

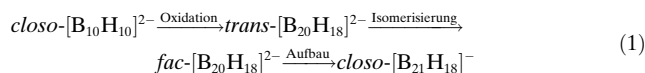
closo*-[B₂₁H₁₈]²⁻ – ein flächenverknüpftes diikosaedrisches Borat-Ion*

Eduard Bernhardt,* David J. Brauer, Maik Finze und Helge Willner*

Professor Hans Bürger zum 70. Geburtstag gewidmet

Nach der Synthese des ersten *closo*-Borat-Ions, [B₁₀H₁₀]²⁻,^[1] im Jahre 1959 wurden alle weiteren [B_nH_n]²⁻-Ionen mit $n = 6$ – 12 ^[2–8] innerhalb von 8 Jahren entdeckt. Außerdem wurden einige verknüpfte *closo*-Borat-Ionen erhalten, die in der Regel durch eine Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung zwischen zwei Boratomen verbunden sind, z. B. [(B₆H₅)₂]⁴⁻^[6] und [(B₁₀H₉)₂]⁴⁻.^[9] Unseres Wissens sind bislang keinerlei ecken-, kanten- oder flächenverknüpfte *closo*-Borat-Ionen bekannt. Es gibt jedoch ein *closo*-Boran mit der Formel B₂₀H₁₆, bei dem sich zwei B₁₂-Ikosaeder vier Boratome teilen.^[10,11]

Die Synthese neuer schwach koordinierender Anionen ist von genereller Bedeutung für die Grundlagenforschung und für technische Anwendungen.^[12–23] Die vielversprechendste Klasse solcher Anionen sind halogenierte *closo*-Carboranat-Ionen, z. B. [RCB₁₁Hal₁₁]⁻ (Hal = F, Cl, Br, I).^[14,16,17,20,23] Halogenierte *closo*-Dodecaborat-Dianionen werden auch als schwach koordinierende Anionen diskutiert, sie haben jedoch den entscheidenden Nachteil, zweifach negativ geladen zu sein. Das bislang nur theoretisch untersuchte *closo*-[B₂₁H₁₈]²⁻-Ion^[24] mit zwei flächenverknüpften B₁₂-Ikosaedern erschien uns wegen seiner geringen Ladungsdichte als interessantes Synthesziel. Hier berichten wir über die dreistufige Synthese von Salzen des *closo*-[B₂₁H₁₈]²⁻-Ions aus käuflichen *closo*-[B₁₀H₁₀]²⁻-Salzen [Gl. (1)].



Im ersten Schritt werden zwei *closo*-[B₁₀H₁₀]²⁻-Ionen nach bekannten Methoden oxidativ zum *trans*-[B₂₀H₁₈]²⁻-Ion verknüpft.^[9] Über das *trans*-Isomer hinaus wurden zwei weitere, weniger stabile Isomere beschrieben, deren Strukturen in

Abbildung 1 wiedergegeben sind.^[9] Wir fanden nun, dass *trans*-M₂[B₂₀H₁₈] (M = Et₃NH oder Et₄N) in wasserfreiem HF

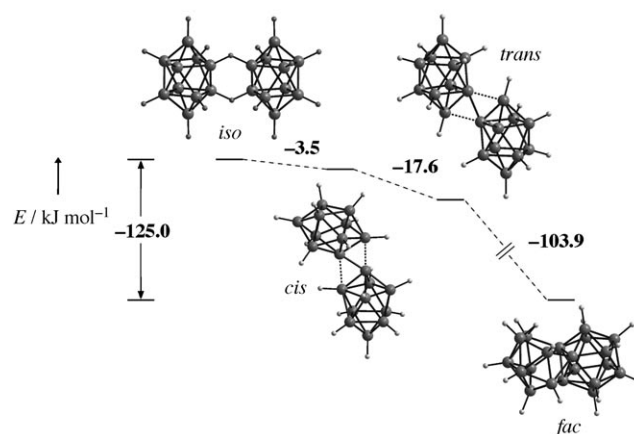


Abbildung 1. Relative Energien der bekannten Isomere von [B₂₀H₁₈]²⁻ und der neuen *fac*-Spezies (B3LYP/6-311++G(d,p)).^[43]

unter Protonierung zum flächenverknüpften [B₂₀H₁₉]⁻-Ion umlagert, das wir im Folgenden als *fac*-[B₂₀H₁₉]⁻ bezeichnen. Es ist bekannt, dass das *closo*-[B₁₀H₁₀]²⁻-Ion unter sauren Bedingungen eine Clusteröffnung zu *nido*-B₁₀H₁₃X^[25,26] *nido*-B₁₀H₁₂X₂^[27,28] oder BF₃/BF₄⁻^[29–31] eingeht. Analog zu diesen Reaktionen könnte der Umbau des *trans*-[B₂₀H₁₈]²⁻-Ions (Abbildung 1) durch die Protonierung eines der beiden {B₁₀}-Fragmente gefolgt vom Einbau des zweiten {B₁₀}-Fragments ausgelöst werden. Nach weiteren Umlagerungen bildet sich das *fac*-[B₂₀H₁₉]⁻-Ion. Die Deprotonierung von *fac*-[B₂₀H₁₉]⁻ liefert das entsprechende *fac*-[B₂₀H₁₈]²⁻-Ion. Dichtefunktionalrechnungen zeigen, dass es sich bei diesem Anion um das stabilste Isomer von [B₂₀H₁₈]²⁻ handelt (Abbildung 1).^[32]

Borane und Borate mit dem flächenverknüpften {B₂₀}-Gerüst wurden auch durch Reaktionen von B₂₀H₁₆ mit Lewis-Basen erhalten,^[10,11,33] und die Kristallstrukturen von B₂₀H₁₆(NCMe)₂·NCMe^[34] sowie [(PMe₂Ph)₃HReB₂₀H₁₅Ph(PHMe₂)]^[33] wurden beschrieben. Die Synthese von Salzen mit dem *fac*-[B₂₀H₁₈]²⁻-Ion ist daher auch ausgehend von dem schwer zugänglichen B₂₀H₁₆ denkbar.^[33,35–37]

Die Kristallstruktur von K₂[B₂₀H₁₈]·4MeCN wurde bestimmt,^[38] und eine Ansicht des *fac*-[B₂₀H₁₈]²⁻-Ions ist in Abbildung 2 dargestellt. Das Anion besteht aus einem *nido*-{B₁₁}- und einem *closo*-{B₁₂}-Fragment, die über B41, B42 und B43 verknüpft sind. Im Vergleich zum *closo*-Fragment fehlen im *nido*-Fragment die Atome B31 und H31. Dafür ist ein fehlgeordnetes verbrückendes Wasserstoffatom vorhanden, das entweder zwischen B11 und B22 oder zwischen B11 und

[*] Dr. E. Bernhardt, Prof. Dr. D. J. Brauer, Prof. Dr. H. Willner
Fachbereich C – Anorganische Chemie
Bergische Universität Wuppertal
Gaußstraße 20, 42097 Wuppertal (Deutschland)
Fax: (+49) 202-439-3052
E-Mail: edbern@uni-wuppertal.de
willner@uni-wuppertal.de

Dr. M. Finze
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Fonds der Chemischen Industrie und Merck KGaA, Darmstadt, finanziell unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

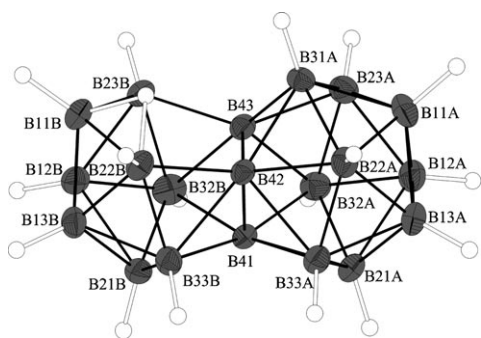


Abbildung 2. Struktur des $\text{fac}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Ions in $\text{K}_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}] \cdot 4 \text{ MeCN}$ (Schwingsellipsoide für 25 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

B23 gebunden ist. 72 % der Anionen weisen die Position des H-Atoms entsprechend Abbildung 2 auf, eine Spiegelung an der Ebene B41-B42-B43 erzeugt die übrigen 28 %. Die Fehlordnung gilt offensichtlich nur für B31, H31 und das verbrückende H-Atom. Die aus DFT-Rechnungen^[32] ermittelten Atomkoordinaten des Anions bestätigen die Spiegelsymmetrie hinsichtlich der genannten Ebene. Alle H-Atome des Borat-Ions wurden mit Differenz-Fourier-Synthesen gefunden. Die terminalen B-H-Abstände betragen 1.06(3) bis 1.17(3) Å. Die H...H-Abstände in direkter Nachbarschaft zu der verbrückenden Fläche sind relativ kurz (2.10(4) und 2.22(4) Å), was in einer Abstoßung und längeren B-B-Abständen resultiert. Die längsten Abstände findet man für B32-B41 und B33-B41 (1.894(5) bzw. 1.950(5) Å), aber auch die Bindungen B32-B43 und B33-B42 sind von der Spannung betroffen (1.836(5) bzw. 1.892(5) Å). Alle weiteren B-B-Bindungen (1.688(6)–1.834(5) Å) ähneln denjenigen in der Stammverbindung $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ (1.78 Å).^[39]

Beide Anionen, $\text{fac}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ und $\text{fac}[\text{B}_{20}\text{H}_{19}]^{-}$, wurden auch NMR-spektroskopisch charakterisiert; die Zuordnung aller Signale erfolgte mithilfe von ^{11}B , ^{11}B - und ^{11}B , ^1H -Korrelationsexperimenten (Tabelle 1 und Tabelle 2) und DFT-GIAO-Rechnungen.^[32] In Abbildung 3 ist das

Tabelle 1: NMR-Daten des $\text{fac}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Ions in CD_3CN bei Raumtemperatur.

Zuordnung ^[a]	Anzahl B-Atome	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$\sigma(^{11}\text{B})$ [Hz]	$J(^{11}\text{H}, ^{11}\text{B})$ [Hz]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$\sigma(^1\text{H})$ [Hz]
31A	1	2.3	81	141	2.81	12
32B,33B	2	−2.1	130	152	3.20	15
12A,13A	2	−4.1	58	135	1.94	16
32A,33A	2	−6.3	91	147	2.02	14
11A	1	−8.4	63	135	1.70	15
12B,13B	2	−11.3	61	135	1.56	16
22B,23B	2	−14.7	70	135	1.53	14
42,43	2	−15.1	70	—	—	—
22A,23A	2	−16.8	79	136	0.97	16
11B	1	−18.0	60	138	0.97	16
21A	1	−18.1	60	138	1.19	13
41	1	−20.9	63	—	—	—
21B	1	−35.8	71	138	0.46	13
$\mu\text{-H}$	(1 H)	—	—	—	−1.89	21

[a] Die Nummerierung der B-Atome erfolgt in Anlehnung an Abbildung 2.

Tabelle 2: NMR-Daten des $\text{fac}[\text{B}_{20}\text{H}_{19}]^{-}$ -Ions in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

Zuordnung ^[a]	Anzahl B-Atome	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$\sigma(^{11}\text{B})$ [Hz]	$J(^1\text{H}, ^{11}\text{B})$ [Hz]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$\sigma(^1\text{H})$ [Hz]
32B,33B	2	9.9	118	164	4.26	18
31A	1	−1.9	90	150	2.46	14
11A	1	−4.5	62	141	2.17	14
11B	1	−4.5	62	141	2.74	17
12A,13A	2	−4.5	62	141	2.42	14
12B,13B	2	−6.4	60	150	2.44	14
32A,33A	2	−6.6	100	157	2.71	16
42,43	2	−8.8	62	—	—	—
22A,23A	2	−14.0	67	167	1.57	13
21A	1	−18.6	70	143	0.95	14
41	1	−23.1	52	—	—	—
21B	1	−24.5	69	146	1.44	11
22B,23B	2	−31.0	72	141	1.06	16
$\mu\text{-H}$	(2 H)	—	—	—	−1.34	20

[a] Die Nummerierung der B-Atome erfolgt anhand des Strukturmodells von $\text{fac}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ in Abbildung 2.

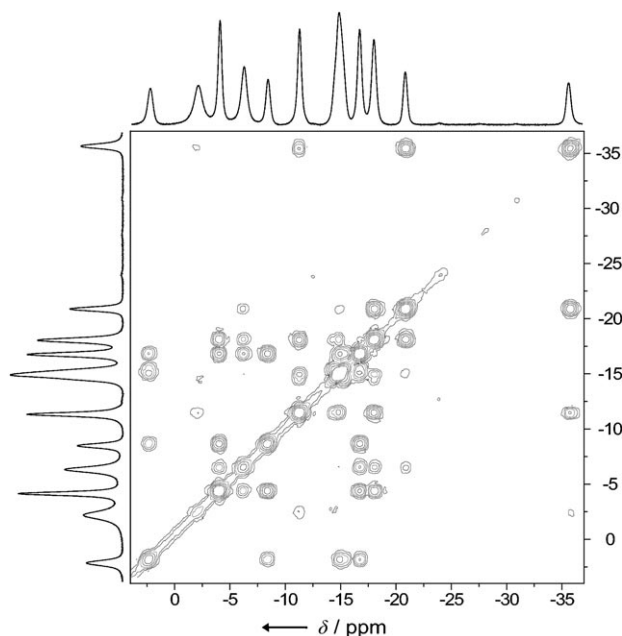
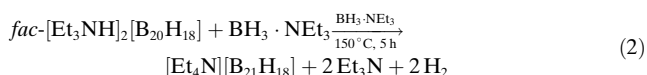


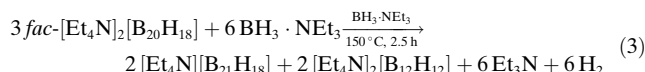
Abbildung 3. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}, ^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektrum von $\text{fac}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}, ^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY-NMR-Spektrum des $\text{fac}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Ions wiedergegeben. Das $\text{fac}[\text{B}_{20}\text{H}_{19}]^{-}$ -Ion ist C_s -symmetrisch, wohingegen $\text{fac}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ C_1 -Symmetrie aufweist (Abbildung 2). Auf der NMR-Zeitskala erscheint jedoch das $\text{fac}[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Ion mit C_s -Symmetrie, was auf den schnellen Austausch des verbrückenden Protons zurückzuführen ist.

In $\text{BH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ -Lösung wandelt sich $\text{fac}[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ bei 150 °C durch Aufbau in das $\text{closo}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^{-}$ -Ion um [Gl. (2)].



Durch Nebenreaktionen entstehen unter anderem $[\text{BH}_2(\text{NEt}_3)_2]^+$ -Ionen, die kristallographisch und NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden.^[32] Die entsprechende Reaktion mit dem quartären Ammoniumsalz *fac*- $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ verläuft deutlich langsamer, und auch nach mehreren Tagen konnte das Ausgangsmaterial noch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Diese Beobachtung ist auf die schlechtere Löslichkeit des Tetraethylammoniumsalzes in $\text{BH}_3\cdot\text{NEt}_3$ und die höhere Stabilität des $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Ions zurückzuführen. So kommt es bei dieser Reaktion auch zur Bildung des $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ions [Gl. (3)].



Die Kristallstruktur von $\text{K}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ wurde bestimmt,^[40] und eine Ansicht des $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ -Ions ist in Abbildung 4 wiedergegeben. Für das Anion ist kristallographisch C_1 -Symme-

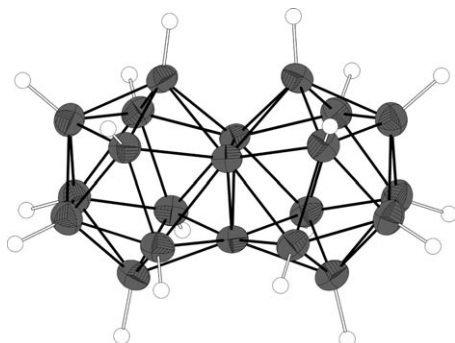


Abbildung 4. Struktur des *closo*- $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ -Ions in $\text{K}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

trie gefordert, aber die Abweichung von der D_{3h} -Symmetrie des freien Anions ist gering. Alle Wasserstoffatome wurden mit Differenz-Fourier-Synthesen gefunden, und ihre Koordinaten und Temperaturfaktoren wurden verfeinert. Die B-H-Bindungslängen variieren zwischen 1.01(2) und 1.16(2) Å. Ähnlich wie bei der Struktur des *fac*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Ions gibt es kurze H··H-Kontakte (2.10(2), 2.10(3) und 2.03(3) Å), die längere B-B-Bindungen (1.886(3) bis 1.914(3) Å) zwischen den 12 Boratomen nahe der gemeinsamen Fläche zur Folge haben. Alle weiteren B-B-Bindungslängen (1.753(3) und 1.823(3) Å) ähneln denen im ikosaedrischen $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -Ion (1.78 Å).^[39]

Im ^{11}B -NMR-Spektrum des hochsymmetrischen $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ -Ions werden für die Boratome vier Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2:2:2 beobachtet (Tabelle 3). Das Signal mit der Intensität 1 zeigt keine Kopplung zu Wasserstoff und kann somit den drei *ipso*-B-Atomen der gemeinsamen Fläche zugeordnet werden. Anhand des ^{11}B , ^{11}B -COSY-Spektrums unter Protonenentkopplung (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) konnte das Signal der *para*-B-Atome ermittelt werden, das keine Korrelation zum Signal der *ipso*-B-Atome aufweist. Die Zuordnung der beiden weiteren Signale erfolgte durch Vergleich mit den Ergebnissen von DFT-Rechnungen.^[32] Die Signale der Pro-

Tabelle 3: NMR-Daten des $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ -Ions in CD_3CN bei Raumtemperatur.

Zuordnung	Anzahl B-Atome	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]	$\sigma(^{11}\text{B})$ [Hz]	$J(^1\text{H}, ^{11}\text{B})$ [Hz]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$\sigma(^1\text{H})$ [Hz]
<i>ortho</i>	6	4.7	85	169	3.92	18
<i>para</i>	6	1.9	43	146	2.88	16
<i>meta</i>	6	-18.4	59	147	1.07	13
<i>ipso</i>	3	-20.6	52	–	–	–

tonen im ^1H -NMR-Spektrum wurden durch ^{11}B , ^1H -2D-Experimente zugeordnet.

Das $[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]^-$ -Ion ist das erste einfach geladene *closo*-Borat-Ion, das aus zwei flächenverknüpften Ikosaedereinheiten aufgebaut ist. Die einfache Synthese seiner Salze aus käuflichen Verbindungen lässt große Anwendungsmöglichkeiten erwarten. Insbesondere die Synthese des perfluorierten Anions $[\text{B}_{21}\text{F}_{18}]^-$, das ein vielversprechendes schwach koordinierendes Anion sein sollte, ist ein naheliegendes Ziel.

Experimentelles

fac- $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$: Zu $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ ^[9] (3.4 g, 7.7 mmol) in einem 250-mL-PFA-Rundkolben (PFA = Perfluoralkoxy-Polymer) wurde HF (40 mL, 1 mol) kondensiert. Die Suspension wurde zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Feststoff wurde mit Et_3N (20 mL) in Acetonitril (100 mL) umgesetzt und filtriert. Das Filtrat wurde zur Trockene eingedunstet, der Rückstand in Acetonitril (30 mL) aufgenommen und mit Wasser (400 mL) versetzt. Die Suspension wurde einen Tag gerührt, bevor das hellgelbe Produkt durch Filtration isoliert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 3.0 g (6.9 mmol, 90 %). Negativionen-MALDI-MS: m/z (%): 238.3 (4), 237.3 (39), 236.3 (57), 235.3 (100), 234.3 (100), 233.3 (68), 232.3 (50), 231.4 (21), 230.4 (7). C,H,N-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{N}_2$: C 32.85, H 11.49, N 6.38; gef.: C 32.6, H 10.5, N 6.4.

$\text{K}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$: *fac*- $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]$ (150 mg, 0.34 mmol) wurde in $\text{BH}_3\cdot\text{NEt}_3$ (1.2 g, 10 mmol) gelöst und so lange auf 150–160 °C erhitzt, bis die gelbe Farbe des $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Ions verschwunden war (5–30 Stunden). Nach dem Abkühlen wurde das $\text{BH}_3\cdot\text{NEt}_3$ im Vakuum entfernt. Zum Rückstand wurden Na_2CO_3 (1 g, 0.01 mol) in Wasser (20 mL), $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ (0.7 g, 2 mmol) in Wasser (20 mL) und Dichlormethan (30 mL) gegeben, und die Mischung wurde 30 Minuten gerührt. Die ausgefallenen Salze (hauptsächlich $[\text{BH}_2(\text{NEt}_3)_2][\text{BPh}_4]$) wurden durch Filtration entfernt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit CH_2Cl_2 (2 × 60 mL) gewaschen. Zur wässrigen Phase wurde K_2CO_3 (5 g, 36 mmol) gegeben, und die entstandene Suspension wurde filtriert ($\text{K}[\text{BPh}_4]$ -Niederschlag). Aus dem Filtrat wurde das $\text{K}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ mit Diethylether (3 × 40 mL) extrahiert. Die Etherphase wurde mit K_2CO_3 getrocknet, und nach Filtrieren und Entfernen des Ethers wurde $\text{K}[\text{B}_{21}\text{H}_{18}]$ als farbloses Salz erhalten. Ausbeute: 70 mg (0.25 mmol, 72 %). Negativionen-MALDI-MS: m/z (%): 249.3 (4), 248.3 (28), 247.3 (70), 246.3 (97), 245.4 (100), 244.4 (90), 243.4 (66), 242.4 (36), 241.4 (13), 240.4 (3), 239.4 (1).

Eingegangen am 4. Oktober 2006,
veränderte Fassung am 7. Dezember 2006
Online veröffentlicht am 15. März 2007

Stichwörter: Bor · Clusterverbindungen · Hydridoborate · NMR-Spektroskopie · Strukturaufklärung

- [1] M. F. Hawthorne, A. R. Pitochelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5519.
- [2] A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3228.
- [3] J. L. Boone, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5036.
- [4] F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1955.
- [5] F. Klanberg, D. R. Eaton, L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1271.
- [6] W. Preetz, G. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1831.
- [7] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, *67*, 679.
- [8] O. Volkov, P. Paetzold, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 301.
- [9] M. F. Hawthorne, K. Shelly, F. Li, *Chem. Commun.* **2002**, 547.
- [10] N. E. Miller, J. A. Forstner, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1690.
- [11] R. D. Dobrott, L. B. Friedman, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 866.
- [12] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 927.
- [13] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1025.
- [14] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927.
- [15] J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1191.
- [16] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 133.
- [17] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325.
- [18] S. J. Lancaster, D. A. Walker, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Chem. Commun.* **1999**, 1533.
- [19] T. J. Marks, E. X.-Y. Chen, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [20] S. H. Strauss, *Spec. Publ. R. Soc. Chem.* **2000**, 253, 44.
- [21] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696.
- [22] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.
- [23] C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669.
- [24] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 93.
- [25] M. F. Hawthorne, I. J. Mavunkal, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4427.
- [26] D. Naoufal, M. Kodeih, D. Cornu, P. Miele, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2787.
- [27] R. Marshall, R. Hunt, G. Hefferan, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3361.
- [28] J. L. Dazord, H. M. Mongeot, G. J. Guillevis, J. F. Cueilleron, *US* 4 158 673, **1979**.
- [29] V. V. Volkov, K. G. Myakishev, *Dokl. Chem.* **1978**, *240*, 209.
- [30] S. V. Ivanov, S. M. Ivanova, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6914.
- [31] S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Fluorine Chem.* **1998**, *89*, 65.
- [32] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [33] P. Kaur, S. D. Perera, T. Jelinek, B. Stibr, J. D. Kennedy, W. Clegg, M. Thornton-Pett, *Chem. Commun.* **1997**, 217.
- [34] J. H. Enemark, L. B. Friedman, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2165.
- [35] L. B. Friedman, R. D. Dobrott, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3505.
- [36] L. B. Friedman, Dissertation, Harvard University, Cambridge, MA, **1966**.
- [37] N. E. Miller, US 3,404,959, **1968**.
- [38] Kristallstrukturanalyse von $K_2[B_{20}H_{18}] \cdot 4CH_3CN$: $C_8H_{30}B_{20}K_2N_4$, Bruker AXS P4-Smart 1K, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 20^\circ\text{C}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 13.356(2)$, $b = 15.700(2)$, $c = 13.361(2) \text{ \AA}$, $\beta = 100.265(3)^\circ$, $V = 2756.8(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.149 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 0.35 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 976$, 13298 gemessene Reflexe ($1.99 < \theta < 23.29^\circ$), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97),^[41] und Kristallstrukturverfeinerung auf F^2 basierend mit 3966 unabhängigen Reflexen (2557 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), 389 Variablen und 13 Restraints (SHELXL-97),^[42] $R1 = 0.0513(F > 4\sigma(F))$, $wR2 = 0.1520$ (alle Reflexe), $S = 0.846$. CCDC-622446 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [39] I. Tiritiris, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1390.
- [40] Kristallstrukturanalyse von $K[B_{21}H_{18}]$: $H_{18}B_{21}K$, Bruker AXS P4-Smart 1 K; $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), $T = 20^\circ\text{C}$, monoklin, Raumgruppe $C2$ (Nr. 5), $a = 12.4860(8)$, $b = 7.1060(4)$, $c = 16.9436(11) \text{ \AA}$, $\beta = 93.810(1)^\circ$, $V = 1500.0(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.259 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 0.32 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 568$, 6144 gemessene Reflexe ($1.20 < \theta < 29.09^\circ$), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-97),^[41] Kristallstrukturverfeinerung auf F^2 basierend mit 2344 unabhängigen Reflexen (2080 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), 272 Variablen und 1 Restraints (SHELXL-97),^[42] $R1 = 0.0279(F > 4\sigma(F))$,^[42] $wR2 = 0.0706$ (alle Reflexe), $S = 1.002$. CCDC-622447 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [41] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, **1997**, Universität Göttingen.
- [42] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, **1997**, Universität Göttingen.
- [43] Gaussian03 (Revision B.05): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.