

Heteroborate

Synthese und Charakterisierung von Digerma-*closo*-dodecaborat, einem höheren Homologen des ikosaedrischen *ortho*-Carborans**

Claudia Nickl, Dominik Joosten, Klaus Eichele, Cäcilia Maichle-Mössmer, Karl W. Törnroos und Lars Wesemann*

Professor Ekkehard Lindner zum 75. Geburtstag gewidmet

Als 1990 das 1,2-Dimethyl-1,2-disila-*closo*-dodecaboran^[1] publiziert wurde, war es in der Reihe der Gruppe-XIV-Diheteroborane und -borate das erste höhere Homologe des bekannten ikosaedrischen *ortho*-Carborans. *ortho*-Carboran wurde etwa 30 Jahre früher aus Decaboran und Acetylen synthetisiert.^[2] Da es keine analogen präparativ zugänglichen Dreifachbindungen von Silicium, Germanium und Zinn gibt, konnte diese einfache Synthese-strategie nicht übernommen werden;^[3] stattdessen wurden die Siliciumatome mithilfe von Bis(dimethylamino)methylsilan, (Me₂N)₂SiHMe, in einer Eintopfreaktion in das Decaborangerüst eingeführt. 2006 wurde das Dianion Distanna-*closo*-dodecaborat in einer zweistufigen Synthese hergestellt.^[4] Dabei wurde der dimere *closo*-Cluster 2,2'-Bis(1,2-distanna-*closo*-dodecaborat) als Zwischenprodukt einer einfachen Eintopfreaktion von Decaboran, Zinn(II)-chlorid, Protonenschwamm und Triethylamin isoliert. Indem man die Zugabe der Reaktionspartner variiert, kann auch [7-Cl-7-SnB₁₀H₁₂]⁻ oder [7,7'-(SnB₁₀H₁₂)₂]²⁻ isoliert werden. Die reduktive Spaltung der Sn-Sn-Bindung zwischen den Clustern mit K[HBet₃] in THF ergibt das gewünschte dianionische 1,2-Distanna-*closo*-dodecaborat als Kaliumsalz. Nach dem Kationenaustausch mit einem beliebigen Ammoniumgegenion kann der Cluster aus wässriger Lösung wieder ausgefällt werden. Wir stellen hier nun das fehlende Germaniumanalogon vor, dessen Synthese abhängig von der im ersten Schritt verwendeten Base eine unerwartete Produktbildung zeigt.

Wendet man die gleiche Synthese-strategie wie für das 1,2-Distanna-*closo*-dodecaborat an, erhält man die entsprechende dimere *closo*-Verbindung mit Germanium nicht quantitativ; stattdessen bildet sich ein Produktgemisch. Nach Überschichten einer Acetonlösung mit Hexan konnten Kristalle von 7,7'-Bis(7-germa-*nido*-undecaborat), **1**, in einer Ausbeute von weniger als 5% isoliert werden (Abbildung 1).^[5] Außer-

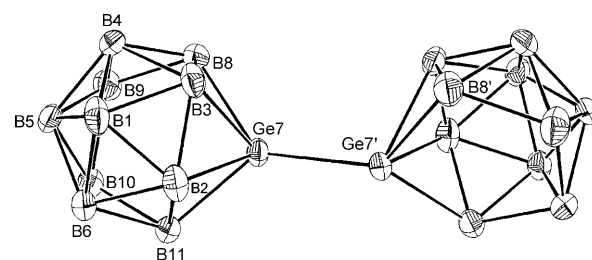
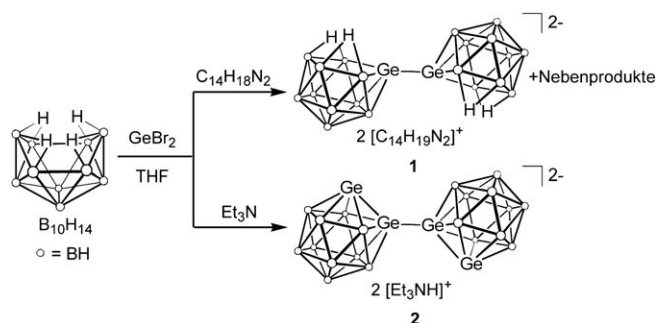


Abbildung 1. Struktur des Dianions von **1** im Festkörper (ORTEP-Darstellung, Wasserstoffatome sind nicht dargestellt; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge7–Ge7' 2.4005(6), B11–Ge7 2.148(3), B8–Ge7 2.142(3), B3–Ge7 2.163(3), B2–Ge7 2.174(3), B8–Ge7–Ge7' 129.76(9), B3–Ge7–Ge7' 104.52(9), B11–Ge7–Ge7' 128.40(9), B8–Ge7–Ge7'–B8' 23.811(5).

dem konnten die Verbindungen [B₁₀H₁₃]⁻, [7-Cl-7-GeB₁₀H₁₂]⁻ (bekannt ist schon das Iodogermaborat, das aus einer einfachen Salzeliminierung mit deprotoniertem Decaboran und GeI₂ in THF hergestellt wurde^[8]) und das gewünschte Produkt [(Ge₂B₁₀H₁₀)₂]²⁻ im ¹¹B{¹H}-NMR-Spektrum identifiziert werden. Tropfenweise Zugabe von Triethylamin zu einer Mischung aus Germanium(II)-bromid und Decaboran in THF bei Raumtemperatur lieferte binnen drei Stunden das gewünschte Produkt **2**. Der in THF gelöste Cluster konnte nach Abfiltrieren von [Et₃NH]Br ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet werden. Der Wechsel von Protonenschwamm zu Triethylamin in THF führte zur unerwarteten Bildung des gewünschten dimeren Produkts [(Ge₂B₁₀H₁₀)₂]²⁻ in guten Ausbeuten (Schema 1).



Schema 1. Bildung von [C₁₄H₁₈N₂]₂[(GeB₁₀H₁₂)₂] (**1**) und [Et₃NH]₂[(Ge₂B₁₀H₁₀)₂] (**2**) bei der Reaktion von Decaboran mit GeBr₂ und verschiedenen Basen.

[*] C. Nickl, Dr. D. Joosten, Dr. K. Eichele, Dr. C. Maichle-Mössmer, Prof. Dr. L. Wesemann

Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
Fax: (+49) 7071-29-2436

E-Mail: lars.wesemann@uni-tuebingen.de

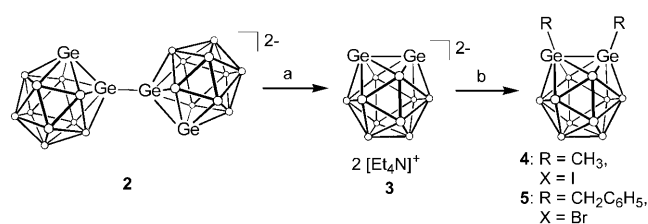
Prof. Dr. K. W. Törnroos
Department of Chemistry, Universität Bergen
Allégaten 41, 5007 Bergen (Norwegen)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200903300> zu finden.

Sowohl diese Reaktion als auch die Bildung des *nido*-Produkts laufen unter Elektronentransfer ab. Das Germanium nimmt Elektronen auf, um die Ge-Ge-Bindung zu bilden. Formal müsste elementares Brom entstehen, da sonst keine andere Borspezies beobachtet wird. Das gleiche Problem konnte auch für das Zinnanalogon nicht gelöst werden.

Gibt man die THF-Lösung des Rohprodukts **2** tropfenweise zu einer Suspension von Natriumhydrid in THF wird die Ge-Ge-Bindung unter Bildung von $\text{Na}_2[\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ reduktiv gespalten und das Triethylammoniumgegenion unter Wasserstoffentwicklung deprotoniert. Filtriert man das überschüssige Natriumhydrid ab, erhält man eine klare, leicht gelbliche THF-Lösung. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und erneutem Lösen in Wasser kann der Cluster mit jedem beliebigen wasserlöslichen Ammoniumgegenion gefällt werden (Schema 2). Die farblosen Feststoffe sind viel



Schema 2. a) Spaltung der Ge-Ge-Bindung mit NaH und Kationenaustausch gibt das monomere 1,2-Digerma-closo-dodecaborat $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**3**); Bedingungen: 1) NaH, THF, 2) $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$, H_2O . b) Bildung der disubstituierten neutralen Cluster **4** oder **5** mit einem Überschuss an Methyljodid bzw. Benzylbromid; Bedingungen: RX, Benzol.

weniger luftempfindlich als die Zinnanaloga $[\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, die an Luft sofort zu $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ und Zinnoxiden zerfallen. Digermborborat **3** kann in einer wasserfreien Argonatmosphäre mehrere Monate ohne Qualitätsverlust aufbewahrt werden. Bis jetzt haben wir keine Kristalle des Dianions **3** isolieren können, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet wären.

Das dimere Germaborat $[(\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2]^{2-}$ konnte in guten Ausbeuten isoliert werden und über NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden. Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt für die in Lösung C_{2v} -symmetrische Clustereinheit sechs Signale im Intensitätsverhältnis von 1:1:2:2:2:2. Wegen kurzer T_1 -Relaxationszeiten (2,5–5,9 ms) der Boratome konnte keine Zuordnung getroffen werden. Im ESI-MS-Spektrum detektiert man den dimeren Cluster mit drei Gegenionen als Kation im positiven Modus und mit einem Gegenion als Anion im negativen Modus. Durch langsames Verdampfen einer Acetonlösung wurden farblose Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abbildung 2).^[9] Der Cluster zeigt eine Rotationsfehlordnung um die Ge1-Ge1a-Bindung, mit einem Winkel von 63.7° zwischen den Germaniumatomen Ge2a und Ge2b. Diese Fehlordnung ist nur in einem der beiden Clusterkäfige zu finden. Die Verfeinerung ergibt zwei Orientierungen, bei denen die Clusterfragmente entlang der Ge1-Ge1a-Achse gegeneinander ver-

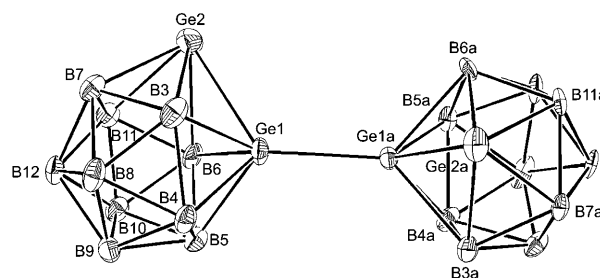


Abbildung 2. Struktur des Dianions von **2** im Festkörper (ORTEP-Darstellung, Wasserstoffatome sind nicht dargestellt; Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Gezeigt ist nur das Konformer, dessen Anteil 84 % beträgt; das zweite Konformer liegt zu 16 % vor und wurde bis auf die Germaniumatome isotrop verfeinert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: Ge1–Ge1a 2.3639, Ge2–Ge1 2.4656(8), Ge2a–Ge1a 2.4739(11), Ge2–B3 2.3914(17), Ge2–B7 2.1867(16), Ge2–B11 2.1822(17), Ge2–B6 2.4028(17), Ge1–B3 2.1371(16), Ge1–B6 2.1651(16), Ge1–B5 2.1164(17), Ge1–B4 2.1066(16), Ge2a–B3a 2.4094, Ge2a–B7a 2.1891, Ge2a–B11a 2.1948, Ge2a–B6a 2.3971, Ge1a–B3a 2.1752, Ge1a–B6a 2.1473, Ge1a–B5a 2.1149, Ge1a–B4a 2.1311, Ge2–Ge1–Ge1a 126.47(4), Ge1–Ge1a–Ge2a 129.4, Ge2–Ge1–Ge1a–Ge2a 91.6.

dreht sind. Der Verfeinerung entsprechend liegen die Konformere in einem Verhältnis von 84:16 vor. Eine analoge Bis(cluster)-Struktur $[(\text{E}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2]^{2-}$ ist auch für E = C und Sn^[4] bekannt, wobei das Bis(*ortho*-carboran) als neutrale Verbindung $(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12})_2$ aus $\text{B}_{10}\text{H}_{12} \cdot 2\text{L}$ (L = SEt_2 , CH_3CN) und $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ oder über eine Kupplung von Dilithiocarboran mit CuCl oder CuCl₂ hergestellt wird.^[10] Der E1-E1a-Abstand zwischen den Käfigen ist in all diesen Verbindungen wesentlich kleiner als der E2-E1-Abstand im Käfig und wächst mit zunehmender Atomgröße: Er geht von 1.530(3) (E1-E1a), 1.690(3) Å (E2-E1) für das Kohlenstoffanalogon über 2.3639, 2.469 Å für die Germaniumverbindung bis hin zu 2.7240(4), 2.795 Å für die Zinnverbindung. Die gleiche Tendenz wurde für die E-B-Abstände gefunden, die von 1.724 Å (durchschnittlicher C-B-Abstand in $\text{C}_4\text{B}_{20}\text{H}_{22}$) über 2.211 Å (durchschnittlicher Ge-B-Abstand in **2**) zu 2.439 Å (durchschnittlicher Sn-B-Abstand in $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[(\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2]$) zunehmen. Vor allem die E-B-Bindungen (E2-B3 und E2-B6) der unsubstituierten Heteroatome der Germanium- und Zinnverbindung sind sehr viel länger als die übrigen E-B-Bindungen (0.248 Å in **2** und 0.321 Å in $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[(\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2]$). Die durchschnittlichen Ge-B-Bindungslängen (2.211 Å) in **2** sind fast identisch mit denen im Iodogermaborat $[\text{7-I-7-GeB}_{10}\text{H}_{12}]^-$ von Gaines et al. (2.214 Å),^[8] aber ein wenig größer als in der *nido*-Verbindung **1** (2.157 Å). Weiterhin nimmt der E2-E1-E1a-Bindungswinkel mit zunehmender Atomgröße zu (C-C-C 116.99(18)°, Ge-Ge-Ge 126.47(4)°, Sn-Sn-Sn 153.57(1)°). Der Torsionswinkel der E-E-E-E-Einheit beträgt 91.816(17)° und 170.286(14)° für die zwei Germaniumkonformere und 145.12(2)° für das Zinnanalogon. Die Längen der Ge7-Ge7'-Bindung in **1** und der Ge2-Ge1- und Ge1a-Ge2a-Bindungen in **2** sind mit 2.4005(6) und 2.469 Å typisch für Ge-Ge-Einfachbindungen, wobei die Ge1-Ge1a-Bindung zwischen den Käfigen mit 2.3639 Å wesentlich kürzer ist.^[11]

Entsprechend der C_{2v} -Symmetrie zeigt das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des monomeren Clusters $[\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ vier Signale. Durch ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektroskopie lassen sich sechs der zehn Boratome zweifelsfrei zuordnen. Im ESI-MS-Spektrum findet man den Cluster mit drei Gegenionen als Kation im positiven Modus und ohne Gegenion als Monoanion im negativen Modus.

Die Methylierung der Monoheteroborate $[\text{EB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$) in Acetonitril mit Methyljodid unter Bildung von Heteroatom-substituierten Monoanionen ist bekannt.^[12] Wendet man dies bei den Diheteroboraten an, sollten neutrale, disubstituierte Cluster ähnlich zu $[\text{Me}_2\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ entstehen. Gibt man einen Überschuss an Alkylierungsmittel zu einer Benzolsuspension von **3**, entsteht ein Benzol-lösliches Produkt (Schema 2). Durch Abfiltrieren des Ammoniumhalogenids und der entstehenden Abbauprodukte erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels die dialkylierten Cluster **4/5** als farblose Feststoffe, die im Festkörper und selbst in Lösung luftstabil sind.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** zeigt drei Signale im Verhältnis von 4:4:2. Gegenüber dem Spektrum des Dianions sind diese Signale zu höherem Feld verschoben. Der Molekülsymmetrie entsprechend wären vier Signale (2:2:2:4) zu erwarten. Ein ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Experiment ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der zehn Boratome zu den drei beobachteten Signalen bei $\delta = -11.4$, -14.7 und -16.3 ppm im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Das $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR-Spektrum zeigt die zehn Clusterprotonen im erwarteten 2:2:4:2-Modus. Über ein $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HETCOR-NMR-Experiment können die Borsignale mit den Protonensignalen bei $\delta = 3.5$, 2.8 , 2.3 und 2.1 ppm korreliert werden. Die verbleibende Schwierigkeit ist, dass die vier Boratome (B_3 , B_6 , B_9 , B_{12}), die dem Signal bei $\delta = -11.4$ im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum entsprechen, nicht identisch sind und deswegen Kreuzpeaks zu den zwei Protonensignalen bei $\delta = 3.5$ und 2.1 ppm zeigen. Eine Zuordnung der Protonensignale H_3 , H_6 und H_9 , H_{12} kann auf Basis der ^{11}B - ^{11}B -COSY- und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - ^1H -HETCOR-NMR-Experimente nicht getroffen werden. Ein ^1H - ^1H -NOESY-NMR-Experiment dagegen ermöglicht eine Zuordnung, da die Methylprotonen eher mit den Protonen am B_3 und B_6 korrelieren als mit denen am B_9 und B_{12} , die sich an der antipodalen Position befinden. Dieses Experiment und die Annahme, dass Heteroatom-verbrückte B-B-Kontakte schwache Kreuzpeaks im ^{11}B - ^{11}B -COSY-Spektrum zeigen, sprechen für folgende Zuordnung: BH_9 , BH_{12} : $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -11.3$ ppm, $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR: $\delta = 2.1$ ppm; BH_3 , BH_6 : $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -11.6$ ppm, $^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR: $\delta = 3.5$ ppm. Das Signal der Methylgruppe wurde bei $\delta = 0.5$ ppm im ^1H -NMR-Spektrum und bei $\delta = -4.6$ ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet.

Die EI-Massenspektren zeigen sowohl die Molekülpeaks von **4** und **5** als auch die Fragmente mit einer und keiner Alkyl- bzw. Benzylgruppe mit der charakteristischen Isotopenaufspaltung. Einkristalle von **4** und **5** wurden durch langsames Verdampfen von Benzollösungen erhalten (Abbildung 3).^[13] Das Digerboran **4** kristallisiert mit einem Benzolmolekül zwischen den C1-Ge1-Ge2-C2 -Ebenen zweier Cluster. Die Bindungslängen und -winkel von **4** und **5** sind einander sehr ähnlich, weswegen hier nur die Struktur

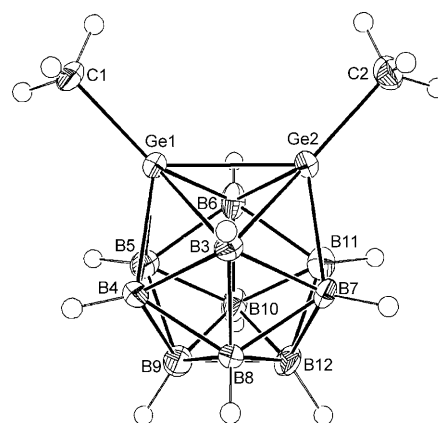


Abbildung 3. Struktur des neutralen Clusters **4** im Festkörper (ORTEP-Darstellung; Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ge1-Ge2 2.3974(8), Ge1-C1 1.924(6), Ge1-B3 2.219(6), Ge1-B4 2.091(6), Ge1-B5 2.098(7), Ge1-B6 2.226(7), C1-Ge1-Ge2 132.14(19).

des methylierten Clusters **4** diskutiert wird (die Struktur im Kristall sowie experimentelle Daten von **5** sind in den Hintergrundinformationen zu finden). Sowohl der Ge-Ge-Abstand als auch der durchschnittliche Ge-B-Abstand sind mit 2.3974(8) (Ge-Ge) und 2.159 Å (durchschnittlicher Ge-B) ein wenig kleiner als die entsprechenden Abstände in der dimeren Verbindung **2** (Ge-Ge 2.469, Ge-B 2.216). Der Ge-C-Abstand liegt mit 1.914(6) Å im typischen Bereich einer Ge-C-Einfachbindung.^[11b,c] Der C1-Ge1-Ge2 -Winkel von 132.14(19)° ist ähnlich zum Ge2-Ge1-Ge1a -Winkel in **2** (126.47(4)°). Diese neutrale Clusterform ist auch für das Kohlenstoff- und Siliciumanalogon bekannt. Die Abstände zwischen den Heteroelementen E liegen im Bereich typischer Einfachbindungen. Die einzelnen Bindungslängen betragen 1.566(12) (C-C in 1,2- Me_2 -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$),^[14] 2.308(2) (Si-Si in 1,2- Me_2 -1,2- $\text{Si}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$) und 2.3974(8) Å in der entsprechenden Germaniumverbindung **4**. Außerdem nehmen die E-B-Abstände vom Carboran (1.669 Å) zum Sila- (2.087 Å) und Germaboran (2.159 Å) zu. Je mehr sich die Atomgrößen der Clusteratome unterscheiden, desto mehr ist das Icosaeder verzerrt, was sich auf die E-B-Abstände auswirkt.

Theoretische Arbeiten zu *nido*- und *closo*-Germaboranen und -boraten wurden von Hofmann et al. durchgeführt, unter anderem mit dem Ergebnis, dass *ortho*- $\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ mit 2.4 kcal mol⁻¹ stabiler ist als sein *para*-Isomer.^[15] In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen wurde keine Isomerisierung von **4** in Toluol unter Rückfluss beobachtet.

Die Reihe der Gruppe-XIV-Diheteroborane und -borate konnte nun mit der Germaniumverbindung erweitert werden. Es liegt als Dianion in Analogie zum Zinncluster vor und lässt sich aus dem analogen Reaktionszwischenprodukt synthetisieren, nämlich der dimeren Spezies $[(\text{E}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2]^{2-}$. Außerdem kann es zu einem neutralen, monomeren Cluster disubstituiert werden, ähnlich den bereits bekannten Kohlenstoff- und Siliciumanaloga. Derzeit untersuchen wir Ähnlichkeiten in der Reaktivität, den chemischen Eigenschaften und den Anwendungen und vergleichen unsere Befunde mit den theoretischen Resultaten.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon (Schlenk-Technik) durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren absolutiert und gereinigt und unter Argon aufbewahrt. Die ESI-Massenspektren wurden im Positiv- und Negativionenmodus an einem Bruker-esquire-3000^{plus}-Spektrometer mit ESI-Vorrichtung aufgenommen. Für die EI-Massenspektren wurde ein Finnigan-MAT-TSQ-70-Spektrometer verwendet. NMR-Spektren wurden an einem Bruker DRX250 und einem Bruker Avance II + 500 aufgenommen. Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen mit einem Vario-EL-Analysator durchgeführt.

2: Triethylamin (0.75 mL, $\rho = 0.726 \text{ g cm}^{-3}$, 5.381 mmol) wird tropfenweise zu einer Lösung von Decaboran (154.5 mg, 1.264 mmol) und Germanium(II)-bromid (590.4 mg, 2.540 mmol) in THF (40 mL) gegeben. Nach 24 h Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in Aceton aufgenommen und filtriert. Beim langsamen Verdampfen der Lösung wachsen farblose Plättchen von $[\text{NHEt}_3]_2[(\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2]^+$ (isoliert wurden 73.2 mg, 16 %). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -1.7$ (1B), -2.4 (1B), -5.2 (2B), -8.0 (2B), -8.7 (2B), -11.6 ppm (2B); MS (ESI, CH_3CN): $m/z = 833.4$ $[[\text{NHEt}_3]_2[(\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2]]^+$, 528.0 $[[\text{NHEt}_3][(\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2]]^+$; C,H,N-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{52}\text{B}_{20}\text{Ge}_4\text{N}_2$: C 19.71, H 7.17, N 3.83; gef.: C 20.08, H 7.16, N 3.83.

3: Eine THF-Lösung (40 mL) des Rohprodukts **2** (ausgehend von 154.5 mg Decaboran) wird tropfenweise zu einer Suspension von Natriumhydrid (242.7 mg, 10.11 mmol) in THF (10 mL) gegeben. Die Mischung wird dunkelbraun, und der entstehende Wasserstoff wird durch einen Blasenzyklus abgeführt. Die Mischung wird über Celite filtriert, mit THF ($3 \times 5 \text{ mL}$) gewaschen, und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der leicht gelbe Rückstand wird in Wasser (20 mL) gelöst und zu einer Lösung aus $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ (geringer Überschuss) in Wasser (5 mL) gegeben. Der farblose Niederschlag wird filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet (384.2 mg, 58 % bezogen auf $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (80 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$): $\delta = 1.4$ (2B), -0.3 (2B), -3.8 (4B; B4, B5, B7, B11), -8.8 ppm (2B; B8, B10); $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (250 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$): $\delta = 3.4$ (q, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 16H; NCH_3), 3.1 (s, 2H; BH), 2.1 (s, 4H; BH), 1.3 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 24H; NCH_2CH_3), 1.2 ppm (s, 2H; BH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz, $[\text{D}_7]\text{DMF}$): $\delta = 52.4$ (NCH_2), 7.4 ppm (NCH_2CH_3); MS (ESI, CH_3CN): $m/z = 363.6$ $[[\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]^+$, 654.4 $[[\text{NEt}_4][\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]^+$; C,H,N-Analyse (%): ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{B}_{10}\text{Ge}_2\text{N}_2$: C 33.91, H 9.35, N 5.65; gef.: C 32.35, H 9.15, N 4.44. Auch nach diversen Elementaranalysen mit unterschiedlichen Ammoniumgegenionen konnte keine bessere Übereinstimmung erzielt werden.

4: Eine Suspension von **3** (150 mg, 0.286 mmol) in Benzol (20 mL) wird mit Methyljodid (0.178 mL, $\rho = 2.27 \text{ g cm}^{-3}$, 2.863 mmol) versetzt. Die Mischung wird 11 h gerührt und filtriert, und sowohl das Lösungsmittel als auch der Überschuss an Alkylierungsmittel werden im Vakuum entfernt (123 mg, 82 %). Farblose, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch langsames Verdampfen einer Benzollösung. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -11.4$ (4B; B3, B6, B9, B12), -14.7 (2B; B8, B10), -16.3 ppm (4B; B4, B5, B7, B11); $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 3.5$ (s, 2H; BH3, BH6 oder BH9, BH12), 2.8 (s, 2H; BH8, BH10), 2.3 (s, 4H; BH4, BH5, BH7, BH11), 2.1 (s, 2H; BH3, BH6 oder BH9, BH12), 0.5 ppm (s, 6H; CH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = -4.6$ ppm (CH_3); MS (EI): $m/z = 293.1$ $[(\text{CH}_3)_2\text{Ge}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^+$; C,H-Analyse (%): ber. für $\text{C}_2\text{H}_{16}\text{B}_{10}\text{Ge}_2$: C 8.19, H 5.50; gef.: C 10.09, H 5.98. Trotz mehrtägigem Trocknen der Proben im Vakuum konnte das Benzol, das mit dem Cluster kristallisiert, nicht vollständig entfernt werden.

Eingegangen am 18. Juni 2009

Online veröffentlicht am 11. September 2009

Stichwörter: Borane · Clusterverbindungen · Germanium · Heteroborate · Strukturaufklärung

- [1] a) D. Seyferth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 911–913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 918–919; b) D. Seyferth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., L. Wesemann, W. M. Davis, S. S. Bukalov, L. A. Leites, H. Bock, B. Solouki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3586–3594.
- [2] a) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., Borverbindungen, Bd. 2 (1974), 6 (1975), 11 (1977), 12 (1977) und einige Kapitel im ersten und zweiten Anhang (1980–1983), Springer, Berlin. Siehe auch: R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, **1970**, Kap. 6, zit. Lit.; b) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 209–223.
- [3] M. Weidenbruch, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 39–52.
- [4] D. Joosten, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1103–1105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1085–1087.
- [5] Für alle Strukturbestimmungen: Die Kristalle wurden bei 173(2) K an einem STOE-IPDS-2T-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) untersucht. Kristalldaten für **1**: $\text{C}_{28}\text{H}_{62}\text{B}_{20}\text{Ge}_2\text{N}_4$, $M_r = 816.20$, monoklin, $C2/c$ (Nr. 15); $a = 27.0248(17)$, $b = 10.2329(6)$, $c = 17.3238(13) \text{ \AA}$, $\beta = 113.420(5)^\circ$, $V = 4396.1(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.233 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.395 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1687.5$; 15 909 Reflexe mit $11.4 < 2\theta < 52.8^\circ$, 4261 unabhängige Reflexe bei der Strukturlösung und Verfeinerung für 268 Parameter; $R_1 = 0.056$, $wR_2 = 0.089$; numerische Absorptionskorrektur basierend auf einer optimierten Kristallform;^[7] alle Wasserstoffatome wurden entweder auf berechnete Positionen gesetzt oder gefunden und isotrop verfeinert. CCDC 736392 (**1**), 736393 (**2**), 736394 (**4**) und 736395 (**5**) enthalten 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.
- [6] a) WinGX, L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838; b) SHELXS-97, Programm für Kristallstrukturlösung, und SHELXL-97, Programm für Kristallstrukturverfeinerung: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [7] a) X-RED 1.31, Stoe-Programm zur Datenreduktion, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2005**; b) X-Shape 2.07, Kristalloptimierung für numerische Absorptionskorrektur, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2005**.
- [8] J. A. Dopke, D. R. Powell, R. K. Hayashi, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4160–4161; zu Germa-nido-undecaboran siehe auch: R. E. Loffredo, A. D. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5587–5588.
- [9] Kristalldaten für **2**: $\text{C}_{12}\text{H}_{52}\text{B}_{20}\text{Ge}_4\text{N}_2$, $M_r = 731.12$, triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 8.8217(13)$, $b = 13.9030(19)$, $c = 14.846(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 66.553(10)$, $\beta = 83.605(12)$, $\gamma = 87.445(11)^\circ$, $V = 1660.1(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.463 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.597 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 732$; 30 992 Reflexe mit $6.4 < 2\theta < 58.6^\circ$, 8949 unabhängige Reflexe bei der Strukturlösung und Verfeinerung für 329 Parameter und 92 Restraints (Kommentare zur Fehlordnung und deren Verfeinerung sind in der cif-Datei enthalten); $R_1 = 0.0701$, $wR_2 = 0.1066$.
- [10] a) T. E. Paxson, K. P. Callahan, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 708–709; b) J. A. Dupont, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1643; c) X. Yang, W. Jiang, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 371–378; d) S. Ren, Z. Xie, *Organometallics* **2008**, *27*, 5167–5168.
- [11] a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**, S. 1173; b) C. Cui, M. M. Olmstead, J. C. Fetting, G. H. Spikes, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17530–17541; c) M. L. Amador, C. H. Yoder, J. H. Conney-

- werdy, K. Heroux, A. L. Rheingold, C. S. Weinert, *Organometallics* **2009**, 28, 3067–3073.
- [12] R. W. Chapman, J. G. Kester, K. Folting, W. E. Streib, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 979–983.
- [13] Kristalldaten für **4**: $C_5H_{19}B_{10}Ge_2$, $M_r = 332.48$, monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 7.0490(7)$, $b = 14.3378(16)$, $c = 14.0978(16)$ Å, $\beta = 94.741(9)^\circ$, $V = 1419.9(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.555$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.193$ mm⁻¹, $F(000) = 575.7$; 17 979 Reflexe mit $11.4 < 2\theta < 52.8^\circ$, 2814 unabhängige Reflexe bei der Strukturlösung und Verfeinerung für 139 Parameter und 2 Restraints; $R_1 = 0.071$, $wR_2 = 0.111$.
- [14] M. Schultz, C. J. Burns, D. J. Schwartz, R. A. Andersen, *Organometallics* **2000**, 19, 781–789.
- [15] a) F. A. Kiani, M. Hofmann, *Dalton Trans.* **2006**, 686–692; b) F. A. Kiani, M. Hofmann, *J. Mol. Model.* **2006**, 12, 597–609.
-