

Neue Wege zum Aza-nido-decaboran-Gerüst¹⁾

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

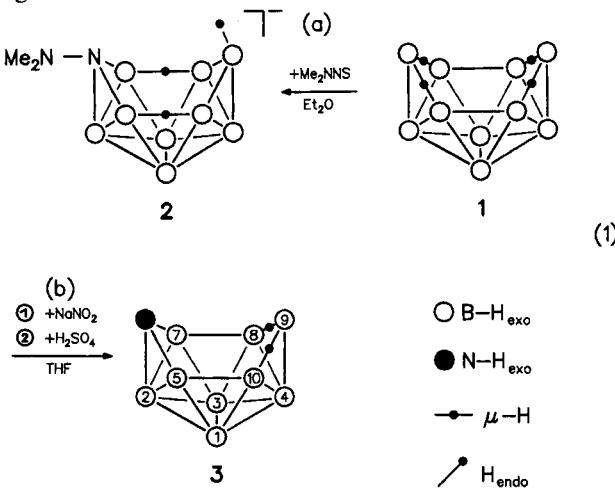
Key Words: Aza-nido-decaborane(12) / Aza-arachno-undecaborate(1-)

Novel Syntheses of the Aza-nido-decaborane Skeleton

The known *nido*-NB₉H₁₂(*N*) (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 CNtBu at the position 9 to yield the *arachno*-products 9 and 10, respectively. The adduct 11 is formed from 7 and the azadiboriridine (–tBuB–BtBu–NtBu–).

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.

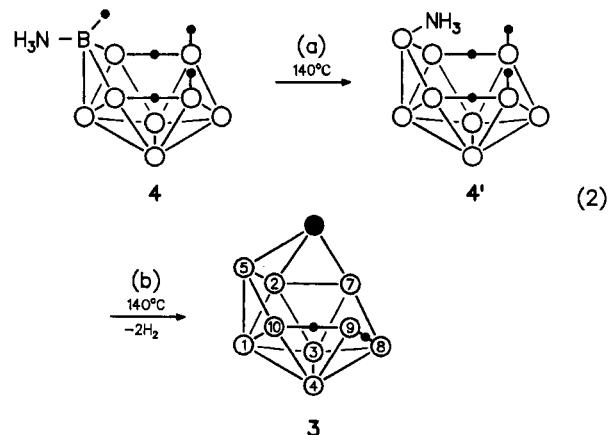


Wir berichten hier über drei weitere Wege zum Aza-*nido*-decaboran-Gerüst und machen Angaben zur Struktur und zu einigen Reaktionen der Produkte.

Bildung von Aza-*nido*-decaboran

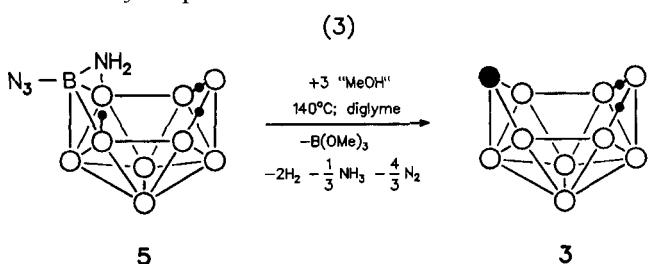
Ammin-*arachno*-Nonaboran, B₉H₁₃(NH₃) 4, lässt sich aus 1 über das Salz Na[B₁₀H₁₃(NH₃)] durch saure Solvolyse herstellen^{5,6)}, entsteht aber auch durch hydrolytischen Abbau von *arachno*-B₁₀H₁₂(N₃)(NH₂) (5)⁷⁾. Wir fanden jetzt, daß 4 sich in siedendem Xylol zersetzt, und daß man aus der Produktmischung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



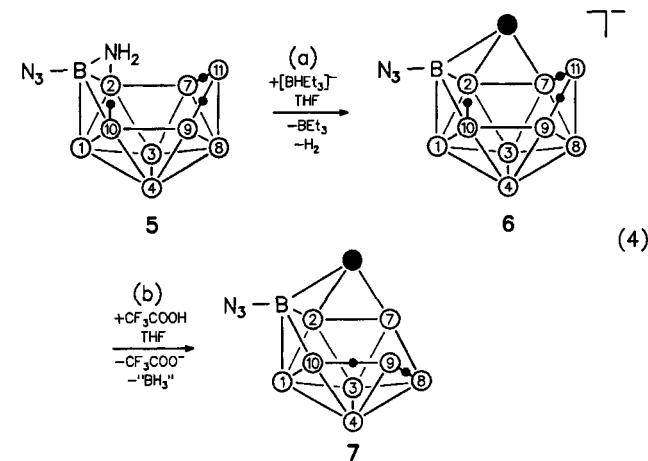
Auch die Thermolyse von 5 erbringt das Azaboran 3. In siedendem Xylol entsteht dabei 3 als NMR-spektroskopisch nachweisbare Komponente einer Mischung, aus der wir bisher nur *nido*-NB₁₀H₁₃ abgetrennt und rein isoliert haben⁷⁾. In Diglyme bildet sich dagegen bei 140°C das Produkt 3 aus 5 gemäß Gl. (3)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

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 De-protonierungs-/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 (Punktgruppe 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).



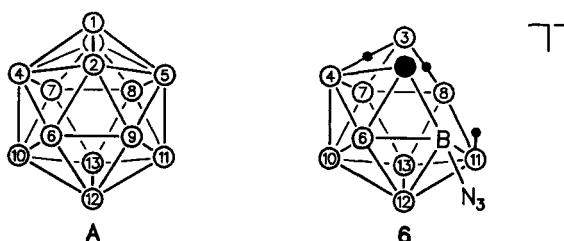
Der Struktur des intermediär gebildeten Anions $[\text{NB}_{10}\text{H}_{13}(\text{N}_3)]^-$ (6) gebührt Aufmerksamkeit, da sie mechanistische Einblicke in den Einbau eines N-Atoms in ein Bor-Clustergerüst verspricht. Analysenreine, farblose, feste, für die Röntgenstrukturanalyse leider ungeeignete Salze des Anions 6 lassen sich mit den Kationen $[\text{Li}(\text{tmEDA})_2]^+$, $[\text{K}(18\text{-Krone}-6)]^+$ 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_{ex} -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 $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ($\delta = 7.45$ – 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)} [$J(BH_{exo})$ -Werte in Hz]^{b)}

B-Atom	1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
5^{c)}	$\delta(^{11}B)$ $J(BH_{exo})$ $\delta(^1H_{exo})$	-30.6 145 1.67	-8.1 150 2.35	2.1 140 3.37	9.3 151 4.05	11.1 /	9.3 151 4.05	-40.7 154 0.74	3.3 139 3.20	-22.8 145 1.93
6^{d)}	$\delta(^{11}B)$ $J(BH_{exo})$ $\delta(^1H_{exo})$	-33.0 140 0.75	-14.1 171 2.03	-29.2 140 0.71	7.8 146 3.34	1.5 /	-4.3 147 2.76	-48.0 122 -0.98	-12.8 138 1.87	-43.4 140 -0.12
7^{e)}	$\delta(^{11}B)$ $J(BH_{exo})$ $\delta(^1H_{exo})$	-8.0 143 2.99	-30.2 177 1.39	-0.3 146 3.23	-30.8 159 1.39	15.2 /	3.7 165 3.31	-17.5 153 2.11	15.8 147 3.71	-13.5 156 2.43
8^{g)}	$\delta(^{11}B)$ $J(BH_{exo})$ $\delta(^1H_{exo})$	0.4 143 3.73	-30.6 177 1.50	0.4 143 3.73	-27.4 153 1.90	16.6 162 4.60	16.6 162 4.60	-13.7 156 2.61	13.6 159 4.13	-13.7 156 2.61
9^{h)}	$\delta(^{11}B)$ $J(BH_{exo})$ $\delta(^1H_{exo})$	-38.5 147 0.39	-12.2 170 1.87	-38.5 147 0.39	4.7 134 2.94	-8.3 134 2.35	-8.3 134 2.35	-36.2 122 0.45	-39.5 146 ⁱ⁾ 0.33 ⁱ⁾	-36.2 122 0.45
10^{j)}	$\delta(^{11}B)$ $J(BH_{exo})$ $\delta(^1H_{exo})$	-40.7 134 1.50	-10.9 171	-38.6 134 1.50	1.7 140 3.39	-1.0 /	-13.9 146 2.63	-38.6 134 1.50	-37.4 128 0.87	-40.7 134 1.50
11^{k)}	$\delta(^{11}B)$ $J(BH_{exo})$ $\delta(^1H_{exo})$	-8.4 147 3.13	-29.8 147 1.63	-0.6 147 3.44	-29.8 147 1.63	16.8 /	6.9 159 4.15	-17.4 159 2.35	15.0 146 4.07	-12.9 159 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 (^11B); in C₆D₆, **9** in CD₂Cl₂] bzw. Varian UNITY 500 [für Anion **6** mit N(PPh₃)₂⁺ als Kation; 499.84 MHz (^1H); 160.86 MHz (^11B); in CD₃CN]; Genauigkeit von $J(BH)$ ± 6 Hz; die $\delta(^1H)$ -Werte ergeben sich aus Korrelationen im 2D-¹¹B/¹H-NMR-Spektrum, im Falle von **6** auch im 1D-¹H-¹¹B-NMR-Spektrum. – ^{c)} $\delta(^1H) = -3.68$ ($\mu H7/11$), -3.22 ($\mu H9/11$), -0.97 (NH I), 0.53 (H_{endo}), 1.66 (NH II). – ^{d)} $\delta(^1H) = -1.29$ (H_{endo}), 3.71 (NH). – ^{e)} $\delta(^{11}B) = -6.9$ [q, $J(BH) = 85$ Hz]. – ^{f)} Gegenüber Lit.⁷⁾ verfeinerte Meßwerte; $\delta(^1H) = -3.88$ ($\mu H8/9$), -3.56 ($\mu H9/10$). – ^{g)} $\delta(^{11}B) = -2.1$ (t, $J = 107$ Hz, BH₂); $\delta(^1H) = -3.19$ (2 μH), 0.45 (t, $J = 7.5$ Hz, CH₃), 1.79 (q, $J = 7.5$ Hz, CH₂), 2.53 (BH₂). – ^{h)} $\delta(^{11}B) = -0.4$ (t, $J = 110$ Hz, BH₂); $\delta(^1H) = -2.28$ (2 μH), 1.17 (t, $J = 7.4$ Hz, CH₃), 1.55 [t, $J(^{14}N) = 2.0$ Hz für ¹¹BCNtBu; s für ¹⁰BCNtBu; das große Quadrupolmoment von ¹⁰B verhindert die Auflösung der ¹H/¹⁴N-Kopplung, so daß man, dem ¹⁰B/¹¹B-Verhältnis von 1:4 entsprechend, als Summe von Triplet und Singulett ein Pseudotriplett im Verhältnis 4:7:4 beobachtet], 1.93 (BH₂), 2.68 (q, $J = 7.4$ Hz, CH₂). – ⁱ⁾ H9 steht vermutlich in *endo*-, nicht *exo*-Position. – ^{j)} $\delta(^1H) = -2.02$ ($\mu H7/8$), -0.51 ($\mu H5/10$); keine ¹¹B/¹H-Korrelation für H2 wegen des breiten ¹¹B-Signals von B2. – ^{k)} $\delta(^{11}B) = 1.9$ (s, B_{exo} an N6), 24.8 (br., B_{exo} an N₃); $\delta(^1H) = -3.09$ ($\mu H8/9$), -2.77 ($\mu H9/10$), 0.65, 1.02, 1.18 (3 s im Verhältnis 1:1:1, 3 tBu), 4.86 (NH).

schen Anions *closo*-B₁₃H₂[−] (**A**) ab¹¹⁾, von dem Derivate in Gestalt von Metallacarbaboranen wie (CpCo)C₂B₁₀H₁₂¹²⁾ realisiert sind. Man gelangt von der C_{2v}-Struktur **A** zum C₁-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 P2₁/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 C₁-Symmetrie von **7** entsprechend, liegen 21 verschiedene Gerüstbindungen mit BB-Abständen zwischen 170 und 193 pm vor. Die Bindungen B5–B10 und

B7–B8 sind zwar mit 193 und 190 pm die längsten im Gerüst, sind aber kürzer als entsprechende Bindungen in B₁₀H₁₄ (197 pm¹³⁾) und in **5** (203 und 197 pm). Die BN-Bindungen N6–B5 und N6–B7 (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 N6–B2 (164 pm) stimmt eher

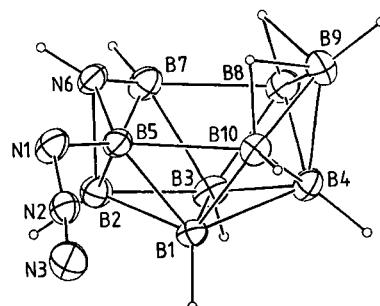


Abb. 1. Molekülstruktur von **7** (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)

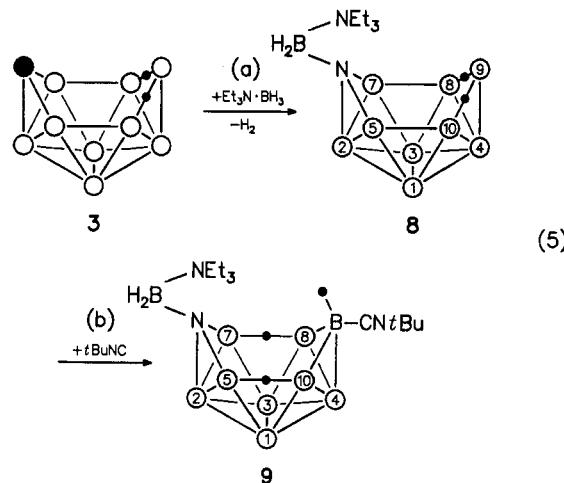
Tab. 2. Atom-Koordinaten x, y, z der Atome X, Bindungsabstände X–Y [pm] und Winkel X–Y–Z [$^\circ$] in 7

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–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 Winkel (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.

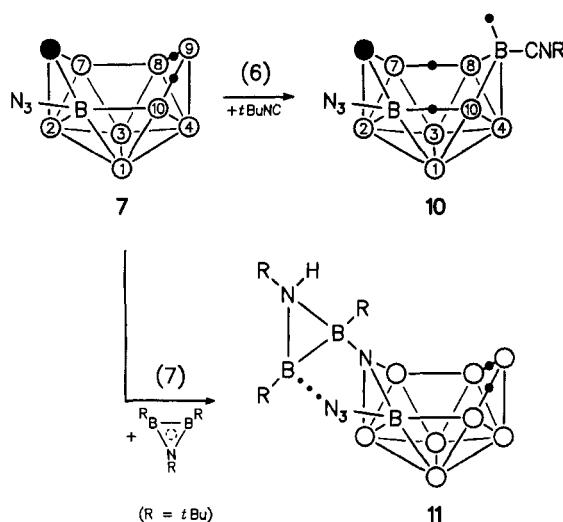
Reaktionen der Aza-nido-decaborane **3** und **7**

Wir haben *nido*-NB₉H₁₂ (**3**) mit Et₃N·BH₃ umgesetzt in der Absicht, unter Abspaltung von H₂ und NEt₃ eine Clustersaufweitung zu *nido*-NB₁₀H₁₃, dem Startmaterial für *clos*-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 Doublets 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 $t\text{Bu}$ -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 Lewissäure 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°C/0.001 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 B(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 trennen, weder durch Sublimation noch durch Kristallisation.

Bis(triphenylphosphoran)nitrogen(1+)-[9-azido-3,4:3,8-di- μ -hydro-undecahydro-2-aza-1,5-didebor-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 NaBH₃ in THF versetzt. Nach 15min. Rühren bei Raumtemp. und Entfernen aller flüchtigen Komponenten i. Vak. löst man in 10 ml CH₂Cl₂ und gibt 2.71 g (4.7 mmol) (Ph₃P)₂NCl in 25 ml CH₂Cl₂ zu. Man entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak., nimmt wieder in 25 ml CH₂Cl₂ auf, filtriert über Kieselgur, gibt Hexan zum Filtrat und erhält 2.76 g (82%) farbloses, festes Rohprodukt, das durch nochmaliges Kristallisieren aus CH₂Cl₂, das mit Hexan überschichtet wurde, bei -40°C analysenrein anfällt.

C₃₆H₄₃B₁₀N₅P₂ (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 NaBH₃ 1.0 M-Lösungen von LiBH₃ oder KBH₃ und gibt anstelle von (Ph₃P)₂NCl den Liganden tmada bzw. 18-Krone-6 hinzu, so gewinnt man das Anion **6** in Form der Salze Li(tmada)₂[NB₁₀H₁₃(N₃)] (99%) bzw. K(C₁₂H₂₄O₆)[NB₁₀H₁₃(N₃)], die nach Umfällen aus CH₂Cl₂, mit Hexan überdeckt, analysenrein anfallen. — Zur Überführung der Salze mit dem Anion **6** in das Produkt NB₉H₁₁(N₃) (**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) Et₃N · BH₃ 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 kristallisiert 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-[triethylaminoboryl]-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, röhrt 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) tBuNC in 2 ml Pentan gewinnt man einen Feststoff, der filtriert und mit Pentan gewaschen wird. Aus CH₂Cl₂/C₆H₁₄ kristallisiert bei -40 °C 0.085 (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-butylazoniaboraborato-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-butylazadiboriridin²⁰⁾ in 5 ml Pentan und lässt 30 min bei Raumtemp. röhren. Dann wird zur Trockne eingeengt. 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 P2₁/c (Nr. 14); a = 831.8(3), b = 595.1(2), c = 1926.5(6) pm, β = 95.30(3) $^\circ$, V = 0.949(1) nm³, Z = 4, ρ_{ber} = 1.15 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ = 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 symmetriuneutralen Reflextionen mit $I \geq 2\sigma(I)$ für 163 Parameter, und zwar die Nichtwasserstoff-Atome anisotrop, die Wasserstoff-Atome isotrop. Konvergenz bei R = 0.042, R_w = 0.049 mit $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$. Maximale Restelektronendichte 0.16 e/ \AA^3 ²²⁾.

- ¹⁾ Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.
- ²⁾ W. R. Hertler, F. Klanberg, E. L. Muetterties, *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. Muetterties, 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. Edvenson, 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]