



**HAL**  
open science

# 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.



**Synthese von 3-DBU-closo-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und [3-Cl-closo-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]- - eine erste einfache Synthese für [CB<sub>6</sub>]-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
<p>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.</p>	
Abbildung 1.cdx	



# ARTICLE

---

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

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  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

# Synthese von 3-DBU-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und [3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>-</sup> - eine erste einfache Synthese für [CB<sub>6</sub>]-*closo*-Cluster

Florian Schlüter, Eduard Bernhardt\*

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

## Abstract

The *closo*-hydro-borate [B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> reacts with DBU in chloroform to give a mixture of two different seven-vertex monocarboranes, 3-DBU-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and [3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Dichlorocarbene, which is generated *in situ* by the reaction of DBU with chloroform at elevated temperatures, subsequently inserts into the [B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]-*closo*-cluster to result in 3-DBU-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> as main product [3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>-</sup> was obtained as a byproduct. Both novel carboranes were isolated and characterized by <sup>1</sup>H, <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}, <sup>11</sup>B, <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. The structures of 3-DBU-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> as well as [3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 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](mailto: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  $[\textit{closo-2-CB}_6\text{H}_7]^-$  wurde erstmals 2002 mit einer Ausbeute von 6%, ausgehend von  $\textit{nido-1-CB}_8\text{H}_{12}$  [9, 10] synthetisiert [6]. Durch die Umsetzung von  $[\textit{closo-2-CB}_6\text{H}_7]^-$  mit elementarem Iod konnte das Diiodderivat  $[\textit{4,5-I}_2\textit{closo-2-CB}_6\text{H}_5]^-$  erhalten werden [6]. Verbesserte Syntheseführungen führten zunächst zu einer Ausbeute von 24% für  $[\textit{closo-2-CB}_6\text{H}_7]^-$  [11]. 2008 wurde schließlich eine Synthese publiziert, in der eine Ausbeute von 66% angegeben wird. Die Protonierung des genannten Anions durch konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{CF}_3\text{COOH}$  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  $\textit{nido-1-CB}_8\text{H}_{12}$  als Intermediat und gehen von Decaboran aus [7]. Ein Gemisch (2:3) aus  $[\textit{2-Ph-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$  [8] und  $[\textit{1-Ph-closo-1-CB}_6\text{H}_6]^-$  [8] wurde ausgehend von  $[\textit{4-Ph-arachno-4-CB}_8\text{H}_{13}]$  [12] mit einer Gesamtausbeute von 82% synthetisiert.

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

## Ergebnisse und Diskussion

### Synthese

Die Synthese von  $\text{3-DBU-closo-2-CB}_6\text{H}_6$  und  $[\textit{3-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$  gelingt durch die Reaktion von  $[\text{TBA}]_2[\text{B}_6\text{H}_6]$  mit DBU und Chloroform. Die Bildung des Monocarborans  $\text{DBU-closo-2-CB}_6\text{H}_6$  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  $\text{3-DBU-closo-2-CB}_6\text{H}_6$  wird in Ausbeuten zwischen 65% und 90% erhalten, während  $[\textit{3-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$  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-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> erreicht und  $[3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$  wurde NMR-spektroskopisch nicht detektiert.

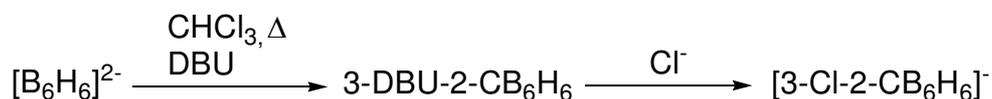


Abbildung 1: Reaktion von  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$  mit DBU in  $\text{CHCl}_3$  zu 3-DBU-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und  $[3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ .

Säulenchromatographisch werden mit basischem Aluminiumoxid polymere Verunreinigungen, die bei der Synthese gebildet werden, entfernt. Das so erhaltene Produktgemisch von 3-DBU-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 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-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 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-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 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 <sup>11</sup>B- und <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>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.

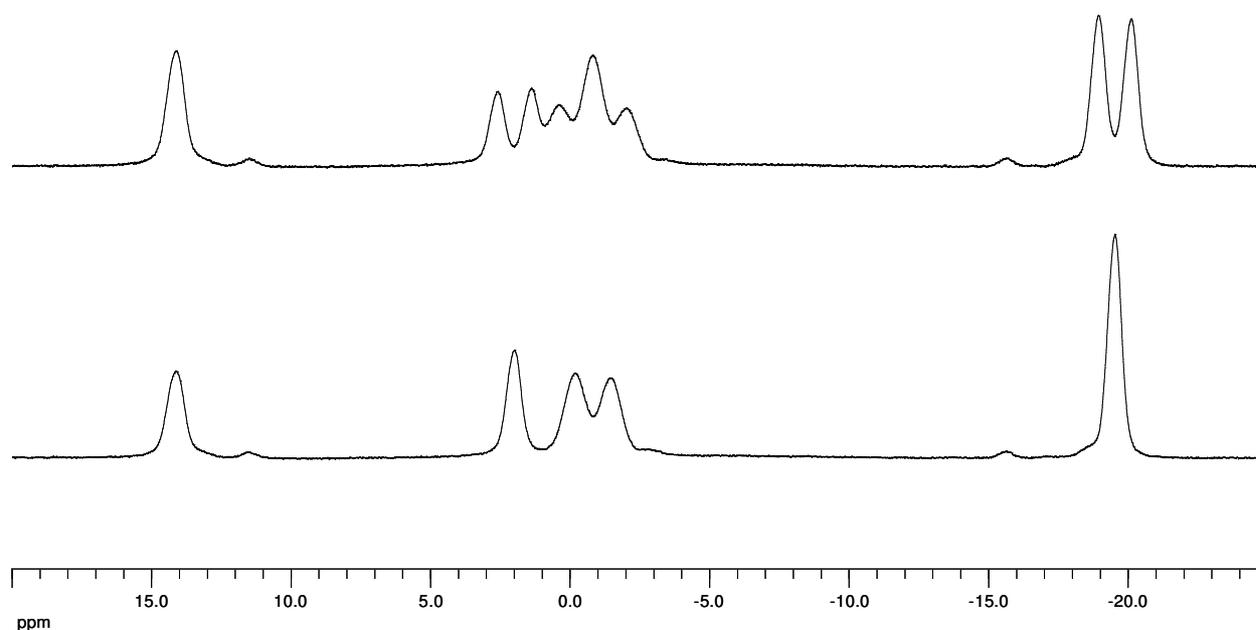


Abbildung 2:  $^{11}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches von 3-DBU-*closo*-2- $\text{CB}_6\text{H}_6$  und  $[\text{TBA}][3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$  (Aufnahme erfolgte in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Eine Unterscheidung der beiden Verbindungen ist im  $^{11}\text{B}$ - 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  $^{11}\text{B}$ -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  $^1\text{H}$ -Signale nur für das Carboran-Gerüst angegeben, während die  $^1\text{H}$ -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- $\text{CB}_6\text{H}_6$  und  $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$  (Aufnahme erfolgte in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

	3-DBU- <i>closo</i> -2- $\text{CB}_6\text{H}_6$		$[3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$	
	experimentell	berechnet <sup>a)</sup>	experimentell	berechnet <sup>a)</sup>
$\delta(^{13}\text{C})$ , 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, <sup>b)</sup>	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, <sup>c)</sup>	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  $\text{Me}_4\text{Si}$  ( $\delta(^{13}\text{C}) = 0$  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  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren, durch  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Untersuchungen vorgenommen werden. Aussagekräftige Ausschnitte der jeweiligen Spektren sind in Abbildung 3 dargestellt.

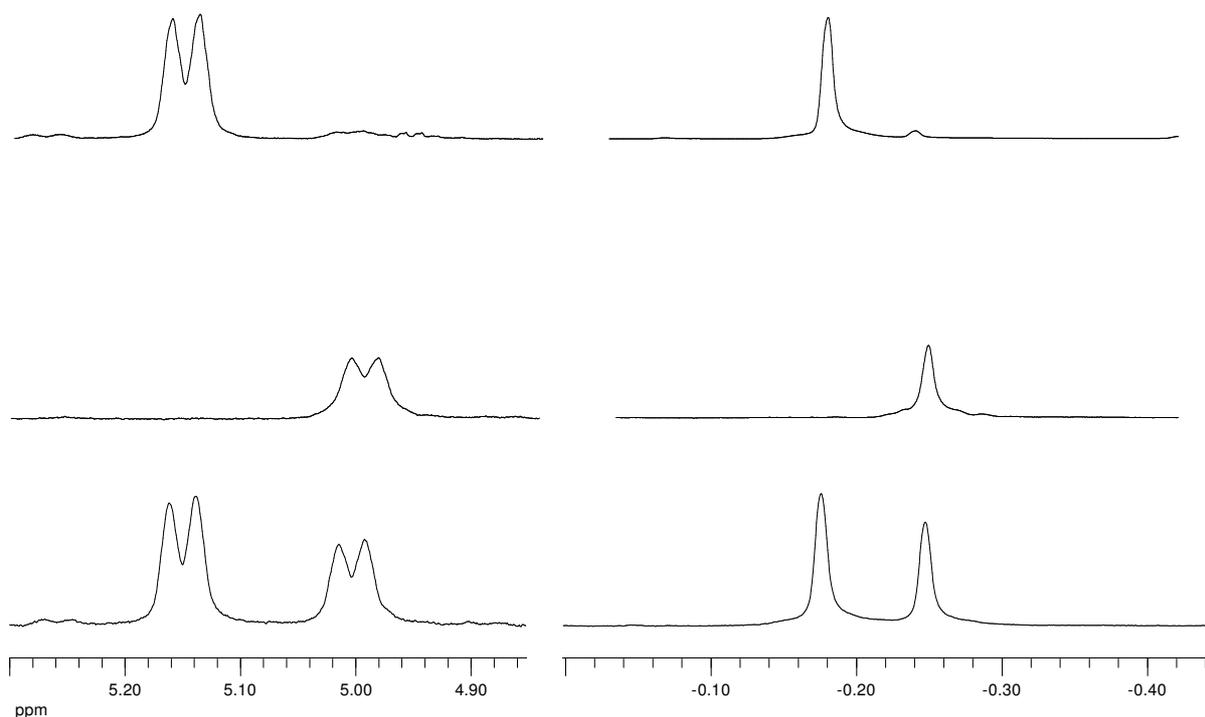


Abbildung 3:  $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR-Spektren des Produktgemisches (unten), von  $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]$  (Mitte) und  $3\text{-DBU-closo-2-CB}_6\text{H}_6$  (oben) (Aufnahmen erfolgten jeweils in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

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

[PPh<sub>4</sub>][3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>] und das obere Spektrum die Verbindung 3-DBU-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> wieder. Die Signale für H6 der beiden erhaltenen Monocarborane weisen jeweils die stärkste Tieffeldverschiebung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auf. Im Vergleich der H6-Signale beider Verbindungen ist das von 3-DBU-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> mit 5.15 ppm um 0.15 ppm mehr tieffeldverschoben als das von [3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>. Bei -0.18 ppm (3-DBU-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) bzw. bei -0.25 ([3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>) konnten die axialen Protonen gefunden und zugeordnet werden. Alle weiteren Signale konnten in <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-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-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und [PPh<sub>4</sub>][3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>] sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: 3-DBU-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und [PPh<sub>4</sub>][3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]: Kristallographische Daten und Bestimmung.

	3-DBU- <i>closo</i> -2-CB <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	[PPh <sub>4</sub> ][3-Cl- <i>closo</i> -2-CB <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ]
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	P2 <sub>1</sub> /n (Nr. 14)
Molmasse (g·mol <sup>-1</sup> )	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
<i>β</i> (°)	110.07(3)	93.305(4)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	1358.2(7)	2420.78(65)
Z	4	4
Dichte (berechnet) (g·cm <sup>-3</sup> )	1.150	1.256
Absorptionskoeffizient (mm <sup>-1</sup> )	0.444	0.237
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
<i>F</i> (000)	504	952
Wellenlänge (Å)	1.54184, Cu K <sub>α</sub>	0.71073, Mo K <sub>α</sub>
Gemessener <i>θ</i> -Bereich (°)	4.56 - 61.10	3.36 - 27.78
Completeness (%) / <i>θ</i> (°) / <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<=l<=11	-21<=l<=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 ( $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ )	0.198 und -0.261	0.513 und -0.277
Gewichtschema: a / b <sup>[a]</sup>	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-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> konnten durch Diffusion von *n*-Pentan in eine konzentrierte Diethyletherlösung nach drei Tagen erhalten werden. 3-DBU-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur ist in der Abbildung 4 gezeigt.

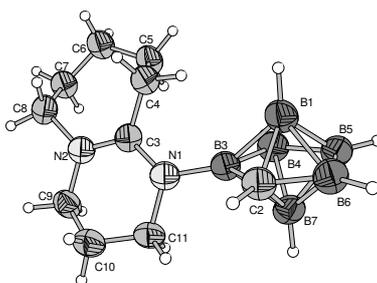


Abbildung 4: Molekülstruktur von 3-DBU-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-B3 1.832(7), B1-B4 1.808(6), B1-C2 1.529(5), B3-B4 1.626(6), B3-B7 1.819(6), B3-C2 1.529(5), B3-N1 1.500(5), B4-B7 1.797(7), B6-C2 1.538(7), B7-C2 1.718(5), C3-N1 1.347(6), C3-N2 1.323(5).

Die Struktur des Carboranclusters weist eine pentagonale Bipyramide mit  $C_5$ -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:  $\sim 1.480$  Å, Doppelbindung:  $\sim 1.280$  Å) [17]. Eine Bindungslänge von  $1.323(5)$  Å zwischen C3-N2 konnte bestimmt werden. Die Bindung zwischen C3-N2 weist eine ähnliche Länge mit  $1.347(6)$  Å 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)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][ClO<sub>4</sub>] [18] und [tert-Butyl  $\alpha$ -Cyanoacetate][DBU-H] [19] im DBU-Rest gefunden worden sind. Bei [DBU-H]<sup>+</sup> 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 {CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>} zeigt in den Bindungslängen eine große Übereinstimmung mit den bereits publizierten Kristallstrukturen des Types {CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>} [6-8, 11].

Farblose Kristalle von [PPh<sub>4</sub>][3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>] konnten durch Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Dichlormethanolösung der Verbindung nach 3 Tagen erhalten werden. [PPh<sub>4</sub>][3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Struktur des Anions [3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>-</sup> ist in Abbildung 5 gezeigt.

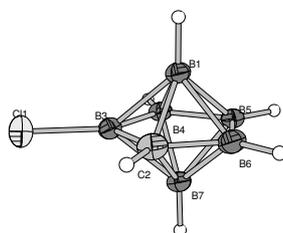


Abbildung 5: Molekülstruktur von [3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>-</sup> im Kristall (50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: B1-B3 1.833(3), B1-B4 1.813(3), B1-C2 1.540(3), B3-B4 1.623(3), B3-B7 1.827(3), B3-C2 1.530(3), B3-Cl1 1.814(2), B4-B7 1.809(3), B6-C2 1.550(3), B7-C2 1.741(3).

Bei der anionischen Spezies [3-Cl-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>-</sup> sind die Bindungsabstände des Carboran-Grundgerüsts {CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>} sehr ähnlich mit denen des Zwitterions 3-DBU-*closo*-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und denen anderer {CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>}-Derivate [6-8, 11]. Ebenfalls konnte hier die Struktur einer pentagonalen Bipyramide mit C<sub>s</sub>-Symmetrie ermittelt werden. Uns sind keine weiteren literaturbekannten monosubstituierten Derivate des CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-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 [B<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> oder [B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>2-</sup> 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Firma CAMAG wurde verwendet.

### NMR

Es wurden die Geräte Bruker ARX 400 (400.13 MHz und 128.38 MHz für  $^1\text{H}$  und  $^{11}\text{B}$ ) und Bruker ARX III 600 (150.91 MHz für  $^{13}\text{C}$ ) und Acetonitril- $d_3$  als Lösemittel für die Aufnahmen der NMR-Spektren verwendet. Dabei dienten als externe Standards  $\text{Me}_4\text{Si}$  ( $\delta(^{13}\text{C}) = 0$  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- $\text{CB}_6\text{H}_6$  und  $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$  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- $\text{CB}_6\text{H}_6$  nur die Raumgruppe  $\text{P}2_1/c$  (Nr. 14) und bei  $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$  nur  $\text{P}2_1/n$  (Nr. 14) infrage. Die Struktur wurde in den entsprechenden Raumgruppen gelöst und verfeinert. CCDC 770940 (3-DBU-*closo*-2- $\text{CB}_6\text{H}_6$ ) und CCDC 770941 ( $[\text{PPh}_4][3\text{-Cl-}i\text{closo-2-CB}_6\text{H}_6]$ ) 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

### Synthesen

1  
2  
3 3-DBU-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> und [PPh<sub>4</sub>][3-Cl-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]: [TBA]<sub>2</sub>[B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>] (500 mg, 0.90 mmol) wurden in  
4  
5 einem 250 mL Einhalskolben zunächst mit DBU (2.02 mL, 13.50 mmol) und unter Rühren  
6  
7 mit Chloroform (75 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 17 Stunden unter Rückfluss  
8  
9 gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit H<sub>2</sub>O (je 75 mL) im Schütteltrichter  
10  
11 gewaschen und die abgetrennte organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt  
12  
13 wurde säulenchromatographisch an Aluminiumoxid (basisch, Säule: 3 cm breit, 6 cm hoch)  
14  
15 von den Verunreinigungen getrennt. Nach Auftragen der Reaktionslösung wurde mit weiteren  
16  
17 175 mL Dichlormethan eluiert und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im  
18  
19 Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in einer Lösung aus [PPh<sub>4</sub>]Cl (0.33 g, 0.90 mmol)  
20  
21 und Acetonitril (10 mL) aufgenommen, mit Wasser (80 mL) versetzt und zweimal mit  
22  
23 Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat  
24  
25 getrocknet und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der  
26  
27 Rückstand wurde für vier Stunden in Diethylether (200 mL) suspendiert. Anschließend wurde  
28  
29 [PPh<sub>4</sub>][3-Cl-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>] abfiltriert, das Filtrat, welches 3-DBU-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> enthält, zur Trockene  
30  
31 eingeengt und erneut in Diethylether gelöst. Restliches [PPh<sub>4</sub>][3-Cl-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>] wurde  
32  
33 abfiltriert und die Lösung eingeengt. 3-DBU-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> wurde mit *n*-Pentan (50 mL)  
34  
35 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 142 mg (67%). [PPh<sub>4</sub>][3-Cl-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]  
36  
37 wurde ebenfalls mit *n*-Pentan (50 mL) gewaschen und das so erhaltene farblose Salz im  
38  
39 Vakuum getrocknet. Ausbeute: 110 mg (27%). C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>B<sub>6</sub>N<sub>2</sub> (*M* = 235.26 g·mol<sup>-1</sup>): ber. C  
40  
41 51.07, H 9.43, N 11.91 %, gef. C 53.69, H 9.72, N 8.26 %. C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>B<sub>6</sub>ClP (*M* = 457.77 g·mol<sup>-1</sup>):  
42  
43 ber. C 65.59, H 5.72 %, gef. C 68.97, H 5.32 %.

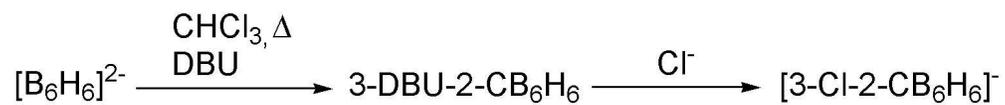
#### 44 45 46 47 *Theoretische Rechnungen*

48  
49 Quantenchemische Rechnungen wurden zur Unterstützung der experimentellen Ergebnisse  
50  
51 durchgeführt. Für DFT Rechnungen [26] wurden mit der B3LYP-Methode [27-29] und mit  
52  
53 dem Basissatz 6-311++G(d,p), die in Gaussian03 [30] implementiert sind, durchgeführt. Für  
54  
55 das Berechnen der Abschirmungskonstanten (GIAO) [31-35] und der Kopplungskonstanten  
56  
57 [36-38] wurden diffuse Funktionen [39] im Basissatz verwendet. Frequenzen wurden mit dem  
58  
59 Basissatz 6-311++G(d,p) für [3-Cl-2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und mit dem Basissatz 6-311G(d) für 3-DBU-  
60  
2-CB<sub>6</sub>H<sub>6</sub> berechnet. Es wurden keine imaginären Frequenzen gefunden, das heißt, dass es sich  
um Energieminima handelt.

- 1  
2  
3  
4  
5  
6 [1] J. Pleek, T. Jelínek, B. Stíbr, S. Hemánek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 348.  
7 [2] T. Jelínek, B. Stíbr, J. Pleek, J. D. Kennedy, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton*  
8 *Trans.* **1995**, 431.  
9 [3] T. Jelínek, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, B. Stíbr, H.-J. Schanz, B.  
10 Wrackmeyer, J. Holub, M. Bakardjiev, D. Hnyk, D. L. Ormsby, *Chem. Commun.*  
11 **2001**, 1756.  
12 [4] T. Onak, R. Drake, G. Dunks, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2505.  
13 [5] S. Korbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chemical Reviews* **2006**, 106, 5208.  
14 [6] B. Stibr, O. L. Tok, W. Milius, M. Bakardjiev, J. Holub, D. Hnyk, B. Wrackmeyer,  
15 *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 2126.  
16 [7] M. Bakardjiev, J. Holub, D. Hnyk, B. Stibr, *Chem.--Eur. J.* **2008**, 14, 6529.  
17 [8] A. Franken, D. L. Ormsby, C. A. Kilner, W. Clegg, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy,  
18 *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2807.  
19 [9] K. Base, S. Hermanek, B. Stibr, *Chem. Ind.* **1977**, 23, 951.  
20 [10] K. Base, B. Stibr, J. Dolansky, J. Duben, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, 46,  
21 2345.  
22 [11] B. Stibr, J. Holub, M. Bakardjiev, Z. Janousek, *Dalton Trans.* **2007**, 581.  
23 [12] A. Franken, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy, *J. Organomet. Chem.*  
24 **2002**, 657, 180.  
25 [13] J. L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5036.  
26 [14] R. M. Kabbani, *Polyhedron* **1996**, 15, 1951.  
27 [15] W. Preetz, G. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1831.  
28 [16] R. E. Williams, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 67.  
29 [17] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, G. A. Orpen, R. Taylor, *J.*  
30 *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1.  
31 [18] J. V. Barkley, C. J. Davies, B. T. Heaton, C. Jacob, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*  
32 **1995**, 2861.  
33 [19] B. Gernot, L. Ira, M. Michael, H. Klaus, *Chemische Berichte* **1994**, 127, 2059.  
34 [20] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 123.  
35 [21] Oxford Diffraction (2009); *CrysalisPro CCD* and *CrysalisPro Red*, including  
36 *ABSPACK*. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxford, U.K.  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

- 1  
2  
3 [22] L.J. Farrugia, *WinGX v1.64.05* - An integrated system of Windows programs for the  
4 solution, refinement and analysis of singlecrystal X-ray diffraction data., University  
5 Glasgow, (*J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837), **2003**.  
6  
7  
8 [23] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Programm for Crystal Structure Solution, Universität  
9 Göttingen, 1997.  
10  
11 [24] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm for Crystal Structure Refinement,  
12 Universität Göttingen, 1997.  
13  
14 [25] K. Brandenburg, *Diamond v.3.2c*, Crystal Impact GbR, **2001**.  
15  
16 [26] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.  
17  
18 [27] A. D. Becke, *Phys Rev. B.* **1988**, *38*, 3098.  
19  
20 [28] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys Rev. B.* **1988**, *41*, 785.  
21  
22 [29] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.  
23  
24 [30] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R.  
25 Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M.  
26 Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N.  
27 Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J.  
28 Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.  
29 E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E.  
30 Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y.  
31 Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S.  
32 Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K.  
33 Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J.  
34 Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L.  
35 Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M.  
36 Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A.  
37 Pople, *Gaussian 03* **2003**, Revision B.05.  
38  
39 [31] F. London, *J. Phys. Radium* **1937**, *8*, 397.  
40  
41 [32] R. McWeeny, *Phys Rev.* **1962**, *126*, 1028.  
42  
43 [33] R. Ditchfield, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.  
44  
45 [34] J. L. Dodds, R. McWeeny, A. J. Sadlej, *Mol. Phys.* **1980**, *41*, 1419.  
46  
47 [35] K. Wolinski, J. F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251.  
48  
49 [36] T. Helgaker, M. Watson, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9402.  
50  
51 [37] V. Sychrovsky, J. Grafenstein, D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 3530.  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60

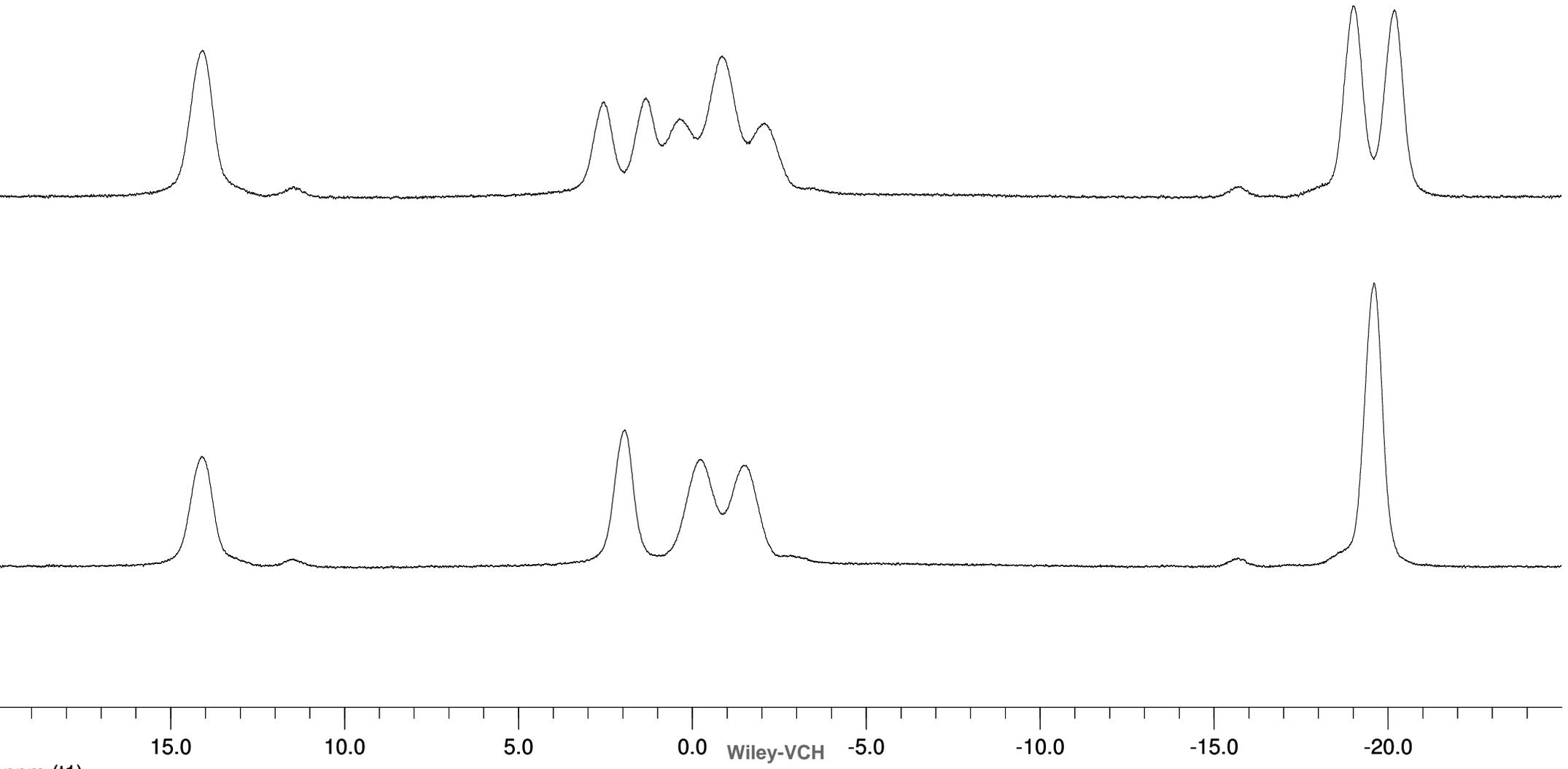
- 1  
2  
3 [38] V. Barone, J. E. Peralta, R. H. Contreras, J. P. Snyder, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*,  
4 5607.  
5  
6 [39] J. C. Rienstra-Kiracofe, G. S. Tschumper, H. F. Schäfer, S. Nandi, G. B. Ellison,  
7 *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 231.  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
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



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  $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$  mit DBU in  $\text{CHCl}_3$  zu 3-DBU-closo-2- $\text{CB}_6\text{H}_6$  und  $[3\text{-Cl-closo-2-CB}_6\text{H}_6]^-$ .  
130x13mm (300 x 300 DPI)

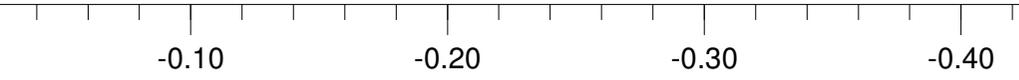
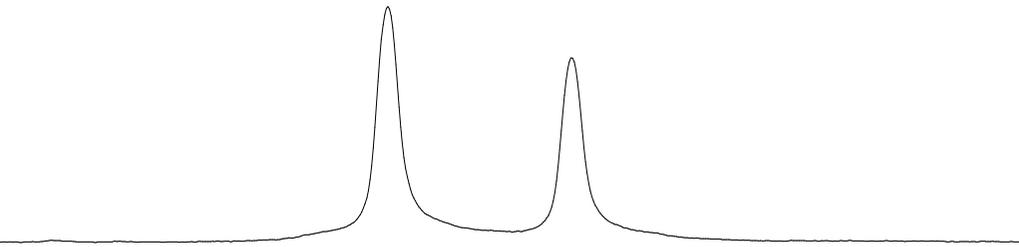
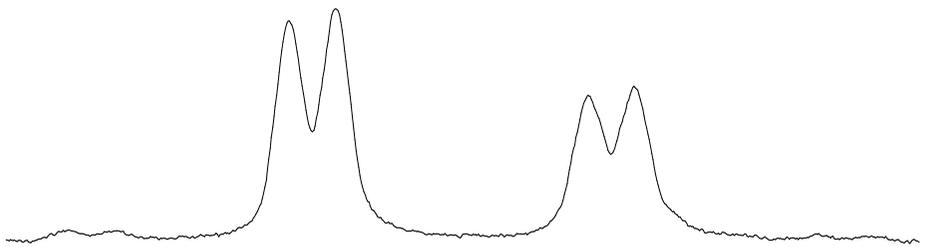
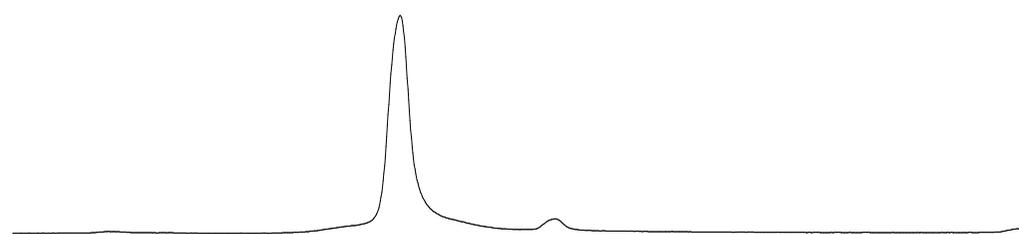
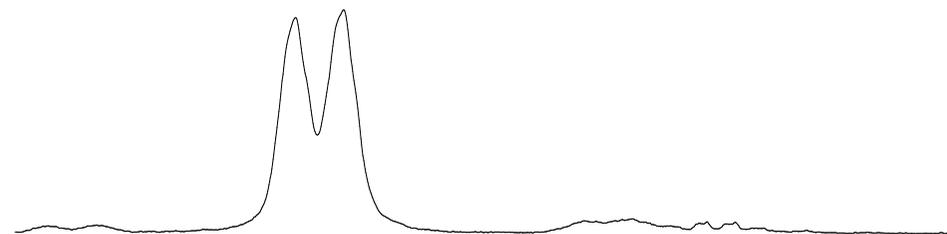
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47



ppm (t1)

Wiley-VCH

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

