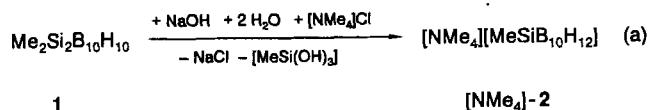


Erste Reaktion von 1,2-Dimethyl-*o*-silaboran: der nucleophile Abbau**

Lars Wesemann*, Ulli Englert und Dietmar Seyferth

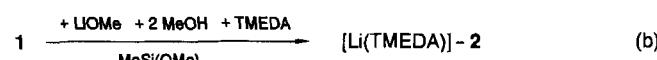
1,2-Dimethyl-1,2-disila-*clos*o-dodecaboran(12) **I**^[1] ist bisher das einzige Analogon des intensiv untersuchten 1,2-Dicarba-*clos*o-dodecaborans(12) $C_2B_{10}H_{12}$ ^[2] (geläufiger unter dem Namen *o*-Carboran), in dem die beiden C-Atome durch schwerere Elemente der 4. Hauptgruppe ersetzt sind. Seit den grundlegenden Arbeiten von Hawthorne et al.^[3] ist bekannt, daß das 1,2-Dicarba-*clos*o-dodecaboran(12) von starken Basen in Gegenwart eines protischen Lösungsmittels zu 7,8-Dicarba-*nido*-undecaborat(1-) $C_2B_9H_{12}$ abgebaut wird. Wir berichten hier über den Basenangriff am Ikosaedergerüst von 1,2-Dimethyl-1,2-disila-*clos*o-dodecaboran(12) **I**.

1,2-Dimethyl-*o*-silaboran **1** reagiert im Zweiphasengemisch Diethylether/Wasser mit einem Äquivalent Natriumhydroxid und $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ als Fällungsmittel in 89% Ausbeute zum Abbauprodukt $[\text{NMe}_4]\text{-2}$ [Gl. (a)].



Essentiell für die hohe Ausbeute an **[NMe₄]-2** ist das sofortige Ausfällen des abgebauten Silaborans aus der wäßrigen Lösung. Verbleibt das Anion **2** nur wenige Minuten in Wasser, so wird es zu Pentadecahydrodecaborat(1-) B₁₀H₅⁻ weiter abgebaut^[4].

1 wird auch durch das Nucleophil Methanolat in Tetrahydrofuran bei 50 °C abgebaut, und in einer Ausbeute von 46 % kann in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA) das Salz $[\text{Li}(\text{TMEDA})_2]\text{-2}$ isoliert werden [Gl. (b)].



Das durch Extrusion einer MeSi-Clusterecke aus **1** als Kuppelungsprodukt entstandene $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ konnte, nach Abtrennung durch Vakuumdestillation, massenspektrometrisch eindeutig nachgewiesen werden. In Analogie zu diesem Ergebnis

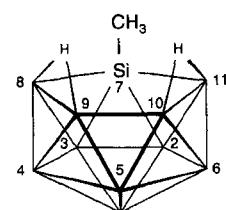


Abb. 1. Konstitution von 2.

[*] Dr. L. Wesemann, Dr. U. Englert
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße, D-52056 Aachen
Telefax : Int. + 241/8888-288

Prof. Dr. D. Seydel
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Schwerpunktprogramm „Polyeder“) gefördert.

dieses *nido*-Clusteranions. Für die zehn B-Atome beobachtet man im ^{11}B -NMR-Spektrum sechs Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:2:2:2:1. Das Anion **2** hat in Lösung somit C_s -Symmetrie, wobei die B-Atome B1 und B5 auf der Spiegelebene liegen; alle B-Atome zeigen eine B-H-Kopplung mit einem terminalen H-Atom.

Die Konnektivitäten im B₁₀-Gerüst lassen sich eindeutig dem 2D-¹¹B-¹H-NMR-Spektrum entnehmen. Das Fehlen des Kreuzpeaks zwischen den B-Atomen B8-B9 und B10-B11 ist ein bekanntes Phänomen bei Überbrückung durch H-Atome^[6]. Entgegen den Erwartungen sind alle Kreuzpeaks für die durch das Heteroatom Silicium überbrückten B-B-Kanten sichtbar^[7]. Die Zuordnung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum zu den jeweiligen B-Atomen ergibt sich zweifelsfrei aus dem 2D-¹¹B-¹H-NMR-Spektrum; auffällig sind hier die Kreuzpeaks zwischen dem Signal für die Brücken-H-Atome und den Signalen für die B-Atome B8,11 und B9,10.

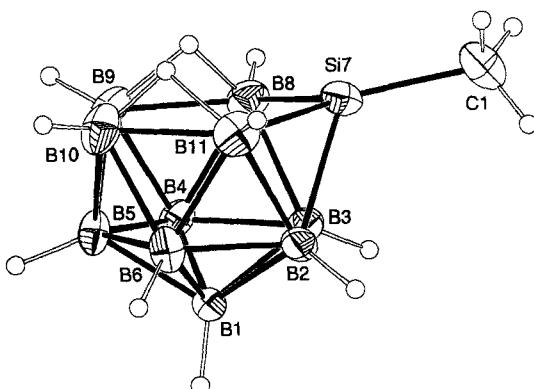


Abb. 2. Struktur des Anions **2** im Kristall (PLATON-Darstellung [11], Ellipsoide für 30 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [\AA], Standardabweichungen in Klammern: B1-B2 1.762(4), B1-B3 1.762(5), B1-B4 1.782(5), B1-B5 1.742(6), B1-B6 1.781(6), B2-B3 1.783(5), B2-B6 1.773(6), B2-B11 1.843(6), B3-B4 1.773(5), B3-B8 1.840(5), B4-B5 1.751(6), B4-B8 1.796(5), B4-B9 1.796(6), B5-B6 1.783(5), B5-B9 1.747(5), B5-B10 1.758(6), B6-B10 1.801(7), B6-B11 1.778(5), B8-B9 1.870(7), B9-B10 1.857(7), B10-B11 1.895(7), Si7-C1 1.877(4), Si7-B2 2.048(3), Si7-B3 2.069(4), Si7-B8 2.045(4), Si7-B11 2.036(5).

Die aus den spektroskopischen Daten ermittelte Konstitution des Anions **2** in Lösung stimmt mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse überein (Abb. 2)^[8]. Alle B-B-Abstände liegen im erwarteten Bereich von 1.74 bis 1.90 Å, wobei die drei Abstände im geöffneten Fünfring mit 1.86, 1.87 und 1.90 Å am größten sind. Die Si-B-Abstände, die zwischen 2.04 und 2.07 Å liegen, entsprechen denen in 1,2-Me₂Si₂B₉H₁₀^[11], *commo*-3,3'-Si(3,1,2-SiC₂B₉H₁₁)₂^[12], sowie [(Me₃Si)₂C₂B₄H₄]₂Si^[13]. Das Si-Atom liegt 0.22 Å oberhalb der besten Ebene durch B8, B9, B10 und B11.

Das Anion **2** ist mit 26 Gerüstelektronen sowohl isoelektronisch als auch isostrukturell zu 7-Me-7-PB₁₀H₁₂^[14]. Weitere Verbindungen dieses Strukturtyps, die alle zwei Brücken-H-Atome auf der offenen, heteroatomsubstituierten Fünfeckfläche tragen, sind CB₁₀H₁₃⁻^[15] und (NB₂/Bu₃H)NB₁₀H₁₂^[16]. Ein entsprechendes Silaboran der Zusammensetzung Me₂SiB₁₀H₁₂ soll bei der Reaktion von Na₂B₁₀H₁₂ mit Me₂SiCl₂ entstehen; diese Verbindung wurde jedoch nur unzureichend charakterisiert^[17].

1,2-Dimethyl-*o*-silaboran wird von Nucleophilen unter Ablösung einer MeSi-Ecke angegriffen, während beim *o*-Carboran ein B-Atom, das zu beiden C-Atomen benachbart ist, mit den Nucleophilen reagiert. Eine plausible Erklärung dieses un-

terschiedlichen Reaktivitätsmusters ergibt sich aus der Betrachtung der Elektronegativitäten der beteiligten Elemente. In der Reihe Kohlenstoff, Bor und Silicium nimmt die Elektronegativität kontinuierlich ab. Die Polaritätsverhältnisse in den betrachteten Heteroboranen sind demnach verschieden, und darauf ist der unterschiedliche nucleophile Abbau zurückzuführen. Erwartungsgemäß sind für den nucleophilen Abbau von 1,2-Diphospho-*closos*-dodecaboran(12) $P_2B_{10}H_{10}$ beide Abbauvarianten, also sowohl der Verlust eines B-Atoms als auch eines P-Atoms aus dem Ikosaedergerüst, bekannt^[18].

In weiteren Experimenten beschäftigen wir uns mit der Reaktivität des Anions **2**. Im Vordergrund des Interesses stehen hier der Clusteraufbau durch geeignete Hauptgruppenelementverbindungen sowie Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von **2** gegenüber Übergangsmetallkomplexfragmenten.

Experimentelles

2: 306 mg **1** (1.5 mmol) [1] in 70 mL Et_2O gelöst werden mit 15 mL 0.1 N NaOH, in der 0.25 g (2.3 mmol) $[NMe_4]Cl$ gelöst sind, versetzt. Sofort fällt $[NMe_4] \cdot \mathbf{2}$ als weißer Feststoff an der Phasengrenze aus. Et_2O wird im Vakuum aus dem Zweiphasengemisch entfernt, $[NMe_4] \cdot \mathbf{2}$ wird filtriert und zweimal mit je 5 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen erhält man 317 mg (89%) Tetramethylammonium-8,9:10,11-di- μ -hydrodecahydro-7-methyl-7-sila-nido-undecaborat(1-) [$Me_4N \cdot \mathbf{2}$] [19]. MS (SIMS in 3,4-Dimethoxybenzylalkohol): m/z (%): 163 (29, M^+); NMR-Spektren bei 25 °C in $[D_6]THF$; 1H -NMR (500 MHz, TMS): δ = 3.22 (s, Me_4N), 1.69 (H5), 1.52 (H8/11), 1.37 (H2/3), 0.95 (H4/6), 0.86 H1/9/10), 0.51 (s, SiMe), -5.67 (breit, μ H8/9, μ H10/11), Messung und Zuordnung der B-H-Signale als Kreuzpeaks im 2D- $^{11}B \cdot ^1H$ -NMR-Spektrum; ^{11}B -NMR-Spektrum (160 MHz, Et_2O , BF_3): δ = -12.3 (d, J = 140 Hz, B5), -14.7 (d, J = 134 Hz, B2/3), -21.9 (d, J = 140 Hz, B8/11), -23.8 (d, J = 140 Hz, B9/10), -25.3 (d, J = 140 Hz, B4/6), -32.5 (d, J = 140 Hz, B1); ^{13}C -NMR (125 MHz, TMS): δ = 55.8 (s, NMe_4), -6.8 (s, SiMe); ^{29}Si -NMR (100 MHz, TMS): δ = -36.4 (s).

Eingegangen am 19. Mai 1995 [Z 8008]

Stichworte: Borverbindungen · Silaborane · Siliciumverbindungen

- [1] a) D. Seyferth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 911–913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 918–920; b) D. Seyferth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., L. Wesemann, W. M. Davis, S. S. Bukalov, L. A. Leites, H. Bock, B. Solouki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3586–3594.
- [2] V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 209–223.
- [3] R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1642–1643.
- [4] R. R. Rietz, A. R. Siedle, R. Schaeffer, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2100–2102.
- [5] S. W. Kantor, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2712–2714.
- [6] D. F. Gaines, G. M. Edvenson, T. G. Hill, B. R. Adams, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1813–1816.
- [7] T. L. Venable, W. C. Hutton, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 29–37.
- [8] a) Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden im Fall des $[Ph_3PMe]$ Salzes von **2** aus THF/Diethylether bei Raumtemperatur erhalten.
b) Kristallstrukturanalyse: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer; $Cu_K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator; Intensitätsdaten mit ω - ϑ -Scan bei 203 K gesammelt. $[Ph_3PMe] \cdot \mathbf{2}$: farbloses, transparentes Stäbchen 0.6 × 0.3 × 0.3 mm, orthorhombische Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19); a = 11.385(2), b = 14.794(3), c = 15.446(2) Å, V = 2601.7(8) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.212 g cm⁻³, $\mu(Cu_K\alpha)$ = 14.0 cm⁻¹, $F(000)$ = 928; 3088 Reflexe mit $4 < \theta < 70^\circ$, 2688 symmetriuneabhängige mit $I > \sigma(I)$ in Strukturlösung [9] und Verseifung [10] für 337 Parameter; R = 0.045, R_w = 0.056, $w^{-1} = 1/\sigma^2(F_0)$; an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome wurden mitgeführt, an Bor gebundene isotrop verfeinert. c) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404032 angefordert werden.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen, **1988**.
- [10] B. A. Frenz, ENRAF-Nonius, SDP, Version 5.0, **1989**.
- [11] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.
- [12] W. S. Rees, Jr., D. M. Schubert, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5369–5370.
- [13] N. S. Hosmane, P. de Meester, U. Siriwardane, M. S. Islam, S. C. C. Chu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1421–1422.

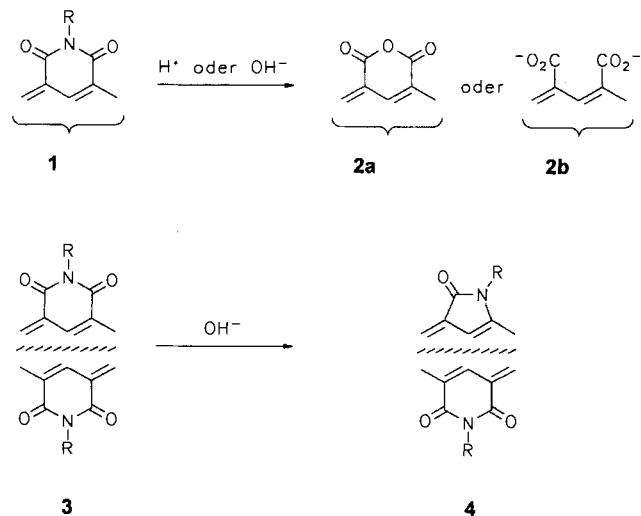
- [14] T. D. Getman, H. Deng, L. Hsu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3612–3616.
- [15] C. R. Whitaker, A. Romerosa, F. Teixidor, J. Rius, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 188–190.
- [16] M. Müller, U. Englert, P. Paetzold, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [17] R. E. Loffredo, A. D. Norman, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1977**, *13*, 599–601.
- [18] a) J. L. Little, M. A. Whitesell, R. W. Chapman, J. G. Kester, J. C. Huffman, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3369–3372; b) J. L. Little, J. G. Kester, J. C. Huffman, L. J. Todd, *ibid.* **1989**, *28*, 1087–1091.
- [19] Korrekte C,H-Analyse für $[Ph_3PMe] \cdot \mathbf{2}$ liegt vor.

Tetracarbonsäurebisimid-Lactam-Ringverengung – ein neuer Typ von Umlagerungen**

Heinz Langhals* und Petra von Unold

Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

Cyclische aromatisch substituierte 6-Ring-Carbonsäureimide mit der allgemeinen Struktur **1** gelten als chemisch ausgesprochen inert^[1]. So werden für ihre Verseifung (zu **2a** oder **2b**) stark hydrolysierende Reagentien wie heiße konzentrierte Schwefelsäure oder KOH/*tert*-Butylalkohol verwendet, beispielsweise bei Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden^[2, 3] oder den Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurebisimiden **7**^[1]. Eine unter viel mildeeren Bedingungen und völlig anders verlaufende Reaktion wird bei der Einwirkung von Alkalimetallhydroxiden in Alkoholen auf Bisimide **3** festgestellt: Hierbei wird ein Imidring unter Verlust eines C_1 -Fragments und unter Bildung des entsprechenden 5-Ring-Lactamimids **4** verengt. Diese Reaktion findet mit den



Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurebisimiden **5**^[4] und den analogen Perylen-Bisimiden **7**^[5] statt und wird im folgenden beschrieben.

Bei der Reaktion von **5** oder **7** mit KOH in *tert*-Butylalkohol werden die Lactamimide nur als Nebenprodukte erhalten. Die Ringverengung wird in Ethanol und besonders in Methanol zur

[*] Prof. Dr. H. Langhals, Dipl.-Chem. P. von Unold
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-483
E-mail: ui26101@sunmail.lrz-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.