

Synthese von Dicarbollyl-Komplexen der Elemente Phosphor und Arsen; Röntgenstrukturanalyse von $\text{ClAs}[\text{C}_2\text{Me}_2\text{B}_9\text{H}_9]$

P. Jutzi ^{a,*}, D. Wegener ^a und M. Hursthouse ^b

^a *Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstr., 4800 Bielefeld 1 (Deutschland)*

^b *Department of Chemistry, Queen Mary College, Mile End Road, London E1 4NS (UK)*

(Eingegangen den 23. Mai 1991)

Abstract

The lithium salt $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ reacts with the element(III) chlorides PCl_3 and AsCl_3 to yield the heterodicarbollyl compounds **1** and **2**, respectively, of the type $\text{ClEl}[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ (**1**, El = P; **2**, El = As). Reaction of **1** and **2** with $^1\text{PrMgCl}$ leads to the corresponding isopropyl-derivatives $^1\text{PrEl}[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ (**3**, El = P; **4**, El = As). **3** can also be obtained in low yields from the reaction of $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ with $^1\text{PrPCl}_2$. **1** and **2** react with AlCl_3 to give the adducts $\text{ClEl}[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9] \cdot \text{AlCl}_3$ (**5**, El = P; **6**, El = As). Treatment of **1** with AgBF_4 gives, under elimination of AgCl and BF_3 , the fluorinated analogon $\text{FP}[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ (**7**). Comparison of the bonding situation in **1–7** with that in known isoelectronic cage-compounds of group 14 elements suggests a distorted icosahedral structure for **1–7**, which has been proved in the case of **2** by an X-ray diffraction study.

Zusammenfassung

Das Lithiumsalz $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ reagiert mit den Element(III)-chloriden PCl_3 und AsCl_3 zu den Heterodicarbollyl-Verbindungen **1** und **2** des Typs $\text{ClEl}[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ (**1**, El = P; **2**, El = As). Reaktion von **1** und **2** mit $^1\text{PrMgCl}$ führt zu den entsprechenden Isopropylderivaten $^1\text{PrEl}[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ (**3**, El = P; **4**, El = As). **3** ist in geringer Ausbeute auch durch Reaktion von $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ mit $^1\text{PrPCl}_2$ zugänglich. Mit AlCl_3 reagieren **1** und **2** unter Bildung der Addukte $\text{ClEl}[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9] \cdot \text{AlCl}_3$ (**5**, El = P; **6**, El = As). Umsetzung von **1** mit AgBF_4 führt unter AgCl - und BF_3 -Abspaltung zum fluorierten Analogon $\text{FP}[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ (**7**). Ein Vergleich der Bindungssituation in **1–7** mit derjenigen in bekannten isoelektronischen Käfig-Verbindungen der Gruppe 14-Elemente legt eine verzerrte Icosaederstruktur nahe, die im Falle von **2** anhand einer Röntgenstrukturanalyse belegt wird.

Einleitung

In der Chemie von π -Komplexen mit Hauptgruppenelementen als Zentralatom gewinnt neben dem einfach negativ geladenen Cyclopentadienid- der zweifach negativ geladene Dicarbollyl-Ligand $[\text{7,8-R}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ zunehmend an Bedeutung. Obwohl die π -Systeme dieser beiden Liganden streng genommen nicht isolobal

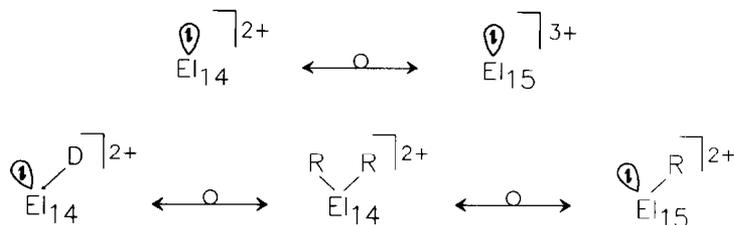


Fig. 1. Isolobale Beziehungen zwischen Fragmenten mit Elementen der Gruppen 14 und 15.

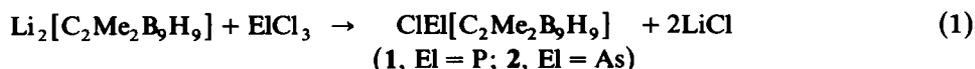
sind [1], belegen viele Arbeiten zumindest qualitativ ein isolobales Verhalten. Als Beispiele aus jüngster Zeit seien das Pentamethylcyclopentadienyl-Zinn-Kation $[(C_5Me_5)Sn]^+$ [2] und das analoge neutrale Stannacarboran $Sn[Me_2C_2B_9H_9]$ [3] genannt. Dem Clusterkonzept von Wade et al. [4] zufolge, das die Struktur eines Clusters mit der Anzahl der zur Verfügung stehenden Elektronen und Orbitale korreliert, erfüllen beide Verbindungen die für elektronenpräzise Cluster notwendige Elektronenbilanz; das $[(C_5Me_5)Sn]^+$ ist demnach als *nido*-, das $Sn[Me_2C_2B_9H_9]$ als *closo*-Cluster zu bezeichnen. Die Koordination von Lewis-Basen wie 2,2'-Bipyridin oder THF an das apikale Metallzentrum bewirkt in beiden Fällen einen Elektronenüberschuß im Cluster, was in der Metall-Ligand- π -Bindung einen Übergang von η^5 nach η^3 zur Folge hat [3,5], aber nicht zur Ausbildung einer *arachno*- bzw. *nido*-Struktur führt. Die Koordination einer zum Basen-kooordinierten Sn -Fragment isolobalen Me_2Sn -Einheit (Fig. 1) an den Dicarbollyl-Käfig gelang kürzlich durch die Synthese von $Me_2Sn[Me_2C_2B_9H_9]$ [6]. Beispiele mit Elementen aus der Gruppe 15 für derartige, den Wade'schen Regeln nicht voll entsprechende Spezies sind die von Siedle und Todd [7] publizierten Arsadicarbollyle $PhAs[C_2B_9H_{11}]$ und $PhAs[Me_2C_2B_9H_9]$ sowie die von Smith und Hawthorne [8] veröffentlichten Spezies $RAs[C_2B_9H_{11}]$ mit $R = Me, Ph, ^nBu, Br$.

Siedle [7] beobachtete im 1H -NMR-Spektrum von $PhAs[C_2B_9H_{11}]$ bei $-40^\circ C$ die Aufspaltung der Resonanz für die C-ständigen Dicarbollyl-Wasserstoffatome in zwei Singulett und schlug deshalb für diese Verbindungsklasse eine fluktuierende *nido*-Struktur, ähnlich der des $Me_2Al[C_2B_9H_{12}]$ [9], vor. Hawthorne [8] konnte eine vergleichbare Aufspaltung im Methyl-Analogen $MeAs[C_2B_9H_{11}]$ auch bis $-110^\circ C$ nicht nachweisen. Da das ebenfalls temperaturunabhängige ^{11}B -NMR-Spektrum im Einklang mit einer Ikosaederstruktur stand, ordnete er den Arsadicarbollylen trotz des formalen Elektronenüberschusses eine ideale *closo*-Struktur zu.

Der Elektronenbilanz zufolge (siehe Fig. 1) sollten stabile *closo*-Heterodicarbollyle mit Elementen der Gruppe 15 nur in Form der entsprechenden kationischen Spezies $[El(Me_2C_2B_9H_9)]^+$ vorliegen. Um Informationen über diese noch unerforschte Verbindungsklasse zu erhalten, stellte sich die Aufgabe der Synthese weiterer Gruppe-15-Elementdicarbollyle des Typs $REl[Me_2C_2B_9H_9]$. Diese sollten hinsichtlich der Darstellung von Elementdicarbollyl-Kationen $[El(Me_2C_2B_9H_9)]^+$ geeignet funktionalisiert sein. Wir berichten in dieser Arbeit über die Synthese und Charakterisierung des ersten Phosphadicarbors $ClP[Me_2C_2B_9H_9]$ (1), über die Synthese und Röntgenstrukturanalyse des Arsadicarbors $ClAs[Me_2C_2B_9H_9]$ (2) sowie über Versuche zur nukleophilen Substitution und Halogenid-Abstraktion an diesen Elementdicarbollylen.

Ergebnisse und Diskussion

Die bisher bekannten Dicarbollyl-Verbindungen von Hauptgruppenelementen sind in der Regel durch Umsetzung von Dicarbollyl-Anionen mit Elementhalogeniden dargestellt worden [10]. Entsprechend dieser Strategie führt die Umsetzung von Dilithium-nonahydro-7,8-dimethyl-7,8-dicarba-*nido*-undecaborat(2⁻) mit Phosphortrichlorid bzw. Arsen-trichlorid in Diethylether bei tiefen Temperaturen zu den Heterodicarbollylen $\text{ClP}[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ (**1**) bzw. $\text{ClAs}[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ (**2**) in 42 bzw. 21% Ausbeute (Gl. 1).



Die Produkte werden durch Einengen der Reaktionsmischung zur Trockene, Extraktion des Rückstandes mit heißem Hexan und Umkristallisation aus Hexan als leicht gelb getönte bzw. farblose Kristalle isoliert. Beide Verbindungen sind luft- und hydrolyseempfindlich, wobei sich **1** im Vergleich zu **2** als anfälliger erweist.

Die Massenspektren von **1** und **2** zeigen die jeweiligen Molekül-Ionen-Peaks mit den für Carborane typischen Isotopenmustern. Unter anderem treten $(M - \text{Cl})^+$ - und $(M - \text{ElCl})^+$ -Bruchstücke als Fragmentationen auf.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **1** zeigt 5 Dubletts im Verhältnis 3 : 1 : 2 : 2 : 1. Das ¹³C-NMR-Spektrum liefert zwei Dubletts bei 96.4 und 24.8 ppm mit $J(\text{CP}) = 37$ und 10 Hz für die Carbollyl- und Methyl-Kohlenstoffatome. Im ¹H-NMR-Spektrum von **1** erscheinen die Methylgruppen als Singulett bei 1.96 ppm. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt infolge der nicht aufgelösten ³¹P-¹¹B-Kopplungen lediglich ein breites Singulett bei 135.2 ppm mit einer Halbwertsbreite von ca. 243 Hz. Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **2** zeigt 6 Dubletts im relativen Verhältnis 1 : 2 : 1 : 2 : 2 : 1. Die ¹³C-Resonanzen der Carbollyl- und Methyl-Kohlenstoffatome erscheinen als Singuletts bei 92.0 und 25.4 ppm. Das ¹H-NMR-Spektrum liefert für die Methylgruppen ein Singulett bei 2.02 ppm.

Zur Röntgenstrukturanalyse [11*] geeignete Kristalle der Verbindung **2** können durch mehrfaches Umkristallisieren aus Hexan erhalten werden. Die wichtigsten Daten zur Kristallstruktur von **2** sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Verbindung **2** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei voneinander unabhängigen Dicarbollyl-Käfigen, die jeweils von einem ClAs-Fragment komplexiert sind. Die beiden Einheiten sind einander äquivalent; in Fig. 2 ist der mit dem Index 1 gekennzeichnete Cluster dargestellt. Die Arsen-Kohlenstoff-Abstände (2.51 und 2.55 Å; Tab. 2) sind deutlich größer als die Arsen-Bor-Abstände, die im Bereich von 2.15–2.25 Å liegen. Das ClAs-Fragment ist somit nicht zentrosymmetrisch auf der offenen C_2B_3 -Fünfringfläche des Liganden lokalisiert; die Koordination ist in Richtung auf eine η^3 -Bindung verzerrt. Die Auslenkung aus dem Schwerpunkt des zentralen Fünfringes beträgt 0.42 Å. Die Verzerrung erfolgt in Richtung auf ein einzelnes Boratom, B(1b), welches mit 2.15 Å die kürzeste B-As-Bindung aufweist. Der formale Elektronenüberschuß in **2** äußert sich somit in einer Verzerrung der Ikosaederstruktur mit einer η^3 -Koordination des Heterofragmentes auf dem Dicarbollyl-Käfig.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungsabstände (Å) in **2**

Cl(1)–As(1)	2.213(6)	B(1A)–As(1)	2.179(19)
B(1B)–As(1)	2.149(19)	B(1C)–As(1)	2.243(21)
C(1B)–C(1MA)	1.585(22)	C(1A)–C(1MB)	1.547(22)
C(1B)–C(1A)	1.603(24)	B(1C)–C(1A)	1.766(25)
B(1F)–C(1A)	1.648(25)	B(1G)–C(1A)	1.694(30)
B(1A)–C(1B)	1.751(26)	B(1G)–C(1B)	1.732(28)
B(1H)–C(1B)	1.668(28)	B(1B)–B(1A)	1.836(24)
B(1D)–B(1A)	1.818(29)	B(1H)–B(1A)	1.837(33)
B(1C)–B(1B)	1.897(26)	B(1D)–B(1B)	1.788(28)
B(1E)–B(1B)	1.796(28)	B(1E)–B(1C)	1.789(26)
B(1F)–B(1C)	1.737(29)	B(1E)–B(1D)	1.779(28)
B(1H)–B(1D)	1.753(28)	B(1I)–B(1D)	1.733(33)
B(1F)–B(1E)	1.738(31)	B(1I)–B(1E)	1.745(29)
B(1G)–B(1F)	1.795(33)	B(1I)–B(1F)	1.804(30)
B(1H)–B(1G)	1.786(36)	B(1I)–B(1G)	1.789(27)
B(1I)–B(1H)	1.836(33)	Cl(2)–As(2)	2.226(6)
B(2A)–As(2)	2.155(20)	B(2C)–As(2)	2.250(22)
B(2G)–As(2)	2.129(18)	C(2B)–C(2MA)	1.519(21)
C(2A)–C(2MB)	1.528(24)	C(2B)–C(2A)	1.559(22)
B(2C)–C(2A)	1.786(24)	B(2E)–C(2A)	1.720(25)
B(2F)–C(2A)	1.686(26)	B(2A)–C(2B)	1.814(23)
B(2D)–C(2B)	1.699(25)	B(2E)–C(2B)	1.726(23)
B(2B)–B(2A)	1.776(28)	B(2D)–B(2A)	1.844(27)
B(2G)–B(2A)	1.827(26)	B(2D)–B(2B)	1.801(31)
B(2G)–B(2B)	1.750(29)	B(2H)–B(2B)	1.797(31)
B(2I)–B(2B)	1.793(30)	B(2F)–B(2C)	1.788(27)
B(2G)–B(2C)	1.861(26)	B(2I)–B(2C)	1.778(29)
B(2E)–B(2D)	1.799(30)	B(2H)–B(2D)	1.813(27)
B(2F)–B(2E)	1.743(29)	B(2H)–B(2E)	1.779(32)
B(2H)–B(2F)	1.739(28)	B(2I)–B(2F)	2.793(31)
B(2I)–B(2G)	1.758(25)	B(2I)–B(2H)	2.742(31)

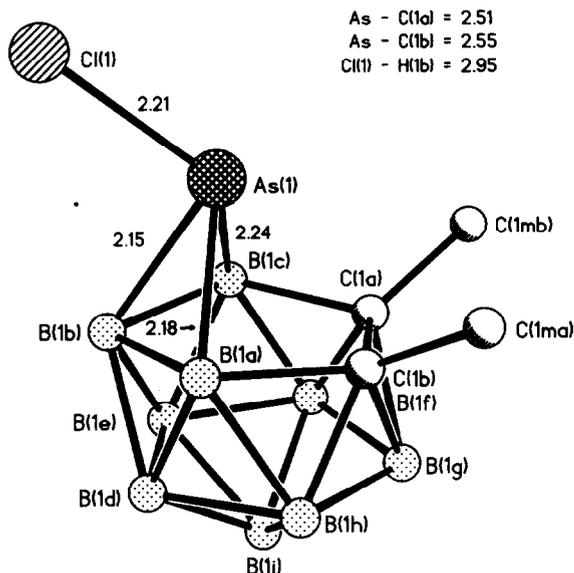
Verbindung **2** reiht sich so in die Serie der isoelektronischen und isostrukturellen Basen-Addukte des Stannadicarborans $\text{Sn}[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_9]$ ein. Die Auslenkung des Heterofragmentes aus dem Zentrum der offenen C_2B_3 -Fläche beträgt beim Bipyridin- bzw. THF-Addukt des Stannacarborans 0.62 bzw. 0.42 Å. Wie schon bei diesen Verbindungen beobachtet werden konnte, bewirkt die Auslenkung des Heteroatoms aus einer idealen η^5 -Koordination eine Abwinkelung der B_3 -Einheit des zentralen Fünfringes. Ein Maß für diese Abwinkelung ist der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen C(1a), C(1b), B(1a), B(1c) und B(1a), B(1b), B(1c). Dieser ist bei **2** mit 9.1° erheblich größer als bei den Basen-Addukten des Germa- und Stannacarborans, wo Werte zwischen 2.8 – 4.1° beobachtet werden.

Das arsenständige Chloratom in **2** ist, vermutlich aufgrund des sterischen Anspruches der Methylgruppen des Dicarbolylgerüsts, in Richtung auf das Boratom B(1b) ausgerichtet. Der Abstand zwischen Cl(1) und B(1b) ist mit 3.14 Å sehr viel kürzer als der zu den übrigen Boratomen; der Abstand zu H(1b) liegt mit 2.96 Å bereits im Bereich der van-der-Waals-Abstände.

Legt man die Ähnlichkeit von Cyclopentadienyl- und Dicarbolylsystemen zugrunde, so bietet sich ein Vergleich von **2** mit den isoelektronischen (Pentamethyl-

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungswinkel (°) in 2.

B(1A)–As(1)–Cl(1)	115.0(6)	B(1B)–As(1)–Cl(1)	92.0(6)
B(1B)–As(1)–B(1A)	50.2(7)	B(1C)–As(1)–Cl(1)	116.5(6)
B(1C)–As(1)–B(1A)	81.7(8)	B(1C)–As(1)–B(1B)	51.1(7)
C(1B)–C(1A)–C(1MB)	119.0(15)	B(1C)–C(1A)–C(1MB)	115.7(15)
B(1C)–C(1A)–C(1B)	111.0(12)	B(1F)–C(1A)–C(1MB)	122.6(16)
B(1F)–C(1A)–C(1B)	113.3(13)	B(1F)–C(1A)–B(1C)	61.1(12)
B(1G)–C(1A)–C(1MB)	121.2(15)	B(1G)–C(1A)–C(1B)	63.3(13)
B(1G)–C(1A)–B(1C)	115.9(13)	B(1G)–C(1A)–B(1F)	64.9(13)
C(1A)–C(1B)–C(1MA)	117.3(15)	B(1A)–C(1B)–C(1MA)	118.6(14)
B(1A)–C(1B)–C(1A)	112.1(12)	B(1G)–C(1B)–C(1MA)	117.8(14)
B(1G)–C(1B)–C(1A)	60.9(13)	B(1G)–C(1B)–B(1A)	116.9(14)
B(1H)–C(1B)–C(1MA)	121.1(15)	B(1H)–C(1B)–C(1A)	112.2(15)
B(1H)–C(1B)–B(1A)	65.0(13)	B(1H)–C(1B)–B(1G)	53.3(15)
C(1B)–B(1A)–As(1)	78.5(10)	B(1B)–B(1A)–As(1)	64.0(8)
B(1B)–B(1A)–C(1B)	107.9(13)	B(1D)–B(1A)–As(1)	118.5(11)
B(1D)–B(1A)–C(1B)	99.2(15)	B(1D)–B(1A)–B(1B)	58.6(11)
B(1H)–B(1A)–As(1)	128.7(13)	B(1H)–B(1A)–C(1B)	55.3(11)
B(1H)–B(1A)–B(1B)	107.2(14)	B(1H)–B(1A)–B(1D)	57.3(12)
B(1A)–B(1B)–As(1)	65.8(9)	B(1C)–B(1B)–As(1)	67.0(9)
B(1C)–B(1B)–B(1A)	101.6(12)	B(1D)–B(1B)–As(1)	121.6(11)
B(1D)–B(1B)–B(1A)	60.2(11)	B(1D)–B(1B)–B(1C)	103.3(13)
B(1E)–B(1B)–As(1)	121.3(11)	B(1E)–B(1B)–B(1A)	106.2(13)
B(1E)–B(1B)–B(1C)	57.9(10)	B(1E)–B(1B)–B(1D)	59.5(12)
C(1A)–B(1C)–As(1)	77.9(10)	B(1B)–B(1C)–As(1)	61.9(9)
B(1B)–B(1C)–C(1A)	106.5(12)	B(1E)–B(1C)–As(1)	116.9(12)
B(1E)–B(1C)–C(1A)	101.2(13)	B(1E)–B(1C)–B(1B)	58.2(11)
B(1F)–B(1C)–As(1)	128.4(13)	B(1F)–B(1C)–C(1A)	56.1(11)
B(1F)–B(1C)–B(1B)	107.3(13)	B(1F)–B(1C)–B(1E)	59.0(12)
B(1B)–B(1D)–B(1A)	61.2(11)	B(1E)–B(1D)–B(1A)	107.6(13)
B(1E)–B(1D)–B(1B)	60.5(11)	B(1H)–B(1D)–B(1A)	61.9(13)
B(1H)–B(1D)–B(1B)	113.2(14)	B(1H)–B(1D)–B(1E)	109.7(16)
B(1I)–B(1D)–B(1A)	112.6(14)	B(1I)–B(1D)–B(1B)	112.2(15)
B(1I)–B(1D)–B(1E)	59.6(13)	B(1I)–B(1D)–B(1H)	63.5(14)
B(1C)–B(1E)–B(1B)	63.9(11)	B(1D)–B(1E)–B(1B)	60.0(12)
B(1D)–B(1E)–B(1C)	108.3(14)	B(1F)–B(1E)–B(1B)	111.9(14)
B(1F)–B(1E)–B(1C)	59.0(11)	B(1F)–B(1E)–B(1D)	107.3(15)
B(1I)–B(1E)–B(1B)	111.3(14)	B(1I)–B(1E)–B(1C)	110.4(14)
B(1I)–B(1E)–B(1D)	58.9(13)	B(1I)–B(1E)–B(1F)	62.4(13)
B(1C)–B(1F)–C(1A)	62.8(11)	B(1E)–B(1F)–C(1A)	108.4(14)
B(1E)–B(1F)–B(1C)	62.0(12)	B(1G)–B(1F)–C(1A)	58.8(12)
B(1G)–B(1F)–B(1C)	112.3(14)	B(1G)–B(1F)–B(1E)	108.4(15)
B(1I)–B(1F)–C(1A)	105.2(14)	B(1I)–B(1F)–B(1C)	110.1(15)
B(1I)–B(1F)–B(1E)	59.0(12)	B(1I)–B(1F)–B(1G)	59.6(12)
C(1B)–B(1G)–C(1A)	55.8(11)	B(1F)–B(1G)–C(1A)	56.3(12)
B(1F)–B(1G)–C(1B)	110.7(14)	B(1H)–B(1G)–C(1A)	102.5(15)
B(1H)–B(1G)–C(1B)	56.6(13)	B(1H)–B(1G)–B(1F)	107.4(15)
B(1I)–B(1G)–C(1A)	103.9(14)	B(1I)–B(1G)–C(1B)	103.7(14)
B(1I)–B(1G)–B(1F)	60.5(12)	B(1I)–B(1G)–B(1H)	61.8(13)
B(1A)–B(1H)–C(1B)	59.7(12)	B(1D)–B(1H)–C(1B)	105.2(15)
B(1D)–B(1H)–B(1A)	60.8(13)	B(1G)–B(1H)–C(1B)	60.1(12)
B(1G)–B(1H)–B(1A)	110.0(15)	B(1G)–B(1H)–B(1D)	106.6(16)
B(1I)–B(1H)–C(1B)	104.3(15)	B(1I)–B(1H)–B(1A)	107.2(14)
B(1I)–B(1H)–B(1D)	57.7(13)	B(1I)–B(1H)–B(1G)	59.2(13)
B(1E)–B(1I)–B(1D)	61.5(12)	B(1F)–B(1I)–B(1D)	106.4(15)
B(1F)–B(1I)–B(1E)	58.6(13)	B(1G)–B(1I)–B(1D)	107.4(15)
B(1G)–B(1I)–B(1E)	108.4(14)	B(1G)–B(1I)–B(1F)	59.9(13)
B(1H)–B(1I)–B(1D)	58.7(12)	B(1H)–B(1I)–B(1E)	107.5(15)
B(1H)–B(1I)–B(1F)	105.0(14)	B(1H)–B(1I)–B(1G)	59.0(13)



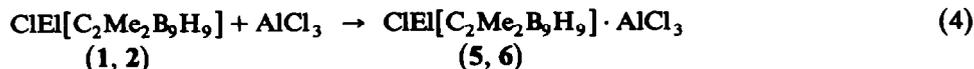
∠ C(1a), C(1b), B(1a), B(1c) / B(1a), B(1b), B(1c) = 9.1°

Fig. 2. Kristallstruktur von 1-Chlor-2,3-dimethyl-1,2,3-arsadica-dodecaboran(9) (2).

$[El(Me_2C_2B_9H_9)]^+$ zur Verfügung. Halogenidabstraktionsversuche wurden mit $AlCl_3$ und $AgBF_4$ durchgeführt.

Setzt man die Heterocarborane **1** und **2** bei $-78^\circ C$ mit einer Suspension von $AlCl_3$ in Dichlormethan um und erwärmt langsam, klären die Reaktionsmischungen zusehends auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels lassen sich nach mehrmaliger Umkristallisation aus Trichlormethan farblose bzw. hellgelbe Kristalle der erwarteten Zusammensetzung isolieren. Die Phosphorverbindung **5** ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, während sich die Arsenverbindung **6** als mäßig empfindlich erweist.

Die 1H -, ^{11}B -, und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von **5** und **6** sprechen für das Vorliegen von intakten Dicarbolyl-Systemen. Aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum von **5** wie aus den ^{27}Al -NMR-Spektren von **5** und **6** geht hervor, daß keine Halogenid-Abstraktion stattgefunden hat, sondern neutrale $AlCl_3$ -Addukte gebildet worden sind (Gl. 4).



(El = P (1, 5); As (2, 6))

So findet man die ^{31}P -Resonanz in **5** im Vergleich zu **1** hochfeldverschoben bei $\delta = 60.8$ ppm; eine Halogenid-Abstraktion, verbunden mit einer Änderung der Haptizität am Phosphor von η^3 nach η^5 , sollte auf die chemische Verschiebung nur geringen Einfluß haben. Die ^{27}Al -Resonanzen liegen mit $\delta = 100.8$ ppm zwar im Bereich der Resonanz des $AlCl_4^-$ -Ions ($\delta = 102.4$ ppm: $\nu_{1/2} = 15.1$ Hz [15]), die beobachteten Halbwertsbreiten von 420 Hz (**5**) bzw. 171 Hz (**6**) lassen jedoch auf die Koordination einer $AlCl_3$ -Einheit schließen. Eine in beiden Fällen zusätzlich

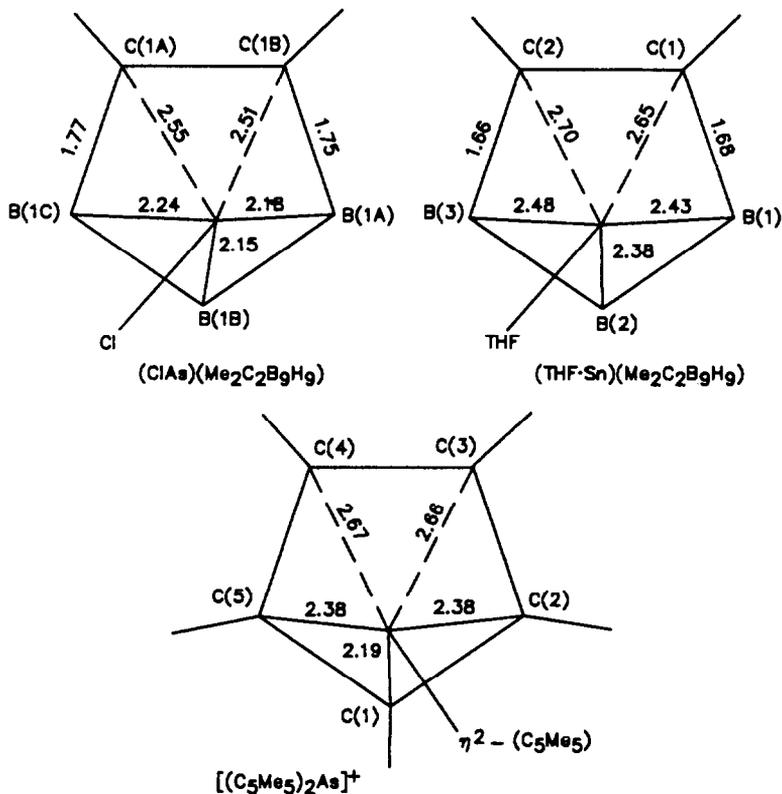
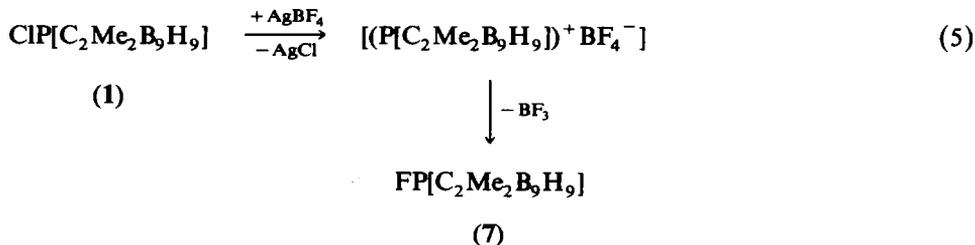


Fig. 3. Schematische Darstellung der Koordination des Heterofragmentes in den Kristallstrukturen von 2, $\text{Sn}[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9] \cdot \text{THF}$ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{As}]^+ \text{BF}_4^-$.

auftretende Resonanz bei $\delta = 95.2$ ppm deutet auf ein Gleichgewicht mit koordiniertem und freiem AlCl_3 hin. Auch Leitfähigkeitsmessungen an 5 und 6 liefern keinen Hinweis auf das Vorliegen ionischer Spezies.

Das Tetrafluoroborat-Anion eignet sich als nur wenig nukleophiles Anion gut zur Stabilisierung ionischer Spezies wie $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ge}]^+$ [15] und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Sn}]^+$ [2]. Zur Halogenidabstraktion und Einführung dieses Anions wird vielfach AgBF_4 verwendet. Die Reaktion von 1 mit AgBF_4 in Dichlormethan bei tiefen Temperaturen führt zum fluorierten Phosphadicalbollyl $\text{FP}[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ (7) (Gl. 5). Das intermediär gebildete Kation vermag offensichtlich das BF_4^- -Ion elektrophil anzugreifen. Die π -Donor-Fähigkeit des Dicalbollyl-Liganden ist somit nicht ausreichend zur Stabilisierung eines Dicalbollyl-Phosphenium-Kations.



Verbindung 7 ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und auch in Argon-Atmosphäre nur begrenzt stabil. Das Massenspektrum von 7 zeigt das Molekülion als Basispeak mit dem typischen Isotopenmuster sowie als charakteristische Fragmente die Ionen $(M - F)^+$ und $(M - PF)^+$. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von 7 zeigt 6 Dubletts im Verhältnis 2:1:1:2:2:1. Die Dicarbolyl-Methylgruppen erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum als Singulett bei 1.93 ppm, die ^{13}C -Resonanz weist außer der schon bei 1 und 3 beobachteten Kopplung zum Phosphor eine zusätzliche C-F-Kopplung auf ($\delta = 24.7$ ppm, $J(\text{CP}) = 11$ Hz, $J(\text{CF}) = 8$ Hz). Diese zusätzliche Kopplung ist im Resonanzsignal der Dicarbolyl-Kohlenstoffatome nicht aufgelöst; man beobachtet ein breites Dublett bei 94.2 ppm mit $J(\text{CP}) = 46$ Hz. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von 7 zeigt ein Dublett bei $\delta = 133.4$ ppm ($J(\text{PF}) = 1098$ Hz), dessen Linien eine Halbwertsbreite von 215 Hz besitzen. Im ^1H -gekoppelten ^{19}F -NMR-Spektrum findet man statt des erwarteten Dubletts ein Dublett von Dubletts bei -4.83 ppm mit Kopplungskonstanten von 1098 Hz ($J(\text{FP})$) und 43 Hz. Die zusätzliche Aufspaltung entfällt im ^1H -entkoppelten ^{19}F -NMR-Spektrum. Hier muß eine Kopplung zwischen dem ^{19}F -Kern und dem ihm räumlich am nächsten stehenden, terminalen, borständigen Proton des Dicarbolylsystems vorliegen. Der Kopplungspartner kann im ^1H -NMR-Spektrum wegen der hohen Halbwertsbreite der Signale terminaler, borständiger Protonen nicht zugeordnet werden.

In der Kristallstruktur des Arsacarborans 2 weist die Position B(1b) mit 3.15 Å den kürzesten Abstand zum Chloratom auf (Tab. 2). Entsprechendes gilt für das terminale Proton H(1b); der Abstand H(1b)–Cl(1) liegt mit 2.96 Å noch innerhalb der Summe der van-der-Waals-Radien. Bei ähnlichen Verhältnissen im fluorierten Phosphadicarbolyl 7 kann die im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtete ^{19}F - ^1H -Kopplung durch eine "through space"-Wechselwirkung zwischen dem Fluorkern und dem Proton H(1b) erklärt werden.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon ausgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. Schmelzpunkte: Büchi 510 Schmelzpunktbestimmungsapparat; Probenröchen abgeschmolzen, Werte unkorrigiert. NMR-Spektren: Bruker AM 300: ^1H (300.1 MHz) ext. TMS; ^{11}B (96.3 MHz) ext. B(OMe)₃, alle Resonanzen Dubletts, $J(\text{BH})$ für überlappende Dubletts nicht bestimmt; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.4 MHz) ext. TMS; ^{31}P ext. 85% H_3PO_4 ; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ (111.9 MHz) ext. Me_4Sn ; ^{19}F (282.2 MHz) ext. CFCl_3 ; ^{27}Al (78.2 MHz) ext. $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300 μA Emission), es sind nur charakteristische Fragmente angegeben. CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller (Göttingen) und Analytisches Labor der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld. Chlorbestimmungen nach Schöniger. Molmassenbestimmungen: kryoskopisch.

1-Chlor-2,3-dimethyl-1,2,3-phosphadicarba-closo-dodecaboran(9) (I)

Eine Suspension von 8.20 g (47.1 mmol) $\text{Li}_2[\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ (hergestellt aus $[\text{Me}_3\text{NH}][\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ [16] und $^n\text{BuLi}$ in Hexan) in 250 ml Diethylether wird bei -90°C tropfenweise mit einer Lösung von 6.47 g (47.1 mmol) PCl_3 in 100 ml Diethylether versetzt. Die entstehende blaßgelbe Suspension wird ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt; das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum abdes-

tilliert. Der gelbe, gummiartige Rückstand wird mehrmals mit heißem Hexan extrahiert; die vereinigten Extrakte werden zur Trockne eingeeengt. Nach Umkristallisation aus Hexan wird das Phosphacarbollyl (1) als blaßgelber, kristalliner Feststoff isoliert.

Verbindung 1: Schmp. 162–170 °C. Ausbeute 4.46 g (42%). $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -12.1$ ($^1J(\text{BH}) = 162$ Hz, 3B); -17.9 ($^1J(\text{BH}) = 151$ Hz, 1B); -23.3 (2B); -25.8 (2B); -27.6 (1B). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.96$ [$\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$]. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.8$ (d, $J(\text{CP}) = 10$ Hz, [$\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$]), 96.4 (br. d, $J(\text{CP}) = 37$ Hz, [$\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$]). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 135.2$ (s, $\nu_{1/2} \approx 243$ Hz) MS: m/z (%) = 228 (1, $^{12}\text{C}_4\text{H}_{15}^{11}\text{B}_9^{35}\text{ClP}$, M^+), 193 (48, $^{12}\text{C}_4\text{H}_{15}^{11}\text{B}_9\text{P}$, $M^+ - \text{Cl}$). Isotopenmuster M^+ : Gef.: 224 (37), 225 (63), 226 (79), 227 (100), 228 (48), 229 (23), 230 (8); ber.: 224 (15), 225 (44), 226 (84), 227 (100), 228 (69), 229 (30), 230 (14). Gef.: C, 20.41; H, 6.52. $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_9\text{ClP}$ (226.9) ber.: C, 21.17; H, 6.66%; gef. 226.15152, ber. 226.15145; gef. 227.14833, ber. 227.14827; gef. 228.14581, ber. 228.14548 (MS).

1-Chlor-2,3-dimethyl-1,2,3-arsadicarba-closo-dodecaboran(9) (2)

Zu einer Suspension von 10.46 g (60.0 mmol) Dilithiumnonahydro-7,8-dimethyl-7,8-dicarba-*nido*-undecaborat(2-) (dargestellt aus [Me_3NH][$\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$] [16] und $^n\text{BuLi}$ in Hexan) in 250 ml Diethylether wird bei -90°C unter intensivem Rühren eine Lösung von 10.87 g (60.0 mmol) AsCl_3 in 100 ml Diethylether langsam getropft. Die anfangs farblose Suspension verfärbt sich während des Zutropfens intensiv orange. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur wird im Vakuum zur Trockne eingeeengt und der ölige Rückstand mehrfach mit heißem Hexan extrahiert. Beim Einengen der klaren, blaßgelben Lösung bis zum Sättigungspunkt und langsamem Abkühlen auf -60°C scheidet sich das Arsacarbollyl 2 in Form von farblosen Kristallen ab.

Verbindung 2: Schmp. 173–175 °C. Ausbeute 3.41 g (21%). $^{11}\text{B-NMR}$ (Toluol): $\delta = -12.0$ (1B); -13.3 (2B); -17.7 (1B); -22.5 ($^1J(\text{BH}) = 154$ Hz, 2B); -25.4 (2B); -26.3 (1B). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.02$ (s, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.4$ (s, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$); 92.0 (br. s, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$). MS: m/z (%) = 272 (3, $^{12}\text{C}_4\text{H}_{15}^{75}\text{As}^{11}\text{B}_9^{35}\text{Cl}$, M^+), 237 (45, $^{12}\text{C}_4\text{H}_{15}^{75}\text{As}^{11}\text{B}_9$, $M^+ - \text{Cl}$). Isotopenmuster M^+ : Gef.: 272 (30), 271 (61), 270 (96), 269 (100); ber.: 272 (70), 271 (100), 270 (84), 269 (44). Gef.: C, 18.04; H, 5.63. $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{AsB}_9\text{Cl}$ (270.8): ber.: C, 17.74; H, 5.58%.

1-Isopropyl-2,3-dimethyl-1,2,3-phosphadicarba-closo-dodecaboran(9) (3) aus 1

Eine Lösung von 0.35 g (1.54 mmol) 1 in 20 ml Diethylether wird bei -80°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.16 g (1.54 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid in 10 ml Diethylether versetzt. Man erwärmt die orange-rote Reaktionsmischung langsam auf -20°C und filtriert den farblosen Niederschlag ab. Der nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhaltene gelbe, ölige Rückstand wird mehrfach mit heißem Hexan extrahiert. Nach Einengen zur Trockne und Sublimation im Hochvakuum bei Raumtemperatur erhält man 3 als farblosen Feststoff.

Verbindung 3: Schmp. 32°C . Ausbeute 120 mg (33%). $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -12.1$ (2B); -13.9 (1B); -19.6 ($^1J(\text{BH}) = 147$ Hz, 1B); -28.6 (2B); -29.2 (2B); -32.8 ($^1J(\text{BH}) = 175$ Hz, 1B). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.82$ (dd, $^3J(\text{HP}) = 16$ Hz, $^3J(\text{HH}) = 7$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.45 (s, 6H, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$); 1.97 – 2.06 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.7$ (d, $^2J(\text{CP}) = 21$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.7

(d, $J(\text{CP}) = 7 \text{ Hz}$, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$); 43.0 (d, $^1J(\text{CP}) = 52 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 95.7 (br. s, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 19.9$ (d, $^2J(\text{CP}) = 21 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 24.3 (d, $J(\text{CP}) = 7 \text{ Hz}$, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$); 42.9 (d, $^1J(\text{CP}) = 52 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 95.1 (d, $J(\text{CP}) = 29 \text{ Hz}$, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 158.5$ (s, $\nu_{1/2} = 164 \text{ Hz}$). MS: m/z (%) = 236 (52, $^{12}\text{C}_7\text{H}_{22}^{11}\text{B}_9\text{P}$, M^+), 193 (47, $^{12}\text{C}_4\text{H}_{15}^{11}\text{B}_9\text{P}$, $M^+ - \text{CHMe}_2$), 162 (2, $^{12}\text{C}_4\text{H}_{15}^{11}\text{B}_9$, $M^+ - \text{PCHMe}_2$). Isotopenmuster M^+ : m/z (%) gef. 236 (56), 235 (100), 234 (94), 233 (49); ber.: 236 (52), 235 (100), 234 (91), 233 (49). Gef.: C, 36.24; H, 9.50. $\text{C}_7\text{H}_{22}\text{B}_9\text{P}$ (234.5): ber.: C, 35.85; H, 9.46%.

1-Isopropyl-2,3-dimethyl-1,2,3-arsadicarba-closo-dodecaboran(9) (4)

Eine Lösung von 1.22 g (4.50 mmol) **2** in 40 ml Diethylether wird bei -80°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.68 g (4.44 mmol) Isopropylmagnesiumchlorid in 10 ml Diethylether versetzt. Die rote Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt. Nach Abfiltrieren des farblosen Niederschlags wird zur Trockne eingeeengt und das erhaltene rotbraune Öl mehrfach mit heißem Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden nach Abkondensieren des Lösungsmittels bei $+50^\circ\text{C}$ im Hochvakuum sublimiert. Man erhält das Arsacarbollyl **4** in Form eines zitronengelben Feststoffes.

Verbindung **4**: Schmp. 56°C . Ausbeute 500 mg (40%). $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -12.7$ (2B); -13.6 (1B); -20.4 ($^1J(\text{BH}) = 147 \text{ Hz}$, 1B); -27.9 (2B); -29.6 (2B); -30.9 (1B). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.29$ (d, $^3J(\text{HH}) = 7 \text{ Hz}$, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1.83 (s, 6H, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$); 2.64–2.73 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.6$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 25.2 ($\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$); 48.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 90.6 (br, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$). MS: m/z (%) = 280 (0.2, $^{12}\text{C}_7\text{H}_{22}^{75}\text{As}^{11}\text{B}_9$, M^+), 237 (47, $^{12}\text{C}_4\text{H}_{15}^{75}\text{As}^{11}\text{B}_9$, $M^+ - \text{CHMe}_2$). Gef.: C, 30.03; H, 7.89. $\text{C}_7\text{H}_{22}\text{AsB}_9$ (278.5) ber.: C, 30.19; H, 7.96%.

Darstellung von 3 durch Umsetzung von Dilithium-nonahydro-7,8-dimethyl-7,8-dicarba-nido-undecaborat(2-) mit Isopropyldichlorphosphan

Eine Suspension von 1.96 g (11.2 mmol) $\text{Li}_2(\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9)$ (**1**) (aus $[\text{Me}_2\text{NH}][\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ [16] und $^n\text{BuLi}$ in Hexan) in 50 ml Hexan wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit 1.63 g (11.2 mmol) $^1\text{PrPCl}_2$ versetzt und 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird vom Ungelösten dekantiert und der klebrige, blaßgelbe Rückstand mehrfach mit heißem Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden zur Trockne eingeeengt: das Rohprodukt wird im Hochvakuum sublimiert.

Verbindung **3**: Ausbeute (170 mg; 7%). Gef.: C, 34.95; H, 9.14. $\text{C}_7\text{H}_{22}\text{B}_9\text{P}$ (234.5): ber.: C, 35.85; H, 9.46%.

Umsetzung von 1 mit Aluminiumtrichlorid

Zu einer Lösung von 1.09 g (4.02 mmol) **1** in 30 ml CH_2Cl_2 wird bei -75°C eine Suspension von 0.54 g (4.05 mmol) AlCl_3 in 30 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 20 min. getropft. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert, das klare, gelbe Filtrat zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in 30 ml CHCl_3 aufgenommen. Langsames Abkühlen auf -60°C liefert 1.60 g (98%) blaßgelbes Rohprodukt. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus CHCl_3 erhält man das AlCl_3 -Addukt **5** in Form von farblosen Kristallen.

Verbindung 5: Schmp. 98–99 °C. ^{11}B -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -11.7$ ($^1J(\text{BH}) = 153$ Hz, 1B); -15.1 (2B); -16.7 (1B); -18.2 (2B); -20.9 (1B); -22.8 (2B). ^1H -NMR (CDCl_3): 2.29 (s, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 25.0$ (s, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$); 94.1 (br. s, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$). ^{27}Al -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 95.2$ ($\nu_{1/2} \approx 112$ Hz); 100.8, ($\nu_{1/2} \approx 171$ Hz). Gef.: C, 11.98; H, 3.78. $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{AlAsB}_9\text{Cl}_4$ (404.2) ber.: C, 11.89; H, 3.74%.

Umsetzung von 2 mit Aluminiumtrichlorid

Eine Lösung von 0.84 g (3.70 mmol) **2** in 30 ml CH_2Cl_2 wird bei -75°C tropfenweise mit einer Suspension von 0.50 g (3.70 mmol) AlCl_3 in 30 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung filtriert und das klare, gelbe Filtrat zur Trockne eingengt. Umkristallisation aus CHCl_3 liefert das AlCl_3 -Addukt **6** in Form extrem luft- und hydrolyseempfindlicher, gelblicher Nadeln.

Verbindung 6: Schmp. 87–91 °C. Ausbeute 600 mg (45%). ^{11}B -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -10.6$ ($^1J(\text{BH}) = 154$ Hz, 1B); -14.2 (2B); -16.4 (2B); -18.5 (1B); -20.0 (1B); -23.5 ($^1J(\text{BH}) = 170$ Hz, 2B). ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.36$ (s, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 24.4$ (d, $J(\text{CP}) = 12$ Hz, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$); 96.5 (d, $J(\text{CP}) = 11$ Hz, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$). ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 60.8$ (s, $\nu_{1/2} \approx 506$ Hz). ^{27}Al -NMR (CDCl_3): $\delta = 95.2$ ($\nu_{1/2} \approx 275$ Hz); 100.7 ($\nu_{1/2} \approx 420$ Hz). Gef.: C, 13.81; H, 4.45. $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{AlB}_9\text{Cl}_4\text{P}$ (360.2): ber.: C, 13.34; H, 4.19%.

Umsetzung von 1 mit Silbertetrafluoroborat zu 1-Fluor-2,3-dimethyl-1,2,3-phosphadica-closo-dodecaboran(9) (7)

Zu einer Suspension von 0.44 g (2.30 mmol) AgBF_4 in 15 ml CH_2Cl_2 wird bei -80°C unter Rühren eine Lösung von 0.51 g (2.30 mmol) **1** in 15 ml CH_2Cl_2 langsam getropft. Nach beendeter Zugabe erhält man eine hellgelbe Suspension, welche noch 15 min. bei ca. -70°C gerührt und anschließend in der Kälte filtriert wird [17]. Das klare gelbe Filtrat wird im Vakuum bis zur Sättigung eingengt. Nach 2 Tagen bei -30°C läßt sich **7** als blaßgelbe, amorphe Substanz isolieren.

Verbindung 7: Schmp. 143–147 °C. Ausbeute 320 mg (67%). ^{11}B -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -12.7$ ($^1J(\text{BH}) = 162$ Hz, 2B); -15.7 ($^1J(\text{BH}) = 195$ Hz, 1B); -19.6 ($^1J(\text{BH}) = 154$ Hz, 1B); -22.8 ($^1J(\text{BH}) = 152$ Hz, 2B); -25.9 (2B); -27.9 (1B). ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.93$ (s, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 24.7$ (dd, $J(\text{CP}) = 11$ Hz, $J(\text{CF}) = 8$ Hz, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$); 94.2 (br. d, $J(\text{CP}) = 46$ Hz, $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_9(\text{CH}_3)_2$). ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 133.4$ (d, $^1J(\text{PF}) = 1098$ Hz, $\nu_{1/2} \approx 215$ Hz). ^{19}F -NMR (CDCl_3): $\delta = -4.83$ (dd, $^1J(\text{FP}) = 1098$, $J(\text{FH}) = 43$ Hz). MS: m/z (%) = 212 (50, $^{12}\text{C}_4\text{H}_{15}^{11}\text{B}_9\text{FP}$, M^+), 193 (25, $^{12}\text{C}_4\text{H}_{15}^{11}\text{B}_9\text{P}$, $M^+ - \text{F}$), 162 (7, $^{12}\text{C}_4\text{H}_{15}^{11}\text{B}_9$, $M^+ - \text{PF}$). Isotopenmuster M^+ : m/z (%) Gef.: 207 (15), 208 (29), 209 (61), 210 (100), 211 (94), 212 (46), 213 (2); ber.: 207 (4), 208 (17), 209 (50), 210 (92), 211 (100), 212 (50), 213 (2). $\text{C}_4\text{H}_{15}\text{B}_9\text{FP}$ gef.: 209.18431, ber.: 209.18430; gef.: 210.18075, ber.: 210.18073; gef.: 211.17716, ber.: 211.17722; gef.: 212.17401, ber.: 212.17395 (MS).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur und Bemerkungen

- 1 N.S. Hosmane und J.A. Maguire in J.F. Liebman, A. Greenberg and R.E. Williams (Hrsg.), *Advances in Boron and the Boranes*, 1988, VCH, Weinheim, S. 310.
- 2 P. Jutzi, F. Kohl und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 81.
- 3 P. Jutzi, P. Galow, S. Abu-Orabi, A.M. Arif, A.H. Cowley und N.C. Norman, *Organometallics*, 6 (1987) 1024.
- 4 (a) K. Wade, *Chem. Ber.*, 11 (1975) 177; (b) R.E. Williams, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 210; (c) R.W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, 9 (1976) 446.
- 5 F.X. Kohl, E. Schlüter, P. Jutzi, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hofmann und P. Stauffert, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1178.
- 6 P. Jutzi und P. Galow, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 139.
- 7 A.R. Siedle und L.J. Todd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 914.
- 8 H.D. Smith, Jr. und M.F. Hawthorne, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2312.
- 9 D.A.T. Young, R.J. Wiersens und M.F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5687.
- 10 P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 217.
- 11 Die Messung erfolgte auf einem Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer (Mo- K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator).
 Summenformel $C_4H_{15}AsB_5Cl_1$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 12.691(1)$, $b = 13.638(3)$, $c = 7.320(4)$ Å, $V = 1250.8$ Å³, $Z = 4$, Dichte (berechnet) 1.44 g cm⁻³, $\mu = 28.8$ cm⁻¹, $F(000) = 535$, $T = 293$ K, 2θ -Bereich $3 \leq 2\theta \leq 50$, Omega-scans, 2295 unabhängige Reflexe gemessen, davon 1844 beobachtet ($F_o \geq 3\sigma(F_o)$); Absorptionskorrektur semi-empirisch; Strukturlösung mit Direkten-Methoden. Alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (184 Parameter); $R = 0.047$, $R_w = 0.047$ (Wichtungsschema $w^{-1} = \sigma^2(F_o)$).
 Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technischen Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55300, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 12 D. Gudat, M. Nieger, E. Niecke, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 693.
- 13 P. Jutzi und Th. Wippermann, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 244.
- 14 A.H. Cowley und R.A. Kemp, *Chem. Rev.* 85 (1985) 367.
- 15 P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger und Y.H. Tsay, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 757.
- 16 E.L. Muetterties, *Inorg. Synth.*, X (1967) 100.
- 17 Das sofortige und vollständige Abfiltrieren des AgCl hat sich dabei als essentiell erwiesen.