

- [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 $[\text{Me}_4\text{N}]^+ \cdot [\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$. 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-PI-Diffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 298 K, θ -2 θ -Scans bis $2\theta_{\max} = 115^\circ$. Die Elementarzellparameter 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 e \AA^{-3} , die Kleinste-Quadrat-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*, 151–171.
- [9] Der 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*

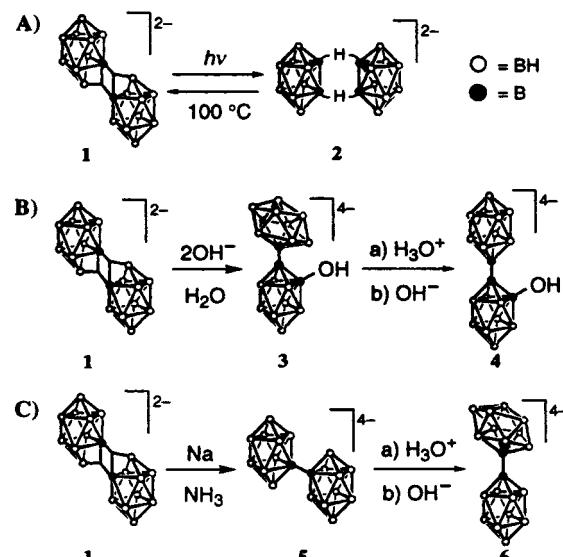
Professor Heinrich Nöth zum 70. Geburtstag gewidmet

Das bekannte polyedrische Boran-Anion $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ **1**,^[1] 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**^[2] wurden erstmals in den sechziger Jahren synthetisiert, kurz nachdem die ersten polyedrischen

[*] 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

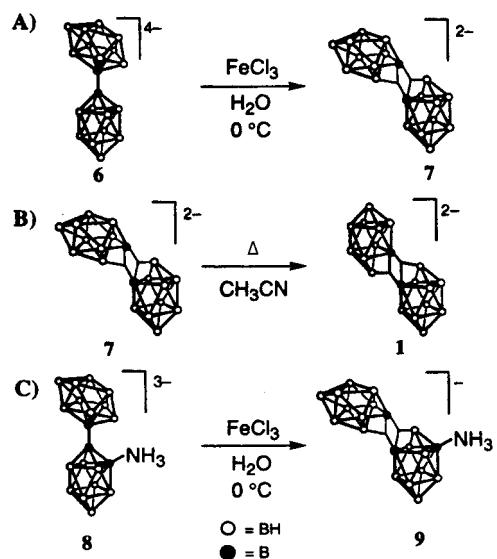
[**] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy gefördert (DE-FG02-95ER61975). – In dieser Arbeit werden die folgenden Präfixe zur Bezeichnung von Isomeren verwendet: *ae* = apikal-äquatoriale Isomere von $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Derivaten ($[\text{l}-\text{(2-B}_{10}\text{H}_9)-\text{B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$); *a²* = apikal-apicale Isomere von $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Derivaten ($[\text{l}-\text{(1-B}_{10}\text{H}_9)-\text{B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$); *e²* = äquatorial-äquatoriale Isomere von $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ -Derivaten ($[\text{2-(2-B}_{10}\text{H}_9)-\text{B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$).

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).^[3] Die beiden $[\text{B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$ -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 *a²*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{OH}]^{4-}$ **4** (Schema 1B).^[4] Obwohl andere Isomere von $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ postuliert worden sind,^[5] konnte außer dem Photoisomer **2** bisher keines nachgewiesen werden.^[2]



Schema 1. Reaktionen von **1**. A) Photoisomerisierung zu **2**. B) Reaktion mit 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 *e²*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Ion **5**, das zum *ae*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Ion **6** isomerisiert werden konnte (Schema 1C).^[1] Oxidiert man **5** mit Eisen(III)-Ionen unter sauren wässrigen Bedingungen bei hoher Temperatur, so erhält man wieder **1**.^[1] 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 $[\text{B}_{10}\text{H}_9]^{2-}$ -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 Ammoniokeratinderivat von **7** ist. Wir berichten hier über die Synthesen, Strukturen und Reaktionen von **7** und **9**.



Schema 2. A) Herstellung von **7** durch Oxidation von **6** bei niedriger Temperatur. B) Thermische Isomerisierung von **7** zu **1**. C) Oxidation von **8** zu **9**.

Bei Zugabe einer wässrigen FeCl_3 -Lösung zu $\text{K}_4[6]$ bei 0°C entstand in einer schnellen Reaktion die Verbindung **7** in hoher Ausbeute (Schema 2 A). Das Produkt fiel sofort als $[\text{Me}_4\text{N}]_2[7]$ aus, was Folgereaktionen oder Umlagerungen verhinderte. Die Verbindung wurde mit ^{11}B -NMR-Spektroskopie und Elektrospray-Ionisations(ESI)-Massenspektrometrie charakterisiert und ihre Struktur durch eine Ein-kristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt.^[6]

Eine ORTEP-Darstellung der Struktur von **7** im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt.^[6] Das polyedrische Boran-Anion besteht aus zwei vollständigen $[\text{B}_{10}\text{H}_9]^-$ -Käfigen, die über 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 anderen von $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ abgeleiteten Strukturen vorliegen. Die drei apicalen Boratome $\text{B}10'$, $\text{B}1'$ und $\text{B}1$ sind

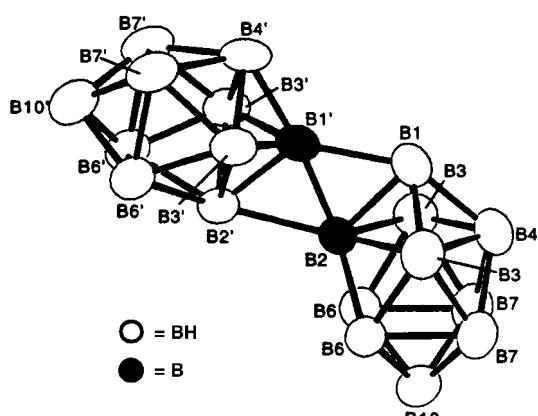


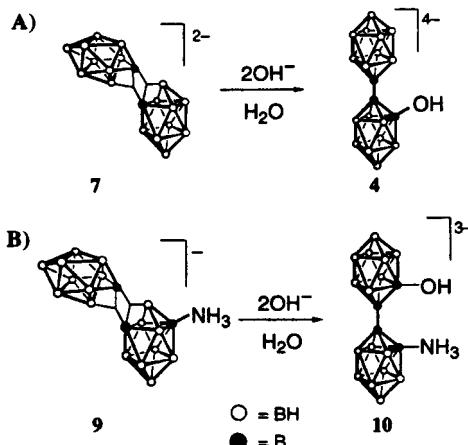
Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **7** im Kristall mit der Numerierung der Atome. Der Übersichtlichkeit halber wurden die terminalen Wasserstoffatome von BH-Gruppen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] (geschätzte Standardabweichungen in Klammern): $\text{B}1'-\text{B}2'$ 1.670(7), $\text{B}1'-\text{B}1$ 1.853(8), $\text{B}1-\text{B}2$ 1.683(7), $\text{B}2-\text{B}2'$ 1.974(7), $\text{B}1'-\text{B}2$ 1.692(7); $\text{B}10'-\text{B}1'-\text{B}1$ 178.9(2), $\text{B}2'-\text{B}1'-\text{B}1$ 128.4(3), $\text{B}1'-\text{B}2'-\text{B}2$ 54.6(2), $\text{B}1'-\text{B}1-\text{B}2$ 56.9(2), $\text{B}1-\text{B}2-\text{B}2'$ 120.1(2).

nahezu linear angeordnet, und der $\text{B}10'-\text{B}1'-\text{B}1$ -Winkel beträgt 178.9° . Ähnliche Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen wurden erstmals strukturell in **1** charakterisiert,^[7] dessen Struktur sich deutlich von der von **7** unterscheidet. Die beiden $[\text{B}_{10}\text{H}_9]^-$ -Käfige in **1** sind äquivalent und in einer transoiden Konfiguration angeordnet, wohingegen die in **7** voneinander verschieden und cisoid angeordnet sind.

In Acetonitril gelöstes **7** ist sogar bei Raumtemperatur instabil und wandelt sich langsam in das stabilere Ion **1** um. Erhitzt man eine Acetonitrillösung von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[7]$ für 1 h, so ist die Umwandlung von **7** in **1** ^{11}B -NMR-Spektren zufolge nahezu vollständig abgelaufen (Schema 2 B). Unterwarf man **1** denselben Bedingungen, war **7** nicht nachweisbar, was darauf hinweist, daß die Umlagerung irreversibel ist.

In Acetonitrillösung sind im Anion **7** anhand der UV-Spektren zwei elektronische Übergänge nachweisbar, die im nahen UV-Bereich liegen ($\lambda_{\max} = 277 \text{ nm}$, $\varepsilon = 1.44 \times 10^4$; $\lambda_{\max} = 229 \text{ nm}$, $\varepsilon = 3.29 \times 10^4$) und den Übergängen von **1** in Acetonitril ähneln ($\lambda_{\max} = 292 \text{ nm}$, $\varepsilon = 1.08 \times 10^4$; $\lambda_{\max} = 232 \text{ nm}$, $\varepsilon = 2.38 \times 10^4$).^[5] Die Vergleichbarkeit der UV-Spektren von **7** und **1** wird wahrscheinlich durch die Ähnlichkeit der Bindungen zwischen den beiden Käfigen in diesen Verbindungen bedingt.

Wie bei **1** weisen die Drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen in **7** ebenfalls einen Elektronenmangel auf und können daher nucleophil angegriffen werden. Setzte man **7** bei Raumtemperatur mit Natronlauge um, erhielt man direkt das stabile Ion **4** in 77 % Ausbeute (Schema 3 A). Es ist bereits berichtet worden, daß das Anion **4** durch die Isomerisierung



Schema 3. A) Reaktion von **7** mit OH^- -Ionen zu **4**. B) Reaktion von **9** mit OH^- -Ionen zu **10**.

von **3** entsteht.^[4] Diese reduktive Substitution von **7** ist eine neue Methode zur direkten Synthese stabiler a^2 - $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ -Derivate.^[2]

Wie bei der Synthese von **7** führt die Oxidation von **8** (dem Ammoniokerat der von **6**) mit Eisen(III)-Ionen in wässriger Lösung bei 0°C in 61 % Ausbeute zu **9** (dem *cis*- $[\text{B}_{20}\text{H}_{17}\text{NH}_3]^-$ -Ion), das in Form des Trimethylammoniumsalzes isoliert wurde (Schema 2 C). $[\text{Me}_3\text{NH}]_2[9]$ wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch und durch ESI-Massenspektrometrie charakterisiert.

Die Struktur der Verbindung, deren Anion in Abbildung 2 als ORTEP-Darstellung gezeigt ist, wurde durch eine Ein-

kristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt.^[8] In **9** haben die Borankäfige die gleiche Konfiguration wie in **7**. Die Bindungslängen innerhalb der beiden $[B_{10}H_9]^-$ -Käfige liegen im erwarteten Bereich und ähneln denen in **7**.

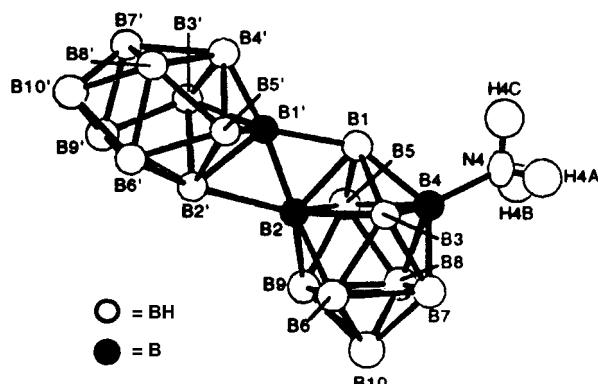


Abb. 2. ORTEP-Darstellung der Struktur von **9** im Kristall mit der Numerierung der Atome. Der Übersichtlichkeit halber wurden die terminalen Wasserstoffatome von BH-Gruppen weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (geschätzte Standardabweichungen in Klammern): B1-B2 1.716(8), B1-B1' 1.814(8), B1'-B2' 1.680(8), B2'-B2 1.952(8), B1'-B2 1.688(7), B4-N4 1.537(7); B10'-B1'-B1 176.8(3), B2-B1-B1' 57.1(3), B1-B2-B2' 118.5(4), B1-B1'-B2' 129.0(4), B2-B2'-B1' 54.8(3).

Wegen seiner im Vergleich zu **7** geringeren negativen Ladung ist das Anion **9** gegenüber Nucleophilen reaktiver als **1** oder **7** und reagiert auch mit schwachen Nucleophilen, z. B. Wasser, bei Raumtemperatur. Während in Acetonitril gelöstes **9** bei Raumtemperatur recht stabil ist, lagert es sich beim Erwärmen in ein anderes, bisher nicht identifiziertes Isomer um.

Versetzte man $[Me_3NH][9]$ bei Raumtemperatur mit Natriumlauge, so entstand das disubstituierte Anion $a^2-[B_{20}H_{16}(OH)(NH_3)]^{3-}$ **10**, das in 89 % Ausbeute isoliert wurde (Schema 3B). Die Struktur des Ions **10** konnte ^{11}B -NMR-spektroskopisch sowie durch ESI-Massenspektrometrie bestimmt werden; der Mechanismus, nach dem **10** entsteht, ist aber noch nicht vollständig geklärt. Die ^{11}B - sowie die 2D-COSY-NMR-Spektren von **10** belegen dennoch eindeutig, daß es sich um ein disubstituiertes $[B_{20}H_{18}]^{4-}$ -Derivat handelt, das an den beiden $[B_{10}H_9]^-$ -Käfigen unterschiedliche Substituenten aufweist. Diese Reaktion ermöglicht einen bequemen Zugang zu disubstituierten $a^2-[B_{20}H_{18}]^{4-}$ -Derivaten und könnte außerdem zu weiteren für die Bor-Neutroneneinfangtherapie geeigneten disubstituierten Verbindungen führen.

Die Synthese des Anions **7** hat nicht nur die Existenz eines neuen $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ -Isomers belegt, sondern auch einen einfachen und direkten Zugang zu a^2 -Derivaten des polyedrischen Boran-Anions $[B_{20}H_{18}]^{4-}$ eröffnet. Das neue Anion *cis*- $[B_{20}H_{17}NH_3]^-$ **9** könnte darüber hinaus ein beträchtliches Potential für die Synthese der disubstituierten Derivate dieser polyedrischen Boran-Anionen aufweisen.

Experimentelles

7: 30 mL einer wäßrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung (0.5 N, 15 mmol) wurden bei 0 °C zu einer Lösung aus $K_4[6]$ ^[4] (2.00 g, 5.1 mmol) in 100 mL Wasser gegeben. Sofort wurde eine wäßrige Me_4NCl -Lösung zugefügt, um $[Me_4N]_2[7]$ auszufällen. Der Niederschlag wurde durch Filtrieren isoliert.

Der so erhaltene Feststoff wurde in 50 mL CH_3CN gelöst und durch Silicagel filtriert. Die hellgelbe Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit 20 mL Wasser verrührt. Nach Zugabe von 5 mL einer 1 N wäßrigen Me_4NCl -Lösung wurde auf 0 °C gekühlt, wobei ein gelber Niederschlag entstand. Dieser wurde durch Filtrieren isoliert und im Vakuum getrocknet, wobei 1.33 g $[Me_4N]_2[7]$ (3.5 mmol, 69 %) erhalten wurden. $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (160 MHz, H_2O): $\delta = 26.9$ (2 B, apicales B-H), -11.7 und -19.9 (insgesamt 18 B); ESI-MS: $m/z: 117.0$ $[(B_{20}H_{18})^{2-}]$, 235.0 $[(B_{20}H_{18}+H)^-]$.

9: 30 mL einer wäßrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung (0.5 N, 15 mmol) wurden bei 0 °C zu einer Lösung aus 2.00 g $[Me_3NH]_3[8]$ ^[9] (4.6 mmol) in 100 mL Wasser gegeben, wobei sofort ein Niederschlag entstand. Die Reaktionsmischung wurde 1 h gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, der so erhaltene Feststoff in 50 mL CH_3CN gelöst und die Lösung durch Silicagel filtriert. Die hellgelbe Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der dabei erhaltene Rückstand wurde in 20 mL Wasser gelöst und mit 5 mL einer 1 N Me_3NHCl -Lösung versetzt, wobei ein hellgelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet, wobei 0.87 g $[Me_3NH][9]$ (2.8 mmol, 61 %) erhalten wurden. $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (H_2O): $\delta = 26.8$ (2 B, apicales B-H), -1.5 (1 B, B-N), -13.2 , -17.2 , -20.8 und -22.2 (insgesamt 17 B); ESI-MS: $m/z: 250.7$ $[(B_{20}H_{17}NH_3)^-]$.

4: 0.50 g trockenes $[Me_4N]_2[7]$ (1.3 mmol) wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus 0.50 g Natriumhydroxid (12.5 mmol) in 10 mL Wasser gegeben. Die Lösung wurde 4 h gerührt. Von einer gesättigten Lösung aus Me_4NCl in EtOH wurde soviel zugegeben, daß die Reaktionsmischung trüb wurde. Beim Abkühlen auf 0 °C fiel ein feiner weißer Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei 0.55 g $[Me_4N]_3[4]$ (1.0 mmol, 77 %) erhalten wurden. Das Produkt wurde ^{11}B -NMR-spektroskopisch identifiziert.^[4] ESI-MS: $m/z: 253.0$ $[(B_{20}H_{17}OH+3H)^-]$, 326.1 $[(Me_4N(B_{20}H_{17}OH+2H))^-]$.

10: 1.00 g trockenes $[Me_3NH][9]$ (3.3 mmol) wurden bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus 1.00 g NaOH (25.0 mmol) in 10 mL Wasser gegeben. Die Lösung wurde 4 h gerührt. Von einer gesättigten Lösung aus Me_4NCl in EtOH wurde so viel zu der Reaktionsmischung gegeben, daß diese trüb wurde. Beim Abkühlen auf 0 °C entstand ein feines weißes Pulver. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet, wobei 1.40 g $[Me_4N]_3[10]$ (2.9 mmol, 89 %) erhalten wurden. Die Verbindung wurde anhand des $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektrums identifiziert. $^{11}B\{^1H\}$ -NMR (H_2O): $\delta = 8.3$ (2, B-B), -2.5 (1 B, B-O), -6.2 (1 B, apicales B-H), -7.4 (1 B, apicales B-H), -14.1 (1 B, B-N), -23.5 , -24.9 , -26.3 , -29.3 , -31.4 und -34.8 (insgesamt 14 B); ESI-MS: $m/z: 268.3$ $[(B_{20}H_{16}(OH)(NH_3))+2H^-]$.

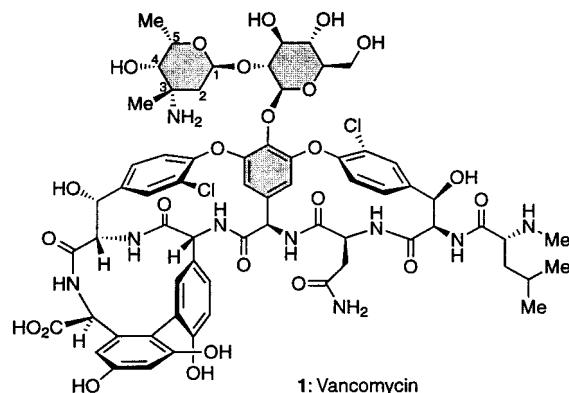
Eingegangen am 2. Februar 1998 [Z11425]

Stichwörter: Bor • Cluster • Isomerisierungen • 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] M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3873–3874.
- [3] D. A. Feakes, K. Shelly, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 3029–3033; K. Shelly, D. A. Feakes, M. F. Hawthorne, P. G. Schmidt, T. A. Krisch, W. F. Bauer, *ibid.* **1992**, *89*, 9039–9043.
- [4] M. F. Hawthorne, R. L. Pilling, P. F. Stokely, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4740–4746.
- [5] A. R. Pritchett, W. N. Lipscomb, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3026–3027; B. G. DeBoer, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1968**, *6*, 1085–1090.
- [6] a) Kristallstrukturanalyse von $[Me_4N]_2[7]$: Farblose Kristalle der Verbindung wurden aus Ethanol/Acetonitril erhalten, $C_8H_{42}B_{20}N_2$, $M_r = 382.7$, Kristallabmessungen $0.18 \times 0.38 \times 0.5$ mm³, Syntex-P1-Diffraktometer, $Cu_K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.5418$ Å, 298 K, θ -2θ-Scans bis $2\theta_{max} = 120^\circ$. Die Elementarzellparameter wurden unter Verwendung von 25 präzise zentrierten Reflexen ($18.9^\circ < 2\theta < 26.6^\circ$) bestimmt: orthorhomatisch, Raumgruppe *Pnam* (Nr. 62), $a = 10.279(2)$, $b = 34.000(5)$, $c = 8.310(2)$ Å, $V = 2904$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 0.97$ g cm⁻³, $\mu = 2.94$ cm⁻¹. Von 2330 gemessenen unabhängigen Reflexen (+ h , + k , + l) wurden 1680 berücksichtigt ($I > 2\sigma(I)$), und die Struktur wurde mit Direkten

Methoden gelöst. 239 Parameter wurden verfeinert, die maximale Restelektronendichte betrug $0.13 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, und die Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen $|F^2|$ ergab für die beobachteten Reflexe folgende Werte: $R = 0.078$, $wR = 0.113$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101302“ 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).

- [7] R. L. Pilling, M. F. Hawthorne, E. A. Pier, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3568–3569; C. H. Schwalbe, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 151–160.
- [8] Kristallstrukturanalyse von $[\text{Me}_3\text{NH}]$ **[9]**: Farblose Kristalle wurden aus wässriger Lösung erhalten, $\text{C}_3\text{H}_{30}\text{B}_{20}\text{N}_2$, $M_r = 310.5$, Kristallabmessungen: $0.48 \times 0.05 \times 0.55 \text{ mm}^3$, Syntex-P1-Diffraktometer, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, 298 K, θ -2 θ -Scans bis $2\theta_{\max} = 115^\circ$. Die Elementarzellparameter wurden unter Verwendung von 41 präzise zentrierten Reflexen ($19.7^\circ < 2\theta < 40.1^\circ$) bestimmt: orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 10.334(7)$, $b = 10.873(8)$, $c = 17.523(12) \text{ \AA}$, $V = 1969 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.05 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.79 \text{ cm}^{-1}$. Von 1519 gemessenen unabhängigen Reflexen ($+h, +k, +l$) wurden 1318 berücksichtigt ($I > 2\sigma(I)$), die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. 156 Parameter wurden verfeinert, die maximale Restelektronendichte betrug $0.1 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, und die Kleinste-Quadrat-Verfeinerung gegen $|F^2|$ ergab für die beobachteten Reflexe folgende Werte: $R = 0.064$, $wR = 0.082$.^[6b]
- [9] E. M. Georgiev, K. Shelly, D. A. Feakes, J. Kuniyoshi, S. Romano, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5412–5416.



Schema 1) und des Vancomycin-Disaccharids **22** (siehe Schema 2) diese Ziele erreichten. Im nachfolgenden Beitrag^[3] stellen wir die Synthese eines komplexen Everninomicin-13,384-1-Segments, das den Nitrozucker enthält, vor.

Ein Ziel unserer Strategie war die Synthese eines Intermediats **7**, von dem beide stickstoffhaltigen Zuckerderivate **11** und **16** zugänglich sind (Schema 1). Hierzu sollte durch

