

Distanna-*closo*-dodecaborat**

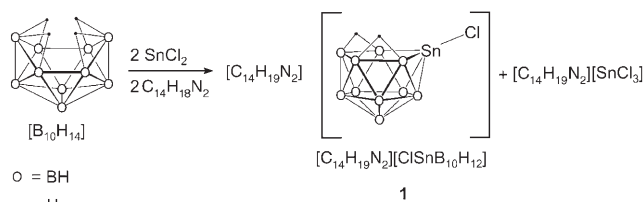
Dominik Joosten, Ingo Pantenburg und
Lars Wesemann*

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 65. Geburtstag gewidmet

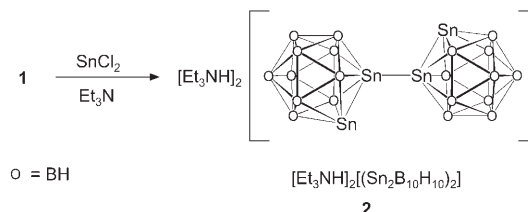
Dicarba-*closo*-dodecaboran, $[C_2B_{10}H_{12}]$, ist bei weitem das bekannteste und bestuntersuchte Heteroboran; die Chemie dieses nahezu ikosaedrischen Clusters ist seit über vierzig Jahren ein Bereich aktiver Forschung.^[1] Vor fünfzehn Jahren wurde das höhere Homologe des *o*-Carbaborans, Disila-*closo*-dodecaboran $[Me_2Si_2B_{10}H_{10}]$ zufällig aus einer Mischung von Decaboran und Bis(dimethylamino)methylsilan, $(Me_2N)_2SiHMe$, isoliert.^[2] Der Einbau von Zinnatomen in das Gerüst von Boranen oder Carbaboranen ist für eine Reihe von Clustern bekannt. Folgende Heteroborane mit einem „nackten“ Zinnatom als Clusterecke wurden durch typische Salzeliminierungsreaktionen aus deprotonierten *nido*-Clustern und Zinn(II)-Halogeniden synthetisiert: *closo*-[1-Sn-2,3-(SiMe₃)₂-2,3-C₂B₄H₄],^[3] *closo*-[1-Sn-2,4-(SiMe₃)₂-2,4-C₂B₄H₄],^[3] *closo*-[1,2,3-SnC₂B₈H₁₀],^[4] *closo*-[1,2,3-SnC₂B₉H₁₁],^[5] *closo*-[4,1,6-SnC₂B₁₀H₁₂].^[6] Das 1,2-Distanna-*closo*-dodecaborat, ein höheres Homologes des *o*-Carbaborans und *o*-Silaborans, ist jedoch bislang unbekannt.

Hier stellen wir die erste Synthese von Distanna-*closo*-dodecaborat mit benachbarten Zinnatomen vor. Zunächst wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Gaines et al. eine Zinnecke in das Gerüst des Decaborans eingebaut, indem Stanna-*nido*-undecaborat $[C_{14}H_{19}N_2][7-Cl-7-SnB_{10}H_{12}]$ (**1**) aus einer Mischung von Decaboran, Protonenschwamm (1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin, $C_{14}H_{18}N_2$) und Zinn(II)-chlorid synthetisiert wurde (Schema 1).^[7]

Die Umsetzung mit weiteren Äquivalenten Protonenschwamm und Zinn(II)-chlorid führte nicht zum Einbau eines zweiten Zinnatoms. Als erfolgreich erwies sich schließlich ein Wechsel der Base: Das interessante Derivat $[Et_3NH]_2[(Sn_2B_{10}H_{10})_2]$ (**2**) des Distanna-*closo*-dodecaborats wurde aus einer Mischung des elfeckigen Clusters **1** mit Triethylamin und Zinn(II)-chlorid isoliert. In **2** sind zwei Cluster durch eine Sn-Sn-Bindung verknüpft (Schema 2).



Schema 1. Bildung von Stanna-*nido*-undecaborat **1** mit Protonenschwamm ($C_{14}H_{18}N_2$) als Base.



Schema 2. Bildung des dimeren *closo*-Heteroborats **2**.

Den $^{11}B\{^1H\}$ -NMR-Spektren zufolge verläuft die überraschende Reaktion nahezu quantitativ, der Verbleib des Chlorsubstituenten ist jedoch unbekannt. Diese intermolekulare Sn-Sn-Verknüpfung ist mit der Synthese von $[7,7'-(SnB_{10}H_{12})_2]^{2-}$ vergleichbar, dessen Bildung Gaines et al. auf die oxidative Eliminierung von C_2H_6 aus $[7-Me-7-SnB_{10}H_{12}]^-$ zurückführten.^[7] Die Struktur des dimeren Distannaboratsalzes **2** im Festkörper wurde zweifelsfrei durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 1).^[8] Die Sn-Sn-Abstände innerhalb der Cluster sind mit 2.795(1) und 2.794(1) Å nahezu identisch mit dem Sn-Sn-Abstand zwischen den Clustern (2.724(1) Å) und etwas größer als der Abstand zwischen den Zinnatomen in $[7,7'-(SnB_{10}H_{12})_2]^{2-}$ (2.587(1) Å). Interessanterweise zeigen die substituierten Zinnatome (Sn2/Sn2a) kleinere Sn-B-Abstände als die unsubstituierten (Sn1/Sn1a).

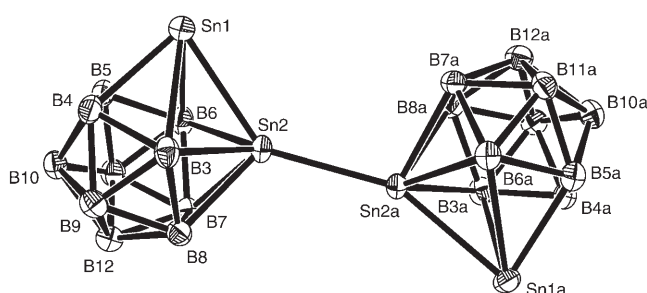


Abbildung 1. Struktur des Dianions von **2** im festen Zustand (ORTEP-Darstellung ohne Wasserstoffatome, 50% Wahrscheinlichkeitsellipsoide). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°], Standardabweichung in Klammern: Sn1-Sn2 2.7945(4), Sn1-B3 2.673(4), Sn1-B4 2.379(4), Sn1-B5 2.383(4), Sn1-B6 2.686(4), Sn2-B3 2.375(4), Sn2-B6 2.373(4), Sn2-B7 2.319(4), Sn2-B8 2.321(4), Sn2-Sn2a 2.7240(4), Sn1a-Sn2a 2.7954(4), Sn1a-B3a 2.689(4), Sn1a-B4a 2.390(4), Sn1a-B5a 2.403(4), Sn1a-B6a 2.699(4), Sn2a-B3a 2.388(4), Sn2a-B6a 2.390(4), Sn2a-B7a 2.333(4), Sn2a-B8a 2.327(4); Sn1-Sn2-Sn2a 137.42(1), Sn1a-Sn2a-Sn2 153.57(1), Sn1-Sn2-Sn2a-Sn1a 145.12(2).

[*] D. Joosten, Prof. Dr. L. Wesemann
Institut für Anorganische Chemie
Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)
Fax: (+49) 7071-295-306
E-mail: lars.wesemann@uni-tuebingen.de
Dr. I. Pantenburg
Institut für Anorganische Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)

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

Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der in Lösung C_s -symmetrischen Clustereinheiten werden für die zehn Boratome wie erwartet sechs Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:2:2:2:2 gemessen. Dennoch kann selbst mithilfe eines zweidimensionalen ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrums nur die Resonanz bei $\delta = -14.4$ ppm mit fünf Kreuzsignalen zweifelsfrei den Boratomen B9/B11 bzw. B9a/B11a zugewiesen werden.

Eine Zuordnung der Signale im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** (Abbildung 2) ergibt sich aus dem Reaktionsver-

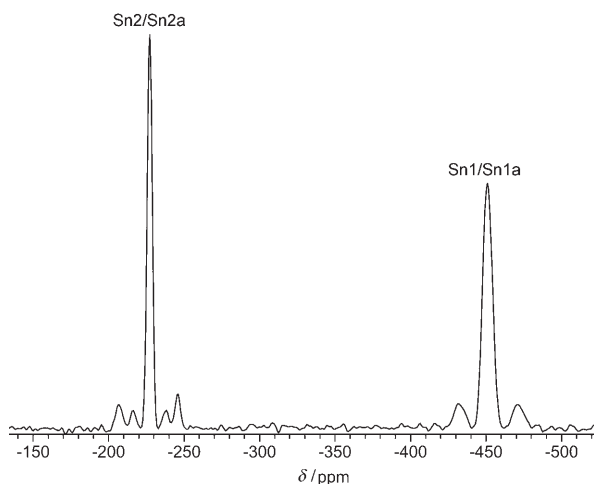
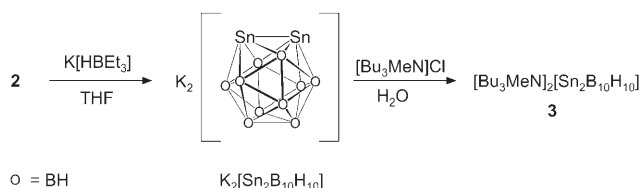


Abbildung 2. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2**.

halten des Stannaborats: Bei der Substitution der „nackten“ Zinnecke in $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ beobachtet man eine Tieffeldverschiebung von $\delta = -546$ nach -350 bis -150 ppm.^[12,13] Daraus folgern wir, dass in **2** die Zinnatome Sn1/Sn1a ein Signal bei $\delta = -452$ ppm zeigen, während das Signal bei $\delta = -228$ ppm auf Sn2/Sn2a zurückgeht. Diese Zuordnung im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird zudem durch eine Spektrensimulation gestützt.^[11] Die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten der unsubstituierten Atome Sn1/Sn1a (um $\delta = -452$ ppm) zeigen eine Kopplung zu Sn2/Sn2a [$^1J(^{119}\text{Sn1}-^{119}\text{Sn2}/^{117}\text{Sn2}, ^{119}\text{Sn1a}-^{119}\text{Sn2a}/^{117}\text{Sn2a}) = 3705$ Hz], und für die $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten der substituierten Atome Sn2/Sn2a (um $\delta = -228$ ppm) sind Kopplungen sowohl zu Sn1/Sn1a wie auch zu Sn2a/Sn2 erkennbar [$^1J(^{119}\text{Sn2}-^{117}\text{Sn2a}, ^{119}\text{Sn2a}-^{117}\text{Sn2}) = 2190$ Hz, zusätzlich zu den oben genannten].

Zur Spaltung der Sn2-Sn2a-Bindung haben wir das dimere Stannaboratsalz **2** mit einem Überschuss des Reduktionsmittels $\text{K}[\text{HBEt}_3]$ umgesetzt (Schema 3). Den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zufolge verläuft diese Spaltung quantitativ;



Schema 3. Bildung von 1,2-Distanna-closo-dodecaborat durch Spaltung des dimeren closo-Heteroborats **2**.

1,2-Distanna-closo-dodecaborat wurde nach Kationentausch aus einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes als Tetraalkylammoniumsalz $[\text{Bu}_3\text{MeN}]_2[\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**3**) isoliert. Das Distannaboratdianion wurde durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Vier Signale im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum mit einem Intensitätsverhältnis von 2:2:4:2 entsprechen der C_{2v} -Symmetrie des Distannaboratclusters. Anhand eines zweidimensionalen ^{11}B - ^{11}B -COSY-NMR-Spektrums konnten wir die vier Resonanzen den entsprechenden Boratomen zuordnen; dabei wurde berücksichtigt, dass heteroatomverbrückte B-B-Kontakte gewöhnlich schwache Kreuzsignale zeigen. Im $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für die beiden Zinnatome wie erwartet eine Resonanz bei $\delta = -349$ ppm gemessen. Zusammengefasst sind wir in der Lage, mit dem gezeigten dreistufigen Verfahren 1,2-Distanna-closo-dodecaborat ausgehend von Decaboran herzustellen. Die Koordinationschemie dieses Anions wird nun untersucht.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in trockener Argonatmosphäre in Schlenk-Glasgeräten durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und in Argonatmosphäre aufbewahrt. Massenspektren im Positiv- und Negativionenmodus wurden auf einem Spektrometer Bruker Esquire 3000^{plus} mit ESI-Vorrichtung aufgenommen. NMR-Spektren wurden auf einem Bruker-DRX400-Spektrometer gemessen. Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen mit einem Vario-EL-Analysator durchgeführt.

2: Triethylamin (0.7 mL, $\rho = 0.726$ g cm⁻³, 5.022 mmol) in DME (20 mL) wurde über 1.5 h zu einer Lösung von **1** (561.7 mg, 1.147 mmol) und Zinn(II)-chlorid (224.1 mg, 1.182 mmol) in DME (40 mL) getropft. Anschließend wurde 48 h gerührt, die gelbe Lösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Waschen des Rückstands mit Hexan (3×10 mL), Wasser (3×10 mL) und Diethylether (3×10 mL) und Trocknen im Vakuum lieferte **2** (349.4 mg, ca. 67%) in Form eines gelben Pulvers. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 128 MHz): $\delta = 0.9$ (1B), -1.1 (1B), -1.9 (2B), -7.1 (2B), -8.1 (2B), -14.4 ppm (2B, B9/9a, B11/11a); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 149 MHz): $\delta = -232$ [$^1J(^{119}\text{Sn1}-^{119/117}\text{Sn2}, ^{119}\text{Sn1a}-^{119/117}\text{Sn2a}) = 3705$ Hz, $^1J(^{119}\text{Sn2}-^{117}\text{Sn2a}, ^{119}\text{Sn2a}-^{117}\text{Sn2}) = 2190$ Hz]; -448 ppm [$^1J(^{119}\text{Sn1}-^{119/117}\text{Sn2}, ^{119}\text{Sn1a}-^{119/117}\text{Sn2a}) = 3705$ Hz]; C, H, N-Analyse (%) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{52}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{Sn}_4$: C 15.74, H 5.72, N 3.06; gef.: C 13.56, H 3.70, N 2.42. Auch eine Serie von Elementaranalysen verschiedener Proben ergab keine bessere Übereinstimmung.

3: Kaliumtriethylhydridoborat-Lösung (3.2 mL, 1M in THF) wurde zu einer Suspension von **2** (723.3 mg, 0.790 mmol) in THF (40 mL) getropft und die Mischung 45 min gerührt. Die Mischung färbte sich dunkelbraun, und sich entwickelnder Wasserstoff wurde über einen Argonblasenzähler entfernt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Anschließend wurde der dunkelgraue Rückstand in Wasser gelöst (30 mL) und in eine Lösung von $[\text{Bu}_3\text{MeN}]\text{Cl}$ (leichter Überschuss) in Wasser (20 mL) filtriert. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Trocknen im Vakuum lieferte **3** (394.8 mg, 66%) in Form eines weißen Pulvers. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 128 MHz): $\delta = 1.6$ (2B, B3, B6), -0.1 (2B, B10, B12), -6.1 (4B, B4, B5, B7, B8), -11.7 ppm (2B, B9, B11); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 149 MHz): $\delta = -349$ ppm; MS (ESI): m/z : 956.7 $[[\text{Bu}_3\text{MeN}]_3[\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]^+$, 556.1 $[[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]]^-$,

355.0 [Sn₂B₁₀H₁₀][−]; C,H,N-Analyse (%) ber. für C₂₆H₇₀B₁₀N₂Sn₂: C 41.29, H 9.33, N 3.70; gef.: C 41.01, H 8.92, N 3.62.

Eingegangen am 8. September 2005

Online veröffentlicht am 28. Dezember 2005

Stichwörter: Borane · Clusterverbindungen · Zinn

- [1] a) V. I. Bregadze, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 209–223; b) R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1642–1643; c) Z. Zheng, C. B. Knobler, M. D. Mortimer, G. Kong, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1235–1243.
- [2] a) D. Seyferth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 911–913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 918–920; b) D. Seyferth, K. Büchner, W. S. Rees, Jr., L. Wesemann, W. M. Davis, S. S. Bukalov, L. A. Leites, H. Bock, B. Solouki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3586–3594.
- [3] a) N. S. Hosmane, L. Jia, H. Zhang, J. A. Maguire, *Organometallics* **1994**, 13, 1411–1423; b) A. K. Saxena, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2421–2461; c) N. S. Hosmane, J. A. Maguire, *Organometallics* **2005**, 24, 1356–1389.
- [4] K. Nestor, B. Štíbr, T. Jelínek, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1661–1663.
- [5] a) A. H. Cowley, P. Galow, N. S. Hosmane, P. Jutzi, N. C. Norman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1564–1565; b) K. H. Wong, H.-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2003**, 22, 1775–1778; c) P. Jutzi, P. Galow, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 319, 139–147.
- [6] a) N. M. Wilson, D. Ellis, A. S. F. Boyd, B. T. Giles, S. A. Macgregor, G. M. Rosair, A. J. Welch, *Chem. Commun.* **2002**, 464–465; b) A. S. F. Boyd, A. Burke, D. Ellis, D. Ferrer, B. T. Giles, M. A. Laguna, R. McIntosh, S. A. Macgregor, D. L. Ormsby, G. M. Rosair, F. Schmidt, N. M. M. Wilson, A. J. Welch, *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 1325–1333; c) K.-H. Wong, H.-S. Chan, Z. Xie, *Organometallics* **2003**, 22, 1775–1778.
- [7] J. A. Dopke, D. R. Powell, R. K. Hayashi, D. F. Gaines, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4160–4161.
- [8] a) Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des entsprechenden Protonenschwamm-Salzes (C₂₈H₅₈B₂₀N₄Sn₄, *M_r* = 1141.74) wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur erhalten; b) Kristallstrukturanalyse: STOE-IPDS-II-Diffraktometer: MoK_α-Strahlung, *T* = 150 K; gelbe transparente Nadeln 0.45 × 0.18 × 0.12 mm³, monokline Raumgruppe *P*2₁/a (Nr. 14); *a* = 14.2322(1), *b* = 13.3667(1), *c* = 24.685(2) Å, β = 103.142(5)°, *V* = 4573.1(5) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.658 g cm^{−3}, μ(MoK_α) = 21.87 cm^{−1}, *F*(000) = 2216; 67 103 Reflexe mit 3.4 < 2θ < 54.7°, 10 207 unabhängige in der Strukturlösung und -verfeinerung für 737 Parameter;^[9] *R*₁ = 0.0460, *wR*₂ = 0.0716, *w* = 1/[σ²(*F*_o²) + [0.0378(*F*_o² + 2*F*_c²)/3]²]; numerische Absorptionskorrektur auf Grundlage einer optimierten Kristallform;^[10] alle Wasserstoffatome wurden gefunden und isotrop verfeinert; c) CCDC-283258 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [9] a) WinGX, L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837–838; b) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structures, Göttingen, **1997**; c) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Göttingen, **1997**.
- [10] a) X-RED 1.26, Stoe Data Reduction Program, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **2004**; b) X-Shape 2.05, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, **1999**.
- [11] Win-Daisy Version 4.0, Bruker-Franzen Analytik GmbH.
- [12] R. W. Chapman, J. G. Kester, K. Folting, W. E. Streib, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 979–983.
- [13] T. Marx, B. Mosel, I. Pantenburg, S. Hagen, H. Schulze, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4472–4478.