichst kalter Lösung abzentrifugiert und aus Acetonitril/Ether mehrmals umkristallisiert. Die Ausbeute von **5** ist mit ca. 1–2% gering.

#### *Darstellung der 1,2-Dichlorphenylderivate*

2 g (3.15 mmol)  $(\text{TBA})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  werden mit 6 ml (53.25 mmol) 1,2-Dichlorbenzol drei Stunden unter Lichtausschluß zum Sieden erhitzt. Die Isolierung des monosubstituierten Produktes erfolgt aus dem hier violetten Öl wie beim 1,3-Dibromphenylderivat. Die Ausbeute an  $\text{Cs}_2[1-(p,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$  beträgt ca. 60%. Es läßt sich analog zur 1,3-Dibromphenylverbindung in das (TBA)-Salz (**6**) überführen.

Die disubstituierten Derivate werden aus dem Zentrifugat nach der Cs-Fällung isoliert, aus den beim Versetzen mit Ether ein öliger weißer Niederschlag ausfällt. Zur Abtrennung von überschüssigem Cs-Acetat wird mit Dichlormethan aufgenommen. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer löst man in wenig Acetonitril, fügt Ether bis zur beginnenden Trübung hinzu und kristallisiert bei  $-30^{\circ}\text{C}$ . Der Niederschlag wird aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Die Ausbeute an **7** ist gering. Aus der nach der Abtrennung von **7** verbliebenen Acetonitrillösung fällt bei Zugabe von viel Ether **8** in Form eines perlmuttartig glänzenden, weißen Niederschlags vollständig aus. Nach dem Zentrifugieren, Waschen mit Ether und Trocknen beträgt die Ausbeute ca. 30%.

Zur Darstellung des trisubstituierten Dodecaborats **9** wird das nach 24 stündiger Reaktion entstandene violette Öl in Dichlormethan aufgenommen und an einer Kieselgelsäule zu einer farblosen Lösung gereinigt. Nach dem Eindampfen und

Tabelle 4

Analysen von  $\text{Cs}_2[(\text{X}_2\text{C}_6\text{H}_3)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$  und  $(\text{TBA})_2[(\text{X}_2\text{C}_6\text{H}_3)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$ , X = Cl, Br;  $n = 1, 2$ 

Verbindung	C (%)		H (%)		N (%)		Hal (%)	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
$\text{Cs}_2[1-(m,m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	11.14	11.23	2.20	2.20	–	–	24.53 <sup>a</sup>	24.91 <sup>a</sup>
$(\text{TBA})_2[1-(m,m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	53.13	53.03	10.33	10.07	3.15	3.25	18.62 <sup>a</sup>	18.57 <sup>a</sup>
$(\text{TBA})_2[1,7,9-(m,m\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{B}_{12}\text{H}_9]$	44.65	45.21	6.34	6.83	1.99	2.11	35.27 <sup>a</sup>	36.09 <sup>a</sup>
$\text{Cs}_2[1-(m,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	12.89	13.04	2.54	2.55	–	–	12.67 <sup>b</sup>	12.87 <sup>a</sup>
$(\text{TBA})_2[1-(m,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	59.31	59.14	11.07	11.22	3.65	3.63	9.18 <sup>b</sup>	9.19 <sup>b</sup>
$(\text{TBA})_2[1,1,12-(m,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$	57.48	57.65	9.85	9.68	2.91	3.06	15.58 <sup>b</sup>	15.47 <sup>b</sup>
$\text{Cs}_2[1-(p,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	12.90	13.04	2.56	2.55	–	–	12.82 <sup>b</sup>	12.87 <sup>b</sup>
$(\text{TBA})_2[1-(p,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	59.53	59.14	11.01	11.22	3.54	3.63	9.26 <sup>b</sup>	9.19 <sup>b</sup>
$(\text{TBA})_2[1,1,12-(p,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$	57.22	57.65	9.80	9.68	3.10	3.06	15.57 <sup>b</sup>	15.47 <sup>b</sup>
$(\text{TBA})_2[1,7-(p,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$	57.46	57.65	9.62	9.68	3.15	3.06	15.40 <sup>b</sup>	15.47 <sup>b</sup>
$(\text{TBA})_2[1,7,9-(p,m\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3\text{B}_{12}\text{H}_9]$	58.28	56.56	8.81	8.54	2.97	2.64	18.41 <sup>b</sup>	20.04 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Br. <sup>b</sup> Cl.

Lösen in Acetonitril wird wie oben beschrieben zunächst **7** abgetrennt. Beim Entfernen der Lösungsmittelreste im Ölpumpenvakuum schäumt der Rückstand auf und läßt sich danach pulverisieren. Er besteht hauptsächlich aus **9**, enthält aber geringe Mengen von nicht abtrennbarem **8**.

In Tabelle 4 sind die Analysen der Cs- und (TBA)-Salze von **1** und **3–9** zusammengestellt.

### NMR-Spektroskopie

Die Messung der NMR-Spektren erfolgt mit dem PFT-Spektrometer AM 400 der Fa. Bruker, Rheinstetten, das mit einem Multikernprobenkopf und einer <sup>1</sup>H-Breitbandenkopplungseinheit ausgestattet ist. Die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren werden bei 128.358 MHz, die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren bei 100.62 MHz und die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren bei 400.13 MHz und 297 K aufgenommen. Als Lösungsmittel und internes Lockmittel wird CD<sub>3</sub>CN verwendet. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren werden auf Tetramethylsilan bezogen. Als externer Standard für die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren dient BF<sub>3</sub> · O(Et)<sub>2</sub> in O(Et)<sub>2</sub>-d<sub>10</sub> in 0.1 N Lösung bei 297 K.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeit.

### Literatur

- 1 W. Preetz und R. von Bismarck, J. Organomet. Chem., 411 (1991) 25.
- 2 H.-G. Srebny und W. Preetz, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 189.
- 3 H.-G. Srebny, Dissertation, Kiel, 1983.