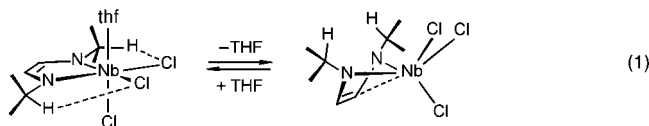


Ejfler, J. Utiko, P. Sobota, *Pol. J. Chem.* **1992**, 66, 93–99; d) G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3394–3397.

- [17] Es ist auch möglich, die Anordnung der drei Chloratome in **4a** als *facial* und in **7** als *meridional* zu bezeichnen. J. E. Huheey, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter, Berlin, **1988**, S. 536–538.
- [18] In den bei Raumtemperatur aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4a** und **4b** sind die Signale der Methinprotonen der Isopropyl- sowie der Cyclohexylgruppen und die der Azomethinprotonen nicht so weit tieffeld- bzw. hochfeldverschoben wie bei den Titanhalogenidkomplexen. Dies deutet auf einen raschen Austauschvorgang hin, bei dem das THF aus dem Komplex reversibel abgespalten wird. Wir nehmen an, daß mit dieser Veränderung der Komplexgeometrie eine Vergrößerung der  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ -Abstände verbunden ist, die zum Aufbrechen der Wasserstoffbrücken führt. Gleichzeitig ist auch der  $\text{Nb}(\text{N}1\text{-Cl}1=\text{C}2\text{-N}2)$ -Ring stärker gefaltet [Gl. (1)]. Für diese Mole-



küldynamik sprechen die Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bei  $-80^\circ\text{C}$  verlagert sich das Gleichgewicht dieses Austauschvorgangs offensichtlich auf die Seite des THF-Komplexes mit sechsfach koordiniertem Niob und intakten  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ -Brücken, da die Signale der Methinprotonen der Isopropyl- oder Cyclohexylgruppen weiter nach tiefem Feld und die Signale der Azomethinprotonen weiter nach hohem Feld wandern.

- [19] Es hat bisher viele Bemühungen gegeben, die Natur der Wasserstoffbrückenbindung zu verstehen. Eine völlig zufriedenstellende Theorie zur Erklärung aller Eigenschaften der Wasserstoffbrückenbindung steht aber noch aus. Unstrittig ist immerhin, daß die  $\text{C-H}\cdots\text{X}$ -Wechselwirkung ( $\text{X}=\text{O}, \text{N}, \text{Cl}$ ) keine van-der-Waals-, sondern hauptsächlich eine elektrostatische Wechselwirkung ist. Sie nimmt mit dem Abstand viel schwächer ab und ist daher noch bei Entfernungen wirksam, die den van-der-Waals-Begrenzungen entsprechen oder größer sind als diese.<sup>[1c-e]</sup>

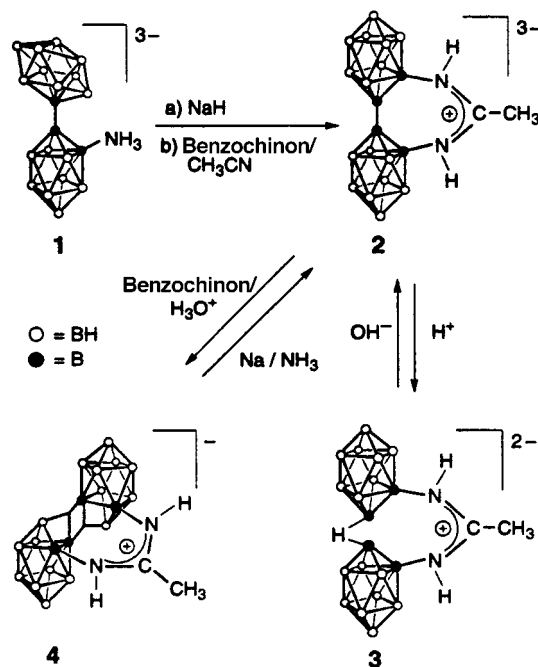
## Ein neuartiges Amidinium-verbrücktes polyedrisches Boran-Ion durch Einbau eines Acetonitrilmoleküls des Solvens\*\*

Fangbiao Li, Kenneth Shelly, Carolyn B. Knobler und M. Frederick Hawthorne\*

Derivate des polyedrischen Boran-Ions  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ <sup>[1]</sup> sind seit einigen Jahren von beträchtlichem Interesse. Wir haben gezeigt, daß die Oxidation der Sauerstoff-substituierten Verbindungen des Typs  $ae\text{-}[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{OR}]^{4-}$  zu polyedrischen  $[\mu\text{-B}_{20}\text{H}_{18}\text{OR}]^{2-}$ -Ionen<sup>[2]</sup> führt. Dieser Befund und die Verfügbarkeit Amin-substituierter Derivate, die als Zielmoleküle

für die Bor-Neutroneneinfangtherapie zur Tumorbehandlung<sup>[3]</sup> geeignet sind, veranlaßte uns, diese Untersuchungen auf die Oxidation von  $ae\text{-}[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{NH}_3]^{3-}$  **1** auszudehnen (Schema 1).<sup>[3,4]</sup> Das Anion **1** und ähnliche Aminderivate werden von Tumorzellen in vivo sehr gut und selektiv aufgenommen, wenn sie in Liposomen zum Ort des Tumors transportiert werden.<sup>[3,4]</sup> Dies wurde auf die leichte intrazelluläre Oxidierbarkeit von  $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{NH}_2\text{R}]^{3-}$ -Ionen zu  $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{NH}_2\text{R}]^{\cdot-}$ -Spezies zurückgeführt, von denen man annimmt, daß sie an intrazelluläre Proteine binden. Die Isolierung eines Oxidationsproduktes von  $ae\text{-}[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{NH}_3]^{3-}$  und der Nachweis seiner biologischen Aktivität würden den postulierten Mechanismus der Tumoringibierung stützen.

Bei den Studien zur Oxidation von **1** wurde nach einem Verfahren gesucht, die Oxidation in nichtwäßrigem Medium durchzuführen. In Acetonitril gelöstes Benzochinon sowie Tetrachlorbenzochinon oxidieren  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ - und  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Ionen effizient zum  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Ion.<sup>[5]</sup> Bei dem Versuch, **1** mit Benzochinon in Acetonitril zu oxidieren, erhielten wir allerdings wegen der unerwarteten Beteiligung von Solvensmolekülen ein ungewöhnliches Produkt. Es bildete sich das neuartige  $a^2\text{-}[\mu\text{-CH}_3\text{C}(\text{NH})_2]\text{B}_{20}\text{H}_{16}]^{3-}$ -Ion **2**, das eine Amidinium-verbrückte Struktur hat (Schema 1). Oxidierte man **2** mit weiterem Benzochinon in saurer wäßriger Lösung, so entstand das  $[\mu\text{-CH}_3\text{C}(\text{NH})_2]\text{B}_{20}\text{H}_{16}]^{2-}$ -Ion **4** (Schema 1). Sowohl **2** als auch **4** enthalten eine Amidiniumgruppe, die die beiden  $\text{B}_{10}$ -Käfige verbrückt. Bei **2** entsteht die Amidiniumbrücke aus einem Acetonitrilmolekül des Solvens in Gegenwart des Oxidans Benzochinon. Wir berichten hier über die Synthese, die Struktur und die Reaktionen von **4**.



Schema 1. Oxidation von **1**.

Nachdem  $[(\text{Me}_3\text{NH})_3][\text{1}]$  zur Deprotonierung mit NaH in trockenem  $\text{CH}_3\text{CN}$  umgesetzt wurde (die Deprotonierung der Ammoniumgruppe ist nötig, da die Verbindung sonst nicht reagiert), gab man Benzochinon zu und erhielt so das Ion **2**

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

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy gefördert (DE-FG02-95ER61975). – In dieser Arbeit werden die folgenden Präfixe zur Bezeichnung von Isomeren verwendet: *ae* = apical-äquatoriale Isomere von  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Derivaten ( $[1\text{-}(2\text{-B}_{10}\text{H}_9)\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{4-}$ ); *a*<sup>2</sup> = apical-apicale Isomere von  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Derivaten ( $[1\text{-}(1\text{-B}_{10}\text{H}_9)\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{4-}$ ); *e*<sup>2</sup> = äquatorial-äquatoriale Isomere von  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Derivaten ( $[2\text{-}(2\text{-B}_{10}\text{H}_9)\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{4-}$ ).

(Schema 1). Beim Ansäuern einer wässrigen Lösung von **2** entstand das  $[(\mu\text{-H})\{\mu\text{-CH}_3\text{C}(\text{NH})_2\}\text{B}_{20}\text{H}_{16}]^{2-}$ -Ion **3** (Schema 1), das als Tetramethylammoniumsalz in 12 % Ausbeute isoliert werden konnte. Sowohl **2** als auch **3** wurden mit  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie und Elektrospray-Ionisations(ESI)-Massenspektrometrie charakterisiert. Die Struktur von  $[(\text{Me}_4\text{N})_2][\mathbf{3}]$  konnte röntgenographisch bestätigt werden.<sup>[6]</sup>

Wurde **2** bei Raumtemperatur weiter mit Benzochinon unter sauren wässrigen Bedingungen oxidiert, entstand das Ion **4**, das als Tetramethylammoniumsalz in 25 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 1). Das Produkt wurde mit ESI-MS sowie  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Struktur von  $[\text{Me}_4\text{N}][\mathbf{4}]$  konnte durch Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen bestimmt werden.<sup>[7]</sup>

Eine ORTEP-Darstellung der Struktur von **4** ist in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[7]</sup> Das polyedrische Boran-Anion **4** besteht aus

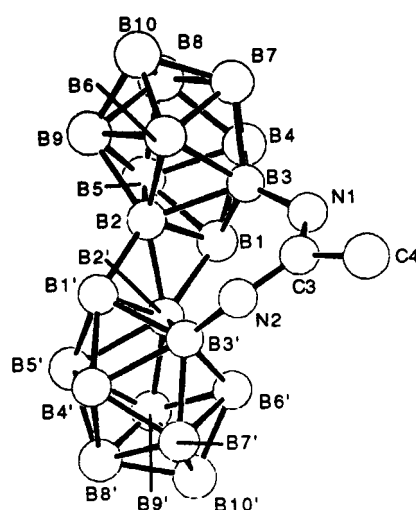


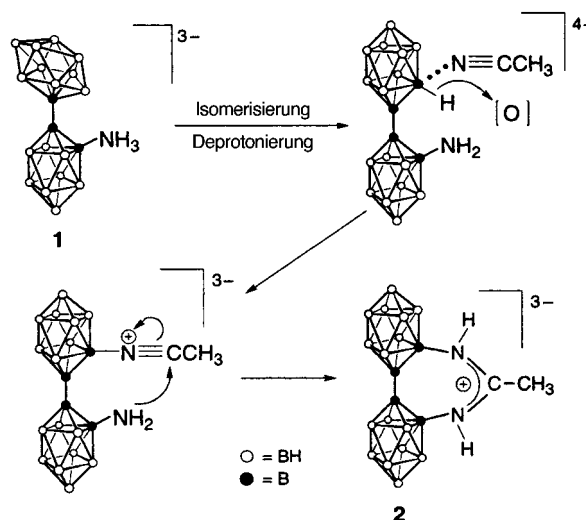
Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **4** im Kristall mit der Numerierung der Atome. Der Übersichtlichkeit halber wurden die terminalen Wasserstoffatome von B-H-Einheiten nicht gezeichnet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (geschätzte Standardabweichungen in Klammern): B3-N1 1.502(9), B3'-N2 1.521(9), N1-H1(N1) 0.95(8), N2-H2(N2) 1.03(8), N1-C3 1.319(8), N2-C3 1.335(8), C3-C4 1.533(10); B3-N1-C3 128.8(6), B3-N1-H1(N1) 124(5), C3-N1-H1(N1) 106(5), N1-C3-N2 125.8(6), N1-C3-C4 117.9(6), C4-C3-N2 116.4(6), C3-N2-H2(N2) 116(4), C3-N2-B3' 126.4(5), B3'-N2-H2(N2) 115(4).

zwei vollständigen Decaboratkäfigen, die über eine verbrückende Amidiniumgruppe und zwei Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen miteinander verbunden sind. Die Bindungslängen in den beiden Decaboratkäfigen weisen die erwarteten Werte auf und ähneln denen, die in den  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ -Struktureinheiten anderer Verbindungen auftreten. Ähnliche Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen wurden erstmals strukturell im polyedrischen Boran-Anion  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$  nachgewiesen.<sup>[8]</sup>

Unseres Wissens ist **4** das erste Amidiniumderivat eines polyedrischen Borans, das durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde. Die geometrischen Parameter der Struktur weisen deutlich auf die Delokalisierung der positiven Ladung der Amidiniumgruppe hin. Die drei kovalenten Bindungen am Atom C3 (C3-N2, C3-N1, C3-C4) liegen in einer Ebene, und die Summe der Bindungswinkel an C3 beträgt  $360.1(6)^\circ$ . Die C3-C4-Bindungslänge beträgt

1.533(10) Å und liegt damit im für C-C-Einfachbindungen erwarteten Bereich. Die C-N-Bindungen sind allerdings viel kürzer als für eine gewöhnliche C-N-Einfachbindungen erwartet wird, was auf einen beträchtlichen Doppelbindungsanteil hinweist. Die C3-N1- und die C3-N2-Bindungen sind 1.319(8) bzw. 1.335(8) Å lang. Als Folge der  $\text{sp}^2$ -artigen Hybridisierung der Stickstoffatome liegen die jeweils drei Bindungen an diesen Zentren ebenfalls in einer Ebene. Die Winkelsumme an N1 beträgt  $357.4(6)^\circ$ , die an N2  $358.8(5)^\circ$ .

Ein denkbarer Mechanismus für die Bildung von **2** ist in Schema 2 dargestellt. Zunächst geht das Anion eine einfache Umlagerung zum  $\alpha^2$ -Isomer ein,<sup>[3]</sup> und die Ammoniogruppe



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **2**. [O] = Oxidans (Benzochinon).

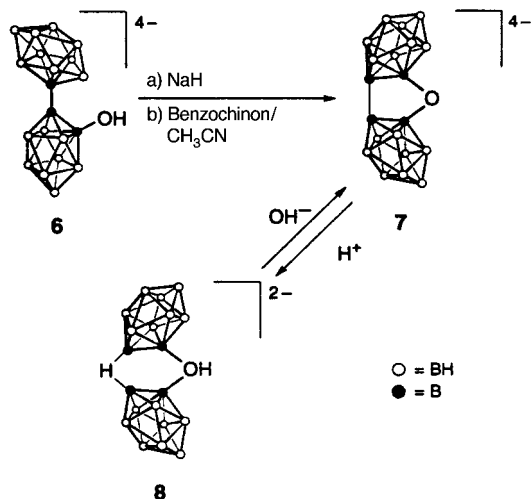
wird von NaH deprotoniert. Das Oxidans (Benzochinon) könnte dann ein Hydridion aus dem Borankäfig entfernen, wobei intermediär ein positiv geladenes Borzentrum mit einem leeren Orbital entsteht. Dieses reaktive Zentrum könnte dann mit einem Acetonitrilmolekül des Solvens reagieren, und das Stickstoffatom der Aminogruppe würde das aktivierte Nitrilkohlenstoffatom des Acetonitrilliganden angreifen. Mit der Bildung von **2** steht ein neuer Syntheseweg zur Herstellung disubstituierter polyedrischer Borane zur Verfügung, die sich vom  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ - und vom  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Gerüst ableiten.

Das verbrückende Wasserstoffatom in **3** ist acide, so daß **3** mit wässriger Base titriert werden kann (Schema 1). Diese Deprotonierung führt zur Bildung von **2**, das von **3** leicht anhand des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums unterschieden werden kann. Der geschätzte  $\text{pK}_a$ -Wert für das Brücken-H-Atom im Dianion **3** beträgt 3.5,<sup>[9]</sup> und damit ist diese Verbindung erwartungsgemäß saurer als  $\alpha^2\text{-}[\text{B}_{20}\text{H}_{19}]^{3-}$  ( $\text{pK}_a = 7.3$ ), eine Wasserstoff-verbrückte Verbindung, die im Unterschied zu **3** keine verbrückende Amidiniumgruppe enthält.

Das Anion **4** ist in wässriger Lösung recht instabil. Bei der Hydrolyse von  $[\text{Me}_4\text{N}][\mathbf{4}]$  in siedendem Wasser entsteht das schon bekannte Ion  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]^-$  **5**,<sup>[10]</sup> das anhand von  $^{11}\text{B}$ -NMR- und ESI-Massenspektren identifiziert wurde. Das Anion **4** ließ sich mit Natrium in flüssigem Ammoniak reduzieren, wobei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren sowie ESI-Massen-

spektren zufolge wieder **2** entstand (Schema 1). Nach dem Ansäuern von auf diese Weise erhaltenen Lösungen von **2** entstand  $[(\text{Me}_4\text{N})_2][\mathbf{3}]$ , das in 29% Ausbeute isoliert wurde.

Weiterhin wurde festgestellt, daß das  $ae\text{-}[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{OH}]^{4-}$ -Ion **6** mit Benzochinon in Acetonitril unter Sauerstoff-verbrückten polyedrischen Boran-Anion  $[\mu\text{-B}_{20}\text{H}_{16}\text{O}]^{4-}$  **7** oxidiert werden kann (Schema 3). Durch Ansäuern einer wäßrigen Lösung



Schema 3. Oxidation von **6**.

von **7** entsteht  $[\mu\text{-B}_{20}\text{H}_{17}\text{OH}]^{2-}$  **8**, das als Tetramethylammoniumsalz in ca. 72% Ausbeute isoliert wurde. Es wurde bereits berichtet, daß **8** durch Hydrolyse von  $[\mu\text{-B}_{20}\text{H}_{17}\text{OR}]^{2-}$  erhältlich ist.<sup>[2]</sup>

Die Oxidationen anderer polyedrischer Boran-Anionen mit Benzochinon in nichtwäßriger Lösung könnten ebenfalls zu vielen neuartigen Verbindungen führen, die möglicherweise für die Bor-Neutroneneinfangtherapie verwendbar sind.

### Experimentelles

Alle Synthesen wurden unter trockenem Stickstoff mit Standard-Schlenk-Arbeitstechniken durchgeführt. Acetonitril wurde über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und vor der Verwendung destilliert. Für die chromatographischen Trennungen wurde Silicagel (230–400 mesh) verwendet. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-AM-500-Spektrometer bei einer Frequenz von 160 MHz aufgenommen. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebungen wurden auf die Verschiebungen der externen Referenzverbindung  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bezogen; Signalen, die relativ zum Referenzsignal bei höherem Feld erschienen, ordneten wir negative Werte zu.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-AM-400-Spektrometer unter Verwendung von Tetramethylsilan als externer Referenzverbindung gemessen. ESI-Massenspektren wurden erhalten, indem in Acetonitril/Wasser (50/50) gelöste Proben in eine Ionensprayquelle injiziert wurden. Das Massenspektrometer wurde im Negativ-Ionen-Modus betrieben, wobei Signale der mehrfach geladenen Ionen einer separat eingebrachten Polypropylyenglycol-Probe genutzt wurden.

**2** und **3**: Trockenes  $[(\text{Me}_3\text{NH})_3][\mathbf{1}]$ <sup>[3,4]</sup> (2.00 g, 4.6 mmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension aus NaH (0.50 g, 20.8 mmol) in 100 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  gegeben, wobei Wasserstoff freigesetzt wurde. Die Lösung wurde 1 h gerührt, dann filtriert und aus dem Filtrat  $\text{CH}_3\text{CN}$  sowie  $\text{Me}_3\text{N}$  im Vakuum entfernt. Der so erhaltene Rückstand wurde in 100 mL trockenem  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst, mit Benzochinon (1.50 g, 14.1 mmol) versetzt und die Lösung 3 h gerührt. Nach Filtration und Verdampfen des Solvens im Vakuum wurde als Rohprodukt  $\text{Na}_3[\mathbf{2}]$  erhalten.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\delta = 6.7$  (2B, B-B),  $-5.4$  (2B, apicales B-H),  $-13.7$  (2B, B-N),  $-22.1$ ,  $-24.3$ ,  $-27.3$  und  $-29.7$  (insgesamt 14B, äquatoriales B-H); ESI-MS:  $m/z$ : 291.1  $[(\text{H}_2\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})_2\text{B}_{20}\text{H}_{16})^-]$ , 313.1  $[(\text{Na})(\text{H})\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})_2\text{B}_{20}\text{H}_{16})^-]$ .

Das Rohprodukt wurde in 50 mL 1N wäßriger  $\text{Me}_4\text{NCl}$ -Lösung gelöst. Die Zugabe von 1N HCl im Überschuß führte zum Ausfallen von  $[(\text{Me}_4\text{N})_2][\mathbf{3}]$ . Der Feststoff wurde durch Filtrieren abgetrennt, in 50 mL  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$  (1/1) gelöst, die Lösung auf eine Kieselgel-Säule ( $3 \times 45$  cm) gegeben und mit dem gleichen Solvensgemisch eluiert. Das Lösungsmittel der so erhaltenen gelben Lösung wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Zu dieser Lösung wurden 5 mL einer 1N wäßrigen  $\text{Me}_4\text{NCl}$ -Lösung gegeben, wobei  $[(\text{Me}_4\text{N})_2][\mathbf{3}]$  ausfiel. Das Produkt wurde durch Filtrieren abgetrennt und durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{sec}$ -Propanol gereinigt. Die Ausbeute an weißem, pulverförmigem  $[(\text{Me}_4\text{N})_2][\mathbf{3}]$  betrug nach dem Trocknen im Vakuum 0.25 g (12%).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\delta = 9.3$  (2B, apicales B-H),  $-11.8$  (2B, B-B),  $-14.0$  (2B, B-N),  $-18.1$ ,  $-22.9$  und  $-25.2$  (insgesamt 14B, äquatoriales B-H); ESI-MS:  $m/z$ : 291.3  $[(\text{H})\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})_2\text{B}_{20}\text{H}_{17})^-]$ , 365.3  $[(\text{Me}_4\text{N})\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})_2\text{B}_{20}\text{H}_{17})^-]$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 5.7$  (s, N-H), 1.7 (s,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 163.5$  (C- $\text{CH}_3$ ), 26.1 ( $\text{CH}_3$ ).

**4**: Rohes  $\text{Na}_3[\mathbf{2}]$  wurde aus  $[(\text{Me}_3\text{NH})_3][\mathbf{1}]$  (2.00 g, 4.64 mmol) wie oben beschrieben hergestellt, in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und die Lösung mit 2N HCl auf einen pH-Wert von 2 gebracht. Die Mischung wurde 5 min gerührt, filtriert und dann mit soviel 5N  $\text{Me}_4\text{NCl}$ -Lösung versetzt, bis kein Feststoff mehr ausfiel. Nach Abtrennung durch Filtrieren wurde der so erhaltene braune Feststoff in 40 mL Aceton/Chloroform (1/1) gelöst und diese Lösung auf eine Kieselgel-Säule ( $3 \times 45$  cm) aufgetragen. Nach der Elution mit dem gleichen Solvensgemisch wurde die so erhaltene gelbe Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und mit 5 mL wäßriger 1N  $\text{Me}_4\text{NCl}$ -Lösung versetzt, um das Rohprodukt  $[(\text{Me}_4\text{N})_2][\mathbf{4}]$  auszufällen. Dieses wurde durch Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether gereinigt, und nach dem Trocknen im Vakuum wurden 0.42 g (25%)  $(\text{Me}_4\text{N})[\mathbf{4}]$  in Form hellgelber Kristalle erhalten.  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\delta = 31.3$  (2B, apicales B-H), 15.6 (2B, B-B),  $-0.5$  (2B, B-N),  $-4.4$ ,  $-12.5$ ,  $-16.7$ ,  $-19.0$  (insgesamt 12B, äquatoriales B-H),  $-29.1$  (2B, apicales B-H); ESI-MS:  $m/z$ : 289.3  $[(\text{CH}_3\text{C}(\text{NH})_2\text{B}_{20}\text{H}_{16})^-]$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 5.9$  (s, N-H), 1.7 (s,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 169.1 (C- $\text{CH}_3$ ), 24.2 ( $\text{CH}_3$ ).

**5**: Trockenes  $[(\text{Me}_4\text{N})][\mathbf{4}]$  (1.00 g, 2.75 mmol) wurde in 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$  2 h unter Rückfluß erhitzt. Es wurde so lange wäßrige  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]\text{Br}$ -Lösung zugegeben, bis kein Feststoff mehr ausfiel. Das weiße Pulver wurde abfiltriert und durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Diethylether gereinigt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 0.37 g  $[\text{Ph}_3\text{PMe}][\mathbf{5}]$  (33%) als weißes Pulver erhalten. Das Produkt wurde anhand von  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren<sup>[10]</sup> und ESI-Massenspektren ( $m/z$ : 136.4  $[(\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3)^-]$ ) identifiziert.

**7** und **8**: Trockenes  $[(\text{Me}_3\text{NH})_4][\mathbf{6}]$ <sup>[11]</sup> (2.00 g, 4.08 mmol) wurde unter Rühren zu einer Suspension aus NaH (0.50 g, 20.8 mmol) in trockenem  $\text{CH}_3\text{CN}$  gegeben, wobei Wasserstoff freigesetzt wurde. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 1 h gerührt, dann filtriert und Acetonitril aus dem Filtrat durch Verdampfen entfernt. Der so erhaltene Rückstand wurde in 100 mL trockenem  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst. Nach Zugabe von Benzochinon (1.50 g, 14.1 mmol) wurde die Lösung 3 h gerührt. Nach dem Filtrieren wurde das Solvens im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen und diese Lösung filtriert. Das in der Lösung vorliegende Ion **7** wurde anhand von  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren identifiziert.<sup>[2]</sup>

Die Lösung wurde mit 1N HCl auf einen pH-Wert von 3 gebracht, 5 min gerührt und filtriert. Es wurde so lange 1N wäßrige  $\text{Me}_4\text{NCl}$ -Lösung zugegeben, bis kein Feststoff mehr ausfiel. Der erhaltene weiße Feststoff wurde abfiltriert und durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH}$  gereinigt. Nach dem Trocknen im Vakuum wurden 1.17 g  $[(\text{Me}_4\text{N})_2][\mathbf{8}]$  (72%) erhalten, das anhand von  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren und ESI-Massenspektren identifiziert wurde.<sup>[2]</sup>

Eingegangen am 26. Januar 1998 [Z11407]

**Stichwörter:** Bor • Cluster • Oxidationen

- [1] B. L. Chamberland, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1450–1456; M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, P. F. Stokely, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1893–1899.
- [2] F. Li, K. Shelly, R. R. Kane, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6506–6507.

- [3] D. A. Feakes, K. Shelly, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 3029–3033.
- [4] E. M. Georgiev, K. Shelly, D. A. Feakes, J. Kuniyoshi, S. Romano, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5412–5416; M. F. Hawthorne, K. Shelly, *J. Neuro-Oncol.* **1997**, *33*, 53–58.
- [5] R. A. Watson-Clark, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5419–5420.
- [6] F. Li, K. Shelly, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Me}_4\text{N}][4]$ . Gelbe Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether erhalten:  $\text{B}_{20}\text{C}_6\text{H}_{33}\text{N}_3$ ,  $M_r = 363.6$ , Kristallabmessungen  $0.15 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$ , Syntex-P1-Diffraktometer,  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), 298 K,  $\theta$ - $2\theta$ -Scans bis  $2\theta_{\text{max}} = 115^\circ$ . Die Elementarzellenparameter wurden durch Auswerten von 51 präzise zentrierten Reflexen ( $17.4 < 2\theta < 40.3^\circ$ ) erhalten: orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 15.404(8)$ ,  $b = 9.544(5)$ ,  $c = 19.647(10) \text{ \AA}$ ,  $V = 2889 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.01 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 3.36 \text{ cm}^{-1}$ . Von den 2131 unabhängigen Reflexen ( $+h, +k, \pm l$ ) wurden 1620 berücksichtigt ( $I > 3\sigma(I)$ ), und die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Es wurden 212 Parameter verfeinert, die maximale Restelektronendichte betrug  $0.1 \text{ e \AA}^{-3}$ , die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung gegen  $|F^2|$  ergab für die beobachteten Reflexe folgende  $R$ -Werte:  $R = 0.075$ ,  $wR = 0.092$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101300“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] R. L. Pilling, M. F. Hawthorne, E. A. Pier, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3568; C. H. Schwalbe, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 151–1971.
- [9] Der  $\text{pK}_a$ -Wert des Brücken-H-Atoms wurde anhand des pH-Werts geschätzt, der bei der Titration von  $\text{Na}_2[3]$  nach halber Neutralisierung gemessen wurde.
- [10] W. R. Hertler, M. S. Raasch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3661.
- [11] M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, P. F. Stokely, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4740–4746.

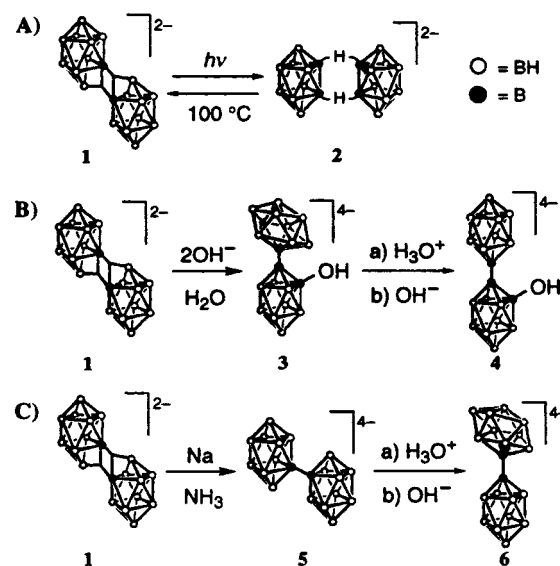
## Ein neues Isomer des $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Ions: Synthese, Struktur und Reaktivität von *cis*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ und *cis*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{NH}_3]^{-}$ \*\*

Fangbiao Li, Kenneth Shelly, Carolyn B. Knobler und M. Frederick Hawthorne\*

Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

Das bekannte polyedrische Boran-Anion  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$  **1**,<sup>[1]</sup> das im folgenden *trans*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$  genannt wird, und sein Photoisomer *iso*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$  **2**<sup>[2]</sup> wurden erstmals in den sechziger Jahren synthetisiert, kurz nachdem die ersten polyedrischen

Borane beschrieben worden waren. Die elektrophilen polyedrischen Borane **1** und **2** sind potentiell nützliche Vorstufen für reduktive Substitutionen, bei denen neue Derivate entstehen, die möglicherweise bei der Bor-Neutroneneinfangtherapie verwendbar sind (Schema 1A).<sup>[3]</sup> Die beiden  $[\text{B}_{10}\text{H}_9]^{-}$ -Käfige in **1** sind über ein Paar von Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen verknüpft, in **2** sind diese Käfigfragmente dagegen durch ein Paar von B-H-B-Brücken verbunden. Diese Bindungen weisen einen Elektronenmangel auf und eignen sich daher für Umsetzungen mit Nucleophilen. Bei der glatten Reaktion von **1** mit Hydroxidionen entsteht zunächst *ae*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{OH}]^{4-}$  **3**, das unter basischen Bedingungen stabil ist. In neutraler wässriger Lösung isomerisiert **3** langsam zu *a*<sup>2</sup>- $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{OH}]^{4-}$  **4** (Schema 1B).<sup>[4]</sup> Obwohl andere Isomere von  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$  postuliert worden sind,<sup>[5]</sup> konnte außer dem Photoisomer **2** bisher keines nachgewiesen werden.<sup>[2]</sup>



Schema 1. Reaktionen von **1**. A) Photoisomerisierung zu **2**. B) Reaktion mit  $\text{OH}^-$ -Ionen zu **3** und dessen Isomerisierung zu **4**. C) Reduktion zu **5** und dessen Isomerisierung zu **6**.

Bei der Reduktion von **1** mit Natrium in flüssigem Ammoniak entsteht kinetisch kontrolliert das *e*<sup>2</sup>- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Ion **5**, das zum *ae*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Ion **6** isomerisiert werden konnte (Schema 1C).<sup>[1]</sup> Oxidiert man **5** mit Eisen(III)-Ionen unter sauren wässrigen Bedingungen bei hoher Temperatur, so erhält man wieder **1**.<sup>[1]</sup> Bei neueren Untersuchungen zur Oxidation von **6** bei niedriger Temperatur wurde jedoch nicht das erwartete *trans*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Ion **1** erhalten. Statt dessen entstand unerwartet das polyedrische Boran-Anion **7**, das als *cis*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$  bezeichnet wird und ein neues Isomer von **1** ist (Schema 2A). Die beiden  $[\text{B}_{10}\text{H}_9]^{-}$ -Fragmente in **7** sind in einer cisoiden Konfiguration angeordnet, im Unterschied zur transoiden Konfiguration von **1**. Mit einer ähnlichen Synthesestrategie erhielten wir auch das neuartige Anion **9**, das wir als *cis*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{NH}_3]^{-}$  bezeichnen und welches das Ammonioderivat von **7** ist. Wir berichten hier über die Synthesen, Strukturen und Reaktionen von **7** und **9**.

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

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy gefördert (DE-FG02-95ER61975). – In dieser Arbeit werden die folgenden Präfixe zur Bezeichnung von Isomeren verwendet: *ae* = apical-äquatoriale Isomere von  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Derivaten ( $[\text{1-(2-B}_{10}\text{H}_9)\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{4-}$ ); *a*<sup>2</sup> = apical-apicale Isomere von  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Derivaten ( $[\text{1-(1-B}_{10}\text{H}_9)\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{4-}$ ); *e*<sup>2</sup> = äquatorial-äquatoriale Isomere von  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Derivaten ( $[\text{2-(2-B}_{10}\text{H}_9)\text{-B}_{10}\text{H}_9]^{4-}$ ).