

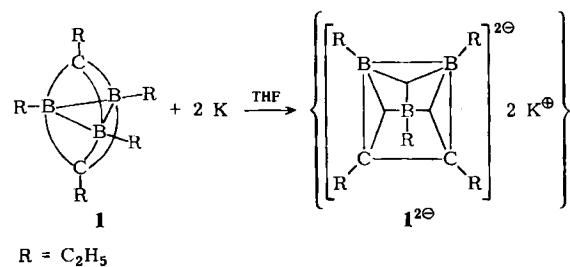
- [1] M. Tanaka, M. Koyanagi, *Synthesis* 1981, 973.
[2] M. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2959.
[3] M. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 637.
[4] T. Kobayashi, M. Tanaka, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) C64.
[5] K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichim. Acta* 12 (1979) 63.

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^[1] mit trigonal-pyramidalem Gerüst. Aus Pentaethyl-1,5-dicarba-*closos*-pentaboran(5) **1**^[2a,b] 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 ≥ 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** ($\delta = +13.5$) geht nach Reaktion von ≥ 1 mol Kalium pro mol **1** auf ca. 50% zurück. Wir vermuten, daß sich entsprechend Schema 1 das Pentaethyl-*nido*-dicarabapentaborat(2-) $1^{2\ominus}$ bildet.



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**^[3] (Rohausbeute >60%; isoliert: ≤ 25%)^[4].

Beim Vergleich der Massenspektren^[5] 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^[3]. ^{13}C -NMR-spektroskopisch lassen sich in [D₈]Toluol

[*] 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.

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

Gegen Sauerstoff und Iod ist **2** bei Raumtemperatur stabil. Von Kalium wird es in THF unter Bildung einer schwach gelben Lösung angegriffen. Wie **1**^[7] 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. CHCl₃). Aus Diethylether oder siedendem Ethanol kann **2** umkristallisiert werden. **2** wandelt sich im festen Zustand beim Erwärmen von -50°C auf >300°C bei -21.5°C und -1.4°C jeweils endotherm und reversibel um (DSC-Messungen^[8]); 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^[9]. 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^[10,11] 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^[12] ermöglicht wird.

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

Das Ergebnis der (^{11}B – ^{11}B)- und der (^{13}C – ^{11}B)- δ -Korrelationen ist in Abbildung 2 dargestellt. Lediglich für das Boratom ⑥ kann keine zweifelsfreie Verknüpfung nachgewie-

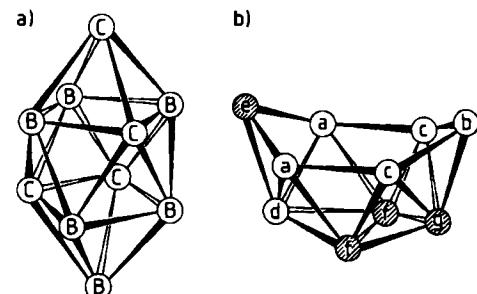


Abb. 1. a) Unwahrscheinliche Gerüststruktur von **2**; b) wahrscheinliche Gerüststruktur von **2** in Lösung.

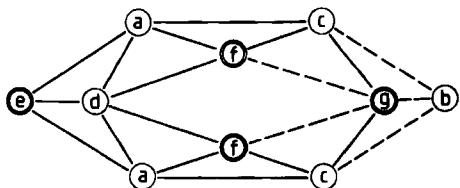


Abb. 2. Verknüpfung im C_4B_6 -Carbaboran-Gerüst 2 [a].

^{11}B -Gerüstatome		^{13}C -Gerüstatome	
$\delta(^{11}B)$	Intensität	$\delta(^{13}C)$	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-c), $^{13}C[{}^1H, {}^{11}B]$ [17]: (a-c), (a-d), (d-c), (d-f), (c-g); gestrichelte Linien = angenommene Verknüpfung.

sen werden^[18]. Anzahl und Intensitäten der NMR-Resonanzen für die Gerüstatome 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/CEt -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 -Gerüstes 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.* B36 (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]: δ = 1.94 (m, 2 H), 1.76 (m, 4 H), 1.64 (q, 2 H), 1.49 (q, 2 H), 1.19 (t, 6 H), 1.02 (m, 20 H), 0.80 (m, breit, 14 H). – ^{11}B -NMR (64.2 MHz, +28°C, $CDCl_3$): δ = 50.3 ($W_{1/2}$ = 330 Hz), 6.7 (190), -6.3 (115), -20.7 (80) im Verhältnis 1:2:1:2. – $^{13}C[{}^1H, {}^{11}B]$ -NMR (50.3 MHz, CD_2Cl_2) [6]: Gerüstatome: δ = 37.9 (br, 1C), 29.2 (s, 2C), -6.7 (s, 1C); Ethylreste: δ = 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), 6.5 (t, 2C), 4.2 (t, 3C).
- [4] ^{120}B : 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 Röhren 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 (strukturierte ESR-Signale), dunkle THF-Lösung von ^{120}B [mit 0.96 mmol K/mL Lösung (acidimetrische Titration)]. – ^{11}B -NMR (32.1 MHz; THF): δ = 13.2 (\approx 51%), -13.9 (\approx 32%), -36.4 (\approx 17%). – 2: Zu 14 mL Lösung von ^{120}B [13.4 mmol K] in THF tropft man unter Röhren 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 eingengeht. Der ölig-feste Rückstand wird in 3 mL Diethylether aufgenommen, restliches KI (\approx 200 mg) wird abfiltriert, und aus der Lösung kristallisiert beim Abkühlen ($-78^\circ C$) farbloses 2 aus. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, und die Kristalle werden mit tiegeföhltitem ($\leq -70^\circ C$) 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. Myntt, 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) 57 f. und 114 f.
- [11] Vgl. oxidative Fusion zu $R_4C_4B_6$ -Carbaboranen: 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) 31; *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 Datennmatrix betrug $256 (t_1) \times 512 (t_2)$ Punkte und wurde je einmal aufgefüllt (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- $^{13}C[{}^1H$ -Breitband]-NMR-Spektrum von 2 in $CDCl_3$ (ca. 5%) bei 28°C. Damit verglichen wurden: a) $^{13}C[{}^1H, {}^{11}B(50.3)]$: Effekt bei ^{13}C (29.2), schwach bei $^{13}C(-6.7)$ und deutlich bei $B(50.3)\text{-}^{13}CH_2$; b) $^{13}C[{}^1H, {}^{11}B(+6.7)]$: Effekt bei ^{13}C (37.9), schwach bei ^{13}C (29.2) und deutlich bei $B(+6.7)\text{-}^{13}CH_2$; c) $^{13}C[{}^1H, {}^{11}B(-6.3)]$: Effekt deutlich nur bei $B(-6.3)\text{-}^{13}CH_2$; d) $^{13}C[{}^1H, {}^{11}B(-20.7)]$: Effekt bei ^{13}C (-6.7), schwach bei ^{13}C (29.2) und deutlich bei $B(-20.7)\text{-}^{13}CH_2$.
- [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 Komplexe und Schlenk-Gleichgewichten

Von Reinhard Benn*, Herbert Lehmkuhl, Klaus Mehler und Anna Rusińska

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^[1]. Bei unseren Untersuchungen zur NMR-Spektroskopie von Metallkernen und zu Synthesen von und mit Organomagnesium-Verbindungen^[2] gelang es uns erstmals, derartige Verbindungen ^{25}Mg -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 Liniubreiten ($W_{1/2}$) 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^[3]. 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. Rusińska [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[+] NMR-Spektroskopie.