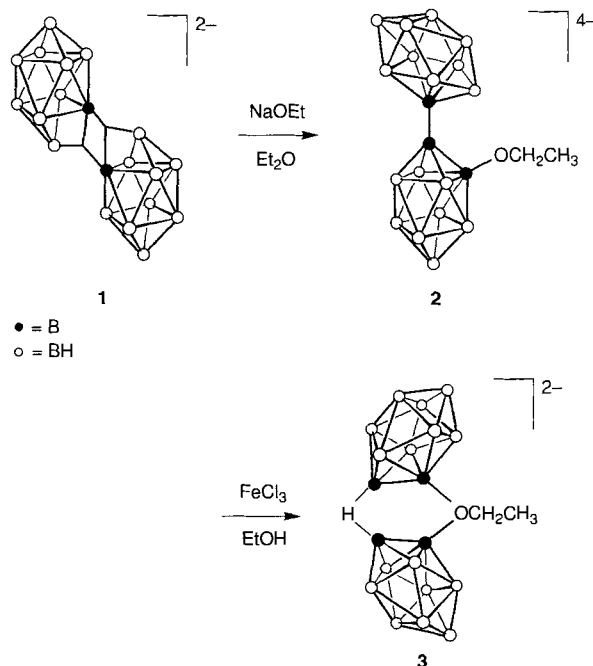
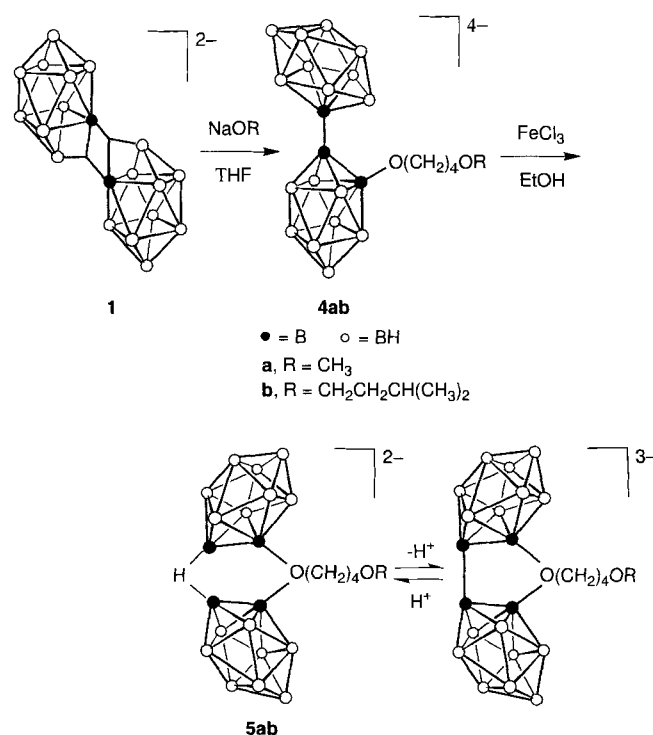


- [15] J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. B. Hoursthouse, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 667-668; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 639-640.
- [16] M. Hölscher, U. Englert, B. Zibrowius, W. F. Hölderich, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2552-2554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2491-2493.
- [17] A. Clearfield, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 89-128.
- [18] Y. Zhao, T. Tian, J. Xu, R. Xu, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao **1995**, *16*, 179-180.
- [19] M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, J. M. Thomas, J. Chen, J. Xu, T. Song, R. Xu, *Rus. Chem. Bul.* **1994**, *43*, 1787-1791.
- [20] In einem PTFE-ausgekleideten Autoklaven mit einem Volumen von 80 mL wurden $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Ethylendiaminmonohydrat, Phosphorsäure, Fluorwasserstoff und Wasser im Molverhältnis 1:1:5:2:50 sechs Tage lang auf 180 °C erhitzt (Füllvolumen 80%). Nach Abtrennen der Lösungsphase wurden nach Waschen mittels Wasser und anschließendem Behandeln mit Alkohol Kristalle von reinem **2** erhalten.
- [21] Kristallstrukturanalyse von **2**: Vierkreisgoniometer STADI-4 (STOE & Cie.) mit Graphit-Monochromator; MoK_α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; $\theta/2\theta$ -Scanmethode; 293 K; monoklin; $C2/c$, $a = 17.277(3)$, $b = 6.620(1)$, $c = 23.104(5) \text{ \AA}$; $\beta = 94.21(3)^\circ$, $Z = 8$, $V = 2635.4(8) \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{ber.}} = 2.704 \text{ g cm}^{-3}$; $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$; Reflexe (gemessen/unabhängig): 3017/2962, davon 2786 mit $I > 2\sigma(I)$, $\mu = 2.03 \text{ mm}^{-1}$; Kristallabmessungen: $0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$; Absorptionskorrektur mittels Psi-Scan; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [25]). Volle-Matrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen F^2 mit SHELXL-93 [26], 222 Parameter; Wasserstoffatome isotrop, die übrigen anisotrop; $wR_2 = 0.1152$, $R_1 = 0.0401$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405566 angefordert werden.
- [22] E. Kemnitz, C. Werner, S. I. Trojanov, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, *33*, 563-596.
- [23] Simultanthermoanalyse: Netzsch-STA-429 (Miniprobenträgersystem mit Thermoelementen Pt/PtRh10, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Referenzsubstanz Pt-Tiegel, Atmosphäre Luft 100 ml min^{-1} , Heizgeschwindigkeit 5 K min^{-1}), Probenmasse 5-15 mg.
- [24] Sorptionsmessungen: Oberflächen- und Porositätsmeßsystem ASAP-2000 (Micromeritics), Sorptionsgas N_2 , Meßtemperatur 77 K.
- [25] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for solution of crystal structures from diffraction data, Universität Göttingen, **1986**.
- [26] G. M. Sheldrick, SHELX-93, program for refinement of crystal structures from diffraction data, Universität Göttingen, **1993**.

Schema 1. Synthese von **2** und **3**.

Reaktion des Ethanolat-Ions mit **1** in Diethylether beschrieben, bei der das $[\text{ae-B}_{20}\text{H}_{17}\text{OCH}_2\text{CH}_3]^{4-}$ -Ion **2** entsteht (Schema 1)^[3]. Oxidierte man dieses, entstand das ungewöhnliche, über Sauerstoff- und Wasserstoffatome doppelt verbrückte polyedrische Borat $[\mu\text{-B}_{20}\text{H}_{17}\text{OCH}_2\text{CH}_3]^{2-}$ **3** (Schema 1)^[3].

Neuen Untersuchungen der Reaktionen von Alkoholat-Ionen RO^- mit **1** in THF zufolge entstehen nicht die erwarteten $[\text{ae-B}_{20}\text{H}_{17}\text{OR}]^{4-}$ -Ionen. Stattdessen wurden die in Schema 2 gezeigten Ionen **4** ($[\text{ae-B}_{20}\text{H}_{17}\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OR}]^{4-}$; **4a**, R = Methyl; **4b**, R = Isopentyl) erhalten. Diese weisen einen Substituenten

Schema 2. Synthese von **4a, b** und **5a, b**.

Die neuartige, $[\text{n-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -vermittelte, nucleophile Ringöffnung von Tetrahydrofuran durch Alkoholat-Ionen**

Fangbiao Li, Kenneth Shelly, Robert R. Kane, Carolyn B. Knobler und M. Frederick Hawthorne*

Die Bor-Neutroneneinfang-Therapie (BNCT, boron neutron capture therapy) ist eine zweistufig verlaufende Krebstherapie, bei der zunächst selektiv in Krebszellen signifikante Mengen des Bor-Isotops ^{10}B eingelagert werden müssen^[1]. Mit dem Ziel, die Einflüsse von Ladung, Substituenten und Struktur der anionischen Boranspezies auf die Tumorentretion zu untersuchen, wurden verschiedene Derivate des polyedrischen Borates $[\text{n-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ **1***** synthetisiert^[2, 3]. Wir haben vor kurzem die

[*] Prof. M. F. Hawthorne, F. Li, Dr. K. Shelly, Dr. C. B. Knobler
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California at Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Telefax: Int. + 310/825-5490
E-mail: mfh@chem.ucla.edu

Dr. R. R. Kane
Department of Chemistry
Baylor University, Waco, TX 76798-73348 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom U. S. Department of Energy gefördert (DE-FG02-95ER61975)

[***] Zur Bezeichnung der Isomere werden in dieser Veröffentlichung durchgängig die folgenden Präfixe verwendet: *n* für die normal- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Isomere; *ae* und *a²* für die apical-äquatorial- und apical-apical-Isomere der $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Derivate.

auf, der aus einer terminalen Alkoxygruppe besteht, die über eine Butoxygruppe an das Borat gebunden ist. Dieser Substituent entsteht bei einer von **1** unterstützten Ringöffnung eines THF-Moleküls durch ein nucleophiles Alkoholat-Ion. Die nachfolgende Oxidation von **4** führte zu den sauerstoff- und wasserstoffverbrückten Boraten **5** (Schema 2). Wir beschreiben hier Synthese, Kristallstruktur und Reaktionen von **5**.

Bei Zugabe von $(Et_3NH)_2[1]^{4-}$ zu einer gerührten Suspension von NaOR (in situ aus NaH und ROH hergestellt) in trockenem THF bildete sich $Na_4[4]$ in hoher Ausbeute (Schema 2). Isoliert wurde das Tetramethylammoniumsalz. Wäßrige Lösungen von **4** sind nur unter basischen Bedingungen stabil. In neutralen wäßrigen Medien isomerisiert $[ae-B_{20}H_{17}O(CH_2)_4OR]^{4-}$ langsam zu $[a^2-B_{20}H_{17}O(CH_2)_4OR]^{4-}$; in stark sauren Lösungen (1 N HCl) zerfällt **4** in $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ und weitere, nicht identifizierte Produkte.

Oxidiert man **4** bei Raumtemperatur in ethanolischer Lösung mit Eisen(III)-Ionen, so entstehen die Ionen **5**, die in Ausbeuten von etwa 70 % als Tetramethylammoniumsalze isoliert wurden (Schema 2). Die Produkte wurden durch Elektrospray-Ionisations-Massenspektren (ESI-MS) sowie 1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren charakterisiert. Eine Röntgenstrukturanalyse von $(Me_4N)_2[5b]^{4-}$ (Abb. 1) ergab, daß das Dianion aus zwei vollständigen Decaboratkäfigen besteht, die durch ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom verbunden sind. Die Bindungs-

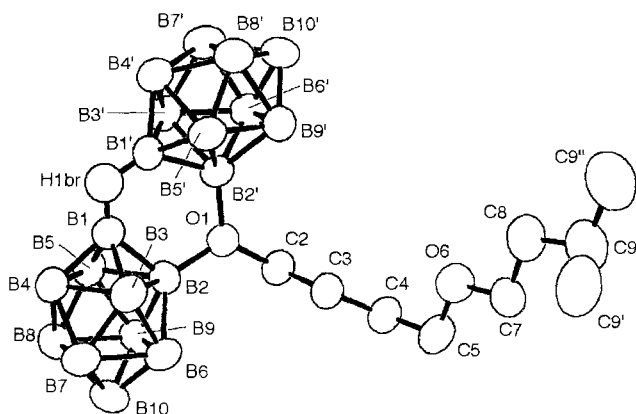
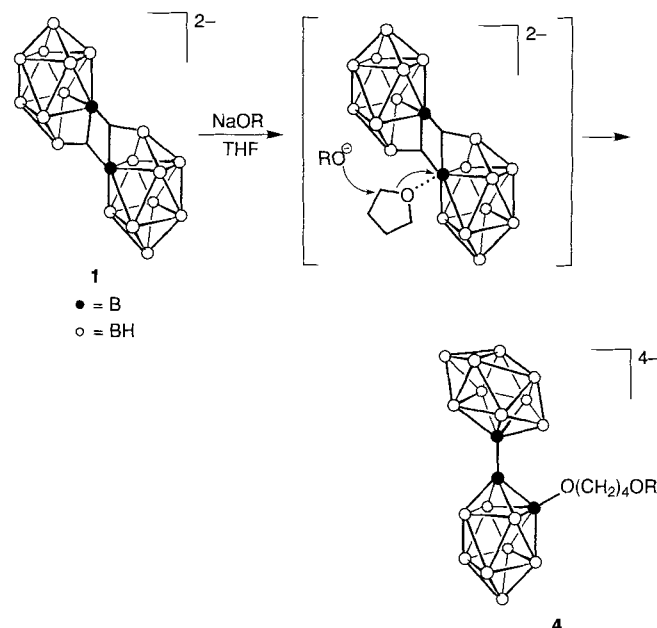


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **5b** im Kristall mit Atombezeichnungen. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die terminalen B-H-Wasserstoffatome weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: O1-B2 1.500(6), O1-B2' 1.499(6), B1-B2 1.651(7), B1'-B2' 1.652(7), B1-B1' 1.895(7), B1-H1br 1.23(5), B1'-H1br 1.16(5), O1-C2 1.469(5), B2-O1-B2' 113.5(3), O1-B2-B1 112.5(4), B1'-B2'-O1 112.6(4), B1-H1br-B1' 112(4), B2-O1-C2 122.9(3), B2-O1-C2 123.0(3).

längen innerhalb der Decaboratkäfige weisen erwartete Werte auf und ähneln denen in anderen Strukturen, die sich von $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ableiten. Die Brückenatome zwischen den Boratkäfigen bedingen die Bildung eines nahezu planaren sechsgliedrigen B-H-B-O-B-Ringes. Diese Anordnung liegt auch im polyedrischen Borat $[\mu-B_{20}H_{17}OH]^{2-}$ **6** vor^[3]. Das Kohlenstoffatom C2 liegt ebenfalls in der Ebene des sechsgliedrigen Rings, und das dreifach koordinierte Sauerstoffatom O1 von **5b** ist trigonal-planar umgeben. Die Summe der drei Bindungswinkel um O1 beträgt 359.4°, was dem Wert 353.7° in **6** ähnelt^[3]. Diese planare Geometrie bei dreifach koordinierten Sauerstoffatomen wurde bereits in anderen Verbindungen gefunden, in denen Sauerstoffatome an Borane und Carborane gebunden sind^[6].

Ein auffälliges Merkmal der Struktur von **5b** ist die -O(CH₂)₄-Gruppe, die zwischen dem Boratkäfig und dem Iso-

pentoxyrest inseriert ist. Sie entstand durch den nucleophilen Angriff eines Alkoholat-Ions auf ein THF-Molekül des Lösungsmittels und dessen nachfolgende Ringöffnung (Schema 3). Das Produkt dieser Reaktion, **4**, kann dann zu **5** oxidiert werden.

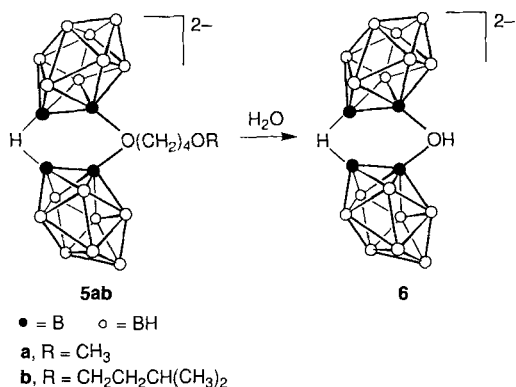


Schema 3. Postulierter Mechanismus bei der Synthese von **4**.

Von Metallkationen oder neutralen Lewis-Säuren katalysierte nucleophile Ringöffnungen von THF sind bereits bekannt^[7], aber ähnliche Reaktionen, an denen Anionen beteiligt sind, bislang nicht. Unseres Wissens ist das elektrophile $[n-B_{20}H_{18}]^{2-}$ -Ion das einzige Anion, das für Reaktionen dieser Art ausreichend Lewis-acid ist. Für die Bildung eines diskreten Komplexes **1**(thf) gibt es keine Hinweise. Die ^{11}B -NMR-Spektren von **5b** in THF, H₂O, CH₃CN und CH₂Cl₂ sind im wesentlichen identisch. Es kann aber, wie in Schema 3 gezeigt, davon ausgegangen werden, daß sich bei der Solvatisierung von **1** durch THF ein Lösungsmittelmolekül in der Nachbarschaft eines elektrophilen Boratoms von **1** aufhält. Ein sich näherndes nucleophiles Alkoholat-Ion kann die Solvathülle des Boratoms offensichtlich nicht durchdringen, bevor es ein α -ständiges Kohlenstoffatom des THF-Moleküls angreift. Die resultierende nucleophile Ringöffnung wird durch die beginnende Bindungsbildung zwischen dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls und einem elektrophilen Boratom von **1** unterstützt. Bei Verwendung von THF als Lösungsmittel gibt es keine Hinweise auf die Bildung eines einfachen Alkoholats $[ae-B_{20}H_{17}OR]^{4-}$; dieses erhält man, wenn die Reaktion in Diethylether durchgeführt wird^[3].

Bei der Hydrolyse von **5** in H₂O bei 100 °C entstand **6** in etwa 75 % Ausbeute (Schema 4). Die Bildung von **6** bei der Hydrolyse von **3** ist bekannt^[3]. Das Anion **6** ist eine gute Ausgangsverbindung für die Synthese von O-alkylierten Derivaten mit anderen Substituenten am Sauerstoffatom^[3].

Das verbrückende Wasserstoffatom von **5** ist schwach acid und kann mit wäßrigen Basen titriert werden (Schema 2). Bei dieser Deprotonierung bildet sich das $[\mu-B_{20}H_{16}O(CH_2)_4OR]^{3-}$ -Ion, das von **5** leicht im ^{11}B -NMR-Spektrum unterschieden werden kann. Der pK_a -Wert des Brückenwasserstoffatoms wurde auf 6.3 geschätzt^[8]; dieser Wert ähnelt dem von $[a^2-B_{20}H_{19}]^{3-}$ ($pK_a = 7.3$)^[9], in dem die Brücke Wasserstoffatome, nicht aber wie in **5** Sauerstoffatome enthält.

Schema 4. Hydrolyse von **5a,b**.

Die ungewöhnliche, durch **1** vermittelte, Ringöffnungs- und Insertionsreaktion von THF kann effizient zur Synthese von sauerstoffs-substituierten Derivaten dieses polyedrischen Borates mit Etherfunktionen genutzt werden. Untersuchungen zur Ausweitung des Verfahrens auf andere Nucleophile und cyclische Ether sind im Gang.

Experimentelles

(Me₄N)₄[**4a**]: Zu einer gerührten Suspension von NaH (500 mg, 20.8 mmol) und Methanol (500 mL, 12.4 mmol) in 125 mL THF gibt man trockenes (Et₃NH)₂[**1**] (2.00 g, 4.57 mmol). Dabei entwickelte sich Wasserstoffgas, die Mischung wurde bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man Na₄[**4a**] als Rohprodukt, das in 100 mL absolutem Ethanol aufgelöst wurde. Bei Zugabe von Tetramethylammoniumhydroxid im Überschuß fiel weißes (Me₄N)₄[**4a**] aus, das abfiltriert, mit absolutem Ethanol (3 × 30 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 2.54 g (Me₄N)₄[**4a**] (4.01 mmol, 88%). ¹H-NMR (160 MHz, H₂O): δ = 7.9 (2B, B-B), 2.9 (1B, B-H apical), 2.6 (2B, B-O und B-H apical), -9.4 (1B, B-H apical), -24.3, -25.6, -29.2, -33.6 (insgesamt 14B, B-H äquatorial); ¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 3.35 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.27 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 3.22 (s, 3H), 1.36 (m, 2H), 1.28 (m, 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 72.79, 70.11, 57.62, 27.46, 25.27; ESI-MS (m/z): 169.2 [(H)₂(B₂₀H₁₇O(CH₂)₄OCH₃)₂]²⁻, 339.2 [(H)₃(B₂₀H₁₇O(CH₂)₄OCH₃)₂]¹⁻, 412.5 [(Me₄N)(H)₂(B₂₀H₁₇OCH₂)₂]¹⁻.

(Me₄N)₄[**4b**]: Synthese wie bei **4a**. Anstelle von Methanol wurde Isopentylalkohol (1.00 mL, 9.18 mmol) verwendet. Ausbeute an (Me₄N)₄[**4b**] 2.84 g (4.11 mmol, 90%). ¹H-NMR (160 MHz, H₂O): δ = 7.5 (2B, B-B), 3.5 (1B, B-H apical), -2.1 (2B, B-O und B-H apical), -8.0 (1B, B-H apical), 24.35, 25.45, 28.72, 30.68, 32.61 (insgesamt 14B, B-H äquatorial); ¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 3.29 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.26 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.14 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.93 (m, 2H), 1.53 (m, 1H), 1.33 (m, 2H), 1.15 (m, 2H), 0.83 (d, J = 7.0 Hz, 6H); ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 69.39, 65.46, 55.42, 38.33, 24.92, 24.90, 21.99, 17.83. ESI-MS (m/z): 196.8 [(H)₂(B₂₀H₁₇O(CH₂)₄OCH₂CH₂CH(CH₃)₂)₂]²⁻, 395.8 [(H)₃(B₂₀H₁₇O(CH₂)₄OCH₂CH₂CH(CH₃)₂)₂]¹⁻, 468.8 [(Me₄N)(H)₂(B₂₀H₁₇OCH₂CH₂CH(CH₃)₂)₂]¹⁻.

(Me₄N)₂[**5a**]: Aus (Et₃NH)₂[**1**] (2.00 g, 4.57 mmol) wurde eine Suspension von Na₄[**4a**] in THF wie oben beschrieben vorbereitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 50 mL absolutem Ethanol aufgelöst. Eine Lösung von wasserfreiem FeCl₃ (2.30 g, 14.2 mmol) in 100 mL absolutem Ethanol wurde zugegeben und die Mischung 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert und vom Filtrat das Ethanol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL H₂O aufgenommen und auf 0 °C abgekühlt. Durch Zugabe einer Lösung von Me₄NCl in Wasser wurde (Me₄N)₂[**5a**] ausgefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und in 50 mL CH₃CN/H₂O aufgelöst. Nach der Passage durch eine Kationen-Austauschersäule (Bio-Rad AG 50W-X2, Natrium-Form) enthält die Lösung Na₄[**5a**]. Das Produkt wurde erneut durch Zugabe von Me₄NCl ausgefällt und nach dem Abfiltrieren als weißes Pulver erhalten. Umkristallisieren aus CH₃CN/C₂H₅OH lieferte [Me₄N]₂[**5a**] (1.52 g, 3.13 mmol, 69%). ¹H-NMR (160 MHz, H₂O): δ = 14.0 (2B, B-B), 6.2 (2B, B-H apical), -8.8 (2B, B-O-B), -20.7, -26.8, -29.5 (insgesamt 14B, B-H äquatorial); ESI-MS (m/z): 165.7 [B₂₀H₁₇O(CH₂)₄OCH₃]²⁻, 336.1 [(H)(B₂₀H₁₇O(CH₂)₄OCH₃)₂]¹⁻, 410.5 [(Me₄N)(B₂₀H₁₇O(CH₂)₄OCH₃)₂]¹⁻. Die Verbindung wurde in CH₃CN/H₂O (1/1) aufgelöst. Durch Ionenaustausch entstand eine Lösung von Na₂[**5a**]. ¹H-NMR (400 MHz, D₂O): δ = 2.76 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.70 (m, 3H), 0.70 (m, 2H), 0.62 (m, 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 82.81, 71.32, 57.51, 23.54, 23.38.

(Me₄N)₂[**5b**]: Die Synthese wurde ausgehend von Na₄[**4b**] analog der Synthese von [Me₄N]₂[**5a**] aus Na₄[**4a**] durchgeführt. Ausbeute: 1.75 g (3.23 mmol, 71%). ¹H-NMR (160 MHz, H₂O): δ = 14.7 (2B, B-B), 7.0 (2B, B-H apical), -8.4

(2B, B-O-B), -19.85, -20.50, -26.22, -28.89 (insgesamt 14B, B-H äquatorial); ESI-MS (m/z): 195.8 [B₂₀H₁₇O(CH₂)₄OCH₂CH₂CH(CH₃)₂]²⁻, 466.2 [(Me₄N)(B₂₀H₁₇O(CH₂)₄OCH₂CH₂CH(CH₃)₂)₂]¹⁻. Die Verbindung wurde in CH₃CN/H₂O (1/1) aufgelöst. Durch Ionenaustausch entstand eine Lösung von Na₂[**5b**]. ¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ = 2.90 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.81 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 2.73 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.07 (m, 1H), 0.87 (m, 2H), 0.78 (m, 2H), 0.67 (m, 2H), 0.33 (d, J = 6.6 Hz, 6H); ¹³C-NMR (100 MHz, D₂O): δ = 82.76, 69.33, 68.90, 37.21, 24.29, 23.81, 23.62, 22.00.

(Me₄N)₂[**6**]: Festes (Me₄N)₂[**5a**] (1.00 g, 2.06 mmol) wurde unter Erwärmen in 50 mL H₂O gelöst, die Mischung anschließend 24 h unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen der Lösung auf 0 °C bildete sich ein weißer Feststoff, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde. Umkristallisieren aus CH₃CN/H₂O lieferte (Me₄N)₂[**6**] (610 mg, 77%). Das Produkt wurde ¹H-NMR-spektroskopisch und ESI-massenspektrometrisch identifiziert [3]. Bei der Hydrolyse von (Me₄N)₂[**5b**] entstand (Me₄N)₂[**6**] in 74% Ausbeute.

Eingegangen am 9. Juli 1996 [Z9315]

Stichworte: Borverbindungen · Clusterverbindungen · Nucleophile Ringöffnung

- [1] M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 997–1033; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 950–984.
- [2] D. A. Feakes, K. Shelly, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 3029–3033; K. Shelly, D. A. Feakes, M. F. Hawthorne, T. A. Krish, W. F. Bauer, *ibid.* **1992**, *89*, 9039–9043.
- [3] F. Li, K. Shelly, R. R. Kane, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6506–6507.
- [4] M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, P. F. Stokely, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1893–1899; B. L. Chamberland, E. L. Muettetries, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1450–1456.
- [5] Kristallographische Daten von [Me₄N]₂[**5b**] (farblose Kristalle aus Ethanol/Acetonitril): B₂₀C₁₇H₆₀N₂O₂, M_r = 540.9. Kristallabmessungen: 0.25 × 0.3 × 0.48 mm; Syntax PI-Diffraktometer, Cu_{Kα}-Strahlung, λ = 1.5418 Å, 298 K. Scanmodus θ-2θ bis 2θ_{max} = 115°; Elementarzellenparameter wurden aus 29 genau zentrierten Reflexen mit 17.7 < 2θ < 36.2° bestimmt: monoklin, P2₁/c, a = 11.714(3), b = 19.951(6), c = 15.972(5) Å, β = 98.883(8)°, V = 3688 Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 0.97 g cm⁻³, μ = 3.4 cm⁻¹. Von 4410 gemessenen, unabhängigen Reflexen (+h, +k, ±l) wurden 2846 als beobachtet gewertet (I > 2σ(I)), die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. 474 verfeinerte Parameter, maximale Restelektroendichte 0.39 e Å⁻¹, Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen |F²|; R = 0.086 für die beobachteten, R_w = 0.276 für alle 4410 Reflexe. Alle Reflexe wurden in die Verfeinerungen einbezogen; alle verwendeten Programme sind im UCLA Crystal Structure Package enthalten; Korrektur für Lorentz- und Polarisierungseffekte sowie Sekundärextinktion, keine Absorptionskorrektur. Für diese Arbeit wurden unter anderem lokal modifizierte Versionen der folgenden Programme verwendet: CARESS (Broach, Coppens, Becker, Blessing, Analyse der Linienform, Korrekturen für Lorentz- und Polarisierungseffekte), ORFELS (Busing, Martin, Levy, Berechnung der Strukturparameter, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in der Gesamtmatrix), SHELXL76, SHELXL86, SHELXL93 (Sheldrick, Kristallstrukturpaket) und ORTEP (Johnson). Mit Ausnahme der Stickstoffatome der Kationen wurden alle Nichtwasserstoffatome mit nichtisotropen Parametern verfeinert; Mit Ausnahme des B-H-B-Wasserstoffatoms wurden alle Wasserstoffatome in berechnete Positionen eingesetzt. Lageparameter des Brückenwasserstoffatoms wurden variabel definiert. Wasserstoffatomen wurden isotrope Auslenkungsparameter zugewiesen, die in etwa denen der zugehörigen Atome entsprechen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturparameter) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-116“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk)
- [6] T. Peymann, E. Lork, D. Gabel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1355–1360; D. F. Mullica, E. L. Sappenfield, F. G. A. Stone, S. F. Woolam, *Organometallics* **1994**, *13*, 157–166; Z. Wang, E. Sinn, R. N. Grimes, *ibid.* **1985**, *24*, 834–839.
- [7] W. J. Evans, T. A. Ulibarri, L. R. Chamberlain, J. W. Ziler, D. Alvarez, *Organometallics* **1990**, *9*, 2124–2130; M. E. Woodhouse, F. D. Lewis, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5586–5594; S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.* **1980**, *37*, 1–144.
- [8] Der pK_a-Wert des Wasserstoffatoms in der Brücke wurde aus dem pH-Wert bei Halbneutralisation einer Titration von Na₂[**5a**] und Na₂[**5b**] in wässrigem Medium abgeschätzt.
- [9] R. Watson-Clark, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2963–2966.