

Auf- und Abbau von Azadecaboranen; Aza-*nido*-nonaborat[☆]

Martin Roth und Peter Paetzold*

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-52056 Aachen, Germany

Received August 14, 1995

Key Words: 10-Organo-10-aza-*nido*-nonaborates / 6-Alkylamine-4-aryl-4-aza-*arachno*-nonaboranes / 1-Organo-1-aza-*closo*-decaboranes / 6-Aryl-6-aza-*nido*-decaboranes

Synthesis and Degradation of Azadecaboranes; Aza-*nido*-nonaborate

The boranes *arachno*-B₉H₁₃(NRH₂) (**1a–c**; R = *p*-ClC₆H₄, *p*-MeC₆H₄, PhCH₂) are dehydrogenated at 140 °C to give *nido*-RNB₉H₁₁ (**2a–c**), from which the azaboranes *closo*-RNB₉H₉ (**3a–c**) are formed on further dehydrogenation at 460 °C. These azaboranes are deboronated either by the attack of the amine *i*PrNH₂ or by one of the fluorides [NBu₄]F or [S(NMe₂)₃][Me₃SiF₂] in THF. One of the four boron atoms adjacent to nitrogen in the *closo* species is removed and then detected in the borazine (HNBiPr)₃ or the borate BF₄[–], respectively, whereas the novel anions *nido*-RNB₈H₉[–] (**4a–c**) re-

main. The structure of **4a–c** corresponds to that of *nido*-SB₈H₉[–], according to NMR spectra. Primary amines R'NH₂ deboronate the *closo*-boranes **3a, b** in a solvent less polar than THF to give the amine-azanonaboranes *arachno*-RNB₈H₁₀-(NR'H₂) (**5a–c**; R' = *i*Pr, Pr, Bu). The *nido* product [*i*PrNH₃][(*p*-ClC₆H₄)NB₈H₉] is converted into a mixture of the *arachno* products **5a** and (*p*-ClC₆H₄)NB₈H₁₀(NPrH₂) (**5d**) by the action of PrNH₂, making plausible that anions of type **4** are intermediates during the transformation of **3** into **5**.

Azanona- und Azadecaborane sind aus Decaboran(14), B₁₀H₁₄, zugänglich, indem man ein N-Atom mit Hilfe von NaNO₂ einführt und dann – ohne Isolierung von Zwischenprodukten – bei der Aufarbeitung mit Salzsäure zu *arachno*-NB₈H₁₃^[1] oder mit Schwefelsäure zu *nido*-NB₉H₁₂ gelangt^[2]. Dieses läßt sich thermisch zu *closo*-NB₉H₁₀ dehydrieren^[3]. Ein anderer Zugang zu *nido*-NB₉H₁₂ ergibt sich, indem man das Ammoniak-Addukt B₉H₁₃(NH₃), das seinerseits aus B₁₀H₁₄ bequem zugänglich ist, bei 140 °C dehydriert^[4]. Da dieses Verfahren auch mit primären Aminen anstelle von Ammoniak durchgeführt werden kann, ermöglicht es den Zugang zu den *N*-Organo-Derivaten *nido*-RNB₉H₁₁^[5]. Diese sind bisher aus der Stammverbindung *nido*-NB₉H₁₂ deshalb nicht darstellbar, weil beim Versuch der Abspaltung des *N*-gebundenen Protons die hierfür eingesetzten Basen X am B-Atom 9 unter Bildung der neutralen oder anionischen *arachno*-Derivate NB₉H₁₂X angreifen. Es ist ein erstes Anliegen der vorliegenden Arbeit, von *nido*-RNB₉H₁₁ durch thermische Dehydrierung zu den *N*-Organo-*closo*-Verbindungen RNB₉H₉ zu gelangen, so wie es im Falle R = H bekannt ist^[3].

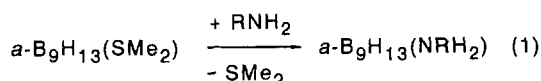
Ein zweites Anliegen gilt der Frage, ob sich die *closo*-Cluster RNB₉H₉ mit Basen gezielt öffnen oder abbauen lassen. Zur Illustration sei das Verhalten des besonders gut untersuchten *closo*-Carbaborans C₂B₁₀H₁₂ angeführt, dessen ikosaedrisch gebautes Gerüst einerseits mit ROH im basischen Medium unter Austritt von B(OR)₃ zu *nido*-C₂B₉H₁₂[–] abgebaut^[6], andererseits von Alkalimetallen in THF oder flüssigem Ammoniak ohne Verlust eines Gerüstatoms lediglich zu *nido*-C₂B₁₀H₁₂^{2–} geöffnet wird^[7]. Von uns durchgeführte Vorversuche hatten allerdings ergeben, daß *closo*-RNB₉H₉ mit MeOH und langsamer mit EtOH nicht

teilweisen, sondern vollständigen Abbau zu B(OR')₃, H₂ und RNH₂ erfährt; dabei bewirkt ein Unterschluß an Alkohol, daß nur ein entsprechender Teil von RNB₉H₉, dieser aber ganz abgebaut wird. Wir geben daher jetzt Basen den Vorzug, die weniger protonenaktiv sind als Alkohole.

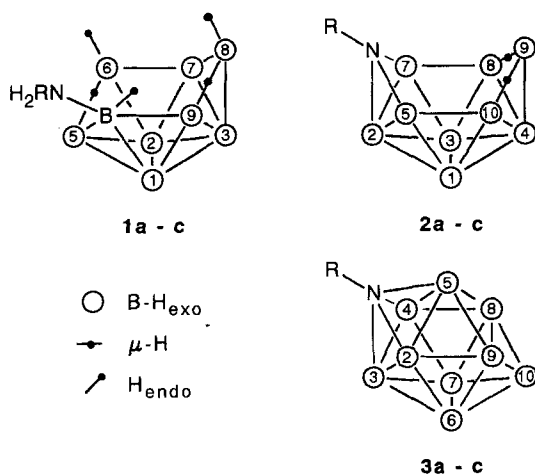
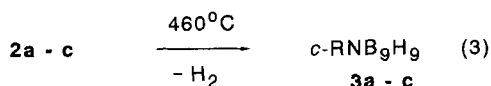
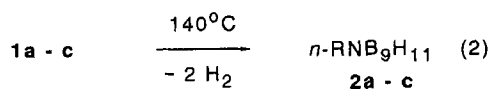
Aufbau von 1-Organo-1-aza-*closo*-decaboran

Wie mit anderen Aminen gezeigt, läßt sich die Base SMe₂ auch durch *p*-Chlor- und *p*-methylanilin aus ihrem *arachno*-Addukt B₉H₁₃(SMe₂) nach Gl. (1) verdrängen. Die mit 70 bzw. 80% Ausbeute gewonnenen Addukte **1a, b** lassen sich dann in siedendem Xylol nach Gl. (2) zu den Aza-*nido*-decaboranen **2a, b** mit 40 bzw. 50% Ausbeute dehydrieren. Die weitere Dehydrierung von **2a, b** sowie der bekannten 6-Benzyl-Verbindung **2c**^[5] gelingt beim Durchleiten durch ein mit Quarzstücken gefülltes Rohr bei 460 °C in der Gasphase. Die *closo*-Produkte **3a–c** entstehen dabei in Ausbeuten von 49, 71 bzw. 63%.

Die Konstitution der Produkte vom Typ 1–3 kann eindeutig aus den ¹H{¹¹B}- und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren abgeleitet werden (Tab. 1). Dabei gelingt die Zuordnung von ¹H- und ¹¹B-Signalen mit Hilfe von ¹H/¹¹B-2D-HMQC-Spektren. Die Zahl der beobachteten Signale sowie deren chemische Verschiebungen und Kopplungsmuster stimmen mit bekannten Vergleichsverbindungen überein^[3,5]. Darüber hinaus haben wir von allen Produkten ¹¹B/¹¹B-2D-COSY-Spektren aufgenommen. Bei **1a, b** fehlen die Korrelationen B5/9 mit B6/8 wegen der H-Überbrückung sowie B6/8 mit B7 in Übereinstimmung mit älterer Erfahrung^[5,8]. Im Falle von **2a, b** kann man die Korrelationen B8/10 mit B9 wegen H-Überbrückung sowie B2 mit B5/7 wegen N-Überbrückung nicht beobachten. Die beiden jeweils für



	R
1a	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄
b	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄
c	PhCH ₂ [5]

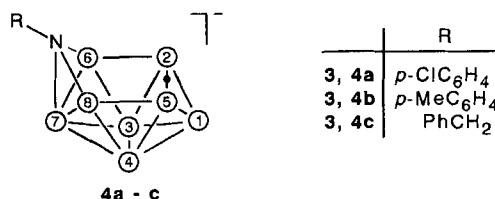
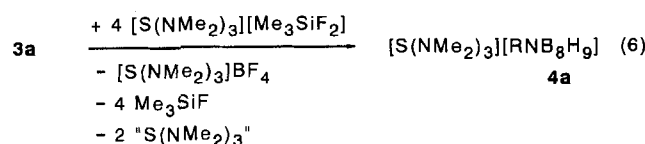
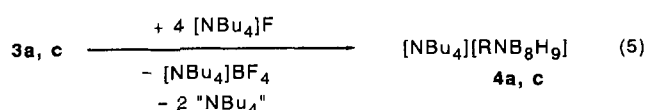
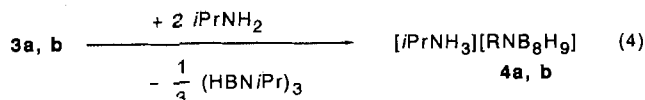


3a-c zu erwartenden Korrelationen werden gefunden. Insgesamt belegen die NMR-Daten eine C_s -Symmetrie für die Gerüste von **1a, b** und **2a, b** sowie eine C_{4v} -Symmetrie für **3a-c**. Die Spiegelebenen verlaufen durch die Atome B1, B4 und B7 (**1a, b**) bzw. N, B2, B4 und B9 (**2a, b**). Man beachte, daß die systematische Numerierung der Atome in den Clustern vom Typ 1 und 2, ebenso auch 3-5, in der Weise voneinander verschieden ist, daß ein und dasselbe Atom im Zuge der Reaktionen nach Gl. (1)-(3) im allgemeinen den Lokanten wechselt. Das Gerüst der *closo*-Cluster **3a-c** bewahrt die C_{4v} -Symmetrie des Grundkörpers NB_9H_{10} trotz der nicht symmetriegerechten Liganden R.

Abbau von 1-Organo-1-aza-closo-decaboran

Setzt man **3a** mit einem Überschuß von Isopropylamin in THF um, so geht das *closo*-NB₉- in ein *nido*-NB₈-Gerüst über, und man isoliert $[\text{iPrNH}_3][\text{RNB}_8\text{H}_9]$ (**4a**, R = *p*-ClC₆H₄) mit 49% Ausbeute. Das dem neuen Gerüst fehlende B-Atom findet sich im bekannten Borazin (HBNiPr)₃^[9] wieder, das NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung nachweisbar ist [Gl. (4)]. Derselbe Gerüstabbau von **3a** zum Anion **4a** gelingt mit 72% Ausbeute statt mit Amin auch mit einem vierfachen Überschuß an $[\text{NBu}_4]\text{F}$. Hierbei findet sich das aus **3a** herausgenommene B-Atom im Produkt $[\text{NBu}_4]\text{BF}_4$ wieder, das ¹¹B- und ¹⁹F-

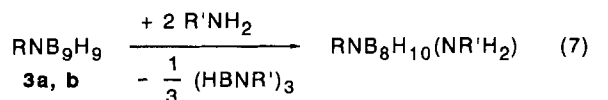
NMR-spektroskopisch identifizierbar ist; dem Schicksal der beiden dabei formal gebildeten Einheiten NBu_4 sind wir nicht nachgegangen [Gl. (5)]. Schließlich führt der Abbau von **3a** mit $[\text{S}(\text{NMe}_2)_3][\text{Me}_3\text{SiF}_2]$ ebenfalls zum Anion **4a** mit 59% Ausbeute, wobei wieder das fehlende B-Atom als BF_4^- -Anion nachgewiesen wird; das Schicksal der stöchiometrisch zu fordernden Einheit $\text{S}(\text{NMe}_2)_3$ haben wir nicht aufgeklärt [Gl. (6)]. Der gefundene nucleophile Abbau des *closo*-Clusters **3a** mit Amin oder Fluorid läßt sich auf **3b** und **3c** übertragen.



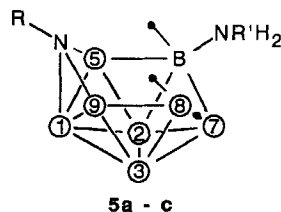
Die Anionen RNB_8H_9^- stellen eine neue Spezies im Bereich der Azaborane dar. Das isostrukturelle Anion SB_8H_9^- ^[10], das isoelektronische Anion $\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ ^[11] und die isoelektronische Neutralverbindung CB_8H_{12} ^[12,13] sind indes wohl bekannt und zeichnen sich gemeinsam durch je eine H-Brücke aus, die die B-Atome 2 und 5 verbindet. Wir leiten die Struktur von **4a-c** aus den NMR-Spektren ab (Tab. 1). Aus ihnen folgt zunächst die Äquivalenz der Paare B2/5, B3/4 und B6/8. Alle erwarteten ¹¹B/¹¹B-2D-COSY-Korrelationen werden beobachtet, nicht aber die Kopplung B6/8 mit B7 wegen der N-Überbrückung. Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale der *exo*-H-Atome gelingt wieder mit Hilfe der ¹H/¹¹B-2D-HMQC-Methode, die auch die Korrelation des μ-H-Atoms zu B2/5 ermöglicht. Schließlich zeigt auch die ähnlich verlaufende Abfolge der ¹H- und ¹¹B-NMR-Verschiebungen für die Anionen SB_8H_9^- ^[10] und **4a-c**, daß sie dieselbe Struktur haben.

Wird die Verbindung **3a** mit Isopropylamin nicht im polaren THF, sondern im weniger polaren Dichlormethan umgesetzt, so verläuft der Abbau anders, nämlich nach Gl. (7) zur nicht salzartigen Verbindung $\text{RNB}_8\text{H}_{10}(\text{NH}_2\text{iPr})$ (**5a**), einem Isomeren von $[\text{iPrNH}_3][\text{RNB}_8\text{H}_9]$. Analog haben wir **3b** mit PrNH_2 oder mit BuNH_2 zu **5b, c** abgebaut.

Bei **5a–c** handelt es sich um die *arachno*-Addukte primärer Amine an das hypothetische, neutrale *nido*-RNB₈H₁₀. Entsprechende Addukte vom Typ HNB₈H₁₀L entstehen in bekannter Weise aus *arachno*-NB₈H₁₃ unter H₂-Abspaltung bei der Addition von Basen L wie Pyridin, Chinolin, Acetonitril u.a.^[14] Die NMR-Daten (Tab. 1) einschließlich der ¹¹B/¹H- und ¹¹B/¹H-2D-Beziehungen sowie die Übereinstimmung der Daten mit denen der Vergleichsverbindungen^[14] beweisen die Konstitution von **5a–c**. Gewisse Schwierigkeiten macht die Zuordnung des B8-ständigen *endo*-H-Atoms. Für seinen *endo*-Charakter spricht neben der ¹¹B/¹H-2D-Beziehung zu B8 das Fehlen der entsprechenden Korrelation zu B9. Auch die chemische Verschiebung bei $\delta = -0.53$ bis -0.54 entspricht erfahrungsgemäß eher einer *endo*- als einer Brückenstellung B8/9. Andererseits fehlt im ¹¹B/¹H-2D-NMR-Spektrum von **5a–c** neben den Korrelationen B1/5 und B1/9 (wegen N-Überbrückung) auch die Korrelation B8/9, was auf einen gewissen Brückencharakter hinweist, wie er auch in der Literatur^[14] für die analogen Verbindungen formuliert wird.



	R	R'
5a	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	<i>i</i> Pr
b	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	Pr
c	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	Bu



Vermutlich wird bei der Bildung der Produkte vom Typ **5** aus **3** ein Anion vom Typ **4** durchlaufen. Setzt man beispielsweise [iPrNH₃]**4a** mit Propylamin um, so wird eine Mischung der *arachno*-Addukte (ClC₆H₄)NB₈H₁₀(N*i*PrH₂) (**5a**) und (ClC₆H₄)NB₈H₁₀(NPrH₂) (**5d**) erhalten. Offenbar addiert sich das Amin PrNH₂ an das Anion **4a**, und durch Proton-Übertragung entsteht **5d** und freies Amin *i*PrNH₂. Dieses konkurriert mit PrNH₂ um die Bildung der *arachno*-Produkte **5a** bzw. **5d**.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Amin-Basen das *closo*-Boran RNB₉H₉ zum *nido*-Borat RNB₈H₉[–] oder zum *arachno*-Boran RNB₈H₁₀L deborieren, während das *closo*-Boran RNB₁₁H₁₁ beim Angriff von Basen lediglich geöffnet wird, und zwar im Falle anionischer Basen X zu *nido*-RNB₁₁H₁₁X[–] und im Falle von Neutralbasen L zu *nido*-RNB₁₁H₁₁L^[15,16]. In beiden Fällen, Deborierung und Gerüstöffnung, wird die Tendenz des elektronegativen Heteroatoms Stickstoff erkennbar, seine Koordinationszahl von 5 bzw. 6 auf 4 zu erniedrigen. Diese Tendenz ist bei der Deborierung von Carbaboranen für das Heteroatom Kohlenstoff längst bekannt.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Experimenteller Teil

Es muß unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet werden. Angaben zu den NMR-Messungen finden sich in der Fußnote zu Tab. 1. CHN-Analysen: Carlo-Erba Elemental Analyzer 1106.

Tab. 1. ¹H- und ¹¹B-NMR-Verschiebungen (δ -Werte)^[a] der *arachno*-Cluster **1a, b**^[b], der *nido*-Cluster **2a, b**^[c], der *closo*-Cluster **3a–c**^[d], der *nido*-Anionen **4a–c**^[e] und der *arachno*-Cluster **5a–c**^[f]

		1	2/3	4	5/9	6/8	7	μ -H	
1a	¹ H	3.08	0.39	0.47	1.71	1.97 ^[g]	4.00	-3.55	
	¹¹ B	4.3	-39.8	-21.6	-17.5	-20.6	16.2	/	
b	¹ H	3.07	0.41	0.50	1.74	1.95 ^[g]	3.91	-3.57	
	¹¹ B	4.2	-39.5	-21.5	-17.8	-19.7	15.6	/	
		1	2/3	4	5/7	8/10	9	μ -H	
2a	¹ H	3.00	1.24	1.57	4.03	2.36	4.03	-2.93	
	¹¹ B	-1.2	-27.0	-27.0	14.6	-12.9	15.3	/	
b	¹ H	2.99	1.26	1.60	4.07	2.35	3.99	-2.93	
	¹¹ B	-1.4	-27.4	-27.4	14.4	-12.9	14.4	/	
		2-5	6-9	10					
3a	¹ H	3.02	1.33	7.69					
	¹¹ B	-0.4	-20.3	63.1					
b	¹ H	3.03	1.35	7.24					
	¹¹ B	-0.4	-20.1	63.5					
c	¹ H	2.66	1.18	7.07					
	¹¹ B	-2.2	-20.6	60.3					
		1	2/5	3/4	6/8	7	μ -H		
[iPrNH ₃] 4a	¹ H	4.38	0.66	2.01	2.91	0.80	-3.8		
	¹¹ B	9.1	-36.6	-11.5	1.8	-34.1	/		
[NBu ₄] 4a	¹ H	4.82	0.83	1.95	3.08	0.96	-3.7		
	¹¹ B	12.8	-34.6	-11.6	1.5	-35.7	/		
[(S(NMc ₂) ₃)] 4a	¹ H	4.46	0.51	1.70	3.04	0.64	-4.0		
	¹¹ B	12.4	-34.5	-11.7	1.6	-35.8	/		
[iPrNH ₃] 4b	¹ H	4.32	0.52	1.75	2.79	0.67	-4.0		
	¹¹ B	10.4	-34.5	-11.6	1.5	-36.4	/		
[NBu ₄] 4c	¹ H	4.59	0.71	2.03	2.87	0.63	-3.9		
	¹¹ B	9.8	-34.3	-11.5	1.4	-38.5	/		
		1	2	3	5	6	7	8	9
5a	¹ H	1.37	1.77	0.16	3.05	0.24	1.87	0.97 ^[g]	3.22
	¹¹ B	-37.4	-11.4	-46.6	1.4	-31.8	-16.3	-36.7	4.9
b	¹ H	1.41	1.76	0.26	3.08	0.26	1.91	1.20 ^[g]	3.22
	¹¹ B	-38.0	-11.8	-45.4	1.7	-30.7	-17.6	-37.2	5.7
c	¹ H	1.31	1.80	0.25	3.09	0.25	1.84	0.87	3.24
	¹¹ B	-38.0	-11.4	-46.2	1.3	-30.5	-17.3	-37.0	5.1

^[a] 499.843 bzw. 160.364 MHz (¹H, ¹¹B; Standard TMS bzw. Et₂O BF₃) in [D₈]THF (**3a, b, 4a, c, 5b**) oder CD₂Cl₂ (**4b, 5a, c**) oder CDCl₃ (**1a, b, 2a, b, 3c**). – ^[b] Zusätzlich ¹H-NMR (hier und im folgenden ohne C₆H₄- oder Ph-Multipletts): $\delta = -0.20$, 5.92 (**1a**), $\delta = -0.28$, 5.00, 2.31 (**1b**) (*endo*-H6,8, NH₂, *p*-Me). – ^[c] Zusätzlich ¹H-NMR: $\delta = 2.35$ (**2b**) (*p*-Me). – ^[d] Zusätzlich ¹H-NMR: $\delta = 2.49$ (**3b**), 5.83 (**3c**) (*p*-Me, CH₂). – ^[e] Zusätzlich ¹H-NMR, auch für die Kationen: $\delta = 1.30$, 3.23, 5.83 ([iPrNH₃]**4a**, Me, CH, NH₃); $\delta = 1.25$, 1.67, 1.97, 3.57 ([NBu₄]**4a**, Me, 3 CH₂); $\delta = 2.86$ [(S(NMe₂)₃)]**4a**, Me); $\delta = 1.34$, 2.29, 3.36, 6.67 ([iPrNH₃]**4b**, 2 Me, CH, NH₃); $\delta = 1.22$, 1.65, 1.93, 3.57, 4.94 ([NBu₄]**4c**, Me, 4 CH₂). – ^[f] Zusätzlich ¹H-NMR: $\delta = -3.00$, -0.55 , 3.69, 1.37, 1.38, 3.38 (**5a**, μ -H, *endo*-H8, NH₂, Me I, Me II, CH); $\delta = -3.20$, -0.54 , 5.29, 0.93, 1.65, 2.79, 2.25 (**5b**, μ -H, *endo*-H8, NH₂, Me, 2 CH₂, *p*-Me); $\delta = -3.05$, -0.51 , 4.05, 0.95, 1.37, 1.64, 3.03, 2.31 (**5c**, μ -H, *endo*-H8, NH₂, Me, 3 CH₂, *p*-Me). – ^[g] *exo*-H.

4-(4-Chloranilin)-arachno-Nonaboran(13) (1a): Eine Lösung von 6.5 g (37.7 mmol) Dimethylsulfan-*arachno*-Nonaboran(13)^[17] und 6.2 g (48.6 mmol) 4-Chloranilin in 70 ml Benzol wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt alle flüchtigen Anteile i. Vak. bei Raumtemp., nimmt in Dichlormethan auf und fällt das farblose Produkt durch Zugabe von Hexan. Man filtriert, wäscht das Produkt zweimal mit je 7 ml Hexan und erhält nach Trocknen i. Vak. 7.2 g (80%) **1a**.

4-Methylanilin-*arachno*-Nonaboran(13) (1b): Ebenso erhält man aus 8.6 g (49.8 mmol) B₉H₁₃(SMe₂) und 6.9 g (64.4 mmol) 4-Methylanilin 7.6 g (70%) **1b** als blaßgelben Feststoff.

6-(4-Chlorphenyl)-6-aza-nido-decaboran(12) (**2a**): Eine Lösung von 6.3 g (26.5 mmol) **1a** in 85 ml Xylol wird 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Komponenten i. Vak. bei Raumtemp. extrahiert man den dunkelroten Rückstand dreimal mit je 60 ml Hexan. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man einen orangefarbenen Rückstand, aus dem man bei 70–90°C/0.01 Torr 2.5 g (40%) farblores **2a** sublimiert.

6-(4-Methylphenyl)-6-aza-nido-decaboran(12) (**2b**): Ebenso gewinnt man aus 10.2 g (46.9 mmol) **1b** nach Sublimation bei 80–100°C/0.01 Torr 5.7 g (57%) blaßgelbes **2b**.

1-(4-Chlorphenyl)-1-aza-closo-decaboran(10) (**3a**): 2.7 g (11.5 mmol) **2a** werden im Verlauf von 5 h bei 0.001 Torr in ein mit Quarzglasscherben gefülltes, auf 460°C erwärmtes Rohr sublimiert^[18] und dort dehydriert. Die Produkte kondensieren in der Vorlage bei –196°C und lösen sich größtenteils beim Erwärmen auf Raumtemp. im vorgelegten Hexan. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Bei 70–90°C/0.001 Torr lassen sich 1.3 g (48%) farblores **3a** sublimieren. – C₆H₁₃B₉ClN (231.9): ber. C 31.07, H 5.65, N 6.04; gef. C 31.00, H 5.80, N 5.80.

1-(4-Methylphenyl)-1-aza-closo-decaboran(10) (**3b**): Ebenso erhält man aus 2.4 g (11.2 mmol) **2b** 1.7 g (72%) **3b**. – C₇H₁₆B₉N (211.5): ber. C 39.75, H 7.62, N 6.62; gef. C 39.38, H 7.13, N 7.23.

1-Benzyl-1-aza-closo-decaboran(10) (**3c**): Von 2.4 g (11.2 mmol) 6-Benzyl-6-aza-nido-decaboran (**2c**)^[5] ausgehend, gewinnt man auf dieselbe Weise 1.5 g (63%) **3c**. – C₇H₁₆B₉N (211.5): ber. C 39.75, H 7.62, N 6.62; gef. C 38.76, H 8.28, N 6.68.

Isopropylammonium-[10-(4-chlorphenyl)-2,5-μ-hydro-nonahydro-10-aza-nido-nonaborat(1–)] ([iPrNH₃]**4a**): Zu einer Lösung von 180 mg (0.776 mmol) **3a** in 15 ml THF tropft man bei –78°C eine Lösung von 131 mg (2.22 mmol) Isopropylamin in 5 ml THF. Man bringt die Lösung auf Raumtemp. und rührt sie 5 h. Dann entfernt man alles Flüchtige bei Raumtemp. i. Vak. Dreimaliges Umkristallisieren aus Dichlormethan/Hexan (1:1) erbringt 126 mg (58%) farblores, gemäß NMR-Spektren reines Produkt.

Isopropylammonium-[2,5-μ-hydro-nonahydro-10-(4-methylphenyl)-10-aza-nido-nonaborat(1–)] ([iPrNH₃]**4b**): 195 mg (0.923 mmol) **3b** und 245 mg (4.14 mmol) Isopropylamin erbringen ebenso 110 mg (46%) farblores [iPrNH₃]**4b**.

Tetrabutylammonium-[10-(4-chlorphenyl)-2,5-μ-hydro-nonahydro-10-aza-nido-nonaborat(1–)] ([NBu₄]**4a**): Zu 0.20 g (0.86 mmol) **3a** in 10 ml THF gibt man bei –78°C 3.5 ml einer 1.0 M Lösung von Tetrabutylammonium-fluorid in THF. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. werden die flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird portionsweise mit Hexan extrahiert. Das Extrakt wird i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand in 5 ml Dichlormethan gelöst. Bei Zugabe von Hexan kristallisieren 0.29 g farblores Produkt, das gemäß NMR-Spektren noch wenig [NBu₄]**BF₄** enthält (Ausb. <73%).

Tetrabutylammonium-[10-benzyl-2,5-μ-hydro-nonahydro-10-aza-nido-nonaborat(1–)] ([NBu₄]**4c**): Ebenso gelangt man, von 0.17 g (0.80 mmol) **3c** und der vierfachen Menge an [NBu₄]**F** ausgehend, zu 0.23 g farblosen, noch wenig [NBu₄]**BF₄** enthaltenden Produkts (Ausb. <65%).

[Tris(dimethylamino)sulfonium]-[10-(4-chlorphenyl)-2,5-μ-hydro-nonahydro-10-aza-nido-nonaborat(1–)] ([S(NMe₂)₃]**4a**): Man vereint bei 0°C die Lösungen von 0.16 g (0.69 mmol) **3a** und 0.76 g (2.76 mmol) käuflichen Tris(dimethylamino)sulfonium-difluorotrimethylsilicats in je 10 ml THF, rührt 12 h bei Raumtemp., entfernt die flüchtigen Anteile bei Raumtemp. i. Vak. und kristallisiert den Rückstand dreimal aus Dichlormethan/Hexan (1:1) um.

Man erhält 0.16 g farblores Produkt, das noch mit wenig [S(NMe₂)₃]**BF₄** verunreinigt ist (Ausb. <60%).

Isopropylamin-4-(4-Chlorphenyl)-4-aza-arachno-nonaboran(11) (**5a**): Zu 0.24 g (1.03 mmol) **3a** in 15 ml Dichlormethan gibt man bei –78°C 200 mg (3.38 mmol) Isopropylamin. Man rührt 5 h bei Raumtemp. und erhält nach Entfernen der flüchtigen Anteile i. Vak. ein Öl, das man in Dichlormethan aufnimmt. Bei Zugabe von Hexan fällt ein weißer Feststoff aus, den man noch zweimal aus Dichlormethan/Hexan (1:1) bei –40°C kristallisiert. Man gewinnt 0.21 g (72%).

Propylamin-4-(4-Methylphenyl)-4-aza-arachno-nonaboran(11) (**5b**): Ebenso erhält man aus 0.41 g (1.94 mmol) **3b** und 0.38 g (6.43 mmol) Propylamin 0.29 g (57%) farblores **5b**.

Butylamin-4-(4-Methylphenyl)-4-aza-arachno-nonaboran(11) (**5c**): Man verfährt ebenso und isoliert, von 0.31 g (1.47 mmol) **3b** und 0.36 g (4.92 mmol) Butylamin ausgehend, 0.32 g (79%) farblores **5c**.

Überführung von [iPrNH₃]**4a** in **5a** und **5d**: Man gibt bei –78°C 0.080 ml (0.92 mmol) Propylamin zu 0.26 g (0.92 mmol) [iPrNH₃]**4a** in 10 ml Dichlormethan, bringt die Lösung unter Rühren auf Raumtemp. und rührt dann noch 5 h. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile i. Vak. wird der Rückstand viermal aus Dichlormethan/Hexan kristallisiert. Man erhält 0.21 g (82%) eines Produkts, das gemäß ¹H-NMR-Spektren aus den Isomeren **5a** und **5d** im Verhältnis von ca. 2:1 besteht. Die ¹H- und ¹¹B-NMR-Signale des Molekülfragments (ClC₆H₄)NB₈H₁₀ von **5d** sind die gleichen wie von **5a** mit Ausnahme des ¹¹B-NMR-Signals für B6, δ = –30.6 (**5d**). Der Molekülteil NPrNH₂ von **5d** stimmt in seinen ¹H-NMR-Signalen mit demselben Teil von **5b** überein.

* Frau Professor Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet.

- [1] K. B. Bāse, J. Plešek, S. Heřmánek, J. Huffman, P. Ragatz, R. Schaeffer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 934–936.
- [2] K. B. Bāse, F. Hanousek, J. Plešek, B. Štibr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1162–1163.
- [3] A. A. Arafat, J. Baer, J. C. Huffmann, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3757–3761.
- [4] J. Müller, P. Paetzold, M. U. Schmidt, J. Runsink, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 97–102.
- [5] F. Meyer, J. Müller, M. U. Schmidt, P. Paetzold, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5053–5057.
- [6] R. A. Wiesboeck, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1642–1643.
- [7] L. I. Zakharkin, L. S. Podvisotskaya, *Zh. Obshch. Khim.* **1967**, 37, 506.
- [8] J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroatom Chem.* **1990**, 1, 461–465.
- [9] W. H. Hough, G. W. Schaeffer, M. Dzurus, A. C. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 864–865.
- [10] J. Holub, J. D. Kennedy, B. Štibr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1994**, 59, 367–373.
- [11] B. M. Graybill, J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2669–2670.
- [12] K. Bāse, S. Heřmánek, B. Štibr, *Chem. Ind. (London)* **1977**, 951.
- [13] J. H. Stones, B. Štibr, J. D. Kennedy, A. D. Lawrence, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1269–1274.
- [14] T. Jelinek, B. Štibr, J. D. Kennedy, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1994**, 59, 2244–2252.
- [15] F. Meyer, J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1221–1222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1227–1229.
- [16] P. Lomme, F. Meyer, U. Englert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1225–1229, following paper.
- [17] S. Heřmánek, J. Plešek, B. Štibr, F. Hanousek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1968**, 33, 2177–2190.
- [18] P. Paetzold, B. Redenz-Stormanns, *Inorg. Synth.* **1992**, 29, 54–57.

[95124]