

## Dodeca(benzylxy)dodecaboran **B**<sub>12</sub>(OCH<sub>2</sub>Ph)<sub>12</sub>: ein stabiles *hypercloso*-B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>-Derivat\*\*

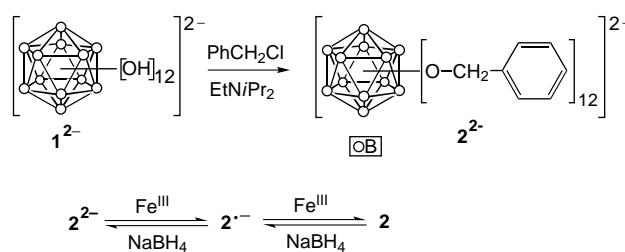
Toralf Peymann, Carolyn B. Knobler, Saeed I. Khan  
und M. Frederick Hawthorne\*

Nach den Wade-Regeln benötigt ein polyedrisches Boran zur Ausbildung eines *closo*-Käfigs  $2n+2$  Gerüstelektronen ( $n$  = Zahl der Ecken).<sup>[1]</sup> Diese Regeln sind erfolgreich zur Klassifizierung und zum Verständnis polyedrischer Boranstrukturen angewendet worden.<sup>[2]</sup> Als Ausnahmen von den Wade-Regeln sind Cluster mit scheinbarer *closo*-Struktur beschrieben worden, bei denen die Zahl der Gerüstelektronen weniger als die verlangten  $2n+2$  beträgt. Solche Elektronenmangelkäfige werden als *hypercloso*-Cluster bezeichnet.<sup>[3]</sup> Zu den *hypercloso*-Verbindungen, deren Gerüst allein aus Boratom-Ecken aufgebaut ist, zählen paramagnetische Anionen mit  $2n+1$  Elektronen wie [B<sub>n</sub>H<sub>n</sub>]<sup>·-</sup>, [B<sub>n</sub>X<sub>n</sub>]<sup>·-</sup> (X = Halogen)<sup>[4]</sup> und [B<sub>12</sub>Me<sub>12</sub>]<sup>·-</sup><sup>[5]</sup> sowie die neutralen Borhalogenide B<sub>n</sub>X<sub>n</sub> mit  $2n$  Elektronen.<sup>[6]</sup> Die Stabilität der persubstituierten *hypercloso*-Boranpolyeder wurde mit einer Kombination aus sterischer Abschirmung und Elektronenabgabe durch die Substituenten erklärt.<sup>[3]</sup>

Wir berichten nun über die Per-O-benzylierung von [closo-B<sub>12</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> **1**<sup>2-</sup><sup>[7]</sup> zu [closo-B<sub>12</sub>(OCH<sub>2</sub>Ph)<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> **2**<sup>2-</sup> und über die reversible Einelektronenoxidation von **2**<sup>2-</sup> zu dem paramagnetischen [hypercloso-B<sub>12</sub>(OCH<sub>2</sub>Ph)<sub>12</sub>]<sup>·-</sup> **2**<sup>·-</sup> und beschreiben die Synthese und Struktur einer neuartigen *hypercloso*-Elektronenmangelverbindung: des neutralen *hypercloso*-B<sub>12</sub>(OCH<sub>2</sub>Ph)<sub>12</sub> **2**, des ersten charakterisierten Derivats von *hypercloso*-B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>.<sup>[8]</sup> Letzteres Boran ist bisher nicht synthetisiert worden, war aber bereits Gegenstand zahlreicher Rechenstudien.<sup>[3, 9]</sup>

Die Ausgangsverbindung für die Synthese von *hypercloso*-**2**, [closo-B<sub>12</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> **1**<sup>2-</sup>,<sup>[7]</sup> ist wegen der zwölf Hydroxyfunktionen, die den Polyederkern gleichmäßig umgeben, als Synthesebaustein besonders reizvoll.<sup>[7, 10]</sup> In der vorhergehenden Arbeit<sup>[11]</sup> ist die Synthese von Verbindungen beschrieben, bei denen die zwölf Hydroxygruppen von **1**<sup>2-</sup> in Carboxygruppen überführt wurden. Diese dodecafunktionalisierten Verbindungen, bei denen zwölf organische Substituenten von den Ecken des Ikosaeders strahlenförmig wegragen, sind gegenüber dendritischen Strukturen abgegrenzt und als Closomere bezeichnet worden.<sup>[11]</sup>

Das Anion **1**<sup>2-</sup> (PPN-Salz, PPN: Bis(triphenylphosphoranylid)ammonium) wurde in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin in Acetonitril unter Rückfluss mit Benzylchlorid per-O-benzyliert (Schema 1). Nach einer Reaktionszeit von sechs



Schema 1. Synthese von *hypercloso*-B<sub>12</sub>(OCH<sub>2</sub>Ph)<sub>12</sub> **2** durch Per-O-benzylierung von [closo-B<sub>12</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> **1**<sup>2-</sup> und anschließende Oxidation mit zwei Äquivalenten Fe<sup>III</sup>.

Tagen wurde das Salz Na[PPN][closo-B<sub>12</sub>(OCH<sub>2</sub>Ph)<sub>12</sub>] Na[PPN]-**2** in 48 % Ausbeute erhalten. Um den Anteil an störenden, während der Reaktion gebildeten Radikalen **2**<sup>·-</sup> zu reduzieren, wurde zur Aufarbeitung Natriumborhydrid zugegeben. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte zu einer niedrigeren Ausbeute an **2**<sup>2-</sup>, vermutlich wegen der Zersetzung des bei der Oxidation von **2**<sup>2-</sup> mit im Überschuss vorhandenen Benzylchlorid gebildeten paramagnetischen *hypercloso*-**2**<sup>·-</sup>. Kürzere Reaktionszeiten wiederum hatten wegen der unvollständigen Umsetzung von **1**<sup>2-</sup> zu **2**<sup>2-</sup> niedrigere Ausbeuten zur Folge.

Im Elektrospray-Massenspektrum von **2**<sup>2-</sup> wird ein Ion mit *m/z* 708.2 (100 %) beobachtet; im Positiv-Ionen-Modus treten den beiden Kationen Na<sup>+</sup> und PPN<sup>+</sup> zuzuschreibende Signale auf. Die <sup>11</sup>B-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten bestätigen die Ikosaedersymmetrie von **2**<sup>2-</sup>. Das UV/Vis-Spektrum von K<sub>2</sub>-**2**, erhalten durch Metathese von Na[PPN]-**2**, weist Absorptionsbanden bei 210, 233 und 260 nm auf. Abbildung 1 zeigt die durch Röntgenbeugung an Cs[PPN]-**2** ermittelte Festkörperstruktur von **2**<sup>2-</sup>.<sup>[12]</sup> Der Käfig des Dianions **2**<sup>2-</sup> ist ikosaedersymmetrisch mit B-B-Bindungslängen in einem engen Bereich von 1.781(4) bis 1.824(4) Å und B-O-Bindungslängen von 1.434(3) bis 1.451(3) Å. Die Salze von **2**<sup>2-</sup> oxidieren langsam an Luft und nehmen eine purpurrote Farbe an, die der Bildung von **2**<sup>·-</sup> zugeschrieben wird.

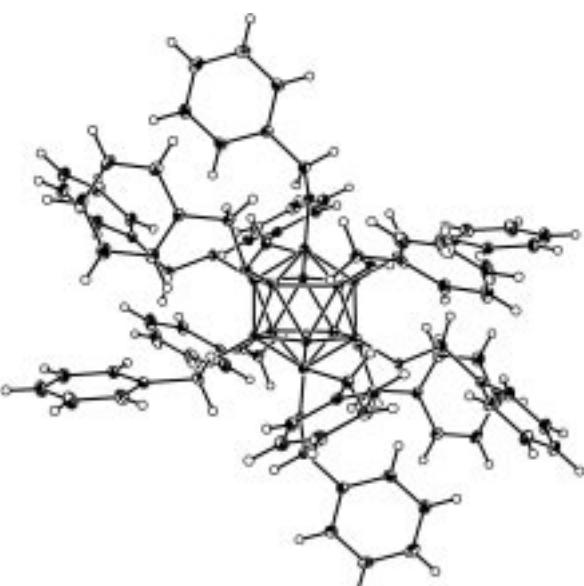


Abbildung 1. Struktur von [closo-B<sub>12</sub>(OCH<sub>2</sub>Ph)<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> **2**<sup>2-</sup> im Kristall (ORTEP-Diagramm, Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

[\*] Prof. Dr. M. F. Hawthorne, Dr. T. Peymann, Dr. C. B. Knobler, Dr. S. I. Khan  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California  
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)  
Fax: (+1) 310-825-5490  
E-mail: mfh@chem.ucla.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy (DE-FG02-95ER61975) und von der National Science Foundation (NSF CHE 9730006 und NSF CHE 9871332) gefördert.

Chemische Einelektronenoxidation von  $\mathbf{2}^{2-}$  mit  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ergab das purpurrote, paramagnetische Monoanion  $\mathbf{2}^{-}$  in Form des  $\text{PPN}^+$ -Salzes in 90 % Ausbeute (Schema 1). Ein breites (200 G) EPR-Signal mit  $g = 2.1997$  wurde für  $[\text{PPN}] \cdot \mathbf{2}$  beobachtet. Sein Negativ-Ionen-Elektrospray-Massenspektrum zeigt einen zur Formel  $[\text{hypercloso-B}_{12}(\text{OCH}_2\text{Ph})_{12}]^-$  passenden Peak bei  $m/z$  1416.0 (100%). Im UV/Vis-Spektrum in Acetonitril tritt eine intensive Bande im sichtbaren Bereich bei 537 nm und eine starke Absorption durch die Benzylgruppen im UV-Bereich auf. Die Kristallstrukturanalyse von  $[\text{PPN}] \cdot \mathbf{2} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  bestätigt die monoanionische Struktur von  $\mathbf{2}^-$ .<sup>[12b, 13]</sup> Der Borkäfig von Verbindung  $\mathbf{2}^-$  ist stärker verzerrt (B-B 1.768(4)–1.840(4) Å) als der von  $\mathbf{2}^{2-}$ , und die B-O-Abstände (1.398(3)–1.419(3) Å) sind etwa 0.03 Å kürzer.

Durch schrittweise Zweielektronenoxidation von  $\mathbf{2}^{2-}$  mit  $\text{Fe}^{\text{III}}$  in Ethanol erhält man  $\mathbf{2}$  als dunkelorangefarbenen Feststoff (Schema 1). Das purpurrote Radikal anion  $\mathbf{2}^{-}$  wird im Verlauf der Reaktion als Intermediat beobachtet. Im Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrum von  $\mathbf{2}$  tritt ein zur Formel  $[\text{B}_{12}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_{12}]^-$  passender Peak bei  $m/z$  1415.8 (100 %) auf. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $\mathbf{2}$  zeigt ein Singulett bei  $\delta = 43.3$ , das gegenüber dem von  $\mathbf{2}^{2-}$  ( $\delta = -14.8$ ) um 58 ppm tieffeldverschoben ist. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren enthalten breite Signale, was wahrscheinlich auf paramagnetische Verunreinigungen oder auf die störende Reduktion von  $\mathbf{2}$  zu  $\mathbf{2}^-$  zurückzuführen ist. Die Redoxstabilität von  $\mathbf{2}$  wird derzeit ausführlich untersucht und wird an anderer Stelle beschrieben werden. Das Vis-Spektrum der orangefarbenen Verbindung  $\mathbf{2}$  in Acetonitril weist eine starke Absorption bei 467 nm auf.

Ein für die Röntgenstrukturanalyse brauchbarer Kristall von  $\mathbf{2}$  wurde aus Acetonitril erhalten.<sup>[12b, 14]</sup> Als wichtigster Befund ist festzuhalten, dass  $\mathbf{2}$  nur näherungsweise als ikosaedrischer *hypercloso*-Borankäfig beschrieben werden kann (Punktgruppe  $D_{3d}$ ). Eine sorgfältige Analyse der Bindungsparameter belegt diese Abweichung von der Ikosaedersymmetrie. Im Unterschied zu den eher gleichförmigen Abständen von 1.781(4)–1.824(4) Å in  $\mathbf{2}^{2-}$  und 1.768(4)–1.840(4) Å im paramagnetischen Anion  $\mathbf{2}^-$  liegen die B-B-Abstände in  $\mathbf{2}$  in einem bemerkenswert weiten Bereich von 1.755(2) bis 1.918(2) Å. Ferner fällt auf, dass die B-O-Abstände in  $\mathbf{2}$  gegenüber denen in  $\mathbf{2}^{2-}$  und  $\mathbf{2}^-$  um 0.06 Å bzw. 0.02 Å verkürzt sind ( $\mathbf{2}$ : 1.369(2)–1.404(2) Å;  $\mathbf{2}^{2-}$ : 1.434(3)–1.451(3) Å;  $\mathbf{2}^-$ : 1.398(3)–1.419(3) Å).

Bei einer genaueren Untersuchung der verzerrten Ikosaedergeometrie von  $\mathbf{2}$  ergab sich, dass die sechs längsten B-B-Bindungen (B-B 1.910(2)–1.918(2) Å) in zwei Symmetrieverknüpften, sich gegenüberliegenden Dreiecken aus Boratomen (B4, B5, B2' und B4', B5', B2, siehe Abbildung 2) zu finden sind. Die verbleibenden, kürzeren B-B-Bindungen (1.755(2)–1.864(2) Å) ähneln den B-B-Bindungen in  $\mathbf{2}^{2-}$  und  $\mathbf{2}^-$ . Die B-O-Bindungslängen in  $\mathbf{2}$  lassen sich ebenfalls in zwei Gruppen aufteilen. Die sechs kürzeren B-O-Bindungen (1.369(2)–1.378(2) Å) treten an den Sauerstoffatomen auf, die an die Boratome der erwähnten Dreiecke gebunden sind, die sechs längeren B-O-Bindungen (1.398(2)–1.404(2) Å) an den übrigen Boratomen. Sämtliche B-O-C-Bindungswinkel weichen um mehr als  $10^\circ$  vom idealen  $\text{sp}^3$ -Bindungswinkel ab.

Die Bindungswinkel an den kürzeren B-O-Bindungen (123.2(1)–123.4(1)°) sind dabei etwa  $2^\circ$  größer als die an den längeren B-O-Bindungen (121.5(1)–121.7(1)°).

Das von  $\mathbf{2}$  gebildete verzerrte Ikosaeder (Abbildung 2) ist näherungsweise  $D_{3d}$ -symmetrisch, wobei die  $C_3$ -Achse durch den Mittelpunkt der von B4, B5, B2' und B4', B5', B2 aufgespannten Dreiecke verläuft. Zum verzerrten Ikosaeder

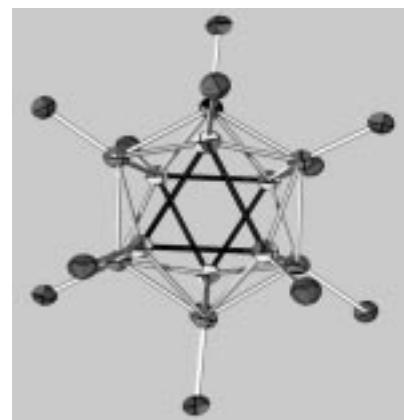


Abbildung 2. Das verzerrte Ikosaeder von  $[\text{hypercloso-B}_{12}(\text{OCH}_2\text{Ph})_{12}]$  (Punktgruppe  $D_{3d}$ ) entlang der  $C_3$ -Achse (ohne Benzylgruppen). Die Boratome (B4, B5, B2' (vorne) und B4', B5', B2 (hinten)) bilden zwei Dreiecke (dunkle Bindungen) mit größeren B-B-Abständen (siehe Text). Die B-O-Bindungen an diesen sechs Boratomen sind wegen der  $\pi$ -Rückbindung von Sauerstoff zu Bor kürzer als die übrigen B-O-Bindungen.

$\mathbf{2}$  strukturell ähnliche neutrale  $\text{B}_{12}$ -Cluster sind bereits bei elementarem Bor beobachtet worden. Beim  $\beta$ -rhomboedrischen Bor findet man drei  $\text{B}_{12}$ -Clustertypen.<sup>[15]</sup> Einer davon hat  $D_{3d}$ -Symmetrie und bildet als Struktureinheit ebenfalls zwei Dreiecksflächen mit längeren Kanten aus (lange B-B-Bindungen 1.801 Å, kurze B-B-Bindungen 1.751–1.767 Å). Rechnungen für  $[\text{hypercloso-B}_{12}\text{H}_{12}]$  auf dem HF/6-31G(d)-Niveau ergaben zudem ein Energieminimum für die verzerrte Ikosaederstruktur mit  $D_{3d}$ -Symmetrie.<sup>[9]</sup> Eine unverzerrt ikosaedrische  $[\text{hypercloso-B}_{12}\text{H}_{12}]$ -Struktur hätte teilweise besetzte, vierfach entartete HOMOs. Eine Jahn-Teller-Verzerrung, die zur beobachteten  $D_{3d}$ -Symmetrie führt, hebt die Entartung auf.<sup>[9]</sup>

Vergleicht man die Strukturen der Per(benzylxy)borane  $[\text{B}_{12}(\text{OCH}_2\text{Ph})_{12}]^{n-}$  ( $n = 0$ –2), so stellt man fest, dass die Bandbreite der B-B-Bindungslängen mit Abnahme der Gerüstelektronenzahl größer wird. Parallel dazu werden die B-O-Bindungslängen kleiner, was auf einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter bei  $\mathbf{2}$  schließen lässt, der einer ausgeprägten  $\pi$ -Rückbindung von den exo-Sauerstoffatomen zu dem elektronenärmeren *hypercloso*-Ikosaeder zuzuschreiben ist. Tatsächlich findet man die kürzesten B-O-Abstände in  $\mathbf{2}$  an den Sauerstoffatomen, die an die besonders elektronenarmen Dreieck-Boratome (B4, B5, B2' und B4', B5', B2) mit den längsten B-B-Bindungen geknüpft sind.

Die Redoxchemie von  $\mathbf{2}$  wurde cyclovoltammetrisch untersucht. Das Cyclovoltammogramm von  $\mathbf{2}$  (100 mm  $(n\text{Bu})_4\text{NPF}_6$ ,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , Acetonitril) zeigt reversible Einelek-

tronenübergänge bei  $E_{1/2} = 0.46$  und  $0.0$  V, die den Redoxpaaren  $\mathbf{2}/\mathbf{2}^-$  bzw.  $\mathbf{2}^-/\mathbf{2}^{2-}$  zugeschrieben werden.

Wir haben hier die Per-O-benzylierung von  $\mathbf{1}^{2-}$  zu  $\mathbf{2}^{2-}$ , die Einelektronenoxidation von  $\mathbf{2}^{2-}$  zum paramagnetischen  $\mathbf{2}^-$  und dessen Weiteroxidation zu  $\mathbf{2}$  beschrieben. Die bemerkenswerte Stabilität der neutralen *hypercloso*-Verbindung  $\mathbf{2}$  wird der  $\pi$ -Rückbindung von den Sauerstoffatomen sowie der sterischen Abschirmung durch die zwölf Benzylxyloxy-Substituenten zugeschrieben. Die Kristallstrukturanalyse von  $\mathbf{2}$  ergab eine Jahn-Teller-verzerrte Ikosaedergeometrie (Punktgruppe  $D_{3d}$ ) mit verkürzten, für  $\pi$ -Rückbindungen charakteristischen B-O-Abständen, die Ähnlichkeit mit einem bei  $\beta$ -rhomboedrischem Bor auftretenden  $\mathbf{B}_{12}$ -Cluster hat.

### Experimentelles

**Na[PPN]-2:** Eine Lösung von  $[\text{PPN}]_2 \mathbf{1}^{[7]}$  (0.60 g, 0.43 mmol), Ethyldiisopropylamin (0.89 mL, 5.1 mmol) und Benzylchlorid (2.9 mL, 26 mmol) in Acetonitril (15 mL) wurde unter Stickstoff sechs Tage zum Rückfluss erhitzt. Sämtliche flüchtigen Bestandteile in dem purpurnen,  $\mathbf{2}^{2-}$ -haltigen Reaktionsgemisch wurden im Vakuum abgetrennt. Die nach Zugabe von Ethanol (20 mL) entstandene Suspension wurde bei  $-18^\circ\text{C}$  ca. 12 h aufbewahrt, und ein graupurpurner Feststoff wurde nach dem Filtrieren abgetrennt. Der Feststoff wurde in warmem Ethanol gelöst und Natriumborhydrid (0.04 g, 1 mmol) zur Entfärbung der Suspension durch Reduktion von  $\mathbf{2}^{2-}$  zu  $\mathbf{2}^{2-}$  zugegeben. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgetrennt und der Rückstand mit Acetonitril extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt, eingedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Nach sieben Tagen bei  $-18^\circ\text{C}$  wurden die gebildeten Kristalle von  $\text{Na}[\text{PPN}]-\mathbf{2}$  abfiltriert (Schmp.  $>250^\circ\text{C}$ ; 0.40 g, 0.20 mmol, 48%). Elektrospray-MS (MeCN): Negativ-Ionen-Modus:  $m/z$  (%): 708.2 (100,  $\mathbf{2}^{2-}$ ); Positiv-Ionen-Modus:  $m/z$  (%): 22.7 (50,  $\text{Na}^+$ ), 63.8 (95,  $[\text{Na}+\text{MeCN}]^+$ ), 104.9 (70,  $[\text{Na}+\text{2MeCN}]^+$ ), 539.0 (100,  $\text{PPN}^+$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (160 MHz, Aceton):  $\delta = -14.8$  (s);  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 7.60 - 7.52$  (m, 30 H, Ph von  $\text{PPN}^+$ ), 7.38 - 7.02 (m, 60 H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 5.57 (s, 24 H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 145.8$  (C1,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ); 127.2, 126.7 (2C2, 2C3,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 125.0 (C4,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 68.3 ( $\text{CH}_2\text{Ph}$ ).

**K<sub>2</sub>-2:** Eine warme Lösung von  $\text{Na}[\text{PPN}]-\mathbf{2}$  (350 mg, 0.18 mmol) in Ethanol (10 mL) wurde mit einer Lösung von  $\text{CH}_3\text{COOK}$  (350 mg, 3.57 mmol) in Ethanol (5 mL) versetzt. Das Gemisch wurde bei  $-18^\circ\text{C}$  eine Woche lang aufbewahrt. Die entstandenen Kristalle wurden abfiltriert und getrocknet (260 mg  $\text{K}_2\mathbf{2}$ , 0.17 mmol, 94%). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum waren keine  $\text{PPN}^+$ -Resonanzsignale nachweisbar. UV/Vis (MeCN):  $\lambda (\varepsilon) = 210$  ( $6.8 \times 10^4$ ), 233 ( $2.1 \times 10^4$ ), 260 nm ( $6 \times 10^3$ ).

**[PPN]-2:** Eine Lösung von  $\text{Na}[\text{PPN}]-\mathbf{2}$  (100 mg, 0.050 mmol) in warmem Ethanol (10 mL) wurde mit einer Lösung von  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (14 mg, 0.050 mmol) in Ethanol (5 mL) versetzt. Die purpurne Reaktionslösung wurde 30 min bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend bei  $-18^\circ\text{C}$  3 h aufbewahrt. Der dunkelpurpurne, kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, aus Ethanol umkristallisiert und getrocknet (Schmp.  $197^\circ\text{C}$ ; 90 mg  $[\text{PPN}]-\mathbf{2}$ , 0.046 mmol, 90%). Elektrospray-MS (MeCN), Negativ-Ionen-Modus:  $m/z$  (%): 1416.0 (100,  $\mathbf{2}^-$ ); Vis (MeCN):  $\lambda (\varepsilon) = 537$  nm ( $1.4 \times 10^4$ ); EPR (Feststoff, 273 K):  $g = 2.1997$ .

**2:** Eine Probe von  $\text{K}_2\mathbf{2}$  (100 mg, 0.067 mmol) wurde in Ethanol (10 mL) gelöst und mit einer Lösung von  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (45 mg, 0.166 mmol) in Ethanol (5 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst purpurnfarben und danach dunkelrot. Die Suspension wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und der Niederschlag anschließend abfiltriert. Der orangebraune Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert (Schmp.  $155^\circ\text{C}$ ; 80 mg  $\mathbf{2}$ , 0.057 mmol, 84%). FAB-MS (Aceton), Negativ-Ionen-Modus:  $m/z$  (%): 1324.7 (25,  $[\mathbf{2} - \text{CH}_2\text{Ph}]^-$ ), 1415.8 (100,  $\mathbf{2}^-$ ), 1506.7 (70,  $[\mathbf{2} + \text{CH}_2\text{Ph}]^-$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR (160 MHz, Aceton):  $\delta = 43.3$  (s); Vis (MeCN):  $\lambda (\varepsilon) = 467$  nm ( $1.7 \times 10^4$ ).

Eingegangen am 27. Oktober 2000,  
veränderte Fassung am 29. Januar 2001 [Z16004/16005]

- [1] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., HarperCollins College Publishers, New York, **1993**, S. 798.
- [2] E. L. Muetterties, W. H. Knoth, *Polyhedral Boranes*, Dekker, New York, **1968**.
- [3] M. L. McKee, Z.-X. Wang, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4781 - 4793, zit. Lit.
- [4] Siehe Lit. [3], Zitat 19.
- [5] T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Chem. Commun.* **1999**, 2039 - 2040.
- [6] J. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 35 - 48.
- [7] a) T. Peymann, A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1130 - 1132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1062 - 1064; b) T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2182.
- [8] In neutralen, zwitterionischen Verbindungen wie *closos*- $\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SMe}_2)_2$  enthält der  $\text{B}_{12}$ -Cluster 26 Gerüstelektronen; zwei negative Ladungen sind somit über das Ikosaeder delokalisiert.
- [9] M. Fujimori, K. Kimura, *J. Solid State Chem.* **1997**, 133, 178 - 181.
- [10] C. E. Housecroft, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2883 - 2885; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2717 - 2719.
- [11] A. Maderna, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1710; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1661.
- [12] a)  $\text{Cs}[\text{PPN}]-\mathbf{2}$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a = 9.986(2)$ ,  $b = 14.039(3)$ ,  $c = 18.441(4)$  Å,  $\alpha = 90.062(4)$ ,  $\beta = 93.348(3)$ ,  $\gamma = 90.238(4)^\circ$ ,  $V = 2580.6(8)$  Å $^3$ ,  $Z = 1$ ,  $2\theta_{\max} = 56.6^\circ$ ,  $\rho = 1.343$  Mg m $^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.71069$  Å, 100 K. Von 11868 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 7291 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma(I)$ ). Lorentz- und Polarisations-, nicht aber Absorptionskorrektur wurden durchgeführt,  $\mu = 0.455$  mm $^{-1}$ . Die Struktur wurde mit statistischen Methoden gelöst.  $R = 0.042$ ,  $wR = 0.065$ . b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-148658 (2), -148659 ( $\text{Cs}[\text{PPN}]-\mathbf{2}$ ) und -148660 ( $[\text{PPN}]-\mathbf{2} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13]  $[\text{PPN}]-\mathbf{2} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a = 17.761(8)$ ,  $b = 18.786(8)$ ,  $c = 20.588(9)$  Å,  $\alpha = 65.156(7)$ ,  $\beta = 65.725(8)$ ,  $\gamma = 63.417(8)^\circ$ ,  $V = 5360(4)$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $2\theta_{\max} = 56.66^\circ$ ,  $\rho = 1.259$  Mg m $^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.71069$  Å, 100 K. Von 24440 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 14575 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma(I)$ ). Lorentz- und Polarisations-, nicht aber Absorptionskorrektur wurden durchgeführt,  $\mu = 0.106$  mm $^{-1}$ . Die Struktur wurde mit statistischen Methoden gelöst.  $R = 0.073$ ,  $wR = 0.186$ .
- [14]  $\mathbf{2}$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a = 10.107(3)$ ,  $b = 15.014(4)$ ,  $c = 15.033(4)$  Å,  $\alpha = 114.893(4)$ ,  $\beta = 103.118(5)$ ,  $\gamma = 102.823(5)^\circ$ ,  $V = 1880.8(9)$  Å $^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho = 1.25$  Mg m $^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.71069$  Å, 100 K. Von 11869 gemessenen unabhängigen Reflexen wurden 8403 als beobachtet eingestuft ( $I > 2\sigma(I)$ ). Lorentz- und Polarisations- und Absorptionskorrektur wurden durchgeführt,  $\mu = 0.079$  mm $^{-1}$ . Die Struktur wurde mit statistischen Methoden gelöst.  $R = 0.048$ ,  $wR = 0.118$ .
- [15] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York, **1974**, S. 48 - 82.