

Neue Wege zum Aza-*nido*-decaboran-Gerüst¹⁾

Jens Müller^a, Peter Paetzold^{*a}, Ulli Englert^a und Jan Runsink^b

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Aachen^a,
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen^b,
Templergraben 55, W-5100 Aachen

Eingegangen am 21. August 1991

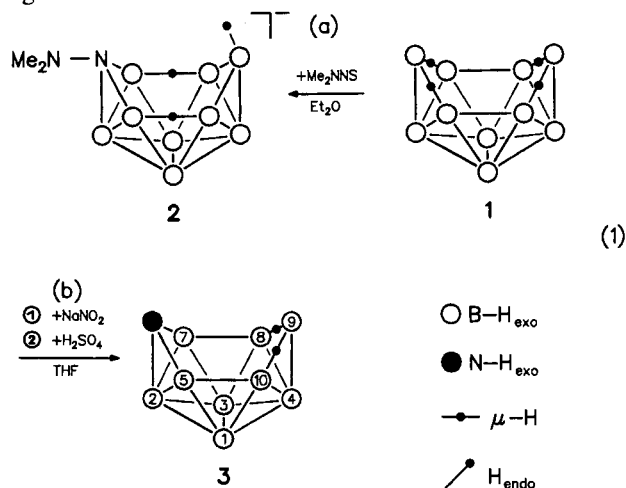
Key Words: Aza-*nido*-decaborane(12) / Aza-*arachno*-undecaborate(1-)

Novel Syntheses of the Aza-*nido*-decaborane Skeleton

The known *nido*-NB₉H₁₂ (**3**) can be synthesized by thermolysis of either *arachno*-B₉H₁₃(NH₃) (**4**) in xylene (11%) or *arachno*-B₁₀H₁₂(N₃)(NH₂) (**5**) in diglyme (100%). The deprotonation of **5** yields the anion *arachno*-[NB₁₀H₁₃(N₃)]⁻ (**6**), whose skeleton is derived from the closed 13-vertex deltahedron. On protonation, a degradation of **6** is observed to give *nido*-NB₉H₁₁(N₃) (**7**), which crystallizes in the monoclinic space group *P*2₁/*c*.

The borane **3** is attacked by Et₃N · BH₃ with evolution of H₂ and formation of the 6-BH₂-NEt₃ derivative of **3** (**8**). Both *nido*-species **8** and **7** add the isonitrile CN*t*Bu at the position 9 to yield the *arachno*-products **9** and **10**, respectively. The adduct **11** is formed from **7** and the azadiboriridine (-*t*BuB-B*t*Bu-N*t*Bu-).

Nachdem ein Zugang zum Aza-*arachno*-decaboran-Gerüst vom Typ [NB₉H₁₂X]⁻ (**2**) aus *nido*-Decaboran(14), B₁₀H₁₄ (**1**), nach Gl. (1a) schon im Jahre 1967 eröffnet worden war²⁾, wurde über die Bildung von Aza-*nido*-decaboran, NB₉H₁₂ (**3**), nach Gl. (1b) im Jahre 1981 berichtet^{3,4)}; der Mechanismus bedarf in beiden Fällen noch weiterer Klärung.

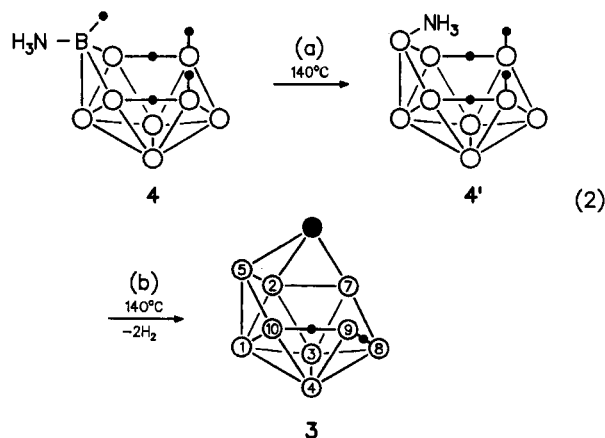


Wir berichten hier über drei weitere Wege zum Aza-*nido*-decaboran-Gerüst und machen Angaben zur Struktur und zu einigen Reaktionen der Produkte.

Bildung von Aza-*nido*-decaboran

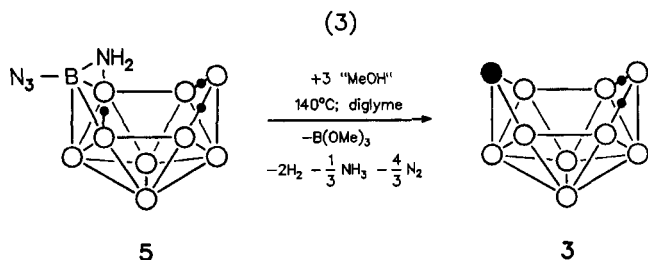
Ammin-*arachno*-Nonaboran, B₉H₁₃(NH₃) **4**, läßt sich aus **1** über das Salz Na[B₁₀H₁₃(NH₃)] durch saure Solvolyse herstellen^{5,6)}, entsteht aber auch durch hydrolytischen Abbau von *arachno*-B₁₀H₁₂(N₃)(NH₂) (**5**)⁷⁾. Wir fanden jetzt, daß **4** sich in siedendem Xylol zersetzt, und daß man aus der Produktmischung *nido*-NB₉H₁₂ (**3**) mit 11% Ausbeute iso-

lieren kann. Wir nehmen an, daß die Liganden *exo*-NH₃ und *endo*-H an demselben B-Atom von **4** zunächst ihre Stellung gemäß Gl. (2a) vertauschen; entsprechende *exo/endo*-Isomerisierungen wurden im Falle von *arachno*-B₁₀H₁₂L₂ (L = Lewisbase) beobachtet⁸⁾. In Konfigureren **4'** von **4** hat das N-Atom der Base NH₃ eine Position, die es nach der Abspaltung von H₂ für den Einbau in das Cluster-Gerüst nach Gl. (3b) prädestiniert. Anhand der Gerüst-Numerierung kann man sich klarmachen, daß die Produkt-Moleküle von Gl. (2) und (1b) dieselben Moleküle aus jeweils anderer Perspektive darstellen.



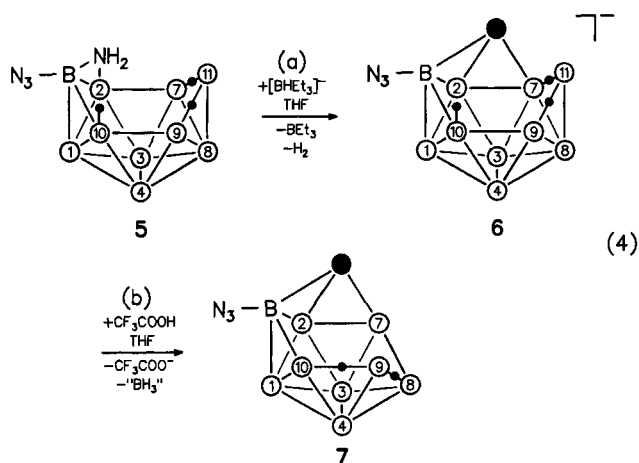
Auch die Thermolyse von **5** erbringt das Azaboran **3**. In siedendem Xylol entsteht dabei **3** als NMR-spektroskopisch nachweisbare Komponente einer Mischung, aus der wir bisher nur *nido*-NB₁₀H₁₃ abgetrennt und rein isoliert haben⁷⁾. In Diglyme bildet sich dagegen bei 140°C das Produkt **3** aus **5** gemäß Gl. (3) quantitativ. In der Produktmischung läßt sich das Boran B(OMe)₃ NMR-spektroskopisch nachweisen, so daß wir den in Gl. (3) angegebenen stöchiometrie-

trischen Verlauf annehmen. Das dabei formulierte, als Zwischenprodukt freigesetzte hypothetische Methanol muß aus dem Lösungsmittel stammen. Für diese Stöchiometrie spricht auch, daß 90% der berechneten Gasmenge aufgefangen werden können, wobei die Gase NH_3 und N_2 der vollständigen Disproportionierung und keinem anderen denkbaren Zerfallsweg eines hypothetischen Zwischenprodukts HN_3 entsprechen.



Bildung von Azidoaza-*nido*-decaboran

Das Azido-Derivat $\text{NB}_9\text{H}_{11}(\text{N}_3)$ (7) der Stammverbindung NB_9H_{12} (3) läßt sich aus dem Decaboran 5 durch eine Deprotonierungs-/Protonierungs-Sequenz nach Gl. (4) ohne Isolierung des Zwischenprodukts 6 mit 33% Ausbeute gewinnen⁷⁾. Nach den Folgeprodukten des hypothetischen Produkts $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$, die sich im Überschuß des Protonierungsmittels CF_3COOH bilden müssen, wurde nicht gesucht. Die Struktur des racemischen Produkts 7 (Punkgruppe C_1) wurde in Lösung durch 2D-NMR-Spektren⁷⁾ und damit übereinstimmend im Kristall durch Röntgenstrukturanalyse (s.u.) gesichert. Numerierung und perspektivische Darstellung von 7 in Gl. (4) entsprechen der Stammverbindung 3 in Gl. (2).



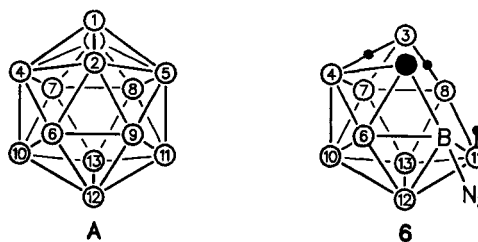
Der Struktur des intermediär gebildeten Anions $[\text{NB}_{10}\text{H}_{13}(\text{N}_3)]^-$ (6) gebührt Aufmerksamkeit, da sie mechanistische Einblicke in den Einbau eines N-Atoms in ein Bor-Clustergerüst verspricht. Analysenreine, farblose, feste, für die Röntgenstrukturanalyse leider ungeeignete Salze des Anions 6 lassen sich mit den Kationen $[\text{Li}(\text{tmeda})_2]^+$, $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]^+$ oder $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$ in Ausbeuten von 99, 99 bzw. 82% (jeweils Rohprodukt) isolieren. Zehn verschiedene ^{11}B -NMR-Verschiebungen von 6 (Tab. 1) lassen auf die Punktgruppe C_1 schließen. Den starken BH_{exo} -Kopplungen

von B1–B4 und B7–B10 entsprechen im ^{11}B -NMR-Spektrum Dubletts mit Kopplungen im Bereich 122–147 Hz; das Singulett für B5 zeigt die Stellung der N_3 -Gruppe an. Die im 2D- $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum gefundenen Kreuzpeaks können eindeutig auf die in Gl. (4) angegebene Konnektivität zurückgeführt werden. Es fehlen lediglich die Kreuzpeaks zwischen den Paaren B2/B5, B2/B7, B7/B11 und B9/B11, und auch hieraus lassen sich konstitutionelle Schlüsse ziehen, wenn man bedenkt, daß die BB-Kopplungen solcher B-Atome, die durch H-Atome verbrückt sind oder mit einem N-Atom zusammen in einem Dreieck des Polyedergerüsts stehen, schwach sind und ihre Kreuzpeaks vielfach verschwinden^{4,9)}. Die Bindungen B2–B5 und B2–B7 bilden Dreiecke mit der NH -Gruppe, und die Bindungen B7–B11 und B9–B11 sind H-verbrückt. Wie im Ausgangsmolekül 5 ist an das Atom B10 ein *endo*-H-Atom gebunden, wie das zusätzliche Dublett für B10 mit $J = 55$ Hz anzeigt. Daß das abgespaltene Proton aus der NH_2 -Gruppe von 5 stammt, folgt aus der nicht aufgespaltenen IR-Bande bei 3402 cm^{-1} , die zu einer NH -Gruppe gehört, und aus dem ^1H -NMR-Signal bei $\delta = 3.71$, das im Verhältnis 1:30 zu den Phenylprotonen des Kations $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ($\delta = 7.45\text{--}7.68$) steht. Aus dem 2D- $^1\text{H}/^{11}\text{B}$ -Spektrum lassen sich die chemischen Verschiebungen von neun *exo*-ständigen und dem einen *endo*-ständigen H-Atom ablesen.

Eine strukturelle Besonderheit kommt dem Atom B11 samt den drei mit ihm verknüpften H-Atomen zu. Einem einzigen durch Kreuzpeak mit dem ^{11}B -NMR-Signal von B11 ausgewiesenen breiten Signal dieser H-Atome bei $\delta = 2.01$ steht ein $\delta(^{11}\text{B})$ -Quartett gegenüber, dessen Kopplung mit $J = 85$ Hz einem Mittelwert der Kopplungen zweier brückenständiger und eines terminalen H-Atoms entspricht. Offenbar liegt ein Austauschprozeß vor, der die drei H-Atome im NMR-Spektrum äquivalent macht. Dieser Befund macht die leichte Abspaltung der gesamten BH_3 -Gruppe bei der Protonierung von 6 nach Gl. (4b) plausibel.

Die strukturelle Verwandtschaft der beiden *arachno*-Verbindungen 5 und 6 wird auch durch die ähnliche Abfolge der ^{11}B -NMR-Signale beleuchtet (Tab. 1). Erwartungsgemäß liegen aber die Signale des Anions 6 durchwegs hochfeldverschoben zu denen von 5. Auffällig groß ist allerdings der Verschiebungsunterschied von 31 ppm für die Atome B3 von 5 und 6, der widerspiegelt, daß die dem Atom B3 in 5 gegenüberliegende, mit 203 pm extrem lange Bindung B2–B7 im Anion 6 durch eine NH -Gruppe überbrückt wird. Schließlich stimmen die chemischen Verschiebungen von 5 und 6 mit weithin gültigen, für Bor-Clusterverbindungen entwickelten Regeln überein¹⁰⁾.

Das aus 11 Gerüstatomen bestehende *arachno*-Anion 6 leitet sich offenbar vom 22Flächner-Gerüst des hypotheti-



Tab. 1. NMR-Daten von 5–11^{a)} [$J(\text{BH}_{\text{exo}})$ -Werte in Hz]^{b)}

B-Atom	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
5 ^{c)}										
$\delta(^{11}\text{B})$	-30.6	-8.1	2.1	9.3	11.1	9.3	-40.7	3.3	-22.8	6.7
$J(\text{BH}_{\text{exo}})$	145	150	140	151	/	151	154	139	145	159
$\delta(^1\text{H}_{\text{exo}})$	1.67	2.35	3.37	4.05	/	4.05	0.74	3.20	1.93	3.45
6 ^{d)}										
$\delta(^{11}\text{B})$	-33.0	-14.1	-29.2	7.8	1.5	-4.3	-48.0	-12.8	-43.4	-6.9
$J(\text{BH}_{\text{exo}})$	140	171	140	146	/	147	122	138	140	e)
$\delta(^1\text{H}_{\text{exo}})$	0.75	2.03	0.71	3.34	/	2.76	-0.98	1.87	-0.12	2.01
7 ^{f)}										
$\delta(^{11}\text{B})$	-8.0	-30.2	-0.3	-30.8	15.2	3.7	-17.5	15.8	-13.5	/
$J(\text{BH}_{\text{exo}})$	143	177	146	159	/	165	153	147	156	/
$\delta(^1\text{H}_{\text{exo}})$	2.99	1.39	3.23	1.39	/	3.31	2.11	3.71	2.43	/
8 ^{g)}										
$\delta(^{11}\text{B})$	0.4	-30.6	0.4	-27.4	16.6	16.6	-13.7	13.6	-13.7	/
$J(\text{BH}_{\text{exo}})$	143	177	143	153	162	162	156	159	156	/
$\delta(^1\text{H}_{\text{exo}})$	3.73	1.50	3.73	1.90	4.60	4.60	2.61	4.13	2.61	/
9 ^{h)}										
$\delta(^{11}\text{B})$	-38.5	-12.2	-38.5	4.7	-8.3	-8.3	-36.2	-39.5	-36.2	/
$J(\text{BH}_{\text{exo}})$	147	170	147	134	134	134	122	146 ⁱ⁾	122	/
$\delta(^1\text{H}_{\text{exo}})$	0.39	1.87	0.39	2.94	2.35	2.35	0.45	0.33 ⁱ⁾	0.45	/
10 ^{j)}										
$\delta(^{11}\text{B})$	-40.7	-10.9	-38.6	1.7	-1.0	-13.9	-38.6	-37.4	-40.7	/
$J(\text{BH}_{\text{exo}})$	134	171	134	140	/	146	134	128	134	/
$\delta(^1\text{H}_{\text{exo}})$	1.50		1.50	3.39	/	2.63	1.50	0.87	1.50	/
11 ^{k)}										
$\delta(^{11}\text{B})$	-8.4	-29.8	-0.6	-29.8	16.8	6.9	-17.4	15.0	-12.9	/
$J(\text{BH}_{\text{exo}})$	147	147	147	147	/	159	159	146	159	/
$\delta(^1\text{H}_{\text{exo}})$	3.13	1.63	3.44	1.63	/	4.15	2.35	4.07	2.76	/

^{a)} Zur Numerierung der Atome s. Gleichungen (4)–(7); die Numerierung von 5 und 6 ist der besseren Vergleichbarkeit halber nicht systematisch. — ^{b)} Varian VXR 300 [299.95 MHz (^1H); 96.23 MHz (^{11}B); in C_6D_6 , 9 in CD_2Cl_2] bzw. Varian UNITY 500 [für Anion 6 mit $\text{N}(\text{PPh}_3)_2^+$ als Kation; 499.84 MHz (^1H); 160.86 MHz (^{11}B); in CD_3CN]; Genauigkeit von $J(\text{BH}) \pm 6$ Hz; die $\delta(^1\text{H})$ -Werte ergeben sich aus Korrelationen im 2D- $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, im Falle von 6 auch im 1D- $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. — ^{c)} $\delta(^1\text{H}) = -3.68$ ($\mu\text{H}7/11$), -3.22 ($\mu\text{H}9/11$), -0.97 (NH I), 0.53 (H_{endo}), 1.66 (NH II). — ^{d)} $\delta(^1\text{H}) = -1.29$ (H_{endo}), 3.71 (NH). — ^{e)} $\delta(^{11}\text{B}) = -6.9$ [q, $J(\text{BH}) = 85$ Hz]. — ^{f)} Gegenüber Lit.⁷⁾ verfeinerte Meßwerte; $\delta(^1\text{H}) = -3.88$ ($\mu\text{H}8/9$), -3.56 ($\mu\text{H}9/10$). — ^{g)} $\delta(^{11}\text{B}) = -2.1$ (t, $J = 107$ Hz, BH_2); $\delta(^1\text{H}) = -3.19$ (2 μH), 0.45 (t, $J = 7.5$ Hz, CH_3), 1.79 (q, $J = 7.5$ Hz, CH_2), 2.53 (BH_2). — ^{h)} $\delta(^{11}\text{B}) = -0.4$ (t, $J = 110$ Hz, BH_2); $\delta(^1\text{H}) = -2.28$ (2 μH), 1.17 (t, $J = 7.4$ Hz, CH_3), 1.55 [t, $J(^1\text{H}^{14}\text{N}) = 2.0$ Hz für $^{11}\text{BCNtBu}$; s für $^{10}\text{BCNtBu}$; das große Quadrupolmoment von ^{10}B verhindert die Auflösung der ^{14}N -Kopplung, so daß man, dem $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Verhältnis von 1:4 entsprechend, als Summe von Triplett und Singulett ein Pseudotriplett im Verhältnis 4:7:4 beobachtet], 1.93 (BH_2), 2.68 (q, $J = 7.4$ Hz, CH_2). — ⁱ⁾ $\text{H}9$ steht vermutlich in *endo*-, nicht *exo*-Position. — ^{j)} $\delta(^1\text{H}) = -2.02$ ($\mu\text{H}7/8$), -0.51 ($\mu\text{H}5/10$); keine $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ -Korrelation für $\text{H}2$ wegen des breiten ^{11}B -Signals von $\text{B}2$. — ^{k)} $\delta(^{11}\text{B}) = 1.9$ (s, B_{exo} an $\text{N}6$), 24.8 (br., B_{exo} an $\text{N}3$); $\delta(^1\text{H}) = -3.09$ ($\mu\text{H}8/9$), -2.77 ($\mu\text{H}9/10$), 0.65 , 1.02 , 1.18 (3 s im Verhältnis 1:1:1, 3 *tBu*), 4.86 (NH).

schen Anions *closo*- $\text{B}_{13}\text{H}_{13}^{2-}$ (A) ab¹¹⁾, von dem Derivate in Gestalt von Metallacarbaboranen wie $(\text{CpCo})_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ ¹²⁾ realisiert sind. Man gelangt von der C_{2v} -Struktur A zum C_1 -Gerüst von 6, indem man das eine der beiden im Gerüst sechsfach koordinierten Atome 4 oder 5 und das im Gerüst nur vierfach koordinierte Atom 1 wegnimmt. Das so erhaltene Anion 6 läßt sich dann — im Gegensatz zur Numerierung in Gl. (4) — systematisch numerieren.

Struktur von Azidoaza-nido-decaboran im Kristall

Die Molekülstruktur von 7 im Kristall wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 1, Tab. 2). Die Substanz kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$. Die in Lösung NMR-spektroskopisch abgeleitete Konstitution des Moleküls⁷⁾ stimmt einschließlich der Stellung der brückenständigen H-Atome mit der Molekülstruktur im Kristall überein. Es handelt sich um die erste Röntgenstrukturanalyse des Aza-nido-decaboran-Gerüsts. Der C_1 -Symmetrie von 7 entsprechend, liegen 21 verschiedene Gerüstbindungen mit BB-Abständen zwischen 170 und 193 pm vor. Die Bindungen $\text{B}5-\text{B}10$ und

$\text{B}7-\text{B}8$ sind zwar mit 193 und 190 pm die längsten im Gerüst, sind aber kürzer als entsprechende Bindungen in $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ (197 pm¹³⁾) und in 5 (203 und 197 pm). Die BN-Bindungen $\text{N}6-\text{B}5$ und $\text{N}6-\text{B}7$ (147 und 149 pm) liegen zwischen den Werten von Einfachbindungen für vierfach koordinierte (159 pm im kubischen Bornitrid) und von Doppelbindungen für dreifach koordinierte B- und N-Atome (ca. 141 pm¹⁴⁾). Die wesentlich längere Bindung $\text{N}6-\text{B}2$ (164 pm) stimmt eher

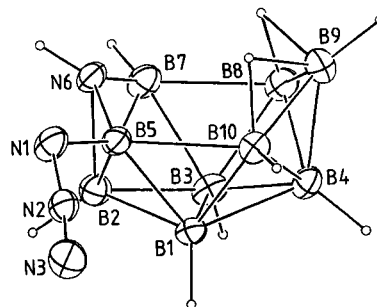


Abb. 1. Molekülstruktur von 7 (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)

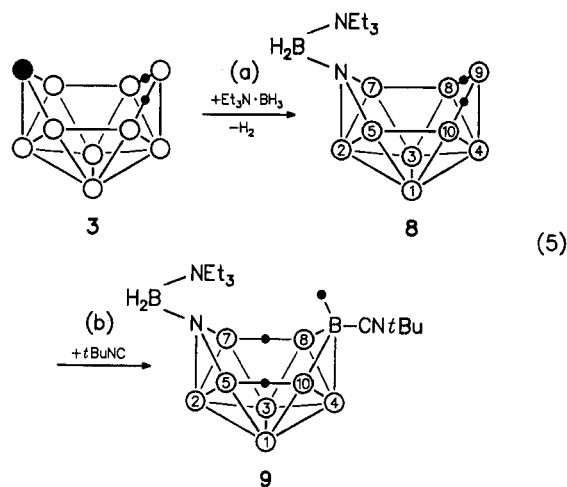
Tab. 2. Atom-Koordinaten x , y , z der Atome X, Bindungsabstände $X-Y$ [pm] und Winkel $X-Y-Z$ [°] in 7

X	x	y	z	X-Y	X-Y-Z
B1	0.2637(2)	0.3969(3)	0.33901(7)	B1-B2	176.3(1)
B2	0.4085(2)	0.2473(3)	0.39343(9)	B1-B3	183.2(1)
B3	0.2616(2)	0.3895(3)	0.43401(8)	B1-B4	180.3(1)
B4	0.0769(2)	0.4352(3)	0.37818(8)	B1-B5	174.5(1)
B5	0.2936(2)	0.1156(3)	0.31813(7)	B1-B10	176.7(1)
N6	0.3227(1)	-0.0012(2)	0.38547(6)	B2-B3	173.1(1)
B7	0.2889(2)	0.1055(3)	0.45249(8)	B2-B5	183.7(1)
B8	0.0834(2)	0.2480(3)	0.44969(8)	B2-B7	179.0(1)
B9	-0.0359(2)	0.1958(3)	0.3720(1)	B3-B4	181.3(1)
B10	0.0846(2)	0.2600(3)	0.30538(8)	B3-B7	173.8(2)
N1	0.3570(2)	0.0156(2)	0.25741(6)	B3-B8	175.5(2)
N2	0.3526(1)	0.1231(2)	0.20296(6)	B4-B8	176.9(1)
N3	0.3552(2)	0.2050(3)	0.15037(6)	B4-B9	170.4(2)
H1	0.299(2)	0.530(2)	0.3053(7)	B4-B10	175.3(1)
H2	0.538(2)	0.277(3)	0.3964(8)	B5-B10	193.4(1)
H3	0.299(2)	0.524(3)	0.4714(8)	N6-B2	164.3(1)
H4	0.023(1)	0.597(2)	0.3767(7)	N6-B5	147.2(1)
H6	0.375(2)	-0.122(3)	0.3836(7)	N6-B7	148.9(1)
H7	0.338(2)	0.025(3)	0.5011(7)	B7-B8	190.4(2)
H8	0.033(2)	0.275(3)	0.5004(9)	B8-B9	174.5(2)
H9	-0.164(2)	0.155(3)	0.3664(8)	B9-B10	174.3(1)
H10	0.033(2)	0.290(2)	0.2514(8)	B5-N1	145.4(1)
H89	0.036(2)	0.077(3)	0.3268(7)	N1-N2	122.6(1)
H91	0.042(2)	0.059(3)	0.4231(8)	N2-N3	112.6(1)
				B2-B1-B3	57.51(6)
				B2-B1-B5	63.17(6)
				B3-B1-B4	59.81(5)
				B4-B1-B10	58.81(5)
				B5-B1-B10	66.83(6)
				B1-B2-B3	63.26(6)
				B1-B2-B5	57.92(5)
				B3-B2-B7	59.14(6)
				B5-B2-N6	49.66(5)
				N6-B2-B7	51.18(5)
				B1-B3-B4	59.30(5)
				B2-B3-B7	62.13(6)
				B4-B3-B8	59.42(6)
				B7-B3-B8	66.07(6)
				B1-B4-B10	59.58(5)
				B3-B4-B8	58.66(6)
				B8-B4-B9	60.30(7)
				B9-B4-B10	60.51(6)
				B1-B5-B10	57.15(5)
				B2-B5-N6	58.28(6)
				B2-N6-B7	69.53(7)
				B3-B7-B8	57.39(6)
				B4-B8-B9	58.01(6)
				B4-B9-B10	61.15(6)
				B5-N1-N2	119.35(7)
				N1-N2-N3	173.53(9)

mit der im Gerüst gegenüberliegenden Bindung B4–B9 überein, die ihrerseits mit 170 pm die kürzeste BB-Bindung markiert. Das Polyederfragment ist aus nahezu regulären Dreiecken mit Winkeln zwischen 57 und 63° aufgebaut. Ausnahmen bilden die den langen Bindungen B5–B10 und B7–B8 (67 bzw. 66°) sowie die den kurzen Bindungen N6–B5 und N6–B7 gegenüberliegenden Winkeln (50 bzw. 51°). Der wannenförmige Sechsring um die Clusteröffnung ist am N-Atom stärker geweitet [Winkel B5–N6–B7 122.28(8)°] als am gegenüberliegenden Atom B9 [Winkel B8–B9–B10 105.81(8)°]. Auch die aufgeweiteten Dreiecks-Winkel B2–N6–B5 und B2–N6–B7 (72 bzw. 70°) zeugen vom Streben des vierfach koordinierten N-Atoms zur tetraedrischen Ammonium-Konfiguration. Die nahezu lineare Azidgruppe weist keine strukturellen Besonderheiten auf und verzerrt das NB₉-Gerüst nur geringfügig bezüglich der C_s-Symmetrie der Stammverbindung 3. B–H_{exo}-Abstände zwischen 106 und 111 pm, B–μH-Abstände zwischen 124 und 139 pm und der N–H-Abstand von 85 pm weichen von der Erwartung kaum ab.

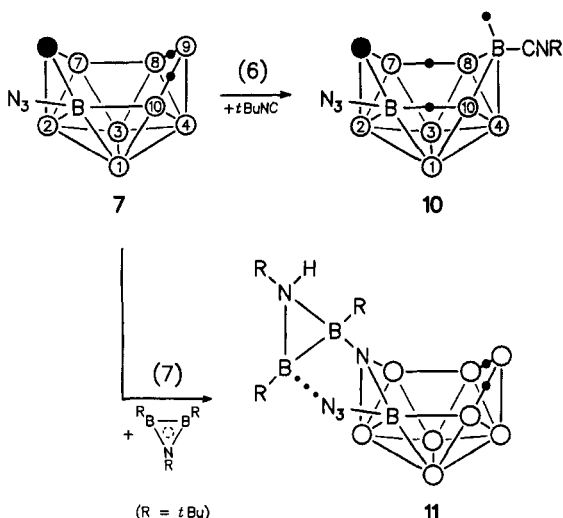
Reaktionen der Aza-*nido*-decaborane 3 und 7

Wir haben *nido*-NB₉H₁₂ (3) mit Et₃N·BH₃ umgesetzt in der Absicht, unter Abspaltung von H₂ und NEt₃ eine Clusteraufweitung zu *nido*-NB₁₀H₁₃, dem Startmaterial für *closo*-NB₁₁H₁₂¹⁵⁾, zu erzielen. Unter Abspaltung von H₂ griff jedoch das NH-Proton ein hydridisches H-Atom von BH₃ an, und es entstand unter *N*-Borylierung nach Gl. (5a) das Derivat 8 von 3. Wie an 3 selbst¹⁶⁾ kann man auch an 8 ein Molekül Isonitril addieren. Mit CN*t*Bu erhält man dabei nach Gl. (5b) das *arachno*-Addukt 9.



Ebenso wie das *N*-Boryl-Derivat 8 von 3 addiert auch das *B*-Azido-Derivat 7 von 3 das Isonitril CN*t*Bu zum *arachno*-Produkt 10 [Gl. (6)]. – Reizvoll erschien es weiterhin, den *nido*-Cluster 7 mit dem Azadiboriridin (–BR–NR–BR–) (R = *t*Bu), einem mit dem Cyclopropenyl-Kation isoelektronischen Molekül, umzusetzen; denn dieser Dreiring kann ebenso Lewis-Acidität, z.B. gegenüber CO¹⁷⁾, als auch Lewis-Basizität, z.B. gegenüber BH₃¹⁸⁾, entfalten und hat eine Zusammensetzung, die im Falle einer Integration in den Cluster 7 einen *arachno*- bzw. unter H₂-Abspaltung einen *nido*-Cluster mit 13 Ecken liefern könnte. Man erhält jedoch gemäß Gl. (7) im wesentlichen eine NH-Addition von 7 an eine BN-Bindung des Dreirings zum *nido*-Produkt 11.

Die Konstitution des NB₉-Gerüsts von 8–11 folgt aus den NMR-Spektren (Tab. 1). Entsprechend der Punktgruppe C_s geben die neun B-Atome von 8, 9 nur sechs NMR-



Signale im Verhältnis 2:2:2:1:1:1. Von den neun im Prinzip verschiedenen Signalen von **10**, **11**, Punktgruppe C_1 , sind die Glieder der Paare B1/B10 und B3/B8 (**10**) sowie B2/B4 (**11**) zufällig entartet, so daß man für **10** sieben und für **11** acht verschiedene Signale findet. Alle ^{11}B -Signale werden durch BH_{exo} -Kopplung, die von 122 bis 177 Hz reicht, zu Dubletts aufgespalten mit Ausnahme des Signals von B5. Die *nido*-Produkte **7**, **8**, **11** stimmen untereinander in den chemischen Verschiebungen entsprechender Atome gut überein, ebenso die *arachno*-Produkte **9**, **10**, doch sind die *nido*- mit den *arachno*-Produkten hierin nicht vergleichbar¹⁰. Der Asymmetrie-Einfluß der Azid-Gruppe ist nicht besonders groß, d. h. die chemischen Verschiebungen für die Glieder der Paare B1/B3, B5/B7 und B8/B10 liegen in den Azido-Derivaten nicht weit auseinander. Die Konnektivitäten folgen in der üblichen Weise aus den 2D- $^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren, die eine schlüssige Zuordnung aller Signale erlauben. Wegen der beiden zufälligen Entartungen in **10** wäre die Zuordnung hier weniger eindeutig, wenn nicht Analogieschlüsse zu **9** möglich wären. Die dem Atom N6 gegenüberliegenden Bindungen B2–B5 und B2–B7 führen nicht zu Kreuzpeaks oder nur zu sehr schwachen (wie für B2/B5 in **8** und B2/B7 in **7**, **8**, **11**). Dasselbe gilt für die H-verbrückten Paare B8/B9 und B9/B10 von **7**, **8**, **11** bzw. B5/B10 und B7/B8 von **9**, **10**; nur der Kreuzpeak B8/B9 von **7** ist schwach erkennbar. Gewisse erwartete Kreuzpeaks von Signalen, die durch unterschiedliche Linienbreiten auffallen, werden ebenfalls nicht beobachtet (B4/B9 in **9** sowie B2/B3, B8/B9 und B9/B10 in **10**).

Die Konstitution der peripheren Molekülteile läßt sich problemlos anhand charakteristischer NMR- und IR-Signale auf der üblichen Argumentationsebene aufklären (s. Fußnoten zu Tab. 1 bzw. Angaben im experimentellen Teil). Lediglich die Konstitution des peripheren Anteils von **11** bleibt unsicher. Im ^1H -NMR-Spektrum werden drei nicht äquivalente *t*Bu-Gruppen sowie ein NH-Proton ausgewiesen und im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei nicht äquivalente *exo*-B-Atome. Die ^{11}B -Verschiebung $\delta = 1.9$ spricht für ein vierfach koordiniertes B-Atom, dessen Bindung an das Atom N6 plausibel erscheint. Insoweit wird die in Gl. (7) angegebene Konstitution den Meßwerten gerecht. Der Wert $\delta =$

24.8 für das zweite *exo*-B-Atom paßt einerseits nicht zu einem dreifach koordinierten B-Atom ohne π -Wechselwirkung mit Nachbaratomen, da ein solches B-Atom viel weniger abgeschirmt wäre¹⁹; andererseits ist dieser δ -Wert von der für eine Vierfach-Koordination zu erwartenden chemischen Verschiebung noch deutlich entfernt, so daß wir zur Erklärung eine über die drei vollen σ -Bindungen hinausgehende lockere Wechselwirkung dieses B-Atoms mit dem N1-Atom der Azidgruppe vorschlagen, das bekanntlich basischen Charakter aufweist. Gegen eine zu starke Wechselwirkung spricht u. a. die für eine ungestörte Azid-Gruppe typische IR-Schwingung bei $\tilde{\nu} = 2148\text{ cm}^{-1}$ (bei **7**: 2147 cm^{-1}), die im Falle der Bildung einer N-Diazonium-Gruppierung, wie sie bei Addition einer Lewisäure an das N1-Atom einer Azid-Gruppe entsteht, auf Werte oberhalb 2200 cm^{-1} anwachsen sollte.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Experimenteller Teil

6-Aza-nido-decaboran(12) (3): Eine Lösung von 3.12 g (24.5 mmol) **4**^{5–7}) in 80 ml Xylol wird 2.5 h auf 140°C erhitzt. Es entwickeln sich 41.6 mmol Gas. Nach Filtrieren und Einengen der roten Lösung erhält man ein Öl, aus dem bei $20^\circ\text{C}/0.001\text{ Torr}$ 0.32 g (11%) **3** absublimieren. Das ^{11}B -NMR-Spektrum stimmt mit dem der Literatur überein⁴. – 0.98 g (5.5 mmol) **5**⁷) werden in 15 ml Bis(2-methoxyethyl)ether („Diglyme“) 1.5 h auf 140°C erhitzt, wobei sich 18.1 mmol [90% gemäß Gl. (3)] einer Gasmischung entwickeln. Die Reaktionslösung ergibt ausschließlich die ^{11}B -NMR-Signale von **3**⁴) und von $\text{B}(\text{OMe})_3$. Aus dem nach Entfernen aller flüchtigen Verbindungen i. Vak. erhaltenen Öl konnten wir das Produkt **3** von organischen Komponenten vergleichbarer Flüchtigkeit, die aus dem Lösungsmittel entstanden sein müssen, nicht abtrennen, weder durch Sublimation noch durch Kristallisation.

Bis(triphenylphosphan)nitrogen(1+)-[9-azido-3,4:3,8-di- μ -hydro-undecahydro-2-aza-1,5-dibor-closo-tridecaborat(1–)]: 0.84 g (4.7 mmol) **5** in 10 ml THF werden bei 0°C mit 4.7 ml 1.0 M NaBHET_3 in THF versetzt. Nach 15 min. Rühren bei Raumtemp. und Entfernen aller flüchtigen Komponenten i. Vak. löst man in 10 ml CH_2Cl_2 und gibt 2.71 g (4.7 mmol) $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$ in 25 ml CH_2Cl_2 zu. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak., nimmt wieder in 25 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert über Kieselgur, gibt Hexan zum Filtrat und erhält 2.76 g (82%) farblores, festes Rohprodukt, das durch nochmaliges Kristallisieren aus CH_2Cl_2 , das mit Hexan überschichtet wurde, bei -40°C analysenrein anfällt.

$\text{C}_{36}\text{H}_{43}\text{B}_{10}\text{N}_5\text{P}_2$ (715.8) Ber. C 60.40 H 6.05 N 9.78
Gef. C 60.42 H 6.14 N 9.58

Geht man mit ähnlichen Mengen ganz analog vor, verwendet aber anstelle von NaBHET_3 1.0 M-Lösungen von LiBHET_3 oder KBHET_3 und gibt anstelle von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$ den Liganden *tmeda* bzw. 18-Krone-6 hinzu, so gewinnt man das Anion **6** in Form der Salze $\text{Li}(\text{tmeda})_2[\text{NB}_{10}\text{H}_{13}(\text{N}_3)]$ (99%) bzw. $\text{K}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6)[\text{NB}_{10}\text{H}_{13}(\text{N}_3)]$, die nach Umfällen aus CH_2Cl_2 , mit Hexan überschichtet, analysenrein anfallen. – Zur Überführung der Salze mit dem Anion **6** in das Produkt $\text{NB}_9\text{H}_{11}(\text{N}_3)$ (**7**) verfährt man nach Lit.⁷.

6-[(Triethylamin)boryl]-6-aza-nido-decaboran(12) (8): 0.60 g (4.9 mmol) **3** werden in 0.88 g (7.7 mmol) $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ gelöst, und die Mischung wird 3 h auf 90°C und dann 1 h auf 120°C erhitzt. Man erhält eine Gasmenge von 4.9 mmol. Man entfernt alle flüchtigen

Bestandteile i. Vak. und sublimiert bei 110°C/0.001 Torr 0.33 g Produkt. Aus Dichlormethan/Pentan kristallisieren bei -40°C 0.22 g (19%) **8**. — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 2580 cm⁻¹ (s, BH_{exo}), 2464 (w, BH₂).

C₆H₂₈B₁₀N₂ (236.4) Ber. C 30.48 H 11.94 N 11.85
Gef. C 30.12 H 12.12 N 11.66

9-(*tert*-Butylisonitril)-6-[*(triethylamin)boryl*]-6-aza-arachno-decaboran(12) (**9**): Zu einer Lösung von 0.147 g (0.62 mmol) **8** in 3 ml CH₂Cl₂ gibt man 0.07 g (0.8 mmol) *tert*-Butylisonitril, rührt 10 min bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert aus Dichlormethan/Hexan bei -40°C 0.167 g (84%) **9**. — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2539 cm⁻¹ (s, BH_{exo}), 2421 (w, BH₂), 2267 (s, CN).

C₁₁H₃₇B₁₀N₃ (319.5) Ber. C 41.35 H 11.67 N 13.15
Gef. C 41.32 H 11.59 N 13.09

5-Azido-9-(*tert*-butylisonitril)-6-aza-arachno-decaboran(12) (**10**): Aus 0.065 g (0.40 mmol) **7** und 0.01 g (1.2 mmol) *t*BuNC in 2 ml Pentan gewinnt man einen Feststoff, der filtriert und mit Pentan gewaschen wird. Aus CH₂Cl₂/C₆H₁₄ kristallisieren bei -40°C 0.085 g (87%) **10**. — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 390 cm⁻¹ (m, NH), 2554 (m, BH_{exo}), 2275 (s, CN), 2139 (s, N₃).

C₅H₂₀B₉N₅ (247.5) Ber. C 24.26 H 8.14 N 29.29
Gef. C 24.31 H 8.34 N 28.18

5-Azido-6-(1,2,3-*tri-tert*-butylazoniaboraborata-3-cyclopropyl)-6-aza-nido-decaboran(12) (**11**): Man vereinigt 0.15 g (0.91 mmol) **7** mit 0.20 g (0.96 mmol) Tri-*tert*-butylazidoboriridin²⁰⁾ in 5 ml Pentan und läßt 30 min bei Raumtemp. rühren. Dann wird zur Trockne eingeeengt. Aus Ether erhält man bei -40°C 0.20 g (59%) **11**. — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2575 cm⁻¹ (m, BH_{exo}), 2148 (s, N₃).

C₁₂H₃₈B₁₁N₅ (371.4) Ber. C 38.81 H 10.31 N 18.86
Gef. C 38.80 H 10.63 N 18.76

Röntgenstrukturanalyse von **7**: Monokline Raumgruppe *P*_{2₁}/*c* (Nr. 14); *a* = 831.8(3), *b* = 595.1(2), *c* = 1926.5(6) pm, β = 95.30(3)°, *V* = 0.949(1) nm³, *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.15 g cm⁻³, μ(Mo-*K*_α) = 0.57 cm⁻¹. Enraf-Nonius-CAD4, Mo-*K*_α-Strahlung (λ = 70.93 pm, Graphit-Monochromator), Raumtemp. Kristallgröße 0.9 · 1.0 · 1.0 mm³. 2487 Reflexe im ω-scan-Verfahren. Keine Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit Direkten Methoden²¹⁾. Abschließende Verfeinerung mit 1541 symmetrieunabhängigen Reflexen mit *I* ≥ 2σ(*I*) für 163 Parameter, und zwar die Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, die Wasserstoff-Atome isotrop. Konvergenz bei *R* = 0.042, *R*_w = 0.049 mit *w*⁻¹ = σ²(*F*_o). Maximale Restelektronendichte 0.16 e/Å³ ²²⁾.

- ¹⁾ Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.
- ²⁾ W. R. Hertler, F. Klanberg, E. L. Muettert, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1696–1706.
- ³⁾ K. Baše, F. Hanousek, J. Plešek, B. Štibr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1162–1163.
- ⁴⁾ J. G. Kester, J. C. Huffman, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 4528–4532.
- ⁵⁾ E. L. Muettert, F. Klanberg, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 315–316.
- ⁶⁾ G. M. Bodner, F. R. Scholer, L. J. Todd, L. E. Senor, J. C. Carter, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 942–945.
- ⁷⁾ J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroatom Chem.* **1** (1990) 461–465.
- ⁸⁾ X. L. R. Fontaine, J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1573–1575.
- ⁹⁾ D. F. Gaines, G. M. Edverson, T. G. Hill, B. R. Adams, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1813–1816.
- ¹⁰⁾ S. Heřmánek, T. Jelínek, J. Plešek, B. Štibr, J. Fusek, F. Mareš in *Boron Chemistry, Proceedings of the 6th International Meeting on Boron Chemistry* (S. Heřmánek, Hrsg.), S. 26–73, World Scientific, Singapore 1987.
- ¹¹⁾ L. D. Brown, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2989–2996.
- ¹²⁾ D. F. Dustin, G. B. Dunks, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 1109–1115.
- ¹³⁾ F. E. Wang, P. G. Simpson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1335–1339.
- ¹⁴⁾ P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123–170.
- ¹⁵⁾ J. Müller, J. Runsink, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **103** (1991) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991) 175.
- ¹⁶⁾ K. Baše, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **48** (1983) 2593–2603.
- ¹⁷⁾ P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, *Angew. Chem.* **102** (1990) 910–911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 900–902.
- ¹⁸⁾ P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, R. Boese, M. Bühl, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1059–1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1059–1060.
- ¹⁹⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds in NMR, Grundlagen und Fortschritte*, Bd. 14, Springer, Berlin, Heidelberg 1978.
- ²⁰⁾ R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1913–1915.
- ²¹⁾ P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq, M. M. Woolfson, MULTA 80, *A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, York (England), Louvain (Belgien) 1980.
- ²²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55726, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[323/91]