

Tabelle 1. Berechnete Strukturdaten und Ergebnisse der NBO-Analyse von  $\text{S}(\text{NPH}_3)_4^{2+}$  **2'** und  $\text{S}(\text{NH}_2)_4^{2+}$  **4**.

Größe [a]	Variable	<b>2'</b> ( $S_4$ )	<b>4</b> ( $D_{2d}$ )
$r$	N-S	156.7	157.5
$r$	N-P	163.7	—
$\vartheta$	N-S-N	109.5	102.4; 124.7
$\vartheta$	S-N-P	122.6	—
$q$	S	+2.64	+2.53
$q$	N	-1.47	-1.15
$q$	P	+1.27	—
%N	N-S	64.2	61.9
Hybr. (N)	N-S	$\text{sp}^{2.20}\text{d}^{0.01}$	$\text{sp}^{2.43}\text{d}^{0.01}$
Hybr. (S)	N-S	$\text{sp}^{2.91}\text{d}^{0.09}$	$\text{sp}^{2.90}\text{d}^{0.01}$
%N	N-P	71.0	—
Hybr. (N)	N-P	$\text{sp}^{2.11}\text{d}^{0.01}$	—
Hybr. (P)	N-P	$\text{sp}^{2.76}\text{d}^{0.07}$	—

[a] Bindungslänge  $r$  [pm], Bindungswinkel  $\vartheta$  [ $^\circ$ ], Partialladung  $q$ , %N-Orbitalanteil an den N-S- und N-P-Bindungen, Hybridisierung der Bindungsortibale von N, S und P in den N-S- und N-P-Bindungen.

Stickstoffatom werden zwei Orbitale für die freien Elektronenpaare berechnet. Die Ergebnisse der NBO-Analyse von **2'** decken sich mit klassischen Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse, wie sie sich in der experimentell ermittelten Geometrie von **2** zeigen. Das  $\text{S}(\text{NPM}_3)_4^{2+}$ -Ion enthält polare kovalente N-S- und N-P-Einfachbindungen, die durch starke Ladungsanziehung zwischen dem negativ geladenen Stickstoff- und dem positiv geladenen Phosphor- bzw. Schwefelatom in Richtung auf Doppelbindungen hin verstärkt werden.

Wir haben auch den Grundkörper  $\text{S}(\text{NH}_2)_4^{2+}$  **4** berechnet. Es gibt Hinweise auf die Existenz von **4**, eine Isolierung und experimentelle Strukturbestimmung gelang jedoch bisher nicht. Die berechnete Struktur hat  $D_{2d}$ -Symmetrie (Abb. 2). Für das kürzlich isolierte, isoelektronische  $\text{P}(\text{NH}_2)_4^+$ -Ion ergab eine Röntgenstrukturanalyse ebenfalls  $D_{2d}$ -Symmetrie<sup>[22]</sup>. Die berechneten N-S-N-Bindungswinkel von **4** betragen 102.4 und 124.7°, die analogen N-P-N-Bindungswinkel des  $\text{P}(\text{NH}_2)_4^+$ -Ions 102.7 und 124.2°<sup>[22]</sup>. Die S-N-Bindungen von **4** sind geringfügig länger (157.5 pm) als die von **2'**.

Eingegangen am 8. Februar,  
veränderte Fassung am 3. März 1995 [Z 7700]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Imine · Phosphorverbindungen · Schwefelverbindungen

- [1] G. A. Olah, A. M. White, D. H. O'Brien, *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 561.
- [2] T. A. O'Donnell, *Super-Acids and Acidic Melts as Inorganic Chemical Reaction Media*, VCH, Weinheim, 1993.
- [3] T. Meier, R. Hoppenheit, R. Mews, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1241.
- [4] Übersicht: R. Mews, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *19*, 185.
- [5] R. Mews, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 530; R. Mews, H. Henle, *J. Fluorine Chem.* **1979**, *14*, 495; T. Meier, R. Mews, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 344; R. Bartsch, H. Henle, T. Meier, R. Mews, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 451; T. Meier, R. Mews, *J. Fluorine Chem.* **1994**, *66*, 141; E. Lindner, H. Weber, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2832; J. Wessel, G. Kleemann, K. Seppelt, *ibid.* **1983**, *116*, 2399; R. S. Michalak, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1683; D. D. Desmarais, W. Y. Lam, B. A. O'Brien, S.-C. Chang, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *25*, 387.
- [6] C. Lau, H. Lynton, J. Passmore, P.-Y. Siew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2535.
- [7] C. Lau, J. Passmore, *Chem. Commun.* **1971**, 950.
- [8] H. Henle, R. Hoppenheit, R. Mews, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 507.
- [9] a) H. Prakash, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2200; b) J. Bojes, T. Chivers, G. McLean, R. T. Oakley, A. W. Cordes, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 3171.
- [10] T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, *Nichtmetallchemie*, VCH, Weinheim, 1994; N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, 1985.

- [11] W. Clegg, O. Glemser, K. Harms, G. Hartmann, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 548.
- [12] K. Dehncke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, *8*, 707.
- [13] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehncke, *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart, 1988.
- [14] Kristallographische Daten von **2** · 4CH<sub>3</sub>CN (–60 °C): Raumgruppe *I4*/*a*,  $a = 1098.1(1)$ ,  $c = 3579.1(3)$  pm,  $Z = 4$ . Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4, Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan,  $\theta = 3\text{--}27^\circ$ , 2335 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0397$ ), 1876 mit  $F > 4\sigma(F)$ , empirische Absorptionskorrektur,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 3.66 \text{ cm}^{-1}$ . Alle H-Atomlagen wurden lokalisiert und mit dem „riding model“ verfeinert. Es resultierte  $wR_2 = 0.2495$  für alle Daten, entsprechend einem konventionellen  $R$  von 0.066 für Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ; die Güte der Anpassung an  $F^2$  betrug 1.131 für 84 verfeinerte Parameter, die Restelektronendichte max. 1575 und min. –410 em $^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58924 angefordert werden.
- [15] Zusammenfassungen: H. W. Roesky, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1979**, *22*, 239; *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 91.
- [16] J. Weiss, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, *1*, 214; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *333*, 314.
- [17] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, D. R. Slim, J. D. Tyrer, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3799.
- [18] O. Glemser, S. Pohl, F.-M. Tesky, R. Mews, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 789; S. Pohl, B. Krebs, U. Seger, G. Henkel, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1751.
- [19] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, 1984.
- [20] Die Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 92 [23] durchgeführt. Für N und H wurde ein 6-31G(d)-Basissatz, für S und P ein Pseudopotential für die 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>-Elektronen und ein (31/31/1)-Valenzbasissatz eingesetzt [24]. Die Berechnungen der Hesse-Matrizen von **2'** und **4** ergaben, daß die optimierten Strukturen Minima auf den Potentialhyperefflächen entsprechen.
- [21] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [22] W. Schnick, S. Horstmann, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 785.
- [23] Gaussian 92: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1992.
- [24] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.

## Ein getarntes ikosaedrisches Carboran: Dodecamethyl-1,12-dicarba-closo-dodecaboran(12) und verwandte Verbindungen\*\*

Wei Jiang, Carolyn B. Knobler, Mark D. Mortimer und M. Frederick Hawthorne\*

Die selektive Einführung von Substituenten an den Boratomen der drei isomeren C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>-Carborane bleibt ein Hauptziel synthetischer Arbeiten<sup>[1]</sup>. Dagegen ist die Technik des Anbringens funktioneller Gruppen und deren Umwandlung an den Kohlenstoffatomen recht gut entwickelt<sup>[2, 3]</sup>, da die C-H-Gruppen der Ausgangscarborane mit starken Basen deprotoniert werden können und die entstehenden Carbanionen als Nucleophile reagieren. Die wichtigste Reaktion an den B-H-Bindungen ist der elektrophile Angriff, wodurch Halogenierung, Metallierung oder Alkylierung erreicht wurden<sup>[1, 2]</sup>. Welche Produkte bei diesen elektrophilen Substitutionen entstehen, hängt sehr von den eingesetzten Carboranen ab.

Die drei isomeren ikosaedrischen C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>-Carborane werden häufig als strukturbildende Komponenten für formstabile

[\*] Prof. M. F. Hawthorne, W. Jiang, Dr. C. B. Knobler, Dr. M. D. Mortimer  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California  
Los Angeles, CA 90024 (USA)  
Telefax: Int. + 310/825-5490

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert (CHE 9314037).

Oligomere<sup>[14]</sup> und für supramolekulare Verbände vorgeschlagen<sup>[15]</sup>. Für diese Anwendung der Carborane sollte es günstiger sein, die von den Bor- und Kohlenstoffatomen ausgehenden B-H- bzw. C-H-Bindungen in die chemisch stabileren und hydrophoberen B-CH<sub>3</sub>- und C-CH<sub>3</sub>-Analoga umzuwandeln. Die vollständige Umhüllung eines ikosaedrischen Carborans mit Methylgruppen würde eine Art Tarnung des zugrundeliegenden polyedrischen Borangerüstes ermöglichen und ein Molekül erzeugen, dessen Äußeres einem Kohlenwasserstoff ähnelt, dessen Überstruktur aber die eines polyedrischen Borans ist. Dabei ist zu erwarten, daß die (CH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>-Hölle die charakteristische Reaktivität des Carborangerüstes reduziert<sup>[1, 2]</sup> und die Möglichkeit typischer Kohlenwasserstoff-Reaktionen in ungewöhnlicher Umgebung eröffnet. Eine solche Verbindung sollte auch die exzellente thermische Stabilität von Carboranen und eine bisher nicht erreichte Hydrophobie aufweisen. Bisher ist keine Synthese vollständig alkylierter ikosaedrischer Carborane bekannt. Für kleine Carborane sind einige Synthesewege beschrieben; die gewünschten Produkte entstehen allerdings in schlechten Ausbeuten<sup>[6]</sup>, und die teilweise Substitution ikosaedrischer Carborane führt zu Isomerenmischungen, die schlecht oder überhaupt nicht trennbar sind. Wir berichten hier über eine sehr ergiebige Synthese von 1,12-Dicarba-*clos*-Dodecaboranen(12), in denen alle Boratome methyliert sind; dabei tragen die beiden Kohlenstoffatome je eine, insgesamt eine oder gar keine Methylgruppe. In den beiden letzten Fällen sind die C-H-Gruppen der Lithierung und weiteren Reaktionen zugänglich.

Das permethylierte 1,12-Dicarba-*clos*-dodecaboran(12) **1** erhält man in 91 % Ausbeute durch Umsetzung von 1,12-Dimethyl-1,12-dicarba-*clos*-dodecaboran(12)<sup>[7a]</sup> mit Trifluormethansulfonsäuremethylester (Methyltriflat) und kleinen Mengen von Trifluormethansulfonsäure als Katalysator durch 20 h Erhitzen unter Rückfluß und ohne Lösungsmittel (Schema 1). **1** wurde

vermutlich um das entsprechende Undecamethyl-Carboran handelt (siehe unten), das durch Angriff des Methylierungsmittels an eine C-H-Bindung entstanden ist. Die Reaktion ist also weitgehend chemoselektiv auf die B-H-Bindungen gerichtet.

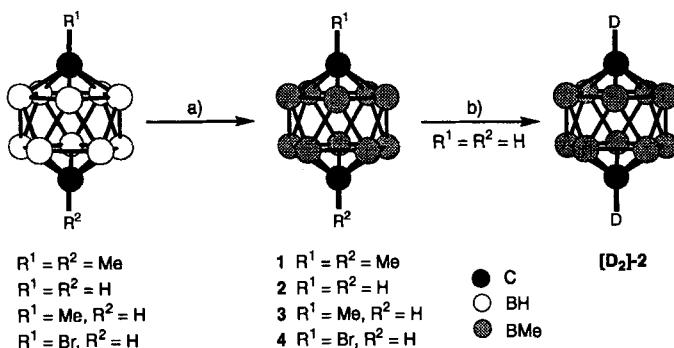
Um eine freie C-H-Bindung als möglichen Angriffspunkt weiterer Reaktionen zu erhalten, wurde 1-Methyl-1,12-dicarba-*clos*-dodecaboran(12)<sup>[7b]</sup> mit Methyltriflat unter den gleichen Bedingungen umgesetzt. Man erhält das Undecamethyl-Carboran **3** in 60 % Ausbeute. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von Verbindung **3** zeigt zwei Signale: Eines wird von den Boratomen hervorgerufen, die der C-H-Gruppe benachbart sind, das andere von den Boratomen neben der C-CH<sub>3</sub>-Gruppe. Auch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind zwei B-CH<sub>3</sub>-Signale neben C-H- und C-CH<sub>3</sub>-Signalen erkennbar. Auch eine einzelne C-Br-Einheit in einem methylierten Carboran ist möglich, was dem Molekül eine zusätzliche funktionelle Gruppe gibt: 1-Brom-deca-*B*-methyl-Carboran **4** wurde in 55 % Ausbeute durch Reaktion von 1-Brom-1,12-Dicarba-*clos*-dodecaboran(12)<sup>[7b, c]</sup> mit Methyltriflat und Trifluormethansulfonsäure erhalten. Wie Verbindung **3** zeigt auch Verbindung **4** im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zwei Singulets und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zwei Signalsätze der B-CH<sub>3</sub>-Gruppen sowie ein Signal einer C-H-Einheit.

Plešek et al., die 1,2-Dicarba-*clos*-dodecaboran(12)-Derivate umsetzten<sup>[8]</sup>, schlügen vor, daß die erste Alkylierung von Carboranen unter elektrophilen Bedingungen den Cluster analog zu dem bei aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachteten Verhalten gegenüber weiteren Substitutionen aktiviert. Diese Reaktionen liefern aber nie vollständig ab, vermutlich aufgrund sterischer Hinderung und der mangelnden Reaktivität der den zwei benachbarten C-H-Gruppen nächsten B-H-Gruppen. Die Verwendung eines sehr reaktiven Methylierungsreagens und eines Katalysators in Verbindung mit einem Substrat, in dem keine Position stark deaktiviert ist, hat dieses Problem gelöst.

Die Verbindungen **2**, **3** und **4** enthalten in ihrem Gerüst C-H-Gruppen, die weiteren Reaktionen zugänglich sind. Wegen des Elektronendonator-Effekts der Methylgruppen ist aber zu erwarten, daß die Acidität dieser Gruppen im Vergleich zu der der entsprechenden 1,12-Dicarbaborane verringert ist. Während das 1,12-Isomer deutlich weniger acid ist als die 1,2- und 1,7-Isomere<sup>[9]</sup>, ist es möglich, die C-H-Gruppen durch Reaktion mit zwei Äquivalenten Butyllithium in Diethylether bei Raumtemperatur in zwei Stunden vollständig zu deprotonieren. Eine ähnliche Reaktion mit **2**, die durch Zugabe von D<sub>2</sub>O gestoppt wurde, zeigte nur 25–30 % C-Deuterierung, wie aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum abgeschätzt wurde. Unter schärferen Reaktionsbedingungen (ca. zehn Moläquivalente Phenyllithium in Benzol, 24 h Rückfluß, dann Behandlung mit D<sub>2</sub>O), konnte [D<sub>2</sub>]-**2** in 95 % Ausbeute erhalten werden.

Die Möglichkeit, die C-H-Gruppen von **2** vollständig zu deprotonieren, sollte den Zugang zu Derivaten von **2** eröffnen. Versuche, **2** durch Deprotonierung der C-H-Gruppen und anschließender Reaktion mit Methyltriflat in **1** umzuwandeln, zeigten jedoch nur geringen Erfolg. Die Analyse der Reaktionsprodukte durch Massenspektrometrie ergab, daß es sich um ein Gemisch von **1**, **2** und **3** im Verhältnis von ca. 1:3:3 handelte. Diese Verbindungen sind zwar durch GC-MS unterscheidbar, eine Auftrennung in größerem Maßstab erwies sich aber als kompliziert. Die Schwierigkeiten, diese Reaktion bis zur kompletten Umsetzung durchzuführen, muß in der relativ geringen Reaktivität der C-H-Gruppe von **2** liegen, die durch die sterische Abschirmung der C-H-Gruppen durch die Methylgruppen der fünf umgebenden B-CH<sub>3</sub>-Gruppen hervorgerufen wird.

Die Strukturen von **1** und **2** wurden durch Einkristall-Röntgenbeugung ermittelt<sup>[10]</sup> (Abb. 1 und 2). Verbindung **1** zeigt keine ungewöhnlichen Strukturmerkmale. **1** hat kristallographisch



Schema 1. Methylierung von 1,12-Dicarba-*clos*-dodecaboranen(12): a) CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Me, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, Rückfluß 10–24 h; b) PhLi (10 Äquiv.), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Rückfluß 10 h, D<sub>2</sub>O.

<sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert: Es weist nur ein einziges Signal ohne Kopplungen zu Wasserstoffatomen auf. Eine GC-MS-Analyse des Rohprodukts zeigt, daß die Reaktion vollständig abgelaufen ist; eine Verbindung mit weniger als zwölf Methylgruppen ist nicht nachweisbar. Analog führt die Reaktion von 1,12-Dicarba-*clos*-dodecaboran(12) mit methyltriflat und Trifluormethansulfonsäure unter den oben angegebenen Bedingungen in 89 % Ausbeute zum Deca-*B*-methyl-carboran **2**. Wie bei Verbindung **1** beweist die Anwesenheit nur eines Singulets im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum die Methylierung aller Borpositionen. Eine GC-MS-Analyse des Rohprodukts zeigt kleine Mengen (ca. 5 %) einer Verbindung mit einer Molmasse, die auf die Anwesenheit von elf Methylgruppen hinweist, wobei es sich

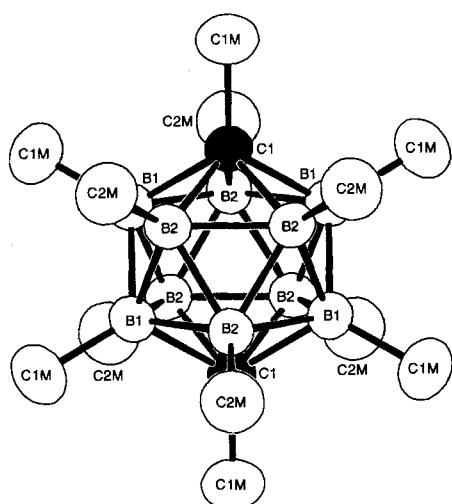


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung); Blick entlang der  $S_6$ -Achse mit kristallographischer Numerierung. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen. Das Molekül hat eine kristallographisch bedingte  $S_6$ -Symmetrie. Eines der beiden symmetrieeinabhängigen Atome des Ikosaeders wurde mit 1/3 der Besetzung als Kohlenstoffatom und mit 2/3 der Besetzung als Boratom beschrieben. Zwei der sechs symmetrieeinabhängigen Positionen wurden willkürlich ausgewählt, dunkel gefärbt und als C1 bezeichnet, während die anderen vier die Bezeichnung B1 tragen. Das andere symmetrieeinabhängige Atom des Ikosaeders B2 wurde bei der Verfeinerung als Boratom behandelt. Ausgewählte Bindungslängen: C1-B1 1.735(6), C1-B2 1.757(6), B2-B2 1.763(6), C1-C1M 1.575(6), B2-C2M 1.583(6) Å.

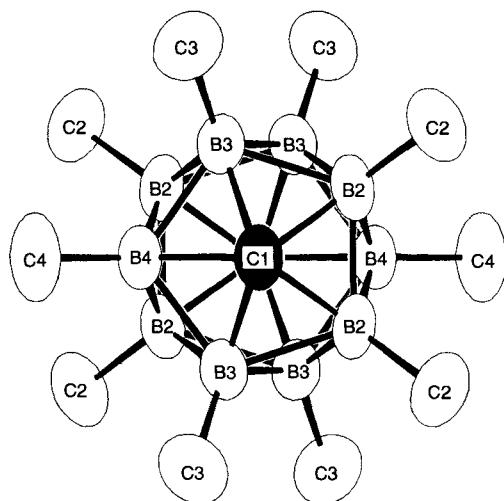


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (ORTEP-Darstellung); Blick entlang der C1-C1-Achse mit kristallographischer Numerierung. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen. Das Molekül hat kristallographisch bedingte  $C_{2h}$ -Symmetrie. Ausgewählte Bindungslängen: B-C 1.701(5)–1.712(7), Mittelwert 1.707(4); B-B 1.767(6)–1.798(5), Mittelwert 1.785(7); B-C<sub>M</sub> 1.577(5)–1.588(6), Mittelwert 1.583(5); C1-C1-Abstand durch den Käfig 3.014(5) Å.

bedingte Symmetrie, aufgrund derer sich die inneren Kohlenstoffatome nicht lokalisieren lassen. Bei der ikosaedrischen Struktur von **2** wurde eine interessante Verzerrung gefunden: Die Methylgruppen sind leicht in Richtung der C1-C1-Achse verschoben. Dies folgt aus dem Vergleich des Winkels zwischen einer Linie von der Bor-Ecke zum Zentrum des Moleküls und der C1-C1-Achse mit dem Winkel zwischen einer Linie vom Kohlenstoff der entsprechenden Methylgruppe zum Zentrum und der gleichen C1-C1-Achse (gemittelt C1-Mittelpunkt-B: 64.0°, gemittelt C1-Mittelpunkt-C<sub>M</sub> 61.6°). Die Verschiebung der Methylgruppen geht mit einer Stauchung des Gerüstes an den C-H-Polen einher, was sich in einem bemerkenswert kurzen C1-C1-

Abstand von 3.014(5) Å im Vergleich mit dem anderer strukturell charakterisierte 1,12-Dicarbaboranene (3.065(5)–3.219(14) Å) bemerkbar macht<sup>[4a, 11]</sup>. Beide Beobachtungen lassen sich einem „Roll-over“-Effekt der Bor-sp-Hybridorbitale im Gerüst zuschreiben, der aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen den Methylgruppen entsteht, was mit einer entsprechenden Verschiebung der tangentialen p-Orbitale in der Ikosaederoberfläche einhergeht. Ähnliche Verzerrungen wurden im kürzlich strukturell charakterisierten<sup>[11]</sup> Deca-*B*-iod-1,12-dicarba-*closododecaboran*(12)<sup>[12]</sup> beobachtet, dessen Struktur der von **2** ähnelt.

Trotz der verringerten Zugänglichkeit der Kohlenstoffecken in den hier beschriebenen Derivaten von Deca-*B*-methyl-1,12-dicarba-*closododecaboran*(12) lassen erste Untersuchungen erwarten, daß einige weitere Reaktionen an diesen Stellen möglich sind. Alternativ dazu bietet die Einführung geeigneter Gruppen an den Kohlenstoffatomen vor der Methylierung der Borpositionen weitere Synthesemöglichkeiten. Denkbar wäre eine radikalische Halogenierung der Methylgruppen, die den Zugang zu einer faszinierenden Chemie rund um eine reaktive „Sphäre“ organischer funktioneller Gruppen eröffnet. Wir erkunden derzeit diese und andere Wege zu einer neuen Klasse multifunktionalisierter Carboran-Derivate.

### Experimentelles

Allgemeine Arbeitstechniken wurden bereits beschrieben [11]. Alle Reaktionen wurden unter N<sub>2</sub> durchgeführt. Die höchsten Ausbeuten erzielt man durch Verwendung möglichst kleiner Reaktionsgefäße.

**1:** 1,12-Dimethyl-1,12-dicarba-*closododecaboran*(12) (50 mg, 0.35 mmol) wurde in Methyltriflat (0.4 mL, 3.5 mmol) und Trifluormethansulfonsäure (0.1 mL, 0.06 mmol) gelöst. Die Mischung wurde 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine gesättigte NaCl-Lösung in Wasser zugegeben (10 mL) und das Produkt mit Diethylether extrahiert (3 × 10 mL). Die etherische Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das Rohprodukt wurde in 5 mL Pentan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck verblieb **1** als farbloser Festkörper (83 mg, 91%). Schmp. 347–348 °C (abgeschmolzenes Röhrchen); <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.79 (s, 6 H, CCH<sub>3</sub>), –0.09 (br s, 30 H, BCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (90.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 76.4 (CCH<sub>3</sub>), 13.1 (CCH<sub>3</sub>), –4.0 (vbr, BCH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, Et<sub>2</sub>O): δ = –7.4 (BCH<sub>3</sub>); HRMS (EI) (*m/z*) ber. 312.3820, gef. 312.3822 (M<sup>+</sup>).

**2:** In einer analogen Synthese wurde 1,12-Dicarba-*closododecaboran*(12) (100 mg, 0.7 mmol) in Methyltriflat (0.8 mL, 7.0 mmol) und Trifluormethansulfonsäure (0.1 mL, 0.06 mmol) gelöst. Die Mischung wurde 10 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei **1**. Man erhält **2** als farblosen Festkörper (176 mg, 89%). Schmp. 232–233 °C (abgeschmolzenes Röhrchen); <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.01 (br s, 2 H, CH), 0.05 (br s, 30 H, BCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (90.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 74.5 (CH), –3.7 (vbr, BCH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, Et<sub>2</sub>O): δ = –8.8 (BCH<sub>3</sub>); HRMS (EI) (*m/z*) ber. 284.3507, gef. 284.3508 (M<sup>+</sup>).

**3:** In einer analogen Synthese von 1-Methyl-1,12-dicarba-*closododecaboran*(12) (43 mg, 0.27 mmol) in Methyltriflat (0.3 mL, 2.7 mmol) und Trifluormethansulfonsäure (0.1 mL, 0.06 mmol) gelöst. Die Mischung wurde 10 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei **1**. Man erhält **3** als farblosen Festkörper (49 mg, 60%). Schmp. 308–309 °C (abgeschmolzenes Röhrchen); <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.98 (br s, 1 H, CH), 0.77 (s, 3 H, CCH<sub>3</sub>), 0.04, –0.09 (br s, 2 × 15 H, BCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (90.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 76.2 (CCH<sub>3</sub>), 73.7 (CH), 13.1 (CCH<sub>3</sub>), –3.0, –3.8 (vbr, BCH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, Et<sub>2</sub>O): δ = –7.6, –9.0 (5 B, BCH<sub>3</sub>); HRMS (EI) (*m/z*) ber. 298.3663, gef. 298.3660 (M<sup>+</sup>).

**Synthese von 4:** In einer analogen Synthese wurde 1-Brom-1,12-dicarba-*closododecaboran*(12) (100 mg, 0.45 mmol) in Methyltriflat (0.5 mL, 4.5 mmol) und Trifluormethansulfonsäure (0.1 mL, 0.06 mmol) gelöst. Die Mischung wurde 10 h unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie bei **1**. Man erhält **4** als farblosen Festkörper (145 mg, 89%). Schmp. 251 °C (Zers.) (abgeschmolzenes Röhrchen); <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.11 (br s, 1 H, CH), 0.04, 0.09 (br s, 2 × 15 H, BCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (90.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 76.2 (CH), 72.7(CBr), –2.3, –3.6 (vbr, BCH<sub>3</sub>); <sup>11</sup>B-NMR (160.5 MHz, Et<sub>2</sub>O): δ = –7.2, –9.7 (5 B, BCH<sub>3</sub>); HRMS (EI) (*m/z*) ber. 364.2591, gef. 364.2602 (M<sup>+</sup>).

Eingegangen am 12. Januar 1995 [Z 7629]

**Stichworte:** Alkylierungen · Borverbindungen · Carborane · Elektrophile Substitutionen

- [1] a) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 209–223; b) V. V. Grushin, V. I. Bregadze, V. N. Kalinin, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1988**, *20*, 1–68, zit. Lit.
- [2] R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, New York, 1970, S. 54–180, zit. Lit.
- [3] F. A. Gomez, M. F. Hawthorne, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1384–1390.
- [4] a) X. Yang, W. Jiang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9719–9721; b) J. Müller, K. Baše, T. F. Magnera, J. Michl, *ibid.* **1992**, *114*, 9721–9722.
- [5] a) X. Yang, C. B. Knobler, Z. Zheng, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7142–7159; b) I. T. Chizhevsky, S. E. Johnson, C. B. Knobler, F. A. Gomez, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1993**, *115*, 6981–6982; c) W. Clegg, W. R. Gill, J. A. H. McBride, K. Wade, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1402–1403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1328–1329.
- [6] a) R. Köster, G. W. Rotermund, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1667–1670; b) P. Binger, *ibid.* **1966**, 2675–2680.
- [7] a) V. I. Stanko, A. I. Klimova, A. N. Kashin, *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, *39*, 1895; b) V. I. Stanko, G. A. Anorova, T. V. Klimova, *ibid.* **1969**, *39*, 2143–2144; c) V. I. Stanko, A. I. Klimova, *ibid.* **1969**, *39*, 1896.
- [8] J. Plešek, Z. Plzák, J. Štuchlík, S. Heřmánek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 1748–1763.
- [9] L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, L. S. Podvisotskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1968**, 2661.
- [10] Kristallographische Daten von 1:  $C_{14}H_{36}B_{10}$ ,  $M = 312.60$ , kubisch, Raumgruppe  $P\bar{a}3$ ,  $a = 12.859(1)$  Å,  $V = 2126$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  (1/6 Molekül pro asymmetrische Einheit),  $\rho_{ber.} = 0.98$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 25$  °C,  $\mu = 3.0$  cm<sup>-1</sup>. Syntex-P1-Diffraktometer mit  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418$  Å), maximaler Winkel  $2\theta = 115^\circ$ , 484 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 370 mit  $I > 3 \sigma(I)$ , Korrektur für Lorentz- und Polarisationseffekte und Sekundärextinktion, aber keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen mit einbezogen.  $R = 0.085$ ,  $R_w = 0.110$ , größte Restelektronendichte 0.9 eÅ<sup>-3</sup>. Wegen der für diese Raumgruppe notwendigen hohen Symmetrie des Moleküls ist dieses fehlgeordnet. Eines der beiden symmetrieeinabhängigen Atome des Ikosaeders wurde mit 1/3 der Besetzung als Kohlenstoff und mit 2/3 der Besetzung als Boratom gerechnet, wobei Kohlenstoff- und Boratome auf den gleichen x,y,z-Werten und versetzungsparametern fixiert wurden. – Kristallographische Daten von 2:  $C_{12}H_{32}B_{10}$ ,  $M = 284.54$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Ccmb$  (Nr. 64, Standardaufstellung  $Ccma$ ),  $a = 13.930(3)$ ,  $b = 15.440(3)$ ,  $c = 9.089(3)$  Å,  $V = 1954.9(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber.} = 0.97$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 25$  °C,  $\mu = 2.90$  cm<sup>-1</sup>. Rigaku AFC5 – Diffraktometer mit  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418$  Å),  $2\theta = 115^\circ$ , 650 symmetrieeinabhängige Reflexe, davon 488 mit  $I > 3 \sigma(I)$ , Korrektur für Lorentz- und Polarisationseffekte und Sekundärextinktion, aber keine Absorptionskorrektur. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Methyl-Wasserstoffatome wurden in berechneten Positionen, das Carboranyl-Wasserstoffatom in der gefundenen Position mit einbezogen.  $R = 0.077$ ,  $R_w = 0.119$ , größte Restelektronendichte: 0.11 eÅ<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerforschungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] W. Jiang, C. B. Knobler, C. E. Curtis, M. D. Mortimer, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [12] R. R. Srivastava, D. S. Wilbur, *Abstr. Pap. 208th Natl. Meet. Am. Chem. Soc.* **1994**, 208.

## Rezeptoren für Oxometall-Kationen: Koordination an das Dioxoosmium(vi)-Kation über verschiedenartige bindende Wechselwirkungen\*\*

A. S. Borovik, Justin Du Bois und Kenneth N. Raymond\*

Die selektive Erkennung von Metall-Ionen erfolgt gewöhnlich mit Wirtmolekülen, die einen zur Größe des einzulagernden Metall-Ions passenden Hohlraum aufweisen<sup>[1,2]</sup>. Die selektive Bindung eines nicht-kugelförmigen Gastmoleküls hingegen wird oft durch Kombinationen aus schwachen und starken bindenden Wechselwirkungen zwischen einem Wirtmolekül und seinem nicht-kugelförmigen Gastmolekül erreicht<sup>[3–6]</sup>, sofern die entsprechenden Erkennungsstellen von Wirt und Gast räumlich zueinander passen.

Wir entwickeln derzeit neue molekulare Rezeptoren, in denen nicht-kugelförmige Oxometall-Kationen gleichzeitig durch mehrere Arten von bindenden Wechselwirkungen koordiniert werden<sup>[7–9]</sup>. Dabei kommen Liganden zum Einsatz, die unter Ausnutzung der chemischen und morphologischen Eigenschaften der Oxometall-Kationen gleichzeitig sowohl über kovalente, koordinative Bindungen das Zentralmetall in einer hohen Oxidationsstufe stabilisieren als auch über intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit den Oxometall-Kationen wechselwirken. Um die hierfür erforderlichen Strukturmerkmale festzulegen, haben wir eine Reihe von Tetraamidato-Liganden synthetisiert mit Seitenarmen, die Wasserstoffbrückendonoren enthalten. Wir stellen nun elektrochemische Untersuchungen vor, die belegen, daß die eingesetzten Liganden das Dioxoosmium(vi)-Kation wirksam stabilisieren. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, können die für die Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen erforderlichen Wasserstoffatome auf die Oxoliganden eines gebundenen Osmyl(OsO<sub>2</sub><sup>+</sup>)-Kations ausgerichtet werden, um mehrere Arten von Bindung zu ermöglichen.

Das Konzept der Bindung über verschiedeneartige Wechselwirkungen hat sich für die Selektion und Stabilisierung von Metall-Ligand-Addukten als erfolgreich erwiesen. Kürzlich wurden die folgenden molekularen Verbände beschrieben, die kovalente Bindungen und intramolekulare Wasserstoffbindungen kombinieren: Ein Fe<sup>II</sup>-Porphyrin, das ein stabiles O<sub>2</sub>-Addukt bildet<sup>[10]</sup>, Uranyl-Schiff-Base-Komplexe, die H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> erkennen<sup>[11]</sup> und Pd<sup>II</sup>-Komplexe, die selektiv Nucleobasen binden und makrocyclische Liganden enthalten<sup>[12]</sup>. Die hier beschriebenen Liganden haben eine Bindungtasche, die aus je zwei N-acylierten 1,2-Diaminobenzoleinheiten gebildet wird, wobei die Amine über einen Malonsäurerest verbunden sind. Die stark basischen Stickstoffatome von Amidatoliganden können Metallzentren in einer hohen Oxidationsstufe wirksam stabilisieren, wie Collins et al. zeigten<sup>[13–16]</sup>, und zwei der N-Acyleinheiten, in den hier verwendeten Liganden H<sub>6</sub>-1 und H<sub>6</sub>-2 (Schema 1), die der Malonsäurebrücke gegenüberliegen, gehören zu Harnstoffgruppen, deren am Benzolring gebundene Stickstoffatome deprotoniert werden können, was nach Deprotonierung der beiden anderen NH-Einheiten an der Malonsäurebrücke zu einer Tetraamidato-Metall-Ion-Bindungtasche führt. Die

[\*] Prof. K. N. Raymond, Dr. A. S. Borovik, J. Du Bois  
Department of Chemistry  
University of California  
Berkeley, CA 94720 (USA)  
Fax: Int. + 510/486-5283

[\*\*] Stereognostic Coordination Chemistry, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: [9]. Diese Arbeit wurde von der United States National Science Foundation, Grant Nr. CHE-8919207, gefördert. Wir danken Dr. Fred Hollander und Dr. Sonya J. Franklin für ihre Hilfe bei der Bestimmung der Festkörperstrukturen.