

Journal of Organometallic Chemistry, 411 (1991) 25–35
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21819

Darstellung, ^{11}B -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren von Halogenophenyl- und Phenyloxyhydrododecaboraten, $[(\text{XC}_6\text{H}_4)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}; n = 1-3$) und $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$

W. Preetz * und R. von Bismarck

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, W-2300 Kiel 1 (Deutschland)
 (Eingegangen den 15. Februar 1991)

Abstract

The tetrabutylammonium (TBA) -salt of $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ reacts with iodo-, bromo- and methoxybenzene at temperatures between 160 and 180 °C, forming the derivatives $[\text{1-(BrC}_6\text{H}_4)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ (1), $[\text{1,12-(BrC}_6\text{H}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$ (2), $[\text{1,7-(BrC}_6\text{H}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$ (3), $[\text{1,7,9-(BrC}_6\text{H}_4)_3\text{B}_{12}\text{H}_9]^{2-}$ (4), $[\text{1-(IC}_6\text{H}_4)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ (5) and $[\text{1-(C}_6\text{H}_5\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ (6). In 1–5 the aromatic ring is connected with the B_{12} -cage by a C–B-bond. The substituents occupy *para* as well as *meta* positions but no *ortho* forms have been observed. 6 contains a C–O–B-bridge. All compounds are characterized by ^{11}B -NMR-, ^{13}C -NMR- and ^1H -NMR-spectra and by elemental analyses.

Zusammenfassung

Das Tetrabutylammonium (TBA) -Salz des $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ reagiert mit Iod-, Brom- und Methoxybenzol bei Temperaturen zwischen 160 und 180 °C zu den Hydrododecaboratverbindungen $[\text{1-(BrC}_6\text{H}_4)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ (1), $[\text{1,12-(BrC}_6\text{H}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$ (2), $[\text{1,7-(BrC}_6\text{H}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$ (3), $[\text{1,7,9-(BrC}_6\text{H}_4)_3\text{B}_{12}\text{H}_9]^{2-}$ (4), $[\text{1-(IC}_6\text{H}_4)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ (5) und $[\text{1-(C}_6\text{H}_5\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ (6). In 1–5 ist der aromatische Ring über eine C–B-Bindung mit dem B_{12} -Gerüst verknüpft. Die Substituenten besetzen sowohl *para*- als auch *meta*-Positionen, treten aber nicht in der *ortho*-Form auf. Bei 6 liegt eine C–O–B-Brücke vor. Alle Verbindungen werden durch ^{11}B -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR-Spektren sowie durch Elementaranalysen charakterisiert

Einleitung

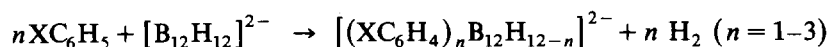
Obwohl für das stabilste aller *closo*-Hydroboratanionen, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, eine umfangreiche Derivatchemie existiert, ist über die Substitution mit aromatischen Gruppen nur wenig bekannt. Neben der Tropyliumverbindung, bei der ein C_7H_6^+ -Ring direkt mit dem B_{12} -Gerüst verknüpft ist [1,2], wird nur $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$ in Patentschriften erwähnt [3,4], allerdings ohne Angaben zur Darstellung und von

Molekülparametern. Häufiger sind Derivate, bei denen Phenylreste über ein oder mehrere Brückenatome wie C, O, S an den Cluster gebunden sind [3–8]. Alkylabkömmlinge bilden sich mit *closo*-Hydroboratanionen durch säurekatalysierte elektrophile Addition an Doppelbindungen [8] oder bei der Umsetzung von Iodalkanen unter Abspaltung von HI [9]. Bei der UV-Bestrahlung einer wäßrig alkalischen Lösung von $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$ in Gegenwart von Phenol soll aufgrund der Elementaranalyse und des ^{11}B -NMR-Spektrums eine Verbindung mit einem Phenyl-oxyrest entstehen, die jedoch nicht isoliert worden ist [10].

Im folgenden wird über die Reaktion von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ mit Monohalogenbenzolen berichtet, bei der durch Abspaltung von Wasserstoff bis zu drei Phenylreste direkt an den B_{12} -Käfig gebunden werden. Bei der Verwendung von Methoxybenzol kommt es zur Abspaltung von Methan und ein Phenyl-oxyrest wird koordiniert. Die Strukturen der erstmalig dargestellten Monohalogenbenzolderivate und der in reiner Form isolierten Phenyl-oxyverbindung werden durch ^{11}B -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektroskopie aufgeklärt.

Darstellung und Eigenschaften

Versuche, in Dichlormethan oder Acetonitril gelöstes $(\text{TBA})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ mit Halogenbenzolen umzusetzen, sind wegen der zu geringen erreichbaren Temperatur fehlgeschlagen. Selbst in reinem bei 132°C siedendem Chlorbenzol kommt es zu keiner Reaktion. Erst mit dem als Lösungsmittel und Reagenz dienenden Brom- bzw. Iodbenzol erfolgt bei $160\text{--}180^\circ\text{C}$ eine zeitabhängige Substitution in bis zu drei Schritten:

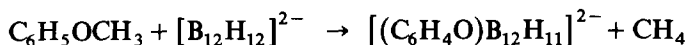


Zur Vermeidung photochemischer Nebenreaktionen wird unter Lichtausschluß gearbeitet. Das ist besonders wichtig für die Umsetzung mit Iodbenzol, weil dieses leicht Iod abspaltet, das dann ebenfalls an den Cluster gebunden wird. Aus den stets vorliegenden Reaktionsgemischen fallen nach dem Entfernen der Lösungsmittel und nach Aufnehmen in Dichlormethan bei Zugabe von ethanolischer Cäsiumacetatlösung nur die einfach substituierten Verbindungen $\text{Cs}_2[1\text{-(XC}_6\text{H}_4)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ schwerlöslich aus. Sie lassen sich durch Umkristallisieren aus heißem Wasser reinigen, können aber auch mit wäßriger $(\text{TBA})\text{HSO}_4$ -Lösung in die in Wasser schwerlöslichen (TBA) -Salze überführt werden.

Von den höher substituierten Derivaten läßt sich das nur zu etwa 1% entstehende 1,12-Isomere aus Acetonitrillösung bei tiefer Temperatur selektiv in Form perlmuttartig glänzender Plättchen abscheiden. Durch mehrmaliges Umkristallisieren wird völlig reines $[1,12\text{-(BrC}_6\text{H}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$ erhalten.

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. Keines der höher substituierten Derivate läßt sich in ein Alkalisalz umwandeln, weil die (TBA) -Verbindungen wasserunlöslich sind, mit Cs -Acetat/Ethanol in Dichlormethan keine Niederschläge bilden und auch in Gegenwart von $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ nicht in Wasser extrahiert werden.

Bei der Reaktion von Methoxybenzol mit $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ kommt es durch Abspaltung von Methan zur Bildung einer Sauerstoffbrücke zwischen Benzolring und B_{12} -Gerüst:



NMR-Spektren und Struktur

¹¹B-NMR-Spektren

Von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ lassen sich ein Mono- (1), drei Di- (1,2; 1,7; 1,12) und fünf Trisubstitutionsprodukte (1,2,3; 1,2,4; 1,2,8; 1,2,9; 1,7,9) ableiten. Wegen der Größe der Phenylgruppen können aus sterischen Gründen alle Isomere ausgeschlossen werden, bei denen benachbarte B-Atome substituiert sind, Fig. 4. Demnach kommen nur die Derivate 1-, 1,7-, 1,12- und 1,7,9- in Betracht. Der einfach substituierte B_{12} -Käfig besitzt C_{5v} -Symmetrie mit 4 Sätzen äquivalenter B-Kerne. Die 1,7-Isomeren (C_{2v}) weisen 5, die 1,12-Isomeren (C_{5h}) 2 und die 1,7,9-Isomeren (C_{3v}) 4 Sätze äquivalenter B-Atome auf.

Tabelle 1

¹¹B-NMR-Signale, Signalformen, chemische Verschiebungen δ , Kopplungskonstanten, Intensitäten und Zuordnungen von $(\text{TBA})_2[(\text{XC}_6\text{H}_4)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$, X = Br, I; $n = 1-3$ und $(\text{TBA})_2[1-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ in CD_3CN

Verbindung	Signalform ^a	δ (ppm)	¹ J(B,H) (Hz)	Int.	Zuordnung
$(\text{TBA})_2[1-(\text{BrC}_6\text{H}_4)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ (1)	s, (s)	-6.51	-	1	B(1)
	d, (s)	-14.11	120.3	5	B(2-6)
	d, (s)	-15.02	122.4	5	B(7-11)
	d, (s)	-16.78	115.5	1	B(12)
$(\text{TBA})_2[1,12-(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$ (2)	s, (s)	-7.85	-	2	B(1,12)
	d, (s)	-13.87	127.4	10	B(2-11)
$(\text{TBA})_2[1,7-(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$ (3)	s, (s)	-6.23	-	2	B(1,7)
	d, (s)	-13.29	90.7	2	B(2,3)
	d, (s)	-13.85	113.5	4	B(4,6,8,11)
	d, (s)	-14.71	116.1	2	B(9,10)
	d, (s)	-15.74	123.4	2	B(5,12)
$(\text{TBA})_2[1,7,9-(\text{BrC}_6\text{H}_4)_3\text{B}_{12}\text{H}_9]$ (4)	s, (s)	-6.08	-	3	B(1,7,9)
	d, (s)	-12.97	120.3	3	B(3,4,8)
	d, (s)	-13.75	122.4	3	B(6,10,11)
	d, (s)	-14.64	115.5	3	B(2,5,12)
$(\text{TBA})_2[1-(\text{IC}_6\text{H}_4)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ (5)	s, (s)	-6.62	-	1	B(1)
	d, (s)	-14.13	122.4	5	B(2-6)
	d, (s)	-15.09	125.8	5	B(7-11)
	d, (s)	-16.84	129.9	1	B(12)
$(\text{TBA})_2[1-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ (6)	s, (s)	+4.87	-	1	B(1)
	d, (s)	-16.10	128.7	5	B(2-6)
	d, (s)	-17.66	133.5	5	B(7-11)
	d, (s)	-21.64	128.9	1	B(12)
$(\text{TBA})_2[1-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ (6) ^b	s, (s)	+1.82	-	1	B(1)
	d, (s)	-19.40	125.1	5	B(2-6)
	d, (s)	-21.08	130.1	5	B(7-11)
	d, (s)	-25.23	122.2	1	B(12)

^a s = Singulett, d = Dublett, in Klammern Signalformen der ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren. ^b in CD_2Cl_2 .

Im Unterschied zu den Singulettis der *ipso*-B-Atome ergeben die übrigen Dubletts, die durch ^1H -Entkopplung in Singulettis übergehen. Die Signale der *ipso*-B-Kerne werden stets bei tiefstem, die der antipodalen bei höchstem Feld beobachtet. Die Abschirmung durch die verschiedenen Halogenphenylreste unterscheidet sich nur geringfügig und entspricht annähernd der durch Br-Substituenten [11]. Für das Oxyphenylderivat **6** ergeben sich chemische Verschiebungen, die sich entsprechend den Elektronegativitäten zwischen denen von $[\text{F-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ [12] und $[\text{Cl-B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ [11] einordnen. So findet man bei tiefstem Feld folgende Reihe für die *ipso*-B(1)-Kerne:

$$\text{F-B}_{12} = +8.8 \text{ ppm} > -\text{O-B}_{12} = +4.87 \text{ ppm} > \text{Cl-B}_{12} = -2.5 \text{ ppm}$$

Für die antipodalen B(12)-Atome bei tiefstem Feld gilt die Reihenfolge:

$$\text{F-B}_{12} = -26.9 \text{ ppm} > -\text{O-B}_{12} = -21.64 \text{ ppm} > \text{Cl-B}_{12} = -19.5 \text{ ppm}$$

In Tabelle 1 sind die Signalmultiplizitäten, die chemischen Verschiebungen δ , Kopplungskonstanten, Intensitäten und die Zuordnungen der Signale von **1**–**6** zusammengestellt. Die großen Linienbreiten sind auf das Kernquadrupolmoment der ^{11}B -Kerne und auf nicht aufgelöste Kopplungen mit anderen B-Kernen des polyedrischen Gerüsts zurückzuführen. Die ^{11}B -NMR-Spektren ermöglichen die Aufklärung des Substitutionsmusters am B_{12} -Käfig, es kann damit aber nicht entschieden werden, über welches C-Atom die Halogenphenylreste gebunden sind.

^{13}C -NMR-Spektren

Neben den in allen ^{13}C -NMR-Spektren auftretenden Resonanzen des $(\text{TBA})^+$ -Kations (13–60 ppm) und des Lösungsmittels CD_3CN (1.3 und 118.3 ppm) beobachtet man für **1**, **2** und **5** acht Signale a–h, die in Fig. 1 beispielhaft für **2**

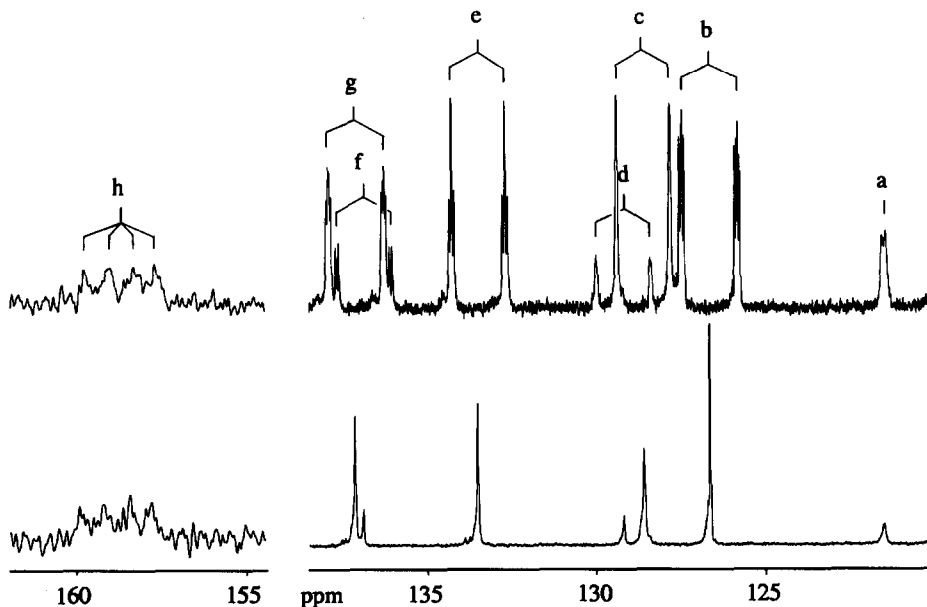


Fig. 1. ^{13}C - und $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Spektren von $(\text{TBA})_2[1,12-(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$ (**2**).

wiedergegeben sind. Alle Multipletts mit Ausnahme von h werden bei ^1H -Breitbandentkopplung zu Singulets. Die chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Zuordnungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus der beobachteten Multiplettstruktur läßt sich die Stellung der Halogen- und Hydrododecaboratsubstituenten an den Benzolringen ableiten. Das *o*-Isomer kann ausgeschlossen werden, weil die vier nicht substituierten C-Atome je ein Doppeldublett mit Kopplungskonstanten von ca 165 Hz für die $^1J(\text{C,H})$ - und ca 8 Hz für die $^3J(\text{C,H})$ -Kopplung ergeben würden. Tatsächlich wird jeweils nur das Doppeldublett f registriert. Da aus Symmetriegründen für die *p*-Form vier und für die *m*-Form sechs ^{13}C -Resonanzen zu erwarten sind, muß ein Gemisch beider Isomeren vorliegen.

In dem bei höchstem Feld auftretenden Signal a fallen die Resonanzen der mit dem Halogen substituierten C-Atome *p*-C(4) und *m*-C(3) zusammen. Nur bei 2 ist

Tabelle 2

^{13}C -NMR-Signale, Signalformen, chemische Verschiebungen δ , Kopplungskonstanten und Zuordnungen von $(\text{TBA})_2(\text{XC}_6\text{H}_4)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}$, X = Br, I; $n = 1, 2$ und $(\text{TBA})_2[1-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$

Verbindung [(TBA)-Salz]	Signalform ^a	δ (ppm)	$^1J(\text{C,H})$ (Hz)	$^3J(\text{C,H})$ (Hz)	Zuordnung
[1-(BrC ₆ H ₄)B ₁₂ H ₁₁] ²⁻ (1)	a: s (s)	121.52	–	–	<i>p</i> -C(4), <i>m</i> -C(3)
	b: d-dd (s)	126.53	164.8	5.6 und 8.4	<i>m</i> -C(4)
	c: d (s)	128.58	159.0	–	<i>m</i> -C(5)
	d: d (s)	129.17	162.1	–	<i>p</i> -C(2,6)
	e: d-“t” (s)	133.49	159.0	7.7	<i>m</i> -C(2)
	f: d-d (s)	136.87	159.3	8.6	<i>p</i> -C(3,5)
	g: d-dd (s)	137.12	163.6	4.9 und 8.4	<i>m</i> -C(6)
	h: q (q)	159.08	70.2 ^b	–	<i>m</i> -C(1), <i>p</i> -C(1)
[1,12-(BrC ₆ H ₄) ₂ B ₁₂ H ₁₀] ²⁻ (2)	a: s (s)	121.54	–	8.9	<i>p</i> -C(4), <i>m</i> -C(3)
	b: d-dd (s)	126.67	164.9	5.5 und 8.3	<i>m</i> -C(4)
	c: d (s)	128.62	158.1	–	<i>m</i> -C(5)
	d: d (s)	129.22	162.1	–	<i>p</i> -C(2,6)
	e: d-“t” (s)	133.53	158.8	7.4	<i>m</i> -C(2)
	f: d-d (s)	136.92	159.2	8.4	<i>p</i> -C(3,5)
	g: d-dd (s)	137.16	164.0	5.1 und 8.3	<i>m</i> -C(6)
	h: q (q)	158.88	71.4 ^b	–	<i>m</i> -C(1), <i>p</i> -C(1)
[1-(IC ₆ H ₄)B ₁₂ H ₁₁] ²⁻ (5)	a: s (s)	94.53	–	–	<i>p</i> -C(4), <i>m</i> -C(3)
	c: d (s)	128.90	155.7	–	<i>m</i> -C(5)
	b: d-“t” (s)	132.60	163.9	6.3	<i>m</i> -C(4)
	e: d-“t” (s)	133.93	158.9	7.0	<i>m</i> -C(2)
	d: d (s)	135.25	161.4	–	<i>p</i> -C(2,6)
	f: d-d (s)	137.31	159.5	7.6	<i>p</i> -C(3,5)
	g: d-“t” (s)	143.32	165.3	6.6	<i>m</i> -C(6)
	h: q (q)	159.28	71.8 ^b	–	<i>m</i> -C(1), <i>p</i> -C(1)
[1-(C ₆ H ₅ O)B ₁₂ H ₁₁] ²⁻ (6)	a: d-t (s)	116.95	158.6	7.7	C(4)
	b: d-dd (s)	119.81	158.8	5.1	C(2,6)
	c: d-d (s)	127.68	156.0	8.7	C(3,5)
	d: s-t (s)	161.76	–	7.6	C(1)

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

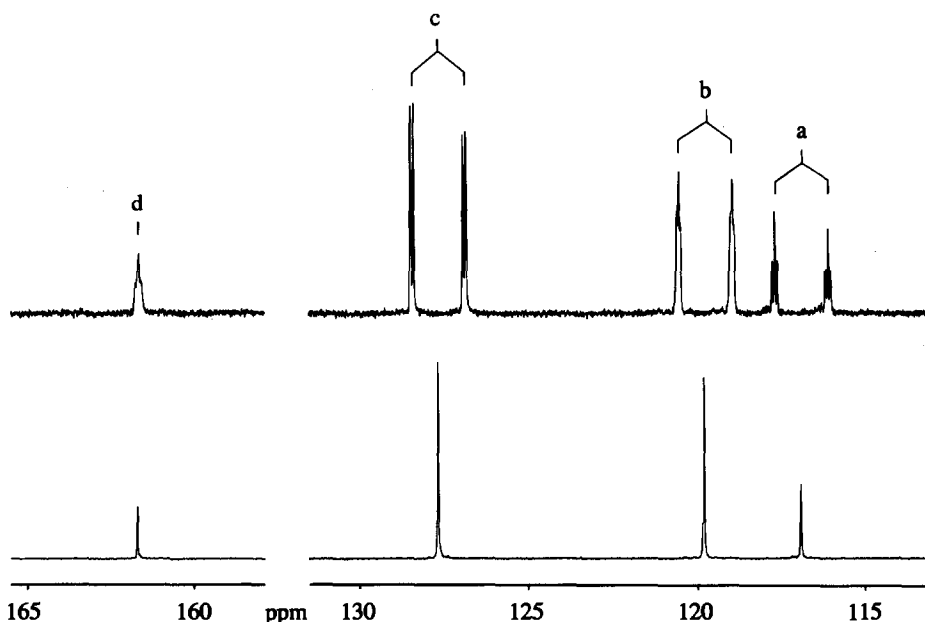


Fig. 2. ^{13}C - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $(\text{TBA})_2[1-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ (6).

die Dublettstruktur durch Kopplung mit der *m*-ständigen CH-Gruppe aufgelöst. Die Absorptionen bei tiefstem Feld, h, stammen von dem an das B_{12} -Gerüst gebundenen *m*-C(1) bzw. *p*-C(1) mit ebenfalls gleichen Werten der chemischen Verschiebung. Mit dem Kernspin $3/2$ von ^{11}B ergibt die ^{11}B - ^{13}C -Kopplung das Quartett mit den Intensitäten $1 : 1 : 1 : 1$ und Kopplungskonstanten $^1J(\text{C},\text{B})$ von etwa 71 Hz.

Alle von CH-Gruppen herrührenden Resonanzen sind Dubletts mit $^1J(\text{C},\text{H})$ -Werten von 155–165 Hz. Sie werden, wenn sich die CH-Gruppen in *meta*-Position zueinander befinden, weiter aufgespalten zur Doppeldublett-Unterstruktur, die durch Überlagerung in einigen Fällen zu Pseudotripletts werden. Die Kopplungskonstanten $^3J(\text{C},\text{H})$ liegen zwischen 4.9 und 8.4 Hz und unterscheiden sich für nicht-äquivalente C-Atome. Die entsprechenden Signale b, e und g können somit den C-Atomen *m*-C(4), *m*-C(2) und *m*-C(6) zugeordnet werden. Das Dublett c kann eindeutig *m*-C(5) zugeordnet werden, weil es dazu keine *meta*-ständigen CH-Gruppen gibt.

Die Signale d und f stammen vom *p*-Isomer. Das zeigt der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von 1 und 2 [13], in denen aufgrund verschiedener Produktverhältnisse vom *p*- und *m*-Isomer veränderte Intensitäten beobachtet werden. Die Aufspaltung zur Dublett-Unterstruktur durch eine *meta*-ständige CH-Gruppe ist nur bei f aufgelöst. Die Signale können *p*-C(2,6) und *p*-C(3,5) zugeordnet werden.

Bei 6 werden die vier in Fig. 2 wiedergegebenen Multipletts a–d beobachtet, die bei ^1H -Breitbandentkopplung in Singulettts übergehen. Das weist auf einen einfach substituierten Benzolring hin. Wegen des fehlenden Quartetts bei tiefem Feld kann eine B–C-Bindung ausgeschlossen werden. Das in diesem Bereich liegende Signal d ist C(1) zuzuordnen, das durch die Bindung an das verbrückende O-Atom stark

entschirmt ist und durch die Kopplung mit zwei nicht äquivalenten *meta*-ständigen CH-Gruppen eine Triplet-Unterstruktur mit ${}^3J(\text{C,H}) = 7.6$ Hz aufweist.

Die von CH-Gruppen herrührenden Dubletts a–c mit ${}^1J(\text{C,H})$ -Kopplungskonstanten von 156–159 Hz werden durch ${}^3J(\text{C,H})$ -Kopplung zwischen 5.1 und 8.7 Hz mit metaständigen CH-Gruppen weiter aufgespalten: zum Triplet a durch zwei äquivalente *meta*-ständige CH-Gruppen, zu einem nicht aufgelösten Doppeldublett b aufgrund zweier nicht äquivalenter *meta*-ständiger CH-Gruppen und zum Doppeldublett c durch eine *meta*-ständige CH-Gruppe. Die Signale können so C(4), C(2,6) und C(3,5) zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten enthält Tabelle 2.

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

Die ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1**, **2** und **5** zeigen im Aromaten-Bereich die sechs Signale a–f, die für **2** in Fig. 3 wiedergegeben sind. Die chemischen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Zuordnungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Alle benachbarten CH-Gruppen sind ${}^3J(\text{H,H})$ -gekoppelt zwischen 7.4 und 8.4 Hz. Durch ${}^4J(\text{H,H})$ -Kopplung *meta*-ständiger Gruppen zwischen 1 und 2.5 Hz ergibt sich eine weitere Aufspaltung. Die Verbreiterung von d–f beruht auf nicht aufgelösten Fernkopplungen, nämlich ${}^4J\text{H}(2),\text{H}(6)$ und von H(2) und H(6) über fünf Bindungen hinweg mit H-Atomen an den Atomen B(2–6) des B_{12} -Icosaeders.

Die Zuordnung der Signale zum *p*- und *m*-Isomer läßt sich aufgrund der unterschiedlichen Produktverhältnisse für **1** und **2** aus den Intensitäten in den ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren ableiten. Danach stammt d von *p*-H(2,6) und c von *p*-H(3,5). Die Aufspaltung von c erklärt sich aus dem Vorliegen eines AA'BB'-Systems beim *p*-Isomer, in dem A und A' bzw. B und B' zwar chemisch, nicht aber magnetisch äquivalent sind.

Von den vier Signalen des *m*-Isomers ist a mit den Kopplungskonstanten von 7.5 und 7.7 Hz *m*-H(5) zuzuordnen, weil nur dieses zwei nicht äquivalente nachbarständige CH-Gruppen aufweist. Für *m*-H(4) resultiert das Multipllett b durch Kopplung mit dem benachbarten H(5) (7.7 Hz) bzw. mit den *m*-ständigen nicht äquivalenten H(2) und H(6) (1.2 und 2.3 Hz). *m*-H(6) ergibt durch Kopplung mit H(4) das Dublett e. Es ist ebenso wie Singulett f von *m*-H(2), das keine

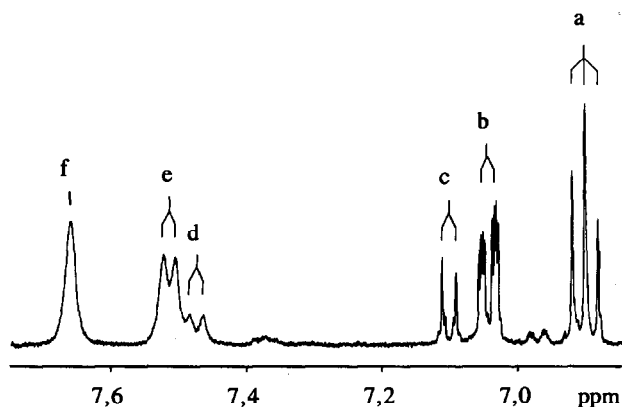


Fig. 3. ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\text{TBA})_2[1,12-(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$ (**2**).

Tabelle 3

¹H-NMR-Signale, Signalformen, chemische Verschiebungen δ , Kopplungskonstanten und Zuordnungen von (TBA)₂[(XC₆H₄)_nB₁₂H_{12-n}], X = Br, I; n = 1, 2 und (TBA)₂[1-(C₆H₅O)B₁₂H₁₁]

Verbindung [(TBA)-Salz]	Signalform ^a	δ (ppm)	³ J(H,H) (Hz)	⁴ J(H,H) (Hz)	Zuordnung
[1-(BrC ₆ H ₄)B ₁₂ H ₁₁] ²⁻ (1)	a: t	6.87	7.4 und 7.7	–	m-H(5)
	b: d-dd	7.01	7.7	1.2 und 2.2	m-H(4)
	c: d	7.07	8.1	1.7	p-H(3,5)
	d: d	7.45	8.1	–	p-H(2,6)
	e: d	7.49	7.4	–	m-H(6)
	f: s	7.64	–	–	m-H(2)
[1,12-(BrC ₆ H ₄) ₂ B ₁₂ H ₁₀] ²⁻ (2)	a: t	6.90	7.5 und 7.7	–	m-H(5)
	b: d-dd	7.05	7.7	1.2 und 2.3	m-H(4)
	c: d	7.10	8.1	1.7	p-H(3,5)
	d: d	7.49	8.1	–	p-H(2,6)
	e: d	7.52	7.5	–	m-H(6)
	f: s	7.66	–	–	m-H(2)
[1-(IC ₆ H ₄)B ₁₂ H ₁₁] ²⁻ (5)	a: t	6.76	7.5 und 7.7	–	m-H(5)
	b: d-“t”	7.23	7.7	1.5 und 1.6	m-H(4)
	c: d	7.28	8.4	–	p-H(3,5)
	d: d	7.33	8.4	–	p-H(2,6)
	e: d	7.53	7.5	–	m-H(6)
	f: s	7.86	–	–	m-H(2)
[1-(C ₆ H ₅ O)B ₁₂ H ₁₁] ²⁻ (6)	a: t-t	6.620	7.10	1.28	H(4)
	b: m	7.038	7.10 und 7.35	n.b.	H(3,5)
	c: m	7.105	7.35	1.23	H(2,6)

^a s = Singulett, d = Dublett, d-dd = Dublett mit Doppeldublett-Unterstruktur, d-t = Dublett mit Triplett-Unterstruktur, d-“t” = Dublett mit Pseudotriplett-Unterstruktur, t = Triplett, t-t = Triplett mit Triplett-Unterstruktur, m = Multipllett.

o-CH-Gruppen aufweist, durch Fernkopplung mit den H-Atomen an B(2–6) sehr breit.

Von den drei an **6** beobachteten Resonanzen wird Triplett a H(4) zugeordnet. Durch Kopplung mit je zwei äquivalenten *ortho*- und *meta*-ständige CH-Gruppen weist es Triplett-Unterstruktur auf. Das Multipllett b stammt von H(3,5), wie die beiden Kopplungskonstanten 7.10 bzw. 7.35 Hz mit den benachbarten nicht äquivalenten H-Atomen zeigen. Mit je nur einem *ortho*-ständigen H-Atom beobachtet man für H(2,6) am Signal c nur eine Kopplungskonstante von 7.35 Hz.

Struktur

Aus den Intensitäten der NMR-Signale relativ zu einander folgt für die Umsetzung von [B₁₂H₁₂]²⁻ mit Brombenzol, daß die beiden Isomere [1-(*p*-BrC₆H₄)B₁₂H₁₁]²⁻ (*p*-**1**) und [1-(*m*-BrC₆H₄)B₁₂H₁₁]²⁻ (*m*-**1**) im Verhältnis 1 : 2.5 entstanden sind. Mit Iodbenzol bilden sich *p*-**5** und *m*-**5** im Verhältnis 1 : 6.

Von den zweifach substituierten [B₁₂H₁₂]²⁻-Abkömmlingen existiert z.B. neben *p*-**2** und *m*-**2** auch das gemischte Isomer [1-(*m*-BrC₆H₄), 12-(*p*-BrC₆H₄)B₁₂H₁₀]²⁻ (*pm*-**2**). Bei Trisubstitution ist mit der Bildung von acht verschiedenen 1,7,9-Derivaten zu rechnen. Eine Trennung in die Komponenten ist nicht möglich, und die spektroskopische Unterscheidung wird mit steigender Anzahl schwieriger.

Für **2** läßt sich aus den Intensitäten der ¹H-NMR-Signale ableiten, daß das Strukturelement (*m*-BrC₆H₄) siebenmal so häufig auftritt wie das (*p*-BrC₆H₄).

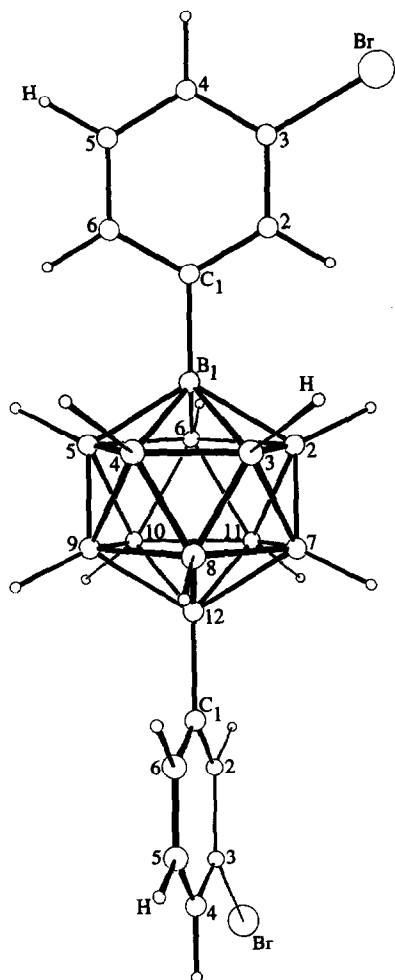


Fig. 4. Struktur von $[1,12-(m\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]^{2-}$ ($m\text{-2}$).

Demnach ist zum größten Teil, mindestens aber zu 66%, die Verbindung $m\text{-2}$ entstanden. Figur 4 zeigt die Struktur, die anschaulich die Größenverhältnisse zwischen B_{12} -Gerüst und Benzolring demonstriert.

Schwingungsspektren

Eine vollständige Zuordnung der IR- und Raman-Spektren der Derivate von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ ist infolge der mit der Substitution verbundenen Symmetrierniedrigung, der komplizierten Schwingungskopplungen in Käfigmolekülen und der großen Anzahl der beteiligten Atome ein ungelöstes Problem [14]. Man beobachtet allerdings die charakteristischen B-H-Valenz- und B-B-Gerüstschwingungen bei 2470 bzw. 1050 cm^{-1} . Neben den inneren Schwingungen der Benzolabkömmlinge zwischen 1300 und 1600 cm^{-1} treten bei 1-5 zwischen 1200 und 1215 cm^{-1} B-C-Valenzschwingungen und bei 6 entsprechende B-O- und C-O-Valenzschwingungen bei 1272 und 1287 cm^{-1} auf.

Experimentelles

Darstellung des Iodophenylderivats

2 g (3.15 mmol) $(\text{TBA})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ werden mit 6 ml (53.8 mmol) Iodbenzol unter Lichtausschluß für 80 Minuten auf 180°C erhitzt. Nach Abkühlen und Extrahieren des überschüssigen Iodbenzols mit Ether verbleibt ein violettes Öl. Es wird in Dichlormethan aufgenommen und mit ethanolischer Cäsiumacetatlösung versetzt. Dabei scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, aus dem man mitgefälltes (TBA)-Salz mit Dichlormethan entfernt. Überschüssiges Cäsiumacetat läßt sich mit Ethanol auswaschen. Nach Umkristallisieren aus heißem Wasser beträgt die Ausbeute an $\text{Cs}_2[1-(\text{IC}_6\text{H}_4)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ ca 40%. Beim Versetzen des in heißem Wasser gelösten Cs-Salzes mit einer wäßrigen (TBA) HSO_4 -Lösung fällt das (TBA)-Salz **5** als weißer Niederschlag quantitativ aus.

Darstellung der Bromophenylderivate

2 g (3.15 mmol) $(\text{TBA})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ werden mit 6 ml (57.13 mmol) Brombenzol unter Lichtausschluß zum Sieden erhitzt. Die Reaktionszeit beträgt vier Stunden für das monosubstituierte Produkt (**1**), 12 bzw. 48 Stunden für die di- bzw. trisubstituierten Produkte (**2**, **3**). Die Isolierung von **1** erfolgt aus dem hier farblosen Öl wie beim Iodophenylderivat. Die Ausbeute an $\text{Cs}_2[1-(\text{BrC}_6\text{H}_4)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ beträgt ca 60%. Es läßt sich analog zur Iodophenylverbindung in das (TBA)-Salz (**1**) überführen.

Zur Darstellung der höhersubstituierten Dodecaborate versetzt man das Zentrifugat der Cs-Fällung mit Ether, wobei wiederum ein Öl anfällt. Es wird zur Abtrennung des überschüssigen Cäsiumacetats mit Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Dabei schäumt das zähflüssig werdende Produkt auf und läßt sich nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels leicht pulverisieren. Je nach Länge der Reaktionszeit besteht das

Tabelle 4

Analysen von $\text{Cs}_2[(\text{XC}_6\text{H}_4)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$ und $(\text{TBA})_2[(\text{XC}_6\text{H}_4)_n\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}]$, X = Br, I; $n = 1, 2$, sowie von $\text{Cs}_2[1-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$ und $(\text{TBA})_2[1-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$

Verbindung	Analysen (gef. (ber.) (%))			
	C	H	N	Hal
$\text{Cs}_2[1-(\text{BrC}_6\text{H}_4)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	12.80 (12.81)	2.69 (2.69)	– (–)	14.30 ^a (14.20 ^a)
$(\text{TBA})_2[1-(\text{BrC}_6\text{H}_4)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	58.05 (58.38)	11.11 (11.22)	3.54 (3.58)	10.18 ^a (10.22 ^a)
$(\text{TBA})_2[1,12-(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}]$	56.19 (56.42)	9.72 (9.68)	2.88 (2.99)	17.67 ^a (17.06 ^a)
$\text{Cs}_2[1-(\text{IC}_6\text{H}_4)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	12.50 (11.80)	2.60 (2.46)	– (–)	20.73 ^b (20.82 ^b)
$(\text{TBA})_2[1-(\text{IC}_6\text{H}_4)\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	54.37 (55.07)	10.62 (10.58)	3.16 (3.38)	12.80 ^b (15.32 ^b)
$\text{Cs}_2[1-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	14.71 (14.42)	3.49 (3.23)	– (–)	– (–)
$(\text{TBA})_2[1-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]$	63.81 (63.49)	12.15 (11.64)	3.68 (3.90)	– (–)

^a Br. ^b I.

Reaktionsprodukt hauptsächlich aus **2** und **3**. Die vollständige Trennung dieser 1,7- und 1,7,9-Isomeren gelingt nicht.

Zur Isolierung des 1,12-Isomers wird die Dichlormethanphase nach der Cs-Fällung am Rotationsverdampfer eingedampft, mit wenig Acetonitril aufgenommen und vorsichtig mit Ether versetzt, bis sich erste Kristallkeime bilden. Darauf wird die Lösung zum Auskristallisieren auf -30°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 **2** ist mit ca 1% sehr klein.

Darstellung des Phenyloxyderivats

2 g (3.15 mmol) $(\text{TBA})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ werden mit 6 ml (55.26 mmol) Methoxybenzol unter Lichtausschluß 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Isolierung erfolgt wie beim Iodophenylderivat aus dem farblosen Öl als Cs-Salz mit der Ausbeute von ca 45%. Es kann quantitativ in die (TBA)-Verbindung **6** überführt werden.

In Tabelle 4 sind die Analysen der Cs- und (TBA)-Salze von **1**, **2**, **5** und **6** zusammengestellt.

NMR-Spektroskopie

Die Messungen NMR-Spektren erfolgt mit dem PFT-Spektrometer AM 400 der Fa. Bruker, Rheinstetten, das mit einem Multikernprobenkopf und einer ^1H -Breitbandentkopplungseinheit ausgestattet ist. Die ^{11}B -NMR-Spektren werden bei 128.358 MHz, die ^{13}C -NMR-Spektren bei 100.62 MHz und die ^1H -NMR-Spektren bei 400.13 MHz und 297 K aufgenommen. Als Lösungsmittel und internes Lockmittel wird CD_3CN oder CD_2Cl_2 verwendet. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden auf Tetramethylsilan bezogen. Als externer Standard für die ^{11}B -NMR-Spektren dient $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Et})_2$ in $\text{O}(\text{Et})_2-d_{10}$ in 0.1 N Lösung bei 297 K.

Literatur

- 1 A.B. Harmon und K.M. Harmon, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 4093.
- 2 A.B. Harmon, K.M. Harmon und A.A. MacDonald, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 323.
- 3 Fr. Patent 1.354.771.
- 4 U.S. Patent 3.551.120.
- 5 W.H. Knoth, H.C. Miller, D.C. England, G.W. Parshall und E.L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 84 (1962) 1056.
- 6 R.A. Bechthold, A. Kaczmarczyk und J.R. Messer, J. Med. Chem., 18 (1975) 371.
- 7 E.I. Tolpin, G.R. Wellum und S.A. Berley, Inorg. Chem., 17 (1978) 2867.
- 8 A. Heinrich und W. Preetz, Z. Naturforsch. B, 43 (1988) 1327.
- 9 W.H. Knoth, J.C. Sauer, D.C. England, W.R. Hertler und E.L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 3973.
- 10 S. Trofmenko, J. Am. Chem. Soc., 88 (1966) 1899.
- 11 H.-G. Srebny und W. Preetz, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 189.
- 12 T. Meyer, Dissertation, Kiel, 1984.
- 13 R. v. Bismarck, Dissertation, Kiel, 1990.
- 14 H.G. Srebny, Dissertation, Kiel, 1983.