

# Decaethyl-2,6,8,10-tetracarba-*nido*-decaboran(10) – Herstellung, Struktur im festen Zustand und Stabilität<sup>[1]</sup>

Roland Köster\*<sup>a</sup>, Günter Seidel<sup>a</sup>, Bernd Wrackmeyer\*<sup>b</sup>, Dieter Bläser<sup>c</sup>, Roland Boese\*<sup>c</sup>, Michael Bühl<sup>d</sup> und Paul von Ragué Schleyer\*<sup>d</sup>

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>a</sup>,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 30, W-8580 Bayreuth

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen<sup>c</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen

Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>d</sup>,  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

Eingegangen am 20. Juli 1991

**Key Words:** Carbaborane, *nido*-C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>, organosubstituted / Carbaborates, fusion of C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>B<sub>6</sub> dianion / Carbaborane, C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>, structure, phase transformations / Calculations, ab initio

## Decaethyl-2,6,8,10-tetracarba-*nido*-decaborane(10) – Preparation, Structure in the Solid State, and Stability<sup>[1]</sup>

The title compound **6**, prepared in two steps from the pentaethyl-1,5-dicarba-*closo*-pentaborane(5) (**1**), is characterized at 103 K as the low-temperature solid phase LT-6 by a single-crystal X-ray structure analysis; **6** reacts with alkali metals (K,

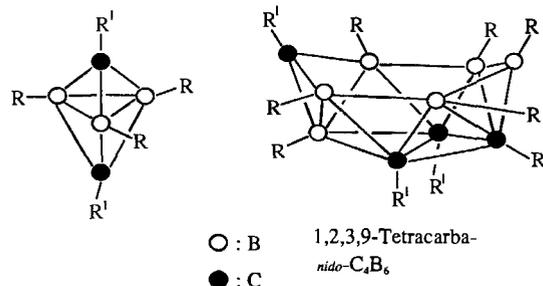
Cs) to form the C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>Et<sub>10</sub> dianion (**6**<sup>2-</sup>) which is easily oxidized to **6** (e.g. with I<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>). Ab initio MO and IGLO calculations of compound **6** have been carried out.

Aus den Pentaalkyl-1,5-dicarba-*closo*-pentaboranen(5) (CR')<sub>2</sub>(BR)<sub>3</sub><sup>[2]</sup> (**1** (R, R' = Et) und **2** (R = Et; R' = Me)) konnten wir vor einigen Jahren im Zuge von Redoxreaktionen als erste Vertreter der Tetracarba-*nido*-decaborane(10) (CR')<sub>4</sub>(BR)<sub>6</sub> die Decaalkyl-Derivate **3a** (R, R' = Et) und **b** (R = Et; R' = Me) herstellen<sup>[3,4]</sup>. Die Präparation von **3b** aus **2**<sup>[4]</sup> führte dabei auch zur isolierbaren Zwischenstufe des valenzisomeren C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-Adamantan<sup>[5]</sup>-Derivats **4b**, das durch eine Kristallstrukturanalyse identifiziert wurde<sup>[4a,5c,d]</sup>. Die C/B-Verteilung in **3a** und **b** war demgegenüber nicht gesichert. Die substituierten C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-Cluster zählen zu den peralkylierten Carbaboranen C<sub>4</sub>B<sub>n-4</sub>R<sub>n</sub> mit 24 Gerüstelektronen für n = 10<sup>[6]</sup>, deren Grundkörper C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>H<sub>10</sub> inzwischen bei der Hitzekondensation von C<sub>2</sub>B<sub>7</sub>H<sub>13</sub> und Acetylen als ein Nebenprodukt aufgefunden und strukturell dem 5,6,8,9-Tetracarba-*nido*-decaboran(10) **5** zugeordnet wurde<sup>[7]</sup>.

Bisher bekannte Carbaborane mit vier Kohlenstoff-Atomen im Gerüst sind außerdem die 1,2,3,4-Tetracarba-*nido*-hexaborane(6)<sup>[8,9]</sup>, die isomeren Tetracarba-*nido*-undecaborane(11)<sup>[7,10]</sup> und die Tetracarba-*closo*-dodecaborane(12)<sup>[11]</sup>.

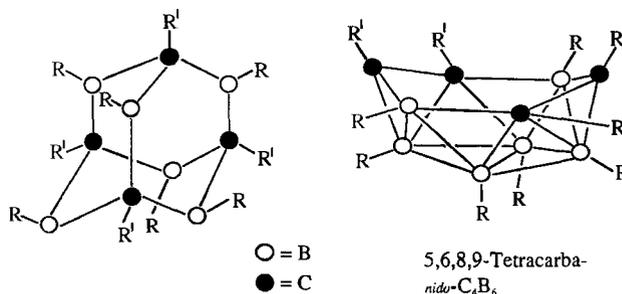
Das C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-Gerüst der Verbindungen **3a** und **b** wurde mit Hilfe der bekannten Elektronenabzählregeln<sup>[12]</sup> dem Tetracarba-*nido*-decaboran(10)<sup>[13]</sup> zugeordnet. Zur Positionsbestimmung der vier Kohlenstoff-Atome im Gerüst von **3a** und **b** hatten wir homoskalare <sup>11</sup>B, <sup>11</sup>B- sowie heteroskalare <sup>13</sup>C, <sup>11</sup>B-Korrelationsspektren herangezogen und dadurch die 1,2,3,9-Tetracarbadecaboran(10)-Struktur für **3a** und **b** nahegelegt<sup>[3a,4]</sup>, die jetzt nach Anfertigung einer Einkristallstrukturanalyse von **3a**<sup>[14a]</sup> korrigiert wird. Bei der all-Ethyl-

Verbindung **3a** handelt es sich um das Gerüstisomer **6** mit einer 2,6,8,10-Kohlenstoff-Verteilung im Tetracarba-*nido*-decaboran(10)<sup>[14b]</sup>. Auch die C<sub>4</sub>-Tetramethyl-Verbindung **3b**



**1** : R, R' = Et  
**2** : R = Et; R' = Me

**3a** : R, R' = Et  
**3b** : R = Et; R' = Me

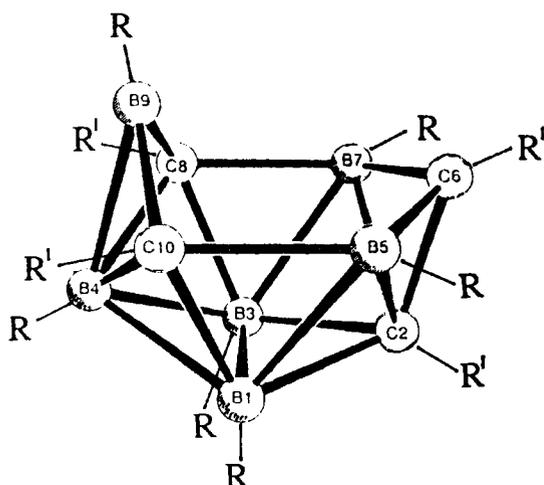


**4a** : R, R' = Et  
**4b** : R = Et; R' = Me

5,6,8,9-Tetracarba-*nido*-C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>

5

dürfte als Verbindung 7 die gleiche Gerüststruktur haben. Es ist nicht ganz auszuschließen, daß man die inzwischen vorgeschlagene C/B-Verteilung im  $C_4B_6$ -Gerüst des  $C_4B_6H_{10}$ -Grundkörpers 5<sup>(7)</sup> nach Überprüfung durch eine Röntgenstrukturanalyse ebenfalls korrigieren muß. Die für das 5,6,8,9-Tetracarba-Isomer durchgeführten MO- und IGLO-Berechnungen (vgl. C in Abb. 7) bestätigen allerdings in hohem Maß die für 5 ermittelten experimentellen Befunde ( $^{11}B$ -NMR).

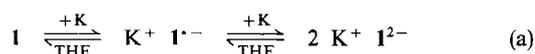


6: R, R' = Et  
7: R = Et; R' = Me

### Herstellung der Verbindung 6

Die bis jetzt erzielten präparativen Ergebnisse zur Gewinnung des perethylierten  $C_4B_6$ -Carbaborans 6 aus dem all-Ethyl- $C_2B_3$ -carbaboran 1 fassen wir hier zusammen. Läßt man auf das  $C_2B_3$ -Carbaboran 1 ( $\delta^{11}B = +13.5$ ), das aus Diethyl-1-propinylboran mit Tetraethylidboran(6) präparativ leicht zugänglich ist<sup>[2]</sup>, bei Raumtemperatur in THF Kalium-Metall einwirken, so erhält man unter langsamem Metallverbrauch eine tiefdunkelbraune Lösung mit zwei neuen  $^{11}B$ -NMR-Signalen bei  $\delta = -14$  und  $-37$  im Intensitätsverhältnis von ca. 2:1 (Abb. 1).

Die nach der Reaktion von maximal 1–1.2 Äquivalenten Kalium-Metall mit 1 Äquivalent 1 entstandene schwach paramagnetische (ESR) THF-Lösung enthält etwa 50% Ausgangsverbindung 1. Offensichtlich stehen das zu vermutende, strukturell unbekannte Pentaethylidcarbapentaboran(7)-Dianion  $1^{2-}$  und die Verbindung 1 im Gleichgewicht [Gl. (a)], in dem außerdem noch kleine Anteile des Radikalmonoanions  $1^{\cdot-}$  vorhanden sind.



Die Kaliumcarbaborate  $1^{2-}$  und  $1^{\cdot-}$  reagieren mit elementarem Iod bei Raumtemperatur rasch. Unter Entfärben der THF-Lösung ist das Kaliumiodid nach Zugabe der stöchiometrischen Menge Iod quantitativ abgeschieden. Man erhält eine gelbliche Lösung, aus der sich das  $C_4B_6$ -Carbaboran 6 als weiße, feste Verbindung isolieren läßt. Etwa 40% des eingesetzten Carbaborans 1 werden zurückgewonnen.

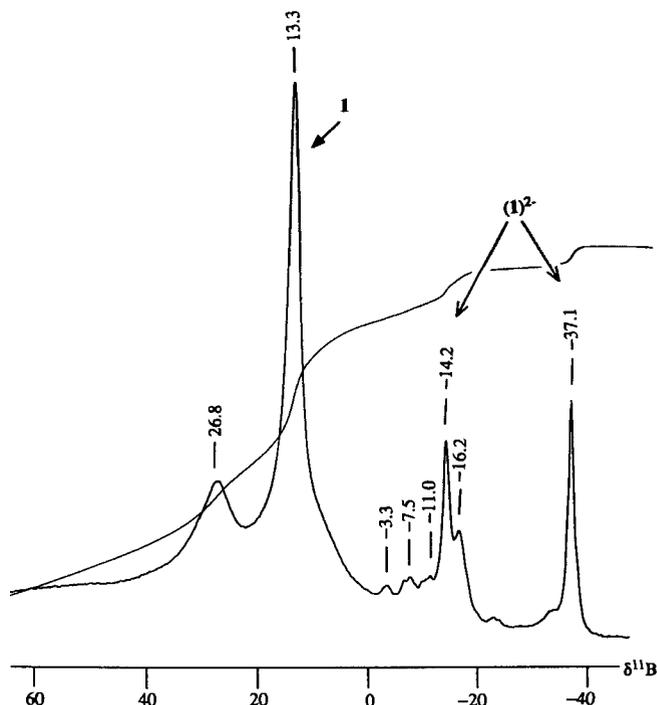
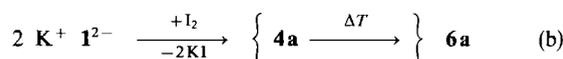


Abb. 1.  $^{11}B$ -NMR-Spektrum (64.2 MHz) der anionischen Zwischenverbindung  $1^{2-}$  aus 1 mit Kalium-Metall bei Raumtemperatur (nach 4 d)

Der Verlauf der Dimerisierung des *closo*-Carbaborans 1 führt über das bei tiefer Temperatur ( $-78^\circ C$ )  $^{11}B$ -NMR-spektroskopisch nachweisbare, jedoch nicht isolierte, perethylierte  $C_4B_6$ -Adamantan 4a ( $\delta^{11}B = 65$ ) zum *nido*-Carbaboran 6. Im einzelnen ist jedoch die Zusammenlagerung der  $C_2B_3$ -Hälften nicht geklärt. Offensichtlich wird aber nach Gl. (b) eine im Vergleich zu 1 besonders stabile Cluster-Verbindung 6 gebildet.



### Reaktionen von 6

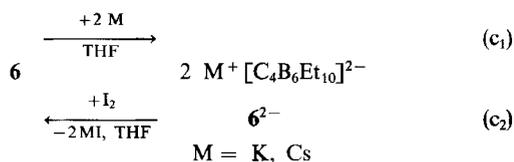
Das in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie beispielsweise in Chloroform sehr leicht lösliche Carbaboran 6 läßt sich aus Diethylether oder aus Pentan beim langsamen Abkühlen auf  $-78^\circ C$  kristallisieren. Auch aus heißem Ethanol ist das kristalline 6 beim Abkühlen ohne Veränderung wiederzugewinnen.

Das feste, weiße *nido*-Carbaboran 6 bleibt bei Raumtemperatur gegenüber dem Sauerstoff der Luft und gegenüber Feuchtigkeit nur einige Minuten unverändert. Gegenüber Iod ist die Verbindung bei Raumtemperatur vollkommen stabil. Von wasserfreiem Trimethylamin-*N*-oxid wird 6 ähnlich wie das *closo*-Carbaboran 1<sup>[2c]</sup> oberhalb von etwa  $75^\circ C$  oxidiert. In siedendem Toluol werden dabei pro Äquivalent 6 mehr als 16 Äquivalente Trimethylamin freigesetzt.

Verbindung 6 reagiert beim 24stdg. Erhitzen in siedendem THF mit festem Kaliumhydrid und bildet eine Lösung mit neuen  $^{11}B$ -NMR-Signalen im Bereich von  $\delta = -5$  bis  $-18$ .

Außerdem läßt sich IR-spektroskopisch eine BH-Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} \approx 1880 \text{ cm}^{-1}$  nachweisen. In Gegenwart von Natrium-triethylhydroborat<sup>[1]</sup> bleibt das *nido*-Carbaboran **6** in siedendem Toluol 24 h lang unverändert. Auch mit Natrium- oder Kaliummethylat in THF läßt sich die Verbindung **6** nicht umsetzen.

1 Äquivalent **6** bildet in THF bei Raumtemperatur mit 2 Äquivalenten Kalium- oder Cäsium-Metall schwach gelbe, diamagnetische Lösungen (kein ESR-Signal) mit einem einzigen scharfen <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei jeweils  $\delta = -15$ . Vermutlich handelt es sich dabei um das nach Gl. (c<sub>1</sub>) entstandene C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>Et<sub>10</sub>-Dianion **6**<sup>2-</sup> mit 26 Valenzelektronen im C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-Gerüst. Läßt man auf diese Lösungen Iod einwirken, so wird nach Gl. (c<sub>2</sub>) das Carbaboran **6** unter Abscheiden von Kaliumiodid quantitativ zurückgebildet (<sup>11</sup>B-NMR). Die Lösung des Dianions **6**<sup>2-</sup> reagiert auch mit Eisen(II)-chlorid. Dabei wird unter Abscheiden von elementarem Eisen und Kaliumchlorid ebenfalls das Ausgangs-Carbaboran **6** (<sup>11</sup>B-NMR) zurückgebildet. Ganz analog reagiert das Dikalium-Salz K<sub>2</sub><sup>+</sup> **6**<sup>2-</sup> mit Quecksilber(II)-chlorid. Man erhält bei Raumtemperatur in THF einheitliches Carbaboran **6** (<sup>11</sup>B-NMR).



Das Verhalten der Dianionen C<sub>2</sub>B<sub>3</sub>Et<sub>5</sub><sup>2-</sup> (**1**<sup>2-</sup>) und C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>Et<sub>10</sub><sup>2-</sup> (**6**<sup>2-</sup>) gegenüber den Oxidationsreagenzien ist auffallend unterschiedlich. Aus **1** wird mit überschüssigem Kalium-Metall bei Raumtemperatur in THF langsam (in To-

luol auch nach 3 d keinerlei Reaktion!) ein nahezu äquimolares Gemisch von **1**<sup>2-</sup> und **1** gebildet, das außerdem noch kleine Anteile des Radikalanions **1**<sup>•-</sup> enthält. Aus **6** entsteht dagegen unter den gleichen Bedingungen in zügiger Reaktion ausschließlich das Dianion **6**<sup>2-</sup>. Die Dimerisierung eines Carbaborans erfolgt offensichtlich nur dann, wenn die Reduktion zu einem sich gegenseitig bedingenden Gemisch aus Neutral-Carbaboran (z. B. **1**) und Carbaborat (z. B. **1**<sup>2-</sup>) führt. Aus **6** kann man zwar mit überschüssigem Kalium in THF auch ein Gemisch aus **6** und **6**<sup>2-</sup> erhalten, doch tritt hierbei kein Radikalanion **6**<sup>•-</sup> auf, und beim Versetzen mit Iod wird die Verbindung **6** quantitativ wieder zurückerhalten (<sup>11</sup>B-NMR).

**Thermoanalytische und gaschromatographische Untersuchungen von 6**

Das DSC-Aufheizdiagramm des aus Diethylether oder Pentan beim Abkühlen bis auf 195 K kristallisierten Carbaborans **6** ist durch eine Glasumwandlung **A** bei ca. 236 K und durch eine Fest/Fest-Phasenumwandlung **B** bei 275.5 K gekennzeichnet (Abb. 2). Unterhalb des Glasübergangs **A** treten in der Aufheizkurve ab 100 K keine thermischen Umwandlungen auf. Die Vorgeschichte der Kristallbehandlung ist für den Ordnungszustand von **6** von Bedeutung.

Falls die Kristalle bei  $\leq 210 \text{ K}$  isoliert und aufbewahrt wurden, beobachtet man beim Aufheizen zusätzlich noch eine kinetisch bedingte Fest/Fest-Umwandlung **C** bei ca. 255 K, die nach wiederholtem Aufheizen und Abkühlen nach und nach vollständig verschwindet.

Die geringe Wärmeaufnahme von beispielsweise  $0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 255 K **C** dürfte auf Fehlordnungen im Kristall

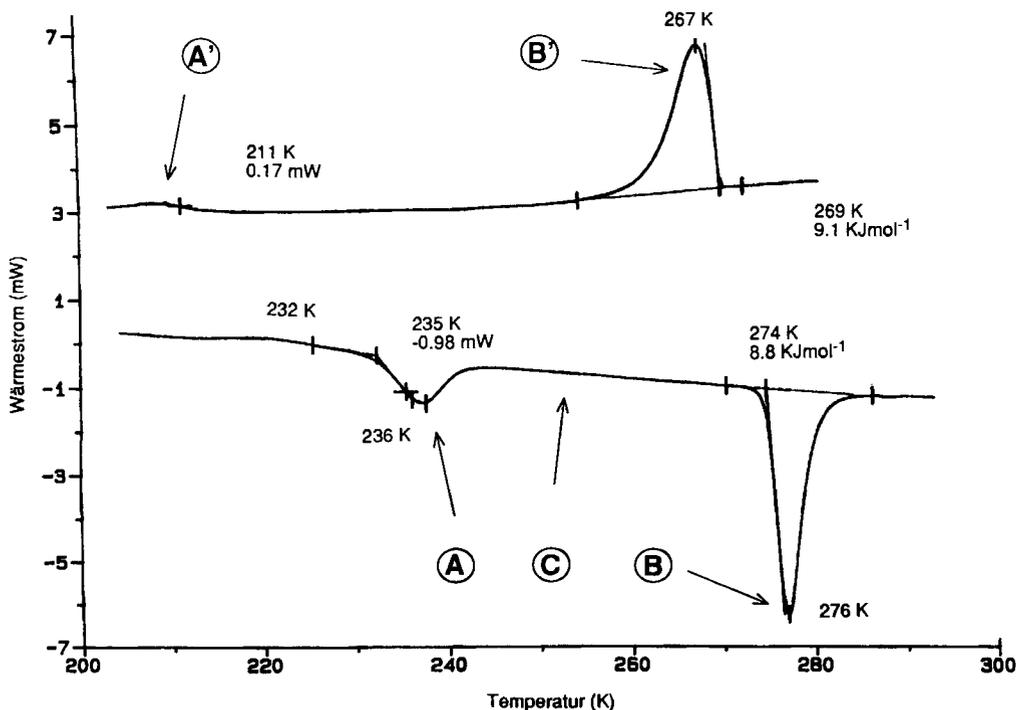


Abb. 2. DSC-Diagramm der aus Pentan kristallisierten Verbindung **6** mit LT- und HT-Phase

der Niedrigtemperaturphase LT-6 zurückzuführen sein. Die relativ große Wärmeaufnahme von  $8.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  beim Phasenübergang ⑤ der Niedrigtemperaturphase in die Hochtemperaturphase HT-6 sollte demgegenüber auf einer Umstrukturierung in der Kristallpackung der geometrisch unterschiedlichen Einzelmoleküle beruhen (vgl. Abb. 5). In der DSC-Abkühlungskurve (Abb. 2) tritt mit Hysterese bei ca. 269 K die stark exotherme Fest/Fest-Phasenumwandlung ⑥ von HT-6 in LT-6 auf. Der Übergang ⑦ in den Glaszustand bei 211 K ist demgegenüber nur schwach angedeutet.

Die Kristallstrukturanalyse ist bei 103 K von der Tieftemperaturphase LT-6 angefertigt worden. Die Kristalle müssen hierfür unterhalb des Glasübergangs bei 236 K isoliert, aufbewahrt und mit einer speziellen Vorrichtung<sup>[15]</sup> abgefüllt werden.

Das *nido*-Carbaboran **6** kann i. Vak. (0.001 Torr) unzersetzt sublimiert werden und schmilzt bei 657 K ( $384^\circ\text{C}$ ) mit einer Schmelzwärme von ca.  $36 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Verbindung zersetzt sich bei ca. 667 K ( $394^\circ\text{C}$ ) (DSC-Messungen).

Die peralkylierten  $\text{C}_2\text{B}_3$ - und  $\text{C}_4\text{B}_6$ -Carbaborane **1**, **6** und **7** lassen sich bei ca.  $270^\circ\text{C}$  unzersetzt an einer stationären OV-1-Phase in einer 50-m-Alkaliglaskapillare mit einem Innendurchmesser von 0.27 mm voneinander trennen. Dabei findet man die Retentionsindices (RI) der  $\text{C}_2\text{B}_3$ -Verbindung **1** mit 15 Nichtwasserstoff-Atomen und die des  $\text{C}_4\text{B}_6$ -Produkts **6** mit 30 Nichtwasserstoff-Atomen bei 1227 bzw. bei 2706 Kovats-Indexzahlen, d. h. jeweils um ca. 300 Einheiten niedriger als die Indices geradkettiger Aliphaten gleicher C-Zahl. Auch das zu Verbindung **6** um vier C-Atome ärmere, homologe  $\text{C}_4$ -Tetramethyl- $\text{C}_4\text{B}_6$ -Carbaboran **7**<sup>[4]</sup> mit 26 Nichtwasserstoff-Atomen hat einen entsprechend reduzierten Kovats-Index von 2298.

### Spektroskopische Ergebnisse

Das  $\text{C}_4\text{B}_6$ -Carbaboran **6** hat im Gegensatz zum EI-Massenspektrum des  $\text{C}_2\text{B}_3$ -Carbaborans **1**<sup>[2,14b]</sup> ein ausgesprochen linienarmes Massenspektrum mit dem Molekülpeak 403 als Basismasse. Als intensive Zerfallsmasse tritt nur  $m/z$  41 mit der relativen Intensität von ca. 44% auf. Äußerst intensitätsschwach sind demgegenüber die Bruchstückmassen  $m/z$  161, 105 und 69.

Das IR-Spektrum des *nido*-Carbaborans **6** ist neben den für Ethyl-Reste charakteristischen Absorptionen durch eine große Anzahl mittelstarker Banden bei  $\tilde{\nu} = 700\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$  gekennzeichnet, die auf ein komplexes Molekülgerüst schließen lassen.

Die NMR-Daten sämtlicher Kerne des Carbaborans **6** sind bereits mitgeteilt worden<sup>[3,4]</sup>. Sie werden im experimentellen Teil dieser Arbeit ergänzt, an Hand der bei 96.3 und 160.5 MHz durchgeführten zweidimensionalen (2D)  $^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ -COSY-Experimente<sup>[16]</sup>. Neben den früher bei 64.2 MHz gefundenen Kreuzsignalen für die  $^{11}\text{B}$ -Resonanzen bei  $\delta = -20.7$  und  $+6.5$  treten im 160.5-MHz-Spektrum zusätzlich auch solche für die Resonanzen bei  $\delta = -20.7$  und  $-6.3$  auf. Bei diesen im Hochfeld-Spektrum besser getrennten (in Hz)  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signalen wird das 2D-NMR-Experiment von

dynamischen Prozessen offensichtlich weniger beeinflusst. Die zunächst getroffene Zuordnung der  $\delta^{11}\text{B}$ - und auch die der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (aus den  $^{13}\text{C}\{^{11}\text{B}\}$ -Experimenten wird entsprechend korrigiert. Immer vorausgesetzt, die wesentlichen Strukturmerkmale des festen  $\text{C}_4\text{B}_6$ -Carbaborans LT-6 bleiben auch in Lösung von **6** erhalten, lassen sich mit den NMR-Experimenten die in Abb. 3 gezeichneten Konnektivitäten nachweisen.

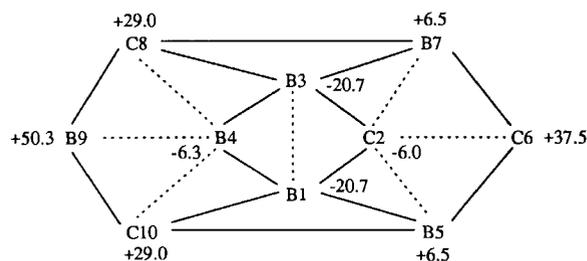


Abb. 3. Verbindung **6** mit Numerierung der zehn Gerüstkerne unter Angabe der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale nebst den gefundenen (NMR) Konnektivitäten (gestrichelte Linien)

Aus der schwachen skalaren  $^{13}\text{C}$ - $^{11}\text{B}$ -Wechselwirkung schlossen wir in unserem ersten Strukturvorschlag<sup>[3,4]</sup> auf die unmittelbare Nachbarschaft dieser Kerne. Nach den neuen Befunden aus dem 2D- $^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ -COSY-Experiment sowie aus der Anzahl der NMR-Signale für die  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Gerüstkerne ist dies jedoch nicht möglich. Zwischen den Kernen C2 und B9 bestehen allerdings mehrere, teilweise äquivalente Wege zur Kopplung mit den Konstanten  $|^nJ(^{13}\text{C}2, ^{11}\text{B}9)|$ .

Die revidierte Zuordnung der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen für Verbindung **6** ist in mehrfacher Hinsicht mit bekannten Trends besser in Übereinstimmung, so beispielsweise mit der Tendenz der Kohlenstoff-Atome in Kohlenstoff-reichen Carbaboranen, bevorzugt die Positionen an den offenen Flächen zu besetzen<sup>[6]</sup>. Die  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale der Kerne an den „intakten“ Icosaeder-Positionen findet man erfahrungsgemäß bei niedrigeren Frequenzen als die Signale der Kerne an den offenen Flächen<sup>[17,18]</sup>. Die Quadrupolrelaxationszeiten  $T^Q(^{11}\text{B})$  sind aufgrund der höheren lokalen Symmetrie der Ladungsverteilung für  $^{11}\text{B}$ -Kerne in der 1-, 3- und 4-Position länger als für die  $^{11}\text{B}$ -Kerne in der 5-, 7- und 9-Position [ $T^Q(^{11}\text{B}1,3) = 0.0035 \text{ s}$ ;  $T^Q(^{11}\text{B}4) = 0.0031 \text{ s}$ ;  $T^Q(^{11}\text{B}5,7) = 0.0015 \text{ s}$ ;  $T^Q(^{11}\text{B}9) = 0.0008 \text{ s}$ ]. Die Meßergebnisse einer ca. 10proz. Lösung in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  mit Hilfe der „Inversion-Recovery“-Technik bei  $25^\circ\text{C}$  stimmen mit der Auswertung der Halbhöhenbreiten der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale gut überein. Die effiziente Quadrupolrelaxation des  $^{11}\text{B}9$ -Kerns verhindert den Nachweis der B4, B9-Korrelation im 2D- $^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ -COSY-Experiment.

Mehrere Verknüpfungen der Gerüstkerne folgen nicht zwingend aus den NMR-Experimenten (vgl. Abb. 3). Mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse von LT-6 sollten sich Gründe für dieses Versagen finden lassen. Kürzere Bindungslängen  $d_{\text{C-B}}$  und  $d_{\text{B-B}}$  bedingen erhöhte skalare  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ - bzw.  $^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ -Wechselwirkungen, da sich aus dem bisher vorliegenden Datenmaterial über Kopplungs-

konstanten<sup>[4b,17–19]</sup> ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der C–B- bzw. B–B-Bindungsordnung und der Größe von  $J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$  bzw.  $J(^{11}\text{B}, ^{11}\text{B})$  ergibt. Im Fall von Verbindung **6** findet man hierfür eine qualitative Bestätigung. So ergibt beispielsweise die Entkopplung der  $^{11}\text{B}_{5,7}$ -Kerne keine signifikante Korrelation mit dem  $^{13}\text{C}_2$ -Atom ( $d_{\text{C–B}} \approx 186$  pm), während der Effekt auf die  $^{13}\text{C}_6$ -Resonanz ( $d_{\text{C–B}} \approx 154$  pm) sehr deutlich ist. Auch die Kreuzsignale für die  $^{11}\text{B}_{1,3}$ - und  $^{11}\text{B}_{1,4}$ -Kerne sind viel intensiver ( $d_{\text{B–B}} \approx 177$  pm) als für die  $^{11}\text{B}_{1,3}$ - und  $^{11}\text{B}_{5,7}$ -Kerne ( $d_{\text{B–B}} \approx 192$  pm). Für diese relativen Intensitäten spielt jedoch auch die  $^{11}\text{B}$ -Quadrupolrelaxation eine wichtige Rolle<sup>[16,17]</sup> (siehe oben).

**Kristallstrukturanalyse des all-Ethyl- $\text{C}_4\text{B}_6$ -Carbaborans **6****

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **6** wurde bei 103 K von einem Kristall der Niedrigtemperaturphase LT-**6** angefertigt<sup>[14a,15]</sup>; vgl. hierzu DSC-Analyse (Abb. 2). Die Molekülstruktur von LT-**6** (Abb. 4) verdeutlicht die *nido*-Anordnung des  $\text{C}_4\text{B}_6$ -Gerüsts mit vier Kohlenstoff-Atomen in den Positionen 2, 6, 8 und 10.

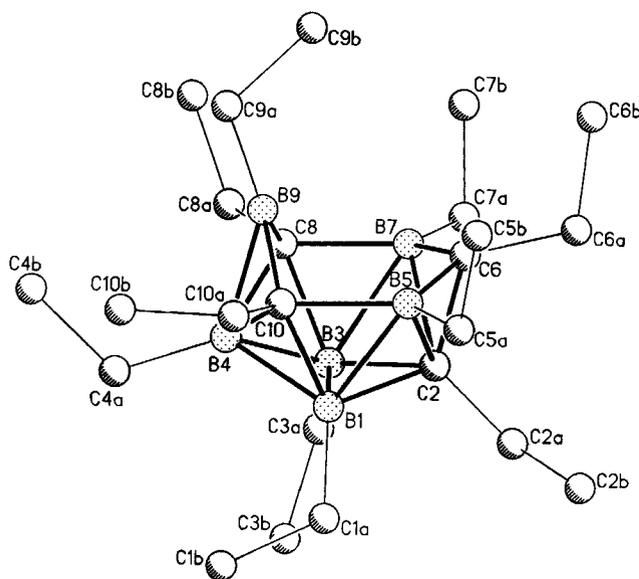


Abb. 4. Struktur und Atomnumerierung des Moleküls I in Verbindung LT-**6**

Die zehn Gerüstatome von LT-**6** bilden einen asymmetrischen Korb, in dem das B9-Atom aus dem B5–C6–B7–C8–B9–C10-Sechsering deutlich herausragt. Die Basisatome B1, C2, B3 und B4 des Korbs sind wie die Atome B1 bis B4 des Decaborans(14) angeordnet, dessen IUPAC-Numerierung<sup>[20a]</sup> auch für das Carbaboran **6** unter Berücksichtigung der Niedrigstbezeichnung der Kohlenstoff-Atome als Heteroatome wie bei den Dicarbadodecaboranen(12)<sup>[20b]</sup> gewählt wurde. Entsprechend sind daher die B–B-Abstände im B1–B3–B4-Dreiring mit 1.77–1.80 Å vergleichbar mit denen im Decaboran(14) mit 1.78 Å<sup>[21]</sup>. Die B–C-Abstände variieren mit 1.54–1.89 Å im ganzen Gerüst stärker als im 9-Azido-*meta*-carbaboran mit 1.69–1.71 Å<sup>[22]</sup>.

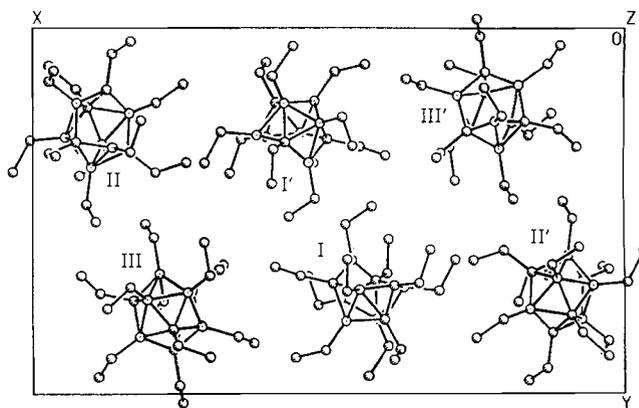


Abb. 5. Packung der drei geometrisch unterschiedlichen Moleküle I–III in der Elementarzelle von LT-**6**

Tab. 1. Gemittelte Atomabstände [pm] der Gerüstatome in den Molekülen I–III von LT-**6** mit Numerierung auf Molekül I bezogen

Atomabstände (pm)			
B1 - C1A	158.9(5)	B4 - C8	168.4(24)
B1 - C2	170.6(5)	B4 - B9	185.9(5)
B1 - B3	180.2(10)	B4 - C10	170.4(6)
B1 - B4	177.5(20)	B5 - C5A	159.3(5)
B1 - B5	190.9(9)	C6 - C6A	153.0(7)
B1 - C10	169.8(7)	C6 - B5	154.3(10)
C2 - C2A	152.6(11)	B7 - C7A	158.3(5)
C2 - B5	185.9(5)	B7 - C6	155.6(7)
C2 - C6	160.2(5)	C8 - C8A	156.1(21)
C2 - B7	188.6(13)	C8 - B7	166.9(15)
B3 - C3A	157.7(11)	B9 - C9A	159.2(25)
B3 - C2	169.6(5)	B9 - C8	163.2(44)
B3 - B7	193.3(14)	C10 - C10A	153.8(4)
B3 - C8	170.3(6)	C10 - B5	167.8(8)
B4 - C4A	158.6(6)	C10 - B9	156.4(8)
B4 - B3	177.5(9)		

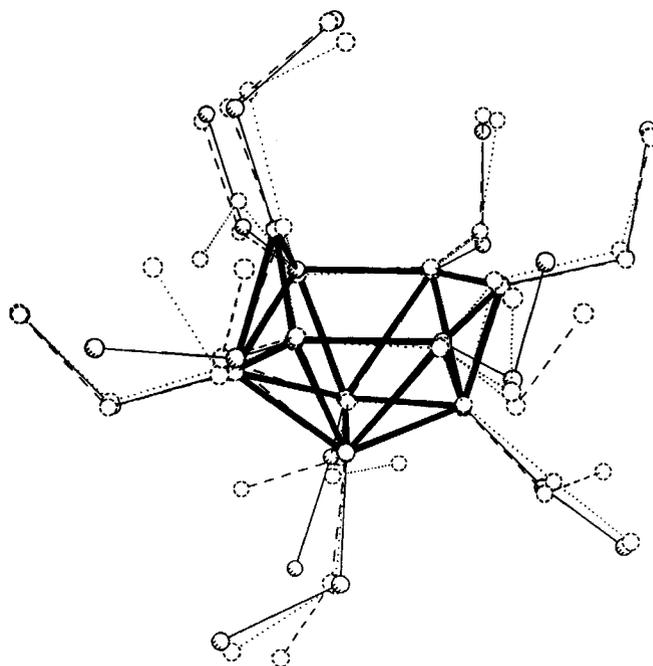
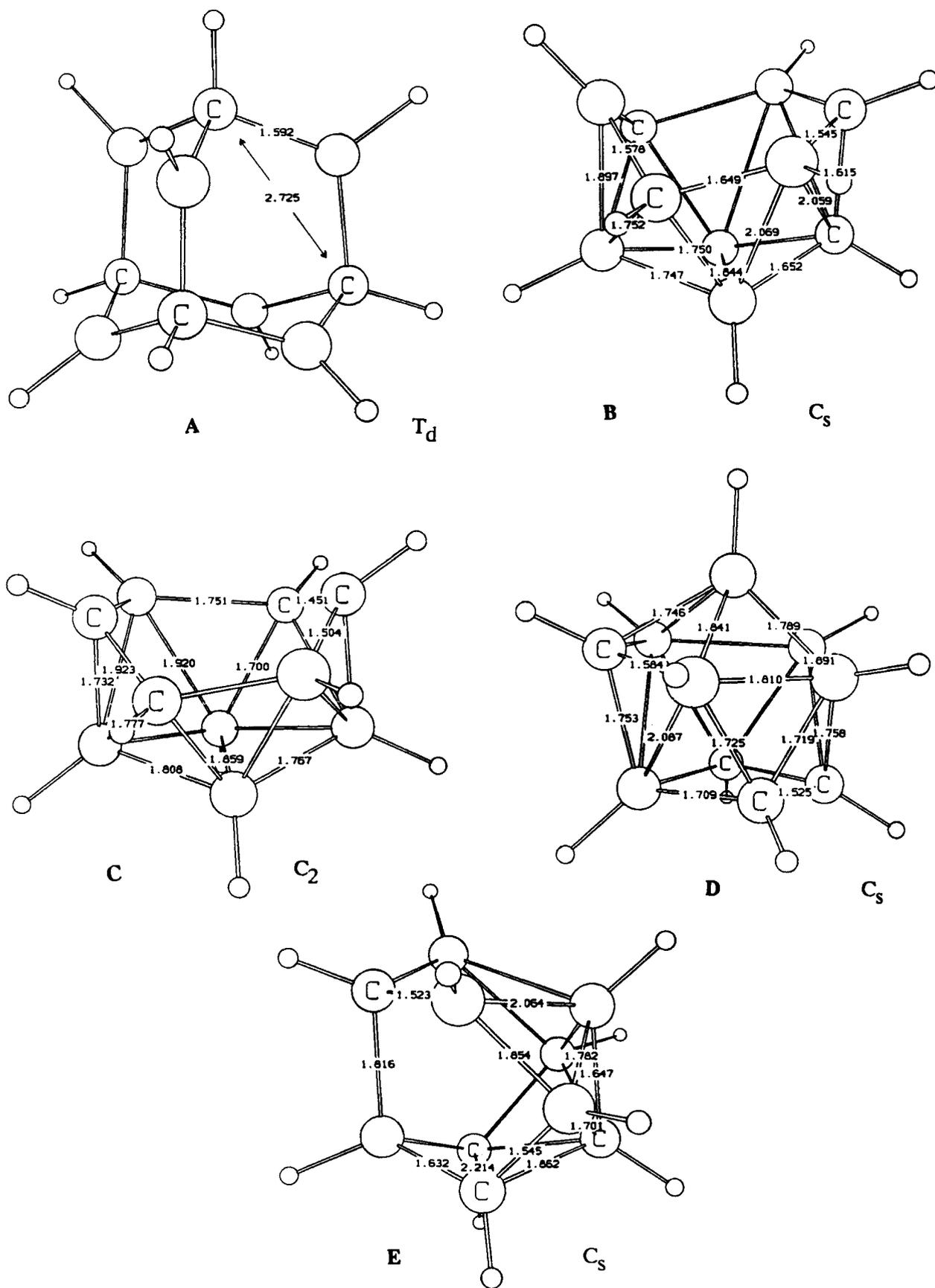


Abb. 6. Seitenansicht der ineinander gesetzten Moleküle I–III von LT-**6** zur Verdeutlichung der geometrischen Unterschiede

Abb. 7. 3-21G-optimierte  $C_4B_6H_{10}$ -Isomere A–E (Bindungslängen in Å)

Im „oberen“ B5–C6–B7–C8–B9–C10-Sechsring sind die B–C-Abstände kürzer als im übrigen Gerüst.

Die Elementarzelle von LT-6 enthält drei unabhängige und geometrisch unterschiedliche Moleküle I–III (Abb. 5), deren gemittelte Gerüstatomabstände in Tab. 1 zusammengestellt sind.

Die packungsbedingten konformativen Unterschiede der drei Moleküle werden durch die verschiedenen Ausrichtungen der Ethyl-Gruppen bestimmt, wie dies eine Seitenansicht der drei ineinandergesetzten Moleküle in Abb. 6 verdeutlicht. Im Carbaboran-Gerüst variiert die Position des Atoms B9 am stärksten, bei der Analyse der anisotropen Versetzungsparameter ist für B9 in allen drei Molekülen eine geringe Fehlordnung anzunehmen, die gleichzeitig auf eine hohe Flexibilität des Bor-Atoms in dieser aus dem Gerüst herausragenden Position hindeutet. Dennoch ist die Zuordnung der Streufaktoren von Bor- und Kohlenstoff-Atomen im Carbaboran-Gerüst von LT-6 in allen drei unabhängigen Molekülen gleich und jeweils eindeutig.

### Ab-initio-MO- und IGLO-Berechnungen der isomeren C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-Verbindungen

Um einen Einblick in die Stabilitätsverhältnisse der möglichen (CR')<sub>4</sub>(BR)<sub>6</sub>-Isomere von 6 (R, R' = Et) und 7 (R = Et; R' = Me) zu gewinnen, wurden für die Stammverbindung C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>H<sub>10</sub> (R, R' = H) mit ab-initio-MO-Methoden mehrere Strukturmodelle untersucht<sup>[23]</sup>. Abb. 7 zeigt die Minima auf der 3-21G-Potentialfläche der betrachteten isomeren Verbindungen A (Adamantan) sowie B–E (Carbaborane).

Die 3-21G-Geometrien von A und B stimmen recht gut mit denen der Röntgenstrukturen der substituierten Spezies 4b<sup>[5c]</sup> bzw. 6 überein. Das 5,6,8,9-C<sub>4</sub>-Isomer C entspricht der für die Stammverbindung angenommenen Struktur 5<sup>[7]</sup>. Isomer D besitzt eine ziemlich geschlossene, beinahe sphärische Anordnung der Atome. Eine ähnliche, leicht verzerrte und geöffnete Struktur ist kürzlich als Strukturkandidat für die peralkylierte Form vorgeschlagen worden<sup>[13]</sup>. Die für die (CR')<sub>4</sub>(BR)<sub>6</sub>-Verbindungen 6 und 7 ursprünglich angenommene 1,2,3,7-C<sub>4</sub>-Anordnung<sup>[3,4]</sup> optimiert zu dem vergleichsweise offenen Käfig E.

Die relativen Energien für A–E (Tab. 2) zeigen eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Niveau. Die MP2/6-31G\*/3-21G+ZPE-Werte, mit einem polarisierten Basissatz und unter Berücksichtigung von Elektronenkorrelation ein-

Tab. 2. Absolute und relative (in Klammern) Energie [kcal/mol] der C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-Isomere A–E

	ZPE <sup>a)</sup>	3-21G//3-21G	6-31G//3-21G	MP2/6-31G*/3-21G	Ergebnis <sup>b)</sup>
A	98.1	303.76412 (-52.4)	305.45152 (-37.6)	306.42234 (9.2)	(8.4)
B	99.0	303.68067 (0.0)	305.39166 (0.0)	306.43697 (0.0)	(0.0)
C	99.8	303.64996 (19.3)	305.37502 (19.4)	306.45207 (-9.5)	(-8.8)
D	99.2	303.63609 (28.0)		306.43645 (0.3)	(1.0)
E	96.2	303.53663 (90.4)	305.24062 (94.8)	306.28652 (94.4)	(91.9)

<sup>a)</sup> Nullpunktsenergie (3-21G-Niveau) [kcal/mol]. – <sup>b)</sup> MP2/6-31G\*/3-21G + ZPE, die Nullpunktsenergien wurden mit 0.9 skaliert, wie in Lit.<sup>[23]</sup> empfohlen.

schließlich der Nullpunktskorrektur errechnet, sollten allerdings recht verlässlich sein. Auf diesem Niveau abgeschätzte Bildungsenthalpien von Boranen geben die experimentellen Werte befriedigend wieder<sup>[24]</sup>.

Das stabilste C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-Isomer ist Kandidat C, in Einklang mit der für die unsubstituierte Verbindung 5 vorgeschlagenen Struktur<sup>[7]</sup>. Die für das perethylierte Derivat 6 mittels Einkristallstrukturanalyse gefundene Form B hat eine um ca. 9 kcal/mol höhere Energie, was auf einen großen Einfluß der Substituenten hinweist. Die unsubstituierte Verbindung B ist ca. 8 kcal/mol stabiler als das „klassische“ unsubstituierte Hexaboraadamantan A. Das Isomer D ist energetisch lediglich um 1 kcal/mol instabiler als B. In Lösung wäre demnach auch D ein weiterer plausibler Kandidat, zumal die beobachteten 2D-Spektren mit einer solchen Struktur vereinbar sind.

Die für B berechneten (IGLO) <sup>11</sup>B-chemischen Verschiebungen<sup>[25,26]</sup> (Tab. 3) stimmen mit den experimentellen Daten für die beiden Peralkyl-Derivate 6 und 7 ausgezeichnet überein, d. h. die im Kristall gefundene Struktur von 6 liegt auch in Lösung vor.

Tab. 3. IGLO-<sup>δ11</sup>B-chemische Verschiebungen der C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-Isomere A–E (Basis DZ, 3-21G-Geometrien)

Verbindung	Lit.	<sup>δ11</sup> B				Intensitätsverhältnis
A T <sub>d</sub>		59.2				
Expt. (CH) <sub>2</sub> (BMe) <sub>6</sub>	[5a]	63.2				
Expt. (CMe) <sub>4</sub> (BEt) <sub>6</sub>	[4a]	65.0				
B C <sub>s</sub>		-26.5	-7.0	14.5	49.6	(2 : 1 : 2 : 1)
Expt. (CMe) <sub>4</sub> (BEt) <sub>6</sub>	[4a]	-21.2	-7.9	6.4	51	(2 : 1 : 2 : 1)
Expt. (CEt) <sub>4</sub> (BEt) <sub>6</sub>	[3a]	-20.7	-6.3	6.7	50.3	(2 : 1 : 2 : 1)
C C <sub>2</sub>		-32.2	-2.9	4.9		
Expt.	[7]	-28.6	-2.9	-0.9		
D C <sub>s</sub>		-50.5	-40.1	-38.3	-0.8	(1 : 1 : 2 : 2)
E C <sub>s</sub>		-30.5	-14.1	15.4	-56.7	(1 : 2 : 1 : 2)

Die IGLO-<sup>δ11</sup>B-Werte der „Kandidaten“ D und E weichen dagegen weit vom Experiment ab und haben außerdem ein falsches Intensitätsverhältnis. Für das unsubstituierte Isomer C ist die Übereinstimmung von IGLO-Werten mit den experimentellen chemischen Verschiebungen von 5<sup>[7]</sup> befriedigend, vergleichbar mit den IGLO-Ergebnissen bei anderen Carbaboranen auf einem vergleichbaren theoretischen Niveau<sup>[26d]</sup>. Auch der für das Adamantan A berechnete <sup>δ11</sup>B-Wert stimmt ausreichend gut mit den experimentellen Daten der B-Ethyl-C-methyl-substituierten C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-Spezies 4b<sup>[4]</sup> überein.

Die Erlanger Autoren<sup>d</sup> danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Convex Computer Corporation für die Förderung ihrer Untersuchungen. M. B. dankt außerdem als Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen führten wir bei striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Inertgas (Argon, Reinst-

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) (mit Standardabweichungen in Klammern) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren ( $\times 10^3$ ) [ $\text{pm}^2$ ] von LT-6

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$		x	y	z	$U_{\text{eq}}$
B(1)	4734(2)	8019(3)	6564(3)	21(2)*	C(13B)	-338(2)	8916(3)	8136(3)	38(2)*
C(2)	4082(2)	7977(3)	6619(2)	19(1)*	C(14A)	893(2)	9805(3)	7930(3)	31(2)*
B(3)	4216(2)	7962(3)	5790(3)	22(2)*	C(14B)	1051(2)	10279(3)	7308(3)	39(2)*
B(4)	4825(2)	7421(3)	5817(3)	18(2)*	C(15A)	2067(2)	7022(3)	9062(2)	29(2)*
B(5)	4499(2)	7162(3)	7161(3)	20(2)*	C(15B)	2533(2)	6520(3)	8870(3)	37(2)*
C(6)	3916(2)	7047(3)	6852(2)	19(1)*	C(16A)	1323(2)	5698(3)	8056(2)	29(2)*
B(7)	3756(2)	7097(3)	6041(3)	20(2)*	C(16B)	1639(2)	5362(3)	7521(3)	40(2)*
C(8)	4232(2)	6904(3)	5566(2)	19(1)*	C(17A)	274(2)	6443(3)	7108(2)	31(2)*
B(9)	4632(2)	6343(3)	6100(3)	19(2)*	C(17B)	349(2)	6163(3)	6379(2)	41(2)*
C(10)	4949(2)	6989(3)	6638(2)	18(1)*	C(18A)	272(2)	8401(3)	6713(2)	29(2)*
C(1A)	5082(2)	8816(3)	6893(2)	24(2)*	C(18B)	378(2)	8473(3)	5970(2)	39(2)*
C(1B)	5593(2)	9014(3)	6623(2)	29(2)*	C(19A)	1631(2)	8364(3)	6712(2)	38(2)*
C(2A)	3813(2)	8792(3)	6802(2)	26(2)*	C(19B)	1811(2)	7504(4)	6469(3)	55(2)*
C(2B)	3919(2)	9073(3)	7570(2)	30(2)*	C(20A)	2056(2)	8921(3)	8379(2)	28(2)*
C(3A)	4018(2)	8698(3)	5230(2)	25(2)*	C(20B)	2580(2)	8654(4)	8200(3)	47(2)*
C(3B)	4358(2)	9514(3)	5255(3)	34(2)*	B(21)	2606(2)	12238(3)	9751(3)	21(2)*
C(4A)	5201(2)	7585(3)	5274(2)	24(2)*	C(22)	2360(2)	13246(3)	9533(2)	27(2)*
C(4B)	5373(2)	6799(3)	4878(2)	30(2)*	C(23)	1919(2)	12434(3)	9472(3)	27(2)*
C(5A)	4718(2)	7214(3)	7987(2)	24(2)*	B(24)	2127(2)	11717(4)	10196(3)	26(2)*
C(5B)	4712(2)	6329(3)	8336(2)	32(2)*	B(25)	2842(2)	13163(4)	10370(3)	36(2)*
C(6A)	3501(2)	6982(3)	7315(2)	23(2)*	C(26)	2366(2)	13802(3)	10238(2)	28(2)*
C(6B)	3307(2)	6052(3)	7355(3)	37(2)*	B(27)	1792(2)	13442(4)	9995(3)	31(2)*
C(7A)	3159(2)	7188(3)	5652(2)	24(2)*	C(28)	1688(2)	12458(4)	10238(4)	58(3)*
C(7B)	2888(2)	6333(3)	5405(2)	32(2)*	B(29)	2200(3)	12464(6)	10963(4)	68(3)*
C(8A)	4036(2)	6710(3)	4784(2)	23(2)*	C(30)	2682(2)	12196(3)	10637(2)	23(2)*
C(8B)	4010(2)	5762(3)	4570(2)	30(2)*	C(21A)	2974(2)	11774(3)	9297(3)	32(2)*
C(9A)	4740(2)	5349(3)	6113(2)	24(2)*	C(21B)	2886(2)	10851(3)	9069(3)	54(2)*
C(9B)	4295(2)	4854(3)	6365(2)	32(2)*	C(22A)	2432(2)	13683(4)	8836(2)	41(2)*
C(10A)	5503(2)	6783(3)	7062(2)	22(1)*	C(22B)	2976(2)	13998(4)	8767(3)	57(2)*
C(10B)	5932(2)	6542(3)	6656(2)	28(2)*	C(23A)	1633(2)	12095(3)	8747(3)	53(2)*
B(11)	1154(2)	8145(3)	8695(3)	22(2)*	C(23B)	1241(2)	12681(3)	8281(3)	51(2)*
C(12)	911(2)	7137(3)	8503(2)	22(1)*	C(24A)	2028(2)	10709(3)	10208(2)	31(2)*
B(13)	537(2)	7957(3)	8096(3)	22(2)*	C(24B)	1889(2)	10336(3)	10879(3)	38(2)*
B(14)	971(2)	8786(4)	7954(3)	26(2)*	C(25A)	3442(2)	13441(3)	10475(3)	34(2)*
B(15)	1614(2)	7305(3)	8424(3)	22(2)*	C(25B)	3707(2)	13619(4)	11226(3)	51(2)*
C(16)	1232(2)	6668(3)	7978(2)	23(2)*	C(26A)	2459(2)	14779(3)	10172(3)	55(2)*
B(17)	734(2)	7032(3)	7500(3)	25(2)*	C(26B)	2514(3)	15253(4)	10827(3)	71(3)*
C(18)	720(2)	8088(3)	7295(2)	23(2)*	C(27A)	1300(2)	14025(3)	9701(3)	33(2)*
B(19)	1329(2)	8234(3)	7333(3)	25(2)*	C(27B)	1093(2)	14538(4)	10255(3)	60(2)*
C(20)	1585(2)	8323(3)	8135(2)	21(1)*	C(28A)	1123(3)	12259(5)	10448(3)	80(3)*
C(11A)	1239(2)	8525(3)	9473(2)	25(2)*	C(28B)	809(3)	11770(5)	9932(4)	103(4)*
C(11B)	779(2)	9013(3)	9676(2)	38(2)*	C(29A)	2082(3)	12606(5)	11766(3)	72(3)*
C(12A)	721(2)	6662(3)	9092(2)	26(2)*	C(29B)	2380(3)	13375(5)	12011(4)	91(4)*
C(12B)	271(2)	6025(3)	8888(3)	34(2)*	C(30A)	3130(2)	11605(3)	10996(2)	34(2)*
C(13A)	-51(2)	8044(3)	8222(2)	27(2)*	C(30B)	3197(2)	11477(4)	11790(3)	46(2)*

\*  $U_{\text{eq}}$  definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Stickstoff) durch. — Die Elementaranalysen (C, H, B) stammen von Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr. — DSC<sup>[27]</sup>: DuPont 9900. — GC<sup>[28]</sup>: Varian 3700; Säule: 50-m-Alkaliglas kapillare (0,27 mm Innendurchmesser); stationäre Phase: Dexsil OV-1 (Methylsilicon-Öl); Trägergas: N<sub>2</sub>; Temperatur: Einspritzblock 270 °C; Säule 100–300 °C. — IR<sup>[29]</sup>: Nicolet 7000. — Raman<sup>[29]</sup> (Kr-Laser): Coderg T 800. — ESR<sup>[30]</sup>: V 4500 (Varian);  $H_0 = 3330$  Gauß. — MS<sup>[31]</sup>: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5. — <sup>1</sup>H-NMR<sup>[32]</sup>: Bruker AC 200. — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM 500 (160,5 MHz); Et<sub>2</sub>O ·

BF<sub>3</sub>, extern. — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC 300 (75,3 MHz) und Bruker AM 500 (125,5 MHz) mit <sup>11</sup>B-Entkoppler; Me<sub>4</sub>Si, extern. — Kristallstrukturanalyse von LT-6<sup>[33]</sup> unter Verwendung einer speziellen Abfüllvorrichtung bei tiefer Temperatur<sup>[15]</sup>; Tab. 1, 4, 5, Abb. 3–6.

*Ausgangsverbindungen*: Pentaethyl-1,5-dicarba-closo-pentaboran(5)<sup>[2,14b]</sup> (1) und NaHBET<sub>3</sub><sup>[1,34]</sup> wurden nach Literaturvorschrift hergestellt. — Kalium-Metall (Degussa), Cäsium-Metall (Metallgesellschaft), KH (Fluka), KOMe (Merck-Schuchardt) und Iod (Riedel-de Haën) sind käuflich erworben worden. — Die Lösungsmittel

Tab. 5. Daten zur Kristallstrukturanalyse von LT-6

Summenformel $C_{24}H_{50}B_6$ , Molmasse 403.5, Kristalldaten:
Größe 0.30 x 0.27 x 0.20 mm, System monoklin, Farbe weiß,
$a = 25.784(5)$ , $b = 15.534(5)$ , $c = 19.341(3)$ Å, $\alpha = \gamma = 90$ ,
$\beta = 100.55^\circ$ , $V = 7615.6(28)$ Å <sup>3</sup> , $d_{\text{ber.}} = 1.056$ g/cm <sup>3</sup> ,
Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 12$ , $\mu = 0.05$ mm <sup>-1</sup> ,
Vierkreisdiffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, $T = 103$ K,
unabhängige Reflexe 10989, davon beobachtet 6932 [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ],
verfeinerte Parameter 811, $R = 0.0798$ , $R_w = 0.0825$ ,
max. Restelektronendichte $0.97$ eÅ <sup>-3</sup> (1.2 Å von B9 in II).

(THF, Et<sub>2</sub>O, Pentan) sind vor Gebrauch luft- und wasserfrei gemacht und unter Schutzgas (Ar) aufbewahrt worden.

LT-6 wird aus einer ca. 50proz. Lösung in Et<sub>2</sub>O (oder Pentan) bei 195 K durch langsames (ca. 0.02°C min<sup>-1</sup>) Abkühlen gewonnen. Nach Abhebern bei 195 K und Waschen mit Et<sub>2</sub>O bzw. Pentan bei ca. 195 K wird im Hochvakuum (unter Kühlen auf  $\leq 210$  K) getrocknet und bei  $\leq 210$  K aufbewahrt. LT-6 ist so praktisch unbegrenzt haltbar und für eine Kristallstrukturanalyse geeignet.

*Decaethyl-2,6,8,10-tetracarba-nido-decaboran(10) (6) aus 1:* a) Zu 7.82 g (38.7 mmol) **1** (<sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = +13.2$ ) in ca. 50 ml THF gibt man 1.98 g (50.6 mmol) Kalium-Metall (als ein Stück) und läßt ca. 4 d bei Raumtemp. rühren. Nach Abhebern der tiefdunkelbraunen Lösung von 0.16 g (4.1 mmol) unverbrauchtem Kalium-Metall (als Kugel) (Verbrauch: 1.2 mmol K/mmol **1**) wird von wenig Schwebstoffen abfiltriert. Man erhält eine schwach paramagnetische, dunkelbraune THF-Lösung von **1**<sup>2-</sup> (strukturiertes ESR-Signal), die 0.96 mmol K/ml enthält (acidimetrische Titration). — <sup>11</sup>B-NMR (Hauptresonanzen):  $\delta = 13.2$  (ca. 51% **1**),  $-13.9$  (ca. 32%),  $-36.4$  (ca. 17%) (Abb. 1).

b) Zu 14 ml gerührter THF-Lösung von **1**<sup>2-</sup> (13.4 mmol K) und **1** tropft man bei Raumtemp. in ca. 1 h eine Lösung von 1.74 g (6.85 mmol) I<sub>2</sub> in etwa 25 ml THF. Unter Temperaturanstieg auf ca. 50°C hellt sich die Lösung auf, KI fällt aus. Nach ca. 2 h bei 20°C wird von 2 g (90%) KI abfiltriert, das Filtrat i. Vak. (12 Torr) vollständig eingeeengt und der ölig bis feste Rückstand in ca. 3 ml Et<sub>2</sub>O aufgenommen. Nach Abfiltrieren vom restlichen KI (ca. 200 mg) kristallisiert farbloses **6** beim langsamen Abkühlen (0.02°C min<sup>-1</sup>) auf  $-78^\circ\text{C}$  aus. Man erhält nach Abhebern der überstehenden Lösung, Waschen der Kristalle mit tiefgekühltem ( $-78^\circ\text{C}$ ) Et<sub>2</sub>O und Trocknen i. Vak. 440 mg (17%) reines **6** (GC: 99.6%) mit Schmp. 384°C (DSC); Sublimation 90–100°C/0.001 Torr bzw.  $> 270^\circ\text{C}/760$  Torr. Der nach Einengen des Filtrats i. Vak. (12 Torr) erhaltene braune, viskose Rückstand enthält (<sup>11</sup>B-NMR) **1** und weiteres **6**; Gesamtausbeute an **6** ca. 60%. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2950\text{--}2850$  cm<sup>-1</sup> (CH), 1470–750 (Gerüstschwingungen). — Raman (Kr-Laser):  $\tilde{\nu} = \text{ca. } 2900$  cm<sup>-1</sup>, 1450, 1080, 950, 380. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) 403 (Basis-Peak) [M<sup>+</sup>], 162 (8), 105 (6), 69 (10), 41 (44). — DSC-Analyse: Abb. 2. — <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 160.5 MHz):  $\delta = -20.7$  (B1,3),  $-6.3$  (B4),  $+6.5$  (B5,7),  $+50.3$  (B9). — <sup>13</sup>C{<sup>11</sup>B}-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz): Gerüstatome:  $\delta = -6$  (C2),  $+37.5$  (C6),  $+29.0$  (C8,10); BCH<sub>2</sub>-Werte:  $\delta = 9.7$  [1C (B9)],  $6.5$  [2C (B5,7)],  $4.2$  [1C (B4)],  $4.2$  [2C (B1,3)]. — Kristallstrukturanalyse von LT-6<sup>[14a,15,33]</sup>: Abb. 3–6 und Tab. 1–3.

$C_{24}H_{50}B_6$  (403.5) Ber. C 71.43 H 12.49 B 16.08  
Gef. C 71.59 H 12.15 B 16.32

c) *Nachweis von Decaethyl-2,4,6,8,9,10-hexaboraadamantan (4a):* Man versetzt die **1**<sup>2-</sup>/I-haltige Lösung in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einem Überschuß Iod und läßt ca. 15 h bei dieser Temperatur rühren. — <sup>11</sup>B-NMR ( $-78^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 65$  (br., von **4a**),  $+13$  (von **1**). — Nach 2stdg. Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur sind im

<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum die Signale  $\delta = 13.1$  (von **1**), 65 (br., von **4a**) und  $+50$ ,  $+6.1$ ,  $-6.9$  und  $-21.2$  (von **6**) vorhanden. Außerdem treten <sup>11</sup>B-Resonanzen bei  $\delta = +75$  und  $+53.2$  auf.

*Dikalium-decaethyltetracarbadecaborat(2-)* ( $K_2^{2+}6^{2-}$ ). — a) *Aus 6 mit Kalium-Metall in THF* (quantitativer Versuch): Zu 288.9 mg (7.4 mmol) Kalium (als Sand, der nach wenigen min zusammenklumpt) gibt man rasch 542.9 mg (1.35 mmol) **6** in etwa 8 ml THF. Die Lösung erwärmt sich leicht und wird sofort gelb. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. ist nur noch ein schmales <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei  $\delta = -15.1$  mit  $h_{1/2} = 140$  Hz ( $-30^\circ\text{C}$ :  $\delta = -15$ ,  $h_{1/2} = 450$  Hz;  $-78^\circ\text{C}$ :  $\delta = -17$ ,  $h_{1/2} = 960$  Hz) vorhanden, das mehrere Stunden allein erhalten bleibt (kein ESR-Signal). Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. treten neben der leicht asymmetrischen Hauptresonanz bei  $\delta = -15.1$  mit Schulter bei  $\delta = -13.8$  intensitätsschwache Resonanzen bei  $\delta = -5.1$ ,  $-10.6$ ,  $-21.2$  und  $-22.9$  auf, die in ihrer Intensität auch nach 5 d und auch nach Zugabe von TMEDA im Überschuß unverändert bleiben (kein ESR-Signal). Die jetzt braungelbe Lösung wird von 185.2 mg (4.74 mmol) nicht umgesetztem Kalium-Metall (Kugel) abgehebert; 2.0 mol K sind pro mol **6** verbraucht. — Beim Versetzen von ca. 2 ml einer braungelben 0.22 M Lösung aus  $K_2^{2+}6^{2-}$  in THF mit Iod (2–3 Körnchen) wird diese entfärbt und **6** (<sup>11</sup>B-NMR) vollständig zurückgebildet. — Die braungelbe 0.22 M  $K_2^{2+}6^{2-}$ -Lösung in THF reagiert mit ca. 50 mg pulverisiertem FeCl<sub>2</sub> unter Abscheiden eines schwarzen Niederschlags aus Fe und KCl. Im Filtrat läßt sich **6** nachweisen (<sup>11</sup>B-NMR). — Auch nach Zugabe von ca. 80 mg HgCl<sub>2</sub> wird aus der 0.22 M  $K_2^{2+}6^{2-}$ -Lösung in THF quantitativ **6** (<sup>11</sup>B-NMR) zurück erhalten.

b) *Aus 6 mit Cäsium-Metall in THF* (qualitativer Versuch): Die farblose Lösung von **6** in THF wird bei Zugabe von Cäsium unter leichter Wärmetönung gelb ( $\delta^{11}\text{B} = -15.1$ ;  $h_{1/2} = 100$  Hz). Nach Zufügen von Iod tritt Entfärbung ein. Die vom CsI abfiltrierte Lösung enthält **6** ( $\delta^{11}\text{B} = +50.3$ ,  $+6.5$ ,  $-6.3$ ,  $-20.7$ ).

b) *Aus 6 mit Kalium im Überschuß in THF:* In 0.5 h reagiert das Gemisch aus 1 mmol **6** und 0.75 mmol K in THF zu einer braungelben Lösung mit den <sup>11</sup>B-NMR-Signalen von **6** ( $\delta^{11}\text{B} = 50.3$ ,  $+6.5$ ,  $-6.3$ ,  $-20.7$ ) und **6**<sup>2-</sup> ( $\delta^{11}\text{B} = -15.1$ ).

d) *Aus 6 mit Kalium-Metall in Toluol:* Man rührt 312.4 mg (0.77 mmol) **6** und 208.3 mg (5.34 mmol) Kalium in 6 ml Toluol mehrere Tage bei Raumtemp. Die anfangs farblose Lösung wird bereits nach wenigen Minuten gelb. — <sup>11</sup>B-NMR: Nach 19 h:  $\delta^{11}\text{B} = 6.1$  (br.),  $-15$ ,  $-21.5$ ; nach 48 h:  $\delta = 8$ , 6.9 (sh),  $-15$ ,  $-21.6$  (wenig). — Die gelbe Lösung wird nach 120 h von 134.5 mg (3.44 mmol) K (2.5 Äquiv. K/Äquiv. **6**) abgehebert. — <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = 5.3$  (s. br.),  $-15$  (**6**<sup>2-</sup>).

*Weitere Versuche mit Verbindung 6. — 6 mit Kaliumhydrid in THF:* Nach 24stdg. Rühren von **6** mit überschüssigem KH in siedendem THF erhält man eine Lösung, in der eine IR-Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 1800$  cm<sup>-1</sup> (vBH) sowie zahlreiche neue <sup>11</sup>B-NMR-Signale ( $\delta^{11}\text{B} = \text{ca. } 30, -5, -10, -13, -15, -18$ ) auftreten.

*6 mit NaHBEt<sub>3</sub> in Toluol:* Nach 24stdg. Erhitzen einer anfangs farblosen, dann gelben Lösung von **6** mit überschüssigem NaHBEt<sub>3</sub> in siedendem Toluol tritt neben den <sup>11</sup>B-NMR-Signalen von **6** ( $\delta^{11}\text{B} = 50, 6.1, -6.9, -21.2$ ) nur das intensive <sup>11</sup>B-NMR-Signal von NaHBEt<sub>3</sub><sup>[11]</sup> bei  $\delta = -12.4$  auf.

*6 mit Kaliummethylat in THF:* Nach 4stdg. Erhitzen einer THF-Lösung von **6** in Gegenwart von KOMe ist das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum unverändert.

*6 mit etherischer HCl:* 20stdg. Erwärmen von **6** in Gegenwart von HCl unter Ether-Rückfluß bringt keine Veränderung der <sup>11</sup>B-NMR-Signale von **6**.

## CAS-Registry-Nummern

1: 12090-97-0 /  $K^+I^-$ : 136981-83-4 /  $K_2^+I_2^{2-}$ : 136862-67-4 / 4a: 95482-75-0 / 6: 136862-68-5 /  $K_2^+6^{2-}$ : 136862-69-6

- [1] 101. Mitteilung über Borverbindungen. — 100. Mitteilung: R. Köster, W. Schüßler, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2259–2262.
- [2] [2a] R. Köster, G. Rotermund, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1667–1670. — [2b] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 777–778; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 730–731. — [2c] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, P. K. Mattschei, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1339–1356. — [2d] H.-J. Horstschäfer, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1967**. — [2e] M. Grassberger, R. Köster, „B-Organocarborane mit drei Bor-Atomen im Gerüst“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 160–166, Thieme, Stuttgart. — [2f] R. Köster, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1981**, *36B*, 704–707. — [2g] R. Köster, G. Seidel, H.-J. Horstschäfer, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 136–145.
- [3] [3a] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 520–521; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 512–514. — [3b] M. Grassberger, R. Köster, „B-Organocarborane mit sechs bis acht Bor-Atomen im Gerüst“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster) S. 176–180, dort S. 178, Thieme, Stuttgart.
- [4] [4a] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 600–602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 572–573. — [4b] B. Wrackmeyer, R. Köster, „Analytik der B-Organocarborane“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster) S. 601–611, dort S. 605, Thieme, Stuttgart.
- [5] [5a] M. P. Brown, A. K. Holliday, G. M. Way, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 148–151. — [5b] I. Rayment, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 136–138. — [5c] C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr, unveröffentlichte Kristallstrukturanalyse des 2,4,6,8,9,10-Hexaethyl-1,3,5,7-tetramethyl-2,4,6,8,9,10-hexaboradadamantans, **1984**. — [5d] B. Wrackmeyer, R. Köster, „Analytik von Triorganoborboranen“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster) S. 422–439, dort S. 438, Thieme, Stuttgart.
- [6] [6a] R. E. Williams, F. J. Gerhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3513–3515. — [6b] R. N. Grimes, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 420–427. — [6c] R. N. Grimes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 55–117, dort S. 57, 114. — [6d] M. E. O'Neill, K. Wade, *Polyhedron* **1984**, *3*, 199–212.
- [7] B. Štíbr, T. Jelínek, E. Drdáková, S. Heřmánek, J. Plešek, *Polyhedron* **1988**, *7*, 669–670.
- [8] [8a] P. Binger, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2675–2680. — [8b] M. Grassberger, R. Köster, „B-Organocarborane mit zwei B-Atomen im Gerüst“, in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4. Aufl. **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster) S. 157–160, dort S. 158, Thieme, Stuttgart. — [8c] P. Binger, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 288–289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 286–287.
- [9] [9a] T. P. Onak, G. T. F. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5226. — [9b] J. P. Pasinski, R. A. Beaudet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 928–929.
- [10] R. J. Astheimer, C. G. Sneddon, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1928–1934.
- [11] [11a] R. N. Grimes, R. B. Maynard, E. Sinn, G. A. Brewer, G. J. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5987–5992. — [11b] R. N. Grimes, *Metal Interactions with Boron Clusters*, **1982**, S. 310–312, Plenum Press, N. Y. — [11c] R. N. Grimes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *26*, 55–117. — [11d] T. L. Venable, R. B. Maynard, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6187–6193.
- [12] [12a] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66. — [12b] M. E. O'Neill, K. Wade, in *Metal Interactions with Boron Clusters* (Hrsg.: R. N. Grimes), **1982**, S. 19–23, Plenum Press, N. Y.
- [13] R. E. Williams, in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), **1991**, Kap. 2, S. 11–93, dort S. 59–64, Wiley, London.
- [14] [14a] R. Boese, D. Bläser, Kristallstrukturanalyse von LT-6, Nov. **1990**. — [14b] R. Köster, H.-J. Horstschäfer, G. Seidel, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 128–136.
- [15] R. Boese, D. Bläser, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 394–395; vgl. auch Lit. [33].
- [16] T. L. Venable, W. C. Hutton, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 29–37.
- [17] J. D. Kennedy, in *Multinuclear NMR* (Hrsg.: J. Mason), **1987**, S. 221–258, Plenum Press, London.
- [18] A. R. Siedle, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, *20*, 205–314.
- [19] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, *20*, 61–203.
- [20] [20a] IUPAC Information Bull. No. 31, *Nomenclature of Organic Chemistry* **1973**, Sect. D-7 (Organoboron Compounds), S. 107–135, dort S. 109. — [20b] Bezeichnung der Heteroatome (hier C-Atome) in den Heteropolyboranen nach der Niedrigstbeziehung und bekannter Positionszählweise; vgl. B. P. Block, W. H. Powell, W. C. Fernclius, *Inorganic Chemistry Nomenclature*, **1990**, S. 106–109, Am. Chem. Soc., Washington.
- [21] [21a] R. A. Beaudet, in *Molecular Structure and Energetics* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), **1988**, Bd. 5 [Advances in Boron and the Boranes, (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg, R. E. Williams)], S. 417–490, dort S. 440ff, VCH, Weinheim. — [21b] A. Tippe, W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 464–470.
- [22] M. Yu. Antipin, V. A. Plyakov, V. G. Tsirelson, M. Kapphan, V. V. Grushin, Yu. T. Struchkov, *Organomet. Chem. USSR* **1990**, *3*, 421–426; *Metalloorg. Khim.* **1990**, *3*, 831–837.
- [23] Es wurden Standardprozeduren und -basissätze verwendet, vgl. W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, **1986**, S. 63–132, Wiley, New York.
- [24] M. L. McKee, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 435–440.
- [25] IGLO (Individual Gauge for Localized Orbitals): [25a] W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193–200. — [25b] M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919–1933. — Für eine Übersicht über Anwendungen siehe: [25c] W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, in *NMR Basic Principles and Progress* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig), **1991**, Bd. 23 (Deuterium and Shift Calculation), S. 165–262, Springer, Berlin.
- [26] Für Anwendungen auf  $^{11}\text{B}$ -chemische Verschiebungen siehe z. B.: [26a] P. v. R. Schleyer, M. Bühl, U. Fleischer, W. Koch, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 153–155. — [26b] M. Bühl, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 962–964; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 886–888. — [26c] M. Bühl, P. v. R. Schleyer, in *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters* (Hrsg.: G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams), Wiley, New York, **1991**, Kap. 4, S. 113–142. — [26d] M. Bühl, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [27] DSC-Aufnahmen (Abb. 2): A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- [28] GC-Messungen: G. Schomburg, F. Sagheb, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- [29] IR- und Raman-Spektren: K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- [30] ESR-Aufnahmen: K. Hildenbrand, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr.
- [31] MS-Messungen: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- [32] NMR-Kartei: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- [33] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von LT-6 können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320280, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [34] P. Binger, R. Köster, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 136–141, dort S. 137f.

[283/91]