

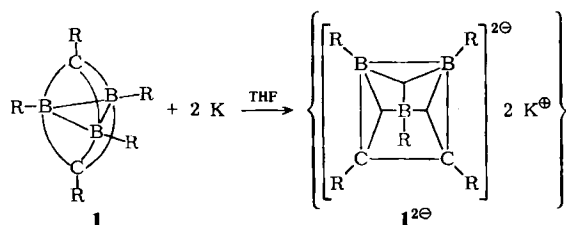
- [1] M. Tanaka, M. Koyanagi, *Synthesis* 1981, 973.  
 [2] M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2959.  
 [3] M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 637.  
 [4] T. Kobayashi, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) C 64.  
 [5] K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichim. Acta* 12 (1979) 63.

## Das erste $C_4B_6$ -Carbaboran\*\*

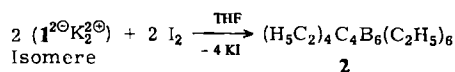
Von Roland Köster\*, Günter Seidel und  
 Bernd Wrackmeyer

Bei der Umsetzung von Diethylboran  $Et_2BH$  mit Acetylen fanden wir vor zwanzig Jahren einen Syntheseweg für das erste peralkylierte  $C_2B_3$ -Carbaboran<sup>[1]</sup> mit trigonal-pyramidalem Gerüst. Aus Pentaethyl-1,5-dicarba-*closo*-pentaboran(5) **1**<sup>[2a,b]</sup> konnten wir jetzt auf einem ebenfalls zunächst nicht beabsichtigten Weg das perethylierte Carbaboran **2** mit bisher unbekanntem  $C_4B_6$ -Gerüst herstellen.

Läßt man auf **1** bei Raumtemperatur Kalium in Tetrahydrofuran (THF) einwirken, so bildet sich langsam eine tiefdunkelbraune Lösung; beim Erwärmen reagiert das Metall nicht rascher. Wenn  $\geq 0.5$  mol Kalium pro mol **1** aufgenommen sind, tauchen im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum der schwach paramagnetischen Lösung (ESR-Signale) zwei hochfeldverschobene  $^{11}B$ -NMR-Signale ( $\delta \approx -14$ ,  $-37$ ; Intensitätsverhältnis 2:1) auf. Die Intensität des  $^{11}B$ -NMR-Signals von **1** ( $\delta = +13.5$ <sup>[2c]</sup>) geht nach Reaktion von  $\geq 1$  mol Kalium pro mol **1** auf ca. 50% zurück. Wir vermuten, daß sich entsprechend Schema 1 das Pentaethyl-*nido*-dicarbapentaborat(2-) **1**<sup>2-</sup> bildet.



R =  $C_2H_5$



Schema 1.

Reduziertes **1** reagiert in THF mit Iod unter rascher Aufhellung und quantitativer Abscheidung von Kaliumiodid. Aus der gelblichen Flüssigkeit erhält man neben zurückgewonnenem **1** (30–40%) das farblose, kristalline **2**<sup>[3]</sup> (Rohausbeute > 60%; isoliert:  $\leq 25\%$ )<sup>[4]</sup>.

Beim Vergleich der Massenspektren<sup>[5]</sup> von **1** und **2** fällt auf, daß im Spektrum von **2** die Peaks der Bruchstücke  $M^+ - 15$  und  $M^+ - 29$  praktisch völlig fehlen; dominierend sind Peaks im Bereich des Molekülions. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum von **2** besteht bei ca. 20°C aus vier Signalen<sup>[3]</sup>.  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch lassen sich in  $[D_8]$ Toluol

drei Sorten von Gerüst-C-Atomen ( $\delta = +37.4$ ,  $+29.2$ ,  $-6.3$ ) im Verhältnis 1:2:1 beobachten<sup>[3,6]</sup>.

Gegen Sauerstoff und Iod ist **2** bei Raumtemperatur stabil. Von Kalium wird es in THF unter Bildung einer schwach gelben Lösung angegriffen. Wie **1**<sup>[7]</sup> reagiert auch **2** mit wasserfreiem Trimethylamin-*N*-oxid ab 75°C. In siedendem Toluol setzt 1 mol **2** mehr als 16 mol Trimethylamin aus dem *N*-Oxid frei. **2** löst sich sehr leicht in aliphatischen und aromatischen sowie zahlreichen weiteren Solventien (z. B.  $CHCl_3$ ). Aus Diethylether oder siedendem Ethanol kann **2** umkristallisiert werden. **2** wandelt sich im festen Zustand beim Erwärmen von  $-50^\circ C$  auf  $> 300^\circ C$  bei  $-21.5^\circ C$  und  $-1.4^\circ C$  jeweils endotherm und reversibel um (DSC-Messungen<sup>[8]</sup>); bisher konnten wegen dieser Modifikationswechsel oder Valenzisomerisierungen noch keine geeigneten Präparate zur Bestimmung von Kristall- und Molekülstruktur erhalten werden.

**2** ist als Decaethyl-tetracarbadecaboran(10) ein Valenzisomer des unbekannten Decaethyl-2,4,6,8,9,10-hexaboradamantans<sup>[9]</sup>. Vermutlich verteilen sich die 24 Valenzelektronen im  $C_4B_6$ -Gerüst von **2** nicht wie im  $C_4B_6$ -Adamantan auf zwölf  $2e2z$ -Bindungen, sondern auf jeweils sechs nicht lokalisierte  $2e2z$ - und  $2e3z$ -Bindungen.

**2**, das aus zwei asymmetrisch miteinander fusionierten  $C_2B_3$ -„Hälften“ besteht, ist das erste  $C_4B_6$ -Carbaboran. Das Prinzip der mechanistisch im einzelnen noch zu klärenden Dimerisierung<sup>[10,11]</sup> dürfte auch für Synthesen von weiteren Organocarbaboranen mit bekannten und neuen  $C_xB_yH_{(x+y)}$ -Gerüsten und von  $C_xH_x$ -Kohlenwasserstoffen mit neuen Strukturen anwendbar sein. Die Organoreste übernehmen bei der Dimerisierung Schutzfunktionen, durch die die Cluster-Fusion ohne intermolekulare Kondensationen<sup>[12]</sup> ermöglicht wird.

Das Gerüst des neutralen **2** gehört in die Polyeder-Reihe  $C_nB_{10-n}H_{10}$  ( $n=2$  bis 10) zwischen das  $C_2B_8H_{10}$ -*closo*-Carbaboran und eine hypothetische  $C_{10}H_{10}$ -Verbindung. In der Reihe der kohlenstoffreichen Carbaborane  $C_4B_{n-4}R_n$ <sup>[10]</sup> ist **2** mit  $n=10$  eine wichtige Ergänzung. Als Struktur bot sich für **2** das entsprechend Abbildung 1a erweiterte Archimedische Antiprisma an; wegen der  $2n+4$ -Gerüstelektronen<sup>[13]</sup> ist jedoch dieser *closo*-Typ nicht wahrscheinlich. Vielmehr ist für **2** eine *nido*-Struktur zu erwarten (Abb. 1b). Die Verteilung der Gerüstatome wurde durch homoskalar( $^{11}B$ -) und heteroskalar( $^{13}C$ -) korrelierte  $^{11}B$ - bzw.  $^{13}C$ -NMR-Spektren ermittelt. Mit einem 2D-NMR-Experiment (COSY<sup>[14,15]</sup>) ergaben sich dabei für die skalare Kopplung  $J(^{11}B$ ) meßbare Kreuzsignal-Intensitäten<sup>[16]</sup>. Zur Auffindung der  $^{13}C$ - $^{11}B$ -Nachbarschaften wurde bei der  $^{13}C$ -NMR-Messung selektiv  $^{11}B$ -entkoppelt<sup>[17]</sup>.

Das Ergebnis der ( $^{11}B$ -) und der ( $^{13}C$ -) $\delta$ -Korrelationen ist in Abbildung 2 dargestellt. Lediglich für das Boratom ⑤ kann keine zweifelsfreie Verknüpfung nachgewie-

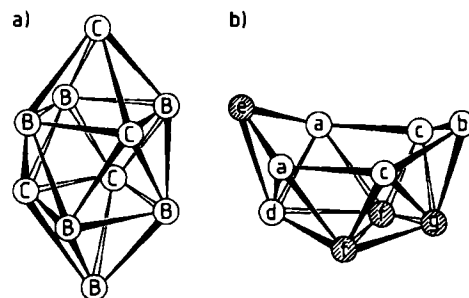


Abb. 1. a) Unwahrscheinliche Gerüststruktur von **2**; b) wahrscheinliche Gerüststruktur von **2** in Lösung.

[\*] Prof. Dr. R. Köster, G. Seidel  
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr  
 Dr. B. Wrackmeyer  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*\*] Borverbindungen, 60. Mitteilung. – 59. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 155.

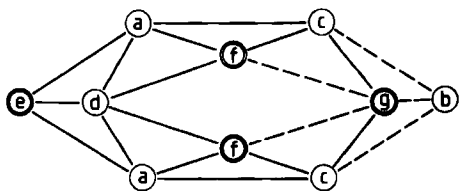


Abb. 2. Verknüpfung im  $C_4B_6$ -Carboran-Gerüst 2 [a].

$^{11}B$ -Gerüst-atome $\delta(^{11}B)$	Intensität	$^{13}C$ -Gerüst-atome $\delta(^{13}C)$	Intensität
a -20.7	2	e -6.3	1
b -6.3	1	f 29.2	2
c 6.7	2	g 37.9	1
d 50.3	1		

[a] Durchgezogene Linien = nachgewiesene Verknüpfung; COSY: [14-16] a-d, a-e,  $^{13}C(^{11}B)$  [17]: a-d, a-f, d-e, d-f, c-g; gestrichelte Linien = angenommene Verknüpfung.

sen werden<sup>[18]</sup>. Anzahl und Intensitäten der NMR-Resonanzen für die Gerüst-atome und die nachgewiesenen Verknüpfungen sind am besten mit der in Abbildung 1b gezeigten Struktur vereinbar, die sich vom Decaboran(14) formal durch vierfache  $BH_2/Ce$ -Substitution ableitet. Eine Aussage über Anzahl und Art der geöffneten Dreiecksflächen des Polyeders ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich. Die  $^{13}C$ -NMR-Resonanzen der C(e,g)-Ethylgruppen sind bei Raumtemperatur und darüber merklich verbreitert und deuten damit eine fluktuierende Struktur des  $C_4B_6$ -Gerüsts an.

Eingegangen am 22. März,  
in veränderter Fassung am 7. Mai 1984 [Z 771]

- [1] R. Köster, G. W. Rotermund, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1667.
- [2] a) R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, *Angew. Chem.* 78 (1966) 777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 730; b) R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, P. K. Mattschei, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 1339; c) R. Köster, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 704.
- [3] Sämtliche elementaranalytischen Daten von 2 (weiße Kristalle, Subl. > 270°C) sind mit der Summenformel  $C_{24}H_{30}B_6$  in Einklang. -  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ) [6]:  $\delta$  = 1.94 (m, 2H), 1.76 (m, 4H), 1.64 (q, 2H), 1.49 (q, 2H), 1.19 (t, 6H), 1.02 (m, 20H), 0.80 (m, breit, 14H). -  $^{11}B$ -NMR (64.2 MHz, +28°C,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 50.3 ( $W_{1/2}$  = 330 Hz), 6.7 (190), -6.3 (115), -20.7 (80) im Verhältnis 1:2:1:2. -  $^{13}C(^{11}B)$ -NMR (50.3 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) [6]: Gerüst-atome:  $\delta$  = 37.9 (br, 1C), 29.2 (s, 2C), -6.7 (s, 1C); Ethylreste:  $\delta$  = 20.64 (t, 1C), 20.45 (t, 2C), 20.30 (t, 1C), 16.50 (q, 1C), 14.40 (q, 2C), 12.60 (q, 1C), 11.97 (q, 2C), 11.15 (q, 1C), 10.85 (q, 2C), 10.36 (q, 1C), 9.7 (t, 1C), 9.7 (t, 2C), 6.5 (t, 2C), 4.2 (t, 3C).
- [4]  $^{129}I$ : Unter striktem Feuchtigkeits- und Luftausschluss läßt man auf 7.82 g (38.7 mmol) 1 in 50 mL THF 1.98 g (50.6 mmol) Kalium (ein Stück) unter Rühren 4 d bei ca. 20°C einwirken. Nach Abpipettieren der tiefdunkelbraunen Flüssigkeit von 0.16 g (4.1 mmol) überschüssigem Kalium (Kugel) (effektiver Verbrauch: 1.2 mmol K/mmol 1) filtriert man von wenig Schwebstoffen ab und erhält eine schwach paramagnetische (strukturiertes ESR-Signal), dunkle THF-Lösung von  $^{129}I$  [mit 0.96 mmol K/mL Lösung (acidimetrische Titration)]. -  $^{11}B$ -NMR (32.1 MHz, THF):  $\delta$  = 13.2 ( $\approx$  51%), -13.9 ( $\approx$  32%), -36.4 ( $\approx$  17%). - 2: Zu 14 mL Lösung von  $^{129}I$  [13.4 mmol K] in THF tropft man unter Rühren bei ca. 20°C in 50 min eine Lösung von 1.74 g (6.85 mmol) Iod in 25 mL THF. Dabei ( $T_{max} \approx 50^\circ C$ ) hellt sich die Lösung unter Abscheiden von KI auf. Nach 2 h bei ca. 20°C wird von 2.0 g (90%) KI abfiltriert und die Lösung im Vakuum (15 mPa) vollständig eingedunstet. Der ölig-feste Rückstand wird in 3 mL Diethylether aufgenommen, restliches KI ( $\approx$  200 mg) wird abfiltriert, und aus der Lösung kristallisiert beim Abkühlen (-78°C) farbloser 2 aus. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, und die Kristalle werden mit tiefgekühltem ( $\leq -70^\circ C$ ) Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 440 mg (17%) reines (GC: 99.6%) 2. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Einengen im Vakuum (15 mPa) 1.8 g braunen, viskosen Rückstand, der laut  $^{11}B$ -NMR-Spektrum ca. 34% unumgesetztes 1 und 2 (ca. 45% Ausbeute) enthält. Die Gesamtausbeute an 2 beträgt ca. 62%.
- [5] Massenspektren: Dr. D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [6]  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren: Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.

- [7] R. Köster, Y. Morita, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 714 (1967) 70.
- [8] W. R. Scheidt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [9] Bekannt sind nur die an den Boratomen peralkylierten  $H_4C_4B_6R_6$ -Adamantane ( $\delta(^{11}B) \approx 65$ ): a)  $R = CH_3$ ; M. P. Brown, A. K. Holliday, G. M. Way, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 148; b)  $R = C_2H_5$ ; [2b].
- [10] Vgl. Diskussion der  $C_nB_{12-n}H_{12}$ -Polyeder ( $n = 2-12$ ) in R. N. Grimes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 26 (1983) 57f. und 114f.
- [11] Vgl. oxidative Fusion zu  $R_4C_4B_6H_8$ -Carboranen: a) W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7116; *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1343; b) J. R. Pipal, R. N. Grimes, *ibid.* 18 (1979) 263; c) [10], S. 73-77.
- [12] R. J. Wiersema, R. L. Middaugh, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5078; R. L. Middaugh, F. Farha, Jr., *ibid.* 88 (1966) 4147.
- [13] M. E. O'Neill, K. Wade in R. N. Grimes: *Metal Interactions with Boron Clusters*, Plenum Press, New York 1982, S. 19-23; *Polyhedron* 3 (1984) 199.
- [14] A. Bax: *Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids*, Delft University Press, Dordrecht 1982; R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 390.
- [15] COSY = Correlated Spectroscopy; Impulsfolge ( $D_1 - (\pi/2) - t_1 - (\pi/2) - t_2$ ), wobei  $D_1$  (ca. 0.3 s) die zur Gleichgewichtseinstellung des Spinsystems notwendige Zeit ist,  $t_1$  entsprechend der Datenzahl und der spektralen Breite der  $F_1$ -Dimension inkrementiert wird und  $t_2$  die Acquisitionszeit entsprechend des normalen 1D-NMR-Spektrums darstellt. Die Spektren wurden an einem BRUKER-WP200-Gerät registriert. Die spektrale Breite betrug 6000 Hz in der  $F_1$ - und  $F_2$ -Achse. Die Datenmatrix betrug 256 ( $t_1$ )  $\times$  512 ( $t_2$ ) Punkte und wurde je einmal aufgefñllt (Lorentz-Gauss-Transformation in beiden Dimensionen). Die Zuordnung der Kreuzsignale erfolgte nach doppelter Fourier-Transformation [16].
- [16] T. L. Venable, W. C. Hutton, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 29.
- [17] Aufgenommen wurde ein 50.3 MHz- $^{13}C(^{11}B)$ -Breitband-NMR-Spektrum von 2 in  $CDCl_3$  (ca. 5%) bei 28°C. Damit verglichen wurden: a)  $^{13}C(^{11}B)$  (50.3): Effekt bei  $^{13}C$  (29.2), schwach bei  $^{13}C$  (-6.7) und deutlich bei B(50.3)- $^{13}CH_2$ ; b)  $^{13}C(^{11}B)$  (+6.7): Effekt bei  $^{13}C$  (37.9), schwach bei  $^{13}C$  (29.2) und deutlich bei B(+6.7)- $^{13}CH_2$ ; c)  $^{13}C(^{11}B)$  (-6.3), Effekt deutlich nur bei B(-6.3)- $^{13}CH_2$ ; d)  $^{13}C(^{11}B)$  (-20.7), Effekt bei  $^{13}C$  (-6.7), schwach bei  $^{13}C$  (29.2) und deutlich bei B(-20.7)- $^{13}CH_2$ .
- [18] Dies ist eine Folge relativ kleiner skalarer Kopplungen  $^1J(^{13}C^{11}B)$  und  $^1J(^{11}B^{11}B)$ ; vgl. [16].

## $^{25}Mg$ -NMR: Eine Methode zur Charakterisierung von Organomagnesium-Verbindungen, deren Komplexen und Schlenk-Gleichgewichten

Von Reinhard Benn\*, Herbert Lehmkuhl, Klaus Mehler und Anna Rufinska

Organomagnesium-Verbindungen spielen zwar eine bedeutende Rolle in der präparativen Chemie, doch sind  $^{25}Mg$ -NMR-Daten bisher nur von ionischen Verbindungen und biologischen Systemen bekannt<sup>[1]</sup>. Bei unseren Untersuchungen zur NMR-Spektroskopie von Metallkernen und zu Synthesen von und mit Organomagnesium-Verbindungen<sup>[2]</sup> gelang es uns erstmals, derartige Verbindungen  $^{25}Mg$ -NMR-spektroskopisch zu charakterisieren und ihren Verschiebungsbereich zu erfassen. Wir berichten hier über  $^{25}Mg$ -NMR-Untersuchungen von Methyl-, Ethyl-, Allyl- und Cyclopentadienyl(Cp)-magnesium-Derivaten und des Schlenk-Gleichgewichtes bei Organomagnesiumhalogeniden.  $^{25}Mg$ -chemische Verschiebungen und Linienbreiten ( $W_{1/2}$ ) können zur Klärung der vielfältigen Bindungs-, Koordinations- und Assoziationsverhältnisse von Organomagnesium-Verbindungen beitragen.

$R_2Mg$ ,  $RMgHal$  ( $R$  = Alkyl, Aryl) und  $MgBr_2$  sind in THF über weite Konzentrationsbereiche monomer<sup>[3]</sup>. Die  $\delta(^{25}Mg)$ -Werte dieser Verbindungen liegen zwischen 0 und +100 (Abb. 1, Tabelle 1). Signale außerhalb dieses Bereichs zeigen CpMg-Derivate.

[\*] Dr. R. Benn [\*], Prof. Dr. H. Lehmkuhl, K. Mehler, Dr. A. Rufinska [\*]  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr  
[\*] NMR-Spektroskopie.