

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) / (1*H*-Triazen-1,3-diyl)-aza-*arachno*-decaborane(13)

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

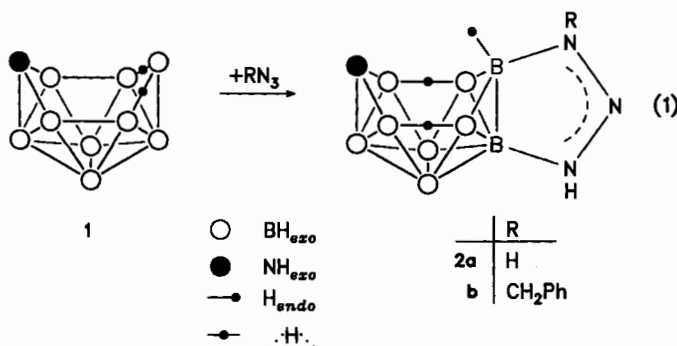
nido-NB₉H₁₂ (**1**) reacts with azides RN₃ to form a coordinative B–N bond between B9 and N1 of RN₃, accompanied by the α -addition of the B4–H bond of **1** to the N3 atom of RN₃. The products **2a, b** (R = H, CH₂Ph, respectively) thus contain an

azadecaborane skeleton and a five-membered unsaturated B₂N₃ ring with a common B–B edge. The product **2a** crystallizes in the space group *Pna*2₁.

Zum Einbau eines N-Atoms in größere Boran-Cluster geht man von B₁₀H₁₄ aus und setzt mit Me₂N–NS^[1], NaNO₂^[2,3] oder HN₃^[4,5] um. Nachdem es gelungen war, in Aza-*nido*-decaboran NB₉H₁₂ (**1**) mit Hilfe von NaNO₂ ein zweites N-Atom unter Bildung von Diaza-*arachno*-decaboran N₂B₈H₁₂ zu inkorporieren^[6], lag es nahe, das Azaboran **1** auch mit HN₃ 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.

dreier NH-Signalen noch sechs BH-Signale, deren Zuordnung durch ein 2D-¹¹B/¹H-NMR-Spektrum gelingt. Schließlich belegt noch das Fehlen der charakteristischen $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -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^[8]. Die beiden N–N-Abstände von ca. 130 pm deuten auf starke π -Bindungsanteile in einer dem Allyl-Anion ähnlichen kationischen Triazenium-Struktur, die zusammen mit den Atomen B4 und B9 einen planaren Fünfring mit BN-Bindungen von ca. 150 pm bilden. Das



Die in Gl. (1) angegebene Konnektivität des Clustergerüsts von **2a, b** wird in Lösung durch die NMR-Spektren belegt. Sechs ¹¹B-NMR-Signale im Verhältnis 2:2:1:1:2:1 bezeugen, daß die Spiegelebene von **1** beim Übergang in **2a** erhalten blieb. Das 2D-¹¹B/¹H-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^[4,7]; dies ist im Molekül **2a** bei den Paaren B2–B5, B2–B7, B5–B10 und B7–B8 der Fall. Das Signal für B4 wird als Singulett, die übrigen B-Signale werden als Dubletts mit den in Anwesenheit terminaler H-Atome typischen Kopplungskonstanten ¹J(BH) im Bereich 147–183 Hz beobachtet. Im ¹H{¹¹B}-NMR-Spektrum von **2a** findet man neben

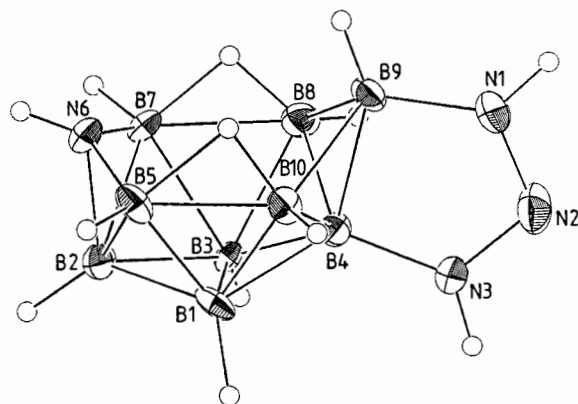


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen). Ausgewählte Abstände und Winkel ([Å] bzw. [°], Standardabweichungen in Klammern): B1–B2 1.727(7), B1–B3 1.834(3), B1–B4 1.783(6), B2–B3 1.752(6), B2–B5 1.876(8), B2–N6 1.583(2), B2–B7 1.851(8), B3–B4 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 Triazenium-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 RN₃ mit seinem basischen Atom N1 an das Lewis-saure Atom B9 von **1** addiert, ähnlich wie es für andere Basen bekannt ist^[8]; 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) SB₉H₁₁ mit dem Azidosilan Me₃SiN₃ umgesetzt und dabei ein strukturell wohlgesichertes Produkt erhalten, das wie **2a**, **b** durch eine Triazenium-Brücke zwischen B4 und B9 charakterisiert ist^[9]. 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 (¹H) bzw. Et₂O · BF₃ (¹¹B), in CD₂Cl₂ (**2a**) bzw. CDCl₃ (**2b**). – IR: Perkin-Elmer FT-IR 720, in CH₂Cl₂. – CHN-Analysen: Carlo-Erba-Elemental-Analyzer 1106.

4,9-(1*H*-Triazen-1,3-diyl)-6-aza-*arachno*-decaboran(13) (**2a**): Zu 140 mg (1.13 mmol) 6-Azadecaboran(12) (**1**)^[5] in 6 ml Toluol gibt man bei Raumtemp. 12 ml einer 0.7 M Lösung von HN₃ in Toluol und läßt 40 h rühren. Dann entfernt man die flüchtigen Anteile i. Vak. Durch Sublimation bei 80 °C/0.001 Torr gewinnt man 120 mg (64%) **2a**. – ¹H{¹¹B}-NMR: δ = –2.01 (breit, 2 μ-H), –0.62 (H8/10), 0.76 (H1/3), 1.86 (H2), 2.71 (H5/7), 2.86 (H9), 2.95 (breit, NH), 10.07 (breit, NH), 10.46 (breit, NH). – ¹¹B-NMR (in Klammern die im 2D-¹¹B/¹H-NMR-Spektrum beobachteten Nachbaratome): δ = –45.5 [d, *J* = 183 Hz, B8/10 (B1/3, B9, B5/7, B4)], –42.3 [d, *J* = 147 Hz, B1/3 (B8/10, B2, B5/7, B4)], –28.1 [d, *J* = 171 Hz, B2 (B1/3)], –12.6 [d, *J* = 147 Hz, B9 (B8/10, B4)], –9.5 [d, *J* = 147 Hz, B5/7 (B8/10, B1/3)], 4.2 [s, B4 (B8/10, B1/3, B9)]. – IR: ν̃ = 3403 cm^{–1} (st, NH), 2557 (st, BH), 2201 (vw) u.a.

H₁₃B₉N₄ (166.4) Ber. H 7.87 N 33.66 Gef. H 8.07 N 32.67

4,9-(3-Benzyl-1*H*-triazen-1,3-diyl)-6-aza-*arachno*-decaboran(13) (**2b**): Zu 0.32 g (2.6 mmol) **1** in 8 ml Toluol gibt man bei –40 °C 0.35 g (2.6 mmol) Benzylazid und rührt 30 h bei Raumtemp. Der nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. erhaltene Feststoff wird bei –40 °C aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält 0.45 g (67%) **2b**. – ¹H{¹¹B}-NMR: δ = –2.08 (breit, 2 μ-H), –0.60 (H8/10), 0.68 (H1/3), 1.78 (H2), 2.61 (H5/7), 2.70 (H9), 3.02 (breit, NH), 5.26 (s, CH₂), 7.30–7.42 (Ph), 9.77 (breit, NH). – ¹¹B-NMR (Zuordnung in Analogie zu **2a**): δ = –44.2 (d/d, *J* = 147 bzw. 61 Hz, B8/10), –41.6 (d, *J* = 147 Hz, B1/3), –27.2 Hz (d, *J* = 171 Hz, B2), –10.8 (d, *J* = 147 Hz, B9), –9.1 (d, *J* = 147 Hz, B5/7), 5.7

(s, B4). – IR: ν̃ = 3413 cm^{–1} (st, NH), 3053 (w, Ph), 2988 (vw, CH₂), 2557 (st, BH) u.a.

C₇H₁₉B₉N₄ (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 × 0.3 × 0.3 mm³. Meßtemperatur 248 K. Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4. Mo-*K*_α-Strahlung. Zelldimension *a* = 1409.6(3), *b* = 896.6(1), *c* = 732.7(1) pm, *V* = 0.9260(4) nm³, *D*_{ber} = 1.194 g/cm³, μ = 0.59 cm^{–1}, *Z* = 4. Raumgruppe *Pna*2₁ (Nr. 33). 1360 Reflexe mit *I* > σ(*I*), 3° < Θ < 28°, 1178 unabhängige Reflexe mit *I* > σ(*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* = σ(*F*_o)^{–2}. Restelektronendichte 0.28 e/Å³. 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* [Å²] von **2a**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
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. Muetterics, *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. Štibr, 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. Runsink, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 97–102.

[6] B. Štibr, 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. Carroll, 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 / HN₃: 7782-79-8 / PhCH₂N₃: 622-79-7