

gel). Erste Fraktion: 510 mg (10%) *trans*-1a, zweite Fraktion das blaue *cis*-1a: 50 mg blauschwarze Kristalle (1%; Ausbeute an *cis*-1e: 3%), Schmp. 285 °C.  $R_f$  ( $\text{CHCl}_3$ ) = 0.73. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2960 (s), 2925 (s), 2854 (s), 1763 (m, C=O), 1625 (s, C=C), 1516 (s), 1467 (s), 1455 (m), 1400 (s), 1377 (m), 1352 (m), 1337 (s), 1279 (s), 1070 (s), 795 (m), 717 (m). UV ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 277.6 nm, 312.5, 609.8 nm, 646.9.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.15 (t,  $J$  = 7 Hz, 12 H), 3.38 (q,  $J$  = 7 Hz, 8 H), 6.29 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 2 H), 6.39 (dd,  $J$  = 9, 2.5 Hz, 2 H), 8.73 (d,  $J$  = 9 Hz, 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.69, 45.01, 92.84, 105.14, 112.34, 120.75, 129.63, 150.78, 157.40, 169.45. MS (70 eV):  $m/z$  (%): 406 (100) [ $M^+$ ], 392 (10), 391 (39), 362 (13), 347 (21), 204 (16), 188 (15).  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$ : ber. 406.1887, gef. 406.1956 (MS).

Eingegangen am 11. September 1995,  
veränderte Fassung am 18. Januar 1996 [Z 8390]

**Stichworte:** Fluoreszenzfarbstoffe · Indigo · NIR-Fluoreszenz · Oxindigo

- [1] K. Fries, A. Hasselbach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 124–128.
- [2] R. Stoermer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42*, 199–202; R. Stoermer, K. Brachmann, *ibid.* **1911**, *44*, 315–319.
- [3] H. Güsten, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 133.
- [4] P. Chovin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1944**, *11*, 82–89.
- [5] H. Langhals, B. Wagner, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1961–1964.
- [6] H. Langhals, M. Julia, D. Mansuy, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3519–3522.
- [7] H. Langhals, M. Julia, D. Uguen, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 2216–2222.
- [8] C. Finkente, E. Langhals, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2394–2397.
- [9] L. B. Conte, F. N. Apel (Union Carbide), US-A 3098099 [*Chem. Abstr.* **1968**, *69*, 27031].
- [10]  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  (406.2): ber. C 70.92, H 6.45, N 6.89; gef. C 70.85, H 6.54, N 6.66; ber. 406.1887, gef. 406.1892 (MS).
- [11] Siehe z.B. M. Klessinger, W. Lüttke, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2136.
- [12] G. M. Wyman, A. Zenhäusern, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2348.
- [13] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1991**.
- [14] K. Fries, K. Saftien, *Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *442*, 284.
- [15] Chloroform- oder Toluol-Lösungen von **1a** waren nach drei Monaten Bestrahlung mit direktem Sonnenlicht, sechs Stunden Bestrahlung mit der konzentrierten Strahlung einer HQI-T-2000-W/N-Lampe (A. Rademacher, S. Märkle, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2927–2934) oder einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe (Philips HPK 125) mit vorgeschaltetem Gelbfilter (GG 400 der Fa. Schott) ohne merkliche Zersetzung.
- [16] G. M. Wyman, B. M. Zarnegar, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 831.
- [17] In  $\text{CHCl}_3$  langsam, in Ethanol:  $k_1 = 4.00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  bei 28 °C ( $r = 0.998$ ,  $n = 34$ , 637.5 nm).
- [18] H. Pandraud, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 1131–1139.

## Das erste Carboran mit Kuboktaederstruktur\*\*

Narayan S. Hosmane\*, Hongming Zhang,  
John A. Maguire, Ying Wang, Colacot J. Thomas  
und Thomas G. Gray

Professor William N. Lipscomb gewidmet

Vor nahezu 35 Jahren erklärte Lipscomb mit dem inzwischen klassischen Mechanismus der Art „Diamant–Quadrat–Diamant“ (Diamond–Square–Diamond, DSD) die Wanderung von BH- und CH-Eckbausteinen in polyedrischen *closo*-Borane und -Carboranen<sup>[1]</sup>. Er schlug vor, daß sich das 1,2-Carboran *closo*-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  mit benachbarten Kohlenstoffatomen

[\*] Prof. Dr. N. S. Hosmane, Dr. H. Zhang, Prof. Dr. J. A. Maguire, Dr. Y. Wang, Dr. C. J. Thomas, T. G. Gray  
Department of Chemistry, Southern Methodist University  
Dallas, TX 75275 (USA)  
Telefax: Int. +214/768-4089  
E-mail: nhosmane@mail.smu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-9400672), von der Robert A. Welch Foundation (N-1016) und vom Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, unterstützt. N. S. H. ist Camille-and-Henry-Dreyfus-Stipendiat.

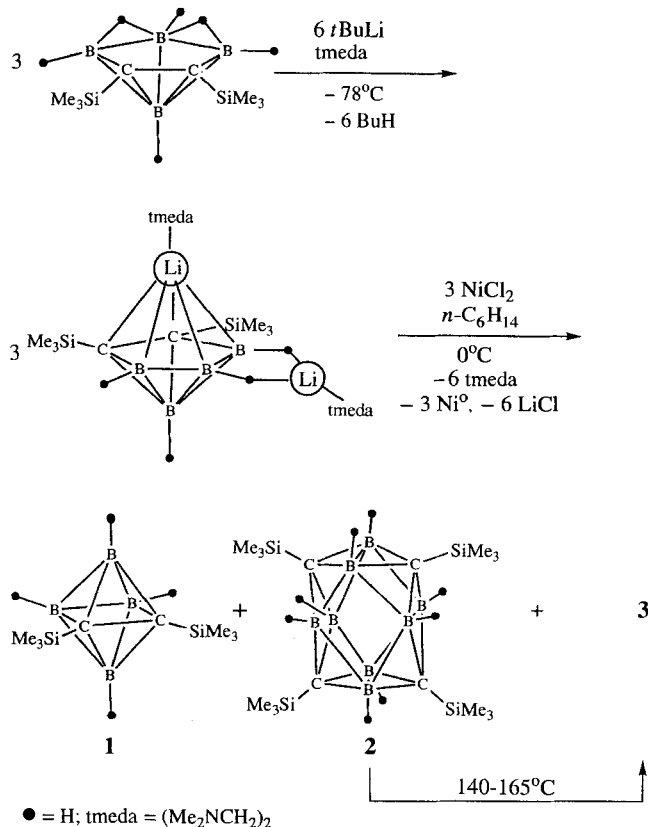
durch sechs simultan verlaufende DSD-Prozesse über ein Kuboktaeder in das 1,7-Isomer *closo*-1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  umwandelt. Zahlreiche Isomerisierungen von Boranen, Carboranen, Metallboranen und Metallocarboranen lassen sich mit solchen DSD- oder ähnlichen Prozessen verständlich machen<sup>[2–6]</sup>. Zwar ist die DSD-Umlagerung weithin akzeptiert, doch gehen die Meinungen über den Isomerisierungsmechanismus ikosaedrischer Carborane und über die Wahrscheinlichkeit des kuboktaedrischen Intermediats auseinander<sup>[5, 7, 8]</sup>. Ungeachtet seiner besonderen Eigenschaften wird jeder DSD-Prozeß zu einer Verbindung mit einer im Vergleich zur Struktur der Ausgangsverbindung offeneren Struktur führen, die durch eine höhere Dichte an Käfigelektronen stabilisiert wird<sup>[2, 9]</sup>.

Die Zweielektronen-Reduktion von *closo*-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  und *closo*-1,2-(CR) $_2\text{B}_4\text{H}_4$  führt bekanntlich zu den entsprechenden *nido*-Carboran-Dianionen, bei denen sich beide Kohlenstoffatome an der geöffneten Fläche des Carboran-Käfigs befinden und durch ein Boratom voneinander getrennt sind<sup>[10, 11]</sup>. Im Unterschied hierzu lieferte die Zweielektronen-Reduktion des Biscarborans (1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ) $_2$  eine Verbindung mit einer weitaus geschlosseneren Struktur. Dabei wurden, wie bei einem DSD-Prozeß, zwei Dreiecksflächen geöffnet und viergliedrige Ringe gebildet<sup>[12]</sup>. Damit stellt sich die Frage, ob man eine offeneren, kuboktaedrische Struktur stabilisieren und dann auch charakterisieren kann, indem man in der 1,2-Carboran-Vorstufe zwei Zweielektronen-BH-Einheiten durch Dreielektronen-CR-Gruppen ersetzt und so die Zahl der Valenzelektronen auf 28 erhöht.

Die Pionierarbeiten von Grimes et al. auf dem Gebiet der Fe- oder Co-vermittelten oxidativen Ligandenverknüpfung machen deutlich, daß derartige Substitutionen möglich sind<sup>[13]</sup>. Allerdings hat keiner der synthetisierten (CR) $_4\text{B}_8\text{H}_8$ -Käfige (R ist ein sterisch wenig aufwendiger Substituent wie Me oder Et) eine kuboktaedrische Struktur<sup>[13]</sup>. Es ist also eine andere Synthesestrategie erforderlich, um zu Carboranen mit derartigen Strukturen zu gelangen.

Wir berichten hier über die Synthese und die Charakterisierung von (CSiMe $_3$ ) $_4\text{B}_8\text{H}_8$ , des ersten Tetracarborans mit nichtbenachbarten Kohlenstoffatomen und kuboktaedrischer Struktur (Schema 1). So liefert die Reaktion von wasserfreiem NiCl $_2$  mit dem Dilithiocarboran *closo*-*exo*-4,5-[( $\mu$ -H) $_2\text{Li}$ -(tmeda)]-1-Li(tmeda)-2,3-(SiMe $_3$ ) $_2$ -2,3- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_4$ <sup>[14]</sup> im Verhältnis 1:1 das bereits bekannte *closo*-Carboran **1**<sup>[14, 15]</sup>, das nach Vakuumdestillation bei 25 °C als farblose Flüssigkeit anfällt, sowie ein 1:1-Gemisch aus den Isomeren **2** und **3** als weißen, kristallinen Feststoff, die durch fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Hexan (1/1) getrennt wurden. Reines **2** lagert sich bei 140–165 °C um, wobei ausschließlich **3** gebildet wird. Wegen der Irreversibilität dieser Isomerisierung ist anzunehmen, daß **3** das stabilere Isomer ist, was durch ab-initio-MO-Rechnungen an Modellverbindungen  $\text{C}_4\text{B}_8\text{H}_{12}$  (die SiMe $_3$ -Gruppen sind durch H ersetzt) mit  $\text{C}_{2v}$ - oder  $\text{D}_{2h}$ -Symmetrie bestätigt wurde. Auf dem 6-31G\*/3-21G\*-Niveau ist der  $\text{C}_4\text{B}_8$ -Käfig mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie 124.2 kJ mol $^{-1}$  stabiler als der mit  $\text{D}_{2h}$ -Symmetrie<sup>[16]</sup>. Die Massenspektren<sup>[17]</sup>, IR-Spektren<sup>[17]</sup> und Elementaranalysen von **2** und **3** sind erwartungsgemäß identisch, während sich deren  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erheblich unterscheiden<sup>[17]</sup>. Das  $^{11}\text{B}$ - und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **2** zeigt für die Käfigatome jeweils nur ein Signal bei  $\delta = -30.18$  bzw.  $-33.32$ . Für das Isomer **3** erhält man entsprechende Signale bei  $\delta = -5.57$  bzw.  $-11.41$ . Wie die Struktur von **2** im Kristall (Abb. 1) und das vorläufige Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse des stabileren Isomers **3** zeigen, mögen die Gerüst-Kohlenstoffatome zwar äquivalent (**2**) oder nahezu äquivalent (**3**) sein, doch liegen in beiden Isomeren jeweils zwei unterschied-

liche Sätze von Boratomen vor. Da in den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren beider Verbindungen nur ein Signal auftritt, muß man auf ein dynamisches Verhalten der  $\text{C}_4\text{B}_8$ -Käfige von **2** und **3** in bezug auf die NMR-Zeitskala schließen.



Schema 1. Synthese des kuboktaedrischen Tetracarborans **2**.

Im Kristall weist **2**<sup>[18]</sup> eine verzerrt-kuboktaedrische Struktur auf (Abb. 1). Der  $D_{2h}$ -symmetrische Käfig<sup>[19]</sup> erinnert stark an das von Lipscomb vorgeschlagene Intermediat<sup>[1]</sup>. Daß die  $\text{C}_2\text{B}_2$ -Ringe nicht planar sind und sich die B-B-Abstände voneinander unterscheiden, ist im wesentlichen auf den heteroatomaren Aufbau zurückzuführen. Es gibt zwei Sätze von Boratomen: B(3), B(4), B(3a) sowie B(4a) und B(2), B(5), B(2a) sowie B(5a). Diese könnten durch zwei DSD-Prozesse über ein  $D_{4h}$ -symmetrisches Intermediat ausgetauscht werden<sup>[20]</sup>.

**2** und **3** unterscheiden sich bezüglich ihrer Struktur deutlich von Grimes  $(\text{CR})_4\text{B}_8\text{H}_8$ -Isomeren, bei denen sich sämtliche Gerüst-Kohlenstoffatome einander benachbart auf der gleichen Seite des Käfigs befinden<sup>[13]</sup>. Interessanterweise konnten weder **2** noch **3** in Isomere mit benachbarten Kohlenstoffatomen überführt werden. Darüber hinaus scheiterte unser Versuch, derartige Isomere von  $(\text{CSiMe}_3)_4\text{B}_8\text{H}_8$  durch Umsetzung des Mononatriumsalzes von *nido*-2,3-( $\text{SiMe}_3$ )<sub>2</sub>-2,3- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_6$  mit  $\text{FeCl}_2$  nach der von Grimes entwickelten Methode der oxidativen Ligandenkupplung herzustellen. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des hierbei erhaltenen Produktes stimmt mit dem von **3** überein. Dies unterstreicht, wie sehr die an die Gerüst-Kohlenstoffatome des Polyeders *exo*-ständig gebundenen, sterisch anspruchsvollen  $\text{SiMe}_3$ -Substituenten den Verlauf der Kupplungsreaktion steuern<sup>[21]</sup>. Über den Mechanismus der Bildung der  $(\text{CSiMe}_3)_4\text{B}_8\text{H}_8$ -Isomere können wir derzeit keine Angaben machen. Die erfolgreiche Isolierung und Charakterisierung von **2** belegen, daß sich die Kuboktaedergeometrie

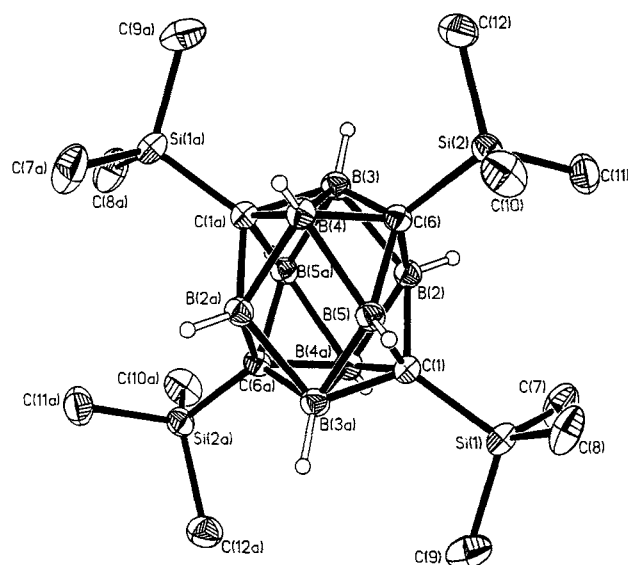


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Die H-Atome der  $\text{SiMe}_3$ -Reste sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C(1)-B(2) 1.672(3), C(1)-B(5) 1.685(3), C(1)-B(3a) 1.604(3), C(1)-B(4a) 1.596(3), B(2)-B(3) 1.879(3), B(2)-C(6) 1.682(3), B(2)-B(4a) 1.904(3), B(3)-B(4) 1.798(3), B(3)-C(6) 1.601(3), B(3)-C(1a) 1.604(3), B(3)-B(5a) 1.877(3), B(4)-B(5) 1.893(3), B(4)-C(6) 1.585(3), B(4)-C(1a) 1.596(3), B(4)-B(2a) 1.904(3), B(5)-C(6) 1.670(3), B(5)-B(3a) 1.877(3), B(2)···B(5) 2.192, B(5)···B(2a) 2.161, B(4)···B(3a) 3.072, C(1)···C(6) 2.504; B(5)-B(4)-B(2a) 69.4(1), B(3)-B(4)-B(5) 95.6(1), B(2)-B(3)-B(4) 96.4(1), B(3)-C(6)-B(5) 113.4(1), B(4)-C(6)-B(5) 71.1(1), B(2)-C(6)-B(5) 81.7(1), B(2)-C(6)-B(3) 69.8(1), B(3)-C(6)-B(4) 68.7(1).

in Carboranen stabilisieren läßt, indem man die Gesamtvalenzelektronenzahl in einem Käfig mit zwölf Ecken auf 28 erhöht und die  $\text{C}_2\text{B}_2$ -Einheiten sterisch belastet.

### Experimentelles

*closo-exo*-4,5-[( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Li(tmeda)]-1-Li(tmeda)-2,3-( $\text{SiMe}_3$ )<sub>2</sub>-2,3- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_4$  [14] (20.5 mmol) wurde mit wasserfreiem  $\text{NiCl}_2$  (20.8 mmol, 2.7 g) in wasserfreiem Benzol (20 mL) 12 h bei 0°C umgesetzt. Dabei wurde die Lösung dunkelbraun. Als sich dann ein schwarzer Niederschlag in geringer Menge bildete, wurde das Gemisch im Vakuum über eine Fritte gegeben. Der feste Rückstand wurde mit warmem Benzol extrahiert (3 × 10 mL) und die Extrakte mit dem Filtrat vereinigt. Alle flüchtigen Bestandteile des schwach gelben Filtrats wurden in 2 d in eine Reihe von hintereinander geschalteten Kühlfallen, die auf 0, -45, -78 und -196°C gekühlt wurden, fraktioniert. Das Lösungsmittel und tmeda kondensierten bei -78°C und *closo*-1,2-( $\text{SiMe}_3$ )<sub>2</sub>-1,2- $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_4$  **1** bei -45°C (1.2 g, 5.50 mmol, 27% Ausbeute). Im Kolben verblieb ein blaß brauner Rückstand, der im Vakuum bei 110–120°C sublimiert wurde, wobei sich auf einer auf 0°C gekühlten Fläche ein weißer kristalliner Feststoff niederschlug (1.0 g, 22% Ausbeute). Laut NMR handelt es sich dabei um ein 1:1-Gemisch aus den Isomeren **2** und **3**. Langsame Kristallisation aus Benzol/Hexan (1/1) lieferte luftstabilen **2** als farblose Plättchen (0.45 g, 1.03 mmol, 10% Ausbeute); löslich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln; Schmp. 94–95°C; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{B}_8\text{Si}_4$  (gef.): C 44.15 (44.16), H 10.19 (10.43), B 19.85 (19.60). Durch Einengen der Mutterlauge, die laut NMR-spektroskopischer Untersuchung hauptsächlich **3** enthielt, wurde ein weißer Feststoff erhalten, der im Vakuum bei 140–165°C in 4 h zweimal sublimiert wurde: **3** farblose, rechteckige Kristalle (0.49 g, 1.13 mmol, 11% Ausbeute); luftstabil, löslich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln; Schmp. 68°C; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{B}_8\text{Si}_4$  (gef.): C 44.15 (44.13), H 10.19 (10.23), B 19.85 (19.71).

Eingegangen am 17. November 1995 [Z 8560]

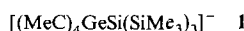
**Stichworte:** Borverbindungen · Carborane · Umlagerungen

- [1] W. N. Lipscomb, D. Britton, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 275; W. N. Lipscomb, *Science* **1966**, *153*, 373.
- [2] K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, Nelson, London, **1971**.
- [3] J. D. Kennedy, *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 34, Wiley, New York, **1986**.

# Das Dianion von Tetraphenylgermol ist aromatisch \*\*

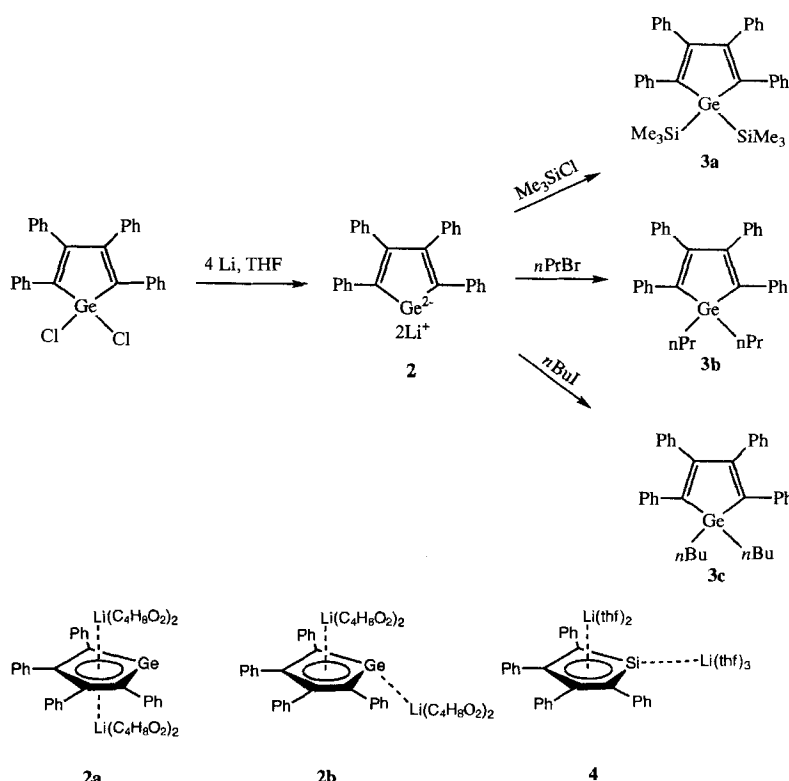
Robert West\*, Honglae Sohn, Douglas R. Powell, Thomas Müller und Yitzhak Apeloig

Die Anionen von Silolen und Germolen haben in neuerer Zeit erhebliches Interesse auf sich gezogen<sup>[1–5]</sup>. Tetraphenylgermol-dianionen wurden in THF von Hong und Boudjouk untersucht<sup>[6]</sup>, die wegen der <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Verschiebungen eine delokalisierte Struktur vorschlugen. Im Gegensatz dazu berichteten Tilley et al. kürzlich über die Struktur des Germolmonoanions **1**, das als Lithiumsalz<sup>[7]</sup> mit hochgradig lokali-



zierter Struktur sowie stark unterschiedlichen C-C-Bindungslängen innerhalb des fünfgliedrigen Rings isoliert wurde.

Wir berichten hier über die Struktur von **2**, dem Dilithiumderivat des Tetraphenylgermol-dianions, welches aus 1,1-Dichlor-2,3,4,5-tetraphenylgermol hergestellt wurde (Schema 1). In Ab-



Schema 1. Synthese von **2** und **3a–c**.

[\*] Prof. R. West, H. Sohn, Dr. D. R. Powell  
Department of Chemistry, University of Wisconsin  
Madison, WI 53706 (USA)  
Telefax: Int. + 608/262-6143  
E-mail: west@chem-wisc.edu

Dr. T. Müller  
Fachinstitut für Allgemeine und Anorganische Chemie der  
Humboldt Universität  
Hessische Str. 1–2, D-10115 Berlin  
Prof. Y. Apeloig  
Department of Chemistry  
Technion – Israel Institute of Technology  
IL-32000 Haifa (Israel)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch Mittel der National Science Foundation, der Israel–US Binational Science Foundation und der German–Israeli Foundation (GIF) unterstützt. Wir danken Youngshang Pak für wertvolle Mitarbeit. T. M. dankt Prof. Dr. N. Auner für sein Interesse und für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

- [4] D. M. P. Mingos, D. J. Wales in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, **1991**, Kap. 5, zit. Lit.
- [5] B. M. Gimarc, D. S. Warren, J. J. Ott, C. Brown, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1598.
- [6] M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8001.
- [7] G. M. Edverson, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1210.
- [8] Y. V. Roberts, B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 759.
- [9] R. Mason, K. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3802.
- [10] F. Y. Lo, C. E. Strouse, K. P. Callahan, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 428, zit. Lit.
- [11] N. S. Hosmane, L. Jia, H. Zhang, J. W. Bausch, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, T. P. Onak, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3793; H. Zhang, Y. Wang, A. K. Saxena, A. R. Oki, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Organometallics* **1993**, *12*, 3933.
- [12] T. D. Getman, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4593.
- [13] W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1343; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4818; R. B. Maynard, R. N. Grimes, *ibid.* **1982**, *104*, 5983; *Inorg. Synth.* **1983**, *22*, 215; R. N. Grimes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 55.
- [14] N. S. Hosmane, A. K. Saxena, R. D. Barreto, H. Zhang, J. A. Maguire, L. Jia, Y. Wang, A. R. Oki, K. V. Grover, S. J. Whitten, K. Dawson, M. A. Tolle, U. Siriwardane, T. Demissie, J. S. Fagner, *Organometallics* **1993**, *12*, 3001.
- [15] N. S. Hosmane, R. D. Barreto, M. A. Tolle, J. J. Alexander, W. Quintana, U. Siriwardane, S. G. Shore, R. E. Williams, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2698.
- [16] SPARTAN, Version 4.0, Wavefunction Inc., Irvine, CA, **1995**.
- [17] **2**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295 K, TMS ext.): δ = 0.20–4.0 (br., 8 H, basale und apicale BH), 0.17 (br. s, 36 H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (64.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295 K, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> ext.): δ = –30.18 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 162.1 Hz, Käfig-BH); <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295 K, TMS ext.): δ = –1.1 (q, <sup>1</sup>J(C,H) = 119.5 Hz, SiMe<sub>3</sub>), –33.32 (s, Käfig-C); IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): ν̄ = 2581 (s), 2541 (m) cm<sup>–1</sup> (B-H); MS: m/z (%): 435 (M<sup>+</sup>, 100), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 60). – **3**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295 K, TMS ext.): δ = 0.20–4.0 (br., 8 H, basale und apicale BH), 0.16 (br. s, 36 H, SiMe<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (64.2 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295 K, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> ext.): δ = –5.57 (d, <sup>1</sup>J(B,H) = 146.5 Hz, Käfig-BH); <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 295 K, TMS ext.): δ = –1.4 (q, <sup>1</sup>J(C,H) = 120.3 Hz, SiMe<sub>3</sub>), –11.41 (s, Käfig-C); IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): ν̄ = 2580 (s), 2539 (m) cm<sup>–1</sup> (B-H); MS: m/z (%): 435 (M<sup>+</sup>, 100), 73 (Me<sub>3</sub>Si, 58).
- [18] Kristallstrukturanalyse von **2** (C<sub>16</sub>H<sub>44</sub>B<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>, M<sub>r</sub> = 435.4): monoklin, P2<sub>1</sub>/n; a = 9.628(2), b = 7.332(2), c = 19.924(5) Å, β = 93.36(2)°, V = 1404.0(6) Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.030 g cm<sup>–3</sup>, μ = 0.214 mm<sup>–1</sup>; Datensammlung auf einem Siemens-R3m/V-Diffraktometer, T = 230 K (MoKα; 3.5 < 2θ < 44.0°, 1841 Reflexe); Lorentz- und Polarisationskorrekturen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und anschließender Fourier-Synthese mit dem Programm SHELXTL-Plus (G. M. Sheldrick, *Structure Determination Software Program Package*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI (USA), **1990**) gelöst und gegen F verfeinert (Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome isotrop). Das geometrische Zentrum von **2** ist Inversionszentrum. R = 0.029, wR = 0.040, GOF = 1.12 für 1431 beobachtete Reflexe. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59274 angefordert werden.
- [19] In Abb. 1 sind Bindungen zwischen Atomen dann eingezeichnet, wenn die Atomabstände weniger als 2.00 Å betragen; Atome, die weiter als 2.15 Å voneinander entfernt sind, werden als nicht miteinander wechselwirkend angesehen.
- [20] Nach MO-Rechnungen handelt es sich bei diesem Isomer um ein Intermediat, das 40.0 kJ mol<sup>–1</sup> energiereicher ist als **2**.
- [21] J. Yang, K.-J. Lu, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, unveröffentlichte Ergebnisse.