

## Notiz/Note

### 1,3-Addition von Aziden an Azadecaboran: 6-Azadecaboran-4,9-diyltriazene

Franc Meyer, Peter Paetzold\* und Ulli Englert

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,  
Templergraben 55, W-5100 Aachen

Eingegangen am 10. April 1992

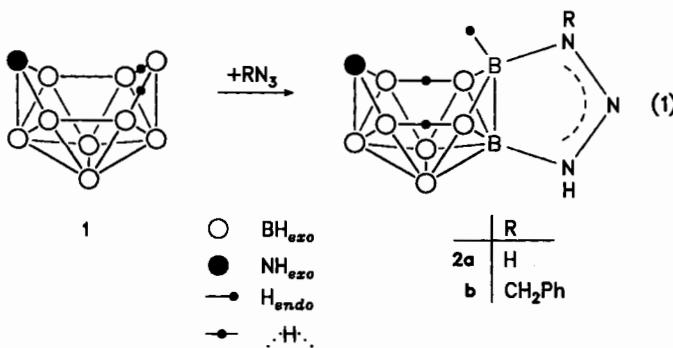
**Key Words:** Aza-nido-decaborane(12) / (1H-Triazene-1,3-diyl)-aza-arachno-decaborane(13)

#### 1,3-Addition of Azides to Azadecaborane: 6-Azadecaborane-4,9-diyltriazenes

*nido*-NB<sub>9</sub>H<sub>12</sub> (**1**) reacts with azides RN<sub>3</sub> to form a coordinative B—N bond between B9 and N1 of RN<sub>3</sub>, accompanied by the  $\alpha$ -addition of the B4—H bond of **1** to the N3 atom of RN<sub>3</sub>. The products **2a,b** (R = H, CH<sub>2</sub>Ph, respectively) thus contain an

azadecaborane skeleton and a five-membered unsaturated B<sub>2</sub>N<sub>3</sub> ring with a common B—B edge. The product **2a** crystallizes in the space group *Pna2*<sub>1</sub>.

Zum Einbau eines N-Atoms in größere Boran-Cluster geht man von B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> aus und setzt mit Me<sub>2</sub>N—NS<sup>[1]</sup>, NaNO<sub>2</sub><sup>[2,3]</sup> oder HN<sub>3</sub><sup>[4,5]</sup> um. Nachdem es gelungen war, in Aza-nido-decaboran NB<sub>9</sub>H<sub>12</sub> (**1**) mit Hilfe von NaNO<sub>2</sub> ein zweites N-Atom unter Bildung von Diaza-arachno-decaboran N<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>12</sub> zu inkorporieren<sup>[6]</sup>, lag es nahe, das Azaboran **1** auch mit HN<sub>3</sub> umzusetzen. Wir erhielten hierbei in Toluol bei Raumtemperatur zwar keine Veränderung im Clustergerüst von **1**, wohl aber bildete sich nach Gl. (1) in einer Ausbeute von 64% das Produkt **2a** als farbloser sublimierbarer Feststoff. Ganz analog entsteht aus **1** mit Benzylazid zu 67% das Produkt **2b**. Die Verbindungen **2a, b** sind in siedendem Toluol stabil und lassen sich an der Luft kurzzeitig unzersetzt handhaben.



Die in Gl. (1) angegebene Konnektivität des Clustergerüsts von **2a, b** wird in Lösung durch die NMR-Spektren belegt. Sechs <sup>11</sup>B-NMR-Signale im Verhältnis 2:2:1:1:2:1 bezeugen, daß die Spiegelebene von **1** beim Übergang in **2a** erhalten blieb. Das 2D-<sup>11</sup>B-<sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **2a** gibt die Konnektivität richtig wieder. Dabei muß man in Rechnung stellen, daß Kreuzpeaks aneinander gebundener B-Atome erfahrungsgemäß eine schwache Intensität haben oder unterbleiben, wenn B—B-Bindungen einem Cluster-N-Atom gegenüberliegen oder H-verbrückt sind<sup>[4,7]</sup>; dies ist im Molekül **2a** bei den Paaren B<sub>2</sub>—B<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>—B<sub>7</sub>, B<sub>5</sub>—B<sub>10</sub> und B<sub>7</sub>—B<sub>8</sub> der Fall. Das Signal für B<sub>4</sub> wird als Singulett, die übrigen B-Signale werden als Dubletts mit den in Anwesenheit terminaler H-Atome typischen Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J(BH) im Bereich 147–183 Hz beobachtet. Im <sup>1</sup>H{<sup>11</sup>B}-NMR-Spektrum von **2a** findet man neben

drei NH-Signalen noch sechs BH-Signale, deren Zuordnung durch ein 2D-<sup>11</sup>B/<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gelingt. Schließlich belegt noch das Fehlen der charakteristischen v<sub>as</sub>(N<sub>3</sub>)-Bande im IR-Spektrum die für **2a** in Lösung angenommene Konstitution.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **2a** zeigt, daß die in Lösung ermittelte Konstitution auch im Kristall zutrifft (Abb. 1, Tab. 1). Die B—B-Abstände werden im erwarteten Bereich 171–195 pm angetroffen und stimmen im einzelnen gut mit denen überein, die für ein Aza-arachno-decaboran gefunden wurden, bei dem sich die Base Cyclohexylisonitril an das Atom B9 von **1** addiert hatte<sup>[8]</sup>. Die beiden N—N-Abstände von ca. 130 pm deuten auf starke  $\pi$ -Bindungsanteile in einer dem Allyl-Anion ähnlichen kationischen Triazenen-Struktur, die zusammen mit den Atomen B4 und B9 einen planaren Fünfring mit BN-Bindungen von ca. 150 pm bilden. Das

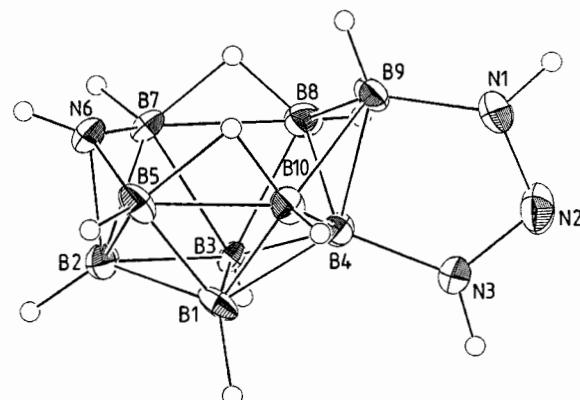


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** (Ellipsoide mit 30% der Aufenthalts wahrscheinlichkeit der Elektronen). Ausgewählte Abstände und Winkel ([ $\text{\AA}$ ] bzw. [ $^\circ$ ], Standardabweichungen in Klammern): B1—B2 1.727(7), B1—B3 1.834(3), B1—B4 1.783(6), B2—B3 1.752(6), B2—B5 1.876(8), B2—N6 1.583(2), B2—B7 1.851(8), B3—B4 1.759(6), B3—B7 1.834(6), B3—B8 1.822(7), B4—B8 1.772(8), B4—B9 1.741(2), B4—B10 1.731(8), B5—N6 1.540(8), B5—B10 1.815(7), N6—B7 1.481(8), B7—B8 1.865(8), B8—B9 1.920(8), B9—B10 1.949(7), B4—N3 1.497(2), B9—N1 1.504(2), N1—N2 1.299(2), N2—N3 1.298(2), — B4—B9—N1 95.8(1), B9—B4—N3 98.2(1), B9—N1—N2 119.5(1), N1—N2—N3 108.6(2), N2—N3—B4 117.9(2)

Modell einer Triazenum-Struktur macht aus **1a** eine Art Betain mit negativer Ladung im Clustergerüst, die dieses nach den Clusterelektronen-Regeln als *arachno*-Gerüst ausweist.

Wir stellen uns die Bildung von **2a**, **b** so vor, daß sich das Azid  $\text{RN}_3$  mit seinem basischen Atom N1 an das Lewis-saure Atom B9 von **1** addiert, ähnlich wie es für andere Basen bekannt ist<sup>[8]</sup>; dabei wird das *exo*-H-Atom an B9 in die *endo*-Stellung gedrängt, und aus dem *nido*- wird ein *arachno*-Clustergerüst. In einem Folgeschritt kommt es zu einer 1,1-Addition der Bindung B4—H an das ungesättigte Atom N3. Aufgrund dieser mechanistischen Hypothese nehmen wir an, daß der Benzylrest in **2d** an das Atom N1 und nicht an N3 gebunden ist. — Unabhängig von uns haben Sneddon et al. das dem Azadecaboran **1** verwandte 6-Thiadecaboran(11)  $\text{SB}_9\text{H}_{11}$  mit dem Azidosilan  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  umgesetzt und dabei ein strukturell wohlgesichertes Produkt erhalten, das wie **2a**, **b** durch eine Triazenum-Brücke zwischen B4 und B9 charakterisiert ist<sup>[9]</sup>. Die Silylgruppe ist dabei an das Atom N1 gebunden, ein weiteres Argument dafür, daß auch die für den Benzylrest in **2b** angenommene Stellung zutrifft.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

## Experimenteller Teil

NMR: Varian Unity 500, Standard TMS ( $^1\text{H}$ ) bzw.  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  ( $^{11}\text{B}$ ), in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (**2a**) bzw.  $\text{CDCl}_3$  (**2b**). — IR: Perkin-Elmer FT-IR 720, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . — CHN-Analysen: Carlo-Erba-Elemental-Analyzer 1106.

**4,9-(1*H*-Triazenum-1,3-diy)-6-aza-arachno-decaboran(13) (**2a**):** Zu 140 mg (1.13 mmol) 6-Azadecaboran(12) (**1**)<sup>[5]</sup> in 6 ml Toluol gibt man bei Raumtemp. 12 ml einer 0.7 M Lösung von  $\text{HN}_3$  in Toluol und läßt 40 h röhren. Dann entfernt man die flüchtigen Anteile i. Vak. Durch Sublimation bei  $80^\circ\text{C}/0.001$  Torr gewinnt man 120 mg (64%) **2a**. —  $^1\text{H}$ { $^{11}\text{B}$ }-NMR:  $\delta = -2.01$  (breit, 2  $\mu\text{-H}$ ),  $-0.62$  ( $\text{H}_8/10$ ),  $0.76$  ( $\text{H}_1/3$ ),  $1.86$  ( $\text{H}_2$ ),  $2.71$  ( $\text{H}_5/7$ ),  $2.86$  ( $\text{H}_9$ ),  $2.95$  (breit, NH),  $10.07$  (breit, NH),  $10.46$  (breit, NH). —  $^{11}\text{B}$ -NMR (in Klammern die im 2D- $^{11}\text{B}$ / $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum beobachteten Nachbaratome):  $\delta = -45.5$  [d,  $J = 183$  Hz,  $\text{B}_8/10$  ( $\text{B}_1/3$ ,  $\text{B}_9$ ,  $\text{B}_5/7$ ,  $\text{B}_4$ )],  $-42.3$  [d,  $J = 147$  Hz,  $\text{B}_1/3$  ( $\text{B}_8/10$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{B}_5/7$ ,  $\text{B}_4$ )],  $-28.1$  [d,  $J = 171$  Hz,  $\text{B}_2$  ( $\text{B}_1/3$ )],  $-12.6$  [d,  $J = 147$  Hz,  $\text{B}_9$  ( $\text{B}_8/10$ ,  $\text{B}_4$ )],  $-9.5$  [d,  $J = 147$  Hz,  $\text{B}_5/7$  ( $\text{B}_8/10$ ,  $\text{B}_1/3$ )],  $4.2$  [s,  $\text{B}_4$  ( $\text{B}_8/10$ ,  $\text{B}_1/3$ ,  $\text{B}_9$ )]. — IR:  $\nu \approx 3403$   $\text{cm}^{-1}$  (st, NH),  $2557$  (st, BH),  $2201$  (vw) u.a.

$\text{H}_{13}\text{B}_9\text{N}_4$  (166.4) Ber. H 7.87 N 33.66 Gef. H 8.07 N 32.67

**4,9-(3-Benzyl-1*H*-Triazenum-1,3-diy)-6-aza-arachno-decaboran(13) (**2b**):** Zu 0.32 g (2.6 mmol) **1** in 8 ml Toluol gibt man bei  $-40^\circ\text{C}$  0.35 g (2.6 mmol) Benzylazid und röhrt 30 h bei Raumtemp. Der nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. erhaltene Feststoff wird bei  $-40^\circ\text{C}$  aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält 0.45 g (67%) **2b**. —  $^1\text{H}$ { $^{11}\text{B}$ }-NMR:  $\delta = -2.08$  (breit, 2  $\mu\text{-H}$ ),  $-0.60$  ( $\text{H}_8/10$ ),  $0.68$  ( $\text{H}_1/3$ ),  $1.78$  ( $\text{H}_2$ ),  $2.61$  ( $\text{H}_5/7$ ),  $2.70$  ( $\text{H}_9$ ),  $3.02$  (breit, NH),  $5.26$  (s,  $\text{CH}_2$ ),  $7.30$ – $7.42$  (Ph),  $9.77$  (breit, NH). —  $^{11}\text{B}$ -NMR (Zuordnung in Analogie zu **2a**):  $\delta = -44.2$  (d/d,  $J = 147$  bzw.  $61$  Hz,  $\text{B}_8/10$ ),  $-41.6$  (d,  $J = 147$  Hz,  $\text{B}_1/3$ ),  $-27.2$  Hz (d,  $J = 171$  Hz,  $\text{B}_2$ ),  $-10.8$  (d,  $J = 147$  Hz,  $\text{B}_9$ ),  $-9.1$  (d,  $J = 147$  Hz,  $\text{B}_5/7$ ),  $5.7$

(s, **B4**). — IR:  $\tilde{\nu} = 3413$   $\text{cm}^{-1}$  (st, NH),  $3053$  (w, Ph),  $2988$  (vw,  $\text{CH}_2$ ),  $2557$  (st, BH) u.a.

$\text{C}_7\text{H}_{19}\text{B}_9\text{N}_4$  (256.5) Ber. C 32.77 H 7.46 N 21.84  
Gef. C 33.03 H 7.68 N 21.92

**Röntgenstrukturanalyse von **2a**:** Kristallgröße  $0.7 \times 0.3 \times 0.3$   $\text{mm}^3$ . Meßtemperatur  $248\text{ K}$ . Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4. Mo- $K_\alpha$ -Strahlung. Zelldimension  $a = 1409.6(3)$ ,  $b = 896.6(1)$ ,  $c = 732.7(1)$  pm,  $V = 0.9260(4)$   $\text{nm}^3$ ,  $D_{\text{ber}} = 1.194$  g/ $\text{cm}^3$ ,  $\mu = 0.59$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $Z = 4$ . Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33). 1360 Reflexe mit  $I > \sigma(I)$ ,  $3^\circ < \Theta < 28^\circ$ , 1178 unabhängige Reflexe mit  $I > \sigma(I)$  in Verfeinerung, 169 unabhängige Parameter. Strukturlösung mit direkten Methoden (MULTAN). Anisotrope Verfeinerung für alle Nicht-H-Atome. Keine Absorptionskorrektur.  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.050$  mit  $w = \sigma(F_o)^{-2}$ . Restelektronendichte  $0.28$  e/ $\text{\AA}^3$ . Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56350, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter  $B$  [ $\text{\AA}^2$ ] von **2a**

|     | x           | y           | z          | B        |
|-----|-------------|-------------|------------|----------|
| N1  | 0.01363 (9) | 0.0246 (2)  | 0.629      | 3.33 (3) |
| N2  | 0.0901 (1)  | -0.0562 (2) | 0.627 (1)  | 3.80 (3) |
| N3  | 0.16311 (9) | 0.0319 (2)  | 0.6284 (9) | 3.08 (3) |
| N6  | 0.11193 (9) | 0.5490 (1)  | 0.6273     | 2.97 (3) |
| B1  | 0.2096 (2)  | 0.3340 (3)  | 0.7553 (4) | 2.80 (4) |
| B2  | 0.2187 (1)  | 0.4946 (2)  | 0.626 (1)  | 2.74 (3) |
| B3  | 0.2125 (2)  | 0.3264 (2)  | 0.5052 (4) | 2.25 (4) |
| B4  | 0.1454 (1)  | 0.1965 (2)  | 0.630 (1)  | 2.15 (3) |
| B5  | 0.1279 (2)  | 0.4687 (3)  | 0.8106 (4) | 2.78 (5) |
| B7  | 0.1255 (2)  | 0.4717 (3)  | 0.4505 (5) | 2.99 (5) |
| B8  | 0.0950 (2)  | 0.2701 (3)  | 0.4279 (4) | 2.82 (5) |
| B9  | 0.0219 (1)  | 0.1918 (2)  | 0.627 (1)  | 2.61 (3) |
| B10 | 0.0975 (2)  | 0.2724 (3)  | 0.8270 (4) | 2.40 (4) |

[1] W. R. Hertler, F. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1696–1706.

[2] K. Baše, J. Plešek, S. Heřmánek, J. Huffman, P. Ragatz, R. Schaeffer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 934–935.

[3] K. Baše, F. Hanousek, J. Plešek, B. Štíbr, A. Lycka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1162–1163.

[4] J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroatom. Chem.* **1990**, 1, 461–465.

[5] J. Müller, P. Paetzold, U. Englert, J. Rumsink, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 97–102.

[6] B. Štíbr, J. D. Kennedy, T. Jelinek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1309–1310.

[7] T. L. Venable, W. C. Hutton, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 29–37.

[8] A. Arafat, J. Baer, J. C. Huffman, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3757–3761.

[9] S. Küpper, P. J. Caroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4914–4915.

[169/92]

## CAS-Registry-Nummern

1: 58985-53-8 / **2a**: 142509-16-8 / **2b**: 142509-17-9 /  $\text{HN}_3$ : 7782-79-8 /  $\text{PhCH}_2\text{N}_3$ : 622-79-7