Darstellung, ^{11}B -, ^{13}C -, ^1H -NMR- und Schwingungsspektren von μ -Dimethylen-bis-hexahydro-*closo*-hexaborat, $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, sowie Kristallstrukturen von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ und $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$

Preparation, ^{11}B , ^{13}C , ^1H NMR and Vibrational Spectra of μ -Dimethylene-bis-hexahydro-*closo*-hexaborate, $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, and the Crystal Structures of $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ and $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$

W. Lubbe, W. Preetz*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstr. 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **51 b**, 363–369 (1996); eingegangen am 3. August 1995

μ -Dimethylene-bis-hexahydro-*closo*-hexaborate(2-), Crystal Structure, ^1H NMR Spectra, Vibrational Spectra, ^{13}C NMR Spectra, ^{11}B NMR Spectra

By reaction of $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ with dibromoethane in acetonitrile μ -dimethylene-bis-hexahydro-*closo*-hexaborate(2-), $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, is formed. The compound was separated from excess $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ by ion exchange chromatography on diethylaminoethyl cellulose. The crystal structures of $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ (**I**) and $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ (**II**) have been determined by single crystal X-ray analysis: **I** is triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$ with $a = 10.264(2)$, $b = 13.804(2)$ and $c = 20.242(2)$ Å, $\alpha = 97.857(10)^\circ$, $\beta = 92.734(11)^\circ$ and $\gamma = 103.024(13)^\circ$; **II** is monoclinic, space group $\text{P}2_1/n$ with $a = 12.742(2)$, $b = 7.532(2)$ and $c = 26.887(3)$ Å, $\beta = 95.765(10)^\circ$. The ^{11}B NMR spectrum of this compound reveals the feature of monosubstituted octahedral B_6 cages. The ^{13}C NMR spectrum exhibits a triplet at 16.20 ppm with $^1J(\text{C},\text{H}) = 120.4$ Hz. In the ^1H NMR spectrum a singlet at 0.72 ppm of the CH_2 -groups and two singlets at 1.72 and -4.95 ppm of the BH fragments are observed. The IR and Raman spectra exhibit strong CH stretching bands between 2908 and 2789 cm^{-1} , BH stretching bands between 2463 and 2396 cm^{-1} , and the BC stretching vibration at 1144 in the IR and at 1150 cm^{-1} in the Raman spectrum.

Einleitung

Von dem kleinsten bisher bekannten *closo*-Borat, dem $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, sind vor einigen Jahren die Monoalkylderivate $[\text{B}_6\text{H}_5\text{R}]^{2-}$, $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ und $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, synthetisiert worden, die als Brönstedt-Basen ein Proton anlagern können und so im Protolysegleichgewicht mit $[\text{B}_6\text{H}_6\text{R}]^-$ stehen. Diese Alkylderivate wurden durch ihre ^{11}B -NMR- [1] und Schwingungsspektren charakterisiert [2]. Für die methylierten *closo*-Hexaborate $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_3)]$ [3], *cis*- und *trans*- $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{B}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2]$ und *mer*- $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{B}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_3]$ [1], sowie die *ansa*-Verbindungen $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{B}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3]$ und $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_4]$ [4], wie auch für die verbrückten Diclusterverbindungen

$\text{Cs}_3[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{B}_6\text{H}_5]$ [5],
 $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{B}_6\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{B}_6\text{H}_6]$ [6]
und $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{NN})\text{B}_6\text{H}_6]$ [7]
liegen Röntgenstrukturanalysen vor.

Im folgenden wird über die erstmalige Verknufpfung von zwei B_6 -Clustern durch eine Ethylenbrucke berichtet. Das neue μ -Dimethylen-bis-hexahydro-*closo*-hexaborat, $[\text{NB}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$, wird durch die ^{11}B -, ^{13}C - und ^1H -NMR- sowie IR- und Raman-Spektren charakterisiert. An $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ (**I**) und $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ (**II**) sind Röntgenstrukturanalysen durchgeführt worden.

Experimentelles

a) Darstellung von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6]$ und $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6]$

Die farblose Lösung von 1,32 g (2,40 mmol) $[\text{N}(n\text{-Bu})_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ in 5 ml Acetonitril last man zu einer

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Preetz.

Verbindung	I	II
Formel	C ₅₃ H ₆₂ As ₂ B ₁₂ O	C ₅₂ H ₆₂ B ₁₂ OP ₂
Molmasse	994,57	894,62
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	Nr. 2 / P $\bar{1}$	Nr. 14 / P ₂ /n
<i>a</i> [Å]	10,264(2)	12,742(2)
<i>b</i> [Å]	13,804(2)	7,532(2)
<i>c</i> [Å]	20,242(2)	26,887(3)
α [°]	97,857(10)	
β [°]	92,734(11)	95,765(10)
γ [°]	103,024(13)	
Zellvolumen [Å ³]	2758,8(6)	2567,4(9)
Anzahl der Formeleinheiten	2	2
Strahlung	MoK α , λ = 0,71069 Å	MoK α , λ = 0,71069 Å
θ -Bereich [°]	2,04-20,01	2,66-22,99
Abtastung	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Meßzeit pro Reflex [s]	40	40
Korrekturen	Untergrund, Polarisation, Lorentz	Untergrund, Polarisation, Lorentz
Gemessene Reflexe	5544	3789
Unabhängige Reflexe	5123 [<i>R</i> (int) = 0,0245]	3569 [<i>R</i> (int) = 0,0169]
Parameterzahl	635	347
Gütefaktoren <i>R</i> [<i>I</i> ₀ > 2 σ (<i>I</i> ₀)]	<i>R</i> 1 = 0,0481; <i>wR</i> 2 = 0,1119	<i>R</i> 1 = 0,0643; <i>wR</i> 2 = 0,1720
Gütefaktoren (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 0,1004; <i>wR</i> 2 = 0,1338	<i>R</i> 1 = 0,1307; <i>wR</i> 2 = 0,2200

Tab. I. Daten zur Kristallstrukturanalyse von [As(C₆H₅)₄]₂[B₆H₆(CH₂)₂B₆H₆]·[(CH₃)₂CO] (I) und [P(C₆H₅)₄]₂[B₆H₆(CH₂)₂B₆H₆]·[C₂H₅OH] (II).

Lösung von 188 mg (1,00 mmol) 1,2-Dibromethan in 1 ml Acetonitril tropfen. Nach achtstündigem Rühren bei 50 °C trennt man durch Zugabe von CsOAc/EtOH zunächst überschüssige Ausgangssubstanz als schwerlösliches Cs₂[B₆H₆] ab. Mit der anschließend zugefügten Lösung von CsOH in EtOH fällt Cs₄[B₆H₅(CH₂)₂B₆H₅] als schleimiger, weißer Niederschlag aus, der zuerst mit Ethanol, dann mit Ether gewaschen und getrocknet wird. Den Extrakt mit 10 ml 1 M NaCl trennt man an einer DEAE-Cellulose Ionentauschersäule (15 cm Länge, 2 cm Durchmesser, 1 M NaCl-Elutionslösung, 1,8 bar) [4,5]. Aus der Fraktion von 640 - 2500 ml fällt mit einer gesättigten wässrigen [P(C₆H₅)₄]Cl-Lösung farbloses [P(C₆H₅)₄]₂[B₆H₆(CH₂)₂B₆H₆] aus, das i. Vak. über KOH getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 395 mg (92%). Aus der in siedendem Ethanol hergestellten gesättigten Lösung bilden sich beim langsamen Abkühlen tetragonal prismatische Einkristalle von [P(C₆H₅)₄]₂[B₆H₆(CH₂)₂B₆H₆]·[C₂H₅OH]. Auf gleiche Weise erhält man [As(C₆H₅)₄]₂[B₆H₆(CH₂)₂B₆H₆] durch Fällung mit einer gesättigten Lösung von [As(C₆H₅)₄]Cl in Wasser. Beim Umkristallisieren aus heißem Aceton bilden sich farblose Nadeln von [As(C₆H₅)₄]₂[B₆H₆(CH₂)₂B₆H₆]·[(CH₃)₂CO].

b) Röntgenstrukturanalyse

Die Einkristalle wurden auf 0,3 mm Markröhrchen befestigt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem CAD4-Diffraktometer der Fa. Enraf-Nonius. Reflexsymmetrie und

fehlende systematische Auslöschungen deuteten im Falle des [As(C₆H₅)₄]₂[B₆H₆(CH₂)₂B₆H₆]·[(CH₃)₂CO] auf das triklin Kristallsystem hin. Die erfolgreiche Verfeinerung gelang in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P $\bar{1}$. Für [P(C₆H₅)₄]₂[B₆H₆(CH₂)₂B₆H₆]·[C₂H₅OH] kam aufgrund der systematischen Auslöschungen nur die monokline Raumgruppe P₂/n in Frage. Die Atomlagen ließen sich mit direkten Methoden bestimmen (SHELXS-86 [8]). Die Atomparameter wurden mit dem Programm SHELXL-93 [9] verfeinert. Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturanalyse sind in Tab. I aufgeführt. Die endgültigen Lageparameter und die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter enthalten Tab. II und III. Die wichtigsten interatomaren Abstände und Winkel sind in Tab. IV und V zusammengefaßt. Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 durchgeführt, die Zeichnungen mit dem modifizierten ORTEP-Programm angefertigt [10]. Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-404338 und CSD-404339 angefordert werden.

c) Spektren

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte mit einem PFT-Spektrometer AM 400 der Fa. Bruker, Karlsruhe, bei 128,358 MHz (¹B) mit CD₃CN als Lösungsmittel und internem Locksignal sowie BF₃O(C₂H₅)₂ in 0,1 M Lösung als externem Standard und 100,614 MHz (¹³C) sowie 400,000 MHz (¹H) mit TMS als externem Standard. Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer

Tab. II. Lageparameter ($\times 10^4$) und Äquivalenzwerte der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichungen von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)	Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
C1	– 80(6)	5784(4)	2246(3)	76(2)	CB5	6588(6)	7517(5)	4541(3)	87(2)
C2	1136(6)	6628(4)	2493(3)	75(2)	CB6	5429(6)	6970(4)	4753(3)	68(2)
B11	176(7)	4782(5)	1826(3)	60(2)	CC1	2414(5)	5589(3)	5013(2)	46(2)
B12	680(7)	3696(5)	1997(3)	69(2)	CC2	2169(6)	4590(4)	5066(3)	68(2)
B13	1576(7)	4383(5)	1471(4)	69(2)	CC3	1396(6)	3886(4)	4568(3)	83(2)
B14	106(8)	4267(5)	974(3)	74(2)	CC4	915(6)	4176(4)	4020(3)	72(2)
B15	– 771(8)	3585(6)	1515(4)	80(3)	CC5	1128(6)	5158(5)	3965(3)	85(2)
B16	573(7)	3251(5)	1179(3)	62(2)	CC6	1908(6)	5870(4)	4459(3)	80(2)
B21	804(8)	7526(5)	3000(4)	79(3)	CD1	4069(5)	5845(3)	6361(2)	47(2)
B22	– 541(9)	8185(6)	3107(4)	93(3)	CD2	5416(5)	5851(4)	6452(3)	58(2)
B23	1070(9)	8846(5)	3111(4)	94(3)	CD3	5826(6)	5301(4)	6898(3)	71(2)
B24	– 39(8)	7592(5)	3722(4)	79(3)	CD4	4940(6)	4737(5)	7251(3)	80(2)
B25	1550(8)	8260(6)	3744(4)	78(3)	CD5	3613(6)	4728(5)	7175(3)	92(2)
B26	290(8)	8843(5)	3820(4)	82(3)	CD6	3189(6)	5287(4)	6723(3)	77(2)
H12	1072(53)	3515(38)	2396(26)	94(19)	As2	4460(1)	2111(1)	9772(1)	51(1)
H13	2625(51)	4741(36)	1475(24)	87(17)	CE1	4043(5)	3297(4)	9541(2)	52(2)
H14	– 237(58)	4509(41)	592(28)	112(21)	CE2	2771(5)	3472(4)	9644(3)	61(2)
H15	– 1768(50)	3276(35)	1511(23)	80(16)	CE3	2431(6)	4284(4)	9442(3)	71(2)
H16	733(40)	2647(29)	888(20)	49(13)	CE4	3307(6)	4927(4)	9133(3)	66(2)
H22	– 1398(56)	8126(40)	2830(27)	105(21)	CE5	4569(6)	4774(4)	9031(3)	64(2)
H23	1461(52)	9376(38)	2816(25)	92(18)	CE5	4932(5)	3958(4)	9241(2)	56(2)
H24	– 468(43)	7130(31)	3948(21)	55(14)	CF1	4596(5)	2094(4)	10705(3)	52(2)
H25	2557(53)	8289(37)	4034(25)	96(18)	CF2	5475(6)	1588(4)	10976(3)	67(2)
H26	25(44)	9362(32)	4190(22)	67(15)	CF3	5476(6)	1478(4)	11636(3)	78(2)
O	4699(10)	200(8)	7300(5)	266(4)	CF4	4646(7)	1866(5)	12037(3)	85(2)
CS1	4952(9)	8087(6)	2787(4)	146(3)	CF5	3782(7)	2380(5)	11786(3)	89(2)
CS2	4632(10)	853(8)	6980(5)	164(4)	CF6	3776(6)	2479(4)	11112(3)	70(2)
CS3	5527(10)	9537(7)	3741(5)	175(4)	CG1	6098(5)	1924(4)	9426(3)	53(2)
As1	3470(1)	6549(1)	5710(1)	51(1)	CG2	7302(5)	2568(4)	9692(3)	71(2)
CA1	2458(5)	7451(4)	6088(2)	52(2)	CG3	8474(6)	2464(5)	9438(3)	82(2)
CA2	1924(6)	7994(4)	5671(3)	75(2)	CG4	8465(6)	1727(5)	8910(3)	92(2)
CA3	1152(6)	8634(4)	5920(3)	87(2)	CG5	7274(7)	1090(5)	8643(3)	89(2)
CA4	9045(7)	11254(4)	3409(3)	92(2)	CG6	6078(6)	1194(4)	8890(3)	67(2)
CA5	1482(7)	8211(5)	7006(3)	88(2)	CH1	2978(5)	1050(3)	9377(2)	48(2)
CA6	2248(6)	7561(4)	6756(3)	71(2)	CH2	2467(5)	290(4)	9711(3)	69(2)
CB1	5008(5)	7303(3)	5357(2)	53(2)	CH3	847(6)	– 438(4)	8786(3)	84(2)
CB2	5741(6)	8159(4)	5760(3)	80(2)	CH4	2441(6)	1078(4)	8747(3)	68(2)
CB3	6904(7)	8693(5)	5545(4)	99(3)	CH5	1352(6)	324(4)	8454(3)	80(2)
CB4	7316(7)	8358(5)	4932(4)	99(3)	CH6	1377(6)	– 461(5)	9407(3)	88(2)

NIC-5-DBX der Fa. der Firma Nicolet an Preßlingen mit 3 mg des Hexaborates in 250 mg KBr registriert. Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente das FT-Raman-Spektrometer IFS-66 der Fa. Bruker bei Anregung mit einem YAG-Laser bei 1064 nm.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Nach kürzlich durchgeführten Berechnungen zur elektronischen Struktur an B_6 -Käfigmolekülen mit einer Elektronen-Lokalisierungs-Funktion

(ELF) [11] liegt das Maximum der Elektronendichte oberhalb der Oktaederflächen. Es entspricht den 3-Zentren-2-Elektronenbindungen der BBB-Facetten. Bei Substitutionsreaktionen ist daher von einem elektrophilen Angriff in diesen Bereichen auszugehen. Im Fall des 1,2-Dibrommethans bewirken die Br-Atome durch ihren –I-Effekt eine Positivierung der Methylengruppen. So greift das C-Atom 1 eine der Oktaederflächen des B_6 -Käfigs elektrophil an, wobei gleichzeitig ein Bromidion abgespalten wird. Der Übergangszustand stabilisiert

Tab. III. Lageparameter ($\times 10^4$) und Äquivalenzwerte der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) mit Standardabweichungen von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$.

Atom	x	y	z	U(eq)
C1	434(3)	5141(6)	5217(1)	60(1)
H1A	865(27)	6349(53)	5161(13)	80(12)
H1B	1082(29)	4102(55)	5241(13)	89(12)
B1	5(3)	5256(6)	5751(1)	53(1)
B2	– 422(4)	6973(7)	6163(2)	67(1)
B3	537(3)	5457(7)	6405(2)	63(1)
B4	– 306(3)	3730(7)	6218(2)	61(1)
B5	– 1251(3)	5218(7)	5985(2)	60(1)
B6	– 703(3)	5407(7)	6581(1)	58(1)
H2	– 438(38)	8437(72)	6133(19)	140(18)
H3	1363(27)	5568(50)	6570(13)	78(11)
H4	– 218(29)	2244(59)	6272(14)	95(13)
H5	– 2008(26)	5194(50)	5817(12)	76(11)
H6	– 995(24)	5513(47)	6955(12)	69(10)
H _{fac}	347(53)	6395(99)	6065(26)	211(14)
O	0	0	5000	278(6)
CS1	– 990(8)	– 405(14)	4764(4)	132(5)
CS2	– 1923(10)	– 721(14)	4597(4)	114(4)
P1	9751(1)	2039(1)	1464(1)	44(1)
CA1	10609(2)	3494(4)	1165(1)	44(1)
CA2	10157(3)	4930(5)	902(1)	61(1)
CA3	10778(3)	6066(5)	656(1)	66(1)
CA4	11835(3)	5780(6)	671(1)	71(1)
CA5	12296(3)	4360(6)	925(1)	68(1)
CA6	11679(2)	3204(5)	1172(1)	53(1)
CB1	8840(2)	3452(4)	1746(1)	45(1)
CB2	7765(2)	3336(5)	1617(1)	55(1)
CB3	7101(3)	4532(6)	1817(1)	71(1)
CB4	7501(3)	5796(6)	2150(1)	74(1)
CB5	8570(3)	5901(6)	2286(1)	69(1)
CB6	9241(3)	4731(5)	2083(1)	59(1)
CC1	10484(2)	644(5)	1908(1)	49(1)
CC2	10461(3)	832(5)	2423(1)	56(1)
CC3	11018(3)	– 360(6)	2740(1)	78(1)
CC4	11609(3)	– 1700(6)	2555(2)	77(1)
CC5	11644(3)	– 1856(6)	2052(2)	72(1)
CC6	11083(3)	– 730(5)	1727(1)	59(1)
CD1	9067(2)	615(5)	1011(1)	48(1)
CD2	8495(3)	– 837(5)	1173(1)	56(1)
CD3	7979(3)	– 1941(6)	833(1)	66(1)
CD4	8027(3)	– 1701(5)	328(1)	63(1)
CD5	8582(3)	– 288(6)	167(1)	70(1)
CD6	9103(3)	871(5)	502(1)	59(1)

sich durch Verdrängung eines H-Atoms auf eine Facette des Käfigs und Knüpfung der B–CH₂CH₂Br-Bindung. Wie bei den erwähnten Monoalkylverbindungen [2] entsteht das Zwischenprodukt in protonierter Form. Auf gleiche Weise kann dieses einen weiteren Cluster mit dem C-Atom 2 elektrophil angreifen und so die μ -Dimethylenverbindung

Tab. IV. Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$] in $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$.

C1 – C2	1,514(7)	C2 – C1 – B11	117,3(5)
C1 – B11	1,602(8)	C1 – C2 – B21	113,6(5)
C2 – B21	1,607(9)	C1 – B11 – B15	136,6(5)
B11 – B15	1,733(9)	C1 – B11 – B14	136,8(5)
B11 – B14	1,764(9)	B15 – B11 – B14	58,2(4)
B11 – B12	1,764(10)	C1 – B11 – B12	137,2(5)
B11 – B13	1,799(10)	B15 – B11 – B12	58,4(4)
B12 – B16	1,676(9)	B14 – B11 – B12	86,0(4)
B12 – B13	1,691(10)	C1 – B11 – B13	136,8(5)
B12 – B15	1,705(10)	B15 – B11 – B13	86,7(4)
B12 – H12	0,97(5)	B14 – B11 – B13	58,3(4)
B13 – B16	1,678(9)	B12 – B11 – B13	56,7(4)
B13 – B14	1,736(10)	C2 – B21 – B25	135,7(6)
B13 – H13	1,08(5)	C2 – B21 – B24	134,6(5)
B14 – B16	1,676(10)	B25 – B21 – B24	57,8(4)
B14 – B15	1,700(11)	C2 – B21 – B23	139,7(6)
B14 – H14	0,96(6)	B25 – B21 – B23	58,8(4)
B15 – B16	1,694(11)	B24 – B21 – B23	85,7(5)
B15 – H15	1,02(5)	C2 – B21 – B22	138,2(6)
B16 – H16	1,00(4)	B25 – B21 – B22	85,9(5)
B21 – B25	1,734(10)	B24 – B21 – B22	57,0(4)
B21 – B24	1,737(10)	B23 – B21 – B22	56,5(5)
B21 – B23	1,761(10)		
B21 – B22	1,822(12)		
B22 – B26	1,676(11)		
B22 – B23	1,698(12)		
B22 – B24	1,701(11)		
B22 – H22	1,00(6)		
B23 – B26	1,678(11)		
B23 – B25	1,717(11)		
B23 – H23	1,03(5)		
B24 – B26	1,666(10)		
B24 – B25	1,678(10)		
B24 – H24	0,88(4)		
B25 – B26	1,673(11)		
B25 – H25	1,15(5)		
B26 – H26	1,05(4)		

bilden, die in zweifach protonierter Form vorliegt. Im Gegensatz zu den Umsetzungen von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ mit 1, ω -Dihalogenalkanen des Typs X–(CH₂)_n–X mit $n = 3, 4$ [4] erhält man hier keine *ansa*-Methylenverbindungen, da wegen der zu kurzen Alkylkette keine Möglichkeit zum Ringschluß mehr besteht.

Erst in stärker basischem Medium, beispielsweise durch Fällung aus einer Lösung der $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ -Salze in Dichlormethan mit einer gesättigten Lösung von Alkalihydroxid in Ethanol, erhält man deprotonierte vierfach negativ geladene Anionen. Die in Wasser recht gut löslichen Alkalisalze zeigen darin eine basische Reaktion:

Tab. V. Ausgewählte Bindungslängen [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$] in $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$.

C1 – C1 ^a	1,538(6)	C1 ^a – C1 – B1	114,0(4)
C1 – B1	1,590(5)	C1 ^a – C1 – H1A	110(2)
C1 – H1A	1,08(4)	B1 – C1 – H1A	108(2)
C1 – H1B	1,13(4)	C1 ^a – C1 – H1B	114(2)
B1 – B4	1,776(6)	B1 – C1 – H1B	107(2)
B1 – B5	1,777(6)	H1A – C1 – H1B	102(3)
B1 – B2	1,821(7)	C1 – B1 – B4	136,4(4)
B1 – B3	1,824(6)	C1 – B1 – B5	136,2(3)
B1 – H _{fac}	1,25(7)	B4 – B1 – B5	57,8(2)
B2 – B6	1,691(7)	C1 – B1 – B2	137,7(4)
B2 – B5	1,729(7)	B4 – B1 – B2	85,9(3)
B2 – B3	1,749(7)	B5 – B1 – B2	57,4(3)
B2 – H2	1,11(5)	C1 – B1 – B3	138,3(3)
B2 – H _{fac}	1,13(7)	B4 – B1 – B3	57,4(2)
B3 – B6	1,695(6)	B5 – B1 – B3	85,5(3)
B3 – B4	1,729(7)	B2 – B1 – B3	57,3(3)
B3 – H3	1,10(3)		
B3 – H _{fac}	1,16(7)		
B4 – B6	1,703(7)		
B4 – B5	1,716(6)		
B4 – H4	1,13(4)		
B5 – B6	1,688(5)		
B5 – H5	1,02(3)		
B6 – H6	1,11(3)		

^a $-x, -y+1, -z+1$.

Bei vorsichtigem Ansäuern entstehen quantitativ die protonierten zweifach negativen Anionen, die mit $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ - oder $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ -Kationen in Wasser schwerlösliche, in Dichlormethan, Acetonitril, Chloroform und Aceton gut, sowie in Ethanol mäßig lösliche Salze bilden. Die potentiometrische Titration dieses korrespondierenden Brönsted Säure-Base-Paares liefert eine typische Pufferkurve, aus der man den pK_a -Wert der Verbindung mit 10,9 bestimmen kann.

Beschreibung der Kristallstrukturen

Die Verknüpfung von zwei B_6 -Clustern durch eine Ethylenbrücke wirkt sich nur wenig auf die Geometrie der oktaedrischen Käfige aus. Wegen der sehr ähnlichen Strukturen in beiden Salzen ist in Abb. 1 nur das Diclusteranion von **II** exemplarisch dargestellt. Wie bei den Methylderivaten [1,3] findet man eine leichte Streckung in Richtung der substituierten Achsen. Die B1–B6-Abstände sind im Falle des $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ -Salzes **II** um 2,5%, im Falle des

$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ -Salzes **I** um 1,5% länger als die Diagonalen der quadratischen Basis B2–B4 und B3–B5. Die B–C-Bindungsabstände zeigen mit 1,60 $\text{\AA}$ den erwarteten Wert. Für die an B2 bis B6 gebundenen H-Atome werden die üblichen Bindungslängen von 0,9 bis 1,1 $\text{\AA}$ gefunden. Die Bindungswinkel der Oktaederfacetten weichen nur wenig von 60° ab. Die C–C-Bindungsabstände der Brückenkohlenstoffatome liegen mit 1,51 (**I**) bzw. 1,54 $\text{\AA}$ (**II**) in den gewohnten Größenordnungen. Die Bindungswinkel um diese Atome sind jedoch etwas größer als der Tetraederwinkel. Da das Diclusteranion von **II** auf einem Symmetriezentrum liegt, ergibt sich der Diederwinkel der Brücke zu 0° . In **I** sind beide B_6 -Cluster kristallographisch unabhängig, und der Torsionswinkel beträgt $8,8^\circ$.

Wie schon vor längerer Zeit für die Stammverbindung $[\text{B}_6\text{H}_7]^-$ [12] und kürzlich an dem Monomethylderivat [3] röntgenographisch nachgewiesen, läßt sich auch bei **II** das zusätzliche Proton H_{fac} verfeinern. Es ist oberhalb der auffällig aufgeweiteten B1–B2–B3-Facette, deren Kanten um bis zu 5 % im Vergleich zu den übrigen Kanten des B_6 -Käfigs länger sind, mit den Abständen B1– H_{fac} : 1,25; B2– H_{fac} : 1,13 und B3– H_{fac} : 1,16 $\text{\AA}$ lokalisiert. Das gelingt nicht im Fall des $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ -Salzes, bei dem man aber ebenfalls die aufgeweiteten Facetten B11–B12–B13 und B21–B22–B23 findet, über denen das faciale Proton lokalisiert sein dürfte. Damit zeigt sich wie im Falle der Monomethylverbindung [3], daß das in Lösung fluktuierende zusätzliche Proton im kristallinen Zustand auf einer zum Alkylsubstituenten benachbarten Oktaederfläche fixiert ist.

$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit

Abb. 1. Struktur des $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ -Anions in **I** mit 50 % Schwingungsellipsoiden (H-Atome als Kugeln gleicher Größe) und Atombezeichnungen.

Abb. 2. Stereopaare der Elementarzellen von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ (I) und $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ (II).

zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (Abb. 2, I). Abwechselnd mit den Kationen bilden die Diclusteranionen Schichten parallel zur a,b -Ebene und sind gegen diese mit einem Winkel von 36° geneigt. Jeweils an einem Ende der Diclusteranionen sind zwischen den B_6 -Käfigen die Acetonmoleküle eingelagert.

$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$. Wegen der symmetrieeerzeugten Anionenhälften enthält die Elementarzelle nur zwei Formeleinheiten (Abb. 2, II). Die Diclusteranionen erstrecken sich in Richtung der c -Achse und bilden parallel zur a,b -Ebene abwechselnd mit den Kationen ineinander verzahnte Schichten. Die Alkoholmoleküle sind zwischen den Ethanbrücken in Richtung der b -Achse eingelagert. Da das Sauerstoffatom auf einem Inversionszentrum liegt, besetzt der Ethylrest statistisch zwei äquivalente Lagen.

Tab. VI. ^{11}B -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale, chemische Verschiebungen δ [ppm], Kopplungskonstanten J [Hz], Intensitäten I und Zuordnungen von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6]$ bei RT.

Signal ^a		δ	$^1J(\text{B,H})$ $^1J(\text{C,H})$	I	Zuordnung
^{11}B	s	– 0,12		1	B(1)
	d	–13,41	141	4	B(2-5)
	d	–17,96	139	1	B(6)
^{13}C	t	16,20	102,4		C1
^1H	s	1,72			H(B)
	s	0,72			H(C)
	s	– 4,95			H _{fac}

^a Signalformen der protonengekoppelten Spektren, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett.

NMR-Spektren

Entsprechend der lokalen C_{4v} -Symmetrie in den B_6 -Gerüsten beobachtet man in den ^{11}B -NMR-Spektren von $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ drei Signale der nicht äquivalenten Atome ipso-B(1), äquatorial-B(2-5) und antipodal-B(6) im Intensitätsverhältnis 1:4:1 (Abb. 3). Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten unterscheiden sich nur wenig von denen der Monoethylverbindung $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_5)]^-$ [1].

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6]$ beobachtet man für die äquivalenten Methylenkohlenstoffatome aufgrund der Kopplung von ^{13}C mit ^1H ein Triplett bei 16,20 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 120,4 Hz (Tab. VI). Es zeigt jedoch wegen der Kopplung zum Bor eine starke Linienverbreiterung, die auf das Quadrupolmoment dieses Kerns zurückzuführen ist.

Abb. 3. ^{11}B - (a) und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (b) von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_6]$.

Abb. 4. IR- und Raman-Spektrum von $\text{Cs}_4[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_5]$, $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$.

Im ^1H -NMR-Spektrum ergeben die an die B_6 -Käfige gebundenen H-Atome ein Singulett bei 1,72, die Methylenprotonen ebenfalls ein Singulett bei 0,72 ppm. Das über den Facetten fluktuierende Proton H_{fac} findet man als breites Singulett bei –4,95 ppm. Die chemischen Verschiebungen der NMR-Spektren sind in Tab. VI zusammengefaßt.

Schwingungsspektren

In den in Abb. 4 wiedergegebenen IR- und Raman-Spektren von $\text{Cs}_4[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{B}_6\text{H}_5]$ werden die C-H-Valenzschwingungen als intensive Banden zwischen 2908 und 2789 cm^{-1} beobachtet. Als Folge der gegenüber $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ erniedrigten Symmetrie sind die Absorptionen der B–H-Valenz-

schwingungen zwischen 2463 und 2396 cm^{-1} und der B_6 -Gerüstschwingungen im Raman-Spektrum vielfach aufgespalten. Wegen der starken Kopplungen zwischen Käfig- und Substituentenschwingungen ist eine eindeutige Zuordnung der Banden schwierig. Die B–C-Valenzschwingung läßt sich nach Berechnungen aus Normalkoordinatenanalysen an isotopierten $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)]$ -Derivaten [3] bei 1144 cm^{-1} im IR-Spektrum und 1150 cm^{-1} im Raman-Spektrum lokalisieren.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] J. Baurmeister, A. Franken, W. Preetz, Z. Naturforsch. **50b**, 772 (1995).
- [2] A. Heinrich, W. Preetz, Z. Naturforsch. **43b**, 1327 (1988).
- [3] J. Baurmeister, A. Franken, W. Preetz, Z. Naturforsch. **50b**, 623 (1995).
- [4] W. Lübke, A. Franken, W. Preetz, Z. Naturforsch. **49b**, 1115 (1994).
- [5] A. Franken, W. Preetz, Z. Naturforsch. **49b**, 1263 (1994).
- [6] A. Franken, W. Preetz, Z. Naturforsch. **50b**, 767 (1994).
- [7] A. Franken, W. Preetz, Z. Naturforsch. **50b**, 781 (1995).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen (1986).
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen (1993).
- [10] C. K. Johnson, ORTEP-II, Rep. ONRL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee USA (1976).
- [11] A. Burckhardt, U. Wedig, H. G. von Schnering, A. Savin, Z. Anorg. Allg. Chem. **619**, 437 (1993).
- [12] K. A. Solntsev, Yu. A. Buslaev, N. T. Kuznetsov, Russ. J. Inorg. Chem. **31**, 633 (1986).