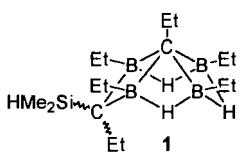


**Das erste 2-Carba-*nido*-pentaboran(8)-Derivat;
Struktur von Natriumhexaethyl-2,4-dicarba-*nido*-hexaborat(1–)****

Bernd Wrackmeyer*, Hans-Jörg Schanz und
Wolfgang Milius

Professor Walter Siebert zum 60. Geburtstag gewidmet

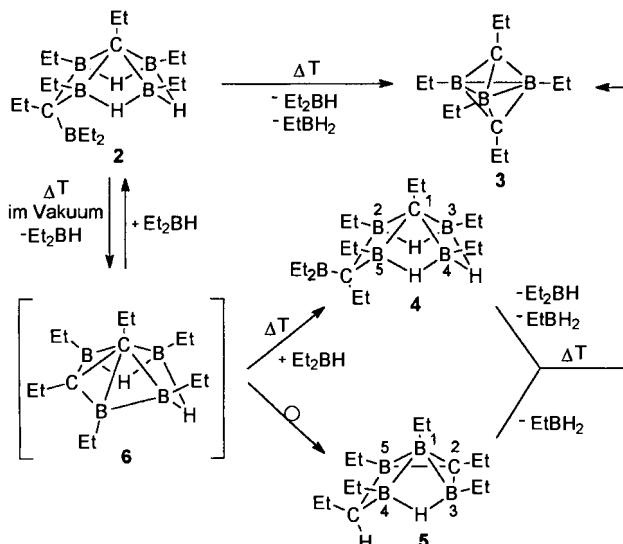
C,B-alkylierte Carborane wurden bereits in den sechziger Jahren synthetisiert, kurz nachdem die Carboranchemie ihren Anfang genommen hatte.^[1, 2] Eine erneute Untersuchung einiger dieser Reaktionen ist vielversprechend, da mechanistische Details aufgeklärt werden könnten und zudem die Möglichkeit besteht, potentielle Zwischenstufen mit neuen Carboran-Strukturen nachzuweisen oder sogar zu isolieren.^[3–6] Ferner sind peralkylierte Polyborane und auch Carborane aufgrund ihrer deutlich erhöhten thermischen Stabilität gegenüber den teilweise alkylierten Derivaten oder den Stammverbindungen von Interesse.^[1, 4]



Kürzlich haben wir über einen Zugang zu 1-Carba-*arachno*-pentaboran(10)-Derivaten **1** berichtet,^[5a] und die Schlüsselstellung des analogen Carborans **2** auf dem Weg zu Pentaethyl-1,5-dicarba-*clos*-pentaboran(5) **3** wurde bewiesen^[6] (Schema 1). Diese Umwandlung des *arachno*- in das *clos*-Carboran sollte von der Bildung anderer Carborane, möglicherweise mit *nido*-Struktur, begleitet sein. Obwohl deren Existenz in der Reaktionslösung vorgeschlagen wurde^[6], blieben Zusammensetzung und Struktur unaufgeklärt. Nun gelang es, zwei Zwischenstufen dieser Umwandlung abzutrennen und zu isolieren, das 1-Carba-*arachno*-pentaboran(10) **4**, das *syn*-Isomer von **2**, und das 2-Carba-*nido*-pentaboran(8) **5**, der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse. Die vorgeschlagenen Strukturen leiten sich aus den ¹H-, ¹¹B- und ¹³C-

Kürzlich haben wir über einen Zugang zu 1-Carba-*arachno*-pentaboran(10)-Derivaten **1** berichtet,^[5a] und die Schlüsselstellung des analogen Carborans **2** auf dem Weg zu Pentaethyl-1,5-dicarba-*clos*-pentaboran(5) **3** wurde bewiesen^[6] (Schema 1). Diese Umwandlung des *arachno*- in das *clos*-Carboran sollte von der Bildung anderer Carborane, möglicherweise mit *nido*-Struktur, begleitet sein. Obwohl deren Existenz in der Reaktionslösung vorgeschlagen wurde^[6], blieben Zusammensetzung und Struktur unaufgeklärt. Nun gelang es, zwei Zwischenstufen dieser Umwandlung abzutrennen und zu isolieren, das 1-Carba-*arachno*-pentaboran(10) **4**, das *syn*-Isomer von **2**, und das 2-Carba-*nido*-pentaboran(8) **5**, der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse. Die vorgeschlagenen Strukturen leiten sich aus den ¹H-, ¹¹B- und ¹³C-

tatoren bewiesen^[6] (Schema 1). Diese Umwandlung des *arachno*- in das *clos*-Carboran sollte von der Bildung anderer Carborane, möglicherweise mit *nido*-Struktur, begleitet sein. Obwohl deren Existenz in der Reaktionslösung vorgeschlagen wurde^[6], blieben Zusammensetzung und Struktur unaufgeklärt. Nun gelang es, zwei Zwischenstufen dieser Umwandlung abzutrennen und zu isolieren, das 1-Carba-*arachno*-pentaboran(10) **4**, das *syn*-Isomer von **2**, und das 2-Carba-*nido*-pentaboran(8) **5**, der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse. Die vorgeschlagenen Strukturen leiten sich aus den ¹H-, ¹¹B- und ¹³C-



Schema 1.

[*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Dipl.-Chem. H.-J. Schanz, Dr. W. Milius

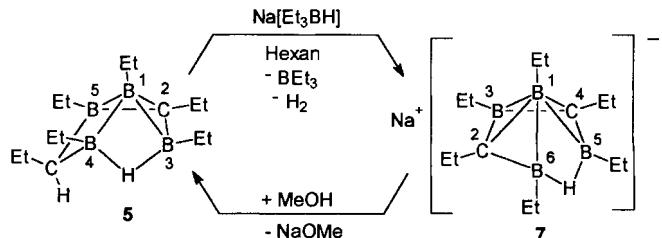
Anorganische Chemie II
Universität Bayreuth
D-95440 Bayreuth
Telefax: Int. + 921/552157

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

NMR-Datensätzen ab (siehe Experimentelles), und die NMR-Signale wurden, wie für **1** beschrieben, zugeordnet.^[5a]

Die Bildung von **5** aus **2** kann durch die intramolekulare Abspaltung von „Et₂BH“^[7] erklärt werden, wobei das Brückenkohlenstoffatom in das Carborangerüst integriert wird. Es gibt keinen NMR-spektroskopischen Beweis für die Existenz eines langlebigen 1,2-Dicarba-*nido*-hexaboran(8)-Derivats **6** als Primärprodukt nach der Freisetzung von „Et₂BH“. Fungiert **6** als Zwischenstufe, dann bildet sich das Carboran **5**, wenn das Kohlenstoffatom in der ungünstigen apicalen Position^[8] in die Brückenposition wechselt, unter der Aufnahme eines Wasserstoffatoms, das sich vorher in einer B-H-B-Brücke befand. Eines der Boratome übernimmt die apicale Position, was in Übereinstimmung mit der selektiven Bildung des *anti*-Isomers von **5** steht. Unter den experimentellen Bedingungen werden diese Prozesse von der Isomerisierung von **2** zu **4** begleitet, da die kurzlebige Zwischenstufe **6** mit „Et₂BH“ sowohl zu **2** als auch zu **4** reagieren kann. In frisch hergestellten Proben von **2** sind keine messbaren Mengen (< 3%) des *syn*-Isomers **4** vorhanden. Werden diese Proben für einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur aufbewahrt, so nimmt die Menge an **4** langsam zu, und auch die Bildung von **3** wird beobachtet; jedoch weisen ¹¹B-NMR-Spektren nicht auf das Vorhandensein merklicher Mengen von **5** hin. Die intramolekulare Abspaltung von „Et₂BH“ in **4** ist sterisch gehindert, weshalb eine Umwandlung von **4** in **5** nicht so leicht stattfindet. Weiteres Erwärmen von **4** oder **5**, oder eines Gemisches aus **4** und **5**, führt^[6] schließlich zur Bildung des *clos*-Carborans **3**. Die angenommene Struktur von **5** legt auch nahe, daß bei weiterem Erwärmen im nächsten Schritt „EtBH₂“ abgespalten wird, was geradewegs zu **3** führt.

Das Carboran **5** kann durch Reaktion mit Na[Et₃BH] in Hexan deprotoniert werden, wobei Natriumhexaethyl-2,4-dicarba-*nido*-hexaborat(1–) **7** gebildet wird. Dort ist das verbrückende sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom in **5** Teil des Carborangerüstes geworden (Schema 2). Das einfache Anion [2,4-



Schema 2.

C₂B₄H₇[–] wurde auf anderem Wege dargestellt, jedoch ohne daß seine Struktur bestimmt und seine Reaktivität untersucht wurde.^[9] Die Reaktion von **7** mit Methanol ergibt wiederum **5**, und die Reaktion von **7** mit deuteriertem Methanol ergibt **5** mit einer C(Et)D-Brücke; die B-H-B-Brücke bleibt unberührt. Unseres Wissens nach ist dies das erste Beispiel für den reversiblen Einbau eines Kohlenstoffatoms in ein Carborangerüst.

Das Natriumsalz **7** kristallisiert als Dimer aus Toluollösungen. Die Molekülstruktur von **7** wurde mit Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1).^[10] Die Struktur unterscheidet sich deutlich von der des bekannten {Na(THF)[2,3-(Me₃Si)₂-2,3-C₂B₄H₅]₂}[–],^[11] da das Dimer von **7** ohne Lösungsmittel kristallisiert, und die Anwesenheit der Ethylgruppen von großer Bedeutung ist. Beide Natriumatome [d_{Na-Na} = 348.0(2) pm] sind eingebettet und abgeschirmt in einem Käfig, den die Ethylgrup-

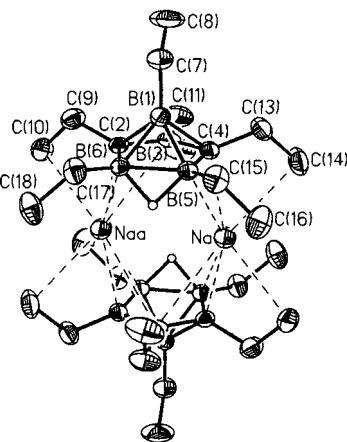


Abb. 1. Struktur von **7** (Dimer) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: Na-Naa 348.0(2), Na-B(3) 313.0(3), Na-B(5) 289.6(3), Na-C(4) 251.3(3), Na-C(14) 287.7(4), B(1)-B(3) 182.6(4), B(1)-B(5) 174.2(4), B(1)-B(6) 174.9(4), B(1)-C(2) 170.2(3), B(1)-C(4) 170.7(4), C(2)-B(3) 154.3(4), C(2)-B(6) 157.2(4), C(4)-B(5) 155.7(4); C(2)-B(3)-C(4) 106.7(2), B(3)-C(2)-B(6) 113.8(2), C(2)-B(6)-B(5) 102.2(2), C(4)-B(5)-B(6) 103.6(2), C(2)-B(1)-B(3) 51.7(2), C(2)-B(1)-C(4) 93.8(2), C(2)-B(1)-B(5) 99.1(2), C(2)-B(1)-B(6) 54.2(1), B(1)-C(7)-C(8) 115.2(2), B(3)-C(11)-C(12) 114.1(3), B(5)-C(15)-C(16) 115.4(2), B(6)-C(17)-C(18) 116.2, C(2)-C(9)-C(10) 114.3(2), C(4)-C(13)-C(14) 115.3(2).

pen bilden. Es liegen zahlreiche, kurze Na-H- (besonders zu den Wasserstoffatomen von C(14)), Na-C- und Na-B-Kontakte vor; das B(5)-H-B(6)-Wasserstoffatom ist nicht daran beteiligt.

Die Untersuchung des Weges zum *closo*-Carboran **3** hat nicht nur die Existenz neuer Carborane belegt – als relativ stabile Zwischenstufen, wie **2**, **4** und **5** –, sondern hat auch den Zugang zum neuen Anion $[\text{Et}_6\text{-nido-2,4-C}_2\text{B}_4\text{H}]^-$ von **7** eröffnet, welches ein beachtliches Synthesepotential in Reaktionen mit Elektrophilen haben sollte.

Experimentelles

5 und **4**: Das Carboran **2** [6] (3.217 g, 10.25 mmol) wurde 2 h im Vakuum auf 85 °C erhitzt. Der gelbliche viskose Rückstand (1.995 g, 62%) wurde als Verbindung **4** (> 80% Reinheit, laut NMR) identifiziert. Durch wiederholte Destillation des kondensierten Produkts wurde 0.772 g (31%) **5** (> 90% Reinheit laut NMR) als farblose Flüssigkeit erhalten, Sdp. 79–81 °C/10⁻⁴ Torr.

4: IR: ν (BHB) 2100 cm⁻¹, ¹H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2): δ = -1.34 (breit, 1 H, B(3)-H-B(4)), 0.26 (breit, 2 H, B(2)-H-B(3), B(4)-H-B(5)), 1.77 q, 1.15 t (5 H, C(1)-Et), 1.29 q, 1.37 t (5 H, μ -C-Et), 0.69 m, 0.86 m, 0.62 t, 0.90 t (2 OH, B(2,3,4,5)-Et), 0.99 m, 1.05 t (10 H, μ -C-BEt₂); ¹¹B-NMR (80.3 MHz, CD_2Cl_2): δ = 82.9 (μ -C-BEt₂), 13.3 (B(2,5)), -12.1 (B(3,4)); ¹³C-NMR (62.9 MHz, -60 °C, CD_2Cl_2): δ = 7.8 (breit, C(1)), 17.2 (breit, μ -C) 17.5, 13.9 (C(1)-Et), 31.5, 16.0 (μ -C-Et), 2.3 (breit), 8.2 (breit), 12.3, 13.4 (B(2,3,4,5)-Et), 18.5 (breit), 8.9 (μ -C-BEt₂).

5: ¹H-NMR (250 MHz, 25 °C, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): δ = -2.15 (breit, 1 H, B(3)-H-B(4)), -1.47 m, 1.88 m, 2.20 m, 1.06 m (6 H, μ -CHEt), 0.02 m, 0.52 t (5 H, B(1)-Et), 1.00 m, 0.73 t (5 H, B(5)-Et), 0.52 m, 1.36 t (5 H, C(2)-Et), 1.01 m, 1.09 t, 1.01 m, 1.19 t (10 H, B(3,4)-Et); ¹¹B-NMR (80.3 MHz, 25 °C, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): δ = -27.8 (B(1)), 17.8, 12.3 (B(3,4)), 39.6 (B(5)); ¹³C-NMR (62.9 MHz, -40 °C, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): δ = 91.5 (breit, C(2)), 41.3 (breit, μ -C (¹J(¹³C, ¹H) = 100.0 Hz)), 0.4 (breit), 12.0 (B(1)-Et), 5.9 (breit), 16.0 (B(5)-Et), 17.0, 18.2 (C(2)-Et), 4.5 (breit), 13.7, 5.9 (breit), 13.7 (B(3,4)-Et), 21.8, 11.5 (μ -C-Et).

7: Eine Lösung von $[\text{NaBEt}_3\text{H}]$ in Hexan (6.02 M; 0.14 mL, 0.84 mmol) wurde unter Röhren zu einer Lösung von 0.204 g (0.836 mmol) von **5** in 5 mL Hexan zugegeben. Dabei wurde H_2 freigesetzt. Nach 10 min wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der farblose Feststoff wurde erneut in Toluol gelöst; beim Kühlen auf -20 °C kristallisierte **7** (Schmp. > 125 °C (Zers.)) in beinahe quantitativer Ausbeute. ¹H-NMR (250 MHz, 25 °C, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): δ = -3.39 (breit, 1 H, B(5)-H-B(6)), 0.65 m, 1.12 t (5 H, B(1)-Et), 2.12 m, 1.85 m, 0.92 m (10 H, C(2,4)-Et), 0.16 m, 0.76 t (5 H, B(3)-Et), 0.37 m, 1.04 m (10 H, B(5,6)-Et); ¹¹B-NMR (80.3 MHz, 25 °C, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): δ = -39.1 (B(1)), 10.3 (B(5,6)), 28.9 (B(3)); ¹³C-NMR (75.5 MHz, -30 °C, $[\text{D}_6]\text{Toluol}$): δ = 86.5 (breit, C(2,4)), 21.8, 20.0 (C(2,4)-Et), 5.5 (breit), 13.1 (B(1)-Et), 6.3 (breit), 14.6 (B(3)-Et), 8.6 (breit), 15.7 (B(5,6)-Et).

Eingegangen am 20. Juli 1996 [Z 9265]

Stichworte: Bor · Carborane · Elektronenmangel

- [1] a) R. Köster, G. W. Rotermund, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1667–1671; b) R. Köster, G. Benedikt, M. A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 719, 187–209; c) R. Köster, H. J. Horstschäfer, P. Binger, K. Mattschei, *ibid.* **1975**, 1339–1356; d) P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675–2680.
- [2] Eine führende Übersicht über die frühe Entwicklung der Carboranchemie: R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, London, 1970.
- [3] N. S. Hosmane, H. Zhang, J. A. Maguire, Y. Wang, C. J. Thomas, T. G. Gray, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1093–1095; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1000–1002.
- [4] W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1470–1473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1332–1334.
- [5] a) R. Köster, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2380–2382; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2294–2296; b) B. Gangnus, H. Stock, W. Siebert, M. Hofmann, P. von Ragué Schleyer, *ibid.* **1994**, 106, 2383–2384 bzw. **1994**, 33, 2296–2298; c) M. A. Fox, R. Greatrex, M. Hofmann, P. von Ragué Schleyer, *ibid.* **1994**, 106, 2384–2386 bzw. **1994**, 33, 2298–2300.
- [6] R. Köster, R. Boese, B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1961–1962.
- [7] Die Formel „Et₂BH“ wird zur Vereinfachung benutzt: Tetraethylboran(6) wird als Gemisch mit Triethylboran und geringen Mengen anderer Ethyldiborane(6) erhalten: R. Köster, G. Bruno, P. Binger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 644, 1–22.
- [8] R. E. Williams in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, **1991**, Kap. 2.
- [9] T. Onak, B. Lockman, G. Haran, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2115–2118.
- [10] Röntgenstrukturanalyse des Dimers **7** ($\text{C}_{28}\text{H}_{62}\text{B}_8\text{Na}_2$; $M = 531.2$; farbloser Kristall von unregelmäßiger Gestalt; $0.40 \times 0.30 \times 0.25$ mm): monoklin; P_{2_1}/n ; $a = 10.347(2)$, $b = 13.791(2)$, $c = 12.365(2)$ Å, $\beta = 100.22(2)$ °; $V = 1736.4$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.016$ g cm⁻³; Datensammlung mit einem Siemens-P4-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$; Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073$ Å; $2.0 < 2\theta < 55$ °); $T = 173$ K; 5165 Reflexe, 3954 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0355$), 2731 beobachtete Reflexe, [$F > 3.0\sigma(F)$]; Lorentz- und Polarisationskorrekturen; die Struktur wurde mit direkten Methoden und anschließender Fourier-Synthese mit dem SHELXTL-Plus-Programm gelöst und gegen F verfeinert (Nichtwasserstoffatome anisotrop; die Position des B(5)-H-B(6)-Wasserstoffatoms konnte eindeutig aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden; alle anderen Wasserstoffpositionen wurden berechnet und verfeinert mit dem „riding model“ und fixierten isotropen Temperaturfaktoren). Die Verfeinerung (volle Matrix, Methode der kleinsten Fehlerquadrate) mit 176 Parametern konvergierte bei $R/wR = 0.068/0.050$. Die max./min. Restelektronendichte beträgt 0.45/–0.38 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-405767 angefordert werden.
- [11] N. S. Hosmane, U. Sirwardane, G. Zhang, H. Zhu, J. A. Maguire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1128–1130.

Aggregation und Redoxdisproportionierungen in tripodalen In- und Tl-Amiden: erstmalige Charakterisierung von gemischtvalenten M^I/M^{II}-Verbindungen (M = In, Tl)**

Konrad W. Hellmann, Lutz H. Gade,*
Alexander Steiner, Dietmar Stalke und Frank Möller
Wilhelm Gade zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei den schweren Elementen der Gruppen 11 bis 15 kommen intra- und intermolekulare Wechselwirkungen vor, die mit konventionellen chemischen Bindungstheorien nicht erklärt werden

[*] Priv.-Doz. Dr. L. H. Gade, K. W. Hellmann, Prof. Dr. D. Stalke, F. Möller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-97074 Würzburg
Telefax: Int. + 931/8884605
Dr. A. Steiner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Telefax: Int. + 551/392582

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Polyeder“) für die finanzielle Förderung und Professor H. Werner für seine Unterstützung.