

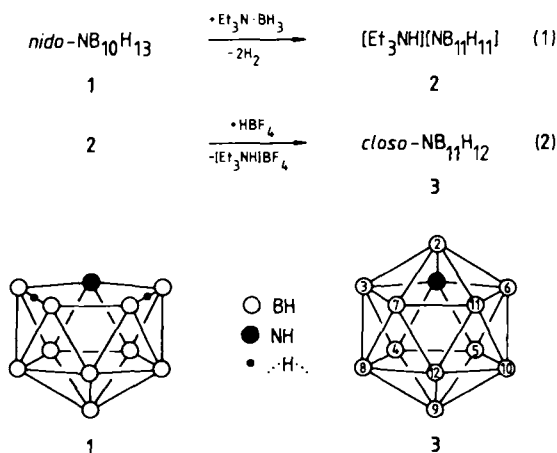
closo-Azadodecaboran NB₁₁H₁₂**

Von Jens Müller, Jan Runsink und Peter Paetzold*

Rhomboedrisch verzerrte B₁₂-Ikosaeder sind die Baueinheiten von elementarem Bor, Anionen mit exakter Ikosaedersymmetrie finden sich in Lösungen von Na₂[B₁₂H₁₂], und zu den Heterododecaboranen mit neutralen, isolierten Ikosaedereinheiten zählen die drei isomeren Dicarbadodecaborane C₂B₁₀H₁₂. Sie enthalten mit Kohlenstoff das elektronegativste Element, das in Molekülverbindungen mit der Koordinationszahl 6 auftritt. Würde sich der noch elektronegativere Stickstoff als Heteroatom in ein Ikosaedergerüst der Zusammensetzung NB₁₁H₁₂ isoelektronisch zu C₂B₁₀H₁₂ und B₁₂H₁₂²⁻, einbauen lassen?

Eingedenk der Synthese von 1,2-C₂B₁₀H₁₂ durch Schließen der offenen *arachno*-Struktur von B₁₀H₁₂L₂ (L = Lewis-Base) mit den beiden C-Atomen von C₂H₂ haben wir immer wieder versucht, analoge Umsetzungen mit den zu Acetylen isoelektronischen Iminoboranen^[1], z. B. MeB≡NMe, durchzuführen, hatten dabei aber keinen Erfolg. Die Iminoborane reagieren schneller mit sich selbst unter Oligomerisierung als mit B₁₀H₁₂L₂. Da uns jedoch unlängst die Herstellung von *nido*-NB₁₀H₁₃ 1 gelungen war^[2], bot sich jetzt die Chance, das *nido*-Gerüst von 1 durch ein BH-Fragment zu schließen^[3]. Bei Zugabe von BH₃ zu 1 sollten zwei der hydridischen H-Atome von BH₃ mit den beiden protonischen H-Brückenatomen von 1 zu H₂ komproportionieren.

Tatsächlich läßt sich das offene Clusterboran 1 in einem Überschuß von Et₃N · BH₃ bei 140 °C schließen [Gl. (1)], jedoch erhält man zunächst quantitativ die ionogen gebaute Verbindung 2^[4]. Aus dieser entsteht mit HBF₄ die korrespondierende Säure 3, unser Zielmolekül, als sublimierbarer, farbloser Feststoff^[5] [Gl. (2)].



Der Beweis für die Konstitution von 3 läßt sich NMR-spektroskopisch führen: Drei ¹¹B-NMR-Dublett-Signale im Verhältnis 5:5:1^[5] weisen auf ein B₁₁-Gerüst mit fünfzähliger Symmetrie und 11 terminalen H-Atomen hin. Das 2D-¹¹B-¹H-NMR-Spektrum belegt, daß ein Satz von fünf äquivalenten B-Atomen (B7 bis B11) sowohl an einen zweiten derartigen Satz (B2 bis B6) als auch an ein einzelnes B-Atom auf der C₅-Achse (B12) gebunden ist. Außerdem ist kein

Kreuzpeak beobachtbar, der eine Bindung zwischen B12 und den Atomen B2 bis B6 anzeigen würde. Die Kopplungskonstanten J_{BH} = 177, 147 und 150 Hz für B2 bis B6, B7 bis B11 bzw. B12 deuten an, daß die dem N-Atom benachbarten B-H-Bindungen stärker sind als die übrigen. Beim mit 3 vergleichbaren *closo*-1-Methyl-1-phosphadodecaboran MePB₁₁H₁₁ geben die entsprechenden Kopplungskonstanten von 164, 150 und 150 Hz^[6] denselben Trend wieder. Die sich überlagernden Quartetts der drei Arten von H-Atomen sind im ¹H-NMR-Spektrum nicht auflösbar, ihre chemischen Verschiebungen^[5] lassen sich aber im 2D-¹¹B-¹H-NMR-Experiment anhand dreier Kreuzpeaks bestimmen. Das N-gebundene H-Atom liefert im ¹H-NMR-Spektrum ein 1:1:1-Triplett mit J_{NH} = 62.5 Hz, eine Folge der symmetrischen Ladungsverteilung um das auf der C₅-Achse liegende ¹⁴N-Atom.

Die Titelverbindung ist das erste Cluster-Molekül mit einem sechsfach koordinierten N-Atom im Gerüst.

Arbeitsvorschrift

3: 0.50 g 1 [2] werden in 1.00 g Triethylamin-Boran gelöst und 3.5 h auf 140 °C erhitzt. Nach Entfernen von überschüssigem Et₃N · BH₃ im Vakuum bleibt NMR-spektroskopisch reines Produkt 2 zurück, das man in 5 mL einer 54proz. Lösung von HBF₄ in Diethylether aufnimmt. Die Lösung extrahiert man fünfmal mit je 20 mL Toluol, engt die Toluolphase zur Trockene ein und sublimiert bei 50 °C/0.001 Torr 0.25 g (47%) 3.

Eingegangen am 24. August 1990 [Z 4150]

CAS-Registry-Nummern:

1, 131179-98-1; 2, 131180-01-3; 3, 131179-99-2; Et₃N · BH₃ 1722-26-5; HBF₄, 16872-11-0.

[1] P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 123.

[2] J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroatom Chem.* 1 (1990) 461.

[3] N. N. Greenwood, J. H. Morris, *Proc. Chem. Soc.* 1963, 338; J. S. Beck, A. P. Kahn, L. G. Sneddon, *Organometallics* 5 (1986) 2552.

[4] 2: NMR-Spektren in CD₂Cl₂ bei 25 °C: ¹H-NMR (300 MHz, TMS): δ = 1.28 (t, J = 7.2 Hz, 9H; CH₃), 1.79 und 1.98 (H an B2 bis B11 bzw. H an B12; gemessen und zugeordnet als Kreuzpeaks im 2D-¹¹B-¹H-NMR-Spektrum), 3.08 (q, J = 7.2 Hz mit d, J = 5.0 Hz, 6H; CH₂), 7.6 (breit, 1 H; NH); ¹¹B-NMR (96.23 MHz, Et₂O · BF₃): δ = -10.3 (d, J = 147 Hz, 10B; B2 bis B11), -1.0 (d, J = 137 Hz, 1B; B12).

[5] 3: NMR-Spektren in C₆D₆ bei 25 °C: ¹H-NMR (300 MHz, TMS): δ = 1.91, 2.46, 3.19 (H an B2 bis B6, an B7 bis B11, an B12; Messung und Zuordnung vgl. [4]), 2.95 (t; NH). ¹¹B-NMR (96.23 MHz, Et₂O · BF₃): δ = -11.9 (d, ν_{1/2} = 55 Hz; B7 bis B11), -9.8 (d, ν_{1/2} = 106 Hz; B2 bis B6), 2.7 (d; B12). ¹⁴N{¹H}-NMR (5.79 MHz, CH₃NO₂): δ = -282 (ν_{1/2} = 78 Hz). IR(CCl₄): ν̄ [cm⁻¹] = 3299 (NH), 2622, 2579 (BH).

[6] T. D. Getman, H.-B. Deng, L.-Y. Hsu, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3612.

Radikalkationensalze von 1,3,6,8-Tetrakis(methylthio)pyren, neue, leicht zugängliche Verbindungen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit und hervorragender Stabilität**

Von Gerhard Heywang* und Sigmar Roth

Professor Rudolf Gompper zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit der Entdeckung des Charge-Transfer-Komplexes aus Tetracyanquinodimethan (TCNQ) und Tetrathiafulvalen

[*] Prof. Dr. P. Paetzold, J. Müller
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, W-5100 Aachen

Dr. J. Runsink
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, W-5100 Aachen

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

[*] Dr. G. Heywang
ZF-FKH, Geb. Q18
Bayer AG
W-5090 Leverkusen

Dr. S. Roth
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie (Kennzeichen 3 M 4022 9) gefördert.