Synthese von 3-DBU-closo-2-CB₆H₆ und [3-Cl-closo-2-CB₆H₆]- - eine erste einfache Synthese für [CB₆]-closo-Cluster

Eduard Bernhardt, Florian Schlüter

► To cite this version:

Eduard Bernhardt, Florian Schlüter. Synthese von 3-DBU-closo-2-CB₆H₆ und [3-Cl-closo-2-CB₆H₆]- - eine erste einfache Synthese für [CB₆]-closo-Cluster. *Journal of Inorganic and General Chemistry / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, 636 (13-14), pp.2462. 10.1002/zaac.201000144 . hal-00592046

HAL Id: hal-00592046

<https://hal.science/hal-00592046>

Submitted on 11 May 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie

Synthese von 3-DBU-closo-2-CB₆H₆ und [3-Cl-closo-2-CB₆H₆]- - eine erste einfache Synthese für [CB₆]-closo-Cluster

Journal:	<i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>
Manuscript ID:	zaac.201000144.R1
Wiley - Manuscript type:	Article
Date Submitted by the Author:	10-May-2010
Complete List of Authors:	Bernhardt, Eduard; Universität Wuppertal, Anorganische Chemie Schlüter, Florian; Bergische Universität-GH Wuppertal, FB C - Anorganische Chemie
Keywords:	Boron, Carboranes, Crystal Structure, DBU, Monocarboranes
Note: The following files were submitted by the author for peer review, but cannot be converted to PDF. You must view these files (e.g. movies) online.	
Abbildung 1.cdx

1 ARTICLE

2
3
4 DOI: 10.1002/zaac.200((will be filled in by the editorial staff))
5

6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Synthese von 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻ - eine erste einfache Synthese für [CB₆]-*closo*-Cluster

Florian Schlüter, Eduard Bernhardt*

Keywords: Boron, Carboranes, Crystal Structure, DBU, Monocarboranes.

Abstract

The *closo*-hydro-borate [B₆H₆]²⁻ reacts with DBU in chloroform to give a mixture of two different seven-vertex monocarboranes, 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ and [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻. Dichlorocarbene, which is generated *in situ* by the reaction of DBU with chloroform at elevated temperatures, subsequently inserts into the [B₆H₆]-*closo*-cluster to result in 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ as main product [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻ was obtained as a byproduct. Both novel carboranes were isolated and characterized by ¹H, ¹H{¹¹B}, ¹¹B, ¹¹B{¹H} and ¹³C NMR spectroscopy. The structures of 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ as well as [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻ were determined by single-crystal X-ray diffraction.

FB C - Anorganische Chemie

Bergische Universität-GH Wuppertal

Gaußstraße 20, D-42097 Wuppertal (Germany)

Fax:

E-mail: edbern@uni-wuppertal.de

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201000xxx> or from the author.

Einleitung

Aus der Serie der Monocarboratanionen $[\text{CB}_{n-1}\text{H}_n]^-$ mit $n = 6$ bis 12 [1-5] wurden $[\text{CB}_6\text{H}_7]^-$ und einige seiner Derivate erst kürzlich synthetisiert [6-8]. Bis heute sind aber nur wenige Derivate des Monocarborans $[\text{CB}_6\text{H}_7]^-$ bekannt, was unter anderem auf die mehrstufige, komplexe Synthese der Ausgangsverbindungen zurückzuführen ist.

Das Anion $[\text{closo-2-CB}_6\text{H}_7]^-$ wurde erstmals 2002 mit einer Ausbeute von 6%, ausgehend von *nido-1-CB}_8\text{H}_{12} [9, 10] synthetisiert [6]. Durch die Umsetzung von $[\text{closo-2-CB}_6\text{H}_7]^-$ mit elementarem Iod konnte das Diiodderivat $[\text{4,5-I}_2\text{-closo-2-CB}_6\text{H}_5]^-$ erhalten werden [6]. Verbesserte Syntheseführungen führten zunächst zu einer Ausbeute von 24% für $[\text{closo-2-CB}_6\text{H}_7]^-$ [11]. 2008 wurde schließlich eine Synthese publiziert, in der eine Ausbeute von 66% angegeben wird. Die Protonierung des genannten Anions durch konzentrierte H_2SO_4 oder CF_3COOH führt zu der ungeladenen Spezies $\text{2-CB}_6\text{H}_8$, welche jedoch äußerst flüchtig und luftempfindlich ist [7]. Alle hier genannten Synthesen sind mehrstufig, verlaufen über *nido-1-CB}_8\text{H}_{12} als Intermediat und gehen von Decaboran aus [7]. Ein Gemisch (2:3) aus $[\text{2-Ph-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ [8] und $[\text{1-Ph-closo-1-CB}_6\text{H}_6]^-$ [8] wurde ausgehend von $[\text{4-Ph-arachno-4-CB}_8\text{H}_{13}]$ [12] mit einer Gesamtausbeute von 82% synthetisiert.**

Wir berichten über eine vereinfachte Synthese für Derivate des $[\text{closo-2-CB}_6\text{H}_7]^-$ -Anions ausgehend von $[\text{TBA}]_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ [13-15]. 3-DBU-*closo-2-CB}_6\text{H}_6 (DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) wird in sehr guter Ausbeute erhalten und als Nebenprodukt werden Salze mit dem Anion $[\text{3-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ isoliert, die beide sowohl durch NMR-spektroskopische Untersuchungen als auch durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden konnten.*

Ergebnisse und Diskussion

Synthese

Die Synthese von 3-DBU-*closo-2-CB}_6\text{H}_6 und $[\text{3-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ gelingt durch die Reaktion von $[\text{TBA}]_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ mit DBU und Chloroform. Die Bildung des Monocarborans DBU-*closo-2-CB}_6\text{H}_6 erfolgt durch das aus DBU und Chloroform *in situ* erzeugte Dichlorcarben. Der DBU-Rest addiert an das Boratom in der 3-Position des Clusters. Die Verbindung 3-DBU-*closo-2-CB}_6\text{H}_6 wird in Ausbeuten zwischen 65% und 90% erhalten, während $[\text{3-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ in geringeren Ausbeuten von 5% bis 27% als Nebenprodukt***

isoliert wird. Die chlorierte Spezies $[3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ wird wahrscheinlich durch das im Chloroform gelöste HCl gebildet, was auch die unterschiedlichen Ausbeuten, in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration, erklärt. So wurden bei der Reaktion von gereinigtem Chloroform Ausbeuten von 90% für das 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ erreicht und $[3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ wurde NMR-spektroskopisch nicht detektiert.

Abbildung 1: Reaktion von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ mit DBU in CHCl_3 zu 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und $[3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$.

Säulenchromatographisch werden mit basischem Aluminiumoxid polymere Verunreinigungen, die bei der Synthese gebildet werden, entfernt. Das so erhaltene Produktgemisch von 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und $[\text{TBA}][3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ kann erst nach einen Kationenaustausch zu $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ getrennt werden. Hierzu wird das Produktgemisch in Diethylether suspendiert, wobei sich 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ löst und $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ als Feststoff zurückbleibt. $[\text{TBA}][3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ dagegen ist ebenfalls in Diethylether löslich. Die Syntheseroute, ausgehend von dem $[\text{TBA}]_2[\text{B}_6\text{H}_6]$, zu den Monocarboranen 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und $[3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ ist das erste Beispiel einer einfachen Synthese zu $[\text{CB}_6]$ -*closo*-Derivaten [6, 7, 11].

NMR-Spektroskopie

Die ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren eines Produktgemisches sind in Abbildung 2 gezeigt. Die Zuordnung der Signale, die in Tabelle 1 aufgelistet sind, erfolgte durch den Vergleich zu Daten aus DFT-GIAO-Rechnungen.

Abbildung 2: ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches von 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 und $[\text{TBA}][3\text{-Cl-}closo\text{-2-}\text{CB}_6\text{H}_6]$ (Aufnahme erfolgte in CD_3CN).

Eine Unterscheidung der beiden Verbindungen ist im ^{11}B - bzw. im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum nicht möglich, da beide nahezu identische chemische Verschiebungen aufweisen. Die Signale spalten im Verhältnis 1:1:1:1:2 auf, wobei im ^{11}B -Spektrum das substituierte Bor-Atom ein Singulett aufweist. Die Signale für B4 und B5 konnten, obwohl partiell überlagert, eindeutig zugeordnet werden. Die Signalen der beiden axialen Boratome B1 und B7 weisen eine identische chemische Verschiebung auf. In Tabelle 1 sind die ^1H -Signale nur für das Carboran-Gerüst angegeben, während die ^1H -NMR-Daten für den DBU-Rest beziehungsweise das $[\text{PPh}_4]^+$ -Kation übersichtshalber nicht in die Tabelle aufgenommen wurden.

Tabelle 1: Berechnete und experimentelle NMR-Daten der Verbindungen 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 und $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-}closo\text{-2-}\text{CB}_6\text{H}_6]$ (Aufnahme erfolgte in CD_3CN).

	3-DBU- <i>closo</i> -2- CB_6H_6		$[3\text{-Cl-}closo\text{-2-}\text{CB}_6\text{H}_6]^-$	
	experimentell	berechnet ^{a)}	experimentell	berechnet ^{a)}
$\delta(^{13}\text{C})$, ppm	78.2, s	80.75, C2	81.1, s	82.36, C2
$\delta(^{11}\text{B})$, ppm	14.1 {-}, s	10.9, B3 {-}	14.2 {-}, s	15.4 {-}, B3
$\{^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$, Hz}	1.9 {156}, d	0.4 {153}, B6	2.1 {153}, d	-2.1 {143}, B6
Zuordnung	-0.4 {158}, d	-2.1 {148}, B5	0.0 {156}, d	-4.1 {137}, B5
	-1.4 {158}, d	-2.6 {140}, B4	-1.6 {152}, d	-5.0 {139}, B4
	-19.7 {151}, d	-20.9{145} B1	-19.5 {151}, d	-22.1 {143}, B1, B7

		-22.6 {146}B7		
$\delta(^1\text{H})$, ppm, ^{b)}	5.15{9.4H6}, d	4.94 H2{8.5H6}	5.00{9.2H6}, d	4.60 H2{8.4H6}
$\{^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$, Hz},	3.73{9.2H2, 6.1H5}, dd	4.20 H6{8.5H2, 5.6H5}	3.63{9.3H2, 6.2H5}, dd	3.73 H6{8.4H2, 5.4H5}
Zuordnung	3.33{8.8H4, 6.1H6}, dd	3.89 H5{7.8H4, 5.6H6}	3.22{8.6H4, 6.0H6}, dd	3.35 H5{7.8H4, 5.4H6}
	3.28, ^{c)}	3.73 H4{7.8H5}	3.16{8.6H5}, d	3.39 H4{7.8H5}
	-0.17, s	0.22 H1, 0.13 H7	-0.25 s	-0.01 H1, H7

a) GIAO//B3LYP/6-311++g(d,p) [26-39], referenziert auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 0$ ppm) $\delta(^{11}\text{B}) = 101.63 - \sigma(^{11}\text{B})$ und Me_4Si ($\delta(^{13}\text{C}) = 0$ ppm, $\delta(^1\text{H}) = 0$ ppm) $\delta(^{13}\text{C}) = 184.07 - \sigma(^{13}\text{C})$, $\delta(^1\text{H}) = 31.97 - \sigma(^1\text{H})$

b) $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$

c) von DBU-Signalen überlagert

Eine Unterscheidung der Verbindungen kann, im Gegensatz zu den ^{11}B -NMR-Spektren, durch $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Untersuchungen vorgenommen werden. Aussagekräftige Ausschnitte der jeweiligen Spektren sind in Abbildung 3 dargestellt.

Abbildung 3: $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches (unten), von $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ (Mitte) und $3\text{-DBU-closo-2-CB}_6\text{H}_6$ (oben) (Aufnahmen erfolgten jeweils in CD_3CN).

Das untere Spektrum in Abbildung 3 zeigt das $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektrum nach Einengen der Elutionslösung der säulenchromatographischen Trennung. Das mittlere Spektrum gibt

[PPh₄][3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆] und das obere Spektrum die Verbindung 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ wieder. Die Signale für H6 der beiden erhaltenen Monocarborane weisen jeweils die stärkste Tieffeldverschiebung im ¹H-NMR-Spektrum auf. Im Vergleich der H6-Signale beider Verbindungen ist das von 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ mit 5.15 ppm um 0.15 ppm mehr tieffeldverschoben als das von [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁺. Bei -0.18 ppm (3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆) bzw. bei -0.25 ([3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁺) konnten die axialen Protonen gefunden und zugeordnet werden. Alle weiteren Signale konnten in ¹H{¹¹B}-NMR-Spektren mit Hilfe der DFT-GIAO-Rechnungen und der gefundenen Kopplungsmuster zugeordnet werden (Tabelle 1).

Kristallstrukturen

Von beiden Verbindungen wurde Kristalle erhalten, die für eine Strukturanalyse durch Beugungsexperimente mit Röntgenstrahlen geeignet waren. Die kristallographischen Daten von 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [PPh₄][3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆] sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und [PPh₄][3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]: Kristallographische Daten und Bestimmung.

	3-DBU- <i>closo</i> -2-CB ₆ H ₆	[PPh ₄][3-Cl- <i>closo</i> -2-CB ₆ H ₆]
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)	P2 ₁ /n (Nr. 14)
Molmasse (g·mol ⁻¹)	235.16	457.77
Kristallgröße (mm)	0.06 x 0.29 x 0.52	0.06 x 0.33 x 0.44
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Temperatur (K)	150(1)	150(1)
<i>a</i> (Å)	7.448(3)	7.0070(3)
<i>b</i> (Å)	19.413(5)	12.1072(6)
<i>c</i> (Å)	10.001(2)	28.5827
β (°)	110.07(3)	93.305(4)
Zellvolumen (Å ³)	1358.2(7)	2420.78(65)
Z	4	4
Dichte (berechnet) (g·cm ⁻³)	1.150	1.256
Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	0.444	0.237
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
<i>F</i> (000)	504	952
Wellenlänge (Å)	1.54184, Cu K α	0.71073, Mo K α
Gemessener θ -Bereich (°)	4.56 - 61.10	3.36 - 27.78
Completeness (%) / θ (°) / <i>d</i> (Å)	98.4 / <58.90 / >0.9	99.0 / <26.4 / >0.8
Indexbereich	-8<= <i>h</i> <=8 -20<= <i>k</i> <=21	-8<= <i>h</i> <=9 -15<= <i>k</i> <=11

	-10<= λ <=11	-21<= λ <=37
Reflexe: gemessen/unabhängig/beob. [$I > 2\sigma(I)$]	3383 / 2008 / 1034	9643 / 5217 / 4041
$R(\text{int})/R(\text{sigma})$	0.0506 / 0.0824	0.0232 / 0.0401
Variierte Parameter/restraints	192 / 13	298 / 0
Goodness-of-fit an F^2 /Restrained Goodness-of-fit	0.878	1.018
R_1 beob./alle	0.0607 / 0.1179	0.0461 / 0.0641
wR_2	0.1866	0.1063
Größtes Maximum und Minimum ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.198 und -0.261	0.513 und -0.277
Gewichtschema: a / b ^[a]	0.1141/0	0.0453/1.4529

$$[a] \quad w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (a P)^2 + b P], \text{ wo } P = (\text{Max} (F_o^2, 0) + 2 F_c^2) / 3$$

Farblose Kristalle der Verbindung 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ konnten durch Diffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte Diethyletherlösung nach drei Tagen erhalten werden. 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in der Abbildung 4 gezeigt.

Abbildung 4: Molekülstruktur von 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$]: B1-B3 1.832(7), B1-B4 1.808(6), B1-C2 1.529(5), B3-B4 1.626(6), B3-B7 1.819(6), B3-C2 1.529(5), B3-N1 1.500(5), B4-B7 1.797(7), B6-C2 1.538(7), B7-C2 1.718(5), C3-N1 1.347(6), C3-N2 1.323(5).

Die Struktur des Carboranclusters weist eine pentagonale Bipyramide mit C_s -Symmetrie auf und stimmt mit den theoretischen Berechnungen überein [16].

Beide Kohlenstoff-Stickstoffbindungen zeigen sowohl keine echte Einfach- als auch keine Doppelbindung in dem DBU-Rest (Einfachbindung: $\sim 1.480 \text{ \AA}$, Doppelbindung: $\sim 1.280 \text{ \AA}$) [17]. Eine Bindungslänge von $1.323(5) \text{ \AA}$ zwischen C3-N2 konnte bestimmt werden. Die Bindung zwischen C3-N2 weist eine ähnliche Länge mit $1.347(6) \text{ \AA}$ auf. Beide Bindungslängen sind somit kürzer als die einer Kohlenstoff-Stickstoffeinfachbindung und sind vergleichbar mit den C-N-Bindungslängen, die unter anderen in trans-[Rh(CO)(DBU)(PPh₃)₂][ClO₄] [18] und [tert-Butyl α -Cyanoacetate][DBU-H] [19] im DBU-Rest gefunden worden sind. Bei [DBU-H]⁺ ist jedoch die C3-N2-Bindung unwesentlich

länger (1.322(2) Å) als die Bindung zwischen C3-N1 (1.310(3) Å). Die B3-N1-Bindungslänge zeigt mit 1.500(5) Å, wie auch zu erwarten, eine typische Länge einer Bor-Stickstoff-Einfachbindung (siehe u.a. Paetzold [20]). Das Grundgerüst {CB₆H₆} zeigt in den Bindungslängen eine große Übereinstimmung mit den bereits publizierten Kristallstrukturen des Types {CB₆H₆} [6-8, 11].

Farblose Kristalle von [PPh₄][3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆] konnten durch Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Dichlormethanolösung der Verbindung nach 3 Tagen erhalten werden. [PPh₄][3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Struktur des Anions [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻ ist in Abbildung 5 gezeigt.

Abbildung 5: Molekülstruktur von [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻ im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-B3 1.833(3), B1-B4 1.813(3), B1-C2 1.540(3), B3-B4 1.623(3), B3-B7 1.827(3), B3-C2 1.530(3), B3-Cl1 1.814(2), B4-B7 1.809(3), B6-C2 1.550(3), B7-C2 1.741(3).

Bei der anionischen Spezies [3-Cl-*closo*-2-CB₆H₆]⁻ sind die Bindungsabstände des Carboran-Grundgerüsts {CB₆H₆} sehr ähnlich mit denen des Zwitterions 3-DBU-*closo*-2-CB₆H₆ und denen anderer {CB₆H₆}-Derivate [6-8, 11]. Ebenfalls konnte hier die Struktur einer pentagonalen Bipyramide mit C_s-Symmetrie ermittelt werden. Uns sind keine weiteren literaturbekannten monosubstituierten Derivate des CB₆H₆-Carborans, an dem der Substituent an eines der Boratome gebunden ist, bekannt.

Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob die selektive Synthese des monochlorierten Anions möglich ist. Die Kohlenstoffinsertion durch *in situ* erzeugtes Dichlorcarben soll mit weiteren *closo*-Clustern wie [B₈H₈]²⁻ oder [B₉H₉]²⁻ zu den entsprechenden Monocarboranen ausgenutzt werden.

Experimentelles

Ausgangsverbindungen

Die Ausgangsverbindung $[\text{TBA}]_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ wurde entsprechend einer Literaturvorschrift synthetisiert [13-15]. Die verwendeten Lösemittel (HPLC-Grade) wurden von Fisher Scientific bezogen, DBU von Alfa Aesar und $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$ von Fluka. Basisches Al_2O_3 der Firma CAMAG wurde verwendet.

NMR

Es wurden die Geräte Bruker ARX 400 (400.13 MHz und 128.38 MHz für ^1H und ^{11}B) und Bruker ARX III 600 (150.91 MHz für ^{13}C) und Acetonitril- d_3 als Lösemittel für die Aufnahmen der NMR-Spektren verwendet. Dabei dienten als externe Standards Me_4Si ($\delta(^{13}\text{C}) = 0$ ppm, $\delta(^1\text{H}) = 0$ ppm) und $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ($\delta(^{11}\text{B}) = 0$ ppm).

Kristallstrukturanalysen

Zur Durchführung der Strukturuntersuchung durch Röntgenstrahlbeugung wurden geeignete Kristalle von 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 und $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-}closo\text{-2-}\text{CB}_6\text{H}_6]$ an einem Goniometerkopf befestigt. Die Datensammlung erfolgte mit einem Gemini E Ultra Diffraktometer mit einer 2K×2K EOS CCD Kamera, Vierkreisgoniometer mit kappa-Geometrie, sealed-tube Enhanced (Mo) und Enhanced Ultra (Cu) Strahlungsquellen und Oxford Instruments Cryojet der Firma Oxford Diffraction mit einem CrysAlisPro Graphical User Interface (GUI) [21]. Für die Messungen wurde eine Mo (mit einem Graphitmonochromator) bzw. eine Cu Strahlungsquelle benutzt. Die Bestimmung der Elementarzelle, der Orientierungsmatrix, die Datenreduktion und Absorptionskorrektur erfolgten mit dem CrysAlisPro171.33.42-Softwarepaket [21]. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst [22, 23] und auf F^2 basierend verfeinert [22, 24] (Tabelle 2). Die Abbildungen wurden mit dem in [25] beschriebenen Programm angefertigt. Aufgrund der Auslöschungsbedingungen und der Laue-Symmetrie kamen bei 3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6 nur die Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ (Nr. 14) und bei $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-}closo\text{-2-}\text{CB}_6\text{H}_6]$ nur $\text{P}2_1/\text{n}$ (Nr. 14) infrage. Die Struktur wurde in den entsprechenden Raumgruppen gelöst und verfeinert. CCDC 770940 (3-DBU-*closo*-2- CB_6H_6) und CCDC 770941 ($[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-}closo\text{-2-}\text{CB}_6\text{H}_6]$) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Synthesen

3-DBU-2-CB₆H₆ und [PPh₄][3-Cl-2-CB₆H₆]: [TBA]₂[B₆H₆] (500 mg, 0.90 mmol) wurden in einem 250 mL Einhalskolben zunächst mit DBU (2.02 mL, 13.50 mmol) und unter Rühren mit Chloroform (75 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 17 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit H₂O (je 75 mL) im Schütteltrichter gewaschen und die abgetrennte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (basisch, Säule: 3 cm breit, 6 cm hoch) von den Verunreinigungen getrennt. Nach Auftragen der Reaktionslösung wurde mit weiteren 175 mL Dichlormethan eluiert und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in einer Lösung aus [PPh₄]Cl (0.33 g, 0.90 mmol) und Acetonitril (10 mL) aufgenommen, mit Wasser (80 mL) versetzt und zweimal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde für vier Stunden in Diethylether (200 mL) suspendiert. Anschließend wurde [PPh₄][3-Cl-2-CB₆H₆] abfiltriert, das Filtrat, welches 3-DBU-2-CB₆H₆ enthält, zur Trockene eingengt und erneut in Diethylether gelöst. Restliches [PPh₄][3-Cl-2-CB₆H₆] wurde abfiltriert und die Lösung eingengt. 3-DBU-2-CB₆H₆ wurde mit *n*-Pentan (50 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 142 mg (67%). [PPh₄][3-Cl-2-CB₆H₆] wurde ebenfalls mit *n*-Pentan (50 mL) gewaschen und das so erhaltene farblose Salz im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 110 mg (27%). C₁₀H₂₂B₆N₂ (*M* = 235.26 g·mol⁻¹): ber. C 51.07, H 9.43, N 11.91 %, gef. C 53.69, H 9.72, N 8.26 %. C₂₅H₂₆B₆ClP (*M* = 457.77 g·mol⁻¹): ber. C 65.59, H 5.72 %, gef. C 68.97, H 5.32 %.

Theoretische Rechnungen

Quantenchemische Rechnungen wurden zur Unterstützung der experimentellen Ergebnisse durchgeführt. Für DFT Rechnungen [26] wurden mit der B3LYP-Methode [27-29] und mit dem Basissatz 6-311++G(d,p), die in Gaussian03 [30] implementiert sind, durchgeführt. Für das Berechnen der Abschirmungskonstanten (GIAO) [31-35] und der Kopplungskonstanten [36-38] wurden diffuse Funktionen [39] im Basissatz verwendet. Frequenzen wurden mit dem Basissatz 6-311++G(d,p) für [3-Cl-2-CB₆H₆]⁻ und mit dem Basissatz 6-311G(d) für 3-DBU-2-CB₆H₆ berechnet. Es wurden keine imaginären Frequenzen gefunden, das heißt, dass es sich um Energieminima handelt.

- [1] J. Pleek, T. Jelínek, B. Stíbr, S. Hemánek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 348.
- [2] T. Jelínek, B. Stíbr, J. Pleek, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 431.
- [3] T. Jelínek, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, B. Stíbr, H.-J. Schanz, B. Wrackmeyer, J. Holub, M. Bakardjiev, D. Hnyk, D. L. Ormsby, *Chem. Commun.* **2001**, 1756.
- [4] T. Onak, R. Drake, G. Dunks, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2505.
- [5] S. Korbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chemical Reviews* **2006**, 106, 5208.
- [6] B. Stibr, O. L. Tok, W. Milius, M. Bakardjiev, J. Holub, D. Hnyk, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2126.
- [7] M. Bakardjiev, J. Holub, D. Hnyk, B. Stibr, *Chem.--Eur. J.* **2008**, 14, 6529.
- [8] A. Franken, D. L. Ormsby, C. A. Kilner, W. Clegg, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2807.
- [9] K. Base, S. Hermanek, B. Stibr, *Chem. Ind.* **1977**, 23, 951.
- [10] K. Base, B. Stibr, J. Dolansky, J. Duben, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, 46, 2345.
- [11] B. Stibr, J. Holub, M. Bakardjiev, Z. Janousek, *Dalton Trans.* **2007**, 581.
- [12] A. Franken, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 657, 180.
- [13] J. L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5036.
- [14] R. M. Kabbani, *Polyhedron* **1996**, 15, 1951.
- [15] W. Preetz, G. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1831.
- [16] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 67.
- [17] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, G. A. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [18] J. V. Barkley, C. J. Davies, B. T. Heaton, C. Jacob, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2861.
- [19] B. Gernot, L. Ira, M. Michael, H. Klaus, *Chemische Berichte* **1994**, 127, 2059.
- [20] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 123.
- [21] Oxford Diffraction (2009); *CrysAlisPro CCD* and *CrysAlisPro Red*, including *ABSPACK*. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxford, U.K.

- [22] L.J. Farrugia, *WinGX v1.64.05* - An integrated system of Windows programs for the solution, refinement and analysis of singlecrystal X-ray diffraction data., University Glasgow, (*J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837), **2003**.
- [23] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Programm for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, 1997.
- [24] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1997.
- [25] K. Brandenburg, *Diamond v.3.2c*, Crystal Impact GbR, **2001**.
- [26] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- [27] A. D. Becke, *Phys Rev. B.* **1988**, 38, 3098.
- [28] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys Rev. B.* **1988**, 41, 785.
- [29] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [30] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03* **2003**, Revision B.05.
- [31] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, 8, 397.
- [32] R. McWeeny, *Phys Rev.* **1962**, 126, 1028.
- [33] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789.
- [34] J. L. Dodds, R. McWeeny, A. J. Sadlej, *Mol. Phys.* **1980**, 41, 1419.
- [35] K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251.
- [36] T. Helgaker, M. Watson, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 9402.
- [37] V. Sychrovsky, J. Grafenstein, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 3530.

- 1
2
3 [38] V. Barone, J. E. Peralta, R. H. Contreras, J. P. Snyder, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*,
4 5607.
5
6
7 [39] J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schäfer, S. Nandi, G. B. Ellison,
8 *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 231.
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Abbildung 1: Reaktion von [B6H6]2- mit DBU in CHCl3 zu 3-DBU-closo-2-CB6H6 und [3-Cl-closo-2-CB6H6]-.
130x13mm (300 x 300 DPI)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47

ppm (t1)

ppm (t1)

wiley-vch