

Öffnung des Aza-*clos*o-dodecaboran-Gerüsts durch Basen

Petra Lomme, Franc Meyer, Ulli Englert und Peter Paetzold*

Institut für Anorganische Chemie, Technische Hochschule Aachen,
D-52056 Aachen, Germany

Received August 14, 1995

Key Words: 1-Organol-1-aza-*clos*o-dodecaborane(12) / Trialkylamine – 1-organol-1-aza-*nido*-dodecaborane(12) (1/1) / Undecahydro-1-organol-1-aza-*nido*-dodecaborate(1–), 2-hydro-, 2-halogeno-, 2-alkoxy-, 2-amino-, 2-alkyl-

Opening of the Aza-*clos*o-dodecaborane Skeleton by Bases

The aza-*clos*o-borane $\text{PhNB}_{11}\text{H}_{11}$ (**1a**) is opened by the amines NR_3 ($\text{R} = \text{Me, Et}$) to give the novel aza-*nido*-dodecaboranes $\text{PhNB}_{11}\text{H}_{11}(\text{NR}_3)$ (**2a, b**). The non-planar open pentagonal face of **2a, b** accommodates the N atom, a BHB bridge, and the base-bound B atom, according to NMR spectra and the crystal structure analysis of monoclinic **2b**. A similar but more symmetric structure is found when *clos*o- $\text{RNB}_{11}\text{H}_{11}$

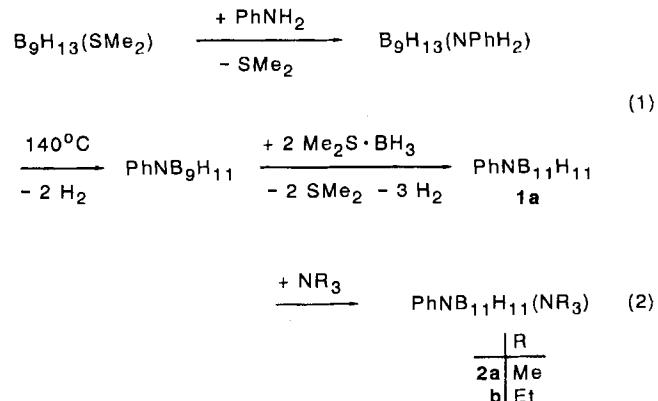
(**1a–c**, $\text{R} = \text{Ph, Me, H}$) is attacked by anionic bases X^- to give *nido*- $\text{RNB}_{11}\text{H}_{11}\text{X}^-$ (**3a–j**; $\text{R/X} = \text{Me/H, Me/F, Me/Cl, Ph/OH, H/OMe, Me/OMe, Me/OtBu, Me/NET}_2, \text{ Me/Me, Me/Bu}$). The anions are precipitated with cations $[\text{K}(18\text{-crown-6})], [\text{S}(\text{NMe}_2)_3], [\text{N}(\text{PPh}_3)_2], [\text{Et}_2\text{NH}_2]$, or $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]$. The *nido*-structures of type **2** and **3** are derived from the hypothetical *clos*o- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$.

Das ikosaedrisch gebaute Gerüst von 1,2-Dicarba-*clos*o-dodecaboran, $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, läßt sich einerseits mit Basen, z.B. NaOEt in HOEt , unter Verlust eines Bor-Atoms zum 1,2-Dicarba-*nido*-undecaborat, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$, abbauen, und dieses kann man leicht zum *nido*-Dianion $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$ deprotonieren^[1]. Andererseits kann das geschlossene Gerüst von $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ ohne Verlust eines Gerüstatoms zu einem *nido*-Gerüst geöffnet werden, indem man es mit Alkalimetall zu $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ reduziert^[2]. Erfährt das mit $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ isoelektronische Aza-*clos*o-dodecaboran, $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}^{[3]}$, ein ähnliches Schicksal? Vorversuche mit dem Methyl-Derivat $\text{MeNB}_{11}\text{H}_{11}$ hatten ergeben, daß mit Methanol eine Öffnung zum *nido*-Anion $[\text{MeNB}_{11}\text{H}_{11}(\text{OMe})]^-$ ohne Verlust eines Bor-Atoms eintritt^[4]. Wir gingen der Reaktion von $\text{RNB}_{11}\text{H}_{11}$ mit Basen in größerer Breite nach und berichten hier über die Ergebnisse.

Zunächst stellten wir das noch unbekannte *clos*o-Phenyl-Derivat $\text{PhNB}_{11}\text{H}_{11}$ (**1a**) auf einem Wege her, den wir für andere 1-Organol-Derivate schon beschrieben hatten^[5] [Gl. (1)]. Die Konstitution von **1a** folgt eindeutig aus den ^1H - und ^{11}B -NMR-Messungen einschließlich der hierfür aufschlußreichen 2D-Versionen.

Addiert man die tertiären Amine NMe_3 oder NET_3 an **1a**, so isoliert man die 1:1-Addukte **2a, b** mit 60 bzw. 64% Ausbeute [Gl. (2)].

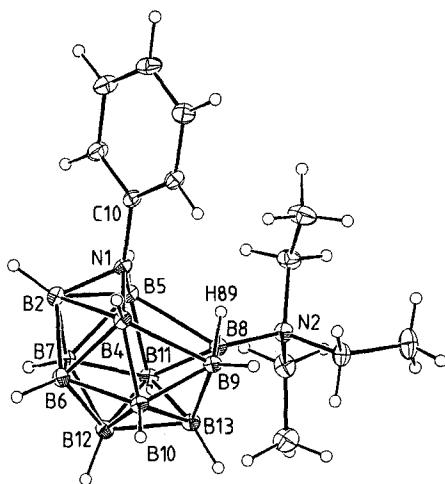
Die Struktur von **2b** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt (Abb. 1). Es handelt sich um ein durch 17 Dreiecke und ein Fünfeck begrenztes Polyeder. Das Fünfeck besteht aus vier weitgehend planar angeordneten B-Atomen und einem weit oberhalb der Ebene stehenden N-Atom. Dieses Atom N1 ist nicht mehr wie in **1a** sechsfach, sondern nur noch vierfach koordiniert, und die Atome B8 und B9 an der dem N-Atom gegenüberliegenden Fünfeckkante sind nur noch fünffach koordiniert und werden durch



ein H-Atom verbrückt. An alle B-Atome ist ein *exo*-ständiges H-Atom gebunden außer an B8, das mit dem Amin verknüpft ist. Die Abstände B4–B9 und B5–B8 sind mit 212.5(1) bzw. 216.9(1) pm so groß, daß man am Vorliegen einer kovalenten Bindung zweifeln mag. Kein Wunder mithin, daß die entsprechenden Dreieckswinkel B4–B10–B9 und B5–B11–B8 den Deltaeder-Normalwinkel von 60° deutlich übersteigen [74.44(6) bzw. 75.73(5) $^\circ$]. Ansonsten sind die längsten Bindungen im Clusterskelett die dem N-Atom gegenüberliegenden, B2–B4 und B2–B5 [196.4(1) bzw. 194.9(1) pm], und parallel dazu weichen die Dreieckswinkel B2–N1–B4 und B2–N1–B5 mit 79.51(6) bzw. 78.53(5) $^\circ$ am meisten von der Regularität ab, weniger im Falle von B2–B6–B4 und B2–B7–B5 [65.52(5) bzw. 65.13(5) $^\circ$]. Die drei BN-Bindungen im Gerüst liegen im Bereich 152–158 pm und sind damit im Mittel etwas kürzer als in klassisch gebauten BN-Verbindungen mit je vierfach koordiniertem B- und N-Atom, etwa im kubischen Bornitrid (157 pm), und wesentlich kürzer als im nichtklassischen NB_{11} -Ikosaeder, etwa im Azaboran ($\text{PhCH}_2\text{NB}_{11}\text{H}_{11}$

(170–173 pm^[5]). Alle übrigen Clusterkanten und die durch sie eingeschlossenen Winkel trifft man im gewohnten Bereich an (173–186 pm, 58.3–63.5°), ebenso die Abstände

Abb. 1. Struktur von **2b**. Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen; ausgewählte Abstände [pm]: N1–C10 144.5(1), N2–B8 158.0(1), N1–B2 152.4(1), N1–B4 154.7(1), N1–B5 155.5(1), B2–B4 196.4(1), B2–B5 194.9(1), B2–B6 176.3(1), B2–B7 176.9(1), B4–B6 186.2(1), B4–B9 212.5(1), B4–B10 178.5(1), B5–B7 184.9(1), B5–B8 216.9(1), B5–B11 180.4(1), B6–B7 178.8(1), B6–B10 177.1(1), B6–B12 175.3(1), B7–B11 178.1(1), B7–B12 175.6(1), B8–B9 179.3(1), B8–B11 172.8(1), B8–B13 173.4(1), B9–B10 172.7(1), B9–B13 174.2(1), B10–B12 179.9(1), B10–B13 180.4(1), B11–B12 180.3(1), B11–B13 182.1(1), B12–B13 178.3(1), B8–H89 1.24(1), B9–H89 1.30(1)

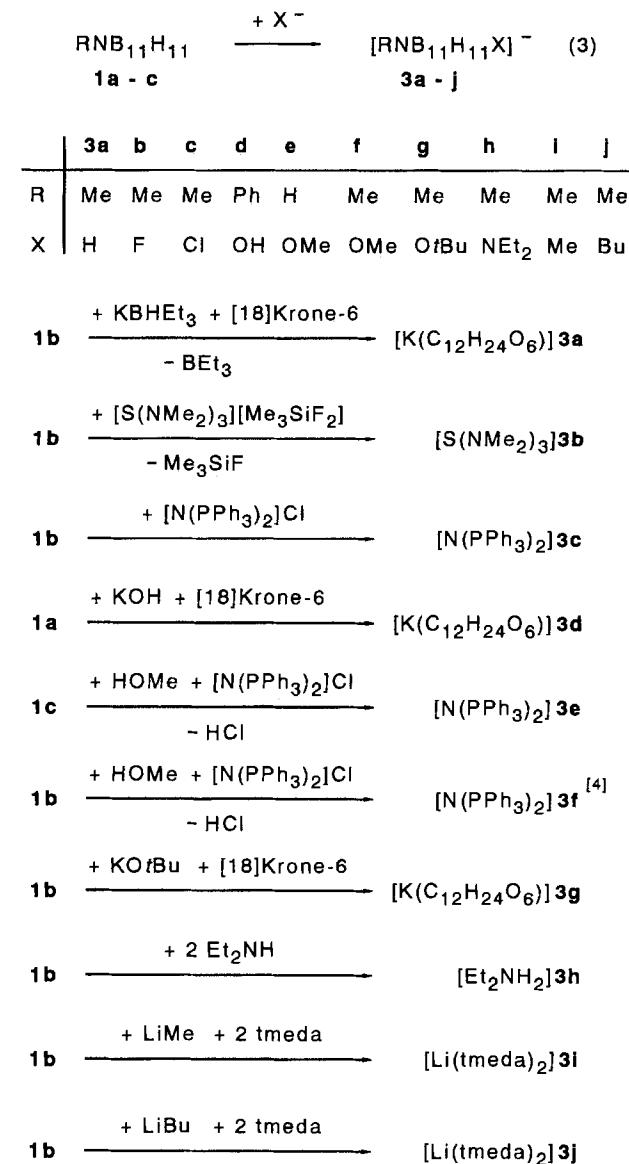


B–H_{exo} (108–113 pm) und B–H_μ [124(1) bzw. 130(1) pm].

Die NMR-Spektren von **2b** stehen mit der Struktur im Kristall in Übereinstimmung. Zehn ¹¹B-NMR-Signale, eines davon aufgrund zufälliger Entartung mit doppelter Intensität (B7, B10), zeigen das Fehlen einer Spiegelebene an. Nur ein Signal, das von B8, weist nicht die von *exo*-ständigen H-Atomen verursachte charakteristische Dublett-Struktur auf. Die Interpretation des ¹H/¹¹B-2D-COSY-Spektrums wird dadurch erschwert, daß das Signal von B11 von den Signalen der Atome B7/B10 und B6 dicht eingeschlossen wird, so daß unter den fünf für B11 erwarteten Kreuzpeaks nur einer, B11/8, deutlich aufgelöst wird. Alle anderen Kreuzpeaks entsprechen der Erwartung, auch daß die Korrelationen B2/4, B2/5 und B8/9 wegen N- bzw. H-Überbrückung nicht gefunden werden. Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale der H_{exo}-Atome gelingt mit Hilfe von ¹H/¹¹B-2D-HMQC-NMR-Spektren. Die gute Übereinstimmung der ¹¹B-NMR-Spektren von **2a** und **2b** belegt auch die Konstitution von **2a**.

Die Azadodecaborane RNB₁₁H₁₁ (**1a–c**; R = Ph, Me, H) werden durch anionische Basen X[–] in anderer Weise geöffnet als mit neutralen Aminen. Wir haben als Basen X[–] Hydrid, Halogenid, Alkoxid, Amid und Alkanid eingesetzt und dabei gemäß Gl. (3) die Anionen **3a–j** erhalten und mit geeigneten Kationen M⁺ kristallisiert. Was im einzelnen umgesetzt und kristallisiert wurde, vermitteln die der Gl. (3) angefügten Reaktionsgleichungen. – Es sei betont, daß nur sehr schwache Basen, etwa MeOH, mit dem Grundkörper NB₁₁H₁₂ (**1c**) nach Gl. (3) reagieren, da an-

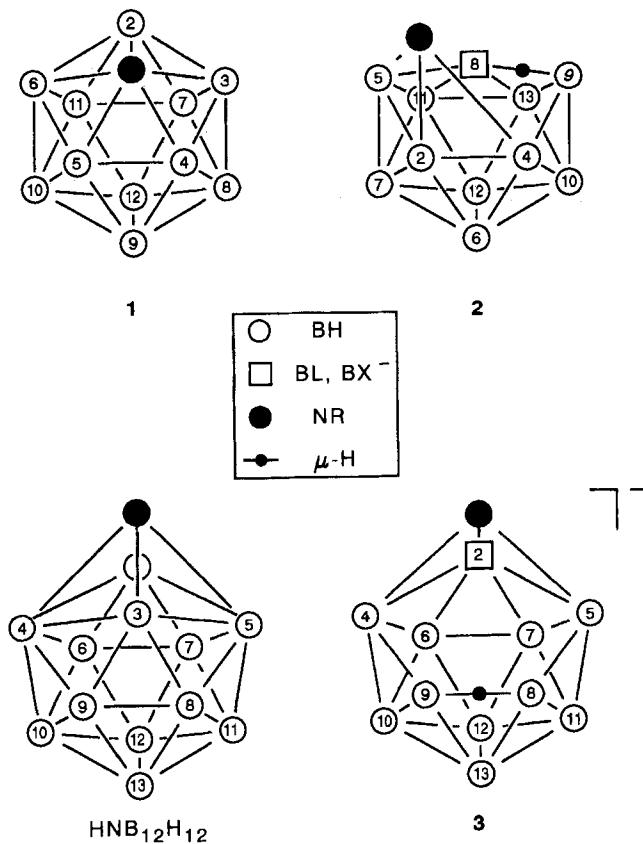
dernfalls das ziemlich saure NH-Proton abgespalten wird^[4,6]. Diese Gefahr besteht für die N-Organo-Derivate **1a, b** nicht. Die Anionen **3e, f** sind übrigens so außerordentlich schwache Basen, daß das bei der Umsetzung von **1b, c** mit Methanol freiwerdende Proton im organischen Medium vagabundiert^[4].



Die Konstitution der Produkte M[**3a–j**] ergibt sich aus den ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren (Tab. 1) in Verbindung mit der Röntgenstrukturanalyse von $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2] \mathbf{3f}$ ^[4]. Nicht nur die gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen beweist die strukturelle Analogie zwischen den Anionen, sondern auch die für alle Produkte vorgenommenen ¹¹B/¹¹B-2D-NMR-Korrelationen sowie die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale mit der ¹H/¹¹B-2D-HMQC-NMR-Methode. Über die Natur der Kationen lassen die konventionellen NMR-Messungen keinen Zweifel (s. Fußnoten zu Tab. 1).

Wir erklären uns die Bildung der Produkte vom Typ 2 folgendermaßen: Die Base greift das *clos*-Boran vom Typ 1 an einem dem N-Atom benachbarten B-Atom an. Unter

Verschiebung des betreffenden *exo*-H-Atoms in eine benachbarte Brückenposition brechen die beiden B–N-Bindungen auf, die zu den überbrückten B-Atomen führen. Die H-Brücke verknüpft dann, wie zu erwarten, fünf- und nicht mehr sechsfach koordinierte B-Atome, und das N-Atom hat sich aus der nichtklassischen, für ein Atom seiner Elektronegativität unerquicklichen Sechsfach-Koordination in die klassische Vierfach-Koordination begeben. Hieraus schöpft ohne Zweifel die Öffnung von **1** ihre Triebkraft. Das von der Base auf den Cluster **1** übertragene Elektronenpaar macht aus der *closod*- eine *nido*-Struktur, die sich von der zugehörigen *closod*-Struktur des hypothetischen, dreizehnkernigen Moleküls $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ durch Herausnahme des Atoms B3 ableitet. Nicht nur verringert das Atom N1 von $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ dadurch seine Koordinationszahl von 5 auf 4, vielmehr wird die extreme Koordinationszahl 7 für die Atome B4 und B5 auf die Zahl 6 zurückgeführt, so daß die Struktur von **2** den allgemeinen Prinzipien bei Bor-Clustern entspricht und zu erwarten war.



Offenkundig verläuft die Bildung der Produkte **3** mit anionischen Basen komplizierter; denn das *exo*-H-Atom des angegriffenen B-Atoms von **1** findet sich in einer gegenüberliegenden Brückenposition wieder. Im Zuge der Öffnung von **1b** mit MeOH hatten wir seinerzeit auch CD_3OD eingesetzt^[4], im Anion **3f** aber nur ein H- und kein D-Atom in der Brückenstellung gefunden. Über den Weg, den dieses H-Atom vom Atom B2 in die Brückenposition B8–B9 geht, hatten wir gerätselt. Die Isolierung von **2a**, **b** legt nun mehr nahe, daß auch mit anionischen Basen zunächst anio-

nische Zwischenprodukte vom Typ **2** gebildet werden, daß aber dann eine Verschiebung der NR-Gruppe und des μ -H-Atoms entlang dem Pentagon B5–B8–B9–B4–B2 eintritt, bis **2** in **3** übergegangen ist. Der induktive Effekt von X mag sowohl die Anziehung der NR-Gruppe als auch die Abstoßung des protischen μ -H-Atoms bewirken.

Es sei angemerkt, daß wir bei der Numerierung von **1–3** den IUPAC-Regeln folgen, so daß beim Übergang von **1** nach **2** oder **3** ein- und dasselbe B-Atom im allgemeinen seinen Lokanten wechselt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR: 499.843 (^1H , TMS) 160.364 (^{11}B , $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$), 125.639 MHz (^{13}C , TMS); in CD_2Cl_2 (**2b**, **3a**, **c**, **h**, **j**), CDCl_3 (**3e**, **f**), C_6D_6 (**1a**), $[\text{D}_8]\text{THF}$ (**2a**, **3b**, **d**, **g**, **i**). – CHN-Analysen: Carlo-Erba Elemental Analyzer 1106. – Kristallstrukturuntersuchung: Enraf-Nonius CAD 4, Graphit-Monochromator. – Alle Versuche müssen unter trockenem Stickstoff in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Tab. 1. ^1H - und ^{11}B -NMR-Verschiebungen der Anionen **3a–j**^[a]

| | NR | BX | 4/5 | 6/7 | 8/9 | 10/11 | 12 | 13 | μ -H |
|-------------------------|---------------------------------|-----------|--------------|----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| 3a | ^1H ^{11}B | 2.34 / | 3.24 5.1 | 1.28 -11.8 | 1.50 -18.6 | 3.59 10.4 | 0.80 -16.9 | 2.71 2.9 | 0.28 -30.7 |
| b | ^1H ^{11}B | 2.07 / | / | 1.40 6.7 ^[b] | 1.58 -12.4 | 3.21 -18.2 | 1.34 4.9 | 2.47 -12.0 | 0.15 -3.8 |
| c | ^1H ^{11}B | 2.14 / | / | 1.33 -13.4 | 1.55 -17.2 | 3.01 1.9 | 1.30 -11.5 | 3.76 -8.0 | 1.30 -34.6 |
| d | ^1H ^{11}B | 5.57 / | 1.41 10.6 | 1.54 -12.2 | 3.07 -17.9 | 1.24 2.9 | 2.24 -10.9 | -0.06 -6.6 | -3.62 -34.9 |
| e | ^1H ^{11}B | 2.82 / | 3.72 7.6 | 1.76 -14.4 | 1.83 -18.0 | 3.25 5.1 | 1.53 -10.9 | 2.58 -4.4 | 0.27 -33.8 |
| f ^[4] | ^1H ^{11}B | 2.15 / | 3.80 9.3 | 1.52 -13.4 | 1.85 -18.6 | 3.16 1.9 | 1.41 -11.8 | 2.44 -8.2 | 0.32 -34.7 |
| g | ^1H ^{11}B | 1.79 / | 1.28 8.8 | 1.15 -11.7 | 1.63 -15.5 | 2.86 -1.4 | 1.15 -10.8 | 2.07 -6.5 | -0.03 -33.0 |
| h | ^1H ^{11}B | 2.35 / | / | 1.63 10.3 | 1.69 -14.5 | 2.69 -16.8 | 1.25 -2.6 | 2.56 -11.3 | 1.18 -13.1 |
| i | ^1H ^{11}B | 2.12 / | 0.24 13.1 | 1.08 -10.7 | 1.47 -14.9 | 3.34 9.2 | 0.87 -13.4 | 2.93 4.0 | 0.13 -30.5 |
| j | ^1H ^{11}B | 2.24 / | 1.14 13.1 | 1.51 -12.5 | 3.41 -17.4 | 0.89 7.5 | 2.94 -15.7 | 0.14 1.7 | -2.72 -32.4 |

^[a] ^1H -NMR-Signale der Kationen: $[\text{K}([18]\text{Krone-6})] \delta = 3.64$ (**3a**), 3.61 (**3d**), 3.52 (**3g**); $[\text{S}(\text{NMe}_2)_3] \delta = 2.94$ (**3b**); $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2] \delta = 7.42$ –7.68 (**3c**, **e**, **f**); $[\text{H}_2\text{N}(\text{Et}_2)] \delta = 1.06$, 3.09, 7.57 (t, q, s; 3:2:2) (**3h**); $[\text{Li}(\text{tmEDA})_2] \delta = 2.14$, 2.30 (3:1, **3i**), 2.32, 2.48 (3:1, **3j**). – ^[b] $^1\text{J} = 85$ Hz; ^{19}F -NMR: $\delta = -152.0$ ($^1\text{J} = 85$ Hz). – ^[c] $\delta = 6.87$ –7.21. – ^[d] $\delta = 1.39$ (t), 3.10 (q). – ^[e] $\delta = 0.77$, 1.32, 1.44 (3 m, 1:1:1), 0.89 (t).

Phenylamin–arachno-Nonaboran(13) (11): Dieses auf anderem Wege schon einmal hergestellte Boran^[7] läßt sich auch gewinnen, indem man 4.16 g (24.1 mmol) $\text{B}_9\text{H}_{13}(\text{SMe}_2)$ ^[7] und 2.4 ml (26.3 mmol) Anilin in 40 ml Benzol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Durch Zugabe von Hexan bei Raumtemp. bildet sich ein gelbes Öl, das sich aus Dichlormethan/Hexan (1:1) zum hellgelben Produkt kristallisieren läßt (4.71 g, 96%). – ^1H -NMR: $\delta = -3.60$ (br., 2 μ -H), -0.20 (2 *endo*-H), 0.46 (H2/3), 0.88 (H4), 1.75 (H5/9), 2.00 (H6/8), 3.12 (H1), 4.02 (H7), 5.94 (NH₂), 7.34–7.52 (Ph). – ^{11}B -NMR: $\delta = -39.8$ (B2/3), -20.4 (B6/8), -17.6 (B4/5/9), 4.9 (B1), 16.1 (B7).

6-Phenyl-6-aza-nido-decaboran(12): Eine Lösung von 8.1 g (39.8 mmol) $\text{B}_9\text{H}_{13}(\text{NPhH}_2)$ in 50 ml Xylool wird 4 h auf 140°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemp. i. Vak. wird der orangefarbene Rückstand portionsweise mit 80 ml Hexan extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden zur Trockne eingeengt. Bei Sdp. 70–80°C/0.001 Torr erhält man 3.5 g (44%) $\text{PhNB}_9\text{H}_{11}$ als farbloses Öl. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -3.14$ (2 $\mu\text{-H}$), 1.70, 1.74 (H2 bzw. H4), 2.54 (H8/10), 3.42 (H1/3), 3.86 (H9), 4.10 (H5/7), 6.70–6.93 (Ph). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -27.1$ (B2/4), -12.9 (B8/10), -1.2 (B1/3), 14.4 (B5/7), 14.9 (B9). – $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{B}_9\text{N}$ (199.5): ber. C 36.13, H 8.08, N 7.02; gef. C 37.08, H 7.55, N 7.10.

1-Phenyl-1-aza-closododecaboran(12) (1a): Eine Lösung von 0.27 g (1.35 mmol) $\text{PhNB}_9\text{H}_{11}$ und 0.30 ml (3.2 mmol) $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ in 6 ml Decalin wird 2 h auf 170°C erhitzt. Alle flüchtigen Komponenten werden bei Raumtemp. i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird portionsweise mit 80 ml Hexan extrahiert. Nach Einen gen der vereinigten Extrakte sublimiert man bei 80–100°C 0.14 g (47%) **1a**. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.72$ (H2–6), 2.84 (H7–11), 3.47 (H12), 6.48–6.88 (Ph). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -10.6$ ($^1\text{J} = 146$ Hz, B7–11), -3.2 ($^1\text{J} = 171$ Hz, B2–6), 4.4 ($^1\text{J} = 147$ Hz, B12). – $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{B}_{11}\text{N}$ (221.1): ber. C 32.59, H 7.29, N 6.33; gef. C 32.87, H 7.47, N 6.03.

Trimethylamin-1-Phenyl-1-aza-nido-dodecaboran(12) (1/1) (2a): Bei -60°C kondensiert man 3 ml (ca. 30 mmol) Trimethylamin in einen Reaktionskolben. Hierzu tropft man eine Lösung von 300 mg (1.36 mmol) **1a** in 7 ml Dichlormethan. Man röhrt 4 h bei -60°C. Nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. bei Raumtemp. wird der Rückstand dreimal mit 2 ml Hexan gewaschen, dann in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und die Lösung über Kieselgur filtriert. Nach Zugabe von Hexan kristallisieren bei -30°C 230 mg (60%) farbloses, NMR-spektroskopisch reines **2a**. – $^1\text{H-NMR}$ (keine ^{11}B -Korrelation): $\delta = 0.74$ (br., $\mu\text{-H}$), 3.01 (s, 12H, Me), 7.18–7.30 (5H, Ph), drei sehr breite Resonanzen bei 1.0, 1.9, 3.6 (2:2:1, 10H). – $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = -29.4$ ($^1\text{J} = 110$ Hz, B13), -19.8 ($^1\text{J} = 140$ Hz, B7/10), -18.0 ($^1\text{J} = 147$ Hz, B6/11), -10.7 ($^1\text{J} = 116$ Hz, B4), -6.8 (B5), 6.8 (B2), 8.7 ($^1\text{J} = 147$ Hz, B12), 11.2 (B9), 20.5 (s, B8) (breite Dubletts für B2, 5, 9; Zuordnung in Analogie zu **2b**).

Triethylamin-1-Phenyl-1-aza-nido-dodecaboran(12) (1/1) (2b): 0.50 ml (3.6 mmol) Triethylamin gibt man bei -50°C zu 240 mg (1.09 mmol) **1a** in 7 ml Dichlormethan. Im Verlauf von 30 min bringt man die Lösung auf Raumtemp. und erhält dann auf dieselbe Weise wie eben 225 mg (64%) farbloses **2b**. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -0.90$ ($\mu\text{-H}$), 1.0 (H11/13), 1.15 (t, $J = 7.2$ Hz, Me), 1.60 (H7/10), 2.13 (H6), 2.28 (H4), 2.47 (H5), 3.07 (H2), 3.29 (H12), 3.30 (q, $J = 7.2$ Hz, CH_2), 3.66 (H9), 7.08–7.32 (Ph). – $^{11}\text{B-NMR}$: -28.7 ($^1\text{J} = 140$ Hz, B13), -19.9 ($^1\text{J} = 140$ Hz, B7/10), -18.4 ($^1\text{J} = 92$ Hz, B11), -17.0 ($^1\text{J} = 135$ Hz, B6), -10.6 ($^1\text{J} = 146$ Hz, B4), -4.3 ($^1\text{J} = 134$ Hz, B5), 6.0 ($^1\text{J} = 128$ Hz, B2), 9.3 ($^1\text{J} = 140$ Hz, B12), 13.0 ($^1\text{J} = 147$ Hz, B9), 19.5 (s, B8). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 9.1$ (q, 55.3 (t), 123.3, 126.8, 129.3 (3 d), 148.8 (s). – $\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{B}_{11}\text{N}_2$ (322.3): ber. C 44.72, H 9.69, N 8.69; gef. C 43.81, H 9.67, N 8.40.

[([18]Krone-6)kalium][8,9- μ -hydro-undecahydro-1-methyl-1-aza-nido-dodecaborat] ([K(C₁₂H₂₄O₆)]3a): Zu 77 mg (0.48 mmol) **1b** in 3 ml THF gibt man bei -50°C 0.48 ml einer 1.0 M Lösung von KBHEt_3 . Man bringt die Lösung innerhalb von 30 min auf Raumtemp. und röhrt dann noch 90 min. Alle flüchtigen Anteile werden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird in 2 ml THF wieder aufgenommen. Nach Zugabe von 130 mg (0.49 mmol) [18]Krone-6 wird das Produkt durch Zugabe von Hexan gefällt, filtriert, mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Reines farbloses Produkt (176 mg, 79%) erhält man durch Kristallisation aus

Dichlormethan/Hexan bei -40°C. – $\text{C}_{13}\text{H}_{39}\text{B}_{11}\text{KNO}_6$ (463.5): ber. C 33.69, H 8.48, N 3.02; gef. C 33.53, H 8.11, N 2.62.

[Tris(dimethylamino)sulfonium][2-fluor-8,9- μ -hydro-decahydro-1-methyl-1-aza-nido-dodecaborat] ([S(NMe₂)₃]3b): Zu einer Suspension von 85 mg (0.31 mmol) Tris(dimethylamino)sulfonium-difluortrimethylsilicat in 5 ml THF tropft man bei -60°C eine Lösung von 56 mg (0.35 mmol) **1b** in 3 ml THF. Auf Raumtemp. gebracht, wird die Lösung 2 h gerührt. Nach Entfernen alles Flüchtigen i. Vak. und Wiederaufnahme des Rückstands in THF wird die Lösung mit Hexan überschichtet. Bei -40°C kristallisieren 87 mg (81%) farbloses Produkt. – $\text{C}_7\text{H}_{32}\text{B}_{11}\text{FN}_4\text{S}$ (342.2): ber. C 24.56, H 9.42, N 16.37; gef. C 24.32, H 10.07, N 16.58.

[Bis(triphenylphosphoranylid)ammonium][2-chlor-8,9- μ -hydro-decahydro-1-methyl-1-aza-nido-dodecaborat] ([N(PPh₃)₂]3c): Zu 100 mg (0.63 mmol) **1b** in 5 ml Dichlormethan gibt man bei -50°C 366 mg (0.64 mmol) [N(PPh₃)₂]Cl. Nach 3stdg. Röhren bei Raumtemp. wird das Produkt durch Zugabe von Pentan gefällt, dann filtriert und dreimal mit je 2 ml Pentan gewaschen. Nach Trocknen erhält man 450 mg (97%) farbloses, festes Produkt. – $\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{B}_{11}\text{ClN}_2\text{P}_2$ (733.1): ber. C 60.62, H 6.05, N 3.82; gef. C 60.18, H 6.58, N 3.77.

[([18]Krone-6)kalium][8,9- μ -hydro-decahydro-2-hydroxy-1-phenyl-1-aza-nido-dodecaborat] ([K(C₁₂H₂₄O₆)]3d): 221 mg (1.0 mmol) **1a** gibt man ungelöst in 10 ml einer eisgekühlten wässrigen Lösung von 56 mg (1.0 mmol) KOH. Man röhrt die Suspension bei 0°C, bis eine klare Lösung entsteht, und entfernt dann bei Raumtemp. i. Vak. alle flüchtigen Anteile. Man löst in 10 ml THF, gibt 250 mg (0.95 mmol) [18]Krone-6 in 3 ml THF zu und röhrt 30 min. Man engt auf drei Viertel des Volumens ein. Nach Zugabe von Hexan kristallisieren 350 mg (65%) farbloses Produkt. – $\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{B}_{11}\text{KNO}_7$ (541.5): ber. C 39.92, H 7.63, N 2.59; gef. C 40.66, H 8.08, N 2.57.

[Bis(triphenylphosphoranylid)ammonium][8,9- μ -hydro-decahydro-2-methoxy-1-aza-nido-dodecaborat] ([N(PPh₃)₂]3e): Eine Lösung von 90 mg (0.62 mmol) **1c** in 3 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. mit 0.20 ml (4.9 mmol) Methanol versetzt und 90 min gerührt. Man gibt 355 mg (0.62 mmol) [N(PPh₃)₂]Cl in 4 ml Dichlormethan zu und bringt dann die Lösung i. Vak. zur Trockne. Aus Dichlormethan/Hexan kristallisieren bei -40°C 360 mg (81%) farbloses Produkt. – $\text{C}_{37}\text{H}_{45}\text{B}_{11}\text{N}_2\text{OP}_2$ (714.6): ber. C 62.19, H 6.35, N 3.92; gef. C 62.17, H 6.77, N 3.06.

[([18]Krone-6)kalium][2-(tert-butoxy)-8,9- μ -hydro-decahydro-1-methyl-1-aza-nido-dodecaborat] ([K(C₁₂H₂₄O₆)]3g): Eine Lösung von 100 mg (0.89 mmol) KOtBu in 10 ml THF tropft man bei -50°C zu 150 mg (0.94 mmol) **1b** in 10 ml THF. Man röhrt 3 h bei Raumtemp. und gibt dann 250 mg (0.95 mmol) [18]Krone-6 in 5 ml THF zu. Nach 30 min. Röhren engt man auf 10 ml ein und fällt durch Zugabe von Hexan das Produkt aus. Nach Filtrieren, viermaligem Waschen mit kleinen Portionen Diethylether und Trocknen i. Vak. verbleiben 380 mg (80%, bezogen auf KOtBu) farbloses Produkt. – $\text{C}_{17}\text{H}_{47}\text{B}_{11}\text{KNO}_7$ (535.6): ber. C 38.12, H 8.85, N 2.62; gef. C 37.50, H 8.93, N 2.52.

[Diethylammonium][2-(diethylamino)-8,9- μ -hydro-decahydro-1-methyl-1-aza-nido-dodecaborat] ([Et₂NH₂]3h): Zu 120 mg (0.75 mmol) **1b** in 5 ml Dichlormethan tropft man bei -50°C 1.0 ml (9.6 mmol) Diethylamin. Bei Raumtemp. wird die Lösung 12 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten i. Vak. erhält man öliges Produkt, das man mit Hexan überschichtet. Die Emulsion röhrt man 2 d und dekantiert dann die Hexanphase. Aus Dichlormethan/Hexan kristallisieren bei -30°C 200 mg (88%) gelbes Produkt. – $\text{C}_9\text{H}_{35}\text{B}_{11}\text{N}_3$ (304.3): ber. C 35.52, H 11.59, N 13.81; gef. C 36.16, H 12.03, N 13.46.

[Bis{1,2-Bis(dimethylamino)ethan}lithium][8,9- μ -hydrodecahydro-1,2-dimethyl-1-aza-nido-dodecaborat] ([Li(tmada)₂]**3i**): Zu 68 mg (0.43 mmol) **1b** in 6 ml Diethylether gibt man bei -40°C 0.27 ml einer 1.6 M Lösung von Methylolithium in Ether. Man röhrt 2 h bei Raumtemp., entfernt alles Flüchtige i. Vak. und nimmt das erhaltene Öl in 5 ml THF auf. Man gibt zur Lösung 0.35 ml (2.33 mmol) Tetramethylethylendiamin und fällt durch Zugabe von Hexan das Rohprodukt aus. Man filtriert, wäscht mehrmals mit wenig Hexan und erhält nach Trocknen 166 mg (93%) farbloses Produkt. — $\text{C}_{14}\text{H}_{49}\text{B}_{11}\text{LiN}_5$ (413.4): ber. C 40.67, H 11.95, N 16.94; gef. C 40.83, H 12.20, N 16.44.

[Bis{1,2-bis(dimethylamino)ethan}lithium][2-butyl-8,9- μ -hydrodecahydro-1-methyl-1-aza-nido-dodecaborat] ([Li(tmada)₂]**3j**): Ebenso erhält man aus 59 mg (0.37 mmol) **1b**, 0.23 ml 1.6 M Butyllithium in Ether und 0.30 ml (2.00 mmol) tmada 152 mg (90%) farbloses Produkt. — $\text{C}_{17}\text{H}_{55}\text{B}_{11}\text{LiN}_5$ (455.5): ber. C 44.83, H 12.17, N 15.37; gef. C 43.79, H 12.81, N 15.51.

*Kristallstrukturuntersuchung von **2b**:* Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{B}_{11}\text{N}_2$, $M = 322.31 \text{ g mol}^{-1}$, Kristalldaten $a = 995.9(3)$, $b = 1449.7(2)$, $c = 1370.0(3) \text{ pm}$, $\beta = 96.72(2)^{\circ}$, $V = 1.9644(8) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.090 \text{ g cm}^{-3}$, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Kristallgröße $0.65 \times 0.65 \times 0.65 \text{ mm}^3$. Cu- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 154.184 \text{ pm}$. Meßtemp. -90°C ; 3780 Reflexe im ω - Θ -scan-Modus bei $5.0 < \Theta < 73.0^{\circ}$; $\mu = 3.63 \text{ cm}^{-1}$; keine Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86). Bei der abschließenden Verfeinerung (SDP) mit 3397 symmetrieunabhängigen Reflexen mit $I >$

$1.0\sigma(I)$ wurden Nichtwasserstoffatome mit anisotropen und Wasserstoffatome mit isotropen Versetzungsparametern berücksichtigt und eine Korrektur auf Sekundärextinktion durchgeführt. Die Verfeinerung konvergierte mit 349 Parametern unter Zugrundelegung eines statistischen Gewichtungsschemas $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$ bei $R = 0.052$, $R_w = 0.068$ (GOF = 2.479)^[8]. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese erbrachte ein lokales Maximum von $0.295 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$.

- [¹] R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1642–1643.
- [²] L. I. Zakharkin, L. S. Podvisotskaya, *Zh. Obshch. Khim.* **1967**, *37*, 506.
- [³] J. Müller, J. Runsink, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 175.
- [⁴] F. Meyer, J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1221–1222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1227–1229.
- [⁵] F. Meyer, J. Müller, M. U. Schmidt, P. Paetzold, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5053–5057.
- [⁶] L. Schneider, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 87–90.
- [⁷] S. Heřmánek, J. Plešek, B. Štibr, F. Hanousek, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1968**, *33*, 2177–2190.
- [⁸] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404243 angefordert werden.

[95125]