

Dodecahydro-c/oso-dodecaborat- derivate für die Anwendung in der nichtlinearen Optik

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

Dem Promotionsausschuss des Fachbereichs 2 (Biologie/Chemie)
der Universität Bremen vorgelegt von

Andrea Vöge

Bremen

2009

Tag des öffentlichen Kolloquiums: 25.05.2009

1. Gutachter: Prof. Dr. Detlef Gabel

2. Gutachter: Prof. Dr. Gerd-Volker Rösenthaller

Prüfer: Prof. Dr. Dieter Wöhrle, Dr. Thomas Dülcks

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Detlef Gabel im Fachbereich 2 für Chemie und Biologie an der Universität Bremen angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Detlef Gabel danke ich sehr für die Überlassung dieses interessanten und abwechslungsreichen Themas, die stete Unterstützung und seiner intensiven Betreuung bei der Anfertigung dieser Dissertation.

Für die Erstellung des Zweitgutachtens danke ich Herrn Prof. Dr. Gerd-Volker Rösenthaller, sowie Herrn Prof. Dr. Dieter Wöhrle und Herrn Dr. Thomas Dülcks für die Übernahme des Prüferamtes.

Den Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Detlef Gabel, danke ich sehr für die gute Zusammenarbeit, stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft und die angenehme Atmosphäre.

Für die Aufnahme der Massenspektren bedanke ich mich bei Herrn Dr. Thomas Dülcks und Frau Dorit Kemken.

Bei Herrn Dr. Enno Lork bedanke ich mich für die Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Johannes Stelten danke ich für die Aufnahme und Unterstützung bei der Auswertung einiger NMR-Spektren.

Besonderer Dank gebührt meinem Freund, Sebastian Schröder, der mich all die Jahre während meines Studiums und meiner Dissertation immer unterstützt hat.

1	EINLEITUNG	1
1.1	Grundlagen der nichtlinearen Optik (NLO).....	3
1.1.1	<i>NLO-Effekte auf molekularer Ebene.....</i>	4
1.1.2	<i>NLO-Effekte in makroskopischen Materialien.....</i>	4
1.1.3	<i>Frequenzverdopplung (second harmonic generation, SHG)</i>	7
1.1.4	<i>Anwendungen nichtlinear optischer Materialien</i>	9
1.1.5	<i>Messmethoden zur Bestimmung nichtlinear optischer Eigenschaften</i>	9
1.2	Organische Chromophore für die NLO.....	11
1.3	Borclusterverbindungen für die NLO.....	16
1.3.1	<i>Borane und Borate.....</i>	16
1.3.2	<i>Das Dodecahydro-closo-dodecaborat(2-), seine Derivate und Anwendungen</i>	17
1.3.3	<i>Carborane.....</i>	19
1.3.4	<i>Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen</i>	21
1.3.5	<i>Bekannte Clusterverbindungen für die NLO.....</i>	23
1.4	Aufgabenstellung.....	27
1.4.1	<i>Vorüberlegungen und Zielsetzung.....</i>	27
1.4.2	<i>Syntheseplan.....</i>	29
2	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	37
2.1	Verknüpfung von Dodecahydro-closo-dodecaborat(2-) mit Akzeptoren über π-Systeme mittels palladiumkatalysierter Kupplungen	37
2.1.1	<i>Darstellung von $TBA_2B_{12}H_{11}I$.....</i>	37
2.1.2	<i>Nitroaryl-, Pyridin- und Anilinmagnesiumhalogenide</i>	38
2.1.3	<i>Nebenreaktion der palladiumkatalysierten Kupplungen</i>	39
2.1.4	<i>Palladiumkatalysierte Kupplungen mit ungesättigten Grignard-Reagenzien... 40</i>	40
2.1.5	<i>Palladiumkatalysierte Kupplungen zum 4-Halogenphenylundecahydro-closo- dodecaborat und dessen Umsetzungen</i>	45
2.1.6	<i>Sonogashira-Kupplungen des 4-Ethynylphenylundecahydro-closo- dodecaborats</i>	48

2.1.7	<i>Heck-Reaktionen des 4-Styrylundecahydro-closo-dodecaborats</i>	56
2.2	Reaktionen des Dodecahydro-closo-dodecaborats(2-) und seiner Derivate mit <i>nido</i>-Decaboran(14) und <i>o</i>-Carboranen	58
2.3	Knüpfung des Dodecahydro-closo-dodecaborats(2-) an Pyridyl- und Arylamine	62
2.3.1	<i>Nucleophile aromatische Substitutionen</i>	62
2.3.2	<i>Umsetzungen von TBA₂B₁₂H₁₂ mit Aryl- und Pyridylaminen</i>	65
2.3.3	<i>Umsetzungen von TBA₂B₁₂H₁₂ mit weiteren Nucleophilen</i>	79
2.4	Zusammenfassung und Ausblick	84
2.5	Conclusion and Outlook	87
3	EXPERIMENTELLER TEIL	90
3.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	90
3.1.1	<i>Geräte und Chemikalien</i>	90
3.2	Palladiumkatalysierte Kupplungen	93
3.2.1	<i>Darstellung von TBA₂B₁₂H₁₁I</i>	93
3.2.2	<i>Darstellung von trans-Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II)</i>	94
3.2.3	<i>Palladiumkatalysierte Kupplung von Ethynylmagnesiumchlorid mit TBA₂B₁₂H₁₁I</i>	95
3.2.4	<i>Sonogashira-Kupplung von Phenylacetylen mit TBA₂B₁₂H₁₁I</i>	96
3.2.5	<i>Palladiumkatalysierte Kupplung von Phenylacetylen mit TBA₂B₁₂H₁₁I</i>	97
3.2.6	<i>Palladiumkatalysierte Kupplung von Trimethylsilylacetylen mit TBA₂B₁₂H₁₁I und Entschützen der Trimethylsilylgruppe</i>	98
3.2.7	<i>Sonogashira-Kupplung von 1-Brom-4-iodbenzol mit Trimethylsilylacetylen</i> ..	100
3.2.8	<i>Palladiumkatalysierte Kupplung von ((4-Bromphenyl)ethinyl)trimethylsilan mit TBA₂B₁₂H₁₁I und Entschützen der Trimethylsilylgruppe</i>	101
3.2.9	<i>Palladiumkatalysierte Kupplung von 4-Bromstyrol mit TBA₂B₁₂H₁₁I</i>	103
3.2.10	<i>Palladiumkatalysierte Kupplung von 1,4-Dichlorbenzol mit TBA₂B₁₂H₁₁I</i>	104
3.3	Rosenmund-von Braun-Reaktionen mit Halogenderivaten des Dodecahydro-closo-dodecaborats	106
3.3.1	<i>Rosenmund-von Braun-Reaktion von 4-Chlorphenylundecahydro-closo-dodecaborat mit Kupfer(I)cyanid</i>	106

3.3.2	Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit Brombenzol	107
3.3.3	Rosenmund-von Braun-Reaktion vom Isomerengemisch meta- und para-Bromphenylundecahydro-closo-dodecaborat mit Kupfer(I)cyanid	108
3.3.4	Rosenmund-von Braun-Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{11}I$ mit Kupfer(I)cyanid	109
3.3.5	Reaktionen des Cyanoundecahydro-closo-dodecaborats	110
3.4	Sonogashira-Kupplungen	112
3.4.1	Sonogashira-Kupplung von 1-Brom-4-nitrobenzol mit 4-Ethynylphenylundecahydro-closo-dodecaborat	112
3.4.2	Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion von 4-Brombenzaldehyd mit Pentafluorbenzylbromid	114
3.4.3	Sonogashira-Kupplung von trans-2,3,4,5,6-Pentafluor-4'-bromstilben mit 4-Ethynylphenylundecahydro-closo-dodecaborat	115
3.4.4	Sonogashira-Kupplung von 1-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-o-carboran mit 4-Ethynylphenylundecahydro-closo-dodecaborat	117
3.4.5	Sonogashira-Kupplung von 9-Iod-o-carboran mit 4-Ethynylphenylundecahydro-closo-dodecaborat	121
3.5	Heck-Reaktionen des 4-Styrylundecahydro-closo-dodecaborats(2-)	123
3.5.1	Heck-Reaktion von 4-Brom-N,N-dimethylanilin mit 4-Styrylundecahydro-closo-dodecaborat	123
3.5.2	Heck-Reaktion von 1-Brom-4-nitrobenzol mit 4-Styrylundecahydro-closo-dodecaborat	124
3.6	Reaktionen von nido-Decaboran(14) mit Dodecahydro-closo-dodecaborat(2-) und seinen Derivaten	125
3.6.1	Umsetzung des Phenylethynylundecahydro-closo-dodecaborats mit nido-Decaboran(14)	125
3.6.2	Umsetzung des 4-Ethynylphenylundecahydro-closo-dodecaborats mit nido-Decaboran(14)	126
3.6.3	Umsetzung des Dodecahydro-closo-dodecaborats mit nido-Decaboran(14)	127
3.7	Reaktionen des Dodecahydro-closo-dodecaborats(2-) und seiner Derivate mit o-Carboranen	128
3.7.1	Darstellung von 1-Phenyl-o-carboran aus Phenylacetylen und nido-Decaboran(14)	128
3.7.2	Palladiumkatalysierte Kupplung von 1-Phenyl-o-carboranyl-2-magnesiumchlorid mit $TBA_2B_{12}H_{11}I$	129

3.8 Nucleophile aromatische Substitutionen mit Aminoundecahydro-closo-	
dodecaborat(2-)	130
3.8.1 Darstellung von $TBAB_{12}H_{11}NH_3$	130
3.8.2 Zweiphasen-Ionentausch vom Tetrabutylammonium- zum Natriumsalz des	
$[B_{12}H_{11}NH_3]^-$	131
3.8.3 Umsetzung von $NaB_{12}H_{11}NH_3$ mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol	132
3.8.4 Umsetzung von $NaB_{12}H_{11}NH_3$ mit 4-Nitrophthalonitril.....	133
3.9 Reaktionen von Dodecahydro-closo-dodecaborat(2-) mit Aryl- und	
Pyridylaminen	135
3.9.1 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit Anilin	135
3.9.2 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit N,N-Dimethylanilin	137
3.9.3 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit 4-(Dimethylamino)pyridin	138
3.9.4 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ in Diethanolamin	139
3.9.5 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit N-(tert-Butyloxycarbonyl)aminopyridin.....	140
3.10 Reaktionen von Dodecahydro-closo-dodecaborat(2-) mit weiteren	
Nucleophilen	142
3.10.1 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit 4-Nitroanilin.....	142
3.10.2 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit Nitrobenzol	143
3.10.3 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit Phenylacetylen.....	144
3.10.4 Umsetzung von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit o-Carboran	145
3.10.5 Umsetzung von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit 1-Phenyl-o-carboran in Diglyme	146
3.10.6 Umsetzung von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit 1-Phenyl-o-carboranyl-2-	
magnesiumchlorid	147
4 LITERATURVERZEICHNIS	148
5 ANHANG	155
5.1 Abkürzungsverzeichnis	155
5.2 Übersicht der Verbindungen	157
5.3 Abbildungsverzeichnis	160

A. Vöge, E. Lork, B. Ş. Sesalan, D. Gabel, *N*-arylammonio- and *N*-pyridinium-substituted derivatives of dodecahydro-closo-dodecaborate(2-), J. Organomet. Chem. 2009, 694, 11, 1698

1 Einleitung

Die Übertragung großer Datenmengen in unserem Zeitalter erfordert immer neue Möglichkeiten viel Informationen in kürzester Zeit zu „transportieren“. In der Telekommunikation ermöglicht die optische Signalverarbeitung eine parallele Verarbeitung großer Informationsmengen in kürzerer Zeit als eine serielle elektronische Informationsverarbeitung. Ein Vorteil der Photonen, ohne Masse und Ladung, gegenüber den Elektronen in Bezug auf die Übertragung von Daten, liegt in ihrer geringeren Dämpfung; so können sie z. B. in optischen Fasern ohne gegenseitige Beeinflussung Informationen übertragen. Außerdem erlauben sie, Daten zeitlich und räumlich dichter zu packen als es in elektrischen Leiterbahnen möglich ist.

Die Photonik - eine Symbiose aus Elektronik und Optik - ist die Schlüsseltechnologie unseres Informationszeitalters. Ein Beispiel für ein photonisches System ist der Computer, der Daten elektrisch verarbeitet und speichert, sie aber optisch überträgt (Diehl 1996).

Ein wichtiger Grundstein für die Entwicklung der nichtlinearen Optik (NLO) wurde durch die Entwicklung des ersten Lasers (light amplification by stimulated emission of radiation) gelegt: am 16. Mai 1960 wurde von T. Maiman der erste Rubinlaser fertig gestellt (Maiman et al. 1960). Somit konnten ab diesem Zeitpunkt die Veränderungen der optischen Eigenschaften von Materie durch starke optische Strahlungsfelder experimentell nachgewiesen werden. Als Geburtsstunde der nichtlinearen Optik wird die Entdeckung der Erzeugung der zweiten Harmonischen (second harmonic generation, SHG) durch Franken 1961 angesehen. Er konnte erstmals zeigen, dass die Projektion eines intensiven monochromatischen Laserstrahls durch kristallines Quarz zu einer Frequenzverdopplung führt (Franken et al. 1961). Die Verfügbarkeit von Lasern - kohärentes Licht mit hoher Intensität - machte es also möglich zu zeigen, dass Materie Abweichungen von einem linearen Antwortverhalten bei der Wechselwirkung mit Licht zeigen kann.

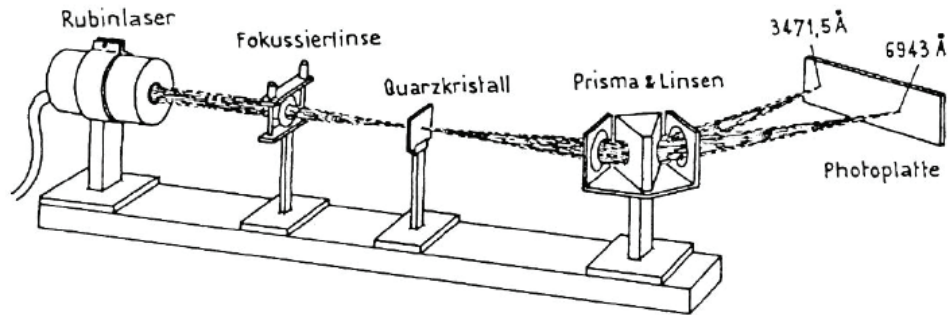


Abb. 1 Experiment zur Frequenzverdopplung von Franken 1961^[1]

Abb. 1 zeigt die Versuchsanordnung von Franken, mit der er den Effekt der Frequenzverdopplung demonstrierte: der rote Strahl eines Rubinlasers trifft auf einen Quarzkristall. Im transmittierten Licht tritt neben dem roten auch ein ultravioletter Strahl mit genau der doppelten Frequenz des einfallenden Lichts auf.

Im Rahmen der in den letzten Jahren stark angestiegenen Forschungsaktivitäten wurden unterschiedlichste Substanzklassen hinsichtlich ihrer nichtlinear optischen Eigenschaften untersucht, wobei sich herauskristallisierte, dass nanostrukturierte Halbleitermaterialien, die allerdings sehr teuer sind, und organische Materialien besser geeignet sind als z. B. anorganische Materialien (Davydov et al. 1970). Lithiumniobat (LiNbO_3), Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4 , KDP), β -Bariumborat (BaB_2O_4 , BBO) und eine Reihe weiterer anorganischer Verbindungen wurden bereits eingehend untersucht, jedoch erfolgt die induzierte Polarisierung organischer Verbindungen sehr viel schneller und in größerem Ausmaß als bei anorganischen Molekülen, bei denen die Elektronen fest durch die Atomkerne gebunden sind und die durch ihre Gitterschwingung beschränkt sind (Miyata et al., Patent 1994). Organische Verbindungen, die inzwischen eine bedeutende Rolle auch in technischen Anwendungen spielen, bestehen aus Elektronendonoren und -akzeptoren, welche über π -konjugierte Elektronensysteme verbunden sind um eine Wechselwirkung mit Strahlung zu ermöglichen. Bei Wechselwirkung mit Licht werden Dipolmomente induziert und es kommt dadurch zu großen Hyperpolarisierbarkeiten („push/pull“- oder „charge-transfer“-Moleküle), d. h. zu einem schnellen Elektronentransport vom angeregten Donor- zum Akzeptorsubstituenten.

Die Derivate des Dodecahydro-*closo*-dodecaborats, *closo*- $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, eröffnen eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten, da sie thermisch und chemisch außergewöhnlich stabil sind und nur eine geringe Toxizität aufweisen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten den

Dodecaboratcluster zu substituieren: durch Bildung von Bor-Sauerstoff- (Sivaev et al. 2000, Peymann et al. 2000, Peymann et al. 2001), Bor-Schwefel- (Knoth et al. 1964b), Bor-Halogen- (Knoth et al. 1964a), Bor-Phosphor- (Bernard et al. 2005), Bor-Kohlenstoff- (Peymann et al. 1998, Preetz et al. 1991) und Bor-Stickstoffbindungen (Hertler et al. 1964, Koch und Preetz 1997a und 1997b), wobei in dieser Arbeit Bor-Kohlenstoff-, -Halogen und -Stickstoff Verknüpfungen eine Rolle spielen.

Die optischen Eigenschaften der Derivate des *closo*-B₁₂H₁₂²⁻, wurden bisher nur wenig untersucht. Quantenmechanische Berechnungen sagen für dodecaboratclusterhaltige Verbindungen eine hohe Hyperpolarisierbarkeit β voraus (Abe et al. 1998) und lineare Absorptionsstudien von B₁₂-haltigen, nicht-zentrosymmetrischen, π -konjugierten Systemen zeigen, dass der *closo*-B₁₂H₁₂²⁻ Donoreigenschaften besitzt (Bernard et al. 2005b), so dass der Cluster in Kombination mit Akzeptorsubstituenten, ein interessanter neuer Elektronendonator für nichtlinear optische Materialien zu sein scheint. Mit der Darstellung solch neuer dodecaborathaltiger Verbindungen setzt sich diese Arbeit auseinander.

1.1 Grundlagen der nichtlinearen Optik (NLO)

Der nichtlinear optische Effekt ist ein Phänomen, bei dem eine von einem sehr intensiven Licht passierte Substanz durch das optische Feld des Lichts polarisiert wird. Diese induzierte Polarisation erzeugt optische Harmonische bzw. Oberwellen, während das Licht selbst bei der Passage durch das Medium eine Änderung erfährt.

Die wichtigsten Prinzipien der klassischen, linearen Optik, wie die Frequenzerhaltung und das Superpositionsprinzip, werden durch sehr hohe Lichtintensitäten außer Kraft gesetzt. Brechung, Reflexion oder Größen wie die Ausbreitungsgeschwindigkeit hängen bei geringen Strahlungsintensitäten nur von der Frequenz des Lichts ab, nicht aber von der Intensität. Im Gegensatz dazu wird die Dispersion in der NLO intensitätsabhängig, der Brechungsindex wird durch die lokale Lichtintensität moduliert.

Auch die Absorption wird in der NLO intensitätsabhängig. Der Prozentsatz der Lichtleistung, die hinter dem Kristall reduziert ist, ist im Fall der linearen Optik unabhängig von der Eingangsintensität. Bei der NLO bleicht das Medium aus und wird transparenter, die Absorption sättigt.

Zusätzlich kommt es bei der NLO zu einer sogenannten nichtlinearen Frequenzkonversion, wobei es zu einem Energieübertrag zwischen Wellen verschiedener Frequenzen kommt.

1.1.1 NLO-Effekte auf molekularer Ebene

In organischen Materialien sind die NLO-Eigenschaften auf die NLO-Eigenschaften der einzelnen Moleküle zurückzuführen.

Durch die Wechselwirkung eines Moleküls mit einem elektrischen Feld kommt es zu einer momentanen Verschiebung der Elektronendichte, einer Polarisierung, wobei sich π -Elektronen erheblich leichter polarisieren lassen als σ -Elektronen. Diese Polarisierung induziert einen molekularen Dipol μ_i dessen Betrag bei geringen Feldstärken dem des angelegten elektrischen Feld E proportional ist. Es gilt

$$\mu_i = \alpha \cdot E \quad (1)$$

wobei α die molekulare Polarisierbarkeit (eine Proportionalitätskonstante) ist. Die induzierten molekularen Dipole senden ihrerseits ein elektromagnetisches Feld aus, wodurch die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts in Abhängigkeit vom Material verringert wird. Man spricht hier von dem sogenannten Brechungsindex n , welcher das Verhältnis zwischen der Phasengeschwindigkeit des Lichtes c_0 im Vakuum und seiner Phasengeschwindigkeit c im jeweiligen Medium wiedergibt:

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (2)$$

Wird zur Anregung der Moleküle jedoch intensives Laserlicht verwendet, muss eine nichtlineare Änderung in Formel (1) berücksichtigt werden, und zwar in Form einer Taylor-Reihenentwicklung:

$$\mu_i = \alpha \cdot E + \beta \cdot E^2 + \gamma \cdot E^3 + \dots \quad (3)$$

Zu dem linearen Anteil der Polarisierbarkeit α kommen weitere nichtlineare Anteile β und γ hinzu. Der erste nichtlineare Anteil ist $\beta \cdot E^2$, wobei β die erste Hyperpolarisierbarkeit bezeichnet und ist der nichtlinearen Polarisierung zweiter Ordnung zuzuordnen. Der molekulare Dipol μ_i verhält sich proportional zu E^2 bzw. E^3 etc. γ ist die zweite Hyperpolarisierbarkeit, man spricht hier auch von nichtlinearer Polarisierung dritter Ordnung. Für beide Koeffizienten gilt, dass sie erst bei Feldstärken ab 10^3 bis 10^4 V/m relevant werden und bei beiden sind die Beträge um ein Vielfaches kleiner als für den linearen Anteil, der molekularen Polarisierbarkeit α .

1.1.2 NLO-Effekte in makroskopischen Materialien

Das oszillierende elektrische Feld der Lichtwelle induziert bei Durchgang des Lichtes durch ein dielektrisches Medium elektrische Dipole, die schließlich zu einer makroskopischen elektrischen Polarisierung eines Mediums führen. Bei konventionellen Feldstärken des Lichtes verhalten sich die Dipole linear. Die daraus resultierende

makroskopische Polarisation P ist für kleine Schwingungsamplituden der Elektronen gemäß dem Gesetz

$$P = \varepsilon_0 \cdot \chi \cdot E \quad (4)$$

proportional zum polarisierenden elektrischen Feld E der Lichtwelle, wobei ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und χ die feldstärkeunabhängige elektrische Suszeptibilität darstellen. Bei sehr hohen Feldstärken, wie sie bei Laserstrahlung auftreten, wird diese Proportionalität aufgehoben, da die elektrischen Dipole der Materie nicht mehr linear auf die hohen elektrischen Felder antworten können.

Folgende Potenzreihenentwicklung berücksichtigt neben dem linearen Anteil $\chi_1 \cdot E$ auch die nichtlinearen Koeffizienten E^2 und E^3 :

$$P = \varepsilon_0 (\chi_1 \cdot E + \chi_2 \cdot E^2 + \chi_3 \cdot E^3 + \dots) \quad (5)$$

Die Koeffizienten χ_n werden nun zur Beschreibung der makroskopischen Suszeptibilitäten n -ter Ordnung (Tensoren $(n+1)$ -ten Ranges) anstelle der molekularen Koeffizienten α , β und γ verwendet. Die Suszeptibilität erster Ordnung χ_1 beschreibt lineare Prozesse, wie Brechung und Absorption. Nichtlinearitäten werden entsprechend durch Suszeptibilitäten höherer Ordnung (χ_2 , $\chi_3 \dots$) charakterisiert. Die Größe der Suszeptibilitäten nimmt mit steigender Ordnung schnell ab, was erklärt, dass erst bei hohen Feldstärken nichtlinear optische Effekte auftreten.

Nichtlinear optische Vorgänge, die durch Suszeptibilität zweiter Ordnung χ_2 beschrieben werden, sind die Frequenzverdopplung (s. Abschnitt 1.1.3) und der Pockels-Effekt, welcher die Doppelbrechung des Lichts an einem Kristall durch Anlegen eines elektrischen Feldes beschreibt, d. h. ein auf den Kristall eintretender Lichtstrahl wird in zwei Lichtstrahle aufgespalten, die je nach Spannungsstärke phasenverschoben und in der Polarisationssebene zueinander verdreht sind. Dieser Effekt findet Anwendung in sogenannten Pockels-Zellen, elektro-optischen Schaltern, mit denen man z. B. Laser schalten oder auch die Lichtintensität mit Wechselspannung verändern kann.

Eine Voraussetzung für das Auftreten von NLO-Effekten zweiter Ordnung ist eine nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur, da nur Moleküle ohne Symmetriezentrum eine anisotrope, d. h. von der Richtung abhängige Polarisierbarkeit aufweisen. Hyperpolarisierbarkeiten ungerader Ordnung, also auch β , werden für zentrosymmetrische Moleküle gleich null (Prasad und Williams 1991). Die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf charge-transfer-Verbindungen, wie z. B. den Vergleichsstandard für nichtlinear optische Moleküle, 4-Nitroanilin, führt zu einer Ladungsverschiebung vom elektronenüberschüssigen Donor- entlang des π -konjugierten

Systems zum elektronenarmen Akzeptorsubstituenten. Es handelt sich bei diesem intramolekularen Ladungstransport um ein sogenanntes charge-transfer (CT) Phänomen, das einen starken Anstieg der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung zur Folge hat.

Im Falle des 4-Nitroanilins ist das Molekül zwar nicht-zentrosymmetrisch und besitzt eine hohe Hyperpolarisierbarkeit ($\beta = 34,5 \cdot 10^{-30}$ esu, Oudar und Chemla 1977), jedoch kristallisiert diese Verbindung zentrosymmetrisch (Abb. 2), weshalb es keine nichtlinear optischen Effekte zweiter Ordnung im Kristall aufweist (Miyata et al., Patent 1994).

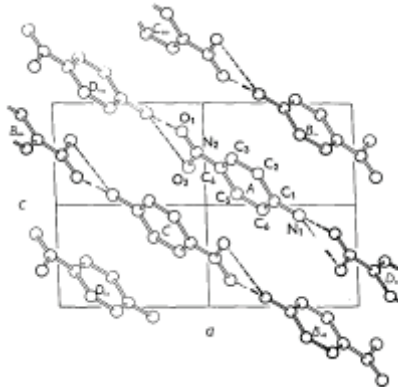


Abb. 2 Zentrosymmetrische Kristallisation von 4-Nitroanilin (Röntgenstruktur entlang der b-Achse) (Trueblood et al. 1961)

Im Gegensatz dazu kristallisiert 3-Nitroanilin zwar nicht-zentrosymmetrisch, jedoch liegt der β -Wert mit $6 \cdot 10^{-30}$ esu (Oudar und Chemla 1977) um einiges unter dem des Vergleichsstandards. Die Hyperpolarisierbarkeit β wird zumeist in esu angegeben, was soviel bedeutet wie „electrostatic unit“, wobei die übliche Größenordnung von 10^{-30} esu $3,71 \cdot 10^{-51} \text{ C m}^3 \text{ V}^{-2}$ entspricht (Wichern 1999).

Ein weiterer NLO-Effekt zweiter Ordnung ist die sum-frequency generation (SFG), wobei zwei Photonen z. B. mit den Frequenzen ω_{ir} und ω_{vis} auf ein Medium mit quadratischer Nichtlinearität χ^2 eingestrahlt werden und ein neues mit der Frequenz ω_{sum} daraus generiert wird (Abb. 3).

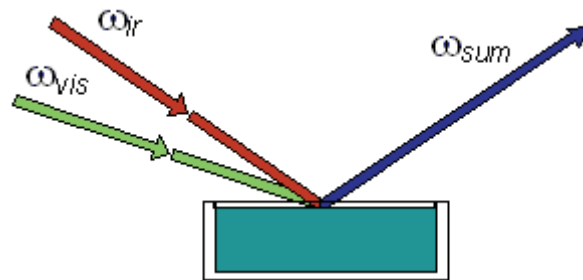


Abb. 3 Sum-frequency generation (SFG): $\omega_1 + \omega_2 = \omega_{\text{sum}}$ ^[2]

Bei nichtlinearen Phänomenen dritter Ordnung können die Verbindungen dagegen zentrosymmetrisch sein. Beispiele hierfür sind der optische Kerr-Effekt, bei dem es durch Anlegen eines elektrischen Feldes zu einer Änderung des Brechungsindex eines optischen Mediums proportional zum Quadrat des angelegten Feldes kommt, d. h. es kann eine Doppelbrechung erzeugt werden. Dieser Effekt unterscheidet sich vom Pockels-Effekt dadurch, dass die Doppelbrechung im ersteren Fall linear proportional zum elektrischen Feld ist und nicht quadratisch.

Ein weiterer nichtlinear optischer Effekte dritter Ordnung ist die Zwei-Photonen-Absorption (two photon absorption, TPA), wobei ein Molekül in der Lage ist zwei Photonen gleichzeitig zu absorbieren, um ein höheres angeregtes Energieniveau zu erreichen. Die Energiedifferenz zwischen angeregtem und Grundzustand beträgt exakt der Energie der Photonen. Bei der Frequenzverdreifung (third harmonic generation, THG) handelt es sich ebenfalls um einen Effekt dritter Ordnung.

1.1.3 Frequenzverdopplung (second harmonic generation, SHG)

Die Frequenzverdopplung ist ein nichtlinear optischer Effekt der ersten Hyperpolarisierbarkeit β , also der nichtlinearen Polarisation zweiter Ordnung. Dieser Koeffizient β gibt Auskunft über die Effizienz, mit der ein nichtlinear optisches Material Licht der ersten Oberschwingung emittiert. Für einen Frequenzverdopplungseffekt müssen organische Verbindungen ein großes Dipolmoment aufweisen. Solch ein starkes Dipolmoment erreicht man am Effektivsten durch Einführen von Elektronendonoren und -akzeptoren in das Molekül.

Eine Voraussetzung für die Frequenzverdopplung ist die nicht-zentrosymmetrische Konfiguration einer Verbindung auf molekularer und makroskopischer Ebene.

Das Prinzip der SHG ist folgendes: wird mittels eines Lasers mit einer bestimmten Wellenlänge auf eine NLO-Materie eingestrahlt, so kommt es bei Durchgang dieses monochromatischen Lichts nicht nur zur Transmission der Frequenz des eingestrahlt Lichts, sondern es kann zusätzlich Licht mit der doppelten Frequenz, d. h. halber Wellenlänge, da gilt $\lambda = c/\nu$, detektiert werden (λ = Wellenlänge, c = Ausbreitungsgeschwindigkeit, ν = Frequenz).

Abb. 4 zeigt die Frequenzverdopplung (Hyperpolarisierbarkeit erster Ordnung β) in einer dünnen Schicht anisotroper Materie der Dicke Δz :

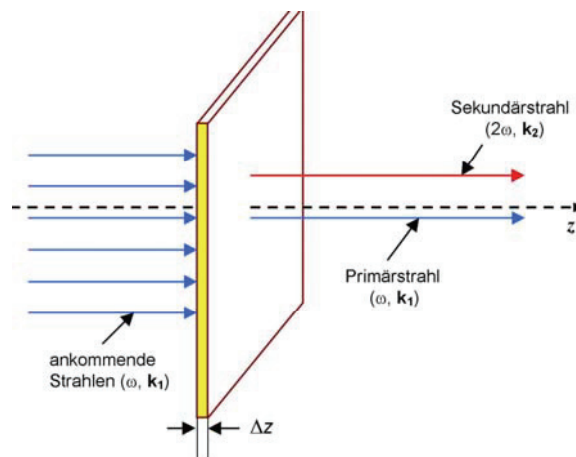


Abb. 4 Frequenzverdopplung an einem nichtlinear optischen Medium^[3]

Man verwendet im Zusammenhang mit harmonischen Schwingungen und Wellen den Begriff der Kreis- oder auch Rotationsfrequenz, welche sich proportional zur Frequenz verhält: $\omega = 2\pi\nu$. Die Frequenz ν ist die Anzahl von Zyklen pro Zeiteinheit. Die Kreisfrequenz ergibt sich aus der *sin-cos* Funktion, die in jeder Frequenz den Bereich 2π durchläuft. Die von links kommenden Primärstrahlen resultieren in zwei Beträgen: einem konstanten Betrag, der einem statischen elektrischen Feld entspricht, sowie einem zweiten Betrag der mit der doppelten Frequenz 2ω schwingt. Es wird eine Polarisation zweiter Ordnung in der Materie erzeugt, die ihrerseits die Sekundärwellen mit doppelter Frequenz abstrahlt.

Die Wellenzahl wird mit k angegeben. Der Abb. 4 kann entnommen werden, dass es sich bei der Wellenzahl k_2 des Sekundärstrahls nicht um eine Verdopplung der Wellenzahl k_1 des ankommenden Strahls vor Durchdringen der Materie handelt, es gilt: $k_2 \neq 2k_1$.

1.1.4 *Anwendungen nichtlinear optischer Materialien*

Verschiedenste Anwendungsgebiete eröffnen sich aus den nichtlinear optischen Effekten, z. B. die Umwandlung von Infrarotlicht zu sichtbarem Licht oder UV-Licht, Lichtverstärkung, Lichtschaltung, optische Modulation und eine unverzerrte Übertragung optischer Signale. Des Weiteren sind NLO-Materialien auf den Gebieten der optischen Informationsverarbeitung und der optischen Telekommunikation im Einsatz und werden zunehmend an Bedeutung gewinnen (Miyata et al., Patent 1994).

Der Effekt der Frequenzverdopplung wird u. a. in Lasersystemen genutzt, um insbesondere grünes, blaues und ultraviolettes Licht aus üblichen Laser-IR-Emissionen zu erzeugen. Laser mit Wellenlängen im nahen Infrarot sind sehr leicht herzustellen, deshalb ist es oft einfacher, einen solchen Laser mit Frequenzverdopplung zu verwenden, als einen im sichtbaren oder nahen UV-Licht emittierenden Laser.

Durch diese Möglichkeiten würden sich die Datenspeicherungsdichten z. B. von optischen Disketten um ein Vielfaches erhöhen, ohne dass man die Natur des Speichermediums ändern müsste.

Materialien mit nichtlinear optischen Eigenschaften zweiter Ordnung sind für photonische Anwendungen geeignet, da sich der Brechungsindex solcher Verbindungen durch ein von außen angelegtes Feld ändert. Man spricht vom sogenannten elektro-optischen Effekt, der für Informationsübertragung in Form von Impulsen, die nicht elektronisch sondern mittels Licht weitergeleitet werden, genutzt werden kann.

1.1.5 *Messmethoden zur Bestimmung nichtlinear optischer Eigenschaften*

Die erste Möglichkeit zur Bestimmung der nichtlinear optischen Eigenschaften von kristallinen organischen Verbindungen war die Kurtz-Pulver-Methode, mit der relativ zu einem Standard, wie z.B. Quarz oder Harnstoff, die Fähigkeit des Materials, die zweite Harmonische zu erzeugen, bestimmt wird. Die Probe wird mit einem Laser bestrahlt, und die Intensität des frequenzverdoppelten Lichts gemessen. Da diese Methode allerdings von vielen Faktoren, wie z. B. die Teilchengröße beeinflusst wird, gilt sie nur als halbquantitativ, d. h. die Ergebnisse liefern keine konkreten Werte für die Hyperpolarisierbarkeit β .

Die „electric-field-induced second harmonic generation“ (EFISH) Methode (Singer et al. 1981) ermöglichte erstmals eine Korrelation zwischen molekularer Struktur organischer Chromophore und der ersten Hyperpolarisierbarkeit zu erstellen. Bei diesem Experiment

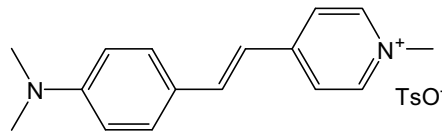
wird an eine Lösung des NLO-Materials ein elektrisches Feld angelegt, was zu einer Ausrichtung der Dipole führt.

Geladene und oktopolare Moleküle konnten mit der Entwicklung der Hyper-Rayleigh-Streuungsmethode (HRS) erstmals, ebenfalls in Lösung, auf ihre NLO-Eigenschaften hin untersucht werden (Clays et al. 1992).

Mit Hilfe der Solvatochromie können tendenzielle Aussagen über die nichtlinear optischen Eigenschaften von Verbindungen gemacht werden. Die Grundlage bietet die Tatsache, dass Farbstoffe in einer Lösung Wechselwirkungen mit den Solvensmolekülen eingehen und sich dadurch die Lage der Absorptionsmaxima im UV-Vis-Spektrum je nach umgebenden Lösungsmittel verändert.

1.2 Organische Chromophore für die NLO

Die ersten NLO-Materialien waren anorganischer Natur, wie z. B. Lithiumniobat, Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) und β -Bariumborat (BBO). Inzwischen fand man heraus, dass organische Materialien teilweise erheblich bessere NLO-Eigenschaften besitzen, wodurch organische Chromophore zunehmend an Bedeutung gewinnen. Ein Beispiel hierfür ist das 4'-(Dimethylamino)-*N*-methylstilbazoliumtosylat, kurz DAST (Schema 1), welches einen zwanzig Mal höheren optischen Koeffizienten als Lithiumniobat besitzt (H. Wong, 1998).



Schema 1. 4'-(Dimethylamino)-*N*-methylstilbazoliumtosylat (DAST)

Allerdings ist die für eine Anwendung notwendige nicht-zentrosymmetrische Kristallisation häufig ein nicht zu unterschätzendes Problem der organischen Materialien. DAST kristallisiert nicht-zentrosymmetrisch in einer Cc Raumgruppe (Marder et al. 1989). Eine Voraussage anhand der Struktur eines Moleküls über die Art seiner Kristallisation scheint schwierig: die dem DAST sehr ähnliche Struktur, das *trans*-4-((4-Dimethylaminophenyl)ethenyl)-*N*-methylquinoliniumtosylat, unterscheidet sich lediglich durch einen zusätzlichen Aromaten, also einem Quinolin anstelle eines Pyridins, kristallisiert jedoch als Monohydrat und dadurch zentrosymmetrisch (Coe et al. 2005).

Eine Antriebskraft für eine zentrosymmetrische Kristallisation sind die dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Eine Möglichkeit diese zu umgehen ist die Darstellung organischer Salze: durch die Ladungen kommt es zu Coulomb-Wechselwirkungen, welche die Dipol-Dipol-Interaktionen stören und dadurch eine nicht-zentrosymmetrische Kristallisation ermöglichen können (Marder et al. 1989). Oudar und Chemla (1977) beschreiben die Einführung einer chiralen Methylalaninat-Gruppe an den Stickstoff von 2,4-Dinitroanilin – Dinitrophenylmethylalaninat (DPMA) – um eine nicht-zentrosymmetrische Kristallisation zu begünstigen.

Der gravierende Unterschied zwischen anorganischen und organischen NLO-Materialien ist, dass bei anorganischen Molekülen Gitterschwingungen in einem Bereich von 1-100 MHz für die NLO-Effekte eine Rolle spielen, wohingegen in organischen Chromophoren die Polarisierbarkeit der π -Elektronen der bedeutende Faktor ist. Unter Polarisierbarkeit versteht man die Möglichkeit der konjugationsfähigen Elektronen sich durch äußere Felder zu verschieben, d. h. zu delokalisieren (Prasad und Williams 1991). Diese Ladungsverschiebung wird in Verbindungen erreicht, in denen Donor- und Akzeptorsubstituenten sich an entgegengesetzten Seiten eines konjugierten π -Systems, meist aromatische und/oder Polyen-Brücken, befinden. Man spricht hierbei von push/pull- oder charge-transfer (CT)-Molekülen (Schema 2). In CT-Verbindungen findet immer ein Ladungstransfer statt, wobei eine intensive Farbe oft charakteristisch für diese Moleküle ist.



Schema 2. Struktur eines push/pull- bzw. charge-transfer (CT)-Chromophors

Durch das konjugierte π -System besitzt der elektronische Grundzustand z. B. von 4-Nitroanilin (Schema 3) einen Teil des Charakters der ladungsverschobenen mesomeren Grenzstruktur.



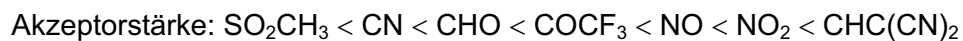
Schema 3. 4-Nitroanilin und sein CT-Übergang

Bei der elektronischen Anregung hat der HOMO-LUMO-Übergang einen ausgeprägten CT-Charakter (Fabian und Zahradnik 1989). Die energetisch niedrig liegenden CT-Übergänge dominieren die Hyperpolarisierbarkeiten in organischen Chromophoren. Das von Oudar und Chemla 1977 entwickelte Zwei-Niveau-Modell (two-states-model) wird für die Berechnung der Hyperpolarisierbarkeit β unter ausschließlicher Berücksichtigung des Grund- und des ersten angeregten (charge-transfer) Zustands angewendet. Die Terme mit höheren angeregten Zuständen leisten nur einen geringen Beitrag zu β und können hier vernachlässigt werden. Dieser Berechnung kann entnommen werden, dass eine hohe NLO-Effizienz bei langwelligen Chromophoren mit intensivem CT-Übergang zu finden ist, d. h. eine geringe Differenz zwischen HOMO und LUMO und eine große

Differenz des Dipolmoments zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand (Wichern 1999).

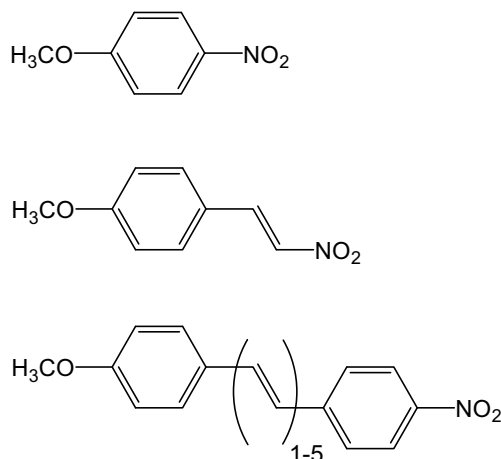
Die Hyperpolarisierbarkeit β kann durch Variation der molekularen Parameter optimiert werden. Mit Hilfe von EFISH-Experimenten, wurde der Einfluss von Substituenten in *para*-Konfiguration auf die Hyperpolarisierbarkeit u. a. von Dulcic und Sauteret (1978) untersucht: durch eine zweifache Alkylierung der Aminogruppe des 4-Nitroanilins nahm β zu.

Durch verschiedenste Untersuchungen zu den Eigenschaften der Donoren und Akzeptoren kann zusammenfassend folgende Systematik aufgestellt werden (Nalwa und Miyata 1997).



Nicht nur auf die Wahl des Donor- bzw. Akzeptorsubstituenten kann Einfluss genommen werden, sondern auch die π -Brücke kann in ihrer Länge bzw. Art variiert werden. Untersuchungen in Bezug auf die Konjugationslänge wurden von Huijts und Hesselink (1989) auf Grundlage der EFISH Experimente durchgeführt.

In einem CT-Chromophor mit einer Methoxygruppe als Donor und einer Nitrogruppe als Akzeptor wurde die Konjugationslänge von zwei bis neun variiert (Schema 4), wobei der Phenylring zwei konjugierten Doppelbindungen entspricht.



Schema 4. Variation der Konjugationslänge in einem CT-Chromophor (Huijts und Hesselink 1989)

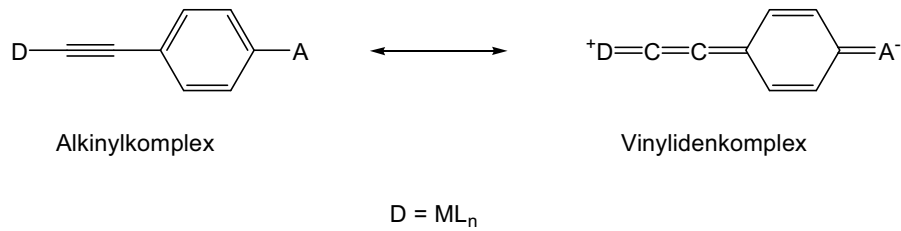
Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt, dass die Hyperpolarisierbarkeit β mit der Anzahl der π -Bindungen steigt, und zwar beträgt β für *p*-Methoxynitrobenzol mit einer Konjugationslänge von zwei $6 \cdot 10^{-30}$ esu, wohingegen α -*p*-Methoxyphenyl- ω -*p*-nitrophenylpolyen mit einer Konjugationslänge von neun einen um ca. zwei Zehnerpotenzen höheren β -Wert von $623 \cdot 10^{-30}$ esu aufweist. Man kann jedoch leider nicht schlussfolgern, dass die Konjugationslänge maximal groß sein sollte, da es mit wachsender Molekülgröße zu einem Verlust der Transparenz kommt. Es muss eine sogenannte efficiency-transparency-trade-off vorgenommen werden, um einen optimalen Mittelweg zwischen hoher Hyperpolarisierbarkeit aber dennoch ausreichender Transparenz zu finden.

Die Informationsdichte in optischen Speichern verhält sich umgekehrt proportional zur Wellenlänge, d. h. eine höhere Dichte kann durch eine Verkürzung der Wellenlänge des verwendeten Lasers erreicht werden (Papagni et al. 2002). Mit Blick auf diesen Punkt können NLO-Materialien mit nahem Infrarot-Lasern in einem Bereich von 800 – 880 nm operieren. Folglich ist ein Ziel für organische Chromophore neben der hohen Nichtlinearität auch eine Transparenz im Bereich von 800 – 880 nm und über 400 nm, dem Bereich der doppelten Laserfrequenz, zu erreichen (Burland et al. 1992). Ziel ist es Verbindungen zu designen, die bei einer Wellenlänge von über 400 nm einen möglichst kleinen molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{400} besitzen. Der molekulare Extinktionskoeffizient trifft eine Aussage über das Maß der Absorption elektromagnetischer Strahlung durch eine Verbindung in einer definierten Konzentration bei einer Durchtrittslänge d von 1 cm und einer bestimmten Wellenlänge:

$$E = \epsilon \cdot c \cdot d \quad (6)$$

In diesem Lambert-Beerschen-Gesetz steht E für die Extinktion, ϵ für den molaren, dekadischen Extinktionskoeffizienten, c für die Konzentration der Lösung in mol pro Liter und d für die Schichtdicke (1 cm), woraus sich eine Einheit für den Extinktionskoeffizienten von $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ergibt.

Neben den rein organischen NLO-Materialien, werden auch nichtlinear optische Organometallverbindungen beschrieben. Humphrey et al. (2001) untersuchen dipolare Alkinyldmetallverbindungen, die eine Vinyliden-Resonanzstruktur aufweisen (Schema 5).

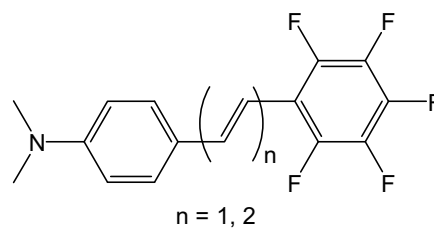


Schema 5. Resonanzstrukturen eines dipolaren Alkynylmetallkomplexes (Humphrey et al. 2001)

Durch Röntgenstrukturanalysen, Photoelektronen-Spektroskopie und Berechnungen kann durch die Beobachtung einer minimalen Verkürzung der M-C-Bindung begleitet von einer geringen Dehnung der C-C-Bindung, im Vergleich zu den entsprechenden Phenylalkinylverbindungen ohne Akzeptor (hier: Nitro), das Vorliegen einer Vinyliden-Resonanzstruktur bestätigt werden.

Die Substitution von Kohlenstoff durch Stickstoff im π -System beeinflusst ebenfalls die Hyperpolarisierbarkeit, je nach Lage des Stickstoffatoms kann sich dies positiv oder negativ auf β auswirken (Nicoud und Twieg 1987).

Eine erste Hyperpolarisierbarkeit β von $23 \cdot 10^{-30}$ esu wird von Papagni et al. (2002) für das in Schema 6 aufgeführte Pentafluorstilben ($n = 1$) mit Hilfe von EFISH-Experimenten ermittelt. Es handelt sich hierbei um eine push/pull-Verbindung, in der ein perfluorierter Aromat als induktiv (nicht wie oft üblich mesomer) elektronenziehender Akzeptor dient. Durch Verlängerung des konjugierten π -Systems ($n = 2$) ergibt sich eine erhöhte Hyperpolarisierbarkeit von $\beta = 37 \cdot 10^{-30}$ esu.



Schema 6. Push/pull-Verbindung *E*-4'-Dimethylamino-2,3,4,5,6-pentafluorstilben ($n = 1$) (Papagni et al. 2002)

1.3 Borclusterverbindungen für die NLO

1.3.1 Borane und Borate

Bei den Boranen, auch Borhydride oder Polyborane genannt, handelt es sich um Borwasserstoffe. Das einfachste Boran ist BH_3 , welches als Dimer $(\text{BH}_3)_2$ vorliegt und von A. Stock und W. N. Lipscomb eingehend erforscht wurde. W. N. Lipscomb wurde 1976 für seine Arbeiten über die Struktur der Borane mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Bor ist in der Lage Mehrzentrenbindungen einzugehen, wodurch besondere Strukturen hinsichtlich der Atomanordnung und der Bindungsverhältnisse entstehen können.

In den Polyboranen nehmen die Boratome die Ecken solcher Polyeder ein, die nur von Dreiecksflächen begrenzt sind. Die *closo*-Borate mit der Formel $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ haben geschlossene polyedrische Borgerüste mit quasi-aromatischem Bindungscharakter (alle Ecken der Polyeder sind mit Boratomen belegt), wie z. B. das $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder, mit zwölf Ecken, wobei sich in jeder Ecke ein Boratom befindet, an das terminal jeweils ein Wasserstoff gebunden ist (Abb. 5).

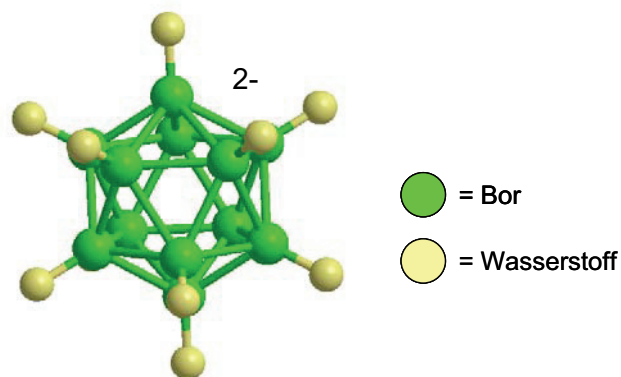


Abb. 5 Dodecahydro-*closo*-dodecaborat $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder

Beim Dodecahydro-*closo*-dodecaborat(2-) besetzen die Boratome die Ecken zweier basisverknüpfter pentagonaler Pyramiden, die um $180^\circ : 5 = 36^\circ$ gegeneinander verdreht sind (zweifach überkappedtes pentagonales Antiprisma). Die Bindungslinien zwischen den Boratomen können nicht mehr als 2e-2z-Bindungen bezeichnet werden, sie dienen ausschließlich zur Darstellung des Gerüsts (Wrackmeyer 2000).

Dieses Dodecahydro-*closo*-dodecaborat wird in dieser Arbeit eine Rolle spielen wird, da es starke Donoreigenschaften aufweist und somit als Substituent für neue nichtlinear optische Verbindungen eingesetzt werden kann.

Um eine Struktur der Borane vorhersagen zu können entwickelte Wade 1976 eine Elektronenabzählregel, die sogenannte Wadesche-Regel, die besagt, dass die Boratome in Hydriden des Typs B_nH_{n+2} (*closo*-Borane; bisher nur in deprotonierter Form $B_nH_n^{2-}$ bekannt) alle Ecken, in Hydriden des Typs B_nH_{n+4} (*nido*-Borane) alle bis auf eine Ecke, in Hydriden des Typs B_nH_{n+6} (*arachno*-Borane) alle bis auf zwei Ecken, in Hydriden des Typs B_nH_{n+8} (*hypho*-Borane) alle bis auf drei Ecken etc. besetzen (Wade 1976).

Hydridopolyborate leiten sich von den bekannten, sowie einigen unbekanntem Boranen durch einfachen oder mehrfachen Protonenzug ab, und haben die Summenformel $B_nH^{p-}_{n+m-p}$ (Tabelle 1).

Tab. 1: Hydridopolyborate (Holleman, 101. Auflage)

Typ	Borane	Borate (1-)	Borate (2-)
<i>closo</i>	B_nH_{n+2}	$[B_nH_{n+1}]^-$ (n = 6-11)	$[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12)
<i>nido</i>	B_nH_{n+4}	$[B_nH_{n+3}]^-$ (n = 1, 4-6, 9-11)	$[B_nH_{n+2}]^{2-}$ (n = 10, 11)
<i>arachno</i>	B_nH_{n+6}	$[B_nH_{n+5}]^-$ (n = 2-10)	$[B_nH_{n+4}]^{2-}$ (n = 9, 10)
<i>hypho</i>	B_nH_{n+8}	$[B_nH_{n+7}]^-$ (n = 5)	$[B_nH_{n+6}]^{2-}$ (kein Bsp.)

1.3.2 Das Dodecahydro-*closo*-dodecaborat(2-), seine Derivate und Anwendungen

Das Dodecahydro-*closo*-dodecaborat(2-) und seine Derivate besitzen, wie bereits in der Einleitung erwähnt, einige Eigenschaften, wie z. B. eine hohe chemische, hydrolytische und thermische Stabilität und eine niedrige Toxizität, die sie für eine Reihe von Anwendungsbereichen interessant machen. Eine dieser Anwendungsmöglichkeiten für die Clusterderivate ist z. B. die "Boron Neutron Capture Therapy" (BNCT, Bor-Neutroneneinfangtherapie), einer Krebstherapie, die auf der Fähigkeit des ^{10}B -Nuklids langsame (thermische) Neutronen einzufangen, basiert. Das Nuklid zerfällt dadurch in zwei kleinere, energiereiche Kernteilchen, welche die Zelle schädigen können. Das durch eine Thiolgruppe substituierte Dodecaborat, das $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ kurz BSH genannt, ist neben L-4-Dihydroxyborylphenylalanin (BPA), die am häufigsten für diese Therapie angewandte Verbindung (Miller et al. 1970).

BSH kann wiederum weiter modifiziert werden: Alkylierungen führen aufgrund der hohen Nucleophilie des Schwefels nicht zu Monoalkylderivaten, sondern immer zum zweifach alkylierten BSH. Mit Hilfe von Cyanoethylschutzgruppen können Thioether erhalten werden (Gabel et al. 1993).

Neben der Substitution durch einen Schwefel, wie es im BSH der Fall ist (Knoth et al. 1964b), gibt es u. a. noch die Möglichkeit den Cluster über eine Bor-Sauerstoffbindung zu substituieren. Semioshkin et al. (1996) beschreiben das entsprechende $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$, kurz BOH, welches ebenfalls alkyliert werden kann (Peymann et al. 1996).

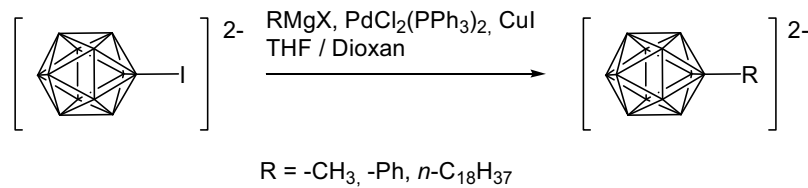
Oxoniumdodecaborate sind über verschiedene Wege zugänglich: Alkylierung mit 1,4-Dibrombutan (Peymann et al. 1996) oder direkte Umsetzung mit 1,4-Dioxan bzw. Tetrahydrofuran (Sivaev et al. 2000). Peymann et al. (1997) und Sivaev et al. (2000) beschreiben die nucleophile Öffnung der Ringstruktur.

Stickstoff-substituiertes Dodecaborat ist ebenfalls zugänglich (Hertler et al. 1964, Koch und Preetz 1997a und 1997b). Das von Hertler et al. (1964) beschriebene $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ dient als Ausgangsverbindung für Alkylderivate (Peymann et al. 1997): die *N,N,N*-Trialkylammoniumundecahydro-*c*-dodecaborate(1-), welche eine neue Art von Anionen für ionische Flüssigkeiten darstellen (Justus et al. 2008a und 2008b) und ein weiteres Beispiel für eine mögliche Anwendung der Clusterderivate sind.

Sivaev et al. (1999) beschreiben Schiff-Basen des Ammoniododecaborats mit aromatischen Aldehyden und anschließende Reduktion zum monobenzylsubstituierten Ammoniumderivat.

Auch Bernard verwendet das Ammonioderivat des Dodecaboratclusters als Ausgangssubstanz und zeigt, dass phosphitoxid-, phosphinoxid- und carbamoyl-methylphosphinoxidhaltige B_{12} -Derivate auch zur Behandlung von Atommüll geeignet zu sein scheinen. Es wurden die Möglichkeiten, die Radionuklide ^{241}Am und ^{152}Eu aus Atommüll-Lösungen mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion zu extrahieren (PUREX Prozess), getestet und vielversprechende Ergebnisse erhalten (Bernard et al. 2002).

Halogenierte Dodecaborate werden von Knoth et al. (1964a) beschrieben. Das monoiodierte Derivat kann wiederum mittels palladiumkatalysierter Kupplungen zu Monoalkyl- bzw. Monoaryl-derivaten umgesetzt werden (Peymann et al. 1998). Auf diese Weise können Bor-Kohlenstoffbindungen erhalten werden (Schema 7).



Schema 7: Palladiumkatalysierte Kupplungen des iodierten Dodecaborats mit Methyl-, *n*-Octadecyl- und Phenylmagnesiumhalogenid (Peymann et al. 1998)

Reaktionen mit ungesättigten Grignard-Reagenzien, wie Ethinyl-, Vinyl- und Allylmagnesiumbromid waren nicht erfolgreich (Peymann et al. 1998). Die Vermutung ist, dass ein Palladium- π -Komplex mit ungesättigten Grignard-Reagenzien eine Konkurrenz zu der für die Entstehung des Produktes erforderlichen σ -Bor-Palladium-Spezies darstellt.

Die optischen Eigenschaften der Dodecaboratclusterderivate wurden bisher noch nicht sehr eingehend untersucht. *Ab initio* Berechnungen sagen eine hohe Hyperpolarisierbarkeit ($\beta = 3,4 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$) für ein Dodecaborat, welches direkt an ein Carboran geknüpft ist, voraus (Abe et al. 1998). Der Vergleich mit dem Standard 4-Nitroanilin ($\beta = 6,2 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$) zeigt, dass der Wert der anorganischen Cluster-Cluster-Verbindung ohne konjugiertes π -System nur geringfügig kleiner ist. Der charge-transfer erfolgt über „through space“-Wechselwirkung vom elektronenreichen Dianion $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ zum elektronenarmen, neutralen $\sigma\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$. Bernard wies für nicht-zentrosymmetrische π -konjugierte, clusterhaltige Systeme das Donorpotential des Dodecaborats mittels linearer Absorptionsstudien nach (Bernard et al. 2005a). Es scheint, dass der Cluster in Kombination mit Akzeptorsubstituenten ein interessanter neuer Elektronendonator für nichtlinear optische Materialien ist.

1.3.3 Carborane

Die neutralen *closo*-Carborane (bzw. Carbaborane) ($\text{C}_2\text{B}_{n-2}\text{H}_n$) verhalten sich isoelektronisch zu den *closo*-Hydridoborat-Dianionen $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$, wobei ein Austausch von zwei BH^- durch CH-Einheiten stattfindet. Die zum $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ isoelektronischen Varianten des Carborans sind das 1,2-(*ortho*), 1,7-(*meta*) und 1,12-(*para*) Dicarba-*closo*-dodecaboran(12) (Wrackmeyer 2000). Diese Carborane weisen eine überraschend hohe Koordinationszahl von 6 für den Kohlenstoff, ebenso wie für das Bor auf.

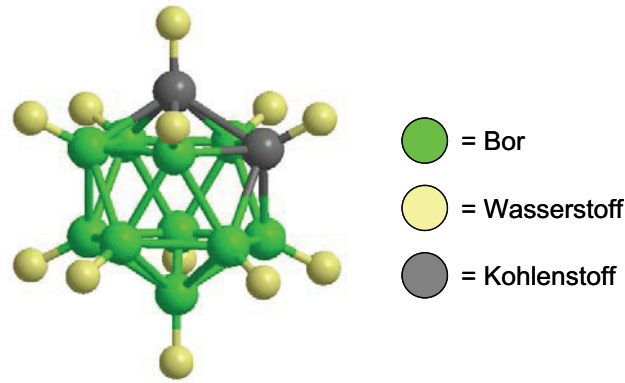


Abb. 6 Struktur des *ortho*-Dicarba-*closo*-dodecaborans ($o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$)

Die *closo*-Carborane besitzen aufgrund ihres quasi-aromatischen Bindungscharakters („dreidimensionale Aromatizität“) eine hohe chemische Stabilität gegenüber Oxidationsmitteln, Alkoholen und starken Säuren, sowie eine hohe Thermostabilität. Jedoch erfolgt ein Abbau des Icosaeders zum *nido*-Carboran durch Reaktion mit Nucleophilen (Hawthorne 1972, Schubert et al. 1987). Das *nido*- unterscheidet sich vom *closo*-Carboran durch ein fehlendes Boratom, das Molekül ist nun nicht mehr neutral sondern trägt eine einfach negative Ladung (Abb. 7).

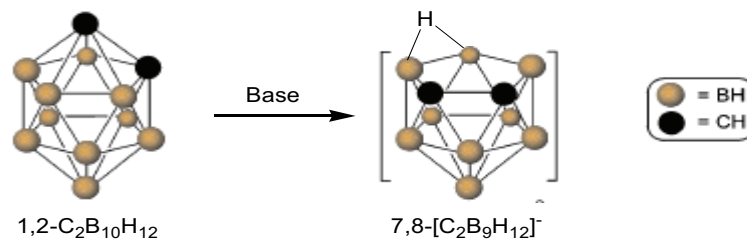


Abb. 7 Abbau vom Dicarba-*closo*-dodecaboran zum Dicarba-*nido*-undecaboran (Wrackmeyer 2000)

Durch Erhitzen des *ortho*-Carborans auf über 400 °C entsteht zunächst das *meta*-, weiteres Erhitzen auf über 600 °C führt zum *para*-Carboran (Abb. 8) (Soloway et al. 1998).

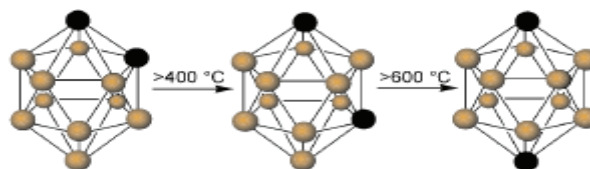


Abb. 8 1,2-, 1,7- und 1,12-Dicarba-*closo*-dodecaboran (Wrackmeyer 2000)

$o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ besitzt eine hohe Hydrophobie, vergleichbar mit der des Adamantans. Carborane entsprechen in ihrer Größe in etwa einem Phenylring (Soloway et al. 1998, Gabel und Endo 2004).

Die Darstellung des *ortho*-Carborans erfolgt durch Umsetzung von *nido*-Decaboran(14) - die dem Namen nachgestellte Zahl gibt bei neutralen Boranen die Anzahl der Wasserstoffe an - mit einer Lewis-Base, wie Acetonitril, Akylsulfiden oder Alkylaminen, zum entsprechenden Lewis-Basenaddukt (Abb. 9) (Zakharkin et al. 1966, Fein et al. 1963). Dieses reagiert mit Acetylen zum *o-closo*-Carboran, wobei Wasserstoff entsteht (Heying et al. 1963).

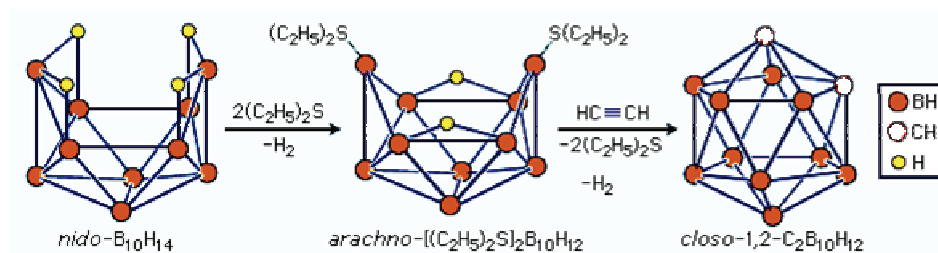


Abb. 9 Reaktion von *nido*-Decaboran(14) mit Alkinen zu *o-closo*-Carboranen^[4]

Der Carborancluster hat im Gegensatz zum Dodecaborat Akzeptoreigenschaften, die u. a. in den Berechnungen der Hyperpolarisierbarkeiten einer Verbindung der zwei Cluster von Abe et al. (1998) aufgezeigt wurden.

Carborane erfüllen viele Kriterien die für die nichtlineare Optik notwendig sind: ein hoher Grad an Delokalisierung innerhalb des Clusters, sowie ein hoher Grad an polarisierbaren Elektronen. *o*-Carboran besitzt einen Dipolmoment von 4,45 D ($D = 3,33564 \cdot 10^{-30}$ Cm) im Grundzustand (Murphy et al. 1993a).

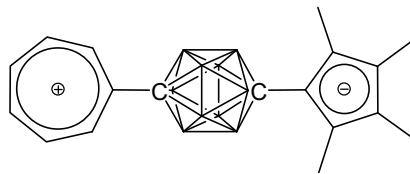
1.3.4 Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen

Es wurden einige theoretische Arbeiten hinsichtlich der nichtlinear optischen Effekte zweiter Ordnung für Carborane und Borane angefertigt. Das am Häufigsten angewandte Modell für das Verständnis zwischen der Hyperpolarisierbarkeit β und der Molekülstruktur ist das „two-states“-Modell (Oudar und Chemla 1977). Dieses Modell gibt nur eine ungefähre Beschreibung, trägt aber zum Verständnis der nichtlinear optischen Eigenschaften von Molekülen bei. Für „push/pull“-Verbindungen mit Donoren und Akzeptoren hängt der β -Wert hauptsächlich von der intramolekularen Polarisierung, der Oszillatorstärke und dem angeregten Zustand der Verbindung ab (Allis und Spencer 2001).

Es gibt drei verschiedene Möglichkeiten auf Basis quantenmechanischer Berechnungen zur Verbesserung dieses „two-states“-Modells: semi-empirische, *ab initio* und Dichtefunktionaltheorie-Methoden (Kanis et al. 1994, Kurtz et al. 1998, Li et al. 1992).

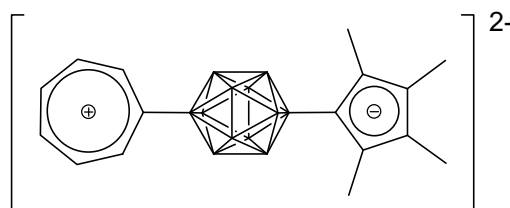
Die Strukturen und NLO-Eigenschaften für Tropylium-*nido*-, *conjuncto*- und *closo*-Boranderivate, ebenso wie die der *ortho*-, *meta*- und *para*-Carborane, wurden mittels semi-empirischer Methoden berechnet (Littger et al. 2000, Allis und Spencer 2000, Allis und Spencer 2001, Taylor et al. 2001).

Ein Carboranderivat, das eine außergewöhnlich hohe Hyperpolarisierbarkeit aufweist ist in Schema 8 aufgeführt (Allis und Spencer 2000). Der mittels semi-empirischer Methoden berechnete β -Wert für dieses Tropylium- und Cyclopentadienylsubstituierte Carboran beträgt $998 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$.



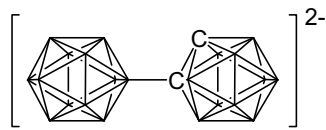
Schema 8. Berechnetes neutrales *para*-[1-(C₇H₆)C₂B₁₀H₁₀-12-(C₅Me₄)] (Allis und Spencer 2000)

Für die entsprechende Verbindung mit dem Dodecaboratcluster wurden ebenfalls semi-empirische Berechnungen von Allis und Spencer (2001) durchgeführt. Für das *para*-substituierte Dodecaborat (Schema 9) konnte eine Hyperpolarisierbarkeit von $1209 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ ermittelt werden.



Schema 9. Berechnetes Dianion [1-(C₇H₆)B₁₂H₁₀-12-(C₅Me₄)]²⁻ (Allis und Spencer 2001)

Abe et al. (1998) führte *ab initio* Berechnungen für ein Dodecaborat, welches direkt an Carborane geknüpft ist, durch und konnte für das *ortho*-, *meta* und *para*-Carboran hohe Hyperpolarisierbarkeiten zwischen $3,4$ und $3,6 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ ermitteln (Schema 10).

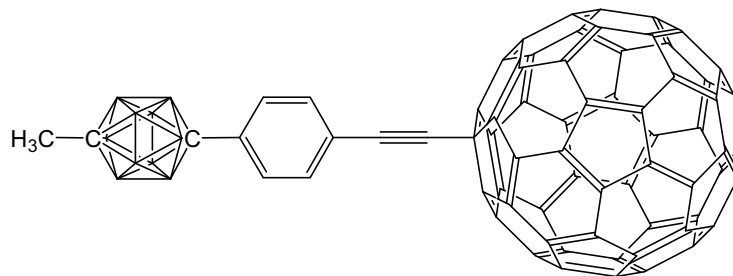


Schema 10. Dodecaborat-*o*-Carboran-Dyade (Abe et al. 1998)

1.3.5 Bekannte Clusterverbindungen für die NLO

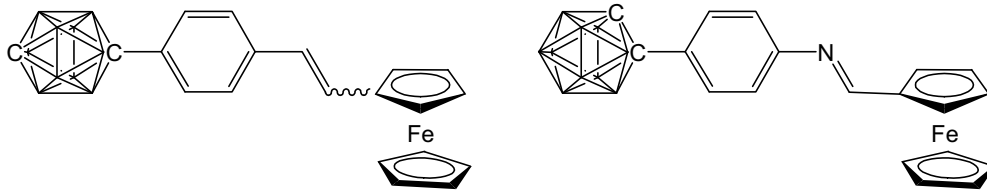
Bisher sind nur wenige nichtlinear optische Verbindungen auf der Basis von Borclustern als Donoren bzw. Akzeptoren beschrieben.

Verbindungen die Carboran als Substituenten enthalten wurden u. a. von Lamrani beschrieben, der interessanterweise zwei Akzeptoren (Carboran und Fulleren) - allerdings mit unterschiedlich stark elektronenziehenden Eigenschaften - über ein Ethinyl- π -System miteinander verknüpft und eine unerwartet hohe Hyperpolarisierbarkeit für diese Verbindung herausgefunden hat (Lamrani et al. 2000). Er verglich den Unterschied des Einsatzes von *ortho*-, *para*- und *meta*-Carboranen. Das in Schema 11 aufgeführte *p*-Carboranderivat erwies sich als das mit dem höchsten β -Wert ($1189 \cdot 10^{-30}$ esu).



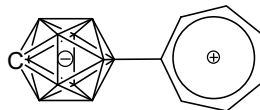
Schema 11. Fulleren-*p*-Carboran-Dyade (Lamrani et al. 2000)

Nachdem diese Ergebnisse erhalten wurden, untersuchte diese Arbeitsgruppe (Tsuboya et al. 2002) ebenfalls ethenyl- und iminylphenyl- π -verbrückte Carboran-Ferrocen-Dyaden, in denen nun ein wirkliches Donor-Akzeptor-System, und nicht wie im Fall der Fullerenderivate ein Akzeptor-Akzeptor-System, vorliegt (Schema 12).



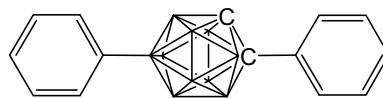
Schema 12. Carboran-Ferrocen- π -konjugierte Dyaden (links: ethenylphenyl-, rechts: iminylphenylverbrückt) (Tsuboya et al. 2002)

Die Verknüpfung eines Monocarborats mit einem Tropylium zu einem an Position 12 substituierten 1-Carba-*closo*-dodecaborat(1-) wurde von Grüner et al. (1999) beschrieben (Schema 13). Für diese insgesamt neutrale Verbindung konnte eine sehr hohe erste Hyperpolarisierbarkeit β von $236 \cdot 10^{-30}$ esu ermittelt werden und dieses Zwitterion ist transparent oberhalb einer Wellenlänge von 400 nm. Der β -Wert ist um ein Zehnfaches höher als der des 4-Nitroanilins, was überraschend ist, da das Molekül farblos ist.



Schema 13. Tropylium substituiertes 1-Carba-*closo*-dodecaborat(1-) (Grüner et al. 1999)

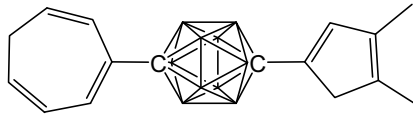
Untersuchungen zu den optischen Eigenschaften von phenylsubstituierten *o*-Carboranen, wobei die Carborane am Kohlenstoff, am Bor oder an beiden (Schema 14) substituiert wurden, erfolgten durch Murphy et al. (1993a).



Schema 14. 1,12-Diphenyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboran(12) (Murphy et al. 1993a)

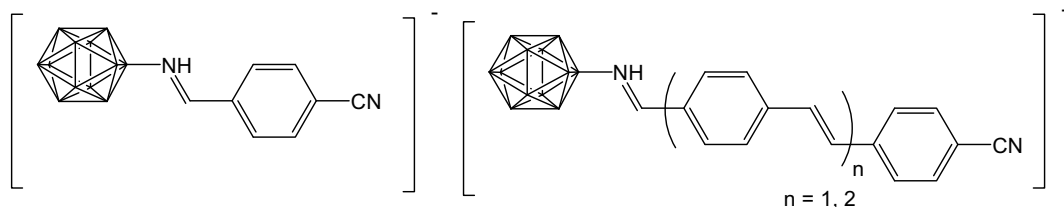
Auch Taylor et al. (2000) befassten sich mit der Darstellung carboranhaltiger Verbindungen für eine nichtlinear optische Anwendung. Die zunächst berechneten Werte für die nichtlineare Antwort verschiedener Tropylium $[C_7H_7]^+$ - und Cyclopentadienyl $[C_5H_5]^-$ -Derivate erwiesen sich als sehr hoch (s. Abschnitt 1.3.4) und somit war es von Interesse, ob diese synthetisch zugänglich sind. Die Vorstufe der neuen Klasse von

nichtlinear optischen Verbindungen, $[1-(4-C_7H_7)-12-(C_5H_3-3,4-(CH_3)_2)-C_2B_{10}H_{10}]$ konnte hergestellt werden (Schema 15).



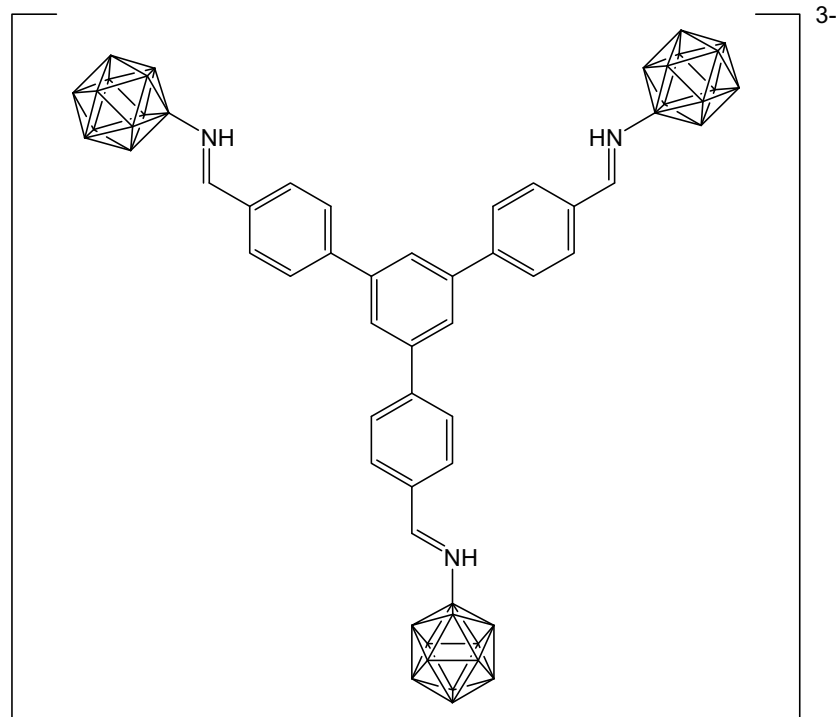
Schema 15. Vorstufe zum Tropylium-Cyclopentadienyl-Derivat des *p*-Carborans (Taylor et al. 2000)

Verbindungen mit dem Dodecaboratcluster als Donorsubstituent in nichtlinear optischen Systemen sind weit weniger intensiv untersucht worden. Bernard et al. (2005b) beschreiben zum einen nicht-zentrosymmetrische π -konjugierte Systeme, die das Dodecahydro-*closo*-dodecaborat als Donor und eine Cyanogruppe als Akzeptor enthalten. Die Verknüpfung des Clusters mit dem π -System erfolgt über die Bildung einer Schiff-Base (Sivaev et al. 1999) (Schema 16). Der Donor-Effekt des Clusters wurde über lineare UV-Vis-Absorptionsstudien dieser Verbindungen, im Vergleich mit den entsprechenden borfreien und dafür Methylgruppen tragenden Schiff-Basen, nachgewiesen. Es handelt sich um die ersten B_{12} -haltigen Verbindungen mit TPA Eigenschaften.



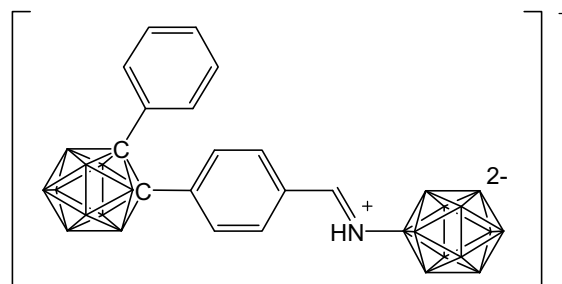
Schema 16. Nicht-zentrosymmetrische π -konjugierte B_{12} -haltige Systeme (Bernard et al. 2005b)

Des Weiteren untersuchten Bernard et al. (2006) auch zentrosymmetrische clusterhaltige Verbindungen, die zwar aufgrund der Zentrosymmetrie keine nichtlinear optischen Effekte zweiter Ordnung hervorrufen, jedoch erweisen sie sich mit einer Resonanz für Zwei-Photonen-Absorption (TPA) als interessant für NLO-Prozesse dritter Ordnung. Es werden u. a. verzweigte Systeme, die erstmalig drei Dodecaborateinheiten enthalten, beschrieben (Schema 17).



Schema 17. Zentrosymmetrische π -konjugierte B_{12} -haltige Systeme (Bernard et al. 2006)

In unserer Arbeitsgruppe wurde erstmals eine Verbindung im Rahmen einer Diplomarbeit von Schrigten erhalten, die beide Cluster enthält (Schema 18): zum einen das Dodecahydro-*c/oso*-dodecaborat(2-) als Donor- und zum anderen das *o*-Carboran als Akzeptor und zwar, analog zu Bernard et al. (2005b), über ein Schiff-Base-System miteinander verknüpft (Schrigten, Diplomarbeit 2008).



Schema 18. Dodecaborat- und *o*-Carboranhaltige Schiff-Base (Schrigten, Diplomarbeit 2006)

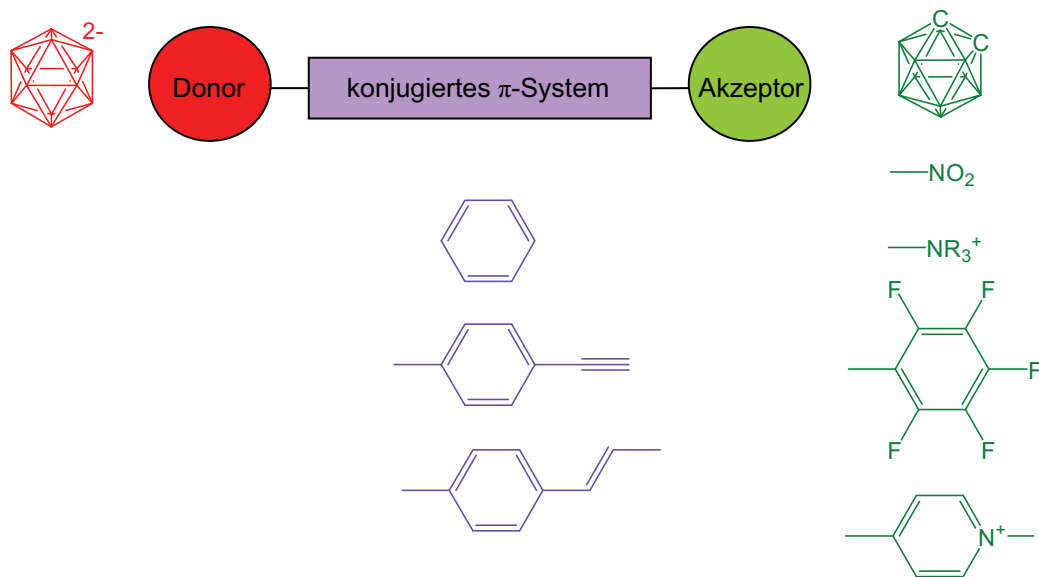
Leider sind die Schiff-Basen hydrolytisch relativ instabil, als dass sie eine tatsächliche Anwendung erfahren könnten (Bernard et al. 2006). Eine Reduktion des Imins (Sivaev et al. 1999) zu einem Ammonium würde zwar die Stabilität wesentlich erhöhen, eine Konjugation jedoch nicht mehr ermöglichen.

1.4 Aufgabenstellung

1.4.1 Vorüberlegungen und Zielsetzung

Die bisher untersuchten optischen Eigenschaften der Derivate des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ sagen für Verbindungen, in denen der B_{12} -Cluster als Donor in Kombination mit Akzeptoren vorliegt, eine hohe Wahrscheinlichkeit voraus, dass sie für nichtlinear optische Materialien geeignet sind. Mit der Darstellung solch neuer dodecaboratclusterhaltiger Verbindungen soll sich diese Arbeit auseinandersetzen.

Der schematische Aufbau dieser nichtlinear optischen Moleküle, einige Akzeptoren und konjugierte π -Systeme, die in dieser Arbeit eine Rolle spielen sollen, sind im Schema 19 aufgeführt.



Schema 19. Aufbau von Verbindungen mit eventuellen nichtlinear optischen Effekten

Die Möglichkeiten der Substitution des Dodecaborats wurden schon eingehend in Abschnitt 1.3.2 erläutert und einige dieser Substitutionen können nun eventuell zur Darstellung dieser „push/pull“-Verbindungen genutzt werden.

Palladiumkatalysierte Kupplungen

Ein Ziel ist es das Dodecaborat irreversibel mit einem akzeptortragenden konjugierten π -System zu verknüpfen. Eine Möglichkeit aromatische Systeme direkt an den Dodecaboratcluster zu bringen, d. h. via B-C Bindung, bieten die von Peymann et al. (1998) beschriebenen palladiumkatalysierten Kupplungen mit dem monoiodierten Cluster und entsprechenden Grignard-Reagenzien. Allerdings schlugen bedauerlicherweise gerade die Reaktionen mit ungesättigten Grignard-Reagenzien, wie Ethinyl-, Vinyl- und Allylmagnesiumbromid, die besonders interessant sind für den Aufbau konjugierter π -Systeme, fehl (s. Abschnitt 1.3.2). Alkinyl- bzw. Alkenylderivate des Dodecaborats wären besonders interessant für eine weitere Umsetzung mit akzeptortragenden Arylhalogeniden, z. B. über Sonogashira-Kupplung bzw. Heck-Reaktion, wobei als Akzeptoren z. B. Nitro-, Cyano-, Perfluorphenyl-, Ammoniogruppen oder *o*-Carborane, denkbar sind. Dodecaborat-Alkinyl-Akzeptor-Verbindungen sind ähnlich den von Humphrey et al. (2001) (s. Abschnitt 1.2, Schema 5) beschriebenen Alkinylmetallverbindungen als NLO-Moleküle vorstellbar.

Am Einfachsten wäre es NLO-Verbindungen durch direkte palladiumkatalysierte Kupplungen mit akzeptortragenden Grignard-Reagenzien von z. B. Halogennitroaromaten, Halogencarboranen, Halogenpyridinen, Halogenanilinen etc. zu erhalten. In den letzten beiden Fällen (Pyridine und Aniline) eröffnen die Stickstoffe Möglichkeiten zur Alkylierung, um induktiv elektronenziehende Akzeptoren zu erhalten.

Verknüpfung des Dodecaborats mit *o*-Carboranen

Ebenfalls sehr interessant ist, ob die von Abe et al. (1998) berechnete Dodecaboratcluster-*o*-Carboran-Dyade (s. Abschnitt 1.3.4, Schema 10) präparativ zugänglich ist. Wenn dies der Fall ist, könnte man durch weitere Untersuchungen der optischen Eigenschaften überprüfen, ob die *ab initio* berechneten Hyperpolarisierbarkeiten bestätigt werden können. Für die Darstellung von *o*-Carboranen benötigt man Alkine, *nido*-Decaboran(14) und eine Lewis-Base (Zakharkin et al. 1966, Fein et al. 1963). Um die beiden Borcluster direkt aneinander zu binden, müsste man folglich eine Dreifachbindung an das Dodecahydro-*closo*-dodecaborat(2-) bekommen, mit der das *nido*-Decaboran(14) reagieren könnte.

Generell sind Verbindungen in denen beide Cluster, das Dodecaborat und das *o*-Carboran, über ein konjugiertes π -System miteinander verknüpft sind von Interesse, da diese bisher nicht beschrieben wurden. Die im Rahmen der in unserer Arbeitsgruppe

angefertigten Diplomarbeit von Schrighten dargestellte Schiff-Base ist die erste - noch unveröffentlichte - Verbindung dieser Art (s. Abschnitt 1.3.5, Schema 18).

Einführung des Dodecaborats in Nitroanilinderivate

4-Nitroanilin ist der Vergleichsstandard für nichtlinear optische Verbindungen, jedoch kristallisiert es zentrosymmetrisch (s. Abschnitt 1.1.2, Abb. 2), weshalb die Verbindung selbst nicht für eine NLO-Anwendung geeignet ist (Miyata et al., Patent 1994).

Die Idee ist es den Cluster über die Aminogruppe an solch ein Nitroanilin-System anzubringen. Das Dodecaborat könnte dadurch zusätzlich zur Aminogruppe Donoreinfluss ausüben. Die Hyperpolarisierbarkeiten müssten erwartungsgemäß um ein Vielfaches höher sein. Der zusätzliche Donoreinfluss des Dodecaborats könnte über einen Vergleich der UV-Vis-Absorptionsspektren des borclusterhaltigen und des borclusterfreien Moleküls (Nitroanilin) bestimmt werden.

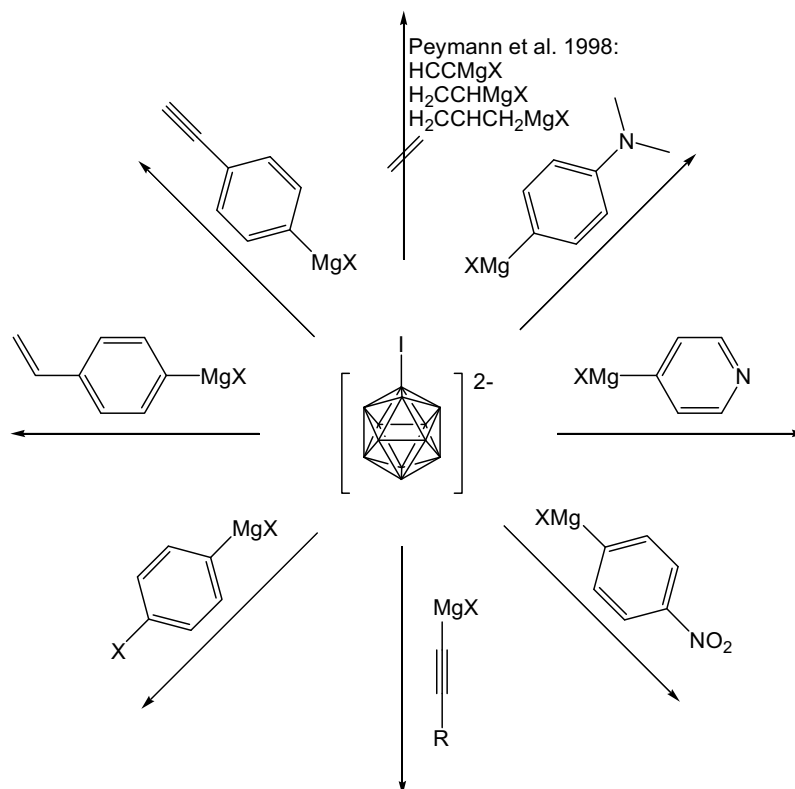
Außerdem kann bei dieser Art von Cluster-Nitroanilin-Verbindungen eventuell eine zentrosymmetrische Anordnung im Kristall verhindert werden, indem man Substituenten wählt, die nicht die Möglichkeit einer symmetrischen Anordnung durch entsprechende Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bieten, z. B. 2,4-Dinitroanilin. In Hinsicht auf die Kristallisation kann es ebenfalls von Vorteil sein, dass es sich bei dieser Art der geplanten Verbindungen um Salze handelt, bei denen es durch Coulomb-Wechselwirkungen zu einer Störung der zentrosymmetrischen Kristallisation kommt (Marder et al. 1989). Auch eine Chiralität der Moleküle kann eine zentrosymmetrische Kristallisation verhindern (Marder et al. 1989). Ein Beispiel für solch eine Verbindung wurde bereits in Abschnitt 1.2 näher erläutert: in Dinitrophenylmethylalaninat (DPMA) wurde eine chirale Gruppe zur Beeinflussung der Kristallisation an den Stickstoff von 2,4-Dinitroanilin eingeführt (Oudar und Chemla 1977). Ähnlich könnte mit dem Dodecaborat und z. B. 2,4-Dinitroanilin verfahren werden, um eine zentrosymmetrische Kristallisation zu vermeiden.

1.4.2 Syntheseplan

Palladiumkatalysierte Kupplungen

Für die Durchführung der palladiumkatalysierten Kupplungen wird zunächst der monoiodierte Dodecaboratcluster benötigt, der aus dem Natriumsalz des $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ und Iod in einem Methanol/Wasser Gemisch hergestellt wird (Knoth et al. 1964a).

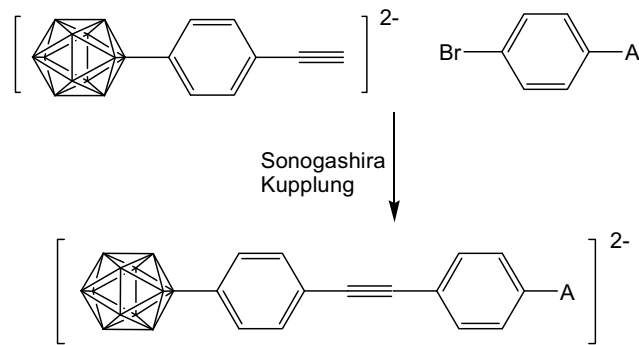
Für den Zweck einer Synthese von nichtlinear optischen Verbindungen sind zunächst die Grignard-Reagenzien interessant, die Aromaten, Doppel- und Dreifachbindungen enthalten, da sie die Grundlage für den Aufbau eines konjugierten π -Systems bilden. Des Weiteren muss entweder das Grignard-Reagenz selbst den Akzeptor tragen oder aber es muss weitere Möglichkeiten geben das π -System auszubauen, d. h. es müssen weitere funktionelle Gruppen vorhanden sein. Für den ersten Fall müsste zunächst überprüft werden, ob es möglich ist aus 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin, 1-Brom-4-nitrobenzol, 4-Brompyridin etc. direkt Grignard-Reagenzien herzustellen, die dann mit dem monoiodierten Dodecaborat gekuppelt werden könnten (Schema 20). Im Falle des Anilin- bzw. des Pyridinderivates würde eine darauf folgende Alkylierung mit z. B. Methyljodid zu dem entsprechenden Akzeptor führen.



Schema 20. Möglichkeiten für palladiumkatalysierte Kupplungen des Iodundecahydro-*closo*-dodecaborats ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$; $\text{R} = \text{z. B. Aryl}$)

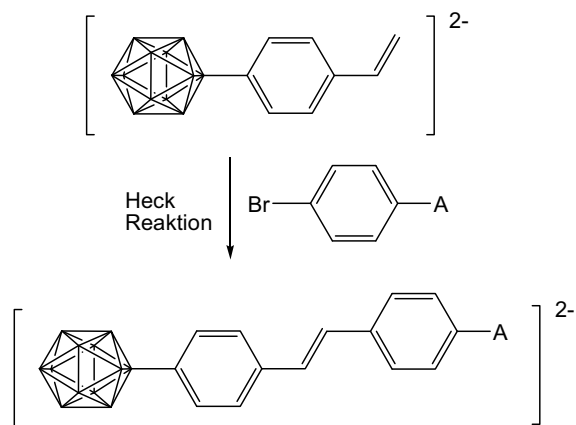
Beispiele für letzteren Fall - die Darstellung von funktionalisierten Dodecaboratderivaten, die noch weitere Umsetzungen ermöglichen - sind B_{12} -Derivate, die z. B. durch palladiumkatalysierte Kupplung mit 4-Bromstyrol oder 4-Bromphenylacetylen erhalten werden könnten (Schema 20). Diese Verbindungen selbst tragen zunächst noch keine

Akzeptoren, können aber durch Heck-Reaktionen bzw. Sonogashira-Kupplungen weiter funktionalisiert werden. Ein Beispiel hierfür ist in Schema 21 aufgezeigt: 4-Ethynylphenylundecahydro-*closo*-dodecaborat ermöglicht eventuell Sonogashira-Kupplungen an dem terminalen Alkin mit entsprechenden akzeptortragenden Halogenverbindungen.



Schema 21. Sonogashira-Kupplung des 4-Ethynylphenylundecahydro-*closo*-dodecaborats mit akzeptortragenden Arylhalogeniden

Nicht nur Sonogashira-Kupplungen sind interessant für die Darstellung konjugierter Systeme sondern auch Heck-Reaktionen. Könnte man ein B₁₂-Styrolderivat herstellen würden sich verschiedenste Möglichkeiten für Heck-Reaktionen eröffnen (Schema 22).

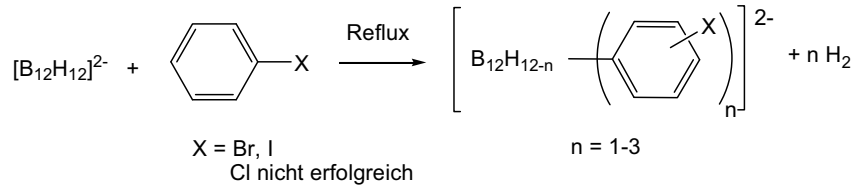


Schema 22. Heck-Reaktionen des 4-Styrylundecahydro-*closo*-dodecaborats mit akzeptortragenden Arylhalogeniden

Als Akzeptoren für beide Kupplungsreaktionen sind z. B. Nitro- und perfluorierte Phenylgruppen, sowie *o*-Carborane denkbar.

Auch ein B₁₂-Derivat, welches ein Halogen als weitere funktionelle Gruppe trägt bietet zahlreiche Möglichkeiten für weitere Reaktionen und Kupplungen (Schema 20). Preetz

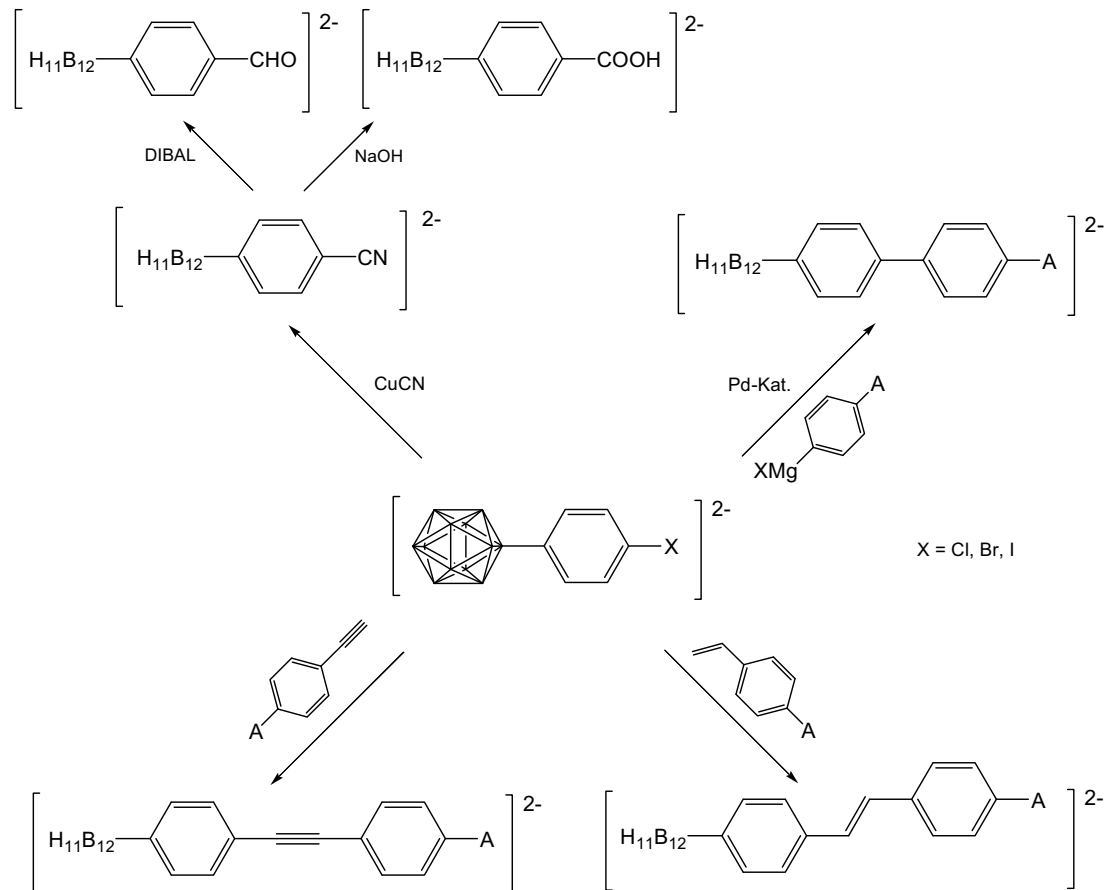
und von Bismarck (1991) beschreiben die Umsetzung von Brom- bzw. Iodbenzol mit dem Tetrabutylammoniumsalz (TBA) des Dodecahydro-*closo*-dodecaborats(2-) bei hohen Temperaturen, wobei das entsprechende Halogenderivat, allerdings nicht nur die *para*-, sondern auch die *meta*-substituierte Variante entsteht. Außerdem kommt es zu Mehrfachsubstitutionen (Schema 23).



Schema 23. Umsetzung von TBA₂B₁₂H₁₂ mit Halogenbenzolen
(Preetz und von Bismarck 1991)

Eventuell kann über eine Kupplungsreaktion des monoiodierten Dodecaborats mit einem 1,4-Dihalogenbenzol ein besseres Ergebnis erzielt werden. Das Halogen könnte dann z. B. wenn möglich in weiteren Kupplungsreaktionen umgesetzt oder durch Rosenmund-von Braun-Reaktion mit Kupfer(I)cyanid zur Cyanogruppe umfunktionalisiert werden, wobei es sich bei dem Cyanosubstituenten um einen Akzeptor handelt (Schema 24).

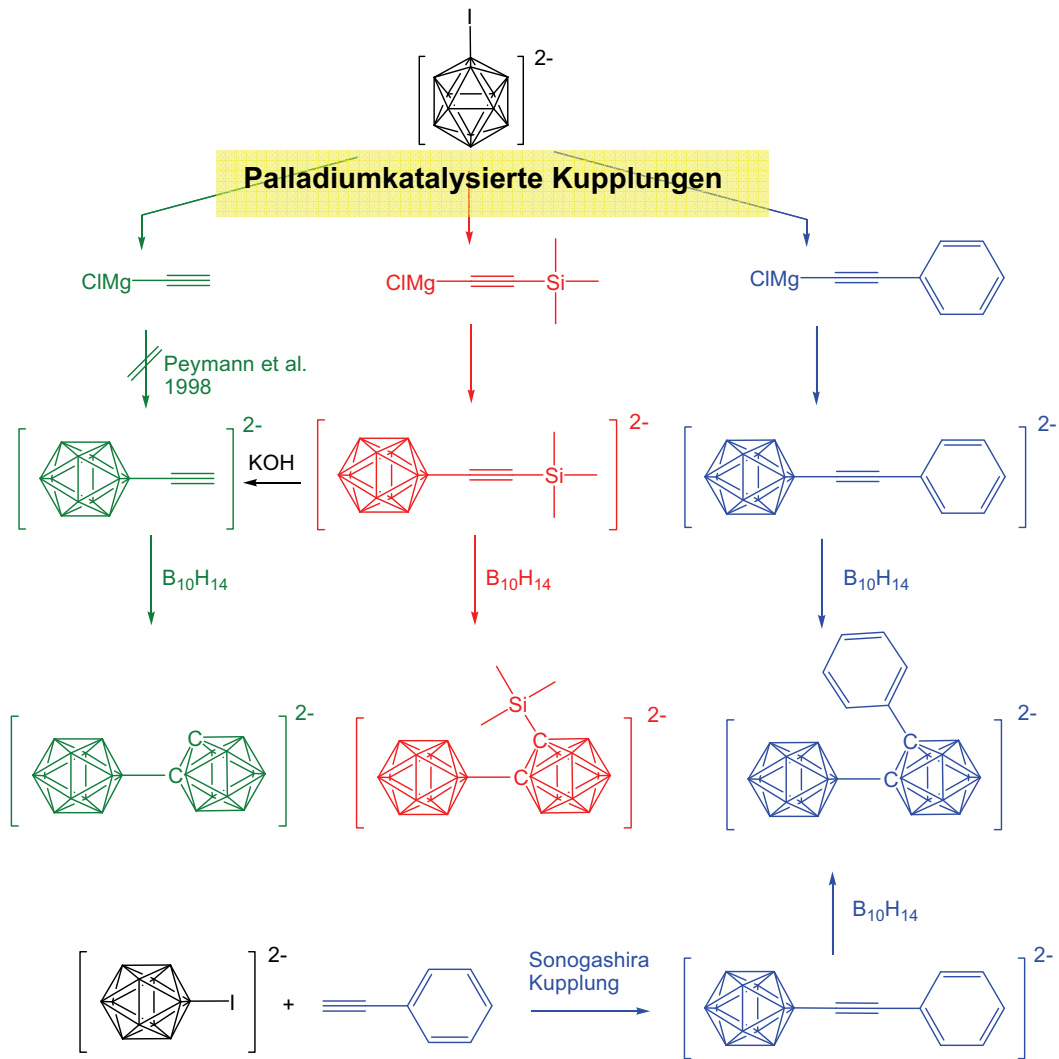
Auch die Cyanogruppe eröffnet wiederum weitere Wege für Funktionalisierungen, z. B. durch Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid zum Aldehyd, welches die Möglichkeit zum Ausbau der π -Brücke z. B. über eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion bietet. Durch alkalische Hydrolyse des Cyanosubstituenten könnte theoretisch eine Carbonsäuregruppe erhalten werden, wiederum eine funktionelle Gruppe, welche ebenfalls die Möglichkeit einer Umsetzung mit akzeptortragenden Verbindungen bietet (Schema 24).



Schema 24. Mögliche Reaktionen eines 4-Halogenphenylundecahydro-closo-dodecaborats

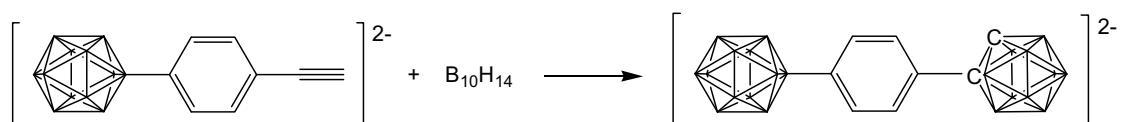
Verknüpfung des Dodecaborats mit o-Carboranen

Um die von Abe et al. 1998 *ab initio* berechnete Dodecaborat-o-Carboran-Dyade herzustellen, müsste zunächst eine Dreifachbindung an den B_{12} -Cluster gebracht werden. Es sollen palladiumkatalysierte Kupplungen mit Phenylacetylen- und Trimethylsilylacetylenmagnesiumchlorid und dem monoiodierten Dodecaboratcluster durchgeführt werden. Erhält man den alkinylsubstituierten Cluster, wird mit *nido*-Decaboran(14) in Toluol mit Acetonitril als Lewis-Base umgesetzt (Zakharkin et al. 1966, Fein et al. 1963) (Schema 25).



Schema 25. Darstellungsmöglichkeiten von alkinylsubstituierten B_{12} -Clustern und dessen Umsetzungen mit *nido*-Decaboran(14)

Das bereits erwähnte Ethinylphenylkupplungsprodukt (Schema 20) wäre nicht nur für Sonogashira-Kupplungen interessant sondern ebenfalls für eine Umsetzung mit *nido*-Decaboran(14). Daraus resultieren könnte ein *o*-Carboran, welches über einen Phenylring (= π -konjugiertes System) mit dem Dodecaborat verknüpft ist (Schema 26).

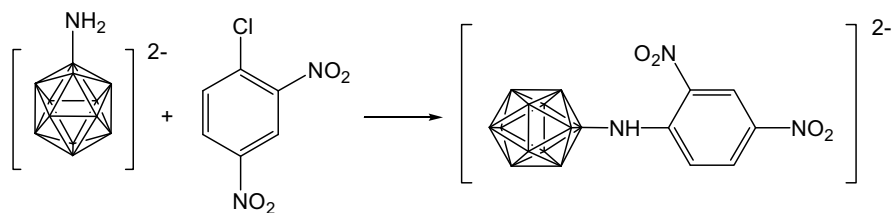


Schema 26. Dodecaborat und *o*-Carboran verknüpft über ein π -konjugiertes System

Nitroanilinderivate

Es gibt verschiedene Möglichkeiten den Cluster über eine Aminogruppe an ein Nitroanilinderivat zu knüpfen.

Für eine dieser Möglichkeiten benötigt man das $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$, welches gemäß Hertler et al. (1964) aus dem Dodecaborat und Hydroxylamin-O-sulfonsäure hergestellt werden kann. Es könnte versucht werden das $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ zu deprotonieren, um es dann an einen Akzeptor-tragenden Aromaten nucleophil angreifen zu lassen. Aus der organischen Chemie sind entsprechende aromatische Substitutionen bekannt, wo z. B. Halogene oder Nitrogruppen durch ein Nucleophil substituiert werden. Voraussetzung ist allerdings ein durch Akzeptoren, wie Nitro- oder Cyanogruppen, deaktivierter Aromat. Diese elektronenziehenden Gruppen müssen sich in *ortho*- oder *para*-Stellung zur Abgangsgruppe befinden. Das Halogen des 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol kann z. B. durch Hydroxid, Ammoniak und Alkoholat ausgetauscht werden. Eine Reaktion mit $[B_{12}H_{11}NH_2]^{2-}$ müsste also theoretisch ebenfalls möglich sein (Schema 27).

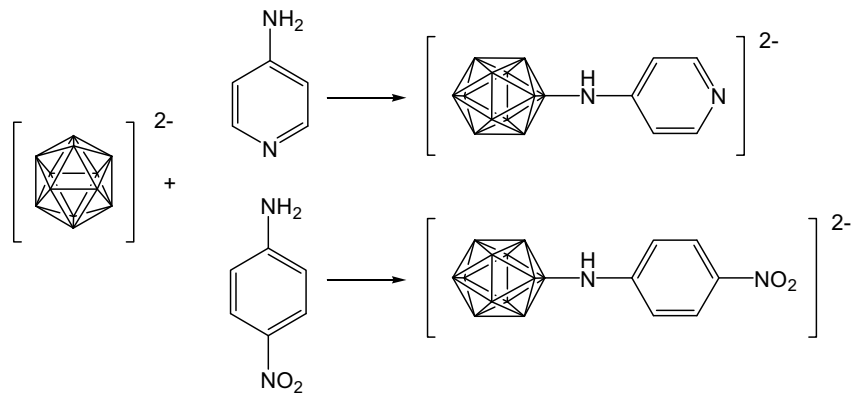


Schema 27. Nucleophile aromatische Substitution von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit $[B_{12}H_{11}NH_2]^{2-}$

Die Hyperpolarisierbarkeit einer solchen Verbindung läge sehr wahrscheinlich um ein Vielfaches über der des 2,4-Dinitroanilins, mit einem β -Wert von $21 \cdot 10^{-30}$ esu (Oudar und Chemla 1977), welches sich von dem Produkt nur durch die zusätzliche B_{12} -Einheit unterscheiden würde. Des Weiteren sind die Voraussetzungen für eine nicht-zentrosymmetrische Kristallisation sehr gut: zum einen handelt es sich bei diesen Verbindungen generell um Salze und zusätzlich ist ein Stickstoff grundsätzlich durch seine vier verschiedenen Substituenten chiral (Marder et al. 1989), wobei diese Chiralität allerdings durch eine Konjugation des freien Elektronenpaares in den aromatischen Ring aufgehoben wird.

Koch und Preetz (1997b) beschreiben eine weitere Methode zur Darstellung ähnlicher Verbindungen, in der als Ausgangssubstanz allerdings nicht $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ sondern $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ dient: die Reaktion von 4-Aminopyridin mit Dodecahydro-*closo*-dodecaborat(2-)

bei hohen Temperaturen ergibt das entsprechende Pyridylaminderivat. Eine ähnliche Umsetzung wäre z. B. mit 4-Nitroanilin denkbar (Schema 28).



Schema 28. Reaktion von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ mit 4-Aminopyridin (Koch und Preetz 1997b) bzw. 4-Nitroanilin

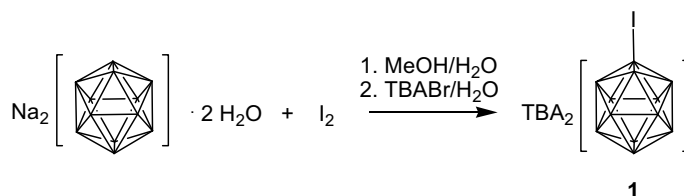
Diese in Schema 28 aufgeführte Verbindung, unterscheidet sich vom Vergleichsstandard 4-Nitroanilin wiederum nur durch den zusätzlichen Borcluster. Der Vorteil einer solchen Verbindung wäre zum einen, wie auch schon bei dem in Schema 27 aufgeführten Molekül, die erwartete höhere Hyperpolarisierbarkeit, und zum anderen die mögliche nicht-zentrosymmetrische Kristallisation.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Verknüpfung von Dodecahydro-*closo*-dodecaborat(2-) mit Akzeptoren über π -Systeme mittels palladiumkatalysierter Kupplungen

2.1.1 Darstellung von $TBA_2B_{12}H_{11}I$

Die von Peymann et al. (1998) beschriebenen palladiumkatalysierten Kupplungen werden mit dem monoiodierten Dodecaboratclusters $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$ (**1**) durchgeführt. Dieser wird aus dem Natriumsalz des Dodecahydro-*closo*-dodecaborats(2-) und Iod in einem Methanol/Wasser Gemisch hergestellt (Knoth et al. 1964a) (Schema 29).



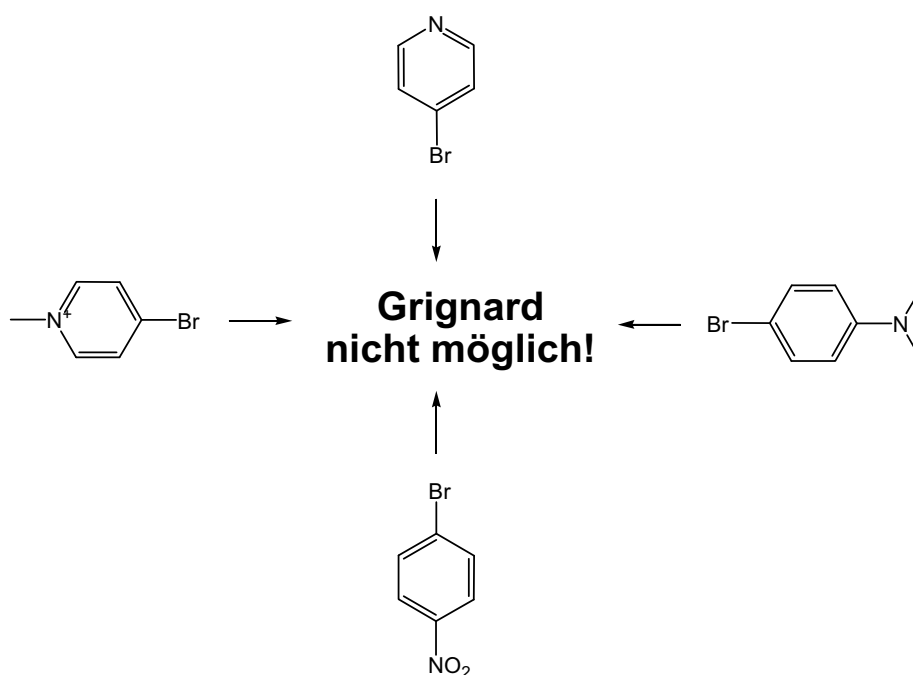
Schema 29. Darstellung von Iodundecahydro-*closo*-dodecaborat(2-) (Knoth et al. 1964a)

Nach Neutralisation mit Ammoniumhydroxid wird in der Literatur mit Tetramethylammoniumchlorid ausgefällt. Für die Kupplungsreaktionen nach Peymann et al. (1998) wird das Tetrabutylammoniumsalz benötigt, daher wird zunächst das Lösungsmittel eingeeengt (d. h. das Methanol entfernt, da die TBA-Salze des Clusters in Methanol etwas löslich sind), und mit einem geringen Überschuss an Tetrabutylammoniumbromid (1 eq $Na_2B_{12}H_{11}I$:2,2 eq TBABr) ausgefällt. Der abfiltrierte weiße Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen, um das Tetrabutylammoniumiodid, welches aus entstandener Iodwasserstoffsäure durch Zugabe von TBABr ebenfalls in kaltem Wasser ausfällt, jedoch in heißem löslich ist, zu entfernen. Da es bei der Umsetzung des Clusters mit Iod wiederholt zu Mehrfachiodierungen des Clusters kam, wurde die Zugabe der Menge an Iod, die Menge an Lösungsmittel und die Reaktionszeit optimiert. Die besten Ergebnisse wurden erzielt mit einer geringeren Iodmenge (1:0,6) und mehr Lösungsmittel (für 0,0223 mol $Na_2B_{12}H_{12}$ 50 ml Wasser und 150 ml Methanol und für 0,0134 mol Iod 200 ml Methanol). Das Zutropfen der methanolischen Iodlösung dauerte ca. 24 Stunden und das Reaktionsgemisch wurde mindestens zwei Tage gerührt bevor es aufgearbeitet wurde. Der iodierter Cluster wird mit einer Ausbeute um die 53 % erhalten.

Eine mögliche Erklärung für die geringe benötigte Iodmenge - bei einem Verhältnis von 1:0,6 würde man nur 60 % iodierten Cluster erwarten, die restlichen 40 % müssten $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ sein - ist, dass bei der Reaktion Iodwasserstoff entsteht, was durch den sauren pH-Wert der Lösung bestätigt wird. Knoth et al. (1964a) erwähnen, dass die Halogenierung des Dodecaborats ebenfalls mit Halogenwasserstoffen, und zwar in Form einer säurekatalysierten nucleophilen Substitution möglich ist. Die protonierte Form $\text{H}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^-$ liegt im Gleichgewicht vor und kann somit als Elektrophil vom Halogenid angegriffen werden. Da aufgrund der langsamen Entfärbung der braunen Iodlösung über einen langen Zeitraum zugetropft wird und das Reaktionsgemisch nach Zugabe des Iods noch zwei Tage gerührt wird, ist es möglich, dass die Iodierung auch durch Iodwasserstoff erfolgt. Schnelleres Zutropfen einer Iodlösung im Verhältnis 1:1 und bzw. oder sofortige Aufarbeitung führte immer zu einem hohen Grad an Mehrfachiodierung. Die Erhöhung der Lösungsmittelmenge erfolgte aus den allgemein bekannten Gründen: in einer konzentrierteren Lösung würden die Edukte schneller aufeinander treffen und somit eine Mehrfachhalogenierung begünstigt werden.

2.1.2 Nitroaryl-, Pyridin- und Anilinmagnesiumhalogenide

Zu den palladiumkatalysierten Kupplungen muss als erstes erwähnt werden, dass die naheliegendsten Umsetzungen des monoiodierten Clusters **1** mit Grignard-Reagenzien die schon Akzeptoren enthalten nicht möglich ist. Im Falle des 1-Brom-4-nitrobenzol macht die Wechselwirkung des Magnesiums mit der Nitrogruppe eine Bildung des Arylmagnesiumhalogenids unmöglich. Des Weiteren sind auch keine Organomagnesiumverbindungen von Pyridin- und Anilinhalogeniden darstellbar (Schema 30). 4-Brompyridin ist ausschließlich in nicht zu konzentrierter, kalter Etherlösung stabil (Rabjohn et al. 1952) und zersetzt sich aus diesem Grund beim Erhitzen während der Grignard-Reaktion. Auch eine Umsetzung des zuvor mit Methyljodid alkylierten 4-Brompyridin mit Magnesium und einem Kristall Iod führte nicht zum gewünschten Grignard-Reagenz. Die Pyridin- und Anilinderivate wären interessant, da sie nach einer Alkylierung eine positive Ladung tragen würden und somit induktiv elektronenziehende Akzeptoreigenschaften aufweisen könnten. Im Falle des *N*-alkylierten Pyridins wären dem DAST (Abschnitt 1.2, Schema 1), welches eine hohe Hyperpolarisierbarkeit aufweist, ähnliche Moleküle leicht über palladiumkatalysierte Kupplung zugänglich gewesen.



Schema 30. 4-Brompyridin, 4-Brom-*N*-methylpyridin, 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin und 1-Brom-4-nitrobenzol

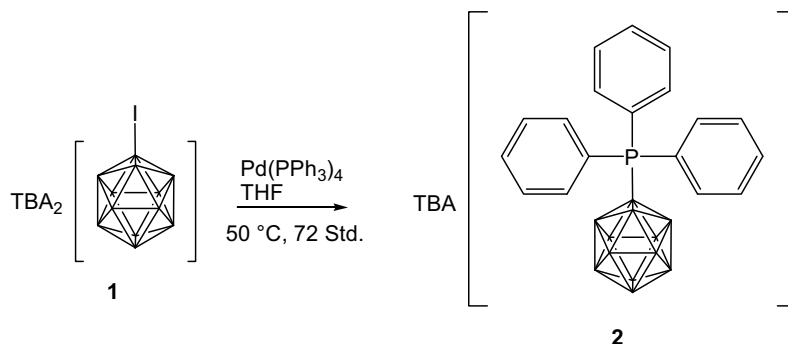
Aufgrund der Tatsache, dass mit diesen Verbindungen keine palladiumkatalysierten Kupplungen durchgeführt werden können, müssen andere Strategien entwickelt werden, um über Mehrstufensynthesen, die ab Abschnitt 2.1.4 erläutert werden, die gewünschten akzeptortragenden B₁₂-Derivate zu erhalten.

2.1.3 Nebenreaktion der palladiumkatalysierten Kupplungen

Die von Peymann et al. (1998) beschriebenen palladiumkatalysierten Kupplungen werden mit einer Palladium(II)-Spezies, dem *trans*-Dichlorbis(triphenylphosphin)-palladium(II) und Kupfer(I)iodid in 1,4-Dioxan und dem entsprechenden Grignard-Reagenz in einem molaren Verhältnis von 1:9 in Etherlösung (Tetrahydrofuran bzw. Diethylether) bei Refluxtemperatur durchgeführt.

Das Problem der palladiumkatalysierten Kupplungen ist die Entstehung eines Nebenprodukts: [B₁₂H₁₁I]²⁻ reagiert nicht ausschließlich mit dem Grignard-Reagenz, sondern auch mit dem Katalysator PdCl₂(PPh₃)₂ und zwar zu einem Triphenylphosphinderivat [B₁₂H₁₁PPh₃]⁻ (**2**). In den meisten Fällen lässt sich im negativen

ESI-Massenspektrum neben dem Kupplungsprodukt ein Peak der Masse m/z 403 mit geringer Intensität detektieren, der dem Triphenylphosphinderivat zuzuweisen ist. Bernard et al. (2005a) beschreiben eine ähnliche Reaktion, die zu diesem Triphenylphosphinderivat **2** führt: das monoiodierte Dodecaborat (**1**) wird mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) umgesetzt (Schema 31).



Schema 31. Reaktion von Iodundecahydro-*c/oso*-dodecaborat(2-) mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (Bernard et al. 2005a)

Diese Reaktion findet anscheinend auch in geringem Maße bei den Kupplungsreaktionen mit dem *trans*-Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II) statt.

Nach Austesten einiger Laufmittel zur Abtrennung des während der palladiumkatalysierten Kupplungsreaktionen auftretenden unerwünschten Nebenprodukts über eine Chromatographiesäule mit Kieselgel als stationäre Phase, erwies sich eine Mischung von Dichlormethan und Acetonitril im Verhältnis 7,8:1 am geeignetsten, in der als erste Fraktion immer das B₁₂-Triphenylphosphinderivat **2** von der Säule eluiert.

2.1.4 Palladiumkatalysierte Kupplungen mit ungesättigten Grignard-Reagenzien

Die für die Zwecke der nichtlinearen Optik interessanten Kupplungen, d. h. mit ungesättigten Grignard-Reagenzien, scheinen gemäß Peymann et al. (1998) problematisch: Kupplungen mit Ethinyl-, Vinyl- und Allylmagnesiumbromid waren nicht erfolgreich. Eine mögliche Erklärung hierfür war die Entstehung eines Palladium- π -Komplexes mit ungesättigten Grignard-Reagenzien, der eine Konkurrenz zu der gewünschten σ -Bor-Palladium-Spezies darstellt. In Abb. 10 ist der vermutete Mechanismus der palladiumkatalysierten Kupplung aufgeführt, der für ähnliche Kupplungen mit *B*-Iodcarboran schon postuliert wurde (Zheng et al. 1995, Jiang et al. 1996).

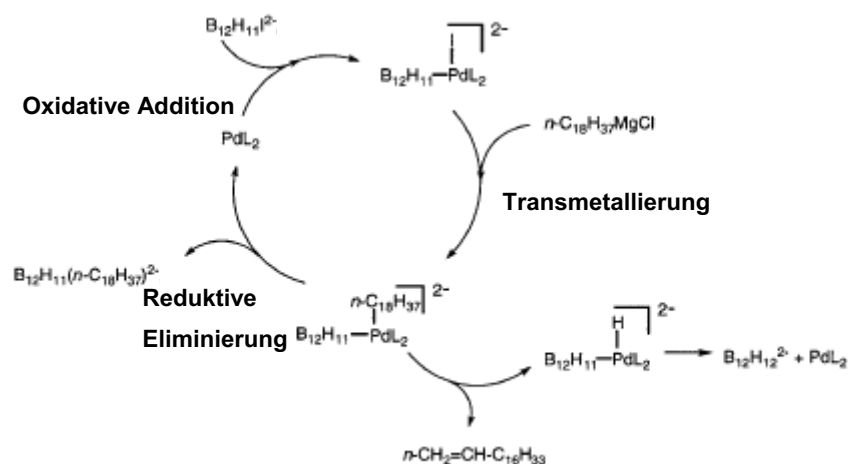
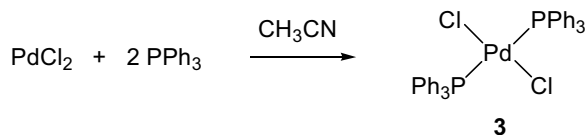


Abb. 10 Mechanismus der palladiumkatalysierten Kupplung von $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$ mit Grignard-Reagenzien (hier: *n*-Octadecylmagnesiumchlorid)(Peymann et al. 1998)

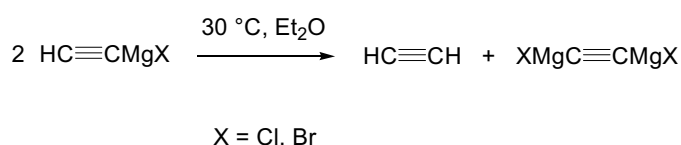
Zu diesem Mechanismus ist anzumerken, dass die katalytisch aktive Spezies nicht Pd(II) sondern Pd(0) ist. Pd(0) wird durch Reduktion des Pd(II) mittels Reaktion mit den Reaktanden, dem Lösungsmittel oder der Liganden gebildet. Der hier verwendete Pd(II)-Katalysator $PdCl_2(PPh_3)_2$ (**3**) gibt im Lösungsmittel seine zwei Chloridliganden ab und es entsteht somit das aktive Pd(0). Beim Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium(0) werden auch zwei der vier Triphenylphosphinliganden abgegeben, jedoch hat dies keinen Einfluss auf die Oxidationsstufe, da die Liganden keine Ladung tragen, es liegt hier also von Beginn an die aktive Pd(0)-Spezies vor. Aufgrund seiner höheren Stabilität und geringeren Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit wird vorwiegend der *trans*-Dichlorbis-(triphenylphosphin)palladium(II)-Katalysator (**3**) in dieser Arbeit verwendet, der sehr einfach durch Refluxieren von Palladium(II)chlorid und Triphenylphosphin in Acetonitril hergestellt werden kann (van Leeuwen et al. 1998) (Schema 32).



Schema 32. Darstellung von *trans*-Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II) (van Leeuwen et al. 1998)

Um Dodecaboratderivate mit ungesättigten Kohlenwasserstoffresten zu erhalten wurden palladiumkatalysierte Kupplungen mit Trimethylsilylacetylen- bzw. Phenylacetylenmagnesiumchlorid erfolgreich durchgeführt und auch die Reaktionen mit dem Grignard-Reagenz von 4-Bromstyrol und ((4-Bromphenyl)ethinyl)trimethylsilan, Verbindungen, die

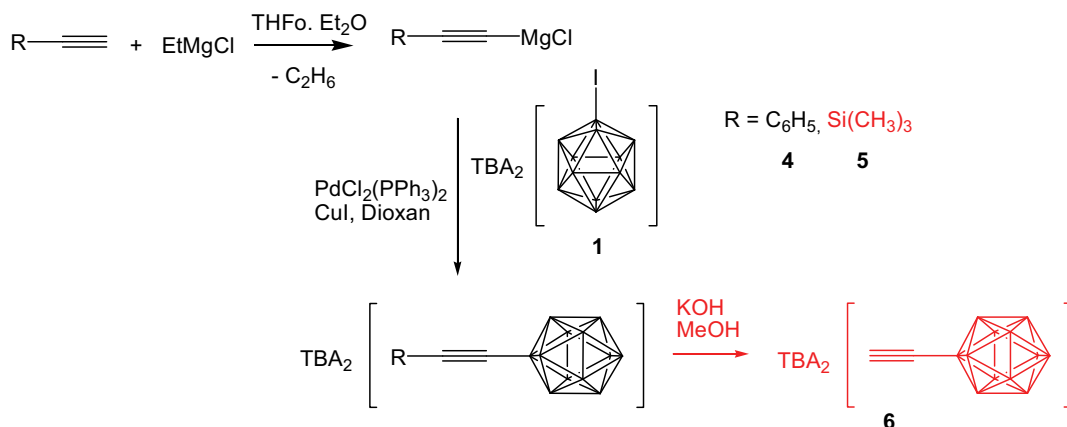
alle entweder eine Doppel- oder eine Dreifachbindung aufweisen, sind möglich. Daraufhin wurde die Reaktion des monoiodierten Clusters mit Ethynylmagnesiumchlorid nach Peymann et al. (1998) wiederholt und scheiterte, wie von ihm beschrieben. Auch mit $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ und ohne Kupferiodid ist diese Reaktion nicht möglich. Die Vermutung liegt nahe, dass die Hypothese der Bildung eines Palladium- π -Komplexes mit ungesättigten Grignard-Reagenzien nicht aufrecht zu erhalten ist. Der Grund für ein Scheitern der Reaktion mit Ethynylmagnesiumhalogenid liegt wohl eher in der Instabilität dieser Verbindung begründet (Vollhardt, 3. Auflage). Bei Temperaturen über $30\text{ }^\circ\text{C}$ disproportioniert das einfach metallierte Ethin zum Dianion, welches aufgrund seiner Unlöslichkeit nicht reagieren kann, und Ethin (Schema 33):



Schema 33. Disproportionierung des einfach metallierten Ethins (Vollhardt, 3. Auflage)

Die Wiederholung dieser Kupplung ausschließlich in THF und bei Raumtemperatur, um eine Disproportionierung des metallierten Ethins zu verhindern, war ebenfalls nicht erfolgreich, da anscheinend die Aktivierungsenergie, die für diese Art von Reaktionen benötigt wird, bei niedrigen Temperaturen nicht überwunden werden kann.

Durch Kupplung des monoiodierten Clusters mit dem Grignard-Reagenz von Trimethylsilylacetylen bzw. Phenylacetylen konnte erstmals eine Dreifachbindung direkt an das Dodecaborat gebracht werden. Das Grignard-Reagenz dieser Verbindungen wird durch die Umsetzung des entsprechenden Alkins mit Ethylmagnesiumchlorid in Tetrahydrofuran bzw. Diethylether erhalten, wobei das relativ acide Proton an der terminalen Dreifachbindung vom Ethylcarbanion des Grignard-Reagenzes abstrahiert wird und Ethan entweicht (Schema 34).

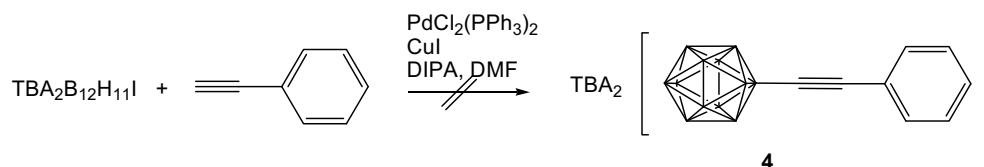


Schema 34. Darstellung der Alkinyldodecaborate durch palladiumkatalysierte Kupplung mit Iodundecahydro-*closo*-dodecaborat(2-)

Die Trimethylsilylgruppe von **5** ist offensichtlich nicht besonders stabil, da bei einer Aufreinigung mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan und Acetonitril (7,8:1) als Eluent neben dem geschützten auch das entschützte Produkt **6** im negativen ESI-Massenspektrum nachweisbar ist, welches vor der Aufreinigung nicht detektiert wurde. Aus diesem Grund ist ein vorheriges Entschützen mit Kaliumhydroxid in Methanol, um ausschließlich **6** zu erhalten, ratsam. Die Trimethylsilylgruppe dient ohnehin nur als Schutzgruppe, da für weitere Reaktionen (z. B. Sonogashira-Kupplungen) ein terminales Alkin benötigt wird.

In Abschnitt 2.3.3 wird auf eine weitere Möglichkeit zur erfolgreichen Darstellung des Phenylethinyldodecaborats **4**, durch die Umsetzung von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ mit Phenylacetylen, eingegangen.

Nicht erfolgreich hingegen erwies sich der Versuch das B_{12} -Phenylacetylenderivat auf dem Wege einer Sonogashira-Kupplung von **1** mit Phenylacetylen darzustellen (Schema 35):

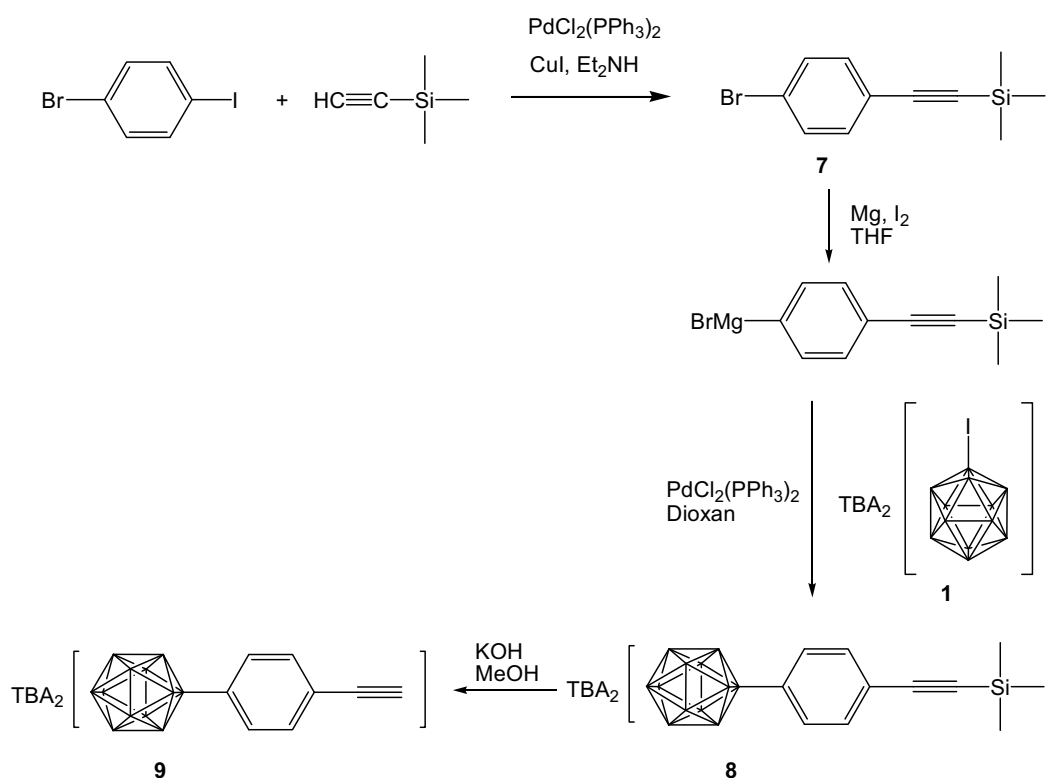


Schema 35. Sonogashira-Kupplung von Iodundecahydro-*closo*-dodecaborat(2-) mit Phenylacetylen

Als Base fungierte hier trockenes Diisopropylamin und es wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das gewünschte Produkt konnte nicht erhalten werden. Das

negative ESI-Massenspektrum zeigte, dass fast ausschließlich das Edukt **1** zurück gewonnen wurde und etwas Nebenprodukt $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{PPh}_3]^-$ (**2**) entstand.

Palladiumkatalysierte Kupplung von **1** mit dem Grignard-Reagenz von ((4-Bromphenyl)ethinyl)trimethylsilan (**7**) führte ebenfalls zu einer Verbindung, die eine Dreifachbindung enthält, die jedoch nicht direkt an das Boratom, sondern über einen Phenylring an das Dodecaborat geknüpft ist (Schema 36). ((4-Bromphenyl)ethinyl)trimethylsilan (**7**) wird durch eine Sonogashira-Kupplung von 1-Brom-4-iodbenzol mit Trimethylsilylacetylen, in Anwesenheit des Palladium(II)katalysators, Kupfer(I)iodid und trockenem Diethylamin, hergestellt (Steinmetz et al. 1994). Für die Stabilität des Grignard-Reagenzes ist die Trimethylsilylgruppe notwendig, sie kann bei Bedarf am Ende jedoch problemlos mit Kaliumhydroxid entfernt werden.

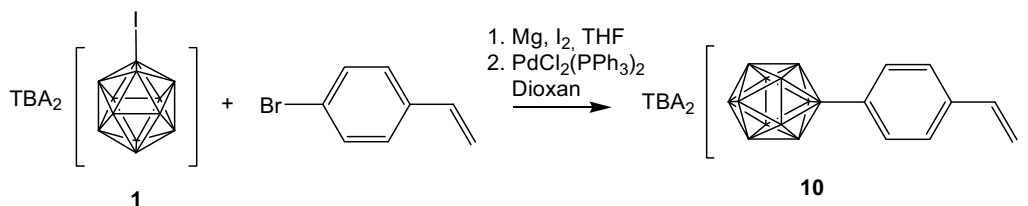


Schema 36. Darstellung des 4-Ethynylphenylundecahydro-*c/oso*-dodecaborats(2-)

Die Alkinylderivate des Clusters eröffnen nun alle, egal ob sich die Dreifachbindung direkt am Dodecaborat oder sich ein Phenylring zwischen Cluster und Alkynylgruppe befindet, vielfältige Möglichkeiten: zum einen kann das Alkin mit Halogenphenylverbindungen über Sonogashira-Kupplungen an entsprechende Akzeptoren geknüpft werden (s. Abschnitt 2.1.6), zum anderen kann die Dreifachbindung mit *nido*-Decaboran(14) zum *o*-Carboran reagieren, was im Falle der direkt B_{12} -Dreifachbindung substituierten Verbindung zu der von Abe et al. (1998) berechneten Dodecaborat-*o*-Carboran-Dyade führen würde. Die

Reaktionen der Alkinyldodecaboratderivate mit *nido*-Decaboran(14) werden ausführlich im Rahmen des Abschnitts 2.2 behandelt.

Ein weiteres palladiumkatalysiertes Kupplungsprodukt eines ungesättigten Grignard-Reagenzes wurde in Zusammenarbeit mit Baumann (Diplomarbeit, 2007) in guten Ausbeuten erhalten. Die Reaktion von **1** mit dem Grignard-Reagenz von 4-Bromstyrol ergab das entsprechende B₁₂-Styrolderivat **10** (Schema 37).



Schema 37. Darstellung des 4-Styrylundecahydro-*closo*-dodecaborats(2-)

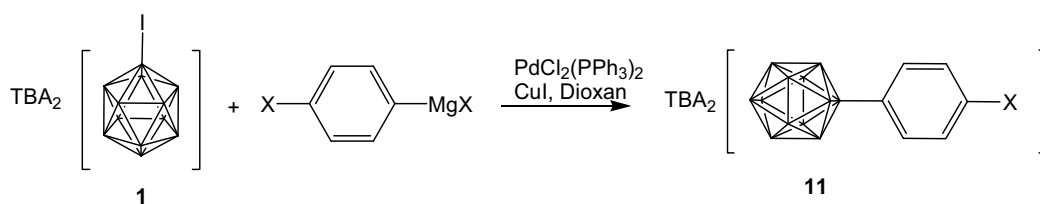
Dieses B₁₂-Styrolderivat bietet u. a. die Möglichkeit, durch Heck-Reaktionen mit akzeptortragenden Halogenaromaten zu interessanten nichtlinear optischen Verbindungen umgesetzt zu werden (s. Abschnitt 2.1.7).

2.1.5 Palladiumkatalysierte Kupplungen zum 4-Halogenphenylundecahydro-*closo*-dodecaborat und dessen Umsetzungen

Pretz und von Bismarck (1991) beschreiben eine weitere Möglichkeit - neben den palladiumkatalysierten Kupplungen - zur Darstellung von phenylsubstituierten Dodecaboraten, also einer Bor-Kohlenstoff-Bindung direkt an einen Aromaten, und zwar über die direkte Umsetzung von TBA₂B₁₂H₁₂ mit den entsprechenden Monohalogenbenzolen bei hohen Temperaturen. Brombenzol und Iodbenzol können zeitabhängig bis zu dreimal den Cluster substituieren. Chlorbenzol führt aufgrund seiner zu niedrigen Siedetemperatur von 132 °C nicht zum entsprechenden Halogenphenyl-dodecaborat (s. Abschnitt 1.4.2, Schema 23).

Der gravierende Nachteil dieser Reaktionen ist nicht nur die Mehrfachsubstitution, sondern ebenfalls die Besetzung der Substituenten in *meta*- und *para*-Position, d. h. es liegen zwei Isomere vor, deren Trennung nicht möglich ist.

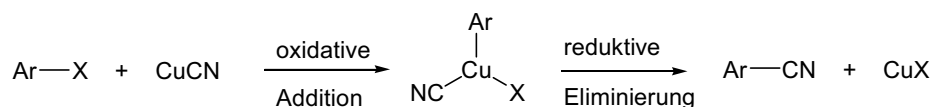
Um ein Isomerengemisch und eine Mehrfachsubstitution zu verhindern sollten Halogenphenyldodecaborate über palladiumkatalysierte Kupplungen mit den entsprechenden Grignard-Reagenzien von *p*-Dihalogenbenzolen hergestellt werden.



Schema 38. Palladiumkatalysierte Kupplung von Iodundecahydro-*c/oso*-dodecaborat(2-) mit *p*-Halogenphenylmagnesiumhalogenid ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Die zunächst als die geeignetere Methode vermutete Kupplung eines Grignard-Reagenzes von 1-Brom-4-iodbenzol mit dem monoiodierten Dodecaborat **1** schlug fehl. Die Überlegung war, dass hier bevorzugt nur an einer Seite das Magnesium zu einem Grignard reagiert und eine beidseitige Clustersubstitution somit verhindert werden könnte. Allerdings konnte mit *p*-Dichlorbenzol das entsprechende 4-Chlorphenyl-dodecaborat **11** erhalten werden, was mit der von Preetz und von Bismarck (1991) beschriebenen Methode nicht möglich ist. Ein bedeutender Vorteil ist, dass in dem hier beschriebenen Fall selbstverständlich ausschließlich ein Isomer entsteht und keine Mehrfachsubstitution am Cluster möglich ist. Für die Darstellung von NLO-Verbindungen spielt die Lage der Akzeptorsubstituenten für den Grad der Hyperpolarisierbarkeit eine Rolle: die Konjugation ist stärker, wenn sie sich in *ortho*- oder *para*-Stellung befinden, somit ist das von Preetz beschriebene *meta*-substituierte Derivat nicht von Interesse.

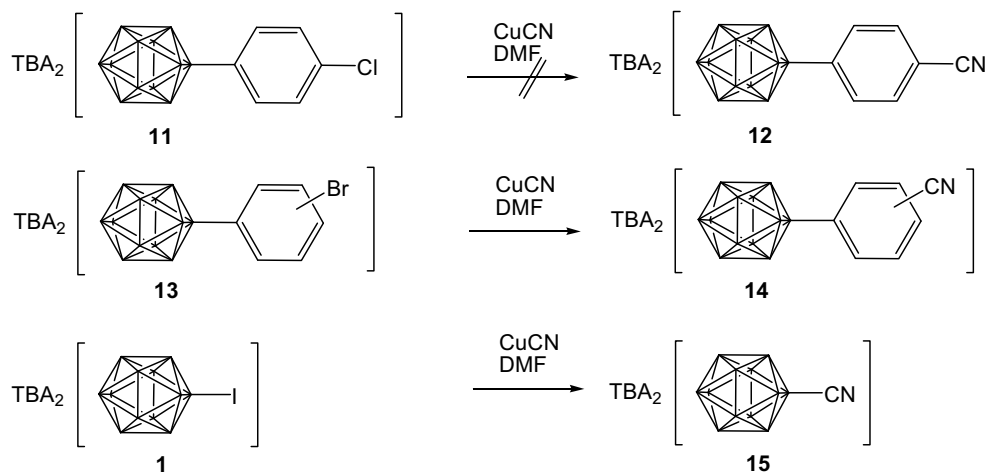
Das 4-Chlorphenyl-dodecaborat **11** wurde einer Rosenmund-von Braun-Reaktion unterzogen. Der wahrscheinliche Mechanismus dieser Reaktion ist die Bildung einer Cu(III)-Spezies durch die oxidative Addition des Arylhalogenids, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung, die zum Produkt führt (Schema 39).



Schema 39. Mechanismus der Rosenmund-von Braun-Reaktion

Die normalerweise für Arylhalogenide unproblematische Rosenmund-von Braun-Reaktion mit einem Überschuss an Kupfer(I)cyanid in hoch siedenden Lösungsmitteln zum Arylnitril **12** ist nicht möglich, man gewinnt ausschließlich Edukt **11** zurück (Schema 40).

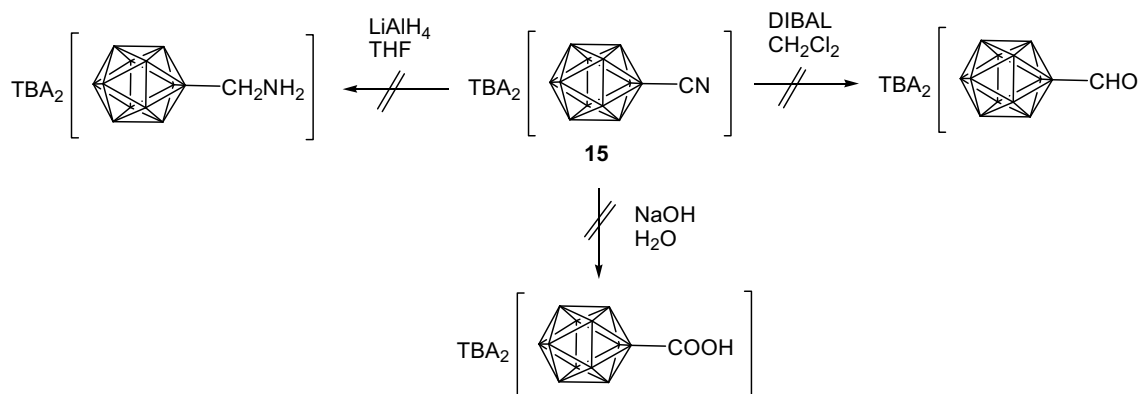
Um zu überprüfen, ob dieses Scheitern an der Anwesenheit des Dodecaborats liegt wurden Vergleichsreaktionen durchgeführt: der monoiodierte Cluster **1** und das nach Preetz und von Bismarck (1991) dargestellte Isomerengemisch von *meta*- und *para*-Bromphenyldodecaborat **13** wurden ebenfalls einer Umsetzung mit Kupfer(I)cyanid in DMF unterworfen (Schema 40).



Schema 40. Rosenmund-von Braun-Reaktionen der halogensubstituierten Dodecaborate

Die entsprechenden Rosenmund-von Braun-Reaktionen mit dem iodierten Dodecaborat **1** und dem Bromphenylcluster **13** verlaufen erfolgreich. Weitere Umsetzungen des Cyanophenylderivats **14** werden nicht verfolgt aufgrund des vorliegenden *para*- und *meta*-Isomerengemischs. Das Problem des 4-Chlorphenylderivats liegt sehr wahrscheinlich im Chlorsubstituenten, welcher generell eine schlechtere Abgangsgruppe darstellt als Bromid oder Iodid. Die Reaktivität für eine oxidative Addition des Arylchlorids im Vergleich zu dem entsprechenden Iodid bzw. Arylbromid ist herabgesetzt.

Um die Reaktivität der Cyanogruppe am Cluster zu untersuchen wurden Reaktionen durchgeführt, die in der organischen Chemie für Arylcyanide bekannt sind: die Umsetzung von **15** mit Reduktionsmitteln, wie Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) und Lithiumaluminiumhydrid, zum Aldehyd, welches die Möglichkeit zum Ausbau der π -Brücke z. B. über eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion bietet, bzw. zum Amin und die alkalische Hydrolyse zur Carbonsäure (Schema 41).



Schema 41. Reaktionen von Cyanoundecahydro-*closo*-dodecaborat(2-) mit Reduktionsmitteln und Natriumhydroxid

Die Reaktivität der Cyanogruppe am Cluster ist nicht mehr vergleichbar mit der an organischen Verbindungen, sie ist anscheinend inert gegenüber Angriffen aller Art. Erklären lässt sich dies nur durch den starken Elektronendruck, den das Dodecaborat ausübt, wodurch die positive Partiaalladung des Kohlenstoffs drastisch reduziert und ein Angriff von Nucleophilen verhindert wird.

2.1.6 Sonogashira-Kupplungen des 4-Ethynylphenylundecahydro-*closo*-dodecaborats

Bei der Sonogashira-Kupplung handelt es sich um eine palladiumkatalysierte Kreuzkupplung von Arylhalogeniden mit terminalen Alkinen, die erstmals 1975 von Sonogashira und Hagihara beschrieben wurde (Sonogashira et al. 1975).

Das 4-Ethynylphenyldodecaborat **9** wurde mit drei akzeptortragenden Halogenphenylverbindungen erfolgreich umgesetzt: es konnte eine Nitro- und eine Perfluorophenylgruppe, sowie ein *o*-Carboran eingeführt werden.

Für die Einführung einer Nitrogruppe wurde das 4-Ethynylphenylundecahydro-*closo*-dodecaborat mit 1-Brom-4-nitrobenzol umgesetzt. Sonogashira-Kupplungen benötigen neben dem Palladiumkatalysator Basen, wie Amine, und Kupfer(I)iodid, wie aus folgendem Katalysezyklus deutlich wird (Abb. 11).

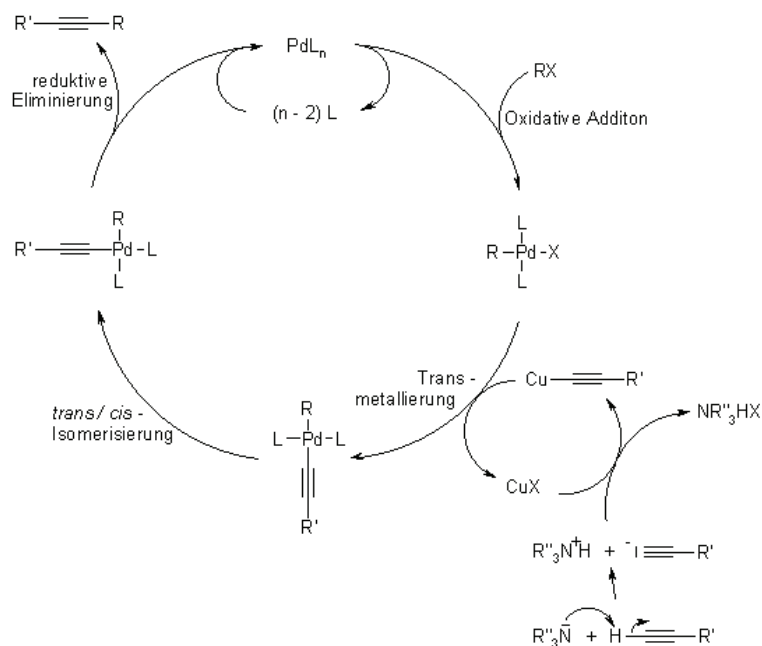
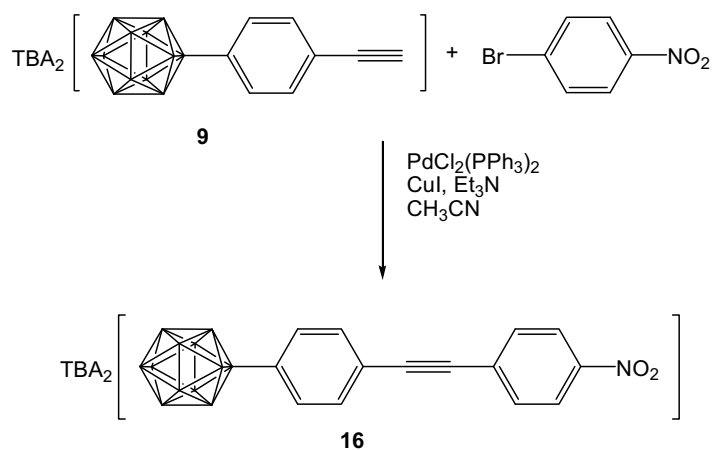


Abb. 11 Katalysezyklus der Sonogashira-Kupplung^[5]

Im Falle der Sonogashira-Kupplung mit 1-Brom-4-nitrobenzol wird trockenes Triethylamin als Base eingesetzt um das Alkin zu deprotonieren und das Kupferacetylid entstehen kann, welches den Transmetallierungsschritt ermöglicht (Schema 42).



Schema 42. Sonogashira-Kupplung von 4-Ethynylphenylundecahydro-closo-dodecaborat(2-) mit 1-Brom-4-nitrobenzol

Die Reaktionsbedingungen wurden ähnlich die von Fairlamb et al. (2005) beschriebenen gewählt, der für Sonogashira-Kupplungen 0,25 mol% Palladiumkatalysator und 0,25 mol% Kupfer(I)iodid verwendet. Die Reaktion erfolgt unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss bei einer Temperatur von 50 °C über Nacht. Das leuchtendgelbe Produkt kann nach Aufreinigung mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan und Acetonitril (7,8:1) als Eluent erhalten werden.

Die UV-Vis-Spektren der Verbindung **16** in verschiedenen Lösungsmitteln sind der Abbildung 12 zu entnehmen (Solvatochromie).

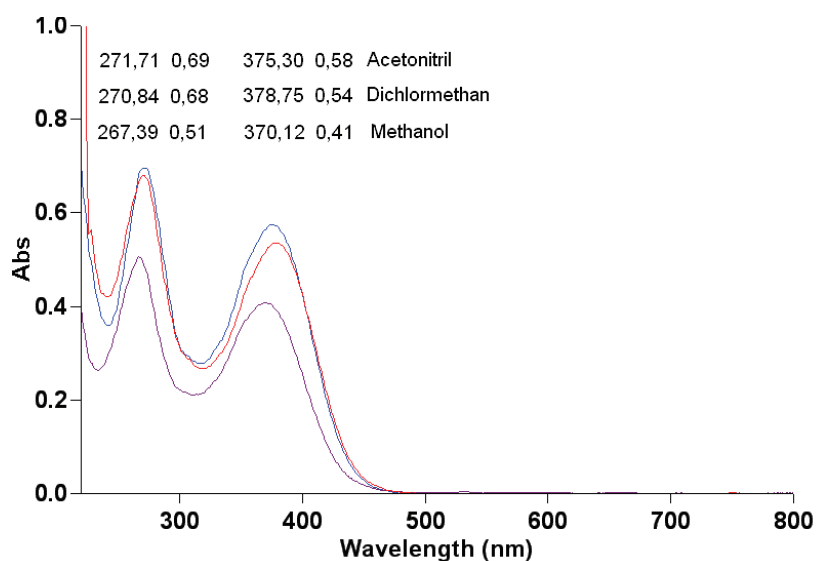


Abb. 12 Solvatochromie von $2,9 \cdot 10^{-6}$ M (4'-Nitrophenyl)-4-ethinylphenyl-undecahydro-closo-dodecaborat in Dichlormethan, Acetonitril und Methanol

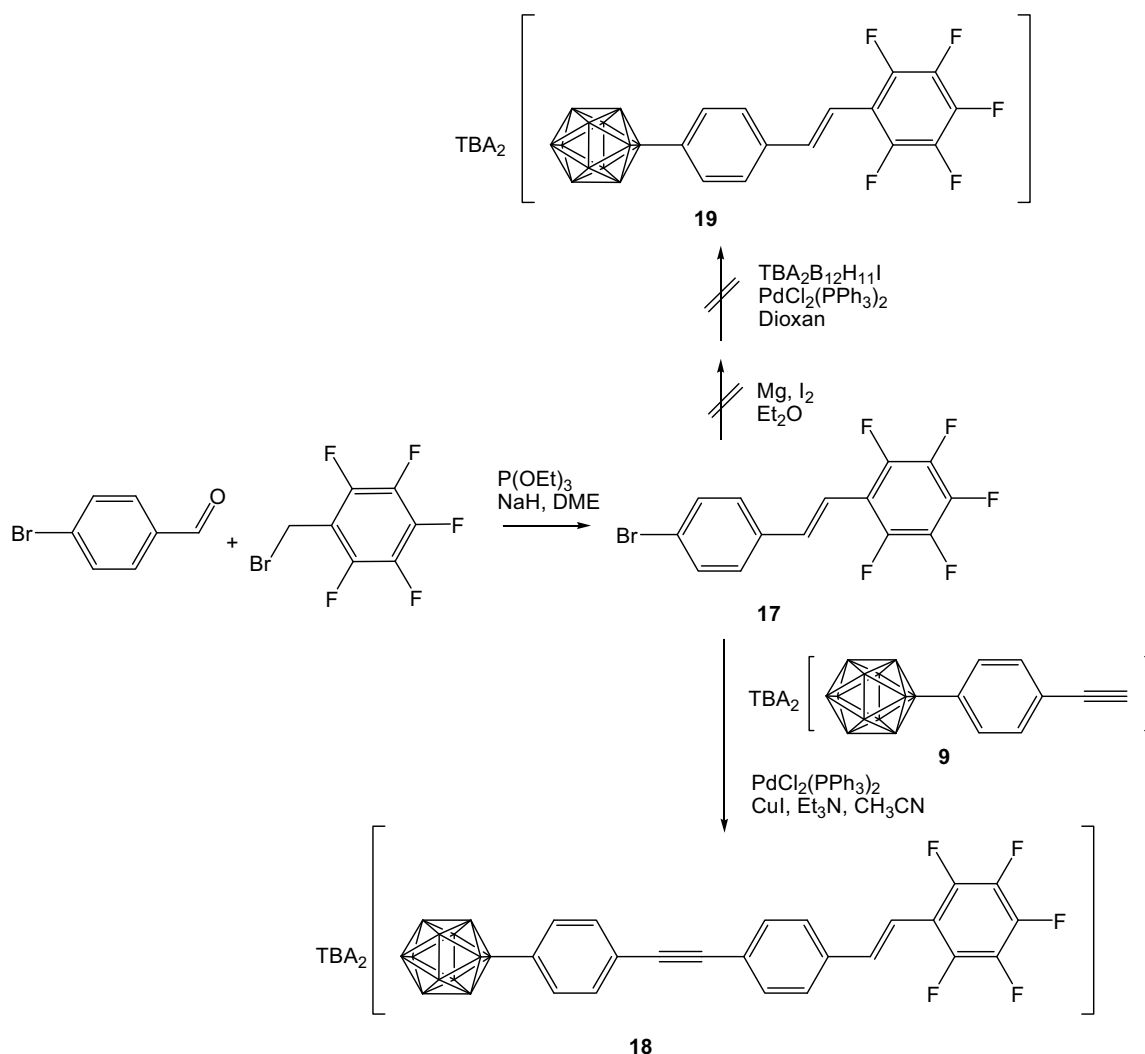
Die Wellenlängen der Absorptionsbanden verschieben sich leicht hypsochrom zum kurzwelligeren, also energiereicheren Bereich, mit steigender Polarität des Lösungsmittels ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CH}_3\text{CN} < \text{CH}_3\text{OH}$). Folglich handelt es sich um eine negative Solvatochromie, d. h. bei Verbindung **16** überwiegt im Grundzustand der mesomere Zustand mit Partialladungen, was für eine Donor-Akzeptor-Interaktion spricht.

Das Nitrophenyldodecaborat **16** besitzt in Acetonitril einen Extinktionskoeffizienten von $234057 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei einer Wellenlänge von 272 nm. Eine weitere Absorptionsbande ist bei 375 nm zu finden, wodurch die erwünschte Transparenz bei über 400 nm (s. Abschnitt 2.1) nicht vollständig erreicht ist, da das Molekül bei dieser Wellenlänge noch absorbiert. Im Bereich von 800-900 nm ist die Verbindung vollständig transparent.

Als weitere akzeptortragende Verbindung, die an das Dodecaborat gebracht werden sollte, wurde *trans*-2,3,4,5,6-Pentafluor-4'-bromstilben (**17**) gewählt, da diese Verbindung

zum einen durch den perfluorierten Aromaten einen stark induktiv ziehenden Effekt auf das System ausübt (Papagni et al. 2002). Des Weiteren besitzt dieses Molekül mit zwei Aromaten und einer Doppelbindung ein ausgedehntes konjugiertes π -System, in dem sich der Donor, das Dodecaborat, und der Akzeptor, der perfluorierte Phenylring, im Falle einer erfolgreichen Verknüpfung, gegenüber liegen würden.

Da die direkte palladiumkatalysierte Kupplung von *trans*-2,3,4,5,6-Pentafluor-4'-bromstilben mit dem monoiodierten Cluster **1** an der Darstellung des Grignard-Reagenzes des Stilbens **17** scheiterte, wurde versucht mittels Sonogashira-Kupplung des Stilbens mit dem 4-Ethynylphenylundecaborat (**9**) beides zusammen zu bringen (Schema 43).



Schema 43. Sonogashira-Kupplung des 4-Ethynylphenylundecahydro-*closo*-dodecaborats(2-) mit *trans*-2,3,4,5,6-Pentafluor-4'-bromstilben

Das Stilben **17** musste zunächst aus Pentafluorbenzylbromid, Triethylphosphit und 4-Brombenzaldehyd über eine Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion hergestellt werden, die für eine ähnliche Verbindung von Filler et al. (1974) beschrieben ist. Beim Erhitzen von Triethylphosphit mit Pentafluorbenzylbromid entweicht Ethylbromid aus dem Reaktionsgemisch. Ist keine Gasentwicklung mehr zu beobachten, wird abgekühlt und 1,2-Dimethoxyethan (DME) zugegeben, gefolgt von 4-Brombenzaldehyd und Natriumhydrid. Bei Zugabe der 60 %igen Natriumhydrid-Dispersion kommt es wiederum zu einer Gasentwicklung, die der Entstehung von Wasserstoff zuzuordnen ist: das Hydrid deprotoniert den Wasserstoff neben der Phosphonatgruppe, ein stabilisiertes Phosphonatcarbanion entsteht, welches an das partiell positiv geladene Kohlenstoff des Aldehyds nucleophil angreift. Nach Bildung eines Übergangszustandes entsteht das gewünschte Stilben **17**, welches durch Zugabe zu einem großen Überschuss an Wasser ausgefällt werden kann. Die Aufreinigung mittels Sublimation erwies sich als nicht sehr erfolgreich, da das Sublimat nicht ausschließlich Produkt enthielt. Eine Isolierung des Stilbens durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan und Dichlormethan (6:1) als Eluent erwies sich als die geeignetere Methode.

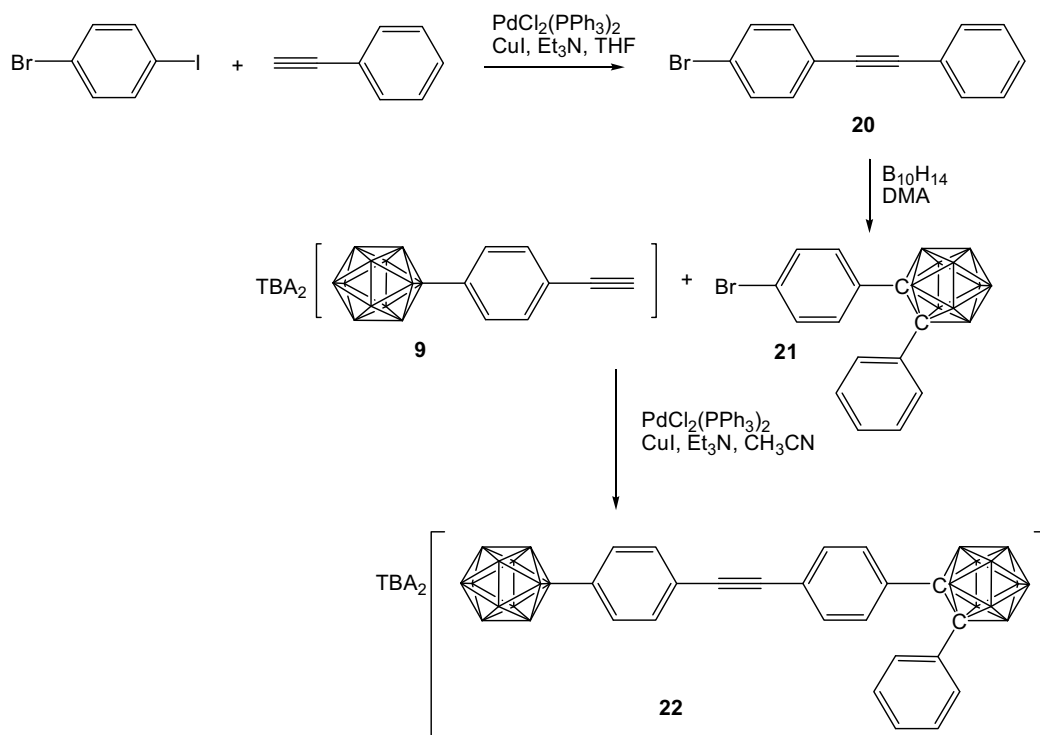
Die anschließende Sonogashira-Kupplung von **9** mit **17** wurde wiederum mit trockenem Triethylamin als Base und Acetonitril als Lösungsmittel durchgeführt. Es wurde über Nacht bei Refluxtemperatur gerührt. Die ohne Aufarbeitung erfolgte ESI-massenspektrometrische Analyse zeigt, dass noch einige Nebenprodukte enthalten sind, wobei es sich hauptsächlich um Edukt mit m/z 121 und das Triphenylphosphinderivat des Clusters mit m/z 403 handelt, weshalb die Ausbeute noch nicht optimal ist. Die Aufreinigung erfolgt ebenfalls über eine Kieselgel-Chromatographiesäule mit Dichlormethan und Acetonitril im Verhältnis 7,8:1 als Eluent, wodurch das gelbe Produkt **18** erhalten werden kann.

Der molare Extinktionskoeffizient dieser Perfluorphenylverbindung **18** in Acetonitril bei einer Wellenlänge von 352 nm beträgt $34857 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Die entsprechende Sonogashira-Kupplung des B_{12} -Ethinylphenylderivats **9** mit einem 1-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-*o*-carboran (**21**) wurde unter ähnlichen Bedingungen, wie die der oben beschriebenen Reaktionen, durchgeführt (Schema 44).

Zunächst konnte das diphenylsubstituierte *o*-Carboran **21** wiederum durch Sonogashira-Kupplung von Phenylacetylen mit 1-Brom-4-iodbenzol zum 4-Bromdiphenylacetylen **20** (Zheng et al. 2004), gefolgt von einer Umsetzung dieser Verbindung mit *nido*-Decaboran(14), die für ähnliche Diphenyl-*o*-carborane von Murphy et al. (1993b)

beschrieben ist, erhalten werden. In diesem Fall fungiert *N,N*-Dimethylanilin (DMA) als Lewis-Base.



Schema 44. Sonogashira-Kupplung des 4-Ethynylphenylundecahydro-*closo*-dodecaborats(2-) mit 1-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-*o*-carboran

Für eine erfolgreiche Umsetzung ist die Menge an Base von entscheidender Bedeutung: das Verhältnis des Triethylamins zum Ethynylderivat **9** sollte 1,5 Äquivalente nicht übersteigen, da andernfalls kaum Produkt **22** gebildet wird. Sehr wahrscheinlich begünstigt ein großer Überschuss an Base den Carboranabbau (s. Abschnitt 1.3.3).

Bei der Umsetzung des 4-Ethynylphenyldodecaborats **9** mit 1-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-*o*-carboran **21** wurde über Nacht refluxiert. Nach Abkühlen und Entfernen der Lösungsmittel wird das Produkt **22** mit Hilfe einer säulenchromatographischen Aufreinigung in Dichlormethan und Acetonitril (7,8:1) über Kieselgel erhalten. Diese für die NLO interessante Verbindung **22** enthält erstmals beide Cluster, die irreversibel über ein konjugiertes π -System miteinander verknüpft sind: das Dodecaborat als Donor- und das *o*-Carboran als Akzeptorsubstituent. Das UV-Vis-Spektrum ist der Abbildung 13 zu entnehmen.

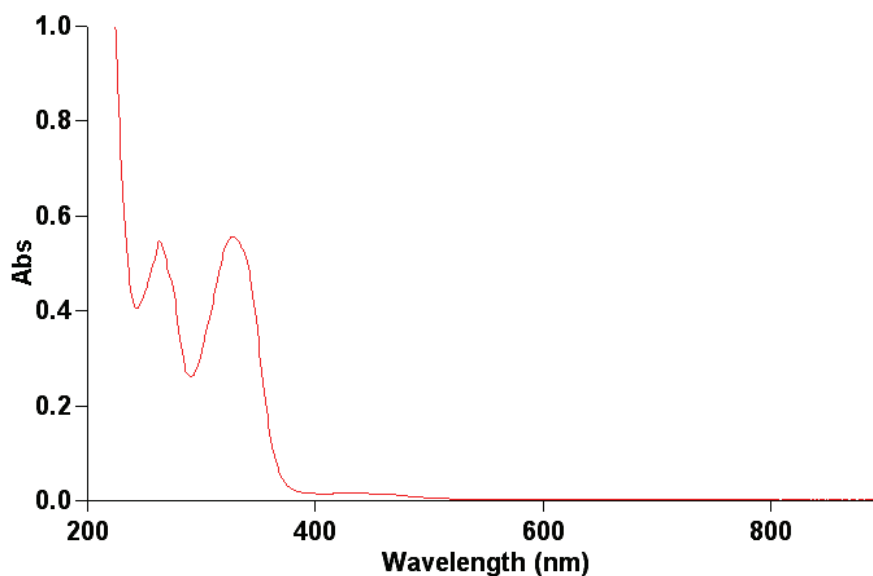
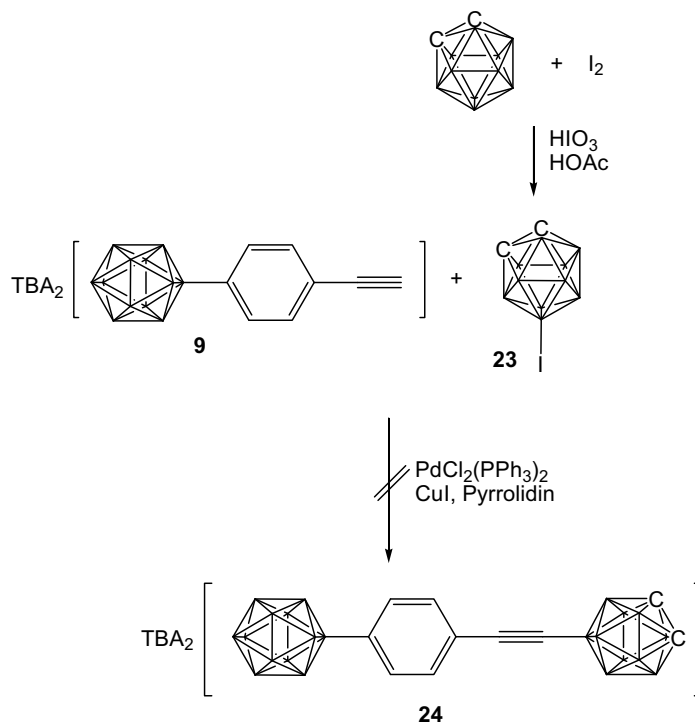


Abb. 13 UV-Vis-Absorptionsspektrum von $55,1 \cdot 10^{-6}$ M (1',2'-Diphenylcarboranyl)-4-ethinylphenylundecahydro-*closo*-dodecaborat in CH_3CN

Das UV-Vis-Spektrum einer $55,1 \cdot 10^{-6}$ M Lösung von **22** in Acetonitril zeigt zwei fast gleich intensive Absorptionsbanden: die erste bei einer Wellenlänge von 263 nm und einer Absorption von 0,546 und die zweite, mit einer geringfügig höheren Absorption von 0,556 bei einer Wellenlänge von 328 nm. Der molare Extinktionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 328 nm beträgt $10095 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Der Vorteil dieser Verbindung im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Nitrophenyl- und Perfluorstilben-Derivaten des Dodecaborats, ist eine zwar nicht vollständige, jedoch sehr hohe Transparenz bei einer Wellenlänge von über 400 nm.

Beletskaya et al. (2005) beschreiben eine palladiumkatalysierte Reaktion von 2-Iod-*p*-carboran und 9-Iod-*m*-carboran mit terminalen Alkinylderivaten und Alkynyl-Grignard-Reagenzien (man kann hier nur bedingt von Sonogashira-Kupplung sprechen, da keine C-C sondern eine B-C-Bindung geknüpft wird). Da es aufgrund der Unlöslichkeit des B_{12} -Ethinylphenylderivats in Ethern nicht möglich ist, aus diesem mit z. B. Ethylmagnesiumchlorid ein Grignard-Reagenz herzustellen, um es dann mit dem iodierten Carboran zu koppeln, wird eine Sonogashira ähnliche Reaktion durchgeführt. In der von Beletskaya et al. beschriebenen Kupplung wird ein ethinylsubstituiertes Steroidderivat mit 2-Iod-*p*-carboran, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, Kupfer(I)iodid und Pyrrolidin zu dem entsprechenden *p*-Carboranylsteroid umgesetzt.

Ähnlich wurde die Reaktion mit dem B₁₂-Ethinylphenylderivat **9** und einem an Position 9 iodierten *o*-Carboran durchgeführt (Schema 45). Das iodierter *o*-Carboran wurde nach Vorschrift von Stanko et al. (1968) mit Iod und Iodsäure in Essigsäure hergestellt.



Schema 45. Sonogashira-Kupplung des 4-Ethinylphenylundecahydro-*closo*-dodecaborats(2-) mit 9-Iod-*o*-carboran

Das negative ESI-Massenspektrum weist hauptsächlich Signale des Edukts **9** auf. Das Spektrum zeigt ein hohes Rauschen und ist von schlechter Qualität.

Das Problem vieler Reaktionen mit Carboranen liegt in der Instabilität gegenüber Nucleophilen (Bregadze 1992), d. h. der Abbau zum *nido*-Carboran ist möglich. Die Verwendung von Aminen scheint problematisch, d. h. Reaktionen mit Aminen, die für *meta*- und *para*-Carborane unproblematisch sind, z. B. die Sonogashira-Kupplung in Pyrrolidin (Beletskaya et al. 2005), sind mit *ortho*-Carboranen eventuell nicht mehr möglich, da diese eher abgebaut werden. Es werden allerdings Reaktionen von *o*-Carboranderivaten z. B. mit der nicht nucleophilen Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) bei Raumtemperatur (Clark et al. 2005) oder mit Triethylamin in Acetanhydrid (Reddy et al. 2007) beschrieben. Tsuboya et al. (2002) verwenden Pyridin in einem ungefähren Überschuss von 1 zu 8 und auch eine Sonogashira-Kupplung von 1-Methyl-2-(4-bromphenyl)-*o*-carboran mit Trimethylsilylacetylen und 1,5 Äquivalenten Triethylamin (Dichte = 0,7255 g/cm³) in THF ist möglich (Lamrani et al. 2000).

Letztendlich spielt die Menge an Base wohl eine entscheidende Rolle, d. h. sie muss möglichst gering gehalten werden, um Abbaureaktionen zu vermeiden, jedoch natürlich in ausreichendem Maß eingesetzt werden, um das Gelingen z. B. der Sonogashira-Kupplungen, zu gewährleisten.

2.1.7 Heck-Reaktionen des 4-Styrylundecahydro-closo-dodecaborats

Bei der Heck-Reaktion handelt es sich um palladiumkatalysierte C-C-Verknüpfungsreaktionen von organischen Halogenverbindungen mit Olefinen, welche von Heck und Nolley (1972), sowie unabhängig von ihnen von Mizoroki et al. (1971) entdeckt wurde. Der Mechanismus dieser Reaktion ist in Abb. 14 aufgeführt.

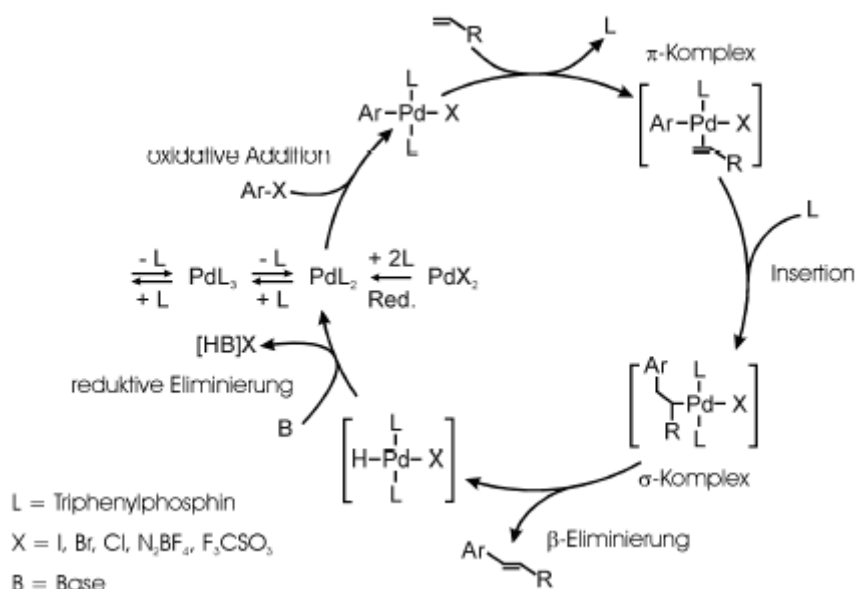
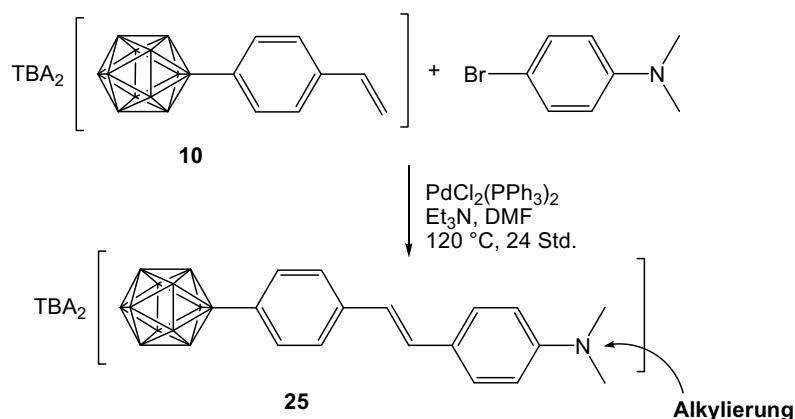


Abb. 14 Katalysezyklus der Heck-Reaktion^[6]

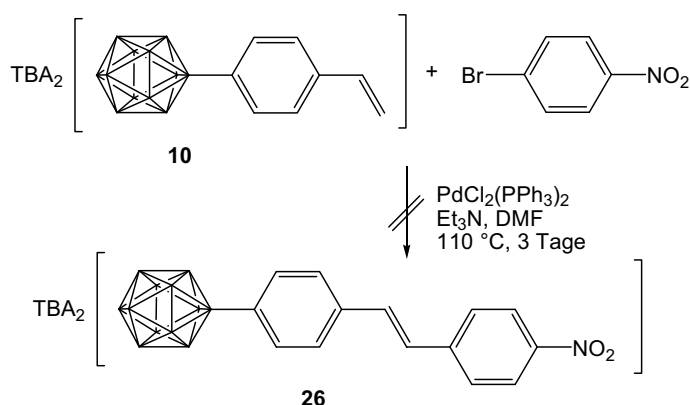
Heck-Reaktionen wurden durchgeführt mit dem B₁₂-Styrolderivat **10** und 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (Schema 46) und 1-Brom-4-nitrobenzol (Schema 47), ersteres mit dem Ziel einer anschließenden Alkylierung der Amino- zur Ammonio-Gruppe, die dann als induktiv elektronenziehender Akzeptor in dieser Verbindung fungieren würde.



Schema 46. Heck-Reaktion von 4-Styrylundecahydro-closo-dodecaborat und 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin

Die Reaktion wurde zunächst ohne Dimethylformamid (DMF) durchgeführt, wobei sich ein klumpiges Gemisch bildete und die Reaktion aufgrund dessen nicht zum gewünschten Produkt führte. Nach Wiederholung der Reaktion in trockenem DMF war laut negativem ESI-Massenspektrum eine minimale Menge an Produkt **25**, jedoch hauptsächlich Edukt **10** enthalten. Eine Aufreinigung und anschließende Alkylierung z. B. mit Methyljodid erübrigte sich aufgrund der zu geringen Produktmenge.

Die entsprechende Heck-Reaktion mit 1-Brom-4-nitrobenzol (Schema 47) wurde ebenfalls durchgeführt, jedoch leider erfolglos, das negative ESI-Massenspektrum enthält nur Peaks, die dem Edukt **10** zuzuordnen sind.

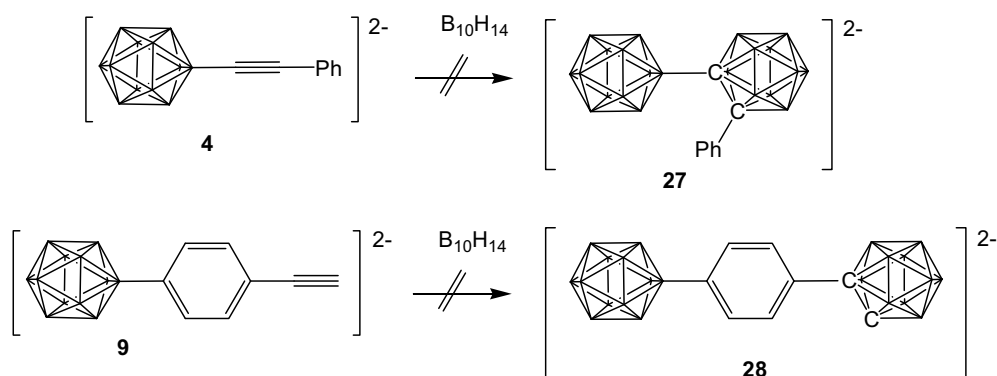


Schema 47. Heck-Reaktion von 4-Styrylundecahydro-closo-dodecaborat(2-) und 1-Brom-4-nitrobenzol

Heck-Reaktionen erweisen sich im Falle der Clusterderivate als wesentlich problematischer als Sonogashira-Kupplungen.

2.2 Reaktionen des Dodecahydro-*closo*-dodecaborats(2-) und seiner Derivate mit *nido*-Decaboran(14) und *o*-Carboranen

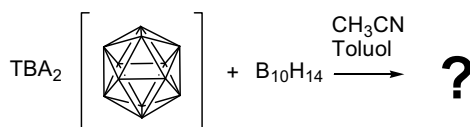
Die Umsetzungen der Alkinylderivate des Dodecaborats **4** und **9** mit *nido*-Decaboran(14) zum entsprechenden *o*-Carboran in Toluol mit Acetonitril als Lewis-Base, sind nicht möglich (Schema 48). Das $B_{10}H_{14}$ reagiert anscheinend nicht mit der Dreifachbindung, wie es normalerweise der Fall ist (Zakharkin et al. 1966, Fein et al. 1963), sondern mit dem B_{12} -Cluster.



Schema 48. Umsetzung der Alkinyldodecaboratderivate mit *nido*-Decaboran(14)

Das negative ESI-Massenspektrum der Umsetzung von **4** mit $B_{10}H_{14}$ ist aufgrund des starken Rauschens nicht sehr brauchbar, erkennbar ist jedoch dass weder Signale des Produkts **27** noch die des Edukts **4** auftauchen, wohingegen das negative ESI-Massenspektrum der Reaktion von **9** mit $B_{10}H_{14}$ zwar qualitativ besser ist, jedoch ausschließlich nicht identifizierte Signale aufweist.

Bestätigt wurde der Verdacht einer Reaktion zwischen beiden Clustern durch die Kontroll-Umsetzung von *nido*-Decaboran(14) mit $TBA_2B_{12}H_{12}$ in Abwesenheit einer Dreifachbindung unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wobei laut ESI-massenspektrometrischer Analyse eine Reaktion stattfindet (Schema 49).



Schema 49. Reaktion von $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ mit *nido*-Decaboran(14)

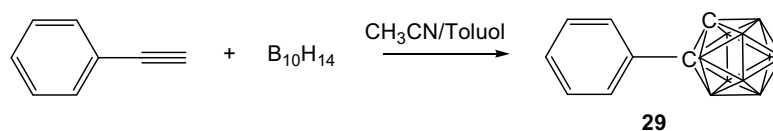
Das negative ESI-Massenspektrum zeigt kein Signal des Edukts $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, stattdessen ein unidentifiziertes Signal mit einer dreifach negativen Ladung $m/3$ 113, das Fragment $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ mit $m/1$ 141 und weitere unidentifizierte Peaks mit $m/1$ 186, $m/1$ 199, $m/1$ 213 und $m/1$ 227.

In der Diplomarbeit von Schrigten 2008 wird näher auf diese anscheinend neuen Clusterprodukte eingegangen, eine Aufklärung der entstandenen Strukturen, der entsprechenden Peaks im negativen ESI-MS, konnte bisher allerdings noch nicht erreicht werden.

Soloway et al. (1998) erwähnen, dass hydrophile Gruppen am Alkin geschützt werden müssen, da andernfalls der Decaboran-Komplex zersetzt wird und das gewünschte *o*-Carboran nicht erhalten werden kann. Eventuell ist dies auch der Fall mit dem Dianion $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Das Lewis-Basenaddukt kann z. B. auch durch refluxieren in Methanol abgebaut werden zum $\text{B}_9\text{H}_{13}\text{CH}_3\text{CN}$ (Hein, Dissertation 2002), eventuell kann es ebenfalls durch das Dodecaborat abgebaut werden. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung dieser Reaktion stehen noch aus.

Da es sich bei dem *o*-Carboran um einen interessanten Akzeptor handelt, wurden einige weitere Bemühungen unternommen, um das Dodecaborat entweder direkt oder über π -konjugierte Systeme an das *o*-Carboran zu knüpfen. Im vorherigen Abschnitt 2.1.6 wurden bereits Sonogashira-Kupplungen des B_{12} -Ethinylphenylderivats **9** mit 1-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-*o*-carboran (**21**) und 9-Iod-*o*-carboran (**23**) beschrieben, wobei erstere Reaktion erfolgreich war. Weitere Möglichkeiten das Dodecaborat mit einem *o*-Carboran zu verknüpfen werden im Folgenden beschrieben.

Ein einfach zugängliches *o*-Carboran ist das 1-Phenyl-*o*-carboran (**29**), welches aus Phenylacetylen und *nido*-Decaboran(14) gewonnen werden kann (Schema 50).



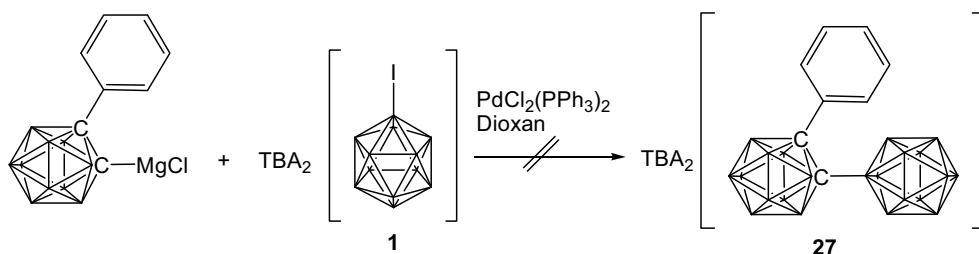
Schema 50. Darstellung von 1-Phenyl-*o*- carboran

Der Mechanismus dieser Reaktion ist der Abb. 9 in Abschnitt 1.3.3 zu entnehmen. Als Lewis-Base dient hier Acetonitril, das mit *nido*-Decaboran(14) ein Lewis-Basenaddukt bildet, welches mit Alkinen reagieren kann. Bei dieser Art von Reaktion wird Wasserstoff freigesetzt.

Nach Refluxieren in Toluol über Nacht und Aufarbeitung, zum einen durch Erhitzen mit etwas konzentrierter Salzsäure in Methanol um noch vorhandenes Decaboran bzw. Lewis-Basenaddukt zu zerstören, und zum anderen durch eine Extraktion mit Hexan und Wasser, wird aus der organischen Phase das phenylsubstituierte *o*-Carboran gewonnen, welches allerdings noch über Aluminiumoxid mit Hexan als Laufmittel aufgereinigt werden muss.

Das unsubstituierte *o*-Carboran ist dadurch, dass die Darstellung aus gasförmigen Acetylen, welches bekanntermaßen hoch entzündlich ist, mit $B_{10}H_{14}$ erfolgt (Heying et al. 1963), wesentlich schwerer zugänglich als das Phenylderivat. Ein weiterer Vorteil von 1-Phenyl-*o*-carboran ist, dass der Phenylring eine Art nicht reversible Schutzgruppe bildet, wodurch nur noch ein, nach Deprotonierung reaktiver Kohlenstoff für Substitutionen zur Verfügung steht.

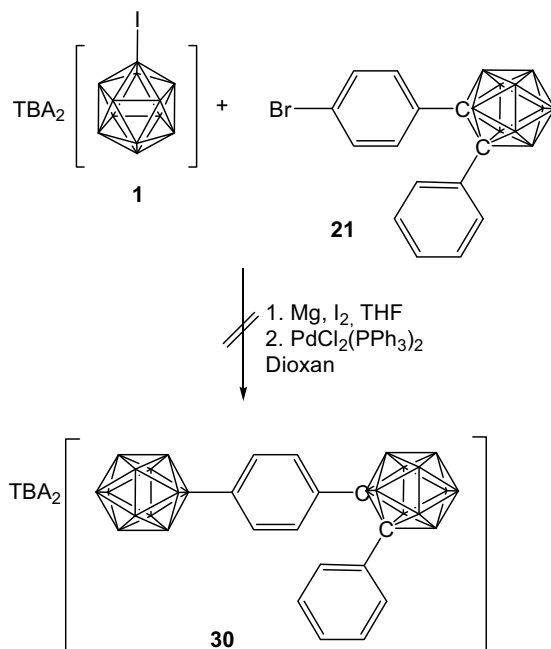
1-Phenyl-*o*-carboran eröffnet die Möglichkeit zur Darstellung eines Grignard-Reagenzes: vergleichbar mit Phenylacetylen bzw. Trimethylsilylacetylen (Abschnitt 2.1.4), kann das relativ acide Proton der CH-Einheit am Carboran von Ethylmagnesiumchlorid abstrahiert werden, wobei Ethan entweicht. Das entstehende 1-Phenyl-*o*-carboranyl-2-magnesiumchlorid soll mit dem monoiodierten Cluster **1** in einer palladiumkatalysierten Kupplung zum entsprechenden *o*-Carboran-Dodecaborat-Derivat **27** umgesetzt werden (Schema 51).



Schema 51. Umsetzung von 1-Phenyl-*o*-carboranyl-2-magnesiumchlorid mit Iodundecahydro-*c*loso-dodecaborat(2-)

Diese Reaktion war, im Gegensatz zu den entsprechenden Kupplungen mit Trimethylsilylacetylen bzw. Phenylacetylen, nicht erfolgreich. Das negative ESI-Massenspektrum enthält nur Signale der Edukte und etwas Nebenprodukt $[B_{12}H_{11}PPh_3]^-$ (**2**). Eventuell sind in diesem Fall sterische Faktoren für das Scheitern dieser Reaktion verantwortlich. *o*-Carborane mit Phenylringen an beiden Kohlenstoffen sind zwar sterisch zugänglich (Murphy et al. 1993b), und der Cluster liegt in der Größe ungefähr bei der Größe eines Benzolrings, jedoch ist das Dodecaborat eventuell etwas voluminöser.

Die palladiumkatalysierte Kupplung des 1-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-*o*-carboran (**21**), dessen Darstellung in Abschnitt 2.1.6 schon näher beschrieben wurde, mit dem monoiodierten Dodecaborat **1** scheiterte an der Darstellung des Grignard-Reagenzes des *o*-Carborans (Schema 52).



Schema 52. Palladiumkatalysierte Kupplung von $TBA_2B_{12}H_{11}I$ mit 1-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-*o*-carboran

Weitere Umsetzungen mit dem Ziel einer Verknüpfung des Dodecaborats mit dem *o*-Carboran werden im Abschnitt 2.3.3 beschrieben.

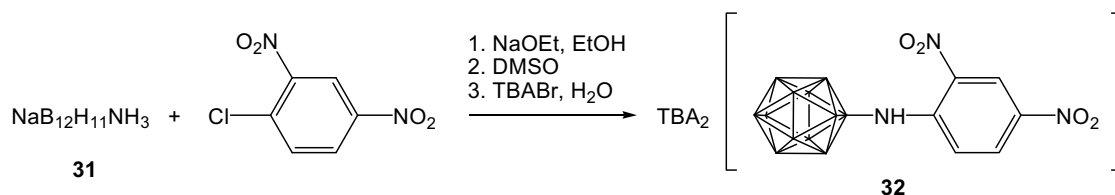
2.3 Knüpfung des Dodecahydro-*closo*-dodecaborats(2-) an Pyridyl- und Arylamine

2.3.1 Nucleophile aromatische Substitutionen

$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$ (**31**) wurde erstmals von Hertler und Raasch beschrieben (Hertler et al. 1964). Es wird zunächst aus dem Cäsiumsalz des Dodecaborats nach der Umsetzung mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit Tetrabutylammoniumbromid heiß ausgefällt, um dann das Natriumsalz des Ammoniododecaborats über einen Ionentausch mit Natriumtetraphenylborat in Dichlormethan und Wasser als Zweiphasensystem zu erhalten.

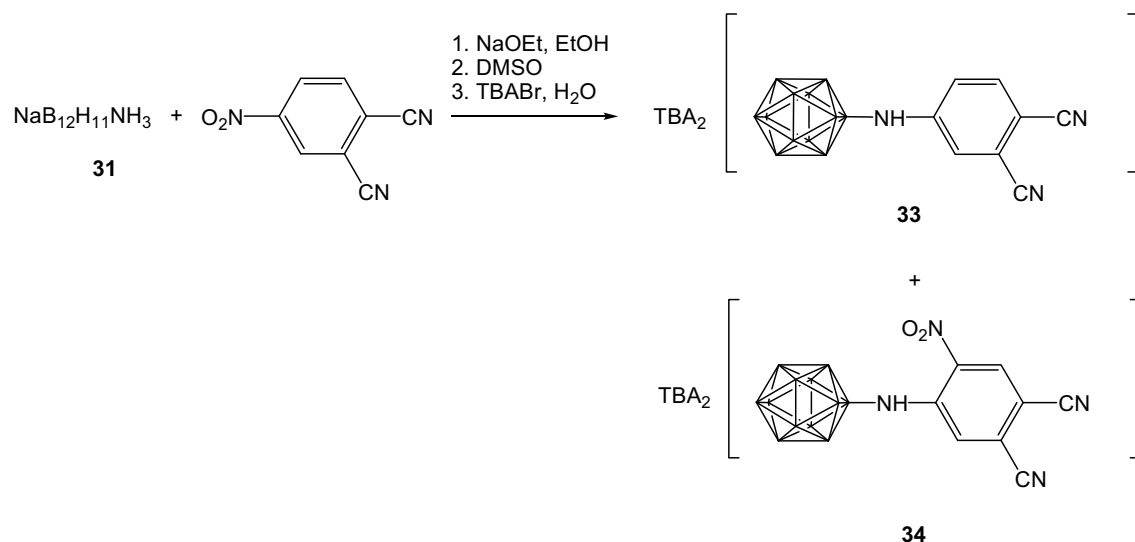
Durch Deprotonierung der Ammoniogruppe mittels starker Basen, wie Kaliumhydroxid, Natriumethanolat oder Natriumhydrid, kann ein sehr starkes Nucleophil erhalten werden (Peymann et al. 1997, Justus et al. 2008a, Nakagawa et al. 1976).

Im Rahmen dieser Arbeit konnten mit $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$ nucleophile aromatische Substitutionen durchgeführt werden (Vöge et al. 2009). Die Umsetzung von **31** mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (Schema 53) führt zu **32**.



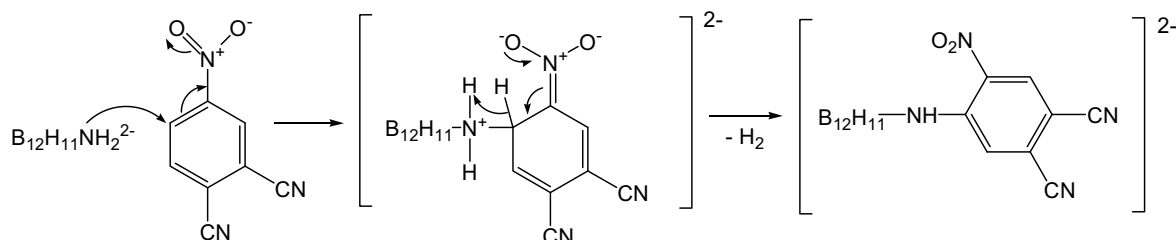
Schema 53. Nucleophile aromatische Substitution von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$

Die entsprechende Reaktion mit 4-Nitrophthalonitril (Schema 54) ergibt eine Mischung zweier Produkte, welche durch Säulenchromatographie isoliert werden können: ein Produkt ist das Ergebnis einer nucleophilen Substitution der Nitrogruppe (**33**) und das andere das eines nucleophilen Angriffs des Stickstoffs auf den Kohlenstoff mit der höchsten positiven Partialladung und der geringsten sterischen Hinderung am aromatischen System (**34**).



Schema 54. Nucleophile aromatische Substitution von 4-Nitrothalonitril mit $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$

Um eine nucleophile aromatische Substitution zu ermöglichen müssen elektronenziehende Substituenten, wie in diesem Fall Cyano- oder Nitrogruppen, am Aromaten vorhanden sein. Im Falle von **34** greift die Aminogruppe den Kohlenstoff in *ortho*-Position zur Nitrogruppe an und ein Hydrid bildet mit einem Proton der Aminogruppe molekularen Wasserstoff (Schema 55).



Schema 55. Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution eines Hydrids

Den Beweis für eine Substitution an dieser Stelle liefert das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: es liegen zwei Singulett für die Protonen am Aromaten vor, d. h. es gibt keine Kupplung zwischen diesen.

Normalerweise sind **31** und seine Derivative, z. B. Schiff-Basen oder das mono- und dialkylierte **31**, wegen dem hohen pK_a Wert der Aminogruppe *N*-protoniert. Analyse mittels $^1\text{H-NMR}$ - und ESI-Massenspektroskopie zeigt, dass im Falle der Verbindungen **32**, **33** und **34** der Stickstoff nicht protoniert ist. In diesen Aminoderivaten gibt es

elektronische Wechselwirkungen zwischen dem Cluster, welcher als Donor fungiert, und dem aromatischen Ring, wahrscheinlich über das freie Elektronenpaar an dem Stickstoff der Aminogruppe, welches zum elektronenarmen Aromaten konjugieren kann. Diese Wechselwirkungen würden die intensive Farbe erklären: Verbindung **32** und **34** sind rot und **33** ist braun. Im Vergleich dazu sind die *N*-protonierten Verbindungen **35** und **36**, die im Folgenden beschrieben werden, farblos. Der molare Extinktionskoeffizient von **32** beträgt $16129 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in Methanol mit einem Absorptionsmaximum bei 395 nm und von **34** $21108 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in Acetonitril bei einem Absorptionsmaximum bei 326 nm.

Um eine ungefähre Aussage über den Donoreinfluss des Dodecaborats treffen zu können, müssen die UV-Vis-Absorptionsspektren von **32** und 2,4-Dinitroanilin, die sich ausschließlich durch die B_{12} -Einheit unterscheiden, verglichen werden. Das Ammoniododecaborat zeigt keine Absorptionen im Bereich von 220 bis 500 nm (Peymann et al. 2005b).

Ein Vergleich der Absorptionsspektren von 2,4-Dinitroanilin und **32** mit einer Konzentration von $25 \mu\text{M}$ in Acetonitril ist der Abbildung 15 zu entnehmen.

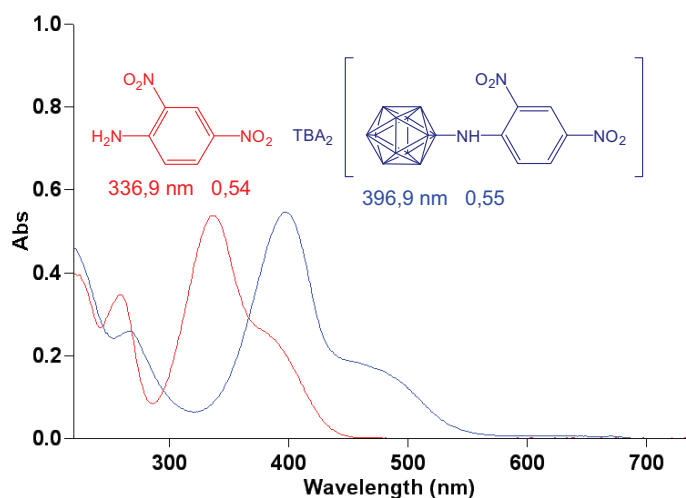


Abb. 15 Vergleich der UV-Vis-Absorptionsspektren von 2,4-Dinitroanilin und 2,4-Dinitrophenylaminoundecahydro-*closo*-dodecaborat in CH_3CN

2,4-Dinitroanilin ist eine Donor-Akzeptor-Verbindung in der eine Aminogruppe als Donor fungiert. Durch den zusätzlichen Clustersubstituenten kommt es zu einem bathochromen Effekt: die Absorption wird um einen Betrag von 60 nm in den längerwelligen, energieärmeren Bereich verschoben. Bei dem Dodecaborat handelt es sich somit um

eine bathochrome Gruppe, die wie -NH_2 , -OCH_3 etc. als Auxochrome einen +M-Effekt auf das System ausübt.

Verbindung **32** weist zwar einen stärkeren charge-transfer-Charakter auf als 2,4-Dinitroanilin, jedoch bringt diese Rotverschiebung eine abnehmende Transparenz mit sich: dieses Molekül mit einem Absorptionsmaximum bei 395 nm in Methanol absorbiert stark bei einer Wellenlänge über 400 nm (s. Abschnitt 1.2). Zwischen 800 und 880 nm ist das Molekül vollständig transparent.

Untersuchungen zu Solvatochromieeffekten der Verbindung **32** in Dichlormethan, Acetonitril und Methanol sind der Abbildung 16 zu entnehmen.

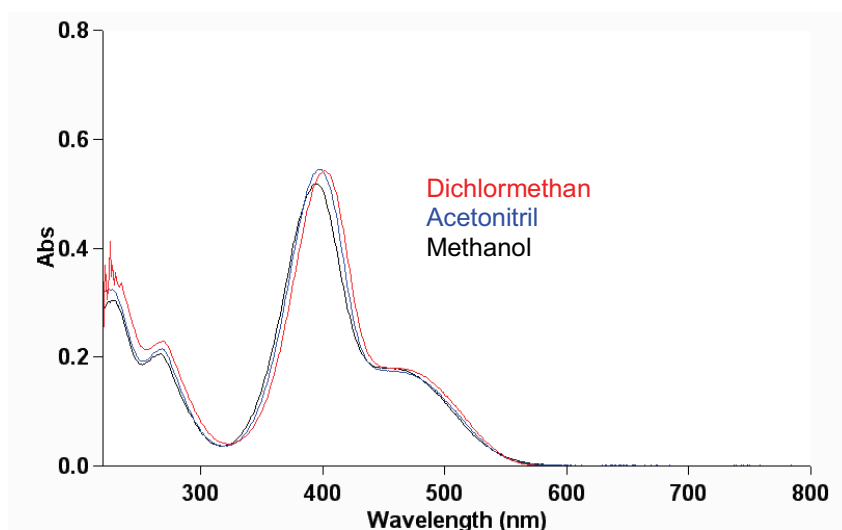


Abb. 16 Solvatochromie-Untersuchungen von 2,4-Dinitrophenylaminoundecahydro-*closo*-dodecaborat in **Dichlormethan**, **Acetonitril** und **Methanol**

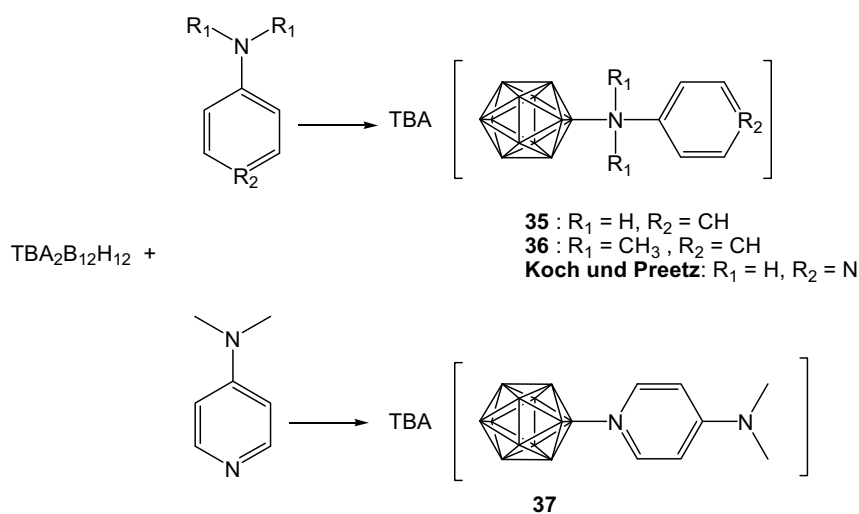
Die Änderung der Polarität des Lösungsmittels bewirkt nur eine leichte hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima zum kurzwelligeren Bereich mit steigender Polarität der Lösungsmittel. Es handelt sich um eine geringfügige negative Solvatochromie, was für eine Donor-Akzeptor-Interaktion spricht.

2.3.2 Umsetzungen von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ mit Aryl- und Pyridylaminen

Arylamine (Anilin und *N,N*-Dimethylanilin) reagieren bei hohen Temperaturen (in Abwesenheit eines zusätzlichen Lösungsmittels) mit dem Tetrabutylammoniumsalz des Dodecahydro-*closo*-dodecaborats(2-) zu den *N*-Phenylammonioderivativen (Schema 56). In Abhängigkeit von der Reaktionsdauer, endet die Aminierung nicht auf der Stufe des monosubstituierten Derivates.

Preetz und Koch beschreiben eine direkte *N*-Verknüpfung von 2,2'-Bipyridin mit dem Dodecaboratcluster unter ähnlichen Bedingungen (Koch und Preetz 1997a). Des Weiteren fanden Koch und Preetz mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse heraus, dass es bei der Reaktion des Clusters mit 4-Aminopyridin (Koch und Preetz 1997b) in diesem Fall zu einer Verknüpfung über den Amino-Stickstoff kommt.

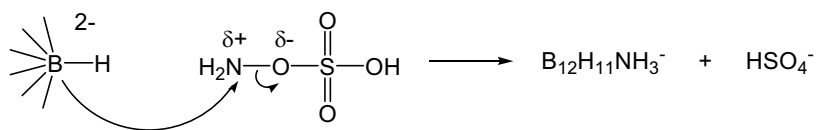
Mit 4-(Dimethylamino)pyridin erfolgt die Substitution überraschenderweise nicht am Amino-Stickstoff, wie bei Koch und Preetz (1997b) im Falle von 4-Aminopyridin, sondern am Pyridin-Stickstoff, woraufhin man einen Pyridin-substituierten Borcluster (**37**) erhält (Schema 56).



Schema 56. Reaktion von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ mit Anilin, *N,N*-Dimethylanilin, 4-Aminopyridin (Koch und Preetz 1997b) und 4-(Dimethylamino)pyridin

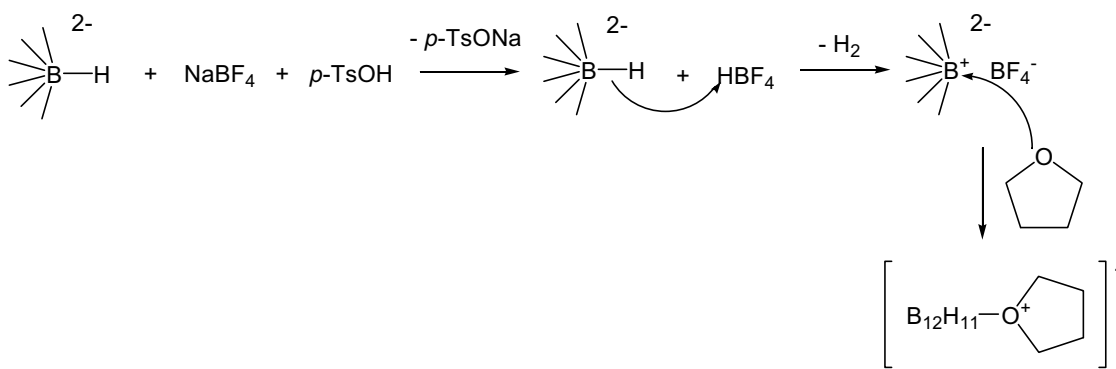
Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt, dass im Fall von 4-(Dimethylamino)pyridin der Pyridin-Stickstoff das Boratom am Cluster angreift: die chemische Verschiebung der Methylgruppen der quaternären Ammoniumgruppe von **36** ist deutlich hochfeldverschoben ($\delta = 56,01$ ppm) im Vergleich zu den Methylgruppen von **37** ($\delta = 38,97$ ppm), bei dem es sich um ein tertiäres Amin handelt. Der außergewöhnliche Unterschied in den Verknüpfungen bei den Reaktionen von 4-(Dimethylamino)pyridin und 4-Aminopyridin mit $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ kommt vermutlich durch zwei unterschiedliche Mechanismen zustande, die im Folgenden aufgeklärt werden.

Die Einführung von Heteroatomen an den Dodecaboratcluster erfolgt üblicherweise durch einen nucleophilen Angriff des Clusters an ein partiell positiv geladenes Heteroatom, wie z. B. der Stickstoff in der Synthese des unsubstituierten Ammoniododecaborats, in der Hydroxylamin-O-sulfonsäure mit $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ reagiert (Hertler et al. 1964) (Schema 57).



Schema 57. Mechanismus der Addition von Elektrophilen an $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$

Ein weiterer bekannter Mechanismus ist die Reaktion mit Nucleophilen, welche jedoch z. B. eine sehr starke Säure benötigt, wie z. B. die Synthese der Tetrahydrofuran- oder 1,4-Dioxan-Derivate des Dodecaborats (Sivaev et al. 2000) (Schema 58):

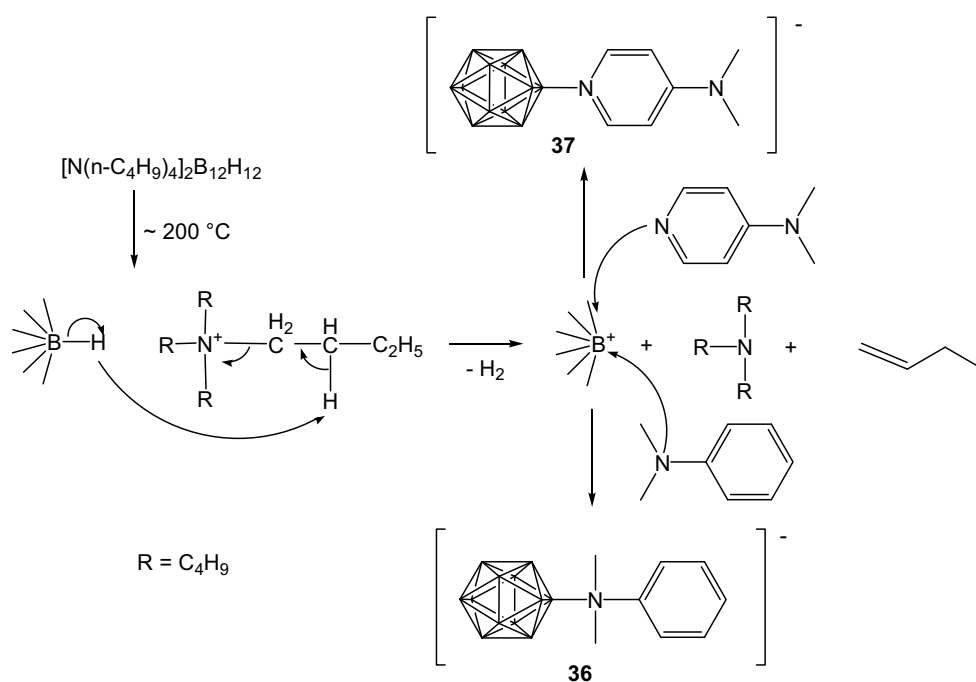


Schema 58. Mechanismus der **Elektrophil-Induzierten Nucleophilen Substitution (EINS)** (Sivaev et al. 2000, Semioshkin et al. 2008)

Semioshkin et al. (2008) beschreiben diesen Mechanismus als „electrophilic-induced nucleophilic substitution“ (EINS), d. h. ein Elektrophil initiiert die Eliminierung eines Hydrids vom Dodecaborat, wodurch ein positiv geladenes Boratom zurückbleibt und von Nucleophilen angegriffen werden kann.

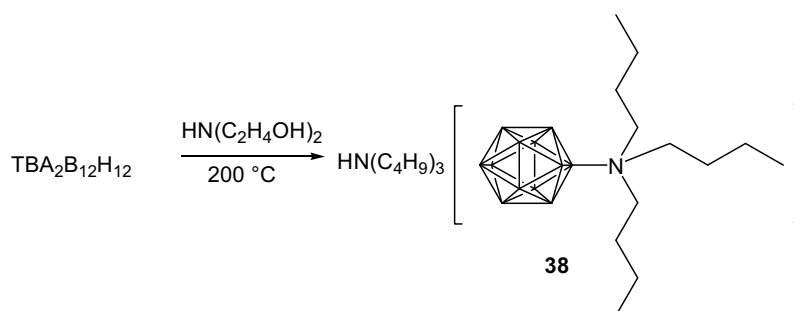
Bei der Umsetzung von Aminen bzw. Pyridinen mit $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ muss der Mechanismus eher dem in Schema 58 entsprechen, da es sich bei Aminen und Pyridinen ebenfalls um Nucleophile handelt. Es liegt jedoch keine starke Säure, wie das HBF_4 im Falle der Synthese des THF-Derivates, vor (im Gegenteil: durch die Amine bzw. Pyridine liegt ein basisches Milieu vor), somit muss die Reaktion eine andere Triebkraft haben. Die Reaktion von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ mit 4-(Dimethylamino)pyridin und *N,N*-Dimethylanilin ist nur erfolgreich mit dem Tetrabutylammoniumsalz des Clusters, mit anderen Kationen, wie Natrium oder Tetramethylammonium, findet keine Reaktion statt. Vermutlich wird im Falle des Tetrabutylammoniumsalzes ein Hydrid durch die hohen Reaktionstemperaturen (um

die 200 °C) vom Cluster abgespalten und dadurch eine Hofmann-Eliminierung eingeleitet: das Hydrid reagiert als Base mit einem Wasserstoff des TBA-Kations, wodurch zum einen Wasserstoff entsteht und zum anderen Buten eliminiert wird. Das zurück bleibende positiv geladene Boratom, kann nun, ähnlich der THF-Derivat-Synthese, nucleophil - in diesem Fall vom Stickstoff der Aminogruppe bzw. des Pyridins - angegriffen werden. Die Reaktion mit 4-(Dimethylamino)pyridin führt zu einer Verknüpfung des Pyridin-Stickstoffs mit dem Boratom des Clusters, da dieser Stickstoff nucleophiler ist als der der Aminogruppe (Schema 59).



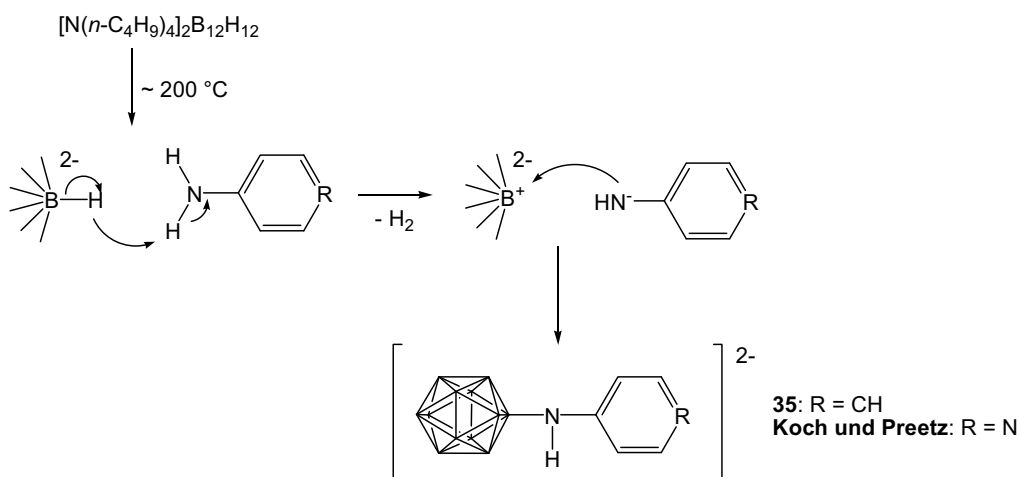
Schema 59. Mechanismus der Reaktion von TBA₂B₁₂H₁₂ mit 4-(Dimethylamino)pyridin und *N,N*-Dimethylanilin via Hofmann-Eliminierung von Buten

Ein Beweis für die Hypothese der Hofmann-Eliminierung ist folgende interessante Beobachtung, die bei der Umsetzung von TBA₂B₁₂H₁₂ mit Diethanolamin - mit dem eigentlichen Ziel die Aminogruppe des Diethanolamins an das Dodecaborat zu bringen - gemacht werden konnte: das negative ESI-Massenspektrum zeigt ausschließlich mit *m/z* 326 das *N,N,N*-Tributylammonioderivat des Clusters (**38**), das positive hat einen 100 % Peak mit *m/z* 186, welcher dem Tributylammoniumkation entspricht, und nur noch zu 10 % das Tetrabutylammoniumkation bei *m/z* 242. Die Interpretation dieser Beobachtung ist folgende: da der Amino-Stickstoff des Diethanolamins nicht so nucleophil ist wie der des entstehenden Tributylamins, greift letzteres das elektropositive Boratom an (Schema 60). Das Tetrabutylammoniumkation wird fast vollständig durch Hofmann-Eliminierung zu Tributylamin und Buten umgesetzt.



Schema 60. Reaktion von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ in Diethanolamin

Das Produkt aus der Reaktion von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ mit 4-Aminopyridin, welches Koch und Preetz (1997b) beschreiben, scheint auf den ersten Blick überraschend, da der Pyridin-Stickstoff eine höhere Nucleophilie aufweist als der Amino-Stickstoff. Folglich müsste dieser auch eher mit dem elektrophilen Boratom reagieren. Ein etwas anderer Mechanismus könnte dieses Phänomen erklären: sobald sich Wasserstoffe an der Aminogruppe befinden, wie es bei Anilin und 4-Aminopyridin der Fall ist, greift das entstehende Hydrid vom Cluster zunächst diese an, um molekularen Wasserstoff zu bilden, anstatt das Proton vom Tetrabutylammonium zu abstrahieren, wie es im ersten Schritt der Hofmann-Eliminierung erfolgt. Nach Deprotonierung der Aminogruppe ist dieser Stickstoff nun nucleophiler als der Pyridin-Stickstoff und reagiert mit dem positiv geladenen Boratom. Dieser Mechanismus kann auch für Anilin geltend gemacht werden (Schema 61).



Schema 61. Mechanismus für die Reaktion von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ mit 4-Aminopyridin (Koch und Preetz 1997b) und Anilin

Bei der Reaktion von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ mit Anilin findet man bei längerem Erhitzen über Nacht verschiedene Nebenprodukte in den ESI-Massenspektren: zum einen entstehen Derivate mit zusätzlichen Butylgruppen, des Weiteren entstehen mehrfach anilinsubstituierte Clusterderivative. Im positiven ESI-Massenspektrum findet man einen weiteren Beweis für eine Hofmann-Eliminierung: der Peak mit m/z 186 kann dem entstehenden Tributylammoniumkation zugeordnet werden (Abb. 17).

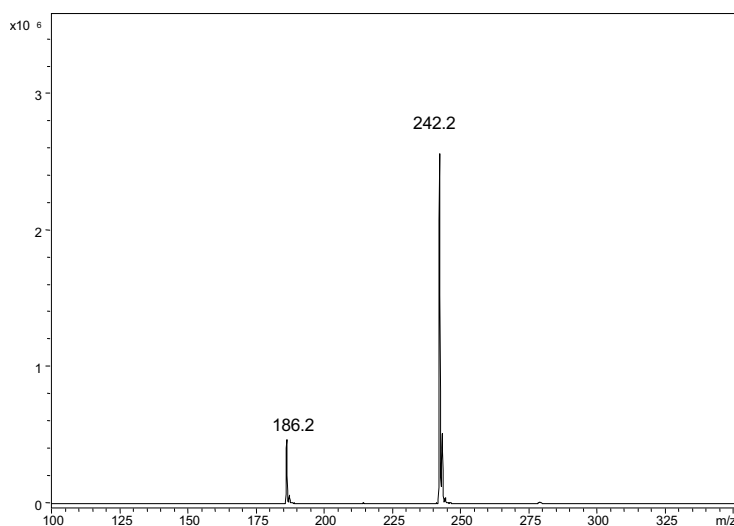


Abb. 17 ESI-Massenspektrum (positiv): $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}^+$ (m/z = 186, Tributylammonium) und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ (m/z = 242, Tetrabutylammonium)

Im negativen ESI-Massenspektrum (Abb. 18), tauchen Signale auf, welche dem Produkt mit zusätzlichen Butylgruppen zuzuordnen sind. Diese entstehen anscheinend durch eine Art Hydroaminierung zwischen der Aminogruppe des Produkts **35** und Buten. Drei Stunden Erhitzen mit Anilin führt hauptsächlich zu Edukt ($\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$) und etwas Produkt **35**. Eine Verlängerung der Reaktionszeit über Nacht führt zu **35** und einigen interessanten Nebenprodukten. Das negative ESI-Massenspektrum ist in Abb. 18 aufgeführt. Der Peak des Anions von **35** (m/z 234) tritt auf zusammen mit seinem monohydroaminierten Produkt **35-1** $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHBuC}_6\text{H}_5]^-$ mit m/z 290, einem disubstituierten Produkt **35-2** $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]^-$ mit m/z 325 und seinen mono- und dihydroaminierten Produkten **35-3** $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{NHBuC}_6\text{H}_5)]^-$ mit (m/z 381) und **35-4** $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{NHBuC}_6\text{H}_5)(\text{NBuC}_6\text{H}_5)]^-$ mit m/z 437. Auch das trisubstituierte Produkt **35-5** $[\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]^-$ mit m/z 417 und seine mono- und dihydroaminierten Produkte **35-6** $[\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2(\text{NHBuC}_6\text{H}_5)]^-$ mit m/z 475 und **35-7** $[\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{NHBuC}_6\text{H}_5)_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)]^-$ mit m/z 531 entstehen.

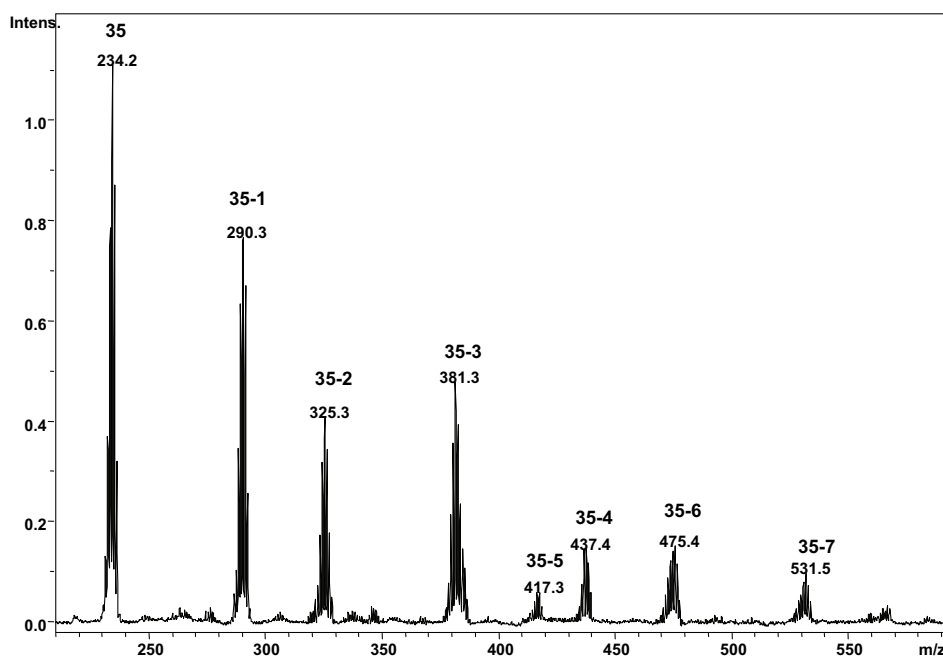


Abb. 18 ESI-Massenspektrum (negativ) für die Reaktion von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ mit Anilin (Reflux über Nacht)

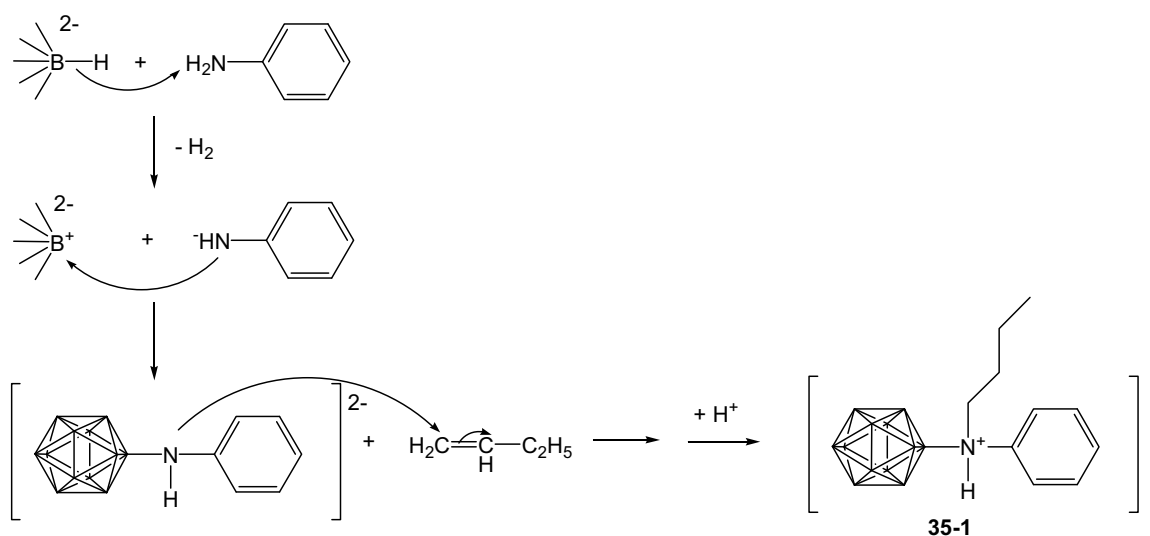
Hoffmann und Lipscomb (1962) sagen für eine elektrophile Substitution eines einfach substituierten Dodecaborats, basierend auf LCAO-MO-Berechnungen im Falle eines induktiv ziehenden Substituenten eine Zweitsubstitution an Position 7, d. h. in *meta*-Stellung und zu einem geringeren Anteil in *para*-Position (Boratom 12) voraus, wobei das Verhältnis von *meta* und *para* 5:1 beträgt. Ist der Substituent mesomer elektronenschiebend erfolgt die elektrophile Substitution an Position 2.

Bei den hier berichteten mehrfachsubstituierten Nebenprodukten kann man ohne weitere Analysen nicht vorhersagen, an welchen Boratomen die weiteren Substitutionen stattfinden, da der Cluster in diesem Fall als Elektrophil reagiert. Um dies herauszufinden müssten die Nebenprodukte voneinander isoliert werden, was sich aufgrund der Anzahl an unterschiedlichen Verbindungen als schwierig gestalten wird.

Im Falle der Produkte **35-3**, **35-6** und **35-7**, kann die Protonierung theoretisch an verschiedenen Stickstoffatomen stattfinden. Da das tertiäre Amin, welches die Butylgruppe trägt jedoch nucleophiler ist als das sekundäre Amin, sollte die Protonierung hier stattfinden.

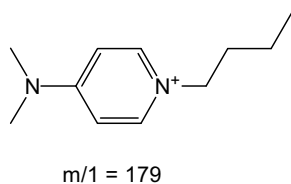
Die Hydroaminierungen der Aminogruppe der B_{12} -Anilinderivate mit dem bei der Hofmann-Eliminierung entstehenden Buten sind ungewöhnlich, da diese Reaktionen

normalerweise nur mit aktivierten Olefinen, aktivierten Aminen, Katalysatoren oder starken Säuren stattfinden. Der Antrieb für die Hydroaminierung des Dodecaboratderivats mit Buten ist womöglich der extrem hohe Elektronendruck, den der Cluster ausübt. Man kann in diesem Fall vielleicht von einem aktivierten Amin sprechen. Da nach dem Angriff des Amino-Stickstoffs an das Alken das Elektronenpaar nicht, wie es bei Michael-Akzeptoren der Fall ist, in die entsprechende Akzeptorgruppe konjugiert, muss das Carbanion durch die wässrig saure Aufarbeitung protoniert werden, ebenso der Aminostickstoff. Der mögliche Hydroaminierungsmechanismus ist dem Schema 62 zu entnehmen. Das Nebenprodukt Butylphenylammoniododecaborat (**35-1**) kann mittels Säulenchromatographie isoliert werden.



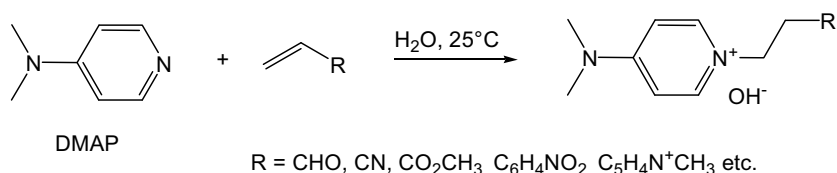
Schema 62. Hydroaminierung des B_{12} -Anilinderivats mit Buten

Die positiven ESI-Massenspektren der Tetrabutylammoniumderivate des Dodecaboratclusters werden normalerweise durch einen Peak der Masse $m/1$ 242 des Tetrabutylammoniumkations dominiert. Nach der Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit 4-(Dimethylamino)pyridin verschwindet dieser Peak und ein neuer Peak mit $m/1$ 179 erscheint, der dem 4-(Dimethylamino)-*N*-butylpyridin (Schema 63) zugeordnet werden kann.



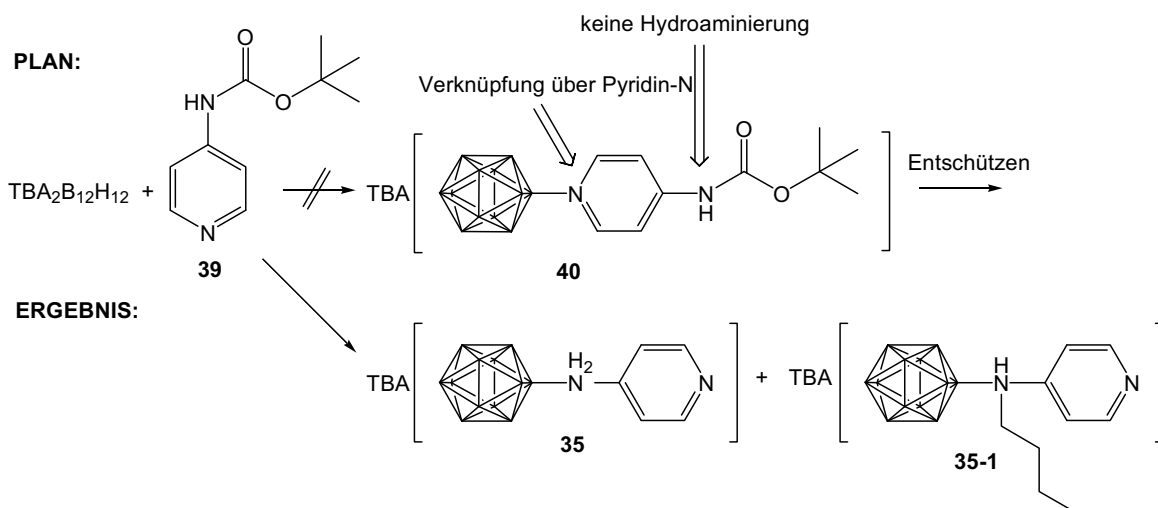
Schema 63. Hydroaminierungsprodukt von 4-(Dimethylamino)pyridin mit Buten

Da die entsprechenden Signale nicht bei den Umsetzungen mit Anilin bzw. *N,N*-Dimethylanilin auftauchen, wird vermutet, dass das Buten, welches während der Hofmann-Eliminierung entsteht, nur mit dem Pyridin-Stickstoff und nicht mit dem Stickstoff der Aminogruppen reagiert. Das kann auch so erwartet werden, da der Pyridin-Stickstoff nucleophiler als der Amino-Stickstoff ist, was in der organischen Synthese ausgenutzt wird (Schema 64).



Schema 64. Hydroaminierungsreaktionen von 4-(Dimethylamino)pyridin mit Michael-Akzeptoren (Heo und Bunting 1992)

Das von Koch und Preetz (1997b) beschriebene 4-Aminopyridinderivat, ist wie schon erwähnt, über den Amino-Stickstoff und nicht wie im Fall des 4-(Dimethylamino)pyridins über den Pyridin-Stickstoff an das Dodecaborat geknüpft. Da es bei Umsetzung mit nicht *N,N*-alkylierten Arylaminen (Anilin und 4-Aminopyridin) zu Hydroaminierungsreaktionen und somit zu Nebenprodukten kommt, war die Idee, die Aminogruppe des Aminopyridins mit einer Schutzgruppe zu schützen. Di-*tert*-butyldicarbonat dient zur Einführung einer Boc(*tert*-Butyloxycarbonyl)-Schutzgruppe, die durch Säuren wieder entfernt werden kann. Durch diesen Schutz der Aminogruppe würde theoretisch der Pyridin-Stickstoff das elektrophile Boratom angreifen müssen, da an der Amidfunktion keine Möglichkeit mehr besteht durch das Hydrid deprotoniert zu werden. Wenn das Boc-Aminopyridin tatsächlich bei hohen Temperaturen stabil ist und den Cluster substituiert, kann an der Boc-geschützten Aminogruppe keine Hydroaminierung mit Buten mehr stattfinden. Es könnte also gezielt die Substitution dirigiert und die Entstehung von Nebenprodukten verhindert werden (Schema 65).



Schema 65. Plan einer an Pyridin-Stickstoff dirigierte Substitution des Dodecaborats und Schutz vor Hydroaminierungen und das Ergebnis

Die Auswertung des ESI-Massenspektrums zeigt keinen Peak des gewünschten Boc-Aminopyridindodecaborats. Anscheinend wird das Boc-4-Aminopyridin bei hohen Temperaturen um die 200 °C zersetzt. Im positiven ESI-MS erscheinen neben dem Tetrabutylammoniumpeak Signale des protonierten entschützten Boc-4-Aminopyridins (m/z 95) und dessen einfache und zweifache Hydroaminierungsprodukte mit Buten (m/z 151 bzw. 207). Das negative ESI-MS weist zum einen Fragmente des 4-Boc-Aminopyridins, das deprotonierte 4-Aminopyridin (m/z 93) und die davon abgespaltene tert-Butyloxycarbonylgruppe auf. Des Weiteren findet man das Aminopyridinderivat (m/z 235) und dessen Hydroaminierungsprodukt (m/z 291). Es ist folglich nicht möglich die Reaktion durch Anbringen einer Schutzgruppe so zu dirigieren, dass ein Angriff des Pyridin-Stickstoffs erfolgt.

Röntgenstrukturanalysen von $\text{TBA}_2[1-(\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}_6\text{H}_3)-2,4-(\text{NO}_2)_2]$ (**32**) und $\text{TBA}[1-\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (**36**)

Kristalle der Verbindungen **32** und **36** konnten als Tetrabutylammoniumsalze aus Methanol isoliert werden und es wurden Röntgenstrukturanalysen dieser Verbindungen durchgeführt (Tabelle 2). Die Anionen von **32** und **36** sind den Abbildungen 19 und 20 zu entnehmen. Einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 und 4 aufgeführt.

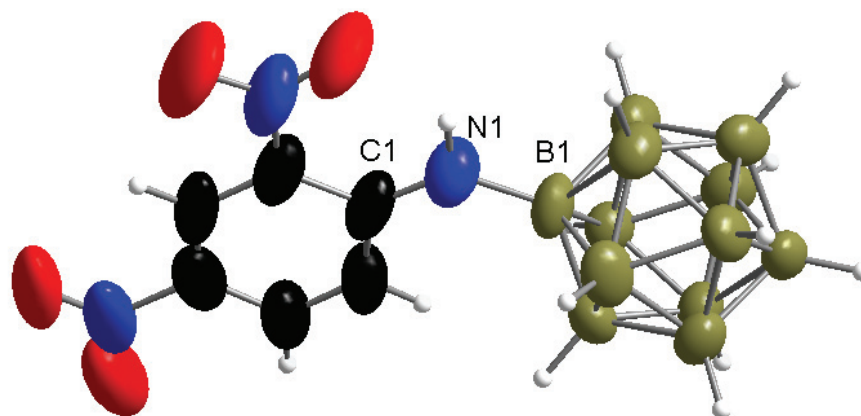


Abb. 19 Struktur des $[1-(B_{12}H_{11}NHC_6H_3)-2,4-(NO_2)_2]^{2-}$ Anions (32)

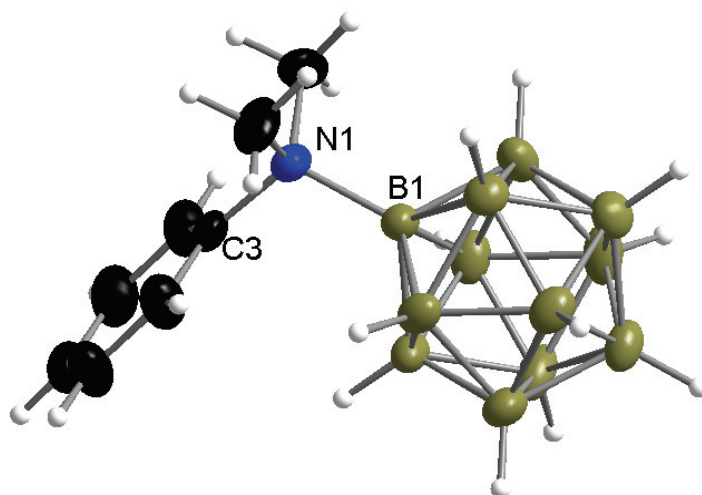


Abb. 20 Struktur des $[1-B_{12}H_{11}N(CH_3)_2C_6H_5]^{-}$ Anions (36)

Tab. 2: Kristallographische Daten für TBA₂[1-(B₁₂H₁₁NHC₆H₃)-2,4-(NO₂)₂] (**32**) und TBA[1-B₁₂H₁₁N(CH₃)₂C₆H₅] (**36**)

	32	36
Formula	C ₃₈ H ₈₇ B ₁₂ N ₅ O ₄	C ₂₄ H ₅₈ B ₁₂ N ₂
F _w	807,85	504,44
T, K	173(2)	173(2)
Space group	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions		
a, pm	2071,6(3)	1085,7(3)
b, pm	1384,4(5)	2038,6(3)
c, pm	1848,7(3)	1482,0(4)
V, nm ³	5,09(1)	3,2458(13)
Z	4	4
Density, calc., Mg/m ³	1,055	1,032
Absorption coefficient, mm ⁻¹	0,063	0,053
Refinement method	Full-matrix least squares on F ²	Full-matrix least squares on F ²
R [I>2σ(I)]	0,1348	0,0685
R _w (all data)	0,4168	0,2009

Die Tabelle 2 zeigt, dass für Verbindung **32** eine P 2₁/c Raumgruppe vorliegt, d. h. dass sie zentrosymmetrisch kristallisiert, was sie für eine Anwendung in der nichtlinearen Optik unbrauchbar macht, selbst wenn das Material NLO-Eigenschaften, wie Frequenzverdopplung aufweist.

Bei vielen organischen NLO-Verbindungen kann die Kristallpackung in der Elementarzelle und somit die Lage der vorliegenden Wechselwirkungen graphisch dargestellt werden. Das Problem bei der Aufklärung der Anordnung der hier vorliegenden Moleküle, die zu einer zentrosymmetrischen Kristallisation führt, ist die Anwesenheit der zwei sehr großen Tetrabutylammoniumkationen pro Anion, die sich um das zweifach negativ geladene Anion herum anlagern. In Abb. 21 ist erkennbar, dass sich in der Umgebung des Anions zehn TBA-Kationen befinden, die zu einer vollständigen Abschirmung der Anionen untereinander führen. Zwei der Kationen sind rein stöchiometrisch gesehen dem abgebildeten Anion zuzuordnen, die acht weiteren den nächsten vier, hier nicht abgebildeten Anionen.

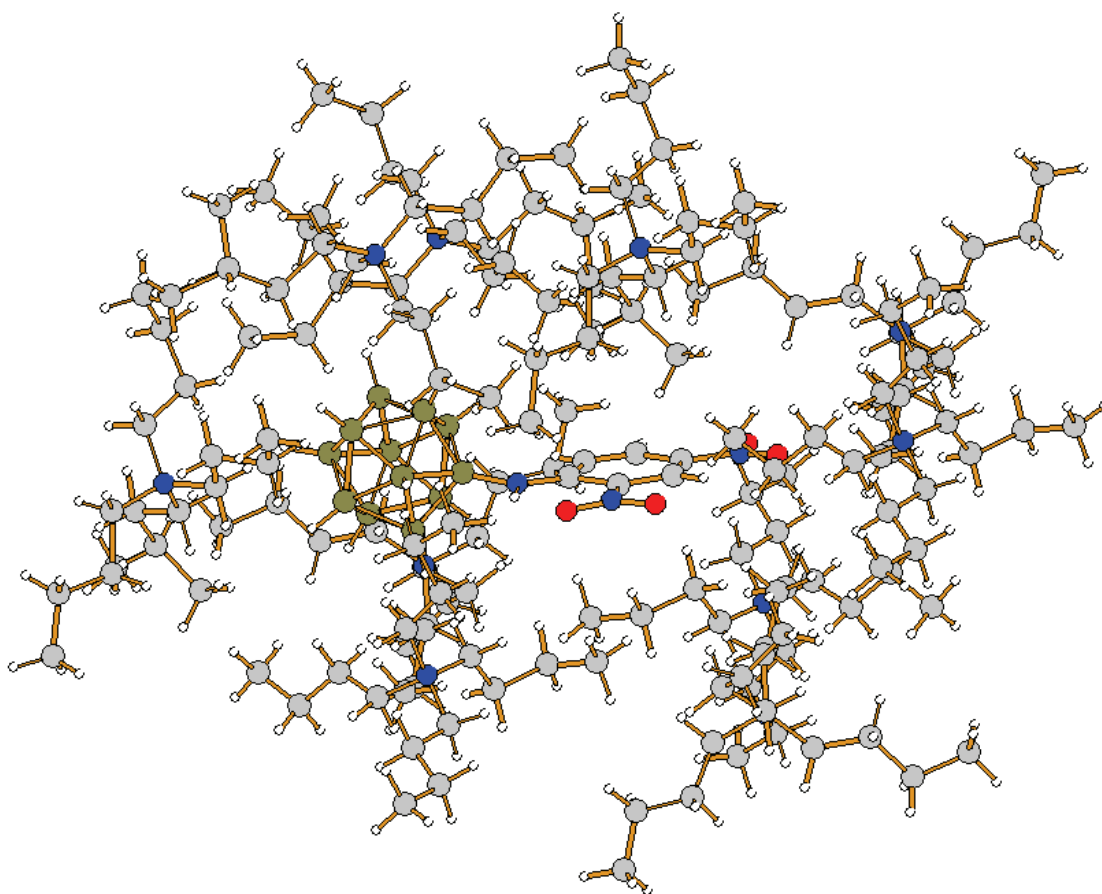


Abb. 21 Anlagerung der Tetrabutylammoniumkationen um das Anion (32)

Tab. 3: Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für das $[1-(\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}_6\text{H}_3)-2,4-(\text{NO}_2)_2]^{2-}$ (32)
Anion

Bindungslängen			
B(1)-N(1)	152.5(12)	N(2)-O(1)	123.0(11)
N(1)-C(1)	133.2(11)	N(2)-O(2)	124.6(11)
C(2)-N(2)	143.8(14)	N(3)-O(3)	124.3(14)
C(4)-N(3)	148.1(15)	N(3)-O(4)	121.7(14)
B-B	173.0(15)-181.5(13)		

Bindungswinkel			
C(1)-N(1)-B(1)	131.3(8)	O(1)-N(2)-C(2)	121.4(10)
N(1)-C(1)-C(6)	122.5(8)	O(2)-N(2)-C(2)	118.9(12)
N(1)-C(1)-C(2)	124.5(10)	O(4)-N(3)-C(4)	117.1(15)
C(3)-C(2)-N(2)	117.0(11)	O(3)-N(3)-C(4)	117.5(14)
N(2)-C(2)-C(1)	120.8(11)	N(1)-B(1)-B(2)	128.7(8)
C(3)-C(4)-N(3)	119.3(14)		

Tab. 4: Bindungslängen (pm) und -winkel (°) für das $[1-B_{12}H_{11}N(CH_3)_2C_6H_5]^-$ (**36**) Anion

Bindungslängen			
B(1)-N(1)	162.4(3)	C(3)-C(4)	137.3(3)
N(1)-C(1)	151.2(3)	C(3)-C(8)	138.1(3)
N(1)-C(2)	149.3(3)	C(4)-C(5)	138.4(4)
N(1)-C(3)	149.5(3)	C(5)-C(6)	137.5(4)
		C(6)-C(7)	136.6(4)
B-B	176.1(3)-179.2(4)	C(7)-C(8)	139.8(4)

Bindungswinkel			
C(2)-N(1)-C(3)	110.95(18)	C(4)-C(3)-C(8)	119.2(2)
C(2)-N(1)-C(1)	105.2(2)	C(4)-C(3)-N(1)	121.4(2)
C(3)-N(1)-C(1)	109.34(18)	C(8)-C(3)-N(1)	119.4(2)
C(2)-N(1)-B(1)	110.13(17)	C(3)-C(4)-C(5)	120.7(2)
C(3)-N(1)-B(1)	110.94(15)	C(6)-C(5)-C(4)	120.5(2)
C(1)-N(1)-B(1)	110.16(17)	C(7)-C(6)-C(5)	119.0(2)
N(1)-B(1)-B(2)	121.37(17)	C(6)-C(7)-C(8)	121.0(3)
C(3)-C(8)-C(7)	119.6(2)		

In Tabelle 5 ist ein Vergleich der Strukturen **32** und **36** untereinander und mit in der Literatur beschriebenen Verbindungen um das zentrale Stickstoffatom aufgeführt.

Tab. 5: Vergleich der Bindungslängen (Å) und -winkel (°) um das zentrale Stickstoffatom der Anionen von **32**, **36**, der Schiff-Base^a und des Aminopyridinderivats^b

	32	36	Schiff-Base ^a	Aminopyridin-derivat ^b
B–N	1.52	1.62	1.52	1.51
N–C	1.33	1.49	1.27	1.38
B–N–C	130	111	129	133

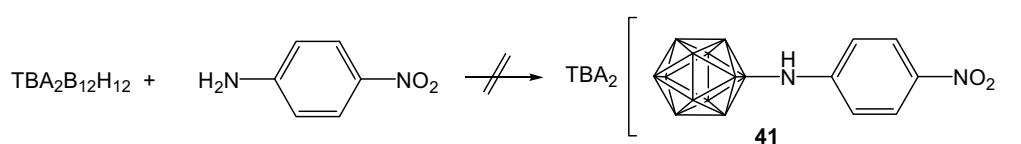
^a[B₁₂H₁₁NH=CHC₆H₄-4-NMe₂]⁻ (Sivaev et al. 1999), ^b(Ph₄As)[(4-(NH)-C₅H₄N)B₁₂H₁₁]2CH₃CN (Koch und Preetz 1997b)

Auch wenn die Qualität der Kristalle von Verbindung **32** nicht optimal ist, kann doch ein deutlicher Unterschied in Bindungslängen und -winkel beobachtet werden. Der planare aromatische Ring in **32** und **36** ist unterschiedlich orientiert: in **36** ist der Ring so zum Cluster hin angeordnet, dass die Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen und somit die sterischen Hinderungen minimiert sind. Im Gegensatz dazu ist der *ortho*-Wasserstoff des aromatischen Rings in **32** zum Cluster hin orientiert. Außerdem sind die Bindungslängen B-N und N-C in **32** kürzer als in **36**, was mit dem stärkeren Doppelbindungscharakter von **32** zusammenhängt. Das bestätigt auch die Aufweitung des B-N-C Winkels in **32** im Vergleich zum Tetraederwinkel, der in **36** annähernd erreicht wird. Diese Unterschiede entstehen dadurch, dass es in **32** eine Möglichkeit für elektronische Wechselwirkungen zwischen dem Dodecaborat und dem Dinitrophenylring gibt. Solch eine Wechselwirkung ist wahrscheinlich verantwortlich für die stark rotverschobene Absorption von **32**.

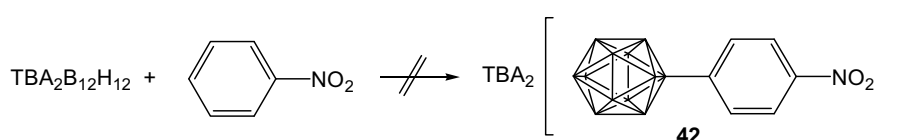
Die Struktur von **32** um das zentrale Stickstoffatom ist der von Sivaev et al. beschriebenen Schiff-Base-Struktur (1999) und die des 4-Aminopyridinderivatives, veröffentlicht von Preetz und Koch (1997b), sehr ähnlich.

2.3.3 Umsetzungen von TBA₂B₁₂H₁₂ mit weiteren Nucleophilen

Die Reaktionen von Aryl- bzw. Pyridylaminen mit TBA₂B₁₂H₁₂ bei hohen Temperaturen in Abwesenheit eines Lösungsmittels zu den entsprechenden Ammonio- bzw. Pyridinododecaboraten sind möglich. Diese Art von Reaktionen kann nun eventuell auf Reaktanden (Nucleophile) übertragen werden, die Akzeptoren tragen, um NLO-Materialien darzustellen. Eine Möglichkeit könnte die Umsetzung des Clusters mit Nitroanilin bieten (Schema 66). Die Hyperpolarisierbarkeit einer solchen Verbindung **41** wäre vermutlich um einiges höher als die des 4-Nitroanilins, außerdem könnte eine zentrosymmetrische Kristallisation durch die Einführung des Clusters verhindert werden.

Schema 66. Umsetzung von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ mit 4-Nitroanilin

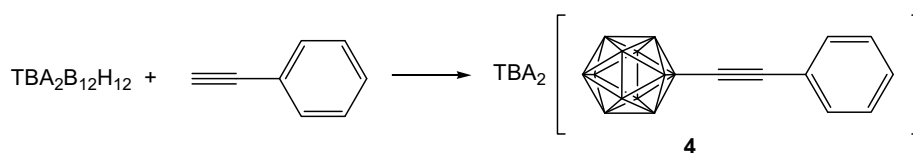
Leider führte diese Umsetzung nicht zu dem gewünschten Nitroanilinderivat des Clusters. Nach Erhitzen für 24 Std. auf 200 °C entsteht ein schwarzvioletter harter Rückstand. Massenspektrometrische Untersuchungen ergaben, dass im positiven ESI-MS ausschließlich der TBA-Peak vorliegt und die negativen Spektren nicht brauchbar sind, da es sich fast nur um Signale mit einer Intensität kleiner 600 im Bereich des Rauschens handelt. Selbst Edukt ist nicht mehr zu identifizieren. Möglich ist, dass die Nucleophilie der Aminogruppe durch die stark elektronenziehende Nitrogruppe so stark herabgesetzt, dass die Reaktion nicht mehr stattfinden kann. Eine andere Erklärung wäre, dass durch die Entstehung eines Hydrids die Nitrogruppe eventuell mit diesem reagiert, d. h. es käme zu einer Reduktion, die eigentlich nur durch katalytische Hydrierung oder durch Umsetzung mit Säure in Gegenwart eines aktiven Metalls wie Zinkamalgam oder Eisen möglich ist. In diesem Zusammenhang wurde $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ebenfalls mit Nitrobenzol umgesetzt, um zu überprüfen ob die von Preetz und von Bismarck (1991) für Brom- und Iodbenzole beschriebene Reaktion, ebenfalls auf Nitrobenzol anwendbar ist (Schema 67). Der Siedepunkt liegt mit 210 °C weit über dem Temperaturbereich, der für die Hydridabstraktion am Cluster notwendig ist.

Schema 67. Umsetzung von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ mit Nitrobenzol

Auch die Darstellung dieses Nitrophenyldodecaborats ist auf diesem Wege nicht möglich. Das ESI-MS zeigt im positiven einen Tetrabutylammoniumpeak mit einer Intensität von 100 % und ebenfalls einen Peak bei m/z 186 für das bei der Hofmann-Eliminierung entstehende Tributylammonium mit einer Intensität von 7 %. Im negativen ESI-MS gibt es ein Gemisch von mindestens 13 clusterhaltigen Peaks, die aufgrund der schlechten Qualität, d. h. des starken Rauschens des Spektrums, schlecht auszumachen sind. Produkt mit m/z 131 ist nicht enthalten, die Signale liegen alle oberhalb von 289. Ein klarer nicht identifizierter Peak ist bei m/z mit 289 zu erkennen. Auffällig ist eine häufig auftretende Wiederholung von Signalen mit der Massendifferenz von 16, d. h. es sind

Derivate entstanden die hydroxyliert wurden. Eventuell wird ein Dodecaboratderivat durch die Nitrogruppe oxidiert, wobei diese selbst zu -NO reduziert wird.

Interessant für die Dodecaborat-Clusterchemie ist es herauszufinden welche Nucleophile den Cluster angreifen können. Bor-Kohlenstoff-Bindungen können eventuell ebenfalls erhalten werden, z. B. könnte eine Bor-Alkinylbindung durch einfaches Refluxieren von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ mit Phenylacetylen entstehen (Schema 68). Diese Umsetzung würde neben den palladiumkatalysierten Kupplungen eine neue Möglichkeit für den Aufbau konjugierter π -Systeme bieten, wobei die Reaktion mit Phenylacetylen zunächst als Modellreaktion dienen soll, da das entstehende Produkt noch keinen Akzeptor trägt.



Schema 68. Umsetzung von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ mit Phenylacetylen

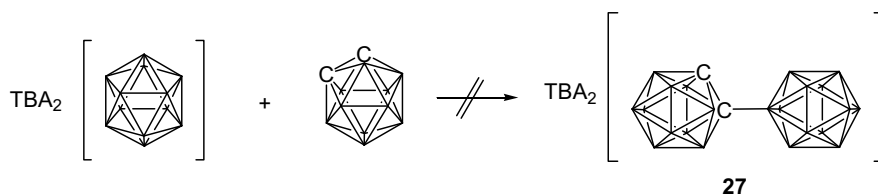
Theoretisch wäre eine direkte Reaktion mit Phenylacetylen mechanistisch denkbar: das terminale, mit einem pK_a von ungefähr 25 relativ acide Proton des Alkins könnte von dem bei hohen Temperaturen entstehenden Hydrid des Borclusters abstrahiert werden, wobei Wasserstoff entstehen und das Alkinylanion zurückbleiben würde. Dieses könnte nun nucleophil das elektrophile Boratom angreifen. Die entscheidende Frage ist, ob die Siedetemperatur von 143 °C des Phenylacetylens ausreicht, um die Hydridabstraktion einzuleiten. Preetz beschreibt die erfolgreichen Umsetzungen von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ mit Iod- und Brombenzol, zum 4-Halogenphenyldodecaborat, nicht aber mit Chlorbenzol (Preetz und von Bismarck 1991). Der Mechanismus wird von Preetz nicht beschrieben, jedoch wird hier wahrscheinlich eine Hofmann-Eliminierung stattfinden, damit der Aromat nucleophil angreifen kann. Die Reaktion mit Chlorbenzol scheitert aufgrund des zu niedrigen Siedepunkts von 132 °C, wobei die Temperatur von Brombenzol mit einem Siedepunkt von 156 °C ausreicht.

Das Phenylethinyldodecaborat **4** kann erhalten werden: das negative ESI-MS zeigt den Peak des Anions bei m/z 121 mit einer Intensität von 100 %, bei m/z 141 das bei Clusterderivaten auftretende Fragment $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$, und auch einen geringen Anteil von zweifachsubstituiertem $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_2]^{2-}$ mit m/z 172. Das Tetrabutylammonium ist das einzige Signal im positiven ESI-MS, was für den vermuteten Mechanismus der Abstraktion des terminalen Protons vom Alkin spricht (also keine Hofmann-Eliminierung, wie im Falle von 4-(Dimethylamino)pyridin und *N,N*-Dimethylanilin (Abschnitt 2.3.2,

Schema 59), sondern ähnlich dem Mechanismus mit Anilin bzw. 4-Aminopyridin (Abschnitt 2.3.2, Schema 61)).

Die entsprechenden Umsetzungen mit *o*-Carboran, 1-Phenyl-*o*-carboran und 1-Phenyl-*o*-carboranyl-2-magnesiumchlorid werden im Folgenden erläutert.

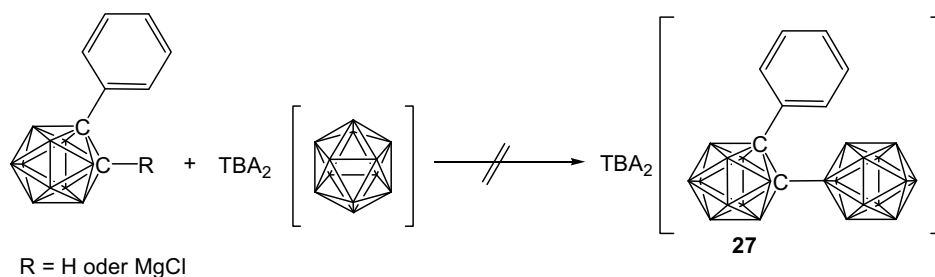
o-Carborane besitzen - ähnlich den Alkinen - relativ CH-acide Protonen, die bei dieser Umsetzung vom bei hohen Temperaturen entstehenden Hydrid des Clusters eventuell abstrahiert werden können (Schema 69).



Schema 69. Umsetzung von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ mit *o*-Carboran

Das Problem der direkten Umsetzung mit *o*-Carboran bei 200 °C Ölbadtemperatur - wie im Falle der oben beschriebenen Reaktionen ohne Zugabe von Lösungsmitteln - ist die Sublimation des *o*-Carborans. Die massenspektrometrische Analyse zeigt zwar bei der erwarteten Anionmasse ein Signal mit $m/2$ 143, welches bei näherer Untersuchung über MS/MS und Dünnschichtchromatographie bedauerlicherweise als Adduktpeak der Edukte $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-} + \text{H}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ identifiziert werden konnte: das MS/MS zeigt als Fragmente $m/2$ 71 von $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ und bei $m/1$ 143 $[\text{HC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^-$. Würde tatsächlich eine Verknüpfung der beiden Cluster vorliegen, so hätte man ein Signal des Fragments des Dodecaborats mit $m/1$ 141 $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^-$ im negativen MS/MS anstelle des $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Peaks. Das Signal bei $m/1$ 141 tritt auf sobald der Cluster substituiert ist. Auftragen des Gemisches und der Edukte auf eine DC-Platte mit Ethylacetat und Methanol (15,7:1) als Laufmittel zeigt ebenfalls dass das Gemisch zwei Punkte aufweist, die identische Retentionszeiten haben, wie die Edukte.

Um das Problem der Sublimation der Carborane zu umgehen und um die Nucleophilie des Kohlenstoffs zu erhöhen, wurde die entsprechende Reaktion mit dem Grignard-Reagenz von 1-Phenyl-*o*-carboran ($\text{R} = \text{MgCl}$) durchgeführt (Schema 70).



Schema 70. Umsetzung von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ mit 1-Phenyl-*o*-carboranyl-2-magnesiumchlorid (R = MgCl) bzw. 1-Phenyl-*o*-carboran (R = H)

Das Grignard-Reagenz von 1-Phenyl-*o*-carboran wird wie zuvor erwähnt mit Hilfe einer Ethylmagnesiumchlorid-Lösung hergestellt. Da THF einen zu niedrigen Siedepunkt für diese Art der Reaktion hat, wird es vor dem Erhitzen mit $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ entfernt. Es wird über Nacht auf 180 °C erhitzt und der Rückstand analysiert. Das Ergebnis der ESI-massenspektrometrischen Analyse zeigt im negativen Modus kein Signal für das erwartete Produkt, dafür entstehen *nido*-Phenylcarboran mit m/z 210 und anscheinend Produkte aus *nido*- und *closo*-Carboranen, wie z. B. m/z (*nido*- $\text{PhC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ -*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Ph}^-$) mit einem Peak bei 428 oder bei m/z 658 (*closo*- $\text{PhC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ -*closo*- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Ph} + \text{closo}$ - $\text{PhC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}^-$). Das Edukt reagiert anscheinend zum einen mit sich selbst und des Weiteren scheint es in diesem basischen Milieu zu einem Abbau von *closo*- zu *nido*-Käfigen zu kommen. Problematisch bei dieser Umsetzung ist sicherlich die Instabilität des Grignard-Reagenzes ohne einen koordinierenden Ether. Deshalb wurde die Reaktion in trockenem Diglyme, bei einer ausreichend hohen Refluxtemperatur von 161 °C wiederholt, allerdings führte sie ebenfalls nicht zum Erfolg.

Auch das 1-Phenyl-*o*-carboran wurde mit $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ in trockenem Diglyme, welches einen ausreichend hohen Siedepunkt von 161 °C besitzt, umgesetzt (Schema 70, R = H). Es liegt kein Produktsignal im negativen ESI-MS vor, nur ein Signale von *nido*-Phenyl-*o*-carboran und mehreren nicht identifizierten Peaks. Im positiven Modus erkennt man den Abbau des Tetrabutylammoniumkations durch Hofmann-Eliminierung.

2.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die bisher untersuchten bzw. berechneten optischen Eigenschaften der Derivate des Dodecahydro-*closo*-dodecaborats(2-) sagen für Verbindungen, in denen der B₁₂-Cluster als Donor in Kombination mit Akzeptorsubstituenten vorliegt, eine hohe Wahrscheinlichkeit voraus, dass sie für NLO-Materialien geeignet sind. Aus diesem Grund war es von Interesse, neue dodecaboratclusterhaltige nichtlinear optische Moleküle herzustellen.

Einer der Forschungsschwerpunkte richtete sich auf palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen um dodecaborathaltige Donor-Akzeptor-Verbindungen herzustellen. Es konnten auf diesem Weg einige neue Kupplungsprodukte, die als Zwischenstufen für weitere Umsetzungen dienen können, dargestellt werden. Es werden zum ersten Mal Alkinylderivate des Dodecaborats beschrieben und zwar zum einen das Phenylacetylen (**4**)- und zum anderen das Trimethylsilylacetylen (**5**)- bzw. das daraus erhaltene Ethinylderivat (**6**). Auch weitere Kupplungen mit ungesättigten Grignard-Reagenzien führten zu den gewünschten Zwischenprodukten, die für die Ausbildung eines konjugierten π -Systems interessant sind: das Styryl (**10**)- und das Ethinylphenyldodecaborat (**9**). Letzteres wurde über Sonogashira-Kupplungen mit akzeptortragenden Molekülen, 1-Brom-4-nitrobenzol, *trans*-2,3,4,5,6-Pentafluor-4'-bromstilben und 1-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-*o*-carboran, zu Verbindungen umgesetzt (**16**, **18**, **22**), die optimale Voraussetzungen für NLO-Eigenschaften aufweisen. Es konnte erstmals ein Molekül, welches über ein π -konjugiertes System beide Cluster, das Dodecaborat als Donor- und das *o*-Carboran als Akzeptorsubstituent miteinander verknüpft, dargestellt werden (**22**). Der Vorteil diese Verbindung **22** liegt in der sehr hohen Transparenz im Bereich oberhalb von 400 nm.

Die direkte Bindung der beiden Cluster aneinander scheiterte an der Umsetzung der B₁₂-Alkinylderivate mit *nido*-Decaboran(14). Letzteres reagiert nicht, wie sonst üblich, mit der Dreifachbindung sondern anscheinend mit dem Dodecaborat. Auch eine palladiumkatalysierte Kupplung von 1-Phenyl-*o*-carboranyl-2-magnesiumchlorid mit dem monoiodierten Dodecaborat, wie sie mit gesättigten und ungesättigten Grignard-Reagenzien möglich ist, war nicht erfolgreich.

Heck-Reaktionen des B₁₂-Styrolderivats (**10**) wurden ebenfalls durchgeführt, wobei nur die Umsetzung mit 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin zwar zum Produkt führte, jedoch ist im

Verhältnis zum Edukt nur eine minimale Menge **25** entstanden. Die Umsetzung mit 1-Brom-4-nitrobenzol war nicht erfolgreich.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Darstellung von Dodecaboraten, die über Aminogruppen an akzeptortragende Aromaten gebunden werden, um die Donorstärke der Aminogruppe durch den Cluster erheblich zu erhöhen und eine zentrosymmetrische Kristallisation verhindern.

Die nucleophile aromatische Substitution von deprotoniertem Ammonioundecahydro-*closo*-dodecaborat (**31**) an Aromaten mit elektronenziehenden Substituenten, wie 4-Nitrophthalonitril, was in zwei unterschiedlichen Produkten (**33**, **34**) resultierte, und 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol (**32**) war erfolgreich. Es gibt verschiedene Möglichkeiten der Substitution: Eliminierung des Halogens, der Nitrogruppe oder auch ein Angriff an den Kohlenstoff mit der höchsten Partiaalladung und der geringsten sterischen Hinderung. Vom Dinitrobenzolderivat des Dodecaborats (**32**) konnten Kristalle für eine Röntgenstrukturaufklärung erhalten werden. Leider kommt es trotz der Tatsache, dass es sich um ein Salz handelt, zu einer zentrosymmetrischen Kristallisation, was in Hinsicht auf eine Anwendung als NLO-Material nicht vorteilhaft ist.

Eine weitere Möglichkeit eine Bor-Stickstoff-Aryl Verknüpfung zu erhalten, ist die Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit Arylaminen, wie Anilin und *N,N*-Dimethylanilin, die zu den erwarteten Arylammoniumderivaten des Clusters (**35**, **36**) führt.

Massenspektrometrische Analysen helfen bei der Aufklärung des bisher unbekanntes Mechanismus: im Falle von *N,N*-Dimethylanilin und 4-(Dimethylamino)pyridin findet bei hohen Temperaturen eine Hofmann-Eliminierung des Tetrabutylammoniumions statt, die durch die Entstehung eines Hydrids vom Cluster eingeleitet wird. Das resultierende elektrophile Boratom kann nun nucleophil vom Amino- bzw. Pyridin-Stickstoff angegriffen werden. Die Struktur des *N,N*-Dimethylanilinderivats des Clusters konnte über Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.

Im Falle von Anilin und 4-Aminopyridin (letzteres wurde von Koch und Preetz (1997b) beschrieben) reagiert das entstandene Hydrid zunächst mit dem Proton der Aminogruppe, um Wasserstoff zu bilden. Dadurch greift der nun durch die Deprotonierung nucleophilere Amino-Stickstoff am Cluster an.

Die Mechanismen sind auch anwendbar auf die in der Literatur beschriebenen Reaktionen zur Knüpfung von B-N (Koch und Preetz 1997a und 1997b) bzw. B-C Bindungen (Preetz und von Bismarck 1991).

Refluxieren des Dodecaborats in Anilin über Nacht führt zu Derivaten, die ein bis drei Anilineinheiten tragen. Interessanterweise werden Hydroaminierungsreaktionen dieser Produkte beobachtet.

Die Aufklärung der Mechanismen, also das Wissen darüber, dass überraschenderweise ein Nucleophil den Cluster angreift, ermöglicht eine Reihe weiterer Untersuchungen zu Reaktionen des Clusters mit unterschiedlichen Nucleophilen bei hohen Temperaturen. Die entscheidende Voraussetzung ist eine ausreichend hohe Siedetemperatur (über 140 °C) des Reaktanden und die Nucleophilie muss höher sein als die des Tributylamins, da sonst dieses den Cluster angreift.

Die entsprechende Umsetzung des Dodecaborats mit Phenylacetylen, welches ein relativ acids terminales Proton besitzt, verlief erfolgreich und führte zu einem Alkinyldodecaborat (**4**), welches schon auf dem Wege der palladiumkatalysierten Kupplung erhalten werden konnte. Es konnte gezeigt werden, dass auf dem Wege der Hydridabstraktion am Cluster, auch Bor-Alkinybindungen geknüpft werden können, wobei das Hydrid mit dem Proton des Alkyls Wasserstoff bildet.

o-Carboran bzw. 1-Phenyl-*o*-carboran, Substanzen, die ähnlich dem Alkin relativ acide Protonen besitzen, können auf diese Art nicht mit dem Dodecaborat zusammengebracht werden. Auch in hoch siedendem Diglyme und/oder der Verwendung eines Carboranyl-Grignard-Reagenzes zur Erhöhung der Nucleophilie erfolgt keine Reaktion.

Für die Zukunft müssen die in dieser Arbeit beschriebenen neuen dodecaboratclusterhaltigen Donor-Akzeptor-Verbindungen **16**, **18**, **22**, **32**, **33**, **34** und **38** EFISH-Experimenten unterworfen werden, um die Hyperpolarisierbarkeit β zu ermitteln. Von allen Verbindungen, ausgenommen **32** (hier wurden die Kristalle bereits analysiert), müssen vor einer möglichen NLO-Anwendung Kristalle erhalten werden, um über Röntgenstrukturanalysen zu überprüfen, ob diese Substanzen nicht-zentrosymmetrisch kristallisieren.

2.5 Conclusion and Outlook

Previously investigated and calculated properties of the dodecahydro-*closo*-dodecaborate(2-) derivatives predict a high probability that they are applicable for nonlinear optical materials for compounds in which the B₁₂-cluster acts as a donor and is connected via a π -conjugated system to an acceptor substituent. For this reason it was of interest to prepare new dodecaborate containing nonlinear optical molecules.

One of the research focuses was the use of palladium catalyzed coupling reactions for preparation of dodecaborate containing donor-acceptor compounds. In this way several new coupling products could be achieved, which could serve as intermediates for further reactions. Alkynyl derivatives of the dodecaborate were described for the first time, namely the phenylacetylene (**4**) and the trimethylsilylacetylene (**5**) and the resulting ethynyl derivative (**6**). Also further couplings with unsaturated Grignard reagents lead to the desired intermediates, which are of interest for a formation of a π -conjugated system, the styrene (**10**) and the ethynylphenyl derivative (**9**). The latter was able to be connected via Sonogashira coupling to acceptor containing molecules, 1-bromo-4-nitrobenzene, *trans*-2,3,4,5,6-pentafluoro-4'-bromostilben, and 1-(4-bromophenyl)-2-phenyl-*o*-carborane which resulted in compounds (**16**, **18**, **22**) which might have nonlinear optical properties. For the first time a molecule could be prepared in which both clusters, dodecaborate as donor and *o*-carborane as acceptor substituent, are connected via a π -conjugated system (**22**). The advantage of this compound **22** is a high transparency in the region above 400 nm.

The formation of direct bond between both clusters failed because of the reaction of the B₁₂-alkynyl derivatives with *nido*-decaborane(14). The latter one reacts not in the usual way with the triple bond, but apparently with the dodecaborate. Also the palladium catalyzed coupling of the 1-phenyl-*o*-carboranyl-2-magnesium chloride with the monoiodinated dodecaborate failed, although this is possible for saturated and unsaturated Grignard reagents, failed.

Heck reactions of the styrene derivative were carried out as well. Only the reaction with 4-bromo-*N,N*-dimethylaniline led to product (**25**) but in a too low yield for isolation. The corresponding reaction with 1-bromo-4-nitrobenzene was not successful.

Another focus of this work was the preparation of dodecaborates which are connected via an amino group to an acceptor substituted aromatic compound, to increase the donor

properties of the amino group by the cluster and to prevent a centrosymmetric crystallization.

The nucleophilic aromatic substitution with deprotonated ammonioundecahydro-*closo*-dodecaborate on aromatic systems with electron withdrawing substituents, such as 4-nitrophthalonitrile, which results in two different products (**33**, **34**), and 1-chloro-2,4-dinitrobenzene, was successful. There are different possibilities for a substitution: elimination of halides, nitro groups and also a nucleophilic attack on the carbon with the highest partial positive charge and least steric hindrance is possible. In the case of the dinitrophenyl derivative **32** single crystals for X-ray analysis could be obtained. Unfortunately this compound crystallizes centrosymmetrically, which is not advantageously for an application in nonlinear optical materials.

Another possibility for a boron-nitrogen-aryl linkage is the reaction of $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ with arylamines, such as aniline and *N,N*-dimethylaniline, which results in the expected arylammonium derivatives (**35**, **36**) of the cluster.

Mass spectral analyses helped to explain the as yet unknown mechanistic pathway: in the case of *N,N*-dimethylaniline, and 4-(dimethylamino)pyridine, Hofmann elimination of the tetrabutylammonium ion at high temperatures takes place, initiated by the abstraction of a hydride from the cluster. The resulting electrophilic boron atom is attacked nucleophilically by the amino nitrogen and the pyridine nitrogen atom, respectively. The structure of the *N,N*-dimethylaniline derivative could be elucidated by X-ray analysis.

In the case of aniline and 4-aminopyridine (the latter is described by Koch and Preetz (1997b)), the formed hydride reacts with a proton of the amino group to form dihydrogen. The nucleophilic attack at the electropositive boron atom occurs by the amino nitrogen. This could also be the mechanisms of the reactions resulting in a linkage to nitrogen (Koch and Preetz 1997a and 1997b), or carbon (Preetz and von Bismarck 1991).

Overnight reaction of aniline and $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ leads to dodecaborate derivatives, substituted with one up to three aniline moieties. Interestingly, hydroamination products of these compounds with butene could be observed.

The elucidation of these mechanisms, namely the knowledge that surprisingly a nucleophile attacks the cluster, opens possibilities for further investigations of reactions with various nucleophiles, provided that the boiling point is high enough so that a hydride elimination and simultaneous formation of a positively charged boron atom can take place, and the nucleophile has to be more nucleophilic than tributylamine because otherwise this will attack.

The corresponding reaction of dodecaborate with phenylacetylene was successful and lead to an alkynyl derivative which could also be obtained by palladium catalyzed coupling. It could be shown that by means of hydride abstraction at the cluster, also boron-carbon-bonds can be obtained, while the hydride forms dihydrogen with the proton of the triple bond.

o-Carborane bzw. 1-phenyl-*o*-carborane, substances which have also a relatively acidic proton, could not be connected by this way to the dodecaborate. Also in high boiling diglyme and/or the use of a carboranyl-Grignard reagent to increase the nucleophilicity no reaction takes place.

In subsequent work the described new dodecaborate containing donor-acceptor-compounds **16**, **18**, **22**, **32**, **33**, **34** and **38** have to be measured by EFISH-experiments to determine the hyperpolarisabilities β . All compounds have to be crystallized (except of **32** which was already analyzed by X-ray analysis) for X-ray analyses to asses if these substances crystallize centrosymmetrically.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine experimentelle Bedingungen

3.1.1 Geräte und Chemikalien

Säulenchromatographie: Silica Gel Normasil 60 Å 40-63 µm (VWR)

Dünnschichtchromatographie: Polygram Sil G/UV254 (Macherey-Nagel)

Schmelzpunktbestimmung: Jürgens Büchi 512

Der Schmelzpunkt kann mit diesem Gerät bis zu einer Temperatur von maximal 250 °C gemessen werden.

NMR-Spektroskopie: Bruker DPX 200 Spektrometer und Bruker Avance WB-360

Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben. Die Multiplizitäten der Signale werden abgekürzt mit: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), st (Sextett), dd (Dublett von Dublett), ddt (Dublett von Dublett von Triplet), qt (Quartett von Triplet), m (Multiplet) und br (breit).

Bei der Zuordnung und Integration der Signale in den ¹¹B-NMR-Spektren, ist die Nummerierung der Boratome im Cluster zu berücksichtigen.

Die ¹¹B- und ¹³C-NMR-Spektren sind protonen-entkoppelt.

IR-Spektroskopie: Bio Rad FTS 155 Spektrometer

Die Spektren wurden mit Hilfe von Kaliumbromid-Presslingen aufgenommen. Die relativen Intensitäten der Banden sind mit s (stark), m (mittel) und w (wenig intensiv) gekennzeichnet. Die Absorptionsbanden werden in Wellenzahlen [cm⁻¹] angegeben.

EI-Massenspektrometrie: MAT 8200 and MAT 95

Bei der Auswertung der MS-Spektren werden m/z (Masse des Moleküls geteilt durch seine Ladung) und die relative Intensität der Peaks in Prozent angegeben. Der m/z-Wert wird für das Maximum der Isotopenverteilung angeführt.

ESI-Massenspektrometrie: Esquire Spektrometer

Es werden jeweils positive und negative ESI-MS der Verbindungen gemessen. Im Falle borclusterhaltiger Verbindungen wird der Isotopen-Peak mit höchster Intensität angegeben. Der Basispeak dient als 100 %-Wert, die Intensitäten aller weiteren Peaks werden auf diesen Basispeak bezogen und ebenfalls in Prozent angegeben. Die Breite der Isotopenverteilung borclusterhaltiger Verbindungen lässt Rückschlüsse auf die Ladung z zu: ist $z = 2$, so ist die Isotopenverteilung enger als für $z = 1$.

Röntgenstrukturanalysen: Siemens P4 Vierkreisdiffraktometer

Chemikalien: Die verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien von Acros, Merck, Fluka, VWR und Aldrich waren von p.a.-Qualität und wurden, wenn nicht anders angegeben, ohne vorherige Umkristallisation bzw. Destillation eingesetzt.

Trocknen der Lösungsmittel:

Solvens	Trocknungsmittel
Diethylamin	KOH
Diisopropylamin	KOH
<i>N,N</i> -Dimethylanilin	KOH
Pyrrolidin	KOH
Triethylamin	KOH
Diethylether	Natrium
1,4-Dioxan	Natrium
1,2-Dimethoxyethan	Natrium
THF	Natrium
Toluol	Natrium
Acetonitril	P ₂ O ₅
DMF	P ₂ O ₅
DMSO	CaH ₂

Erläuterungen zu den Durchführungen:

Sämtliche Grignard- und palladiumkatalysierten Reaktionen werden unter Stickstoffatmosphäre in trockenen Geräten und Lösungsmitteln durchgeführt.

$\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ wurde von BASF (Ludwigshafen, Deutschland) erworben. Ein Ionenaustausch zum TBA-Salz wurde durch Lösen des Cs-Salzes in heißem Wasser, gefolgt von der Zugabe einer wässrigen Tetrabutylammoniumbromid-Lösung im Verhältnis 1:2 erhalten.

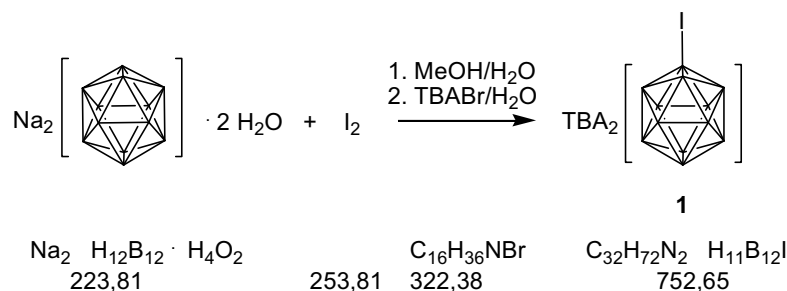
Das Natriumsalz des Dodecaborats konnte aus dem Cäsiumsalz über eine mit Natriumionen beladene Amberlite® IR-120 Säule gewonnen werden.

Die Reinheit der Verbindungen wird belegt durch EI- und ESI-Massenspektrometrie, ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -NMR und IR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalysen. Elementaranalysen von dodecaborathaltigen Verbindungen sind nicht zuverlässig (Reed et al. 1999).

3.2 Palladiumkatalysierte Kupplungen

3.2.1 Darstellung von $TBA_2B_{12}H_{11}I$

(ähnlich Knoth et al. 1964a)



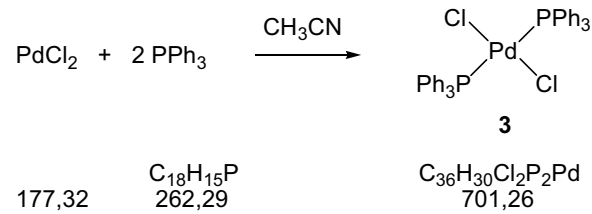
5,00 g (0,0223 mol) $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in 50 ml Wasser und 150 ml Methanol gelöst. Eine Lösung von 3,40 g (0,0134 mol) Iod in 200 ml Methanol wird so langsam zugetropft, dass sich das Iod entfärbt. Es wird noch zwei Tage gerührt, mit konzentrierter Ammoniaklösung neutralisiert und 15,82 g (0,0491 mol) in etwas Wasser gelöstes Tetrabutylammoniumbromid unter Rühren zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird eingengt bevor der weiße Niederschlag **1** abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet wird.

Ausbeute: 8,88 g (0,0118 mol, 53 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , ppm): 3,13-3,04 (m, 16 H, N-CH_2), 1,68-1,52 (m, 16 H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2$), 1,44-1,26 (st, 16 H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,00-0,93 (t, 24 H, CH_3). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , ppm): -13,69 (5 B, B(2-6)), -15,19 (5 B, B(7-11)), -17,01 (1 B, B(12)), -22,11 (1 B, B(1)). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2963, 2929, 2875 (s, ν (CH_2 , CH_3)), 2488 (s, ν (BH)). MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z , rel. Int. %: 72 ($\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$), 4 %; 127 (I $^-$), 16 %; 141 ($\text{B}_{12}\text{H}_{11}^-$), 69 %; 510 ($\text{A}^{2-} + \text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 100 %; 636 ($\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{I}_2^{2-}$), 4 %; positiv: 242 ($\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 100 %. Smp.: 228 °C

3.2.2 Darstellung von *trans*-Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II)

(ähnlich van Leeuwen et al. 1998)

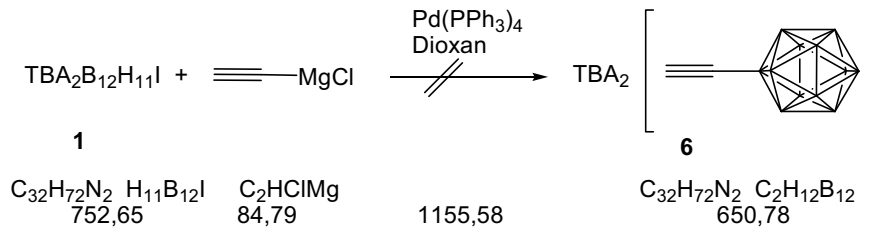


2,00 g (0,0113 mol) Palladium(II)chlorid werden mit 5,92 g (0,0226 mol) Triphenylphosphin in ca. 70 ml trockenem Acetonitril über Nacht refluxiert. Nach Evaporation des Lösungsmittels und Trocknen der Substanz wird der Katalysator **3** als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 7,77 g (0,0111 mol, 98 %)

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 7,77-7,68 (m, 12 H, CH_{Ar}), 7,50-7,35 (m, 18 H, CH_{Ar}). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, ppm): 135,26, 130,74, 128,38, 128,27 (C_{Ar}). MS (EI, 70 eV): m/z, rel. Int. %: 262 (PPh₃)⁺, 100 %; 183 (PPh₂)⁺, 64 %; 108 (PPh)⁺, 22 %. IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3052 (w, ν (CH_{Ar})), 1481 (m, ν (C=C)_{Ar}), 1435 (s, ν (C=C)_{Ar}). Smp.: 239 °C

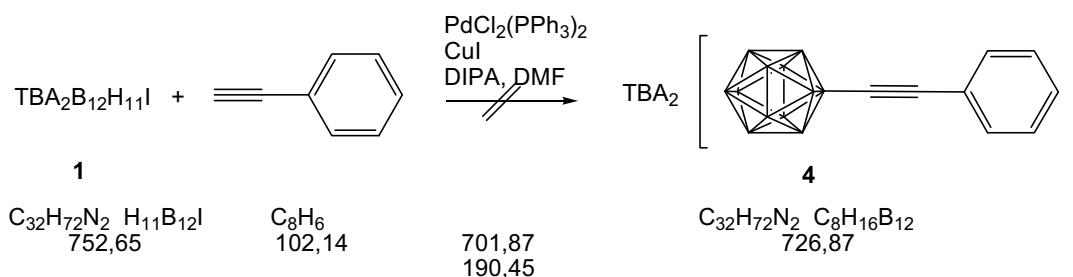
3.2.3 Palladiumkatalysierte Kupplung von Ethynylmagnesiumchlorid mit $TBA_2B_{12}H_{11}I$
(ähnlich Peymann et al. 1998)



Es werden 24,0 ml (0,012 mol) einer 0,5 M Ethynylmagnesiumchlorid-Lösung in THF unter Stickstoff zu einer Suspension von 1,00 g (1,33 mmol) $TBA_2B_{12}H_{11}I$ in 20 ml trockenem 1,4-Dioxan gegeben, gefolgt von 0,08 g (0,07 mmol) Palladiumkatalysator. Es wird über Nacht refluxiert, abgekühlt, überschüssiges Grignard-Reagenz mit Wasser zerstört und die Lösungsmittel entfernt. Auf den Rückstand gibt man ca. 300 ml Acetonitril und das Gemisch wird über Aluminiumoxid gegeben. Das Lösungsmittel wird wiederum entfernt, der Rückstand über Nacht in Diethylether gerührt, abdekantiert und in etwas Acetonitril gelöst. Diese Lösung wird langsam unter Rühren in Diethylether getropft. Man filtriert den weißlichen Niederschlag ab und trocknet ihn.

ESI-Massenspektrometrische Analyse ergibt, dass ausschließlich Edukt **1** zurück gewonnen wird.

Die Reaktion mit *trans*-Dichlorbis(triphenylphosphin)palladium(II) und Kupfer(I)iodid nach Peymann et al. 1998 ist, wie erwartet, nicht möglich und auch die Wiederholung dieser Kupplung ausschließlich in THF und bei Raumtemperatur, um eine Disproportionierung des metallierten Ethins zu verhindern, ist nicht erfolgreich.

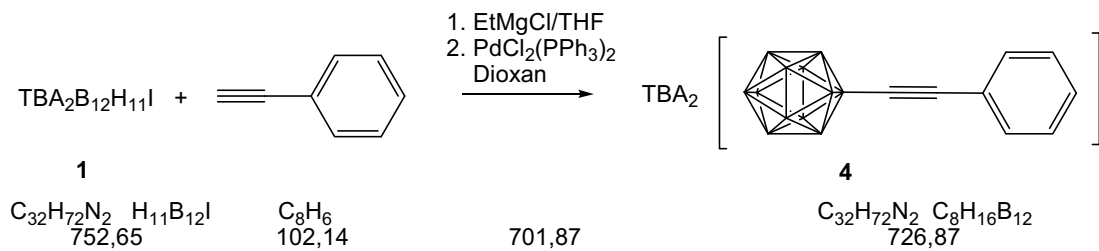
3.2.4 Sonogashira-Kupplung von Phenylacetylen mit $TBA_2B_{12}H_{11}I$ 

0,75 g (1,00 mmol) $TBA_2B_{12}H_{11}I$, 0,012 g (0,017 mmol) Palladiumkatalysator und 0,004 g (0,021 mmol) Kupfer(I)iodid werden in 20 ml trockenem Dimethylformamid (DMF) und 5 ml trockenem Diisopropylamin unter Stickstoffatmosphäre für 30 Min. gerührt. Über ein Septum wird mittels einer Spritze 0,12 ml (1,05 mmol, 0,11 g, $\rho = 0,93 \text{ g/ml}$) Phenylacetylen zugegeben. Bei Raumtemperatur wird über zwei Tage gerührt. Das dunkelbraune Gemisch wird zu 100 g Eis und 200 ml 0,1 N Salzsäure gegeben und für drei Std. stehengelassen. Der Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet.

ESI-Massenspektrometrische Analyse zeigt, dass das gewünschte Produkt nicht erhalten wird, sondern es wird ausschließlich Edukt **1** zurückgewonnen und etwas $[B_{12}H_{11}PPh_3]^-$ **2** entsteht.

MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z, rel. Int. %: 127 (I^-), 16 %; 141 ($B_{12}H_{11}^-$), 65 %; 403 ($B_{12}H_{11}PPh_3^-$), 9 %; 510 ($A^{2-} + N(n-C_4H_9)_4^+$), 100 %; 636 ($B_{12}H_{10}I_2^{2-}$), 4 %; positiv: 242 ($N(n-C_4H_9)_4^+$), 100 %

Erhöhung der Katalysatorkonzentration von 1 mol% auf 2 mol% und der Kupfer(I)iodidkonzentration von 2 mol% auf 4 mol% führt ebenfalls nicht zum Erfolg.

3.2.5 Palladiumkatalysierte Kupplung von Phenylacetylen mit $TBA_2B_{12}H_{11}I$


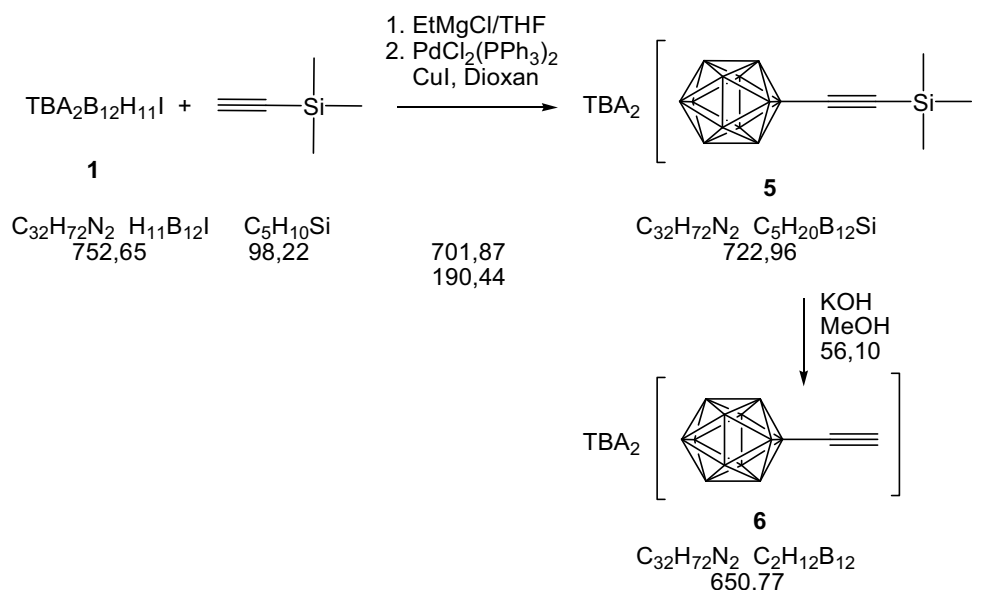
Zu einer Lösung von 0,76 ml (0,0069 mol, 0,70 g, $\rho = 0,93 \text{ g/ml}$) frisch destilliertem Phenylacetylen in 10 ml trockenem Diethylether gibt man bei Raumtemperatur über ein Septum mit einer Spritze 3,6 ml (0,0072 mol) einer 2 M Ethylmagnesiumchlorid-Lösung in THF zu. Gasentwicklung und ein grauer Niederschlag entstehen, das Reaktionsgemisch siedet. Lässt sich keine Gasentwicklung mehr beobachten, wird noch 10 Min. gerührt.

Zunächst wird die Grignardlösung zu einer Suspension von 0,50 g (0,66 mmol) **1** in 10 ml trockenem 1,4-Dioxan gegeben, gefolgt von 0,040 g (0,035 mmol) Palladiumkatalysator. Es wird zwei Tage refluxiert, abgekühlt, überschüssiges Grignard-Reagenz mit Wasser zerstört und die Lösungsmittel entfernt. Auf den Rückstand gibt man ca. 150 ml Acetonitril und das Gemisch wird über Aluminiumoxid gegeben. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in etwas Acetonitril gelöst und langsam unter Rühren in ca. 250 ml Diethylether getropft. Nach Rühren über Nacht, wird der bräunliche Niederschlag abfiltriert, getrocknet und über eine Säulenchromatographie mit Dichlormethan/Acetonitril (7,8:1) und Kieselgel aufgereinigt.

Ausbeute: 0,18 g (0,24 mmol, 37 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , ppm): 7,24-7,21 (m, 5 H, CH_{Ar}), 3,13-3,04 (m, 16 H, N-CH_2), 1,68-1,52 (m, 16 H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2$), 1,44-1,26 (st, 16 H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0,99-0,92 (t, 24 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , ppm): 132,20 ($\text{HC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}\equiv\text{C}$), 129,42 ($\text{HC}_{\text{Ar}}\text{CH}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}\equiv\text{C}$), 128,82 ($\text{C}\equiv\text{CC}_{\text{Ar}}$), 126,88 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{HCH}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}\equiv\text{C}$), 90,23 ($\text{C}\equiv\text{CC}_{\text{Ar}}$), 60,83 (CB), 59,66 (NCH_2), 24,67 (NCH_2CH_2), 20,66 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 14,17 (CH_3). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , ppm): -13,99, -15,13 (12 B, B(1-12)). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2962, 2935, 2874 (s, ν (CH_2 , CH_3)), 2481 (s, ν (BH)), 2175 (m, ν ($\text{C}\equiv\text{C}$)), 1598 (m, ν ($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{Ar}}$), 1469 (s, ν ($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{Ar}}$). MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z, rel. Int. %: 121 (A^{2-}), 100 %; 485 ($\text{A}^{2-} + \text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 48 %, positiv: 242 ($\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 100 %; 969 ($\text{A}^{2-} + 3 \text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 11 %. Smp.: 207 °C

3.2.6 Palladiumkatalysierte Kupplung von Trimethylsilylacetylen mit $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{I}$ und Entschützen der Trimethylsilylgruppe



Es werden 1,11 ml (0,008 mol, 0,79 g, $\rho = 0,709 \text{ g/ml}$) Trimethylsilylacetylen in einem Kolben mit Blasenähler in 15 ml trockenem THF gelöst und über ein Septum 4 ml (0,008 mol) einer 2 M Ethylmagnesiumchlorid-Lösung in THF zugetropft und bei Raumtemperatur 90 Min. gerührt, wobei das Entweichen des Ethans beobachtet werden kann.

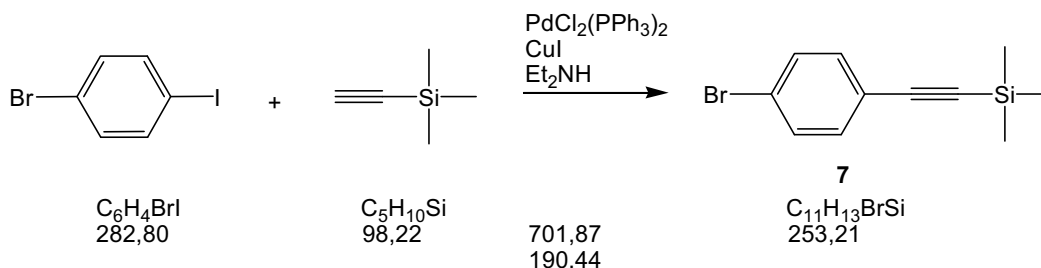
Zunächst wird die Grignard-Lösung zu einer Suspension von 0,50 g (0,66 mmol) **1** in 15 ml trockenem 1,4-Dioxan gegeben, gefolgt von 0,025 g (0,035 mmol) Palladiumkatalysator und 0,005 g (0,03 mmol) Kupfer(I)iodid. Es wird zwei Tage refluxiert, abgekühlt, überschüssiges Grignard-Reagenz mit Wasser zerstört und die Lösungsmittel entfernt. Auf den Rückstand gibt man ca. 150 ml Acetonitril und das Gemisch wird über Aluminiumoxid gegeben. Das Lösungsmittel wird wiederum entfernt, der Rückstand in etwas Acetonitril gelöst und langsam unter Rühren in Diethylether getropft. Es wird über Nacht gerührt, der weißliche Niederschlag abfiltriert, getrocknet und eine Säulenchromatographie mit Dichlormethan/Acetonitril (7,8:1) über Kieselgel durchgeführt. Durch die Aufarbeitung über die Säule entsteht das entschützte Clusterderivat **6** neben dem Produkt **5**. Deshalb wird alles mit Kaliumhydroxid (3 eq) in Methanol hydrolysiert und wiederum mit Dichlormethan/Acetonitril (7,8:1) mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.

Ausbeute **6**: 0,06 g (0,0922 mmol, 14 %)

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton, ppm): 3,47-3,39 (m, 16 H, N-CH_2), 2,82 (s, 1 H, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 1,89-1,73 (m, 16 H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2$), 1,54-1,35 (st, 16 H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,01-0,94 (t, 24 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton, ppm): 74,50 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 59,44 (NCH_2), 24,58 (NCH_2CH_2), 20,42 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 14,01 (CH_3). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton, ppm): -13,78, -15,07 (12 B, B(1-12)). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3303 (m, ν ($\text{C}\equiv\text{CH}$)), 2962, 2874 (s, ν (CH_2 , CH_3)), 2480 (s, ν (BH)), 2045 (m, ν ($\text{C}\equiv\text{C}$)). MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z , rel. Int. %: 83 (A^{2-}), 100 %; 408 ($\text{A}^{2-} + \text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), positiv: 242 ($\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 100 %. Zersetzung bei 193 °C

3.2.7 Sonogashira-Kupplung von 1-Brom-4-iodbenzol mit Trimethylsilylacetylen

(Steinmetz et al. 1994)

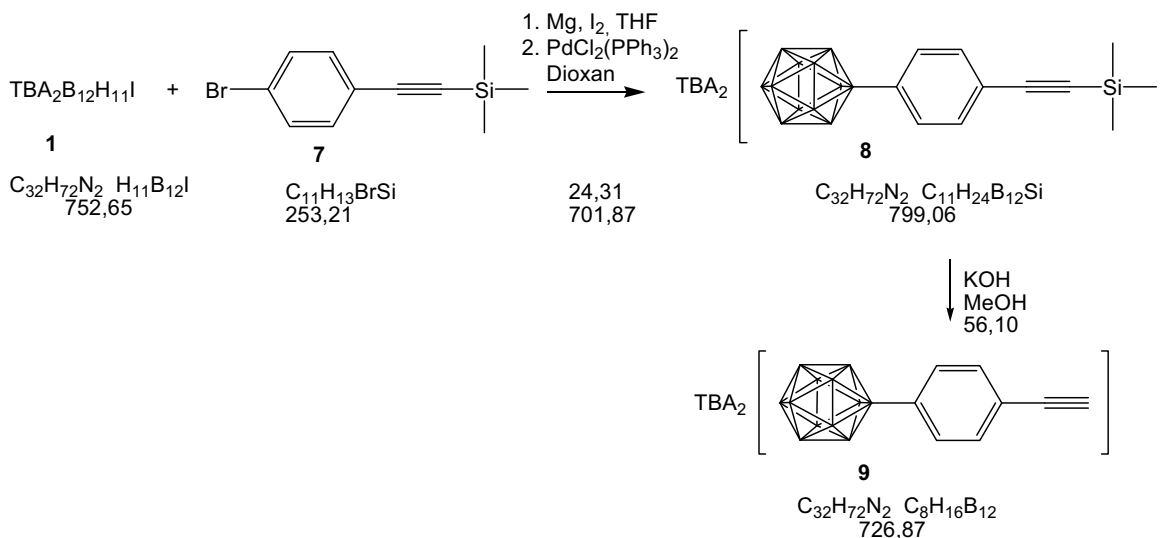


Zu einer Lösung von 9,00 g (0,0318 mol) 1-Brom-4-iodbenzol in 150 ml trockenem Diethylamin werden 5,15 ml (0,0371 mol, 3,65 g, $\rho = 0,709$ g/ml) Trimethylsilylacetylen, 0,417 g (0,594 mmol) Palladiumkatalysator und 0,0342 g (0,18 mmol) Kupfer(I)iodid zugegeben. Die zunächst gelbe Suspension wird klar. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur in einem Wasserbad gerührt, mit 300 ml Benzol verdünnt und dreimal mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Benzol gewaschen, die organischen Phasen vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Es wird abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/Dichlormethan (6:1) als Eluent. Das ((4-Bromphenyl)ethinyl)trimethylsilan wird in Ethanol umkristallisiert und man erhält ein weißes Pulver von **7**.

Ausbeute: 6,45 g (0,0255 mol, 80 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7,47-7,31 (ddt, 4 H, CH_{Ar}), 0,26 (s, 9 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 133,58 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{H}$), 131,95 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{H}$), 131,67 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{H}$), 122,94 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}\equiv\text{C}$), 104,74-104,07 (d, $\text{C}\equiv\text{CSi}$), 96,49-95,76 (d, $\text{C}\equiv\text{CSi}$), 0,11 (CH_3). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2959 (w, ν (CH_3)), 2156 (m, ν ($\text{C}\equiv\text{C}$)), 1484 (m, ν ($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{Ar}}$), 847 (s, ν ($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{Ar}}$). MS (EI, 70 eV) m/z , rel. Int. %: 254 (M^+), 19 %; 239 ($\text{M} - \text{CH}_3$) $^+$. Smp.: 46 °C

3.2.8 Palladiumkatalysierte Kupplung von ((4-Bromphenyl)ethynyl)trimethylsilan mit $TBA_2B_{12}H_{11}I$ und Entschützen der Trimethylsilylgruppe



0,50 g (0,0205 mol) Magnesium werden in einem Kolben mit einem Kristall Iod erhitzt. Sobald lilafarbene Dämpfe entstehen wird ein Teil der Lösung aus 5,06 g (0,0200 mol) **8** in 50 ml trockenem THF zugegeben. Nach kurzer Zeit springt die Reaktion an und die restliche Lösung wird zugetropft. Es wird so lange refluxiert bis fast das ganze Magnesium abreagiert ist.

Zunächst wird die Grignard-Lösung zu einer Suspension von 1,60 g (2,13 mmol) **1** in 40 ml trockenem 1,4-Dioxan gegeben, gefolgt von 0,079 g (0,112 mmol) Palladiumkatalysator. Es wird zwei Tage refluxiert, abgekühlt, überschüssiges Grignard-Reagenz mit Wasser zerstört und die Lösungsmittel entfernt. Auf den Rückstand gibt man ca. 500 ml Acetonitril und das Gemisch wird über Aluminiumoxid gegeben. Das Lösungsmittel wird wiederum entfernt, der Rückstand in etwas Acetonitril gelöst und langsam unter Rühren in Diethylether getropft. Man rührt über Nacht, filtriert den hellbräunlichen Niederschlag ab und trocknet ihn. Es wird über eine Chromatographiesäule mit Dichlormethan/Acetonitril (7,8:1) und Kieselgel aufgereinigt.

Ausbeute: 1,40 g (0,0018 mol, 82 %)

1H -NMR (CD_3CN , ppm): 7,53-7,01 (dd, 4 H, CH_{Ar}), 3,12-3,03 (m, 16 H, $N-CH_2$), 1,67-1,52 (m, 16 H, $N-CH_2CH_2$), 1,44-1,26 (st, 16 H, $N-CH_2CH_2CH_2$), 1,00-0,93 (t, 24 H, CH_3), 0,21 (s, 9 H, $SiCH_3$). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , ppm): 135,17 ($C_{Ar}HC_{Ar}C\equiv C$), ($C_{Ar}C\equiv C$), 130,17 ($BC_{Ar}C_{Ar}H$), 129,47 (BC_{Ar}), 109,06 ($C_{Ar}C\equiv C$), 59,70 (NCH_2), 54,28 ($C\equiv C$), 26,52 ($C\equiv CSi$),

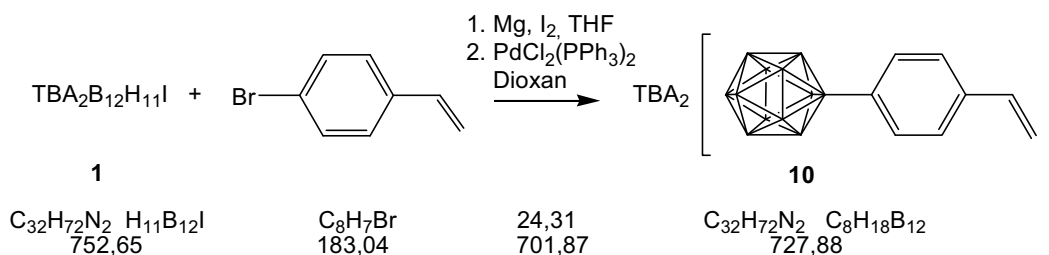
0,58 (SiCH₃). ¹¹B{¹H}-NMR (CD₃CN, ppm): -6,18 (1 B, B(1)), -14,19, -15,19, 16,60 (11 B, B(2-6), B(7-11), B(12)). IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2962, 2875 (m, ν (CH₂, CH₃)), 2473 (s, ν (BH)), 2149 (m, ν (C \equiv C)), 1481 (m, ν (C=C)_{Ar}). MS (ESI, CH₃CN) negativ m/z, rel. Int. %: 157 (A²⁻), 100 %; 556 (A²⁻ + N(n-C₄H₉)₄⁻), 40 %; positiv: 242 (N(n-C₄H₉)₄⁺), 100 %. Smp.: 35 °C

Entschützen der Trimethylsilylgruppe

1,00 g (0,00125 mol) **8** werden in 20 ml Methanol gelöst, 0,19 g (0,0035 mol) pulverisiertes Kaliumhydroxid hinzugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Methanol wird auf ca. die Hälfte eingeeengt und es wird mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen des Dichlormethans wird der Rückstand getrocknet, in etwas Acetonitril gelöst und in Diethylether getropft. Es wird abfiltriert und man erhält ein hellbeigefarbenes Pulver, welches mittels Säulenchromatographie über Kieselgel aufgereinigt wird. Als Laufmittel dient zunächst Dichlormethan und Acetonitril im Verhältnis 7,8:1. Zur Eluierung des Produktes wird der Acetonitrilanteil erhöht (2,3:1). Man erhält einen orangefarbenen Feststoff **9**.

Ausbeute: 0,49 g (0,675 mmol, 54 %)

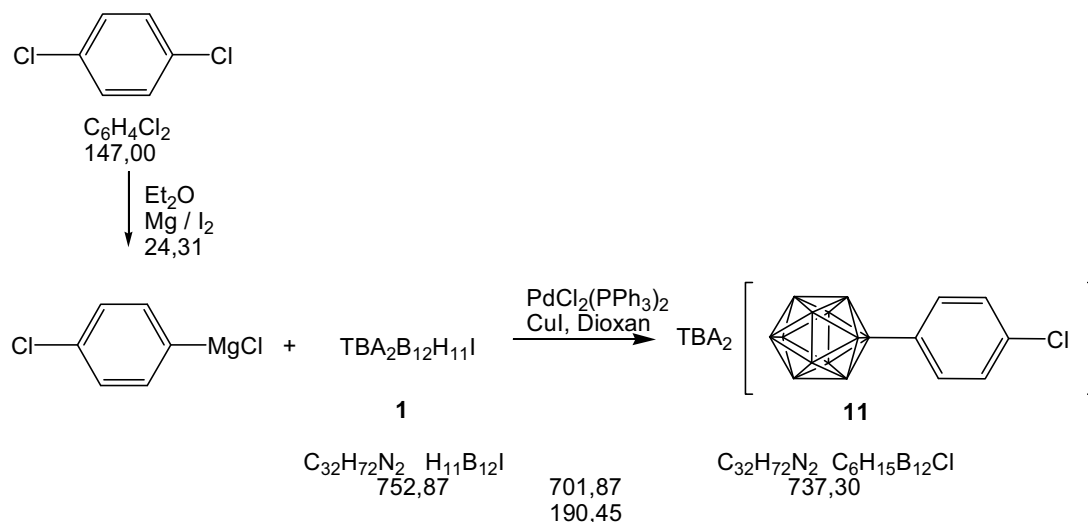
¹H-NMR (CD₃CN, ppm): 7,54-7,06 (dd, 4 H, CH_{Ar}), 3,18 (s, 1 H, C \equiv CH), 3,11-3,03 (m, 16 H, N-CH₂), 1,67-1,51 (m, 16 H, N-CH₂CH₂), 1,44-1,26 (st, 16 H, N-CH₂CH₂CH₂), 0,99-0,92 (t, 24 H, CH₃). ¹³C{¹H}-DEPT (Aceton, ppm): 126,33 (C_{Ar}H), 120,81 (C_{Ar}H), 50,09 (NCH₂), 18,47 (C \equiv CH), 15,53 (NCH₂CH₂), 11,52 (CH₂CH₃), 5,11 (CH₃). ¹¹B{¹H}-NMR (CD₃CN, ppm): -6,18 (1 B, B(1)), -14,28, -15,22, -16,62 (11 B, B(2-6), B(7-11), B(12)). IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2962, 2935, 2874 (s, ν (CH₂, CH₃)), 2470 (s, ν (BH)), 2139 (w, ν (C \equiv C)), 1588 (m, ν (C=C)_{Ar}). MS (ESI, CH₃CN) negativ m/z, rel. Int. %: 120 (A²⁻), 100 %; 484 (A²⁻ + N(n-C₄H₉)₄⁺), 64 %; positiv: 242 (N(n-C₄H₉)₄⁺), 100 %. Zersetzung bei 198 °C

3.2.9 Palladiumkatalysierte Kupplung von 4-Bromstyrol mit TBA₂B₁₂H₁₁I

0,34 g (0,014 mol) Magnesiumspäne werden mit einem Kristall Iod erwärmt. Sobald lialfarbene Dämpfe entstehen wird die Lösung von 2,38 g (0,013 mol) 4-Bromstyrol in 20 ml trockenem THF über einen Tropftrichter nach und nach zugegeben. Es wird so lange leicht refluxiert bis kaum noch Magnesium vorhanden ist. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und zu einer Suspension von 1,00 g (1,33 mmol) **1** in 20 ml trockenem 1,4-Dioxan gegeben, gefolgt von 0,049 g (0,07 mmol) Palladiumkatalysator. Es wird 24 Std. refluxiert, abgekühlt, mit etwas Wasser das überschüssige Grignard-Reagenz zerstört und die Lösungsmittel entfernt. Auf den Rückstand gibt man ca. 300 ml Acetonitril, wobei sich nicht alles löst. Das Gemisch wird über Aluminiumoxid gegeben und das Acetonitril entfernt. Der Rückstand wird zunächst über Nacht in ca. 200 ml Diethylether gerührt, der weiße Niederschlag abfiltriert, wiederum in einer kleinen Menge Acetonitril gelöst und langsam unter Rühren in ca. 150 ml Diethylether getropft. Das weiße Produkt **10** wird abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0,77 g (1,06 mmol, 80 %)

¹H-NMR (CD₃CN, ppm) : 7,49 (d, 2 H, CH_{Ar}), 7,06 (d, 2 H, CH_{Ar}), 6,65 (dd, 1 H, -CH=), 5,61 (dd, 1 H, =CH₂), 5,00 (dd, 1 H, =CH₂), 3,11-3,03 (m, 16 H, N-CH₂), 1,67-1,51 (m, 16 H, N-CH₂CH₂), 1,44-1,26 (st, 16 H, N-CH₂CH₂CH₂), 0,99-0,92 (t, 24 H, CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, ppm): 139,59 (C_{Ar}CH=CH₂), 135,29 (C_{Ar}H), 124,85 (C_{Ar}H), 110,78 (=CH₂), 59,66 (NCH₂), 24,70 (NCH₂CH₂), 20,71 (NCH₂CH₂CH₂), 14,20 (CH₃). ¹¹B{¹H}-NMR (DMSO, ppm) : -6,74 (1 B, B(1)), -15,40 (5 B, B(2-11)), -17,98 (1 B, B(12)). IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2961, 2874 (m, ν (CH₂, CH₃)), 2473 (s, ν (BH)). MS (ESI, CH₃CN) negativ m/z, rel. Int. %: 122 (A²⁻), 100 %; 486 (A²⁻ + N(n-C₄H₉)₄⁺), 91 %; positiv: 242 (N(n-C₄H₉)₄⁺), 100 %; 971 (A²⁻ + 3 N(n-C₄H₉)₄⁺), 3 %. Smp. 138°C

3.2.10 Palladiumkatalysierte Kupplung von 1,4-Dichlorbenzol mit $TBA_2B_{12}H_{11}I$ 

1,22 g (0,0500 mol) Magnesiumspäne werden mit einem Kristall Iod erhitzt. Sobald lilafarbene Dämpfe entstehen wird ein Teil der Lösung aus 7,35 g (0,0500 mol) 1,4-Dichlorbenzol in 50 ml trockenem THF zugegeben. Nach kurzer Zeit springt die Reaktion an und die restliche Lösung wird zugetropft. Es wird so lange refluxiert bis fast das ganze Magnesium abreagiert ist.

Zunächst wird die erkaltete Grignard-Lösung zu einer Suspension von 2,50 g (3,32 mmol) **1** in 50 ml trockenem 1,4-Dioxan gegeben, gefolgt von 0,123 g (0,175 mmol) Palladiumkatalysator und 0,029 g (0,15 mmol) Kupfer(I)iodid. Es wird zwei Tage refluxiert, abgekühlt, überschüssiges Grignard-Reagenz mit Wasser zerstört und die Lösungsmittel entfernt. Auf den Rückstand gibt man 500 ml Acetonitril und das Gemisch wird über Aluminiumoxid gegeben. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in etwas Acetonitril gelöst, langsam unter Rühren in ca. 300 ml Diethylether getropft und über Nacht gerührt. Der weiße Niederschlag **11** wird abfiltriert und getrocknet.

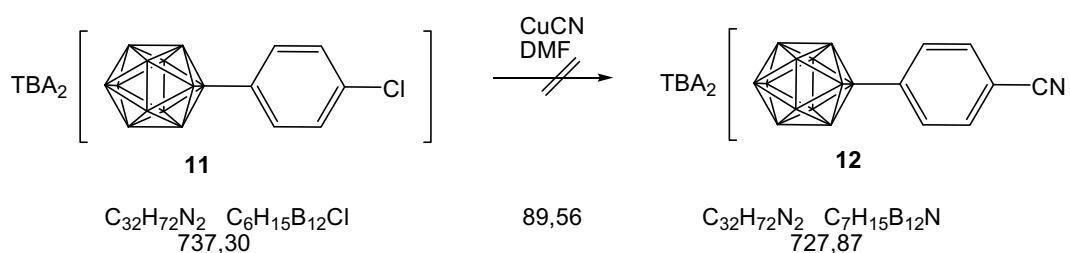
Ausbeute: 1,48 g (2,01 mmol, 60 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , ppm): 7,52-6,92 (m, 4 H, CH_{Ar}), 3,12-3,03 (m, 16 H, N-CH_2), 1,67-1,52 (m, 16 H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2$), 1,44-1,26 (st, 16 H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,00-0,93 (t, 24 H, CH_3).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , ppm): 136,60 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{Cl}$), 136,07 (BC_{Ar}), 129,75 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{Cl}$), 126,55 ($\text{BC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 59,67 (N-CH_2), 24,72 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_2$), 20,71 ($\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 14,22 (CH_3).
 $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , ppm): -6,27 (1 B, B(1)), -15,19 (11 B, B(2-12)). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2962, 2875 (m, ν (CH_2 , CH_3)), 2473 (s, ν (BH)), 1480 (m, ν (C=C)). MS (ESI, CH_3CN)

negativ m/z, rel. Int. %: 126 (A^{2-}), 100 %; 180 ($B_{12}H_{10}(C_6H_4Cl)_2^{2-}$), 19 %; positiv: 242 ($N(n-C_4H_9)_4^+$), 100 %. Smp.: 123 °C

3.3 Rosenmund-von Braun-Reaktionen mit Halogenderivaten des Dodecahydro-closo-dodecaborats

3.3.1 Rosenmund-von Braun-Reaktion von 4-Chlorphenylundecahydro-closo-dodecaborat mit Kupfer(I)cyanid

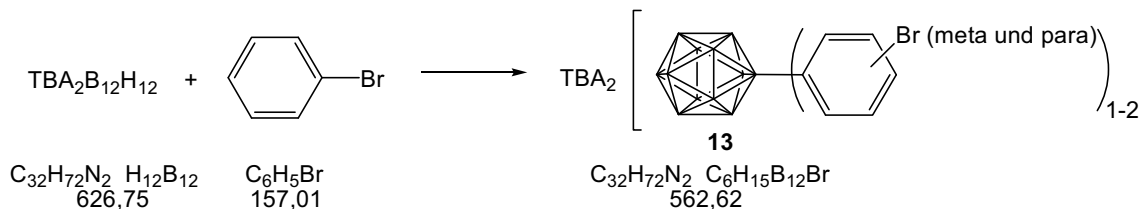


0,15 g (0,20 mmol) **11** werden mit 0,05 g (0,51 mmol) Kupfer(I)cyanid in 10 ml trockenem DMF zwei Tage refluxiert. Nach dem Abkühlen wird die grünliche Lösung auf 5 ml konz. Ammoniumhydroxid-Lösung und 10 ml Wasser gegeben, wobei ein weißer Niederschlag und eine tiefblaue Lösung entsteht. Man extrahiert mit Dichlormethan und Wasser, und trocknet die organische Phase über Natriumsulfat. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand unter Erwärmen im Vakuum getrocknet, um das restliche DMF zu entfernen.

ESI-Massenspektrometrische Analysen ergeben, dass es sich ausschließlich um Edukt **11** handelt.

3.3.2 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit Brombenzol

(Pretz und von Bismarck 1991)

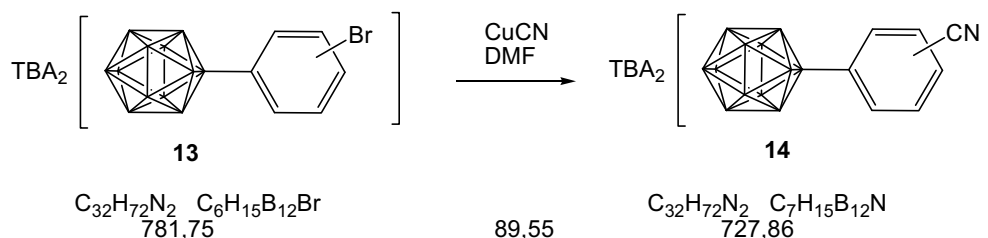


2,00 g (3,15 mmol) $TBA_2B_{12}H_{12}$ werden in 6 ml (57,13 mmol) Brombenzol (Sdp. 156 °C) für 4 Std. refluxiert, abgekühlt, in Diethylether gerührt, abfiltriert und massenspektrometrisch analysiert.

Das negative ESI-Massenspektrum zeigt einen Basispeak mit $m/2$ 149, der dem einfach Bromphenyl-substituierten Produkt **13** zugeordnet werden kann. Zweifach-substituiertes Dodecaborat ist ebenfalls entstanden mit $m/2$ 226. Da mit dem Bromphenyldodecaborat nur getestet werden soll, ob eine Rosenmund-von Braun-Reaktion möglich ist, ist eine Aufreinigung nicht notwendig.

MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z , rel. Int. %: 71 ($B_{12}H_{12}^{2-}$), %; 149 (A^{2-}), 100 %; 226 ($B_{12}H_{10}(C_6H_4Br)_2^{2-}$), 34 %; 539 ($A^{2-} + N(n-C_4H_9)_4^+$), 30 %; positiv: 186 ($HN(n-C_4H_9)^+$), 7%; 242 ($N(n-C_4H_9)_4^+$), 100 %.

3.3.3 Rosenmund-von Braun-Reaktion vom Isomerengemisch *meta*- und *para*-Bromphenylundecahydro-closo-dodecaborat mit Kupfer(I)cyanid

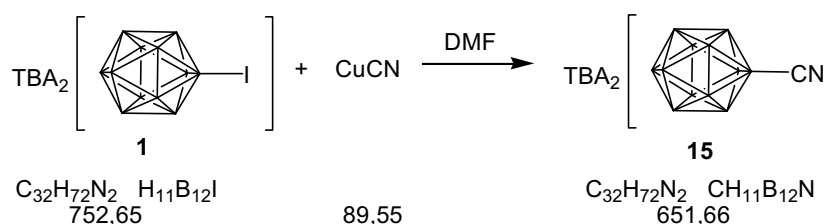


0,31 g (0,40 mmol) *m*- und *p*-Bromphenylundecaborat und 0,15 g (1,68 mmol) Kupfer(I)cyanid werden in 15 ml trockenem DMF über zwei Tage refluxiert, abgekühlt und auf eine Mischung von 25 ml konz. Ammoniumhydroxid-Lösung und 50 ml Wasser gegeben. Das blaue Gemisch wird mit Dichlormethan und Wasser extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand unter Erwärmen im Vakuum getrocknet, um restliches DMF zu entfernen. Nach Lösen des Rückstands in etwas Acetonitril und Zutropfen in ca. 50 ml Diethylether erhält man ein weißes Pulver **14**.

Ausbeute: 0,10 g (0,14 mmol, 34 %) *m*- und *p*-Isomerengemisch

MS (ESI, CH₃CN) negativ *m/z*, rel. Int. %: 122 (A²⁻), 100 %; 172 (B₁₂H₁₀(C₆H₄CN)₂²⁻), 25 %; 485 (A²⁻ + N(*n*-C₄H₉)₄⁺), 34 %; 586 (B₁₂H₁₀(C₆H₄CN)₂²⁻ + N(*n*-C₄H₉)₄⁺), 13 %; positiv: 242 (N(*n*-C₄H₉)₄⁺), 100 %.

Da es sich um ein *para*- und *meta*-Isomerengemisch handelt wurden keine weiteren Analysen und Umsetzungen durchgeführt.

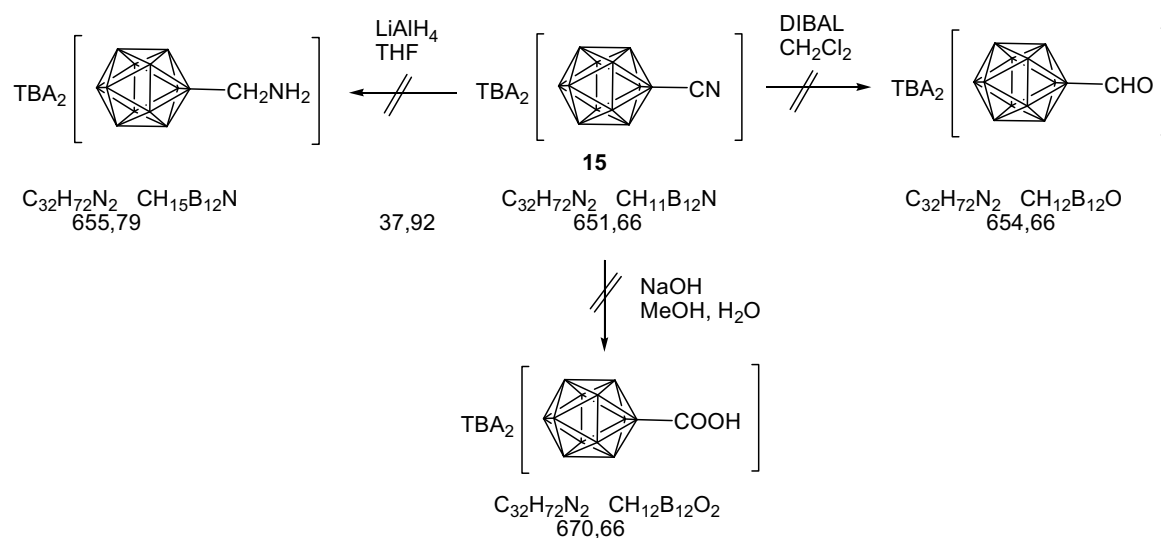
3.3.4 Rosenmund-von Braun-Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{11}I$ mit Kupfer(I)cyanid

1,00 g (1,33 mmol) **1** wird mit 0,50 g (5,58 mmol) Kupfer(I)cyanid in 40 ml trockenem DMF über 2 Tage refluxiert. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch auf 5 ml konz. Ammoniumhydroxid-Lösung in 50 ml Wasser gegeben. Die wässrige Phase wird einige Male mit Dichlormethan und wiederum die organische Phase dreimal mit Wasser extrahiert. Man trocknet über Natriumsulfat, filtriert ab und entfernt das Lösungsmittel. Zurück bleiben das Produkt und etwas DMF. Letzteres wird im Ölpumpenvakuum unter Erwärmen auf ca. 100 °C im Wasserbad entfernt. Das farblose Produkt **15** wird in Diethylether gerührt, abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0,68 g (1,04 mmol, 78 %)

1H -NMR (CD_3CN , ppm): 3,12-3,03 (m, 16 H, N- CH_2), 1,67-1,52 (m, 16 H, N- CH_2CH_2), 1,44-1,26 (st, 16 H, N- $CH_2CH_2CH_2$), 1,00-0,93 (t, 24 H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , ppm): 118,69 (CN), 59,66 (N- CH_2), 24,72 (N- CH_2CH_2), 20,65 (N- $CH_2CH_2CH_2$), 14,22 (CH_3). $^{11}B\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, ppm): -14,37, -16,16 (11 B, B(2-12)), -20,59 (1 B, B(1)). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2963, 2875 (s, ν (CH_2 , CH_3)), 2492 (s, ν (BH)), 2189 (w, ν (CN)). MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z, rel. Int. %: 84 (A^{2-}), 100 %; 409 ($A^{2-} + N(n-C_4H_9)_4^+$), 22 %; positiv: 242 ($N(n-C_4H_9)_4^+$), 100 %. Smp.: 151 °C

3.3.5 Reaktionen des Cyanoundecahydro-closo-dodecaborats

**Reduktion der Cyanogruppe mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL):**

Unter Stickstoffatmosphäre werden 0,15 g (0,23 mmol) **15** in 40 ml trockenem Dichlormethan gerührt, während 0,4 ml einer 1 M DIBAL-Lösung in Dichlormethan über eine Spritze durch ein Septum langsam zugegeben wird. Es wird 4 Std. refluxiert, abgekühlt und mit ca. 45 g Eis und 5 ml 10 %ige Schwefelsäure behandelt. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und getrocknet. Der weiße Niederschlag der durch Rühren in Diethylether entsteht ist laut massenspektrometrischer Analysen Edukt **15**.

Reduktion der Cyanogruppe mit Lithiumaluminiumhydrid:

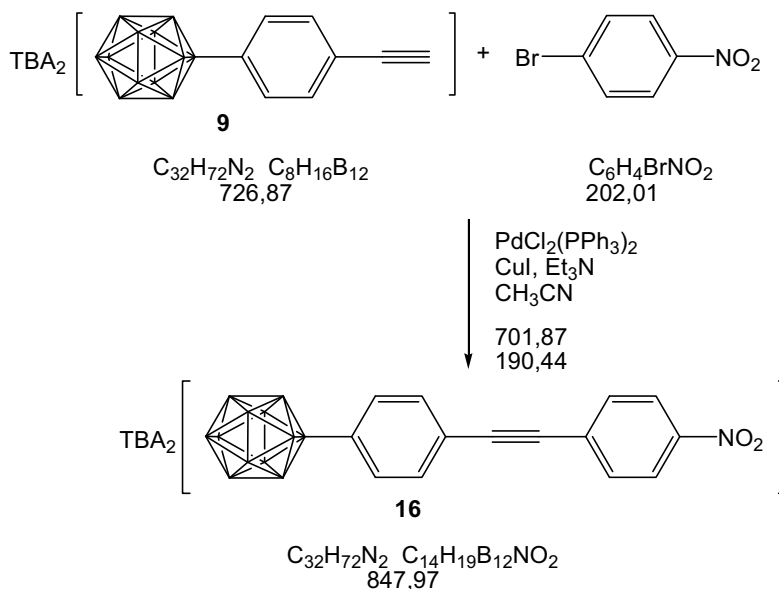
Unter Stickstoffatmosphäre werden 0,14 g (0,21 mmol) **15** in 15 ml trockenem THF gerührt, 0,04 g (1,05 mmol) Lithiumaluminiumhydrid zugegeben und über Nacht refluxiert. Es wird mit verdünnter Schwefelsäure aufgearbeitet und mit Dichlormethan mehrmals extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Diethylether gerührt. Durch massenspektrometrische Analyse des weißen Pulvers konnte festgestellt werden, dass es sich hierbei um Edukt **15** handelt.

Hydrolyse der Cyanogruppe mit wässriger Natriumhydroxid-Lösung:

0,20 g (0,31 mmol) **15** werden in 4 ml Methanol gegeben. Nach Zugabe von 15 ml einer 30 %igen Natriumhydroxid-Lösung wird über Nacht refluxiert, wobei sich das Edukt löst. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und massenspektrometrisch analysiert: es handelt sich um Edukt **15**.

3.4 Sonogashira-Kupplungen

3.4.1 Sonogashira-Kupplung von 1-Brom-4-nitrobenzol mit 4-Ethynylphenyl-undecahydro-closo-dodecaborat



0,035 g (0,175 mmol) 1-Brom-4-nitrobenzol und 0,31 mg (0,00044 mmol) Palladiumkatalysator werden in einem stickstoffgespülten Kolben vorgelegt und 0,9 ml trockenes Acetonitril und 0,5 ml trockenes Triethylamin mit einer Spritze über ein Septum hinzugegeben. 0,15 g (0,21 mmol) **9** werden in 0,5 ml trockenem Acetonitril gelöst und ebenfalls über das Septum zugegeben, gefolgt von 0,5 mg (0,003 mmol) Kupfer(I)iodid. Es wird über Nacht bei 50 °C gerührt und an der Vakuumpumpe getrocknet. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie mit Dichlormethan und Acetonitril (7,8:1) als Eluent über Kieselgel und man erhält ein leuchtend gelbes Produkt **16**.

Ausbeute: 0,011 g (0,0013 mmol, 7 %)

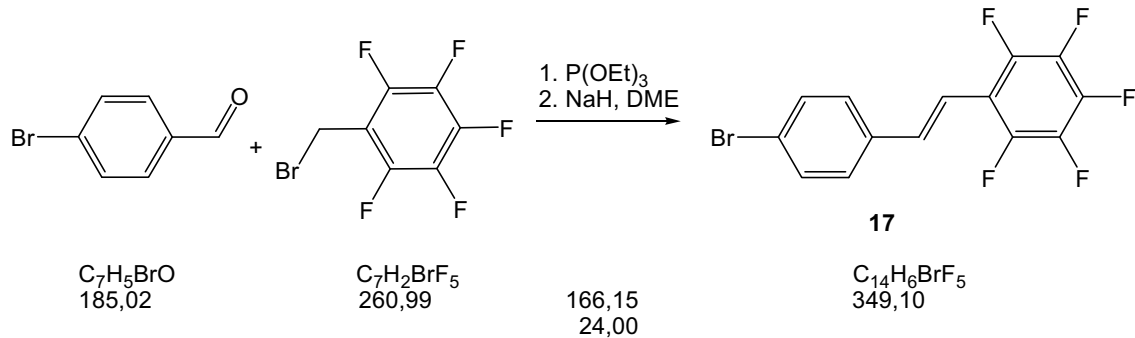
Extinktionskoeffizient (UV-Vis) in Acetonitril: $\varepsilon_{272} = 234075 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

¹H-NMR (CD₃CN, ppm): 8,23, 8,20, 7,71, 7,68 (dd, 4 H, CH_{Ar}NO₂), 7,64, 7,62, 7,25, 7,23 (dd, 4 H, BCH_{Ar}), 3,11-3,06 (m, 16 H, N-CH₂), 1,65-1,56 (m, 16 H, N-CH₂CH₂), 1,41-1,31 (st, 16 H, N-CH₂CH₂CH₂), 1,00-0,96 (t, 24 H, CH₃). ¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, ppm): 147,99 (C_{Ar}NO₂), 135,33 (C_{Ar}B), 135,20 (C≡CC_{Ar}C_{Ar}H), 133,22 (C_{Ar}HC_{Ar}C≡C), 132,27 (C≡CC_{Ar}), 130,38 (C_{Ar}HC_{Ar}NO₂), 125,07 (BC_{Ar}C_{Ar}H), 117,26 (C_{Ar}C≡C), 98,59 (C≡C), 87,34 (C≡C),

59,65 (NCH₂), 24,64 (NCH₂CH₂), 20,66 (NCH₂CH₂CH₂), 14,16 (CH₃). ¹H-NMR (CD₃CN, ppm): -6,71 (1 B, B(1)), -15,43, -15,81 (11 B, B(2-12)). IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2962, 2934, 2874 (m, ν (CH₂, CH₃)), 2494 (s, ν (BH)), 2209 (m, ν (C \equiv C)), 1588 (m, ν (C=C)_{Ar}), 1515 (m, ν (C=C)_{Ar}). MS (ESI, CH₃CN) negativ m/z, rel. Int. %: 181 (A²⁻), 100 %; 605 (A²⁻ + N(*n*-C₄H₉)₄⁺), 7 %; positiv: 242 (N(*n*-C₄H₉)₄⁺), 100 %. Smp.: 42 °C

3.4.2 Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion von 4-Brombenzaldehyd mit Pentafluorbenzylbromid

(ähnlich Filler et al. 1974)

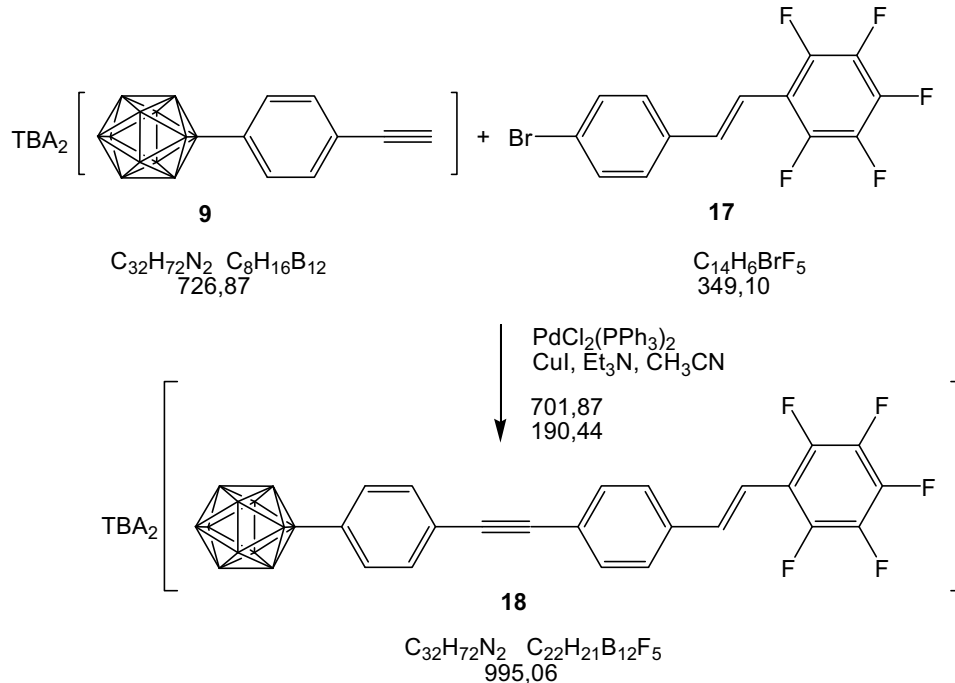


6,03 g (0,0231 mol) Pentafluorbenzylbromid und 3,84 g (0,0231 mol) Triethylphosphit werden über 1 Std. vorsichtig bis zu einer Ölbadtemperatur von 210 °C erhitzt, wobei Ethylbromid entweicht. Es wird abgekühlt und 60 ml trockenes 1,2-Dimethoxyethan (DME) zugegeben, gefolgt von 4,27 g (0,0231 mol) 4-Brombenzaldehyd und 0,92 g (0,0231 mol) 60 %ige Natriumhydrid Dispersion. Es wird langsam auf 85 °C erhitzt. Nach 30 Min. bei dieser Temperatur wird abgekühlt, das Reaktionsgemisch in Wasser ausgefällt und abfiltriert. Nach chromatographischer Aufreinigung über Kieselgel mit Hexan und Dichlormethan (6:1) erhält man weißes *trans*-2,3,4,5,6-Pentafluor-4'-bromstilben **17**.

Ausbeute: 2,69 g (0,0107 mol, 46 %)

¹H-NMR (Aceton, ppm): 7,62-7,57 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7,50-7,10 (dd, 2 H, HC=CH). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, ppm): 137,28 (C=CC_{Ar}C_{Ar}F), 137,22 (C_{Ar}FC_{Ar}FC_{Ar}FC_{Ar}F), 137,11 (C_{Ar}FC_{Ar}FC_{Ar}F), 137,06 (HC_{Ar}C_{Ar}C=C), 136,95 (BrC_{Ar}C_{Ar}H), 136,66 (HC_{Ar}C_{Ar}C=C) 132,93 (C=C), 129,79 (C=C), 123,44 (C_{Ar}Br), 114,26 (C=CC_{Ar}). ¹⁹F-NMR (Aceton, ppm): -144,58- -144,58 (dd, 2 F, C_{Ar}F), -159,01- -159,22 (t, 1 F, C_{Ar}F_{para}), -165,56- -165,82 (dt, 2 F, C_{Ar}C_{Ar}F). IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 1647 (w, ν (C=C)), 1518 (s, ν (C=C)), 966 (s, δ (=CH)). MS (EI, 70 eV): m/z, rel. Int. %: 348 (M)⁺, 100 %; 330 (M - F)⁺, 7 %; 269 (M - Br)⁺, 29 %; 250 (M - F - Br)⁺, 30 %; 219, 55 %. Smp.: 61 °C

3.4.3 Sonogashira-Kupplung von *trans*-2,3,4,5,6-Pentafluor-4'-bromstilben mit 4-Ethynylphenylundecahydro-closo-dodecaborat



Zu 0,49 g (0,0014 mol) des Stilbens **17** und 0,005 g (0,007 mmol, 0,5 mol%) Palladiumkatalysator gibt man über eine Spritze durch ein Septum 4,0 ml trockenes Acetonitril und 4,2 ml trockenes Triethylamin in den mit Stickstoff gespülten Kolben. 1,00 g (0,0014 mol) **9** werden in 3 ml trockenem Acetonitril gelöst und durch ein Septum hinzugegeben, gefolgt von der Zugabe von 0,0013 g (0,007 mmol, 0,5 mol%) Kupferiodid. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht refluxiert und abgekühlt. Die Lösungsmittel werden abgezogen, der Rückstand wird durch Säulenchromatographie mit Dichlormethan und Acetonitril (7,8:1) aufgereinigt und man erhält ein gelbes Pulver **18**.

Ausbeute: 0,08 g (0,08 mmol, 6 %)

Extinktionskoeffizient (UV-Vis) 17,5 μM in Acetonitril: $\epsilon_{352} = 34857 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

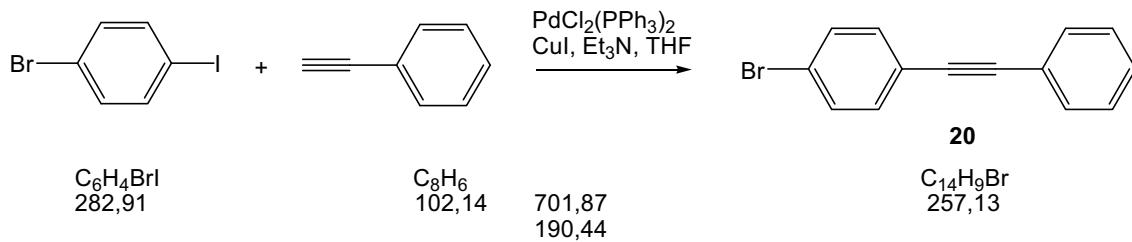
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , ppm): 7,59-7,49 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7,43 (s, 1 H, $=\text{CHC}_{\text{Ar}}$), 7,19-7,13 (m, 4 H, CH_{Ar}), 7,04 (s, 1 H, $\text{HC}=\text{C}$), 3,11-3,02 (m, 16 H, N-CH_2), 1,73-1,55 (m, 16 H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2$), 1,53-1,25 (st, 16 H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0,99-0,91 (t, 24 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , ppm): 137,73, 137,11, 136,07, 135,87, 135,28, 132,90, 130,06, 129,84, 129,61, 128,46 (C_{Ar}), 125,82 ($\text{C}=\text{C}$), 118,07 ($\text{C}=\text{C}$), 114,45 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 94,69 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 59,67 (NCH_2), 24,69

(NCH₂CH₂), 20,68 (NCH₂CH₂CH₂), 14,19 (CH₃). ¹¹B{¹H}-NMR (CD₃CN, ppm): -5,89 (1 B, B(1)), -14,08, -14,90 (11 B, B(2-12)). ¹⁹F-NMR (CD₃CN, ppm): -145,30- -145,45 (dd, 2 F, C_{Ar}F), -159,84- -160,06 (t, 1 F, C_{Ar}F), -166,27- -166,53 (dt, 2 F, C_{Ar}C_{Ar}F). IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3064, 2963, 2936, 2874 (m, ν (CH₂, CH₃)), 2477 (s, ν (BH)), 2207 (m, ν (C≡C)), 1591 (m, ν (C=C)_{Ar}), 1520 (m, ν (C=C)_{Ar}). MS (ESI, CH₃CN) negativ m/z, rel. Int. %: 255 (A²⁻), 100 %; 752 (A²⁻ + N(*n*-C₄H₉)₄⁻), 5 %; positiv: 242, (N(*n*-C₄H₉)₄⁺), 100 %. Smp.: 31 °C

3.4.4 Sonogashira-Kupplung von 1-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-o-carboran mit 4-Ethynylphenylundecahydro-closo-dodecaborat

Darstellung von 4-Bromdiphenylacetylen

(Zheng et al. 2004)



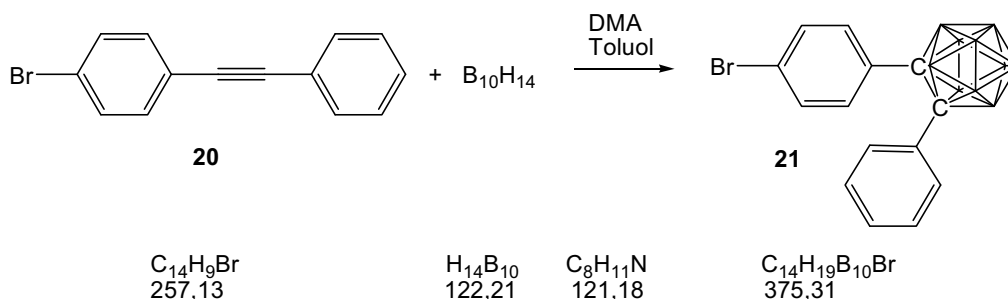
8,00 g (0,0283 mol) 1-Brom-4-iodbenzol, 0,100 g (0,143 mmol) Palladiumkatalysator, 0,027 g (0,143 mmol) Kupfer(I)iodid und 20 ml trockenes Triethylamin werden in 40 ml trockenem THF gerührt und es werden 3,1 ml (0,0283 mol, 2,89 g, $\rho = 0,93 \text{ g/ml}$) Phenylacetylen über eine Spritze durch ein Septum hinzu gegeben. Es wird 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es entstehen ein weißer Niederschlag von Triethylammoniumiodid und eine braune Lösung. Die Lösungsmittel werden entfernt, der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und mit 2 M Salzsäure gewaschen. Die organische Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel, gefolgt von einer Umkristallisation in Hexan/Dichlormethan, aufgereinigt.

Ausbeute: 4,65 g (0,0181 mol, 64 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7,57-7,35 (m, 9 H, CH_{Ar}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 133,50 ($\text{BrC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 132,09 ($\text{BrC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{H}$), 128,98 ($\equiv\text{CC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 128,89 ($\equiv\text{CC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{H}$), 123,53 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}\equiv$), 123,39 (BrC_{Ar}), 122,97 ($\equiv\text{CC}_{\text{Ar}}$), 122,72 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 90,99 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 88,80 ($\text{C}\equiv\text{C}$). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 1599 (w, ν ($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{Ar}}$), 1503 (m, ν ($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{Ar}}$). MS (EI, 70 eV) m/z, rel. Int. %: 256 (M^+), 100 %; 176 ($\text{M} - \text{Br}$) $^+$, 29 %. Smp.: 61 °C

Umsetzung von 4-Bromdiphenylacetylen mit *nido*-Decaboran(14)

(ähnlich Murphy et al. 1993b)

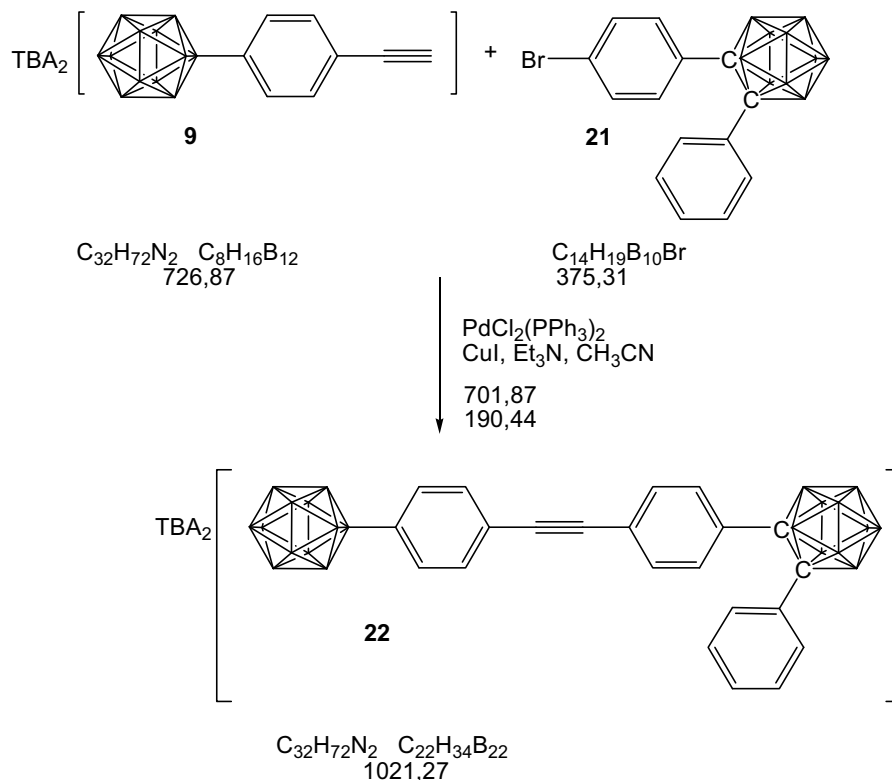


1,73 g (0,0067 mol) **20** werden mit 0,82 g (0,0067 mol) *nido*-Decaboran(14) in 15 ml trockenem Toluol mit 1,70 ml (0,0134 mol, 1,62 g, $\rho = 0,955 \text{ g/ml}$) trockenem *N,N*-Dimethylanilin (DMA) langsam bis auf 100 °C erhitzt, wobei Wasserstoff entsteht. Nach 2 Std. Rühren bei dieser Temperatur wird abgekühlt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Nach Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein gelbes Pulver. Mit Hexan und Diethylether im Verhältnis 15,7:1 wird über Kieselgel chromatographiert. Man erhält das weiße Produkt **21**. Mischfraktionen werden noch sublimiert, wobei das Sublimat nur wenig Produkt sondern mehr Nebenprodukt enthält. Der Rückstand ist sauberes 1-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-*o*-carboran **21**.

Ausbeute: 1,28 g (0,0034 mol, 51 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7,47-7,18 (m, 9 H, CH_{Ar}), 3,95-0,79 (br, 10 H, BH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , ppm): 132,51 ($\text{BrC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 131,92 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}$), 131,03 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 130,86 (BrC_{Ar}), 130,30 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}$), 129,31 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 128,92 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{H}$), 125,50 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 85,68 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}$), 84,48 (CC_{Ar}). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , ppm): -2,14 (2 B, B(9, 12)), -10,09 (8 B, B(3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11)). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2573 (m, ν (BH)), 1587 (m, ν ($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{Ar}}$), 1489 (m, ν ($\text{C}=\text{C}$) $_{\text{Ar}}$), 966 (s, δ ($=\text{CH}$)). MS (EI, 70 eV): m/z , rel. Int. %: 375 (M) $^+$, 100 %; 293 (M - Br) $^+$, 44 %. Smp.: 110 °C

Sonogashira-Kupplung des 4-Ethynylphenylundecahydro-*c*-*closo*-dodecaborats mit 1-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-*o*-carboran



0,100 g (0,138 mmol) **9** werden in 0,5 ml trockenem Acetonitril gelöst und über ein Septum zu einem Gemisch von 0,052 g (0,138 mmol) **2** und 0,0032 g (0,00045 mmol) Palladiumkatalysator in 3 ml trockenem Acetonitril gegeben, gefolgt von 0,03 ml trockenem Triethylamin und 0,001 g (0,00552 mmol) Kupfer(I)iodid. Es wird über Nacht refluxiert, abgekühlt und die Lösungsmittel entfernt, wobei ein bräunlicher Schaum entsteht, der mit Dichlormethan und Wasser extrahiert wird. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand über Diethylether gerührt. Das entstehende braune Pulver wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan und Acetonitril (7,8:1) aufgereinigt und man erhält das gelbliche Produkt **22**.

Ausbeute: 0,018 g (0,018 mmol, 13 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , ppm): 7,58-7,09 (m, 13 H, CH_{Ar}), 3,11-3,02 (m, 16 H, N-CH_2), 1,67-1,55 (m, 16 H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2$), 1,54-1,25 (st, 16 H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0,99-0,92 (t, 24 H, CH_3).

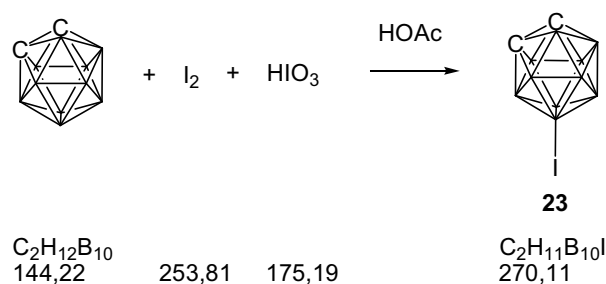
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , ppm): 136,01, 135,21, 135,05, 132,34, 132,15, 132,06, 130,39,

130,12, 129,90, 127,74 (C_{Ar}), 126,94 (BC_{Ar}), 117,50 ($C_{Ar}C\equiv C$), 96,00 ($C\equiv C$), 87,37 ($C\equiv C$), 86,83 ($C_{Ar}C_{CB}$), 76,80 ($C_{CB}C_{Ar}$), 59,60 (NCH_2), 24,66 (NCH_2CH_2), 20,66 ($NCH_2CH_2CH_2$), 14,17 (CH_3). $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (CD_3CN , ppm): -2,63 (1 B, B(9)_{CB}), -6,10 (1 B, B(1)_{B12}), -10,73 (1 B, B(12)_{CB}), -14,19, -15,19 (18 B, B(3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11)_{CB} und B(2-11)_{B12}), -22,06 (1 B, B(12)_{B12}). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2966, 2932, 2853 (m, ν (CH_2 , CH_3)), 2484 (m, ν (BH)), 2376 (m, ν (BH)), 2345 (w, ν ($C\equiv C$)). MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z, rel. Int. %: 141 ($B_{12}H_{11}^-$), 13 %; 269 (A^{2-}), 100 %; positiv: 242, ($N(n-C_4H_9)_4^+$), 100 %. Smp.: 69 °C

3.4.5 Sonogashira-Kupplung von 9-Iod-o-carboran mit 4-Ethynylphenylundecahydro-closo-dodecaborat

Darstellung von 9-Iod-o-carboran aus o-Carboran und Iod

(Stanko et al. 1968)

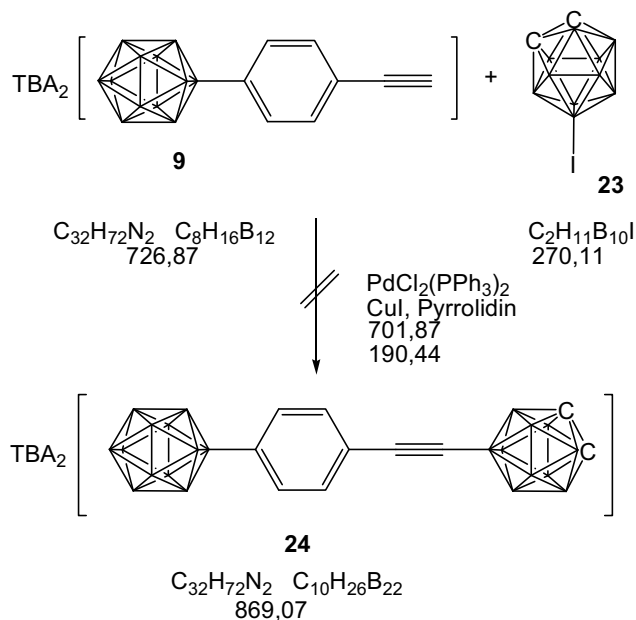


Es werden 0,4 ml einer 50 %igen Schwefelsäure zu einer Lösung von 0,50 g (0,0035 mol) o-Carboran in 5 ml Eisessig gegeben, gefolgt von 0,35 g (0,0014 mol) Iod und 0,13 g (0,00074 mol) Iodsäure. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wird im kochenden Wasserbad über Nacht erhitzt, wobei es sich entfärbt, und abgekühlt. Bei Zugabe der Lösung zu 50 ml Wasser fällt ein weißer Niederschlag des iodierten o-Carborans **23** aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird.

Ausbeute: 0,87 g (0,0032 mol, 92 %)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, ppm): 5,34 (s, 1 H, CH), 5,12 (s, 1 H, CH), 3,85-0,31 (br, 10 H, BH).
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Aceton, ppm): 58,36 (CH), 53,72 (CH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (DMSO, ppm): -1,78 (2 B), -8,00 (2 B), -13,31 (5 B), -17,04 (1 B, B(9)). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3069 (m, ν (CH)), 3049 (m, ν (CH)), 2651 (m, ν (BH)), 2614 (m, ν (BH)), 2576 (s, ν (BH)). MS (EI, 70 eV) m/z, rel. Int. %: 270 (M) $^+$, 78 %; 143 (M - I) $^+$, 100 %. Smp.: 95 °C

Sonogashira-Kupplung des 4-Ethynylphenylundecahydro-*c*-*clo*-dodecaborats mit 9-Iod-o-carboran



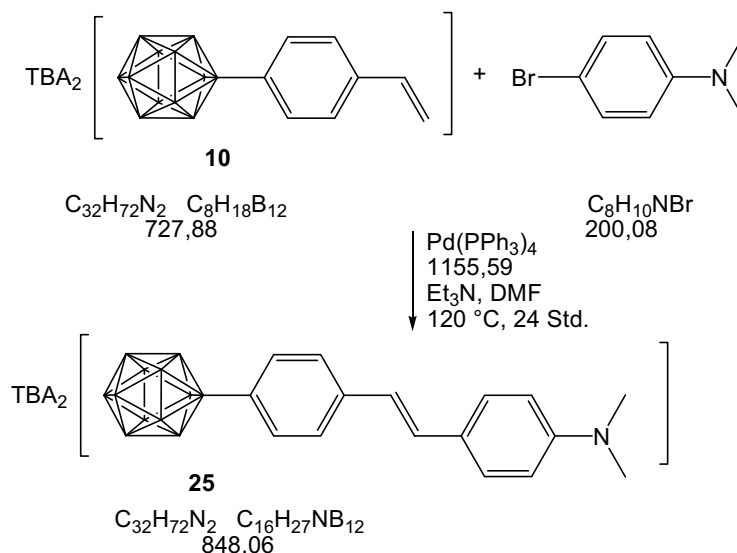
0,034 g (0,125 mmol) **23**, 0,100 g (0,138 mmol) **9**, 0,0035 g (0,005 mmol) Palladiumkatalysator und 0,0010 g (0,005 mmol) Kupfer(I)iodid werden in 5 ml trockenem Pyrrolidin 22 Std. refluxiert. Nach dem Abkühlen gibt man das Gemisch in ca. 60 ml Acetonitril, wobei ein unlöslicher Rückstand entsteht der abfiltriert wird. Das Filtrat wird über Aluminiumoxid gegeben, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand wiederum in etwas Acetonitril gelöst, um diese Lösung dann langsam unter Rühren in Diethylether zu tropfen. Es entsteht hierbei allerdings nicht wie gewünscht ein Feststoff, sondern ein brauner Schleim, welcher nach Abdekantieren des Diethylethers massenanalytisch untersucht wird.

Der ESI-massenspektrometrischen Analyse kann entnommen werden, dass nicht das gewünschte Produkt, sondern neben einigen entstandenen unidentifizierbaren Nebenprodukten hauptsächlich Edukt **23** zurück erhalten wurde.

MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z , rel. Int. %: 122 ($\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}^{2-}$), 100 %; 140 ($\text{B}_{12}\text{H}_{11}^-$), 70 %; 151 (?²⁻), 77 %; 157 (?²⁻), 71 %; 208 (?²⁻), 64 %; 231 (?⁻), 51 %; positiv: 242 ($\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 100 %.

3.5 Heck-Reaktionen des 4-Styrylundecahydro-closo-dodecaborats(2-)

3.5.1 Heck-Reaktion von 4-Brom-N,N-dimethylanilin mit 4-Styrylundecahydro-closo-dodecaborat



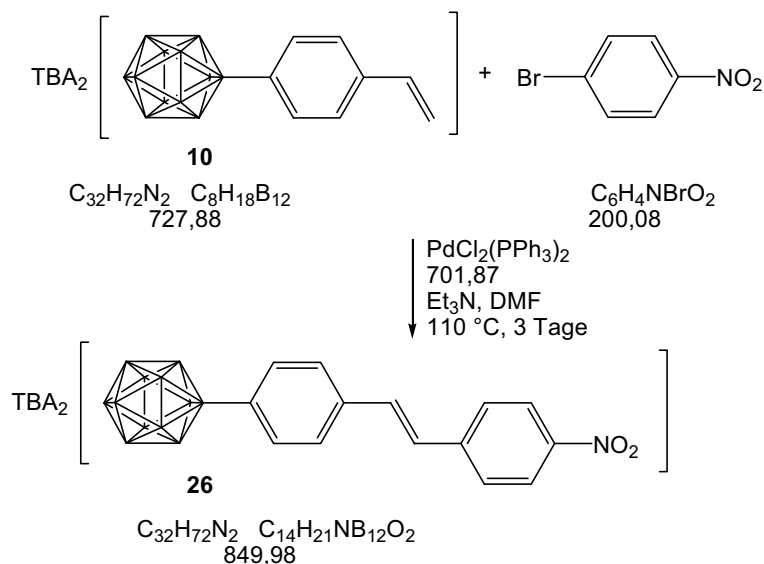
0,29 g (0,40 mmol) **10** und 0,08 g (0,41 mmol) 4-Brom-N,N-dimethylanilin werden in 15 ml trockenem DMF gelöst. Über ein Septum wird 1,5 ml trockenes Triethylamin zugegeben und die gesamte Reaktionsapparatur für 30 Min. mit Stickstoff gespült bevor 0,050 g (0,043 mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ zugegeben werden und die hellorange Lösung für 6 Std. auf 120 °C erhitzt wird. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die geringe Menge an schwarzem Feststoff abfiltriert, das Filtrat auf ca. 150 ml Eiswasser gegeben, wobei ein weißlicher Niederschlag entsteht, der abfiltriert, getrocknet und analysiert wird.

Ausbeute: 0,09 g hauptsächlich Edukt **10**, wenig Produkt **25**.

MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z, rel. Int. %: 122 ($\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}^{2-}$), 100 %; 182 (A^{2-}), 6 %; 403 (BPPH_3^-), 5 %; 486 ($\text{A}^{2-} + \text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 29 %; positiv: 242 ($\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 100 %.

Die Reaktion mit $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und ohne DMF führt nur zum Edukt, ebenso die Reaktion mit einem Überschuss an B_{12} -Styrolderivats (2,4:1) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ als Katalysator.

3.5.2 Heck-Reaktion von 1-Brom-4-nitrobenzol mit 4-Styrylundecahydro-closo-dodecaborat



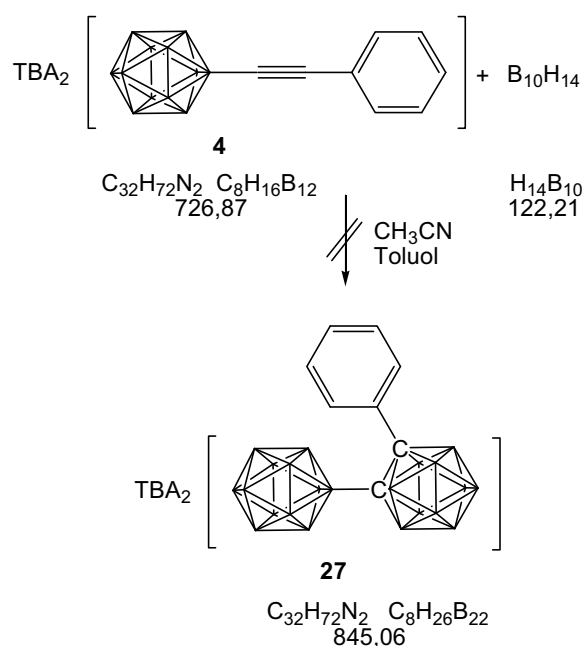
0,10 g (0,14 mmol) **10** werden mit 0,012 g (0,057 mmol) 1-Brom-4-nitrobenzol, 0,003 g (0,004 mmol) Palladiumkatalysator und 0,11 ml trockenem Triethylamin in 2 ml trockenem DMF gelöst. Man spült 10 Min. mit Stickstoff, verschließt den Kolben und erhitzt für 3 Tage auf 110 °C. Es wird abgekühlt und die dunkelbraune Lösung auf ca. 20 ml Eiswasser gegeben. Der Niederschlag wird abfiltriert, getrocknet und analysiert.

Ausbeute: 0,03 g Edukt **10**

ESI-massenspektrometrische Analyse zeigt, dass ausschließlich Edukt **10** vorliegt.

3.6 Reaktionen von *nido*-Decaboran(14) mit Dodecahydro-*closo*-dodecaborat(2-) und seinen Derivaten

3.6.1 Umsetzung des Phenylethynylundecahydro-*closo*-dodecaborats mit *nido*-Decaboran(14)

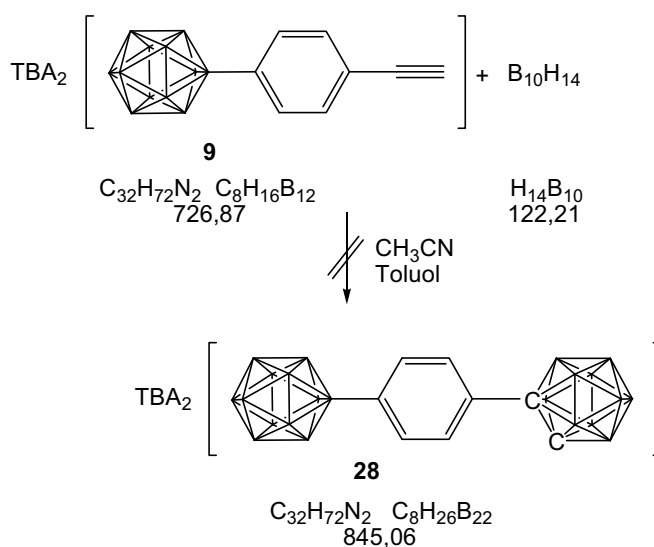


0,10 g (0,137 mmol) **4** werden in ca. 2 ml trockenem Acetonitril gelöst und 4 ml trockenes Toluol hinzugegeben, gefolgt von 0,03 g (0,273 mmol) *nido*-Decaboran(14). Es wird über Nacht refluxiert, abgekühlt und mit ca. 10 ml Methanol und 1 ml konz. Salzsäure ca. 2 Std. refluxiert, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Wasser und Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in Diethylether gerührt und massenspektrometrisch analysiert.

Die Dreifachbindung des Dodecaborats reagiert nicht mit *nido*-Decaboran(14). $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ scheint stattdessen mit dem Dodecaborat in noch nicht aufgeklärter Weise zu reagieren.

Das negative ESI-MS ist aufgrund des starken Rauschens nicht sehr brauchbar. Das erwartete Produktsignal bei $m/2$ 179 ist nicht erkennbar, ebenso kein Peak des Edukts **4** mit $m/2$ 121 dafür liegt ein unidentifizierter Peak mit einer Intensität von 100 % mit $m/2$ 327 vor.

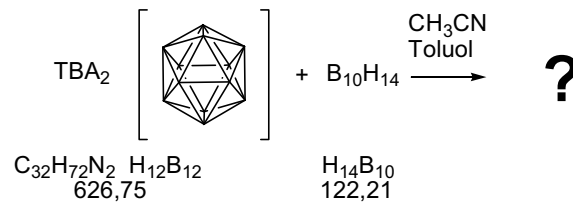
3.6.2 Umsetzung des 4-Ethynylphenylundecahydro-closo-dodecaborats mit *nido*-Decaboran(14)



0,20 g (0,28 mmol) **9** werden in 5 ml trockenem Acetonitril und 5 ml trockenem Toluol gelöst. 0,07 g (0,57 mmol) *nido*-Decaboran(14) werden in ca. 1 ml trockenem Toluol gelöst und hinzugegeben. Nach 1 Std. Rühren und Refluxieren endet die Wasserstoffentwicklung und es wird noch weiter über Nacht bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abkühlen werden ca. 20 ml Methanol und ca. 2 ml konz. Salzsäure zu dem Gemisch gegeben und über Nacht refluxiert, um überschüssiges *nido*-Decaboran(14) bzw. Lewis-Basenaddukt zu zerstören. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mit Chloroform und Wasser extrahiert. Ein weder in Chloroform noch in Wasser löslicher Niederschlag wird abfiltriert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der abfiltrierte Niederschlag wie auch der Rückstand aus der Chloroformphase werden massenspektrometrisch untersucht.

Das ESI-Massenspektrum des Niederschlags ist nicht borhaltig und auch nicht brauchbar. Der Rückstand aus der organischen Phase enthält einen Basispeak mit $m/2$ 138. Die Abstände der vorhandenen Signale beträgt $m/2$ 8, d. h. eine Massendifferenz von 16, was häufig auf Hydroxylierungen des Dodecaborats hinweist.

MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z , rel. Int. %: 130 (?²⁻), 22 %; 138 (?²⁻), 100 %; 146 (?²⁻), 63 %; 182 (?²⁻), 22 %; 190 (?²⁻), 56 %; 198 (?²⁻), 29 %; 206 (?²⁻), 26 %; positiv: 242 ($\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 100 %.

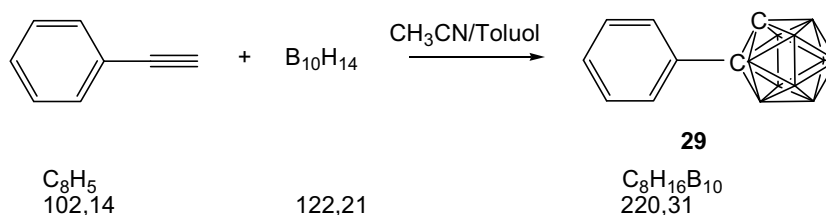
3.6.3 Umsetzung des Dodecahydro-closo-dodecaborats mit *nido*-Decaboran(14)

0,25 g (0,40 mmol) TBA₂B₁₂H₁₂ werden in 7,5 ml trockenem Acetonitril gelöst bzw. suspendiert, 0,08 g (0,60 mmol) *nido*-Decaboran(14) gelöst in 7,5 ml trockenem Toluol hinzugegeben und über 2 Tage refluxiert. Zur Zerstörung des überschüssigen Decaborans wird in 50 ml Methanol mit ca. 2 ml konz. Salzsäure für ca. 2 Std. refluxiert bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Man extrahiert mit Ethylacetat und Wasser und der Rückstand der Ethylacetatphase wird massenspektrometrisch analysiert. Das Dodecaborat reagiert mit *nido*-Decaboran(14) in noch nicht aufgeklärter Weise. Auffällig ist das Signal bei m/z 113,2, welches einem dreifach negativ geladenen Anion mit einer Masse von 399,6 entspricht. Der Basispeak liegt bei m/z 186.

MS (ESI, CH₃CN) negativ m/z, rel. Int. %: 113 (?³⁻), 85 %; 141 (B₁₂H₁₁⁻), 19 %; 186 (?⁻), 100 %; 199 (?⁻), 55 %; 213 (?⁻), 18 %; 227 (?⁻), 61 %; 825 (113³⁻ + 2 N(*n*-C₄H₉)₄⁺), 5 %; positiv: 242 (N(*n*-C₄H₉)₄⁺), 100 %.

3.7 Reaktionen des Dodecahydro-closo-dodecaborats(2-) und seiner Derivate mit o-Carboranen

3.7.1 Darstellung von 1-Phenyl-o-carboran aus Phenylacetylen und nido-Decaboran(14)

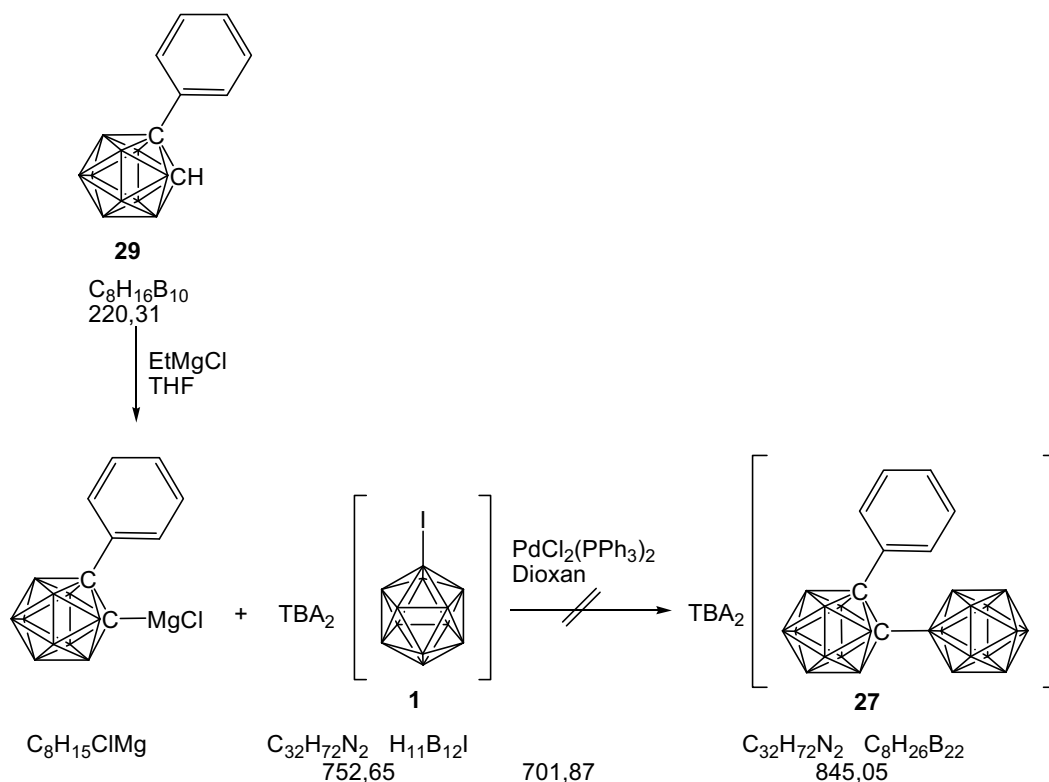


5,4 ml (0,049 mol, 5,00 g, $\rho = 0,93$ g/ml) Phenylacetylen werden in eine Mischung aus 10 ml trockenem Acetonitril und 80 ml trockenem Toluol gegeben und 5,99 g (0,049 mol) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ hinzu gegeben. Es wird über Nacht refluxiert und abgekühlt. Zum Zerstören des eventuell noch vorhandenen Decaborans wird mit ca. 300 ml Methanol und ca. 8 ml konz. Salzsäure refluxiert bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach dem Abkühlen wird mit Hexan und Wasser extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende Feststoff wird über Aluminiumoxid mit Hexan als Laufmittel aufgereinigt und man erhält weißes 1-Phenyl-o-carboran **29**.

Ausbeute: 5,52 g (0,0251 mol, 51 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 7,53-7,35 (m, 5 H, CH_{Ar}), 3,99 (s, 1 H, CCH), 3,95-0,75 (br, 10 H, BH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , ppm): 133,52 (C_{Ar}), 130,10 (CH_{Ar}), 129,93 ($\text{CH}_{\text{Ar}}\text{CH}_{\text{Ar}}$), 127,65 ($\text{CH}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}$), 76,58 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{C}$), 60,33 (CH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , ppm): -5,89 (1 B, B(9)), -7,53 (1 B, B(12)), -13,75 (2 B, B(8, 10)), -15,07 (4 B, B(4, 5, 7, 11)), -22,20 (2 B, B(3, 6)). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3083 (w, ν (CH_{Ar})), 2607, 2568 (m, ν (BH)), 1582 (m, ν ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$)), 1495 (m, ν ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$)). MS (EI, 70 eV) m/z , rel. Int. %: 220 (M^+), 100 %; 108 ($2\text{M} - 2\text{H}^+$), 6 %. Smp. 43 °C

3.7.2 Palladiumkatalysierte Kupplung von 1-Phenyl-o-carboranyl-2-magnesiumchlorid mit $TBA_2B_{12}H_{11}I$



1,54 g (0,0070 mol) 1-Phenyl-o-carboran werden in 10 ml trockenem THF gelöst. 3,8 ml (0,0076 mol) einer 2 M Ethylmagnesiumchlorid-Lösung in THF werden mit einer Spritze durch ein Septum hinzu gegeben und 2 Std. refluxiert. Nach dem Abkühlen wird das Grignard-Reagenz zu einer Suspension von 0,50 g (0,664 mmol) $TBA_2B_{12}H_{11}I$ in 10 ml trockenem 1,4-Dioxan gegeben, gefolgt von 0,0250 g (0,035 mmol) Palladiumkatalysator. Es wird 2 Tage refluxiert, abgekühlt und Wasser auf das Reaktionsgemisch gegeben, um überschüssiges Grignard-Reagenz zu zerstören. Die Lösungsmittel werden entfernt und ca. 150 ml Acetonitril auf den Rückstand gegeben. Man gibt das ganze über Aluminiumoxid, entfernt wieder das Lösungsmittel und rührt über Diethylether.

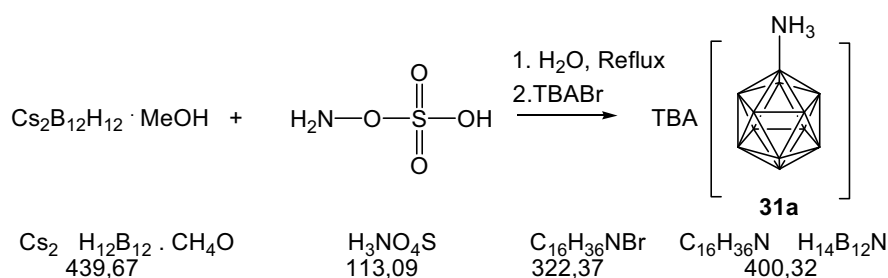
Die ESI-massenspektrometrische Analyse zeigt, dass kein Produkt, sondern nur Edukte **29** und **1** und etwas Nebenprodukt $[B_{12}H_{11}PPh_3]^-$ (**2**) vorliegen.

MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z, rel. Int. %: 127 (I^-), 24 %; 141 ($B_{12}H_{11}^-$), 66 %; 403 ($BPPH_3^-$), 22 %; 439 ($C_6H_5C_2B_{10}H_{11} + C_6H_5C_2B_{10}H_{10}^-$), 100 %; positiv: 242 ($N(n-C_4H_9)_4^+$), 100 %.

3.8 Nucleophile aromatische Substitutionen mit Aminoundecahydro-*closo*-dodecaborat(2-)

3.8.1 Darstellung von $TBAB_{12}H_{11}NH_3$

(nach Hertler et al. 1964)

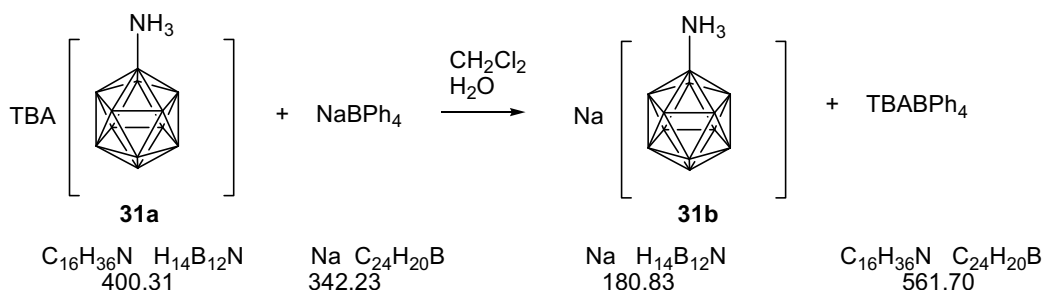


17,59 g (0,040 mol) $\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ werden in 60 ml Wasser gelöst und 8,93 g (0,079 mol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure zugegeben. Es wird für 24 Std. refluxiert und das heiße Reaktionsgemisch mit 13,54 g (0,042 mol) Tetrabutylammoniumbromid versetzt. Beim Abkühlen fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und getrocknet wird.

Ausbeute: 11,85 g (0,0296 mol, 74 %)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, ppm): 5,55 (br, 3 H, NH_3), 3,18-3,10 (m, 16 H, NCH_2), 1,62-1,38 (m, 16 H, NCH_2CH_2), 1,34-1,20 (st, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0,95-0,88 (t, 12 H, CH_3). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , ppm) -13,34 (1 B, B(12)), -10,53 (10 B, B(2-11)), -1,93 (1 B, B(1)). MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z, rel. Int. %: 71 ($\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$) 5 %, 158 (A^-), 100 %, 384 ($\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-} + \text{TBA}^+$), 3 %, 558 ($2 \text{A}^- + \text{TBA}^+$), positiv: 242 (TBA), 100 %. IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3232 (m, ν (NH)), 2960, 2875 (s, ν (CH_2 , CH_3)), 2490 (s, ν (BH)). Smp.: 170 °C

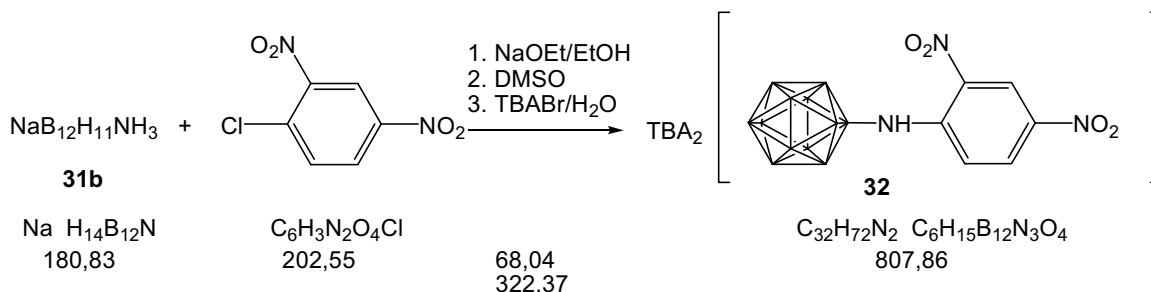
3.8.2 Zweiphasen-Ionentausch vom Tetrabutylammonium- zum Natriumsalz des $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$



Zu 6,00 g (0,0150 mol) $\text{TBAB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3$ wird soviel Dichlormethan gegeben, dass es sich löst (ca. 500 ml). 5,13 g (0,0150 mol) Natriumtetraphenylborat werden in ca. 200 ml Wasser gelöst und die beiden Lösungen werden zusammengegeben und zwei Tage gerührt. Die beiden Phasen werden getrennt: das TBABPh_4 befindet sich in der organischen, das $\text{NaB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3$ in der wässrigen Phase. Das Wasser wird entfernt und das Produkt getrocknet.

Ausbeute: 2,71 g (0,0150 mol, 100 %)

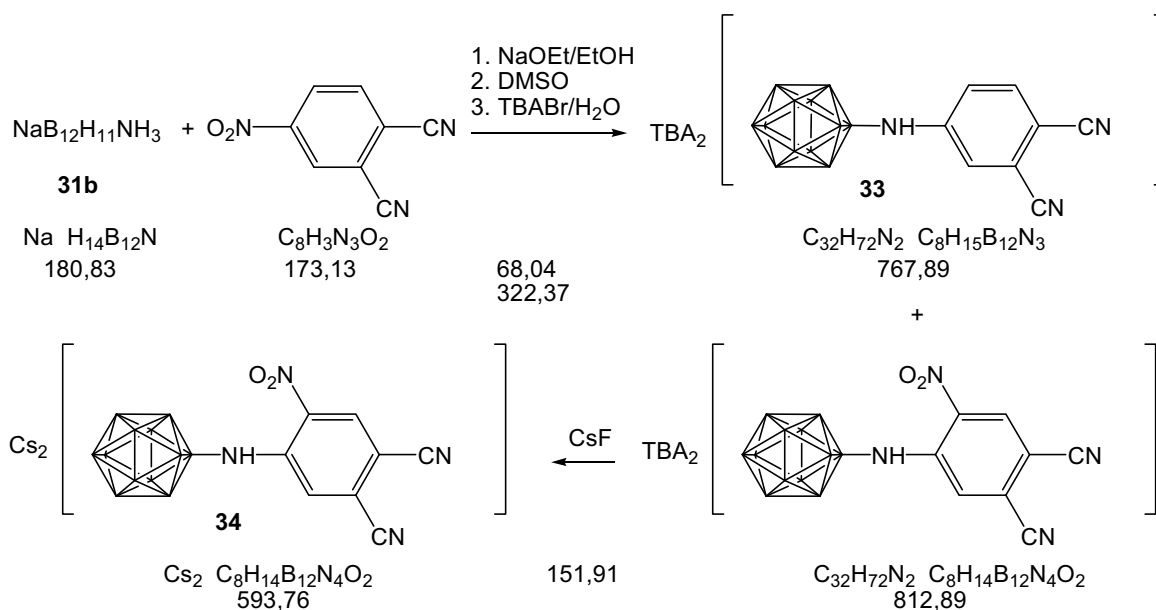
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, ppm): 5,55 (br, 3 H, NH_3), 2,25- -0,32 (br, 11 H, BH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , ppm): -6,71 (1 B, B(12)), -15,43, -15,81 (11 B, B(2-12)). MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z, rel. Int. %: 71 ($\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$) 17 %; 158 (A^-), 100 %; 339 ($2 \text{A}^- + \text{Na}^+$), 21 %; 521 ($3 \text{A}^- + 2 \text{Na}^+$), 4 %; positiv: 204 ($2 \text{Na}^+ + \text{A}^-$), 100 %, 384 ($3 \text{Na}^+ + 2 \text{A}^-$), 50 %. IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3270, 3210 (m, ν (NH)), 2487 (s, ν (BH)). Smp: 58 °C

3.8.3 Umsetzung von $\text{NaB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3$ mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol

0,50 g (0,0028 mol) **31b** werden mit 0,19 g (0,0028 mol) Natriumethanolat in Ethanol über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der hellgelbe Rückstand an der Ölpumpe getrocknet. Dieses $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2$ und 0,61 g (0,0030 mol) 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol werden jeweils in 8 ml trockenem DMSO gelöst und zusammengegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich von lila über rot zu braun. Es wird über Nacht gerührt und das DMSO im Vakuum entfernt. Ein rötliches Öl wird erhalten, welches mit Dichlormethan und Wasser extrahiert wird. Das Na-Salz des Produktes befindet sich in der wässrigen Phase und kann mit 0,90 g (0,0028 mol) Tetrabutylammoniumbromid in etwas Wasser gelöst ausgefällt werden. Man dekantiert das Wasser ab und trocknet den roten Feststoff **32**.

Ausbeute: 0,83 g (1,03 mmol, 37 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , ppm): 8,96 (br, 1 H, NH), 8,86-8,85 (d, 1 H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{NO}_2\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{NO}_2$), 8,31-8,26 (d, 1 H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{NO}_2$), 7,95-7,90 (d/d, 1 H, $\text{NHC}_{\text{Ar}}\text{H}$), 3,12-3,04 (m, 16 H, NCH_2), 1,68-1,52 (m, 16 H, NCH_2CH_2), 1,43-1,25 (st, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0,99-0,92 (t, 24 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , ppm): 153,73 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{NH}$), 130,03 ($\text{HNC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{NO}_2$), 129,13 ($\text{HC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{NO}_2$), 128,71 ($\text{HC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{NO}_2$), 125,74 ($\text{HNC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 121,86 ($\text{O}_2\text{NC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{NO}_2$), 59,70 (NCH_2), 24,69 (NCH_2CH_2), 20,71 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 14,19 (CH_3). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , ppm): -4,89 (1 B, B(1)), -15,21, -15,61, -17,30 (11 B, B(2-12)). IR (KBr, cm^{-1}): 3338 (m, ν (NH)), 2963, 2935, 2875 (m, ν (CH_2 , CH_3)), 2482 (s, ν (BH)), 1617 (m, ν ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$)), 1575, 1526 (m, ν ($\text{N}=\text{O}$)), 1320 (s, ν ($\text{N}=\text{O}$)). MS (ESI, CH_3CN), negativ m/z, rel. Int. %: 141 ($\text{B}_{12}\text{H}_{11}^-$), 14 %; 161 (A^{2-}), 100 %; 182 ($\text{HNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2^-$), 67 %; 252 ($\text{A}^{2-} + \text{HNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2^-$), 8 %; 565 ($\text{A}^{2-} + \text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 27 %; positiv: 242 ($\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 100 %. Smp: 97 °C

3.8.4 Umsetzung von $\text{NaB}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3$ mit 4-Nitrophthalonitril

0,50 g (0,0028 mol) **31b** werden mit 0,19 g (0,0028 mol) Natriumethanolat in Ethanol zu Na_2BNH_2 deprotoniert. Das Ethanol wird abgezogen, der Rückstand getrocknet und in 8 ml trockenem DMSO gelöst. 0,52 g (0,0030 mol) 4-Nitrophthalonitril werden ebenfalls in 8 ml trockenem DMSO gelöst, beide Lösungen zusammengegeben, wobei sofort eine dunkelrote Färbung auftritt, und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und es wird mit Dichlormethan und Wasser extrahiert. Das Na-Salz der Produkte ist wasserlöslich und kann nun mit 1,81 g (0,0056 mol) Tetrabutylammoniumbromid ausgefällt und das Wasser kann abdekantiert werden. Der Niederschlag wird mittels Säulenchromatographie über Kieselgel mit Acetonitril und Dichlormethan (1:7,8) aufgereinigt und man erhält die Produkte **33** und **34**. Um noch vorhandenes 4-Nitrophthalonitril vom dunkelroten Produkt **34** zu entfernen wird mit Cäsiumfluorid (1:2) in Methanol ausgefällt.

Ausbeute **33**: 0,15 g (0,20 mmol, 7 %)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , ppm): 7,25-7,20 (m, 3 H, CH_{Ar}), 5,01 (br, 1 H, NH), 3,12-3,03 (m, 16 H, NCH_2), 1,68-1,52 (m, 16 H, NCH_2CH_2), 1,44-1,26 (st, 16 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,00-0,93 (t, 24 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , ppm): 157,27 (NHC_{Ar}), 136,04 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{CN}$), 134,72 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{CN}$), 129,78 ($\text{HNC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 129,56 ($\text{HNC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 120,29 (CN), 94,43 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{CN}$), 59,67 (NCH_2), 24,66 (NCH_2CH_2), 20,67 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 14,16 (CH_3). IR (KBr, cm^{-1}): 3401 (w, ν (NH)), 2964, 2937, 2876 (m, ν (CH_2 , CH_3)), 2480 (s, ν (BH)), 2209 (m, ν (CN)), 1593 (m, ν (NH))

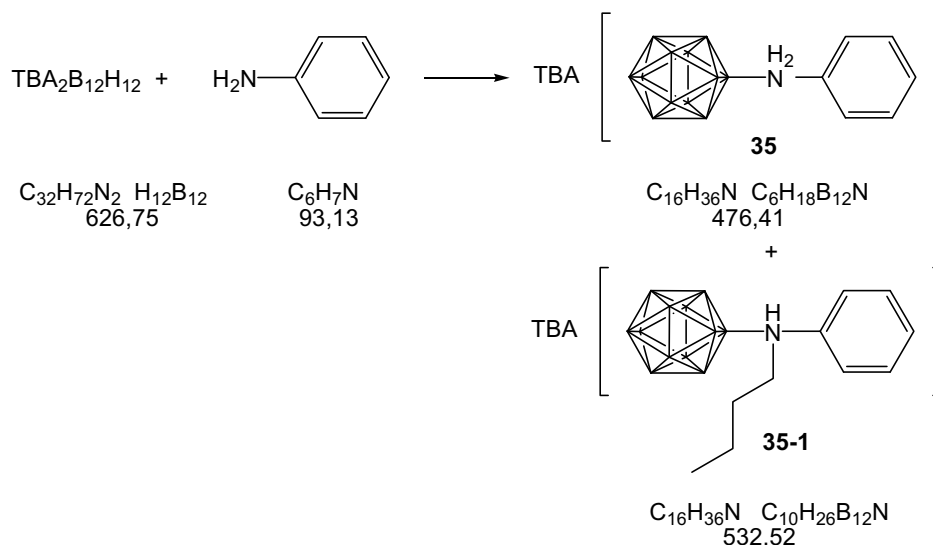
(C=C_{Ar}). MS (ESI, CH₃CN) negativ m/z, rel. Int. %: 142 (A²⁻), 100 %; 526 (A²⁻ + N(n-C₄H₉)₄⁺), 13 %; positiv: 242 (N(n-C₄H₉)₄⁺), 100 %. Smp. 112 °C

Ausbeute **34**: 0,30 g (0,51 mmol, 18 %)

¹H-NMR (DMSO, ppm): 8,73 (s, 1 H, NH), 8,67 (s, 1 H, CH_{Ar}), 8,48 (s, 1 H, CH_{Ar}), 2,40 - 0,32 (br, 11 H, BH). ¹³C{¹H}-NMR (DMSO, ppm): 149,24 (NHC_{Ar}), 133,91 (O₂NC_{Ar}C_{Ar}H), 130,24 (C_{Ar}NO₂), 127,53 (HNC_{Ar}C_{Ar}H), 116,79 (CN), 116,52 (C_{Ar}CN), 115,72 (CN), 92,61 (C_{Ar}CN). ¹¹B{¹H}-NMR (DMSO, ppm): -5,10 (1 B, B(1)), -15,54 (11 B, B(2-12)). IR (KBr, cm⁻¹): 3322 (w, v (NH)), 2491 (s, v (BH)), 2225 (m, v (CN)), 1619 (m, v (C=C_{Ar})), 1560 (m, v (N=O)). MS (ESI, CH₃CN) negativ m/z, rel. Int. %: 141 (B₁₂H₁₁⁻), 5 %; 164 (A²⁻), 100 %; 187 (HNC₆H₂(NO₂)(CN)₂⁻), 39 %; 461 (A²⁻ + Cs⁺), 14 %; positiv: 133 (Cs⁺), 100 %; 727 (A²⁻ + 3 Cs⁺), 17 %. Smp. > 250 °C

3.9 Reaktionen von Dodecahydro-closo-dodecaborat(2-) mit Aryl- und Pyridylaminen

3.9.1 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit Anilin



2,00 g (0,0032 mol) $TBA_2B_{12}H_{12}$ werden mit 5,2 ml (0,0570 mol, 5,31 g, $\rho = 1,02$ g/ml) Anilin (Sdp. 182 °C) für 3 Std. gerührt und refluxiert, abgekühlt, in Diethylether gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Der Rückstand wird mit Dichlormethan und verdünnter Salzsäure extrahiert.

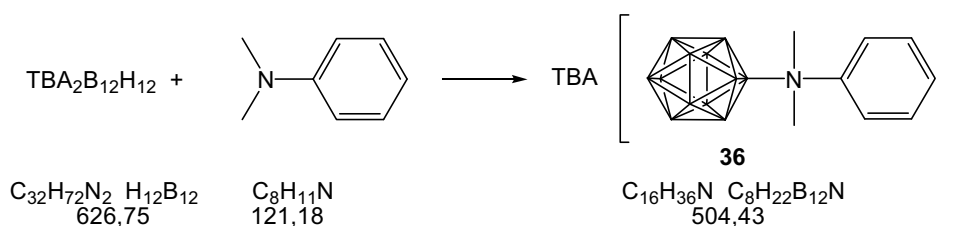
Für eine weitere Aufreinigung wird eine Säulenchromatographie über Kieselgel mit Acetonitril und Dichlormethan (1:7,8) als Eluent durchgeführt. Die erste Fraktion enthält das leicht gräuliche Nebenprodukt **35-1**, die zweite das ölige Produkt, welches durch Rühren in Diethylether einen farblosen Feststoff **35** ergibt.

Ausbeute **35**: 0,25 g (0,53 mmol, 17 %)

1H -NMR (DMSO, ppm): 8,42 (s, 2 H, NH), 7,31-7,09 (m, 5 H, CH_{Ar}), 3,32-3,10 (m, 8 H, NCH_2), 1,51 (m, 8 H, NCH_2CH_2), 1,35-1,25 (st, 8 H, $NCH_2CH_2CH_2$), 1,23-0,88 (t, 12 H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (DMSO, ppm): 139,65 (H_2NC_{Ar}), 127,91 ($NHC_{Ar}C_{Ar}H$), 125,77 ($NHC_{Ar}C_{Ar}HC_{Ar}H$), 123,63 ($H_2NC_{Ar}C_{Ar}H$), 57,50 (NCH_2), 23,02 (NCH_2CH_2), 19,16 ($NCH_2CH_2CH_2$), 13,47 (CH_3). $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (DMSO, ppm): -3,78 (1 B, B(1)), -16,01 (11 B, B(2-12)). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3187 (w, ν (NH)), 2964, 2876 (m, ν (CH_2 , CH_3)), 2488 (s, ν (BH)), 1572 (m, ν ($C=C_{Ar}$)). MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z, rel. Int. %: 234 (A^-), 100 %; 710 ($2 A^- + N(n-C_4H_9)_4^+$), 15 %; positiv: 242 ($N(n-C_4H_9)_4^+$), 100 %. Smp. 138 °C

Ausbeute **35-1**: 0,05 g (0,094 mmol, 3 %)

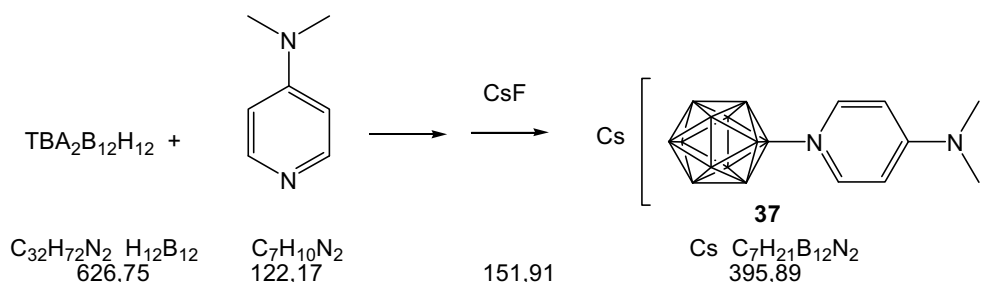
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, ppm): 8,68 (br, 1 H, NH), 7,28 (m, 5 H, CH_{Ar}), 3,18-3,10 (m, 8 H, NCH_2), 2,95 (br, 2 H, HNCH_2), 1,54 (m, 8 H, NCH_2CH_2), 1,34-1,23 (st, 8 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0,95-0,87 (t, 12 H, CH_3), 0,77-0,70 (t, 3 H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO, ppm): 142,61 (NHC_{Ar}), 128,18 ($\text{NHC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{H}$), 126,48 ($\text{NHC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 123,11 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{H}$), 57,50 (NCH_2 (TBA)), 56,27 (NCH_2), 27,73 (NCH_2CH_2), 25,55 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 23,02 (NCH_2CH_2 (TBA)), 19,41 (CH_3), 19,16 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (TBA)), 13,47 (CH_3 (TBA)). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO, ppm): -3,78 (1 B, B(1)), -16,01 (11 B, B(2-12)). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3180 (w, ν (NH)), 2964, 2937, 2876 (m, ν (CH_2 , CH_3)), 2499 (s, ν (BH)), 1472 (m, ν ($\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}}$)). MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z , rel. Int. %: 290 (A^-), 100 %; 822 ($2 \text{A}^- + \text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 16 %; positiv: 242 ($\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 100 %. Smp. 84 °C

3.9.2 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit *N,N*-Dimethylanilin

0,50 g (0,80 mmol) $TBA_2B_{12}H_{12}$ werden mit 1,8 ml (0,0142 mol, 1,72 g, $\rho = 0,956$ g/ml) *N,N*-Dimethylanilin (Sdp. 193 °C) für eine Std. im Ölbad auf 200 °C erhitzt, abgekühlt und in Diethylether gerührt. Das weiße Pulver wird abfiltriert und mit Dichlormethan und verd. Salzsäure extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und abgezogen. Es wird in einer kleinen Menge Methanol über Nacht gerührt, abfiltriert, getrocknet und man erhält das weiße Produkt **36**.

Ausbeute: 0,11 g (0,22 mmol, 28 %)

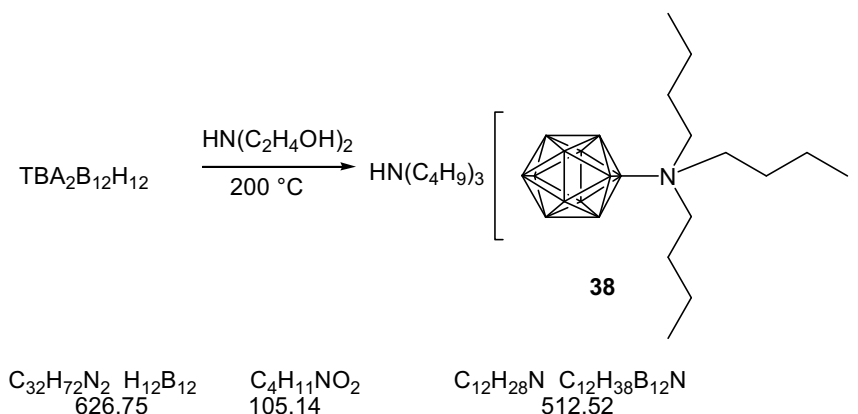
1H -NMR (DMSO, ppm): 7,54-7,52 (d, 2 H, NCH_{Ar}), 7,40-7,35 (t, 2 H, CH_{Ar}), 7,30-7,26 (t, 1 H, CH_{Ar}), 3,31 (s, 6 H, CH_3), 3,12-3,03 (m, 8 H, $N-CH_2$), 1,68-1,52 (m, 8 H, $N-CH_2CH_2$), 1,44-1,26 (st, 8 H, $N-CH_2CH_2CH_2$), 1,00-0,93 (t, 12 H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (DMSO, ppm): 150,41 ($C_{Ar}N$), 128,08 ($C_{Ar}H$), 126,74 ($C_{Ar}H$), 121,83 ($C_{Ar}HCN$), 57,51 (NCH_2), 56,01 (NCH_3), 23,05 (NCH_2CH_2), 19,21 ($NCH_2CH_2CH_2$), 13,50 (CH_2CH_3). $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (DMSO, ppm): 3,26 (1 B, B(1)), -16,07 (11 B, B(2-12)). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2960, 2874 (m, ν (CH_2 , CH_3)), 2487 (s, ν (BH)), 1490 (m, ν ($C=C$) $_{Ar}$), 840 (w, ν ($C=C$) $_{Ar}$). MS (ESI, CH_3CN) negativ m/z, rel. Int. %: 262 (A^-), 100 %; 766 (2 A^- + $N(n-C_4H_9)_4^+$), positiv: 242 ($N(n-C_4H_9)_4^+$), 100 %; 746 (A^- + 2 $N(n-C_4H_9)_4^+$), 3 %. Smp. 184 °C

3.9.3 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit 4-(Dimethylamino)pyridin

0,50 g (0,80 mmol) $TBA_2B_{12}H_{12}$ werden mit 1,74 g (0,01424 mol) 4-(Dimethylamino)pyridin für 2 Std. in einem 220 °C heißem Ölbad erhitzt, abgekühlt und in Diethylether gerührt. Der Diethylether wird abdekantiert, der braune Schleim in Dichlormethan suspendiert und der Niederschlag ($TBA_2B_{12}H_{12}$) abzentrifugiert. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand getrocknet und in Methanol gelöst. Es wird mit 0,10 g (0,66 mmol) in einer kleinen Menge Methanol gelöstem Cäsiumfluorid ausgefällt und man erhält einen weißen Feststoff. Um noch vorhandenes $TBA_2B_{12}H_{12}$ zu entfernen wird aus heißem Aceton abfiltriert. Das Aceton wird entfernt und der ölige Rückstand in Diethylether gerührt. Man erhält einen farblosen Feststoff **37**.

Ausbeute: 0,05 g (0,12 mmol, 16 %)

1H -NMR (DMSO, ppm): 8,20-8,16 (d, 2 H, CH_{Ar}), 6,80-6,77 (d, 2 H, CH_{Ar}), 3,06 (s, 6 H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (DMSO, ppm): 155,30 (NC_{Ar}), 144,02 ($CH_{Ar}N$), 106,50 ($NC_{Ar}C_{Ar}H$), 38,97 (NCH_3). $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (DMSO, ppm): -1,52 (1 B, B(1)), -15,45 (11 B, B(2-12)). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3316 (w, ν (NH)), 2951 (w, ν (CH_3)), 2488 (s, ν (BH)), 1731, 1645 (s, ν (C=C)). MS (ESI, CH_3CN), negativ m/z, rel. Int. %: 263 (A^-), 100 %; positiv: 133 (Cs^+), 9 %; 179 ($Me_2NC_5H_4NBu^+$), 100 %. Smp.: > 250 °C

3.9.4 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ in Diethanolamin

0,50 g (0,80 mmol) $TBA_2B_{12}H_{12}$ werden mit 5 ml (0,0518 mol, 5,45 g, $\rho = 1,09$ g/ml) Diethanolamin (Sdp. 269 °C) über Nacht in einem 210 °C heißem Ölbad erhitzt, abgekühlt und mit Dichlormethan und verdünnter Salzsäure extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand getrocknet und analysiert.

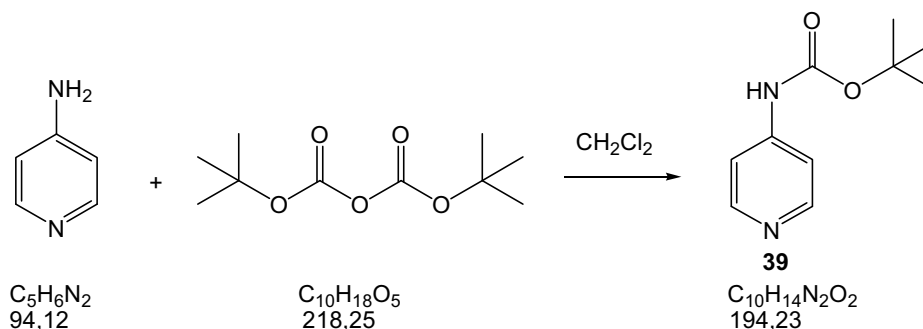
Das negative ESI-Massenspektrum zeigt keine Signale des erwarteten Diethanolamin-derivats, sondern ausschließlich einen Peak der dem Tributylammoniumderivat **38** zugeordnet werden kann. Der Abbau des Tetrabutylammoniumkations durch Hofmann-Eliminierung kann im positiven ESI-MS beobachtet werden, in dem das Signal des Tributylammoniumkations mit m/z 186 als Basispeak erscheint.

Eine weitere Aufarbeitung und Charakterisierung entfällt, da diese Verbindung zum einen für NLO-Anwendungen nicht von Interesse ist und des Weiteren kann sie auf anderem Wege - über Alkylierung des $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ (Justus et al. 2008a und 2008b) - dargestellt werden.

MS (ESI, CH_3CN), negativ m/z , rel. Int. %: 326 (A^-), 100 %; positiv: 186 ($HNBu_3^+$), 100 %; 242 ($N(n-C_4H_9)_4^+$), 10 %; 407 (?), 55 %.

3.9.5 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit *N*-(*tert*-Butyloxycarbonyl)aminopyridin**Darstellung von *N*-(*tert*-Butyloxycarbonyl)aminopyridin**

(Spivey et al. 1999)

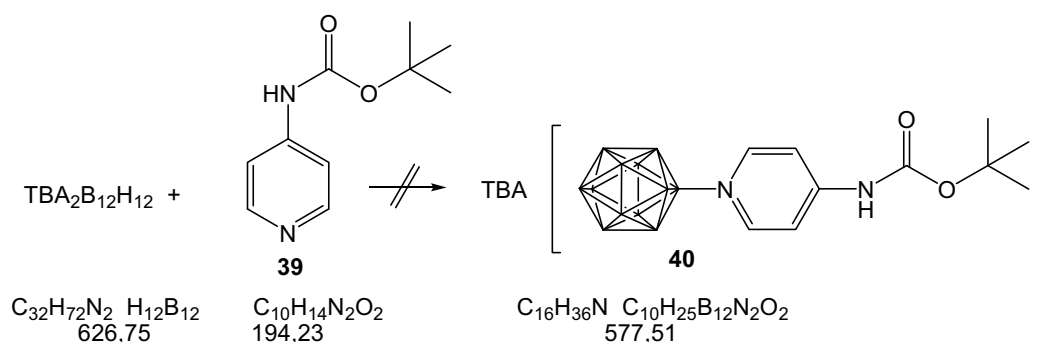


Eine Lösung von 4,36 g (0,0200 mol) Boc_2O in 10 ml Dichlormethan werden zu einer Suspension von 1,88 g (0,0200 mol) 4-Aminopyridin in 20 ml Dichlormethan über 10 Min. zuge tropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 23 ml 1 M Salzsäure (0,0230 mol) hinzu gegeben und die wässrige und die organische Phase voneinander getrennt. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan gewaschen. Die wässrige Phase wird mit 20 ml Dichlormethan versetzt und unter Rühren 2,11 g (0,0160 mol) Kaliumcarbonat zugegeben. Die Phasen werden wiederum separiert und die wässrige Phase einige Male mit Dichlormethan gewaschen. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels und Entfernen des Lösungsmittels wird das weiße Produkt **39** erhalten.

Ausbeute: 3,73 g (0,0192 mol, 96 %)

1H -NMR (Aceton, ppm): 8,95 (br, 1 H, NH), 8,40, 8,38, 7,53, 7,50 (dd, 4 H, CH_{Ar}), 1,49 (s, 9 H, CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$, ppm): 152,56 ($C_{Ar}NH$), 150,06 ($C=O$), 146,80 ($NC_{Ar}H$), 112,69 ($C_{Ar}HC_{Ar}$), 81,53 (CCH_3), 28,38 (CH_3). IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3166, 2979, 2872 (m, ν (CH_3)), 1727 (s, ν ($C=N$) $_{Ar}$), 1607 (s, ν ($C=C$) $_{Ar}$), 1529 (s, ν (NH)). MS (EI, 70 eV) m/z , rel. Int. %: 194 (M) $^+$, 28 %; 121 ($M - tert-BuO$) $^+$, 14 %; 57 ($tert-Bu$) $^+$, 100 %. Smp.: 72 °C

Umsetzung von *N*-(tert-Butyloxycarbonyl)aminopyridin mit $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$



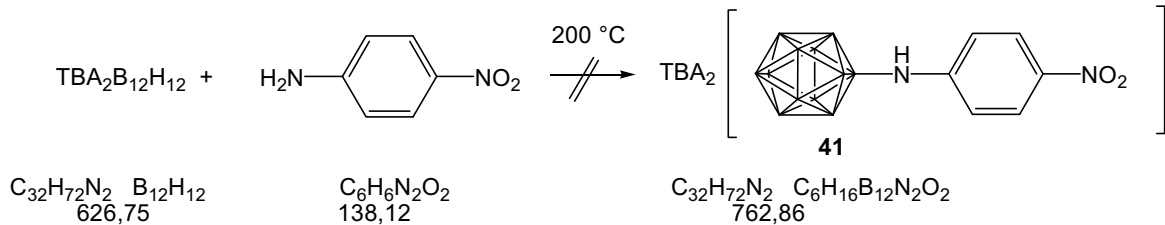
0,50 g (0,80 mmol) $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ werden mit 2,77 g (0,01424 mol) **40** über Nacht in einem 220 °C heißem Ölbad erhitzt, abgekühlt und in Diethylether gerührt. Der Diethylether wird abdekantiert und der Rückstand massenspektrometrisch analysiert.

Das negative ESI-Massenspektrum weist neben Signalen des Edukts, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, das Signal des wie bei Preetz und Koch beschriebenen aminosubstituierten Produktes $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]^-$ und seine Hydroaminierungsprodukte.

MS (ESI, CH_3CN), negativ: m/z , rel. Int. %: 71 ($\text{B}_{12}\text{H}_{12}$) $^{2-}$, 24 %; 93 ($\text{HN-C}_5\text{H}_5\text{N}$) $^-$, 22 %; 118 (tert.-BuOCOO) $^-$, 11 %; 235 ($\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$) $^-$, 100 %, 291 ($\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHBuC}_5\text{H}_4\text{N}$) $^-$, 48 %; 312 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NB}_{12}\text{H}_{10}\text{NHC}_5\text{H}_4\text{N}$) $^-$, 45 %; 370 ($\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHBuC}_5\text{H}_4\text{N} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) $^-$, 33 %; positiv: 95 ($\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{NH}$) $^+$, 26 %; 151 ($\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{NBu}$) $^+$, 37 %; 207 ($\text{HBuNC}_5\text{H}_4\text{NBu}$) $^+$, 6 %, 242 (TBA) $^+$, 100 %; 284 ($\text{Bu}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{NC}_5\text{H}_4\text{N}$) $^+$, 3 %.

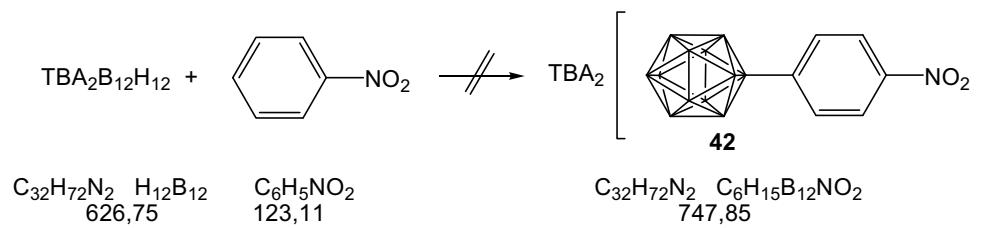
3.10 Reaktionen von Dodecahydro-closo-dodecaborat(2-) mit weiteren Nucleophilen

3.10.1 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit 4-Nitroanilin



0,50 g (0,80 mmol) $TBA_2B_{12}H_{12}$ werden mit 3,31 g (0,0240 mol) 4-Nitroanilin (Smp. 148 °C, Zersetzung bei 331 °C) für 24 Std. im Ölbad auf 200 °C erhitzt und abgekühlt. Die schwarz violett schimmernde harte Substanz wird in Dichlormethan z. T. gelöst. Ein schwarzer unlöslicher Niederschlag bleibt zurück und wird abfiltriert. Das Dichlormethan des Filtrats wird abgezogen. Der Rückstand und der zuvor abfiltrierte Niederschlag werden beide massenspektrometrisch untersucht.

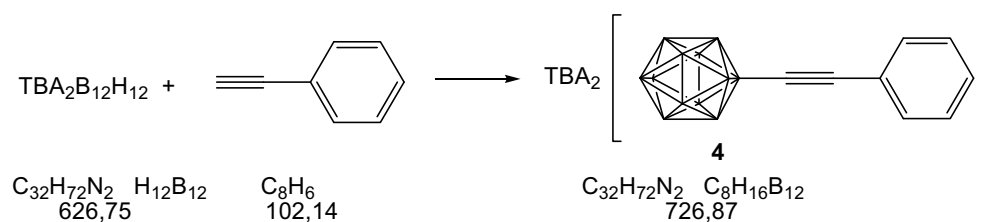
Beide Fraktionen haben im positiven ESI-MS ausschließlich TBA-Peaks, die negativen Spektren sind nicht brauchbar, da es sich fast nur um Signale im Bereich des Rauschens mit einer Intensität kleiner 600 handelt.

3.10.2 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit Nitrobenzol

1,00 g (0,0016 mol) $TBA_2B_{12}H_{12}$ werden mit 2,9 ml Nitrobenzol (0,0285 mol, 3,51 g, $\rho = 1,204 \text{ g/ml}$) in einem $200 \text{ }^\circ\text{C}$ heißem Ölbad für 6 Std. erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch über Nacht in ca. 250 ml Diethylether gerührt. Das entstehende braune Pulver wird abfiltriert und analysiert.

Die Peaks im negativen ESI-Massenspektrum sind zahlreich, liegen z. T. übereinander und das Rauschen ist erheblich. Sie können bis auf den Eduktpeak $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ nicht identifiziert werden. Im positiven ESI-MS liegt neben dem TBA-Signal ein Peak mit $m/1$ 186 vor der auf eine Hofmann-Eliminierung hinweist: das Tributylammoniumkation.

MS (ESI, CH_3CN), negativ: m/z , rel. Int. %: 71 ($B_{12}H_{12}^{2-}$), 39 %; 289 (?), 84 %; 305 (?), 78 %; 321 (?), 49 %; 362 (?), 92 %; 378 (?), 73 %; 411 (?), 100 %; positiv: 242 ($N(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4^+$), 100 %; 186 ($\text{HN}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3^+$), 7 %.

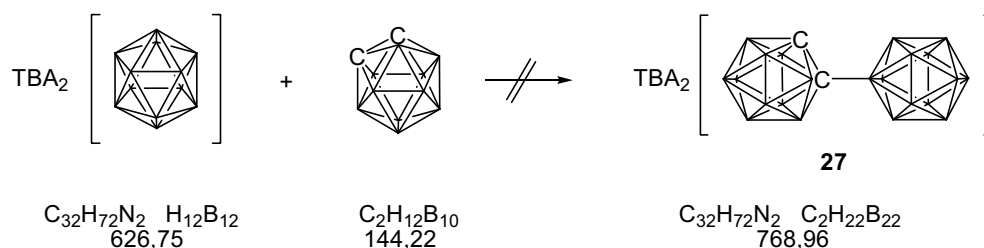
3.10.3 Reaktion von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit Phenylacetylen

0,50 g (0,80 mmol) $TBA_2B_{12}H_{12}$ werden mit 2,6 ml (0,0240 mol, 2,45 g, $\rho = 0,93$ g/ml) Phenylacetylen im Ölbad, welches eine Temperatur von ca. 170 °C haben sollte, über Nacht refluxiert (Sdp. Phenylacetylen: 143 °C). Der Rückstand wird für ca. 3 Std. in Diethylether gerührt, abfiltriert, getrocknet und massenspektrometrisch analysiert.

Das negative ESI-MS zeigt als Basispeak das Produktsignal mit $m/2$ 121,5, neben dem Signal des Edukts $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, dem des Fragments $[B_{12}H_{11}]^-$ mit $m/1$ 141 und etwas zweifach Phenylacetylen-substituierter Cluster mit $m/2$ 172.

Eine Aufreinigung wurde nicht vorgenommen, da diese Reaktion zum einen nur als Modellreaktion fungiert (da sie selbst keinen Akzeptor trägt) und zu anderen diese durch palladiumkatalysierte Kupplung bereits dargestellte Verbindung schon vollständig charakterisiert wurde (s. Abschnitt 3.2.5).

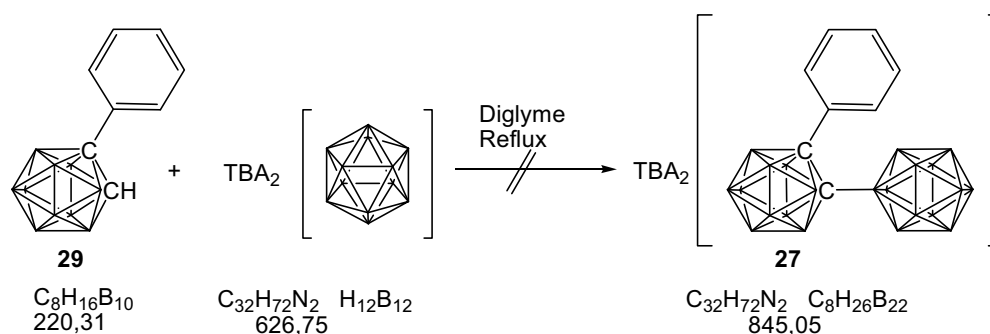
MS (ESI, CH_3CN), negativ: m/z , rel. Int. %: 71 ($B_{12}H_{12}^{2-}$), 20 %; 122 (A^{2-}), 100 %; 141 ($B_{12}H_{11}^-$), 51 %; 172 ($B_{12}H_{10}(C\equiv CPh)_2$), 34 %; positiv: 242 ($(N(n-C_4H_9)_4)^+$), 100 %.

3.10.4 Umsetzung von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit *o*-Carboran

0,20 g (0,32 mmol) $TBA_2B_{12}H_{12}$ werden mit 0,82 g (5,71 mmol) *o*-Carboran auf 200 °C erhitzt, wobei das *o*-Carboran zum Teil am Kühler sublimiert. Es wird abgekühlt und der Rückstand massenspektrometrisch untersucht.

ESI-Massenspektrometrische Analyse und Dünnschichtchromatographie zeigen, dass es sich um die Edukte $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ und $C_2B_{10}H_{12}$ handelt. Das Addukt-Signal mit $m/2$ 143 könnte auch dem erwarteten Produkt **27** zugeordnet werden, jedoch zeigt das Auftragen des Gemisches und der Edukte auf eine DC-Platte mit Ethylacetat und Methanol (15,7:1) als Laufmittel, dass das Gemisch zwei Punkte aufweist, die identische Retentionszeiten haben, wie die Edukte.

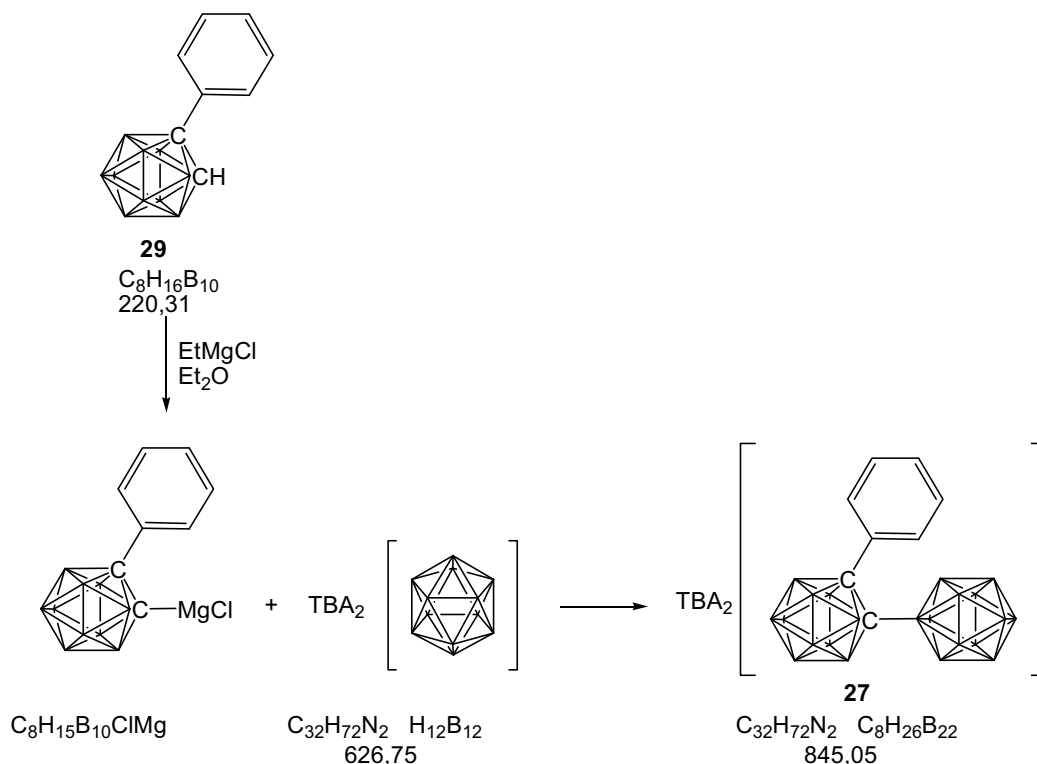
MS (ESI, CH_3CN), negativ: 71 ($B_{12}H_{12}^{2-}$), 100 %; 143 ($B_{12}H_{12}^{2-} + C_2B_{10}H_{12}$), 26 %; 384 ($B_{12}H_{12}^{2-} + N(n-C_4H_9)_4^+$), 11 %; positiv: 242 ($N(n-C_4H_9)_4^+$), 100 %.

3.10.5 Umsetzung von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit 1-Phenyl-*o*-carboran in Diglyme

0,10 g (0,16 mmol) $TBA_2B_{12}H_{12}$ werden mit 0,52 g (0,0024 mol) **29** in 10 ml trockenem Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) über zwei Nächte refluxiert (Sdp. 161 °C), abgekühlt und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether gerührt, der Niederschlag abfiltriert und massenspektrometrisch analysiert.

Es liegt kein Produktsignal im negativen ESI-MS vor, nur ein Signal von *nido*-Phenyl-*o*-carboran und mehreren nicht identifizierten Peaks. Im positiven Modus erkennt man den Abbau des Tetrabutylammoniumkations durch Hofmann-Eliminierung: das Tributylammoniumkation mit m/z 186 ist entstanden.

MS (ESI, CH_3CN), negativ: 209 (*nido*- $PhC_2B_9H_{11}^-$), 100 %; 241 (?⁻), 31 %; 327 ($B_{12}H_{12}^{2-} + NBu_3^+$), 36 %; positiv: 144 ($HNBu_2CH_3^+$), 2 %; 158 ($NBu_2Me_2^+$), 21 %; 186 ($HNBu_3^+$), 7 %; 200 (NBu_3Me^+), 100 %; 242 ($N(n-C_4H_9)_4^+$), 46 %.

3.10.6 Umsetzung von $TBA_2B_{12}H_{12}$ mit 1-Phenyl-o-carboranyl-2-magnesiumchlorid

0,50 g (2,27 mmol) **29** werden in 10 ml trockenem THF gelöst und 1,1 ml einer 2,0 M Ethylmagnesiumchlorid-Lösung in THF über ein Septum hinzugegeben. Nach Erhitzen für 30 Min. wird das THF entfernt, indem mit offenem Kolben und Stickstoffdurchfluss erhitzt wird. Es werden 0,10 g (0,16 mmol) $TBA_2B_{12}H_{12}$ zu dem Grignard-Reagenz gegeben und für ca. 20 Std. auf 180 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand analysiert.

Das ESI-Massenspektrum weist keine Produktsignale auf, sondern ausschließlich z. T. miteinander verknüpfte *nido*- und *closo*-Carborane.

MS (ESI, CH_3CN), negativ: 210 (*nido*- $PhC_2B_9H_{11}^-$), 428 (*nido*- $PhC_2B_9H_{10}$ -*closo*- $C_2B_{10}H_{10}Ph^-$), 439 (*closo*- $PhC_2B_{10}H_{11}^-$ + *closo*- $PhC_2B_{10}H_{10}^-$), 658 (*closo*- $PhC_2B_{10}H_{10}$ -*closo*- $C_2B_{10}H_{10}Ph^-$ + *closo*- $PhC_2B_{10}H_{10}^-$)

Die Wiederholung dieser Reaktion in trockenem Diglyme, bei einer Refluxtemperatur von 161 °C führte ebenfalls nicht zum Erfolg.

4 Literaturverzeichnis

J. Abe, N. Nemoto, Y. Nagase, Y. Shriai, T. Iyoda, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 172

D. G. Allis, J. T. Spencer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 614, 309

D. G. Allis, J. T. Spencer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3373

K. Baumann, *Diplomarbeit: Polymere für Brennstoffzellen auf der Grundlage von Bor-Clustern* **2007**

B. J. Coe, J. J. Hall, J. A. Harris, B. S. Brunschwig, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Acta Cryst.* **2005**, E61, o464

I. P. Beletskaya, V. I. Bregadze, V. A. Ivushkin, G. G. Zhigareva, P. V. Petrovskii, I. B. Sivaev, *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, 41, 9, 1359

R. Bernard, D. Cornu, B. Grüner, J.-F. Dozol, P. Miele, B. Bonnetot, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 657, 83

R. Bernard, D. Cornu, D. Luneau, D. Naoufal, J.-P. Scharff, P. Miele, *J. Organomet. Chem.* **2005a**, 690, 2745

R. Bernard, D. Cornu, P. L. Baldeck, J. Čáslavský, J.-M. Létoffé, J.-P. Scharff, P. Miele, *Dalton Trans.* **2005b**, 3065

R. Bernard, D. Cornu, J.-P. Scharff, R. Chiriac, P. Miele, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8743

V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 209

D. M. Burland, R. D. Miller, O. Reiser, R. J. Tveig, C. A. Walsh, *J. Appl. Phys.* **1992**, 71, 410

J. C. Clark, F. R. Fronczek, M. G. H. Vicente, *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 2365

- K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 3, 3285
- B. L. Davydov, L. D. Derkacheva, V. V. Dunina, M. E. Zhabotinskii, V. K. Zolin, L. G. Kreneva, M. A. Samokhina, *JETP Letters* **1970**, 12, 16
- R. Diehl, *Spektrum der Wissenschaft* **1996**
- J. Fabian, R. Zahradnik, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 693; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 677
- I. J. S. Fairlamb, A. F. Lee, F. E. M. Loe-Mie, E. H. Niemelä, C. T. O'Brian, A. C. Whitwood, *Tetrahedron* **2005**, 61, 9827
- M. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. Schwartz, M. S. Cohen, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 6, 1111
- R. Filler, Y. S. Rao, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 23, 3421
- P. A. Franken, A.E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 4, 118
- D. Gabel, Y. Endo, *Boron clusters in med. appl.*, Weinheim: Wiley-VCH **2004**, 95
- D. Gabel, D. Moller, S. Harfst, J. Rösler, H. Ketz, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2276
- B. Grüner, Z. Janoušek, B. T. King, J. N. Woodford, C. H. Wang, V. Vřetečka, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3122
- M. F. Hawthorne, *Pure Appl. Chem.* **1972**, 29, 547
- R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320
- M. Hein, *Dissertation: Regioselektive elektrophile Substitution von Decaboran $B_{10}H_{14}$, Darstellung und Reaktionsverhalten von B_9Cl_9 und $H_2B_9Cl_9$* **2002**, Universität Stuttgart
- C. K. M. Heo, J. W. Bunting, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3570

-
- W. R. Hertler, M. S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3661
- T. L. Heying, J. W. Ager, Jr., S. L. Clark, D. J. Mangold, H. L. Goldstein, M. Hillman, R. J. Polak, J. W. Szymanski, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 6, 1089
- R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 31, 520
- A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* **1995**, 994f
- M. G. Humphrey, A. M. McDonagh, S. Houbrechts, I. Asselberghs, A. Persoons, T. Wada, H. Sasabe, M. Samoc, B. Luther-Davis, *Hyper-Structured Molecules III, Chemistry, Physics and Applications* **2001**, Chapter 5, 90, Ed. H. Sasabe, Routledge Verl.
- R. A. Huijts, G. L. Hesselink, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 156, 209
- W. Jiang, D. E. Harwell, M. D. Mortimer, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4355
- E. Justus, K. Rischka, J. F. Wishart, K. Werner, D. Gabel, *Chem. Eur. J.* **2008a**, 14, 1918
- E. Justus, A. Vöge, K. Rischka, D. Gabel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008b**, 5245
- D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Chem. Rev.* **1994**, 94, 195
- W. H. Knoth, H. C. Miller, J. C. Sauer, J. H. Balthis, Y. T. Chia, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964a**, 3, 2, 159
- W. H. Knoth, J. C. Sauer, D. C. England, W. R. Hertler, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1964b**, 86, 3973
- T. Koch, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1997a**, 52b, 1165
- T. Koch, W. Preetz, *Z. Naturforsch. B* **1997b**, 52b, 939

H. A. Kurtz, D. S. Dudis, *Rev. in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Eds., Wiley-VCH, New York, **1998**, 12, 241-279

D. Li, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4325

R. Littger, J. Taylor, G. Rudd, A. Newlon, D. G. Allis, S. Kotiah, J. T. Spencer, *Contemp. Boron Chem., Spec. Publ. No. 253* (Eds.: M. G. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder, K. Wade), The Royal Soc. of Chem., Cambridge, U. K., **2000**, 67

T. H. Maiman, *Nature* **1960**, 187, 4736, 493

S. R. Marder, J. W. Perry, W. P. Schaefer, *Science* **1989**, 245, 626

H. C. Miller, E. L. Muetterties, U.S.P. **1970**, 3.551.120

S. Miyata, T. Hosomi, T. Suzuki, T. Watanabe, H. Yamamoto, A. Hayashi, *Patent* **1994**, DE68910224T2

T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1971**, 44, 581

D. M. Murphy, D. M. P. Mingos, J. M. Forward, *J. Mater. Chem.* **1993a**, 3(1), 67

D. M. Murphy, D. M. P. Mingos, J. L. Haggitt, H. R. Powell, S. A. Westcott, T. B. Marder, N. J. Taylor, D. R. Kanis, *J. Mater. Chem.* **1993b**, 3, 139

T. Nakagawa, K. Aono, *Chem. Pharm. Bull.* **1976**, 24, 778

H. S. Nalwa, S. Miyata (Hrsg.), *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* 1. Auflage, CRC Press, Inc., Boca Raton, **1997**

J. F. Nicoud, R. J. Twieg, *Design and synthesis of organic molecular compounds for efficient second-harmonic generation / Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*. Bd. I, Academic press, New York **1987**

J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664

-
- A. Papagni, S. Maiorana, P. del Buttero, D. Perdicchia, F. Cariati, E. Cariati, W. Marcolli, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1380
- T. Peymann, E. Lork, D. Gabel, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5, 1355
- T. Peymann, E. Lork, M. Schmidt, H. Nöth, D. Gabel, *Chem. Ber. / Recueil* **1997**, 130, 795
- T. Peymann, K. Kück, D. Gabel, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 22, 5138
- T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 7, 1544
- T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1163
- T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 10, 2182
- P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, 1. Auflage, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1991**
- W. Preetz, R. von Bismarck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 25
- N. Rabjohn, M. S. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6289
- V. J. Reddy, M. M. Roforth, C. Tan, M. V. R. Reddy, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2, 381
- C. A. Reed, N. L. P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D. R. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6314
- D. Schrigten, *Diplomarbeit: Borcluster-Verbindungen für die nichtlineare Optik* **2008**, Universität Bremen
- D. M. Schubert, W. S. Rees, Jr., C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Pure Appl. Chem.* **1987**, 59, 869

- A. A. Semioshkin, P. V. Petrovskii, I. B. Sivaev, E. G. Balandina, V. I. Bregadze, *Dalton Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 3, 683
- A. A. Semioshkin, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Dalton Trans.* **2008**, 977
- K. D. Singer, A. F. Garito, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 7, 3573
- I. B. Sivaev, A. B. Bruskin, V. V. Nesterov, M. Y. Antipin, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 25, 5887
- I. B. Sivaev, A. A. Semioshkin, B. Brellochs, S. Sjöberg, V. I. Bregadze, *Polyhedron* **2000**, 19, 627
- A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1515
- K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467
- A. C. Spivey, T. Fekner, S. E. Spey, H. Adams, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 9430
- V. I. Stanko, V. A. Brattsev, T. N. Vostrikova, G. N. Danilova, *Zh. Obshch. Khim.* **1968**, 38, 6, 1348
- M. G. Steinmetz, C. Yu, L. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 932
- J. Taylor, J. Caruso, A. Newlon, U. Englisch, K. Ruhlandt-Senge, J. T. Spencer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3381
- K. N. Trueblood, E. Goldish, J. Donohue, *Acta Cryst.* **1961**, 14, 1009
- N. Tsuboya, M. Lamrani, R. Hamasaki, M. Ito, M. Mitsuishi, T. Miyashita, Y. Yamamoto, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2701
- A. Vöge, E. Lork, B. Ş. Sesalan, D. Gabel, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 11, 1698
- K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie* **2000**, 3. Auflage, 578

K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1976**, 18, 1

J. Wichern, *Dissertation: Entwicklung Donor-Akzeptor substituierter Chromophore für die nichtlineare Optik* **1999**, Techn. Universität Braunschweig

H. Wong, *Dissertation: Mono- und bimetallische Sesquifulvalen-Komplexe als NLO-Chromophore* 1998, Universität Hamburg

B. Wrackmeyer, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, 34, 5, 288

L. I. Zakharkin, Y. A. Chapovskii, V. A. Brattsev, V. I. Stanko, *Zh. Obshch. Khim.* **1966**, 36, 5, 878

Z. Zheng, W. Jiang, A. A. Zinn, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 8, 2095

X. Zheng, M. B. Mulcahy, D. Horinek, F. Galeotti, T. F. Magnera, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (14), 4540

Internetquellen:

[1] http://www.cx.unibe.ch/~frenz/fortprak/nichtlin_optik/nichtlin_optik.pdf

[2] <http://www.chem.queensu.ca/people/faculty/Stolow/Research/NLOChi2.html>

[3] http://users.physik.fu-berlin.de/~brewer/ph3_noli.html

[4] <http://www.britannica.com/eb/art-906/The-synthesis-of-closo-12-C2B10H12-from-nido-B10H14-via>

[5] <http://www.organische-chemie.ch/OC/Namen/Sonogashira.htm>

[6] [http://deposit.ddb.de/cgi-](http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=97155515x&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=97155515x.pdf)

[bin/dokserv?idn=97155515x&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=97155515x.pdf](http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=97155515x&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=97155515x.pdf)

5 Anhang

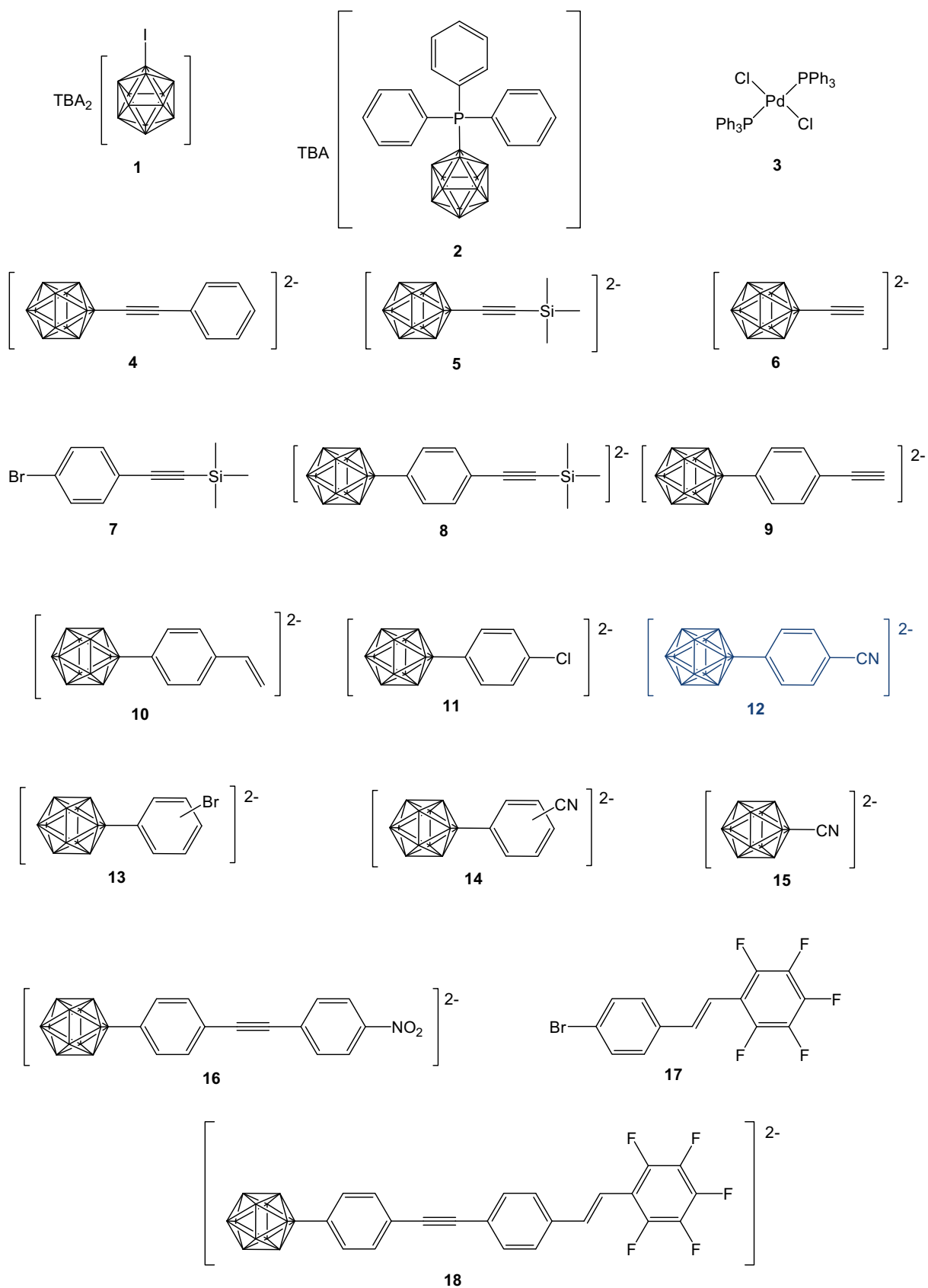
5.1 Abkürzungsverzeichnis

BBO	β -Bariumborat
BNCT	boron neutron capture therapie
BPA	L-4-Dihydroxyborylphenylalanin
Boc	tert-Butyloxycarbonyl
BOH	$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$
BSH	$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$
CT	charge-transfer
DC	Dünnschichtchromatographie
DAST	4'-(Dimethylamino)- <i>N</i> -methylstilbazoliumtosylat
DIBAL	Diisobutylaluminiumhydrid
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
DMA	<i>N,N</i> -Dimethylanilin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DPMA	Dinitrophenylmethylalaninat
DMSO	Dimethylsulfoxid
EFISH	electric-field-induced second harmonic generation
EI	Elektronenstoß Ionisation
EINS	electrophilic-induced nucleophilic substitution
ESI	Elektrospray Ionisation
esu	electrostatic unit
HOMO	highest unoccupied molecular orbital
HRS	Hyper-Rayleigh scattering
IR	Infrarotspektroskopie
KDP	Kaliumdihydrogenphosphat
Laser	light amplification by stimulated emission of radiation
LCAO-MO	linear combination of atomic orbitals molecular orbital method
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MS	Massenspektrometrie
NLO	Nichtlineare Optik
NMR	nuclear magnetic resonance

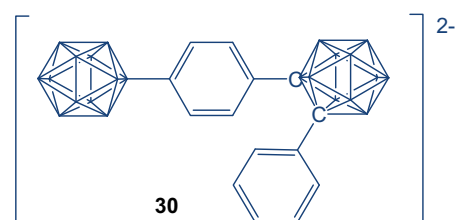
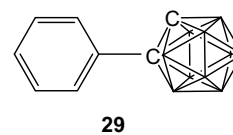
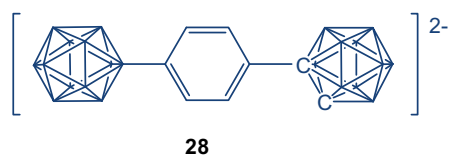
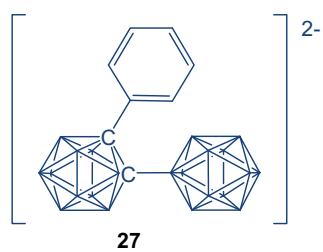
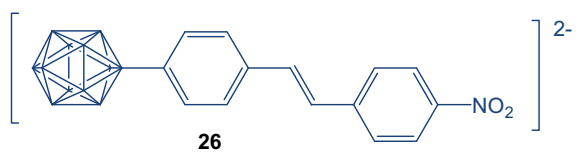
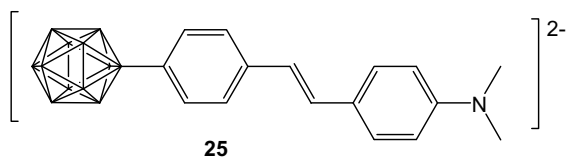
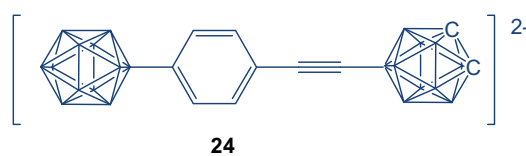
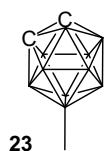
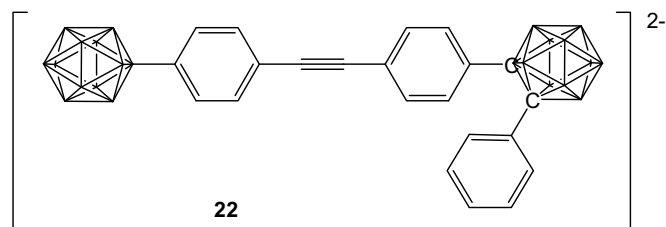
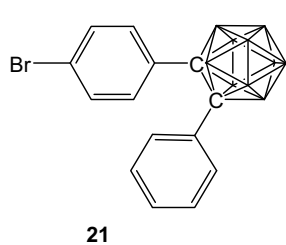
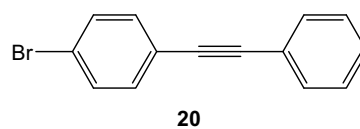
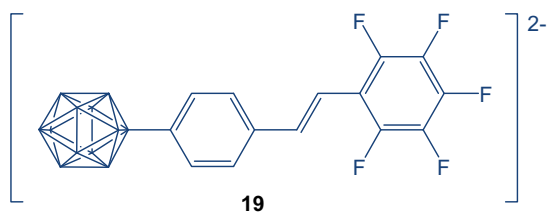
ppm	parts per million
SFG	sum frequency generation
SHG	second harmonic generation
TBA	Tetrabutylammonium
THF	Tetrahydrofuran
THG	third harmonic generation
TPA	two photon process
UV-Vis	ultraviolet-visible

br	breit
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
st	Sextett
dd	Dublett von Dublett
dt	Dublett von Triplett
m	Multipllett

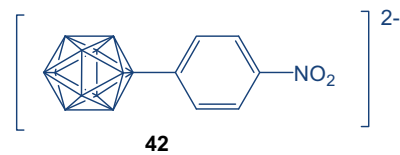
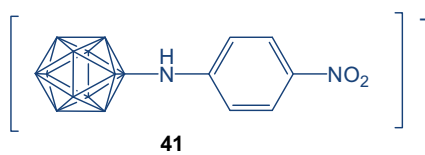
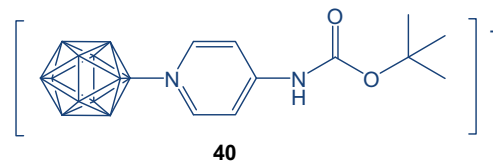
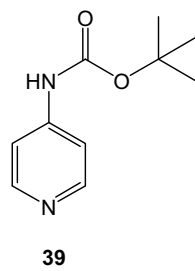
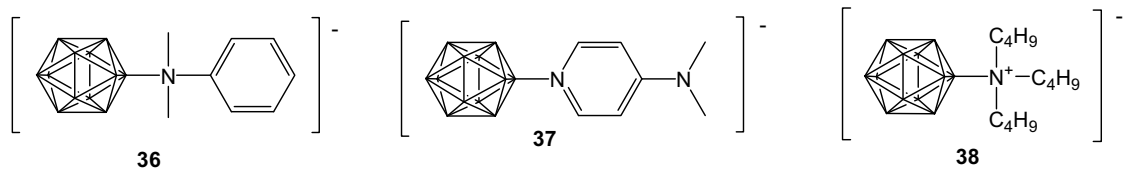
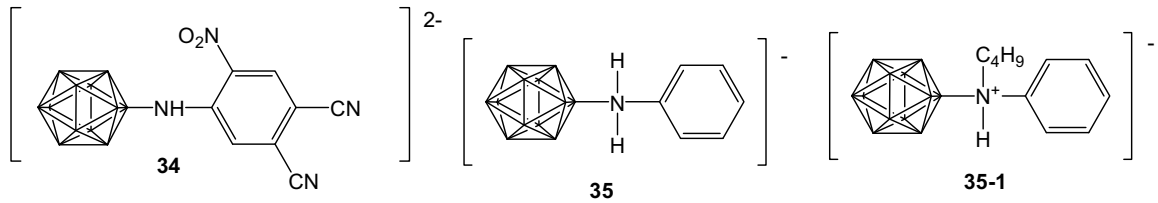
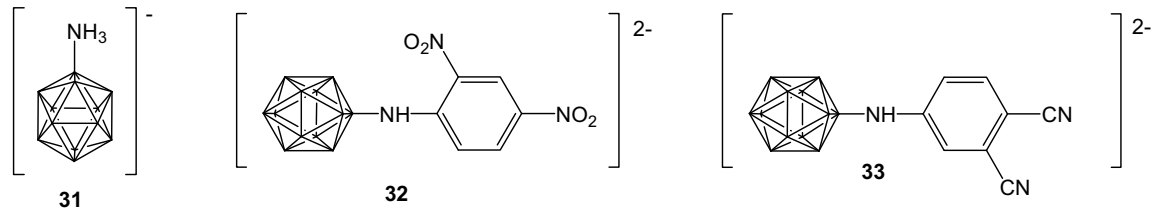
5.2 Übersicht der Verbindungen



blau: nicht synthetisiert



blau: nicht synthetisiert



blau: nicht synthetisiert

5.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Experiment zur Frequenzverdopplung von Franken 1961 ^[1]	2
Abb. 2	Zentrosymmetrische Kristallisation von 4-Nitroanilin (Röntgenstruktur entlang der b-Achse) (Trueblood et al. 1961).....	6
Abb. 3	Sum-frequency generation (SFG): $\omega_1 + \omega_2 = \omega_{\text{sum}}$ ^[2]	7
Abb. 4	Frequenzverdopplung an einem nichtlinear optischen Medium ^[3]	8
Abb. 5	Dodecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ikosaeder.....	16
Abb. 6	Struktur des <i>ortho</i> -Dicarba- <i>closo</i> -dodecaborans (<i>o</i> - $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$).....	20
Abb. 7	Abbau vom Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboran zum Dicarba- <i>nido</i> -undecaboran (Wrackmeyer 2000).....	20
Abb. 8	1,2-, 1,7- und 1,12-Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboran (Wrackmeyer 2000).....	20
Abb. 9	Reaktion von <i>nido</i> -Decaboran(14) mit Alkinen zu <i>o-closo</i> -Carboranen ^[4]	21
Abb. 10	Mechanismus der palladiumkatalysierten Kupplung von $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{2-}$ mit Grignard-Reagenzien (hier: <i>n</i> -Octadecylmagnesiumchlorid)(Peymann et al. 1998).....	41
Abb. 11	Katalysezyklus der Sonogashira-Kupplung ^[5]	49
Abb. 12	Solvatochromie von $2,9 \cdot 10^{-6}$ M (4'-Nitrophenyl)-4-ethinylphenylundecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat in Dichlormethan, Acetonitril und Methanol.....	50
Abb. 13	UV-Vis-Absorptionsspektrum von $55,1 \cdot 10^{-6}$ M (1',2'-Diphenylcarboranyl)-4-ethinylphenylundecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat in CH_3CN	54
Abb. 14	Katalysezyklus der Heck-Reaktion ^[6]	56
Abb. 15	Vergleich der UV-Vis-Absorptionsspektren von 2,4-Dinitroanilin und 2,4-Dinitrophenylaminoundecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat in CH_3CN	64
Abb. 16	Solvatochromie-Untersuchungen von 2,4-Dinitrophenylaminoundecahydro- <i>closo</i> -dodecaborat in Dichlormethan, Acetonitril und Methanol.....	65
Abb. 17	ESI-Massenspektrum (positiv): (<i>n</i> - C_4H_9) ₃ NH ⁺ (m/1 = 186, Tributylammonium) und (<i>n</i> - C_4H_9) ₄ N ⁺ (m/1 = 242, Tetrabutylammonium).....	70
Abb. 18	ESI-Massenspektrum (negativ) für die Reaktion von $\text{TBA}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ mit Anilin (Reflux über Nacht).....	71
Abb. 19	Struktur des $[\text{1-(B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}_6\text{H}_3\text{)-2,4-(NO}_2\text{)}_2]^{2-}$ Anions (32).....	75
Abb. 20	Struktur des $[\text{1-B}_{12}\text{H}_{11}\text{N(CH}_3\text{)}_2\text{C}_6\text{H}_5]^-$ Anions (36).....	75
Abb. 21	Anlagerung der Tetrabutylammoniumkationen um das Anion (32).....	77



N-arylammonio- and N-pyridinium-substituted derivatives of dodecahydro-closo-dodecaborate(2-)

Andrea Vöge^{a,*}, Enno Lork^a, Behice Şebnem Sesalan^b, Detlef Gabel^a

^a Department of Chemistry, University of Bremen, Leobener Str. NW2 C3020, D-28357 Bremen, Germany

^b Department of Chemistry, Technical University of Istanbul, Maslak 34469, Istanbul, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 October 2008

Received in revised form 17 December 2008

Accepted 18 December 2008

Available online 30 December 2008

Keywords:

Aromatic substitution

B-pyridinium

Hofmann elimination

Hydroamination

Dodecahydro-closo-dodecaborate

ABSTRACT

We report two methods for preparing *N*-arylammonio, *N*-pyridyl and *N*-arylamino dodecaborates: heating of the tetrabutylammonium salt of dodecahydro-closo-dodecaborate(2-) with aryl and pyridyl amines, or nucleophilic attack of [closo-B₁₂H₁₁NH₂]²⁻ on a strongly deactivated aromatic system. With aryl amines we obtained [1-closo-B₁₂H₁₁N(R¹)₂C₆H₅]⁻ (R¹ = H, CH₃). With 4-(dimethylamino)pyridine, [1-closo-(B₁₂H₁₁NC₅H₄)-4-N(CH₃)₂]⁻, with a bond between the boron and the pyridinium nitrogen, was obtained. A presumable mechanism for this kind of reactions is reported. By nucleophilic substitution, two products, [1-closo-(B₁₂H₁₁NHC₆H₃)-3,4-(CN)₂]²⁻ and [1-closo-(B₁₂H₁₁NHC₆H₂)-2-(NO₂)-4,5-(CN)₂]²⁻, were formed with 4-nitrophthalonitrile and 1-chloro-2,4-dinitrobenzene gave [1-closo-(B₁₂H₁₁NHC₆H₃)-2,4-(NO₂)₂]²⁻. For [1-closo-B₁₂H₁₁N(CH₃)₂C₆H₅]⁻ and [1-closo-(B₁₂H₁₁NHC₆H₃)-2,4-(NO₂)₂]²⁻ single crystal X-ray structures were obtained.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The icosahedral dodecahydro-closo-dodecaborate(2-) possesses unique properties, such as chemical, hydrolytical and thermal stability and low toxicity. These properties make the cluster and its derivatives useful for various applications, such as boron neutron capture therapy (BNCT), e.g., the [closo-B₁₂H₁₁SH]²⁻ is the most widely used agent in this kind of cancer therapy [1]. There are several routes for a substitution at the cluster: formation of boron-oxygen [2–4], -sulfur [5], -halogen [6], -phosphorus [7], -carbon [8,9], and -nitrogen [10–12] bonds.

Relatively little work has been directed towards the optical properties of the [closo-B₁₂H₁₂]²⁻ derivatives. Calculations predict large hyperpolarizability (β) values [13] and Bernard et al. demonstrated the donor potential of the B₁₂ cluster by linear absorption studies of cluster containing non-centrosymmetric π-conjugated systems [14], so the cluster in combination with acceptor substituents promises to be an interesting new electron donor for non-linear optical materials.

N,N,N-trialkylammonioundecahydro-closo-dodecaborates(1-) [15] represent a new type of anions for use as ionic liquids [16,17]. The alkylated cluster derivatives can easily be obtained by refluxing the sodium salt of [closo-B₁₂H₁₂]²⁻ with hydroxylamine-*O*-sulfonic acid [10] followed by alkylation of [closo-B₁₂H₁₁NH₃]⁻ with alkyl halide in the presence of a base. Dependent on the base

and the branching of the alkyl chain *N*-alkylation will occur two or three times. A pure monoalkylated product can only be achieved by the reaction of [closo-B₁₂H₁₂]²⁻ with methylhydroxylamine-*O*-sulfonic acid [16] to the monomethylated product or, limited to aromatic aldehydes, by reduction of the Schiff base to give the monobenzyl derivatives [18]. In this paper we report that a nucleophilic attack of [closo-B₁₂H₁₁NH₂]²⁻ on a benzene derivative with electron withdrawing substituents results in *N*-aryl cluster derivatives.

In a second kind of reaction a boron–nitrogen bond was formed by heating the tetrabutylammonium salt of the cluster with aryl and pyridyl amines, leading to *N*-monophenyl and pyridyl derivatives of the cluster. Prior to our work, a direct boron–nitrogen–aryl connection was described by Drozdova et al., who prepared [1-closo-(B₁₂H₁₁N(MePh(CH₂Cl)))]⁻ via a Vilsmeier reaction [19] and Preetz and Koch [11,12].

Preetz and Koch have found a direct *N*-attachment of 2,2'-bipyridine with the dodecaborate cluster [11]. The reaction with 4-aminopyridine led to [1-closo-B₁₂H₁₁NHC₅H₄N]⁻ [12]. In contrast, we found that the reaction of dodecaborate with 4-(dimethylamino)pyridine does not lead to a boron–nitrogen bond to the amino group, but to the nitrogen atom of the pyridine. A presumable mechanism which is described in the discussion part of this article might explain these unexpected differences.

The method which we have developed offers a wide variety of possibilities for the preparation of new cluster derivatives, which are promising boron moieties for a number of applications, e.g., as ionic liquids, in non-linear optics and also for BNCT. The ph-

* Corresponding author. Tel.: +49 421 218 2381.

E-mail address: andreaevoege@online.de (A. Vöge).

halonitrile derivatives of the cluster could be precursors of phthalocyanines and porphyrazines. Porphyrazines and phthalocyanines carrying boron clusters were prepared by Semioshkin et al. [20], and Bregadze et al. [21].

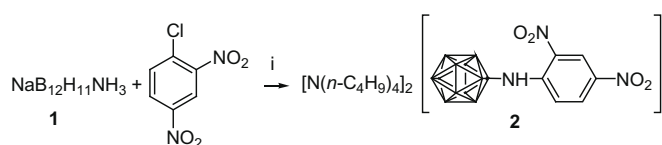
2. Results and discussion

2.1. Nucleophilic aromatic substitutions

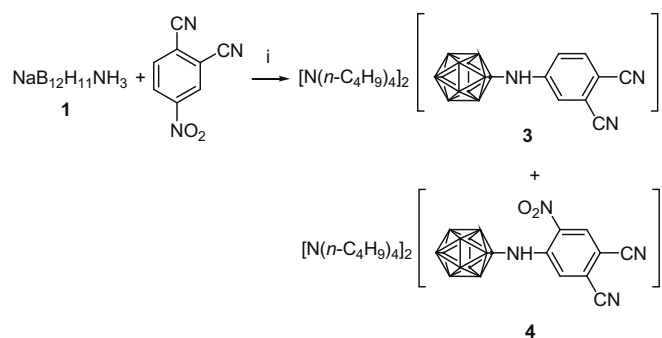
$[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$ **1**, first described by Hertler and Raasch [10], is known as a strong nucleophile [15,16,22]. For maximal nucleophilicity a strong base such as KOH, NaOEt or NaH is required.

One method for the synthesis of monoarylated **1** is the nucleophilic aromatic substitution of $[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2]^{2-}$ with 1-chloro-2,4-dinitrobenzene (Scheme 1) and leads to **2**. The similar reaction of **1** with 4-nitrophenalonitrile (Scheme 2) results in a mixture of two compounds, which can be separated by column chromatography: one is the result of a nucleophilic substitution of the nitro group (**3**) and the other of a nucleophilic attack of the nitrogen of deprotonated **1** on the carbon with the highest partial positive charge and least steric hindrance at the aromatic system, leading to **4**.

The reaction proceeds as a nucleophilic aromatic substitution. The presence of electron withdrawing substituents, in this case cyano or nitro groups, located at the benzene is necessary to allow for the nucleophilic attack. In the case of **4** the amino group attacks the carbon at the *ortho* position to the nitro group and a hydride leaves the aromatic system, forming molecular hydrogen with the proton of the amino group. The evidence for the attack at this carbon is seen in the ^1H NMR spectrum: there are two singlets for the protons of the aromatic system with no coupling between them. Because of the donor–acceptor properties of these three compounds (the dodecaborate cluster acts as a donor [14] and cyano and nitro groups as acceptors which are connected via a π -conjugated system), they might be useful for non-linear optical materials. Usually **1** and its derivatives, e. g., Schiff bases or mono- and dialkylated **1**, are *N*-protonated because of the high $\text{p}K_a$ value of the amino group. ^1H NMR and ESI spectra analyses show that in **2**, **3** and **4**, the nitro-



Scheme 1. Nucleophilic aromatic substitution. i 1. NaOEt/EtOH; 2. DMSO; 3. $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]\text{Br}/\text{H}_2\text{O}$.



Scheme 2. Nucleophilic aromatic substitution. i 1. NaOEt/EtOH; 2. DMSO; 3. $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]\text{Br}/\text{H}_2\text{O}$.

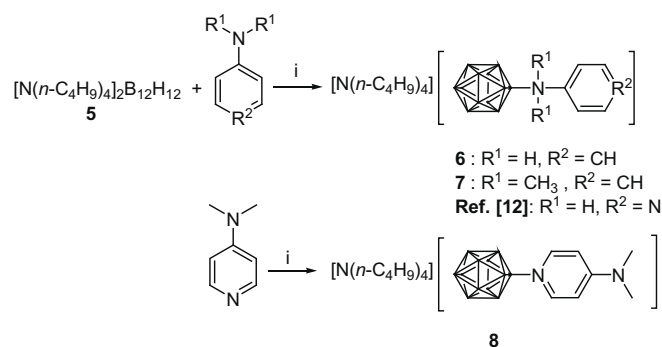
gen is not protonated. In these amino derivatives formed, electronic interaction between the cluster and the aromatic ring is probable, because of their intense color (compound **2** and **4** are dark red and **3** is brown), in contrast to the *N*-protonated compounds **6** and **7** described below, which are colorless. We attribute this to the presence of the strongly electron-withdrawing groups in **2**, **3**, and **4**. The molar extinction coefficient of **2** is $16129 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in methanol with an absorption maximum at 395 nm.

2.2. Reaction of $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (**5**) with aryl amines and pyridine amines

Aryl amines (aniline and *N,N*-dimethylaniline) react at high temperatures (in the absence of additional solvent) with the tetrabutylammonium salt of dodecahydro-*closo*-dodecaborate(2-), **5**, to *N*-phenylammonio derivatives (Scheme 3). Dependent on the duration of heating, amination does not stop at the mono-substituted derivatives.

With 4-(dimethylamino)pyridine, substitution does not take place at the amino nitrogen, but rather at the pyridine nitrogen, resulting in **8**, a pyridinium-substituted boron cluster (Scheme 3). The ^{13}C NMR spectra confirm that in this case the pyridine nitrogen attacks the boron atom at the cluster: the chemical shift of the methyl groups of the quaternary ammonio group of **7** is definitely shifted to high field ($\delta = 56.01$ ppm) compared to the methyl groups of **8** ($\delta = 38.97$ ppm), which is a tertiary amine. Koch and Preetz described the reaction of the cluster with 4-aminopyridine [12] and found that the attachment occurred *via* the amino nitrogen, in contrast to our results with 4-(dimethylamino)pyridine. We assume that this difference is caused by different mechanisms of the reactions.

The introduction of heteroatoms on the dodecaborate cluster usually occurs through a nucleophilic attack of the cluster on compounds with a partially positively charged heteroatom, such as the nitrogen in the synthesis of the unsubstituted ammonio cluster, in which hydroxylamine-*O*-sulfonic acid is used [10]. In the cases described here, the mechanism must be different, because there are no positive partial charges on the nitrogen atoms; rather, the aryl amines and the pyridine react as nucleophiles. The reaction with 4-(dimethylamino)pyridine and *N,N*-dimethylaniline is only successful with the tetrabutylammonium salt of the cluster; with other cations such as sodium and tetramethylammonium, no reaction takes place. We speculate that, at high temperatures of the reactions (around 200 °C), a hydride ion might be released from the cluster, acting as base and leading to a Hofmann elimination of butene from the tetrabutylammonium cation. The positively charged boron atom left behind might then react as electrophile and can be attacked by the *N*-atom of the amino group and pyri-



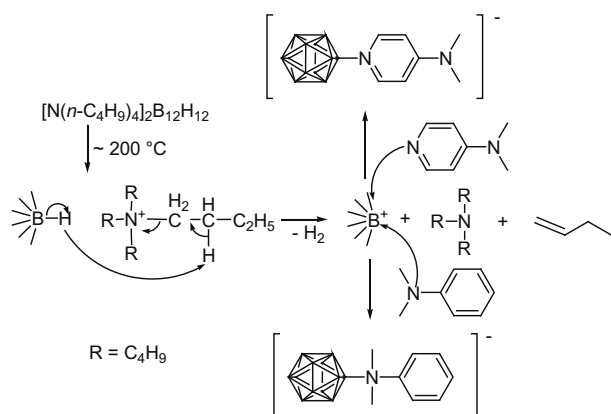
Scheme 3. Reaction of $[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ with aniline, *N,N*-dimethylaniline, 4-aminopyridine [12] and 4-(dimethylamino)pyridine. i 200 °C or reflux.

dine, respectively (Scheme 4). In the case of 4-(dimethylamino)pyridine, the reaction occurs at the pyridine nitrogen as it is more nucleophilic than that of the amino group.

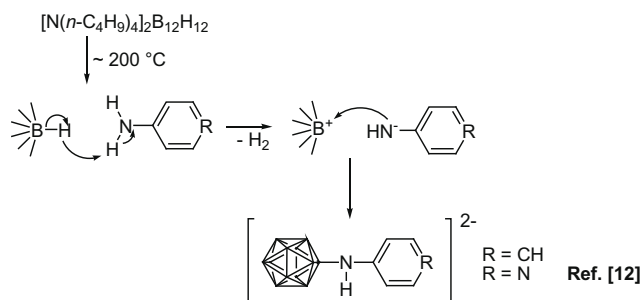
The product described by Koch and Preetz [12] seems, at a first glance, surprising because the pyridine nitrogen has a higher nucleophilicity and should therefore react first with the electrophilic boron atom. We think that this can be explained by a difference in mechanism of the two reactions: when there are hydrogen atoms at the amino groups (aniline, 4-aminopyridine) the forming hydride of the cluster attacks these first to form dihydrogen; an abstraction of a proton of the tetrabutylammonium (first step of the Hofmann elimination), observed in the case of 4-(dimethylamino)pyridine and *N,N*-dimethylaniline, would then no longer occur. After deprotonation, the amino nitrogen is now more nucleophilic than the pyridine nitrogen, and will react with the positively charged boron atom (Scheme 5). The same mechanism applies for the reaction with aniline (in which the strongest nucleophile is the single nitrogen atom).

With aniline derivatives, two types of further products were observed in ESI mass spectra: derivatives with additional butyl groups. These side products are obtained subsequent to the reaction of the cluster with aniline (Scheme 3), where further heating leads to Hoffmann elimination of the tetrabutylammonium cation, as found in the reaction with 4-(dimethylamino)pyridine and *N,N*-dimethylaniline. Derivatives where the cluster is multiply substituted were found as well. Further evidence for Hoffmann elimination is the appearance of a peak with *m/z* 186 in positive ESI mass spectra which corresponds to the resulting tributylammonium cation (Scheme 6).

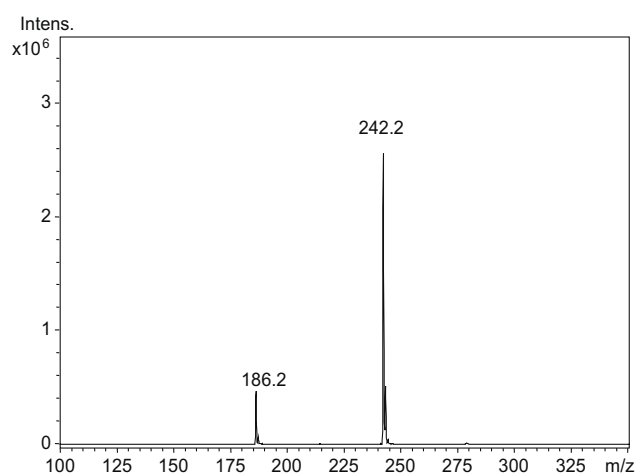
In negative ESI mass spectrum (Scheme 7), signals of compounds with additional butyl groups are found, which can be



Scheme 4. Mechanism for the reaction of $[N(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ with 4-(dimethylamino)pyridine and *N,N*-dimethylaniline via Hofmann elimination of butene.



Scheme 5. Mechanism for the reaction of $[N(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ with 4-aminopyridine [12] and aniline.

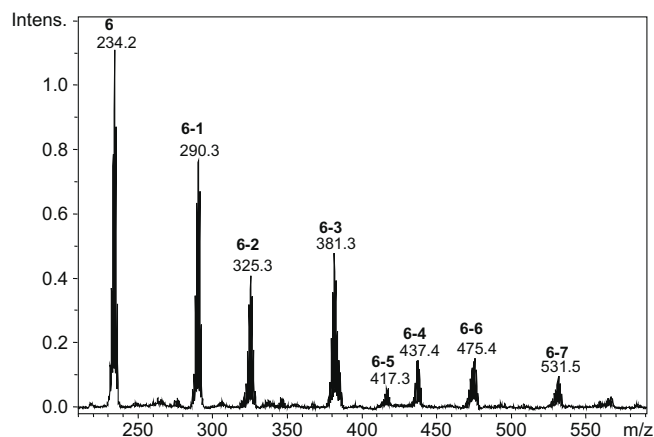


Scheme 6. $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}^+$ (*m/z* = 186, tributylammonium) and $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ (*m/z* = 242, tetrabutylammonium) in ESI mass spectrum (positive mode).

attributed to hydroamination of butene. Three hours of heating the cluster with aniline leads only to reactant, $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, and the product **6**. When heating is prolonged overnight, **6** and several additional side products are detected in the ESI mass spectrum (Scheme 7). The peak of the anion of **6** (*m/z* 234) appears together with its mono-hydroamination product **6-1** $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}_6\text{H}_5)]^-$ with *m/z* 290, a disubstitution product **6-2** $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]^-$ with *m/z* 325, and its mono- and dihydroamination products **6-3** $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{NHC}_6\text{H}_5)]^-$ with (*m/z* 381), and **6-4** $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]^-$ with *m/z* 437. Also the trisubstitution product **6-5** $[\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]^-$ with *m/z* 417, and its mono- and dihydroamination products **6-6** $[\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)]^-$ with *m/z* 475 and **6-7** $[\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]^-$ with *m/z* 531 are found.

When the cluster reacts with electrophiles, e.g., the amino group of the hydroxylamine-*O*-sulfonic acid, a second substitution takes place at the boron atom 7, and a third reaction at B-9 [10]. In the multiply substituted products reported here, we do not know the substitution pattern, as the cluster reacts with a nucleophile. In the case of **6-3**, **6-6** and **6-7**, protonation could occur at different N atoms. We suggest that protonation occurs on a tertiary amine, as this should be more nucleophilic.

The positive ESI mass spectra of tetrabutylammonium derivatives of the dodecaborate cluster are usually dominated by the



Scheme 7. ESI mass spectrum (negative mode) for overnight reaction of $[N(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ with aniline.

Table 1

Crystallographic data for $[N(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[1\text{-closo-(B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}_6\text{H}_3)\text{-2,4-(NO}_2)_2]$ (**2**) and $N(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4[1\text{-closo-B}_{12}\text{H}_{11}\text{N(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (**7**).

	2	7
Formula	C ₃₈ H ₈₇ B ₁₂ N ₅ O ₄	C ₂₄ H ₅₈ B ₁₂ N ₂
Formula weight	807.85	504.44
T (K)	173(2)	173(2)
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions		
a (pm)	2071.6(3)	1085.7(3)
b (pm)	1384.4(5)	2038.6(3)
c (pm)	1848.7(3)	1482.0(4)
V (nm ³)	5.09(1)	3.2458(13)
Z	4	4
D _{calc} (Mg/m ³)	1.055	1.032
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.063	0.053
Refinement method	Full-matrix least squares on F ²	Full-matrix least squares on F ²
R [I > 2σ(I)]	0.1348	0.0685
R _w (all data)	0.4168	0.2009

peak *m/z* 242 of the tetrabutylammonium cation. After the reaction with 4-(dimethylamino)pyridine its peak has disappeared, and a single other peak, with *m/z* 179 which belongs to (H₃C)₂NC₅H₄N⁺(*n*-C₄H₉), occurs. As the corresponding peaks are not found in the reactions with aniline, and *N,N*-dimethylaniline, respectively, we assume that the butene which appears during the Hofmann elimination reacts with the pyridine nitrogen rather than with the nitrogen of the amino groups.

2.3. X-ray structure analyses of $[N(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[1\text{-closo-(B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}_6\text{H}_3)\text{-2,4-(NO}_2)_2]$ (**2**) and $N(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4[1\text{-closo-B}_{12}\text{H}_{11}\text{N(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (**7**)

Crystals of **2** and **7** could be achieved as tetrabutylammonium salts from methanol and single crystal X-ray structure analyses of these compounds were carried out (Table 1). The cluster anions

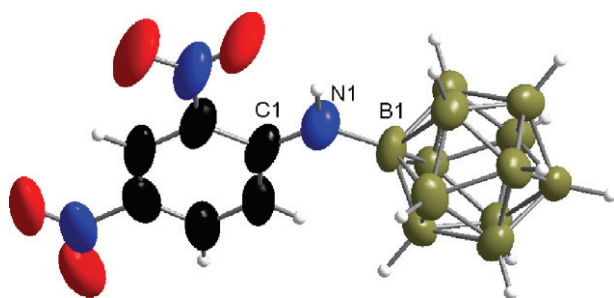


Fig. 1. Molecular structure of $[1\text{-closo-(B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}_6\text{H}_3)\text{-2,4-(NO}_2)_2]^{2-}$ anion (**2**).

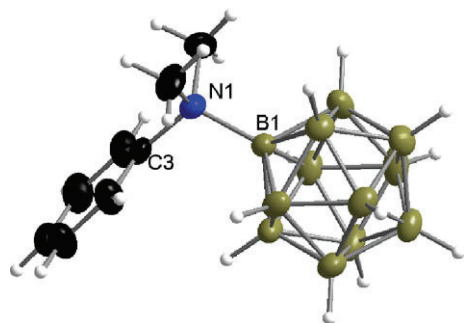


Fig. 2. Molecular structure of $[1\text{-closo-B}_{12}\text{H}_{11}\text{N(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]^-$ anion (**7**).

Table 2

Selected bond lengths (pm) and angles (°) for the $[1\text{-closo-(B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}_6\text{H}_3)\text{-2,4-(NO}_2)_2]^{2-}$ (**2**) anion.

Bond lengths			
B(1)–N(1)	152.5(12)	N(2)–O(1)	123.0(11)
N(1)–C(1)	133.2(11)	N(2)–O(2)	124.6(11)
C(2)–N(2)	143.8(14)	N(3)–O(3)	124.3(14)
C(4)–N(3)	148.1(15)	N(3)–O(4)	121.7(14)
B–B	173.0(15)–181.5(13)		
Bond angles			
C(1)–N(1)–B(1)	131.3(8)	O(1)–N(2)–C(2)	121.4(10)
N(1)–C(1)–C(6)	122.5(8)	O(2)–N(2)–C(2)	118.9(12)
N(1)–C(1)–C(2)	124.5(10)	O(4)–N(3)–C(4)	117.1(15)
C(3)–C(2)–N(2)	117.0(11)	O(3)–N(3)–C(4)	117.5(14)
N(2)–C(2)–C(1)	120.8(11)	N(1)–B(1)–B(2)	128.7(8)
C(3)–C(4)–N(3)	119.3(14)		

of **2** and **7** are shown in Figs. 1 and 2. Selected bond lengths and angles for **2** and **7** are given in Tables 2 and 3, respectively.

In Table 4, a comparison of the structure around the central nitrogen atom is shown.

Although the quality of the crystals of **2** was not optimal, the differences in bond lengths and bond angles are significant. The planes of the aromatic rings are oriented differently in **2** and **7**: in **7**, the ring is oriented in relation to the cluster such that the interactions between the hydrogen atoms (and thus the steric strain) are minimized. In contrast, the *ortho* hydrogen atom of the ring in **2** points toward the cluster. In addition, the bond lengths B–N and N–C in **2** are shorter than in **7** and thus appear to have a higher degree of double bond character. Also, in **2** the B–N–C angle is widened from a tetrahedral value. Thus, in **2** there is a possibility for electronic interaction between the cluster and the dinitrophenyl ring. Such interaction might be responsible for the strongly red-shifted absorption of **2**. In **7**, this angle is nearly that of an ideal tetrahedron.

The structure around the central nitrogen atom of **2** is very similar to that of the Schiff bases published by Sivaev et al. [18] and the

Table 3

Selected bond lengths (pm) and angles (°) for the $[1\text{-closo-B}_{12}\text{H}_{11}\text{N(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]^-$ (**7**) anion.

Bond lengths			
B(1)–N(1)	162.4(3)	C(3)–C(4)	137.3(3)
N(1)–C(1)	151.2(3)	C(3)–C(8)	138.1(3)
N(1)–C(2)	149.3(3)	C(4)–C(5)	138.4(4)
N(1)–C(3)	149.5(3)	C(5)–C(6)	137.5(4)
B–B	176.1(3)–179.2(4)	C(6)–C(7)	136.6(4)
		C(7)–C(8)	139.8(4)
Bond angles			
C(2)–N(1)–C(3)	110.95(18)	C(4)–C(3)–C(8)	119.2(2)
C(2)–N(1)–C(1)	105.2(2)	C(4)–C(3)–N(1)	121.4(2)
C(3)–N(1)–C(1)	109.34(18)	C(8)–C(3)–N(1)	119.4(2)
C(2)–N(1)–B(1)	110.13(17)	C(3)–C(4)–C(5)	120.7(2)
C(3)–N(1)–B(1)	110.94(15)	C(6)–C(5)–C(4)	120.5(2)
C(1)–N(1)–B(1)	110.16(17)	C(7)–C(6)–C(5)	119.0(2)
N(1)–B(1)–B(2)	121.37(17)	C(6)–C(7)–C(8)	121.0(3)
C(3)–C(8)–C(7)	119.6(2)		

Table 4

Comparison of bond lengths (Å) and angles (°) around the central nitrogen atom of the anions of **2**, **7**, Schiff base^a, and aminopyridine derivative^b

	2	7	Schiff base ^a	Aminopyridine derivative ^b
B–N	1.52	1.62	1.52	1.51
N–C	1.33	1.49	1.27	1.38
B–N–C	130	111	129	133

^a Compound $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{-4-NMe}_2]^-$ [18].

^b Compound $(\text{Ph}_4\text{As})[(4\text{-(NH)-C}_5\text{H}_4\text{N})\text{B}_{12}\text{H}_{11}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ [12].

4-aminopyridine cluster derivative described by Preetz and Koch [12].

3. Experimental

3.1. General

$\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ was purchased from BASF (Ludwigshafen, Germany). Cation exchange was performed by dissolving the cesium salt in hot water followed by addition of a concentrated aqueous solution of tetrabutylammonium bromide in a molar ratio of 1:2 to obtain compound **5**.

The tetrabutylammonium salt of $[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$ was prepared by addition of an aqueous solution of tetrabutylammonium bromide to a hot aqueous solution of $\text{Cs}[\text{closo-B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]$ obtained as described in the literature [10]. The sodium salt **1** was obtained by ion exchange with sodium tetraphenylborate in water and dichloromethane as two-phase system.

The purity of compounds was assessed by ESI mass spectrometry, ^1H , ^{13}C , ^{11}B NMR and IR spectroscopy and X-ray analysis as it is known that the elemental analysis of dodecaborate-containing compounds is not reliable [23]. ^1H , ^{11}B and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance DPX 200 spectrometer at 200, 50, and 64 MHz and on a Bruker Avance WB-360. Infrared spectra of KBr pellet were collected on a Bio Rad FTS-IR 155 spectrometer. ESI mass spectra were obtained on a Bruker Esquire spectrometer. The m/z listed below are those of the most intense peak of the isotope pattern. X-ray analyses were carried out with a Siemens P4 four circle diffractometer. Silica gel Normasil 40–63 μm , Prolabo Chemicals, was used for column chromatography.

3.2. $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]_2[1\text{-closo-(B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}_6\text{H}_3\text{)-2,4-(NO}_2)_2]$ (**2**)

0.50 g (0.0028 mol) of **1** was stirred with 0.19 g (0.0028 mol) sodium ethanolate in ethanol overnight. The solvent was removed and the residue was dried in vacuum. The resulting solid and 0.62 g (0.0030 mol) 1-chloro-2,4-dinitrobenzene were dissolved in 8 ml dry DMSO each and combined. The red brown mixture was stirred overnight and the solvent was removed, followed by dissolving the residue in water and extraction with dichloromethane. Tetrabutylammonium bromide (0.90 g, 0.0028 mol) was dissolved in a minimal amount of water and added to the water fraction to precipitate the red colored product **2**.

Yield: 0.83 g (1.03 mmol, 37%). ^1H NMR (CD_3CN , ppm): 8.96 (br, 1H, NH), 8.86 (d, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{NO}_2\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{NO}_2$), 8.29 (d, 1H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{NO}_2$), 7.91 (d/d, 1H, $\text{NHC}_{\text{Ar}}\text{H}$), 3.08 (m, 16H, NCH₂), 1.60 (m, 16H, NCH₂CH₂), 1.34 (st, 16H, NCH₂CH₂CH₂), 0.96 (t, 24H, CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , ppm): 153.73 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{NH}$), 130.03 ($\text{HNC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{NO}_2$), 129.13 ($\text{HC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{NO}_2$), 128.71 ($\text{HC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{NO}_2$), 125.74 ($\text{HNC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 121.86 ($\text{O}_2\text{NC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{NO}_2$), 59.70 (NCH₂), 24.69 (NCH₂CH₂), 20.71 (NCH₂CH₂CH₂), 14.19 (CH₃). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , ppm): -4.89 (1 B, BN), -15.21, -15.61, -17.30 (11 B, BH). IR (KBr, cm^{-1}): 3338 (m, ν (NH)), 2963, 2935, 2875 (m, ν (CH₂, CH₃)), 2482 (s, ν (BH)), 1617 (m, ν (C=C_{Ar})), 1575, 1526 (m, ν (N=O)), 1320 (s, ν (N=O)). MS (ESI) negative, m/z : 141 ($\text{B}_{12}\text{H}_{11}$), 161 (A^{2-}), 182 ($\text{HNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2^-$), 252 ($\text{A}^{2-} + \text{HNC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2^-$), 565 ($\text{A}^{2-} + \text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4^+$), positive: 242 ($\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4^+$). M.p.: 97 °C.

3.3. $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]_2[1\text{-closo-(B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}_6\text{H}_3\text{)-3,4-(CN)}_2]$ (**3**) and $\text{Cs}_2[1\text{-closo-(B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}_6\text{H}_2\text{)-2-(NO}_2\text{)-4,5-(CN)}_2]$ (**4**)

0.50 g (0.0028 mol) of **1** was stirred with 0.19 g (0.0028 mol) sodium ethanolate in ethanol overnight. The solvent was removed and the residue was dried in vacuum. The resulting solid and 0.52 g (0.0030 mol) 4-nitrophthalonitrile were dissolved in 8 ml

dry DMSO each and combined. The mixture was stirred overnight and the solvent was removed, followed by dissolving the residue in water and extraction with dichloromethane. 1.81 g (0.0056 mol) tetrabutylammonium bromide was dissolved in a minimal amount of water and added to the water solution to precipitate the red colored mixture of products **3** and **4**, which was purified by column chromatography on silica gel with CH_3CN and CH_2Cl_2 (1:7.8). To remove the reactant 4-nitrophthalonitrile from **4**, the red colored residue was dissolved in methanol and **4** precipitated with a concentrated solution of cesium fluoride in methanol (1:2).

Compound **3** Yield: 0.15 g (0.20 mmol, 7%). ^1H NMR (CD_3CN , ppm): 7.23 (m, 3H, CH_{Ar}), 5.01 (br, 1H, NH), 3.08 (m, 16H, NCH₂), 1.60 (m, 16H, NCH₂CH₂), 1.35 (st, 16H, NCH₂CH₂CH₂), 0.97 (t, 24H, CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , ppm): 157.27 (NHC_{Ar}), 136.04 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{HC}_{\text{Ar}}\text{CN}$), 134.72 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{CN}$), 129.78 (HNC_{Ar}C_{Ar}H), 129.56 (HNC_{Ar}C_{Ar}H), 120.29 (CN), 94.43 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{CN}$), 59.67 (NCH₂), 24.66 (NCH₂CH₂), 20.67 (NCH₂CH₂CH₂), 14.16 (CH₃). IR (KBr, cm^{-1}): 3401 (w, ν (NH)), 2964, 2937, 2876 (m, ν (CH₂, CH₃)), 2480 (s, ν (BH)), 2209 (m, ν (CN)), 1593 (m, ν (C=C_{Ar})). MS (ESI) negative, m/z : 142 (A^{2-}), 526 ($\text{A}^{2-} + \text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4^+$), positive: 242 ($\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4^+$). M.p.: 112 °C.

Compound **4** Yield: 0.25 g (0.42 mmol, 15%). ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): 8.73 (s, 1H, NH), 8.67 (s, 1H, CH_{Ar}), 8.48 (s, 1H, CH_{Ar}), 2.40, -0.32 (br, 11H, BH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): 149.24 (NHC_{Ar}), 133.91 ($\text{O}_2\text{NC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 130.24 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{NO}_2$), 127.53 (HNC_{Ar}C_{Ar}H), 116.79 (CN), 116.52 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{CN}$), 115.72 (CN), 92.61 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{CN}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): -5.10 (1 B, BN), -15.54 (11 B, BH). IR (KBr, cm^{-1}): 3322 (w, ν (NH)), 2491 (s, ν (BH)), 2225 (m, ν (CN)), 1619 (m, ν (C=C_{Ar})), 1560 (m, ν (N=O)). MS (ESI) negative, m/z : 141 ($\text{B}_{12}\text{H}_{11}$), 164 (A^{2-}), 187 ($\text{HNC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)(\text{CN})_2^-$), 461 ($\text{A}^{2-} + \text{Cs}^+$), positive: 133 (Cs^+). M.p.: >250 °C.

3.4. $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{closo-B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (**6**)

2.00 g (0.0032 mol) of **5** was stirred and refluxed with 5.2 ml (0.0570 mol) aniline (bp. 182 °C) for 3 h, cooled, stirred in diethylether and filtered. The residue was extracted with dichloromethane and diluted hydrochloric acid. For further purification column chromatography on silica gel with CH_3CN and CH_2Cl_2 (1:7.8) was carried out. The second fraction contains the product and the oily residue was stirred in diethylether to give **6** as a colorless solid.

Yield: 0.25 g (0.53 mmol, 16%). ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): 8.42 (s, 2H, NH), 7.2 (m, 5H, CH_{Ar}), 3.14 (m, 8H, NCH₂), 1.54 (m, 8H, NCH₂CH₂), 1.30 (st, 8H, NCH₂CH₂CH₂), 1.06 (t, 12H, CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): 139.65 ($\text{H}_2\text{NC}_{\text{Ar}}$), 127.91 (NHC_{Ar}HC_{Ar}C_{Ar}H), 125.77 (NHC_{Ar}HC_{Ar}C_{Ar}H), 123.63 ($\text{H}_2\text{NC}_{\text{Ar}}\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 57.50 (NCH₂), 23.02 (NCH₂CH₂), 19.16 (NCH₂CH₂CH₂), 13.47 (CH₃). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): -3.78 (1 B, BN), -16.01 (11 B, BH). IR (KBr, cm^{-1}): 3187 (w, ν (NH)), 2964, 2876 (m, CH₂, CH₃), 2488 (s, ν (BH)), 1572 (m, ν (C=C_{Ar})). MS (ESI) negative, m/z : 234 (A^-), 710 ($2\text{A}^- + \text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4^+$), positive: 242 ($\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4^+$). M.p.: 138 °C.

3.5. $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4][\text{closo-B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]$ (**7**)

0.50 g (0.80 mmol) of **5** was stirred and refluxed with 1.8 ml (0.0143 mol) *N,N*-dimethylaniline (bp. 193 °C) for 1 h, cooled, stirred in diethylether and filtered. The white powder was extracted with dichloromethane and diluted hydrochloric acid. The organic phase was dried over sodium sulphate. Dichloromethane was removed and the residue stirred overnight in a small amount of methanol. The colorless product **7** was filtered and dried.

Yield: 0.11 g (0.22 mmol, 28%). ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): 7.53 (d, 2H, NCH_{Ar}), 7.38 (t, 2H, CH_{Ar}), 7.28 (t, 1H, CH_{Ar}), 3.31 (s, 6H, CH₃), 3.08 (m, 8H, N-CH₂), 1.60 (m, 8H, N-CH₂CH₂), 1.35 (st, 8H, N-CH₂CH₂CH₂), 0.97 (t, 12H, CH₃). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR ($\text{DMSO-}d_6$, ppm): 150.41 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{N}$), 128.08 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 126.74 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 121.83 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{HCN}$),

57.51 (NCH₂), 56.01 (NCH₃), 23.05 (NCH₂CH₂), 19.21 (NCH₂CH₂CH₂), 13.50 (CH₂CH₃). ¹¹B{¹H} NMR (DMSO-*d*₆, ppm): 3.26 (1 B, BN), –16.07 (11 B, BH). IR (KBr, cm⁻¹): 2960, 2874 (m, ν (CH₂, CH₃)), 2487 (s, ν (BH)), 1490 (m, ν (C=C)), 840 (w, ν (C=C)). MS (ESI) negative, *m/z*: 262, (A⁻), 766 (2 A⁻ + N(*n*-C₄H₉)₄⁺), positive: 242 (N(*n*-C₄H₉)₄⁺). M.p.: 184 °C.

3.6. Preparation of Cs[1-*closo*-(B₁₂H₁₁NC₅H₄)-4-*N*(CH₃)₂] (**8**)

0.50 g (0.80 mmol) of **5** was stirred and refluxed with 1.74 g (0.0142 mol) 4-(dimethylamino)pyridine to 200 °C for 2 h, cooled, stirred in diethylether and decanted. It was dissolved in dichloromethane and the insoluble residue was centrifuged. The solvent was removed and the brown residue was dissolved in methanol. 0.10 g (0.65 mmol) cesium fluoride was dissolved in a minimal amount of methanol and added. The colorless powder was centrifuged. To remove the reactant hot acetone was added to the solid and filtered hot. The acetone was removed and an oily residue remained which was stirred in diethylether to yield a colorless solid (**8**).

Yield: 0.05 g (0.12 mmol, 16%). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, ppm): 8.18 (d, 2H, CH_{Ar}), 6.79 (d, 2H, CH_{Ar}), 3.06 (s, 6H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (DMSO-*d*₆, ppm): 155.30 (NC_{Ar}), 144.02 (CH_{Ar}N), 106.50 (NC_{Ar}-C_{Ar}H), 38.97 (NCH₃). ¹¹B{¹H} NMR (DMSO-*d*₆, ppm): –1.52 (1 B, BN), –15.45 (11 B, BH). IR (KBr, cm⁻¹): 2951 (w, ν (CH₃)), 2488 (s, ν (BH)), 1731, 1645 (s, ν (C=C)). MS (ESI) negative, *m/z*: 263 (A⁻), positive: 133 (Cs⁺), 179 (Me₂NC₅H₄NBu⁺). M.p.: >250 °C.

4. Conclusion

Two methods for the preparation of a boron–nitrogen–aryl linkage starting from dodecahydro-*closo*-dodecaborate and ammonio-undecahydro-*closo*-dodecaborate, respectively, are described. Reactions of [N(*n*-C₄H₉)₂]B₁₂H₁₂ with arylamines such as aniline and *N,N*-dimethylaniline lead to the expected aryl ammonio derivatives of the cluster. Mass spectral analyses helped to explain the probable mechanistic pathway: in the case of *N,N*-dimethylaniline, and 4-(dimethylamino)pyridine, Hofmann elimination of the tetrabutylammonium ion at high temperatures takes place, initiated by the abstraction of a hydride from the cluster. The resulting electrophilic boron atom is attacked nucleophilically by the amino nitrogen and the pyridine nitrogen atom, respectively. In the case of aniline and 4-aminopyridine, the formed hydride reacts with a proton of the amino group to form dihydrogen. The nucleophilic attack at the electropositive boron atom occurs by the amino nitrogen. These could also be the mechanisms of the reactions resulting in a linkage to nitrogen [11,12], or carbon [9], both described by Preetz et al.

Further investigations will find out if this kind of synthesis might be possible for a variety of nucleophiles provided that the boiling point is high enough so that a Hofmann elimination of the tetrabutylammonium cation and simultaneous formation of a positively charged boron atom can occur.

The nucleophilic aromatic substitution with [*closo*-B₁₂H₁₁NH₂]²⁻ on aromatic systems with electron withdrawing substituents, such as 4-nitrophthalonitrile and 1-chloro-2,4-dinitrobenzene was successful. There are different possibilities for a substitution: elimination of halides, nitro groups and also a nucleophilic attack on the carbon with the highest partial positive charge and least steric hindrance is possible.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jorganchem.2008.12.053.

References

- [1] H.C. Miller, E.L. Muetterties, U.S.P. 3, 551 (1970) 120.
- [2] I.B. Sivaev, A.A. Semioshkin, B. Brellochs, S. Sjöberg, V.I. Bregadze, Polyhedron 19 (2000) 627.
- [3] T. Peymann, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, Inorg. Chem. 39 (2000) 1163.
- [4] T. Peymann, C.B. Knobler, S.I. Khan, M.F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 2182.
- [5] W.H. Knoth, J.C. Sauer, D.C. England, W.R. Hertler, E.L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 3973.
- [6] W.H. Knoth, H.C. Miller, J.C. Sauer, J.H. Balthis, Y.T. Chia, E.L. Muetterties, Inorg. Chem. 3 (1964) 159.
- [7] R. Bernard, D. Cornu, D. Luneau, D. Naoufal, J.-P. Scharff, P. Miele, J. Organomet. Chem. 690 (2005) 2745.
- [8] T. Peymann, C.B. Knobler, M.F. Hawthorne, Inorg. Chem. 37 (1998) 1544.
- [9] W. Preetz, R. von Bismarck, J. Organomet. Chem. 411 (1991) 25.
- [10] R. Hertler, M.S. Raasch, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 3661.
- [11] T. Koch, W. Preetz, Z. Naturforsch. B 52b (1997) 1165.
- [12] T. Koch, W. Preetz, Z. Naturforsch. B 52b (1997) 939.
- [13] J. Abe, N. Nemoto, Y. Nagase, Y. Shirai, T. Iyoda, Inorg. Chem. 37 (1998) 172.
- [14] R. Bernard, D. Cornu, P.L. Baldeck, J. Čáslavský, J.-M. Létoffé, J.-P. Scharff, P. Miele, Dalton Trans. (2005) 3065.
- [15] T. Peymann, E. Lork, M. Schmidt, H. Nöth, D. Gabel, Chem. Ber./Recueil 130 (1997) 795.
- [16] E. Justus, K. Rischka, J.F. Wishart, K. Werner, D. Gabel, Chem. Eur. J. 14 (2008) 1918.
- [17] E. Justus, A. Vöge, D. Gabel, Eur. J. Inorg. Chem. (2008) 5245.
- [18] I.B. Sivaev, A.B. Bruskin, V.V. Nesterov, M.Y. Antipin, V.I. Bregadze, S. Sjöberg, Inorg. Chem. 38 (1999) 5887.
- [19] V.V. Drozdova, M.V. Lisovskii, I.N. Polyakova, K.Y. Zhizhin, N.T. Kuznetsov, Russ. J. Inorg. Chem. 51 (2006) 1716.
- [20] A. Semioshkin, O. Tsaryova, O. Zhidkova, V. Bregadze, D. Wöhrle, J. Porphy. Phthalocya. 10 (2006) 1293.
- [21] V.I. Bregadze, I.B. Sivaev, D. Gabel, D. Wöhrle, J. Porphy. Phthalocya. 5 (2001) 767.
- [22] T. Nakagawa, K. Aono, Chem. Pharm. Bull. 24 (1976) 778.
- [23] C.A. Reed, N.L.P. Fackler, K.-C. Kim, D. Stasko, D.R. Evans, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 6314.