

Notizen

Aza-arachno-heptaborane, eine neue Klasse von Azaboranen

Stefan Küpper und Peter Paetzold*

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

Eingegangen am 20. Juli 1988 (veränderte Fassung am 30. Dezember 1988)

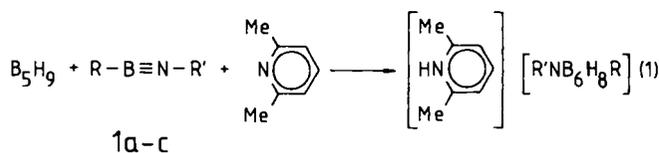
Keywords: Azaborane clusters / Aza-arachno-heptaborane(10) anions / Iminoboranes / Pentaborane(9)

Aza-arachno-heptaboranes, a Novel Class of Azaboranes

In the presence of 2,6-lutidine (Lu), iminoboranes $RB\equiv NR'$ (**1a-c**, $R/R' = iPr/tBu, tBu/tBu, tBu/SiMe_3$) are added to B_5H_9 to give $[LuH][R'NB_6H_8R]$ (**2a-c**). A monocapped trigonal prism for the arachno- NB_6 skeleton of **2a-c** is deduced from ^{11}B -NMR data.

Pentaboran(9), B_5H_9 , setzt sich unter milden Bedingungen in Gegenwart von Katalysatoren mit Alkinen $RC\equiv CR'$ unter Hydroborierung zu 2-Alkenylpentaboran(9), $B_5H_8(CR=CHR')$, um^{1,2)} Bei höherer Temperatur oder in Gegenwart tertiärer Amine wird dagegen ein Fragment BH_3 aus B_5H_9 herausgebrochen, und die zentrale CC-Einheit des Alkins wird in das Boran-Gerüst zu einem 2,3-Dicarba-nido-hexaboran, $RR'C_2B_4H_6$, inkorporiert³⁻⁵⁾. Wir fragten uns, wie B_5H_9 wohl mit Iminoboranen $BR\equiv NR'$, die zu den Alkinen isoelektronisch sind⁶⁾, reagierte.

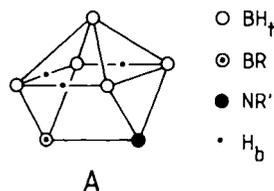
Wir haben drei Iminoborane $RB\equiv NR'$ (**1a-c**) und B_5H_9 jeweils im Verhältnis 1:1 zusammengegeben, aber als Produkte nur die bekannten Cyclooligomeren von **1a-c** erhalten. Fügt man den beiden Komponenten dagegen noch eine äquimolare Menge 2,6-Lutidin zu, so erhält man nach Gl. (1) die salzartigen Cluster-Verbindungen **2a-c**, und zwar fallen **2b,c** in feinkristalliner, **2a** in öligiger Form an. Die Produkte sind luftstabil und lösen sich gut in Chlorkohlenwasserstoffen und Tetrahydrofuran, und selbst beim Lösen in Alkoholen tritt – anders als bei den Edukten **1a-c** – keine Solvolyse ein.



	R	R'
2a	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu
b	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
c	<i>t</i> Bu	SiMe ₃

Für die Konstitution von **2a-c** ergibt sich zunächst in durchsichtiger Weise aus den 1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren, daß sich die drei Ausgangskomponenten in Gl. (1) im Verhältnis 1:1:1 zu einem einheitlichen Produkt umgesetzt haben, das nur eine Sorte von Lutidin und von Gruppen R und R' enthält. Das den Ionencharakter der Produkte bedingende H-Atom am Basen-N-Atom wird durch je ein charakteristisches 1H -NMR- und NH-IR-Signal nachgewiesen ($\delta = 4.7-5.4$ bzw. $\tilde{\nu} = 3320-3350\text{ cm}^{-1}$). Die Kon-

stitution des Cluster-Anions in **2a-c** folgt aus den ^{11}B -NMR-Spektren. Vier Signale bei $\delta \approx 40, -8, -22$ und -24 im Verhältnis 1:2:2:1 beweisen die Anwesenheit von 6 B-Atomen. Das Signal bei $\delta \approx 40$ muß als Singulett zur Gruppierung BR gehören, die drei anderen Signale sind als Dubletts mit typischen BH-Kopplungskonstanten von ca. 140 Hz auf B-Atome mit je einem terminal gebundenen H-Atom zurückzuführen. Die doppelte Intensität der beiden Dubletts bei $\delta \approx -8$ und -20 bedeutet eine paarweise Äquivalenz von vier B-Atomen aufgrund eines zweizähligen Symmetrieelements. Da sowohl das zum Dublett bei $\delta \approx -23$ gehörende B-Atom als auch die Gruppierungen BR und NR' auf diesem Symmetrieelement liegen müssen, kommt ein Inversionszentrum nicht in Frage, aber auch eine C₂-Achse läßt eine plausible Anordnung der drei Gruppierungen BH, BR und NR' auf dieser Achse nicht zu. Mithin enthalten die Cluster-Anionen von **2a-c** eine Spiegelebene, auf der diese drei Gruppierungen liegen. Diesen Forderungen an die Symmetrie des Cluster-Anions genügt die Anordnung A des NB_6 -Gerüsts, nämlich die eines trigonalen Prismas NB₅, das auf der dem N-Atom gegenüberliegenden Seite einfach tetragonal überdacht ist.



Nicht vollständig klar ist die Lage der drei brückenständigen H-Atome (H_b), die ein nicht strukturiertes 1H -NMR-Signal bei $\delta \approx -1.5$ in der erwarteten Intensität ergeben. Da nur zwei BB-Bindungen durch die Spiegelebene halbiert werden, können nicht alle drei, sondern nur eines der H_b -Atome auf der Spiegelebene liegen, die beiden anderen sind symmetrisch äquivalent. Die beiden im Verhältnis 2:1 zu erwartenden, nahe beieinander liegenden Signale und die starken Kopplungen mit zwei B-Atomen konnten wir allerdings nicht auflösen. Wir vermuten, daß das eine H_b -Atom jenes Paar äquivalenter B-Atome verbindet, das nicht an das N-Atom gebunden ist. Die beiden anderen H_b -Atome verknüpfen wohl die in der Pyramidengrundfläche gegenüberliegenden B-Atome so, daß die Bildung von **2a-c** mit einem Minimum an strukturellen Änderungen einhergeht: Das Iminoboran addiert sich längs einer der Spiegelebenen von B_5H_9 an dessen Pyramiden-Basis, und die Base Lutidin zieht eines der H-Brückenatome an sich. Die drei 1H -NMR-Quartetts der fünf terminalen Protonen sind durch die HB-Kopplung so stark gespreizt, daß sie im Untergrund des Spektrums verschwinden. Diese Protonen geben sich jedoch durch eine charakteristische BH-IR-Bande bei $\nu = 2510\text{ cm}^{-1}$ klar zu erkennen.

Das Anion in **2a-c** erfüllt die Clusterelektronen-Regeln für den arachno-Typ⁷⁾ und leitet sich vom dreifach tetragonal überdachten

trigonales Prisma als zugehörigem *closo*-Körper durch Wegnahme zweier Pyramiden spitzen ab. Wie schon in den strukturell charakterisierten Azaboranen *nido-t*Bu₂N₂B₄Me₄⁸⁾, *arachno*-NB₈H₁₃⁹⁾ und *arachno*-NB₅H₁₂[CN(C₆H₁₁)]¹⁰⁾ bleibt auch in **2a** – c das N-Atom im Gegensatz zu fünf der sechs B-Atome vierfach koordiniert. Wenn auch für die stark elektronegativen Atome N und O höhere Koordinationszahlen als 4 ungünstig zu sein scheinen, liegt im Azaboran *nido*-(PhCH₂)NC₂B₈H₁₀ ein Beispiel für fünffach koordinierten Stickstoff vor¹¹⁾.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: in CDCl₃, Bruker WP 80 (¹H), Bruker WH 270 (¹¹B, ¹³C). – IR-Spektren: in CDCl₃ kapillar, Perkin-Elmer 580. – MS-Spektren: 70 eV, Varian MAT CH 5. – HN-Analysen: Elementar-Analysator Erba Science, Modell 1106; die erhaltenen N-Werte liegen etwas zu tief (Bornitrid-Bildung), die ebenfalls bestimmten C-Werte unbrauchbar tief (Borcarbid-Bildung), auch bei Anwesenheit oxidierender Zuschläge. – Alle Bor-haltigen Präparate wurden unter reinem Stickstoff als Schutzgas gehandhabt, insbesondere das selbstentzündliche Pentaboran(9) (Bezugsquelle: Ventron, Karlsruhe).

2,6-Lutidinium-[1-tert-butyl-7-isopropyl-tri(μ-hydro)heptahydro-1-aza-4,6-didebor-closo-nonaborat] (**2a**): 1.0 g (15.8 mmol) Pentaboran(9), 1.7 g (15.8 mmol) 2,6-Lutidin und 2.0 g (16.0 mmol) *tert*-Butyliminoisopropylboran¹²⁾ werden bei –196 °C vereint. Man erwärmt auf –10 °C und rührt die Mischung bis sie sich rot-braun färbt. Die Mischung wird bei Raumtemp. dreimal mit je 2 ml Pentan/Ether (1:1) digeriert. Nach Entfernen flüchtiger Anteile i. Hochvak. erhält man 3.2 g (70%) **2a** als rot-braunes Öl. Dieses digeriert man so oft mit je 2 ml Ether, bis 1.6 g (35%) **2a** in Form eines farblosen Festkörpers übrigbleiben; Zers.-P. 215 °C. – ¹H-NMR: δ = –1.63 (br., 3H, H_b), 0.87 (d, 6H, Me von *i*Pr), 1.38 (s, 9H, *t*Bu), 1.96 (m, 1H, CH von *i*Pr), 2.65 (s, 6H, *o*-Me), 5.40 (br., 1H, NH), 7.55 (d, 2H, *m*-H), 8.05 (t, 1H, *p*-H). – ¹¹B-NMR: δ = 38.3 (s, 1B), –8.7 (d, *J*_{BH} = 137 Hz, 2B), –21.8 (d, *J*_{BH} = 130 Hz, 2B), –24.6 (d, *J*_{BH} = 138 Hz, 1B). – ¹³C-NMR: δ = 13.6 (d, CH von *i*Pr), 19.7 (q, Me von *i*Pr), 21.9 (q, *o*-Me), 31.0 (q, C-2 von *t*Bu), 52.2 (s, C-1 von *t*Bu), 125.9 und 143.8 (2 d, *m*- und *p*-C), 153.0 (s, *o*-C). – IR: ν = 3320 cm^{–1} (NH), 2510 (BH). – MS: *m/z* (%) = 233 (12) [M⁺ – B₅H₈], 217 (6) [M⁺ – B₅H₉ – Me], 189 (7) [M⁺ – B₅H₉ – C₃H₇], 121 (100) [C₇H₉NBH₃⁺], 107 (64) [C₇H₉N⁺] u. a.

C₁₄H₃₄B₆N₂ (295.3) Ber. H 11.61 N 9.49
Gef. H 11.51 N 8.02

2,6-Lutidinium-[1,7-di-tert-butyl-tri(μ-hydro)heptahydro-1-aza-4,6-didebor-closo-nonaborat] (**2b**): Zu denselben Mengen Pentaboran(9) und 2,6-Lutidin werden bei –196 °C 2.2 g (15.8 mmol) *tert*-Butyl(*tert*-butylimino)boran¹³⁾ gegeben. Bei 0 °C wird die Mischung bis zum Auftreten einer rot-braunen Färbung gerührt. Bei Raumtemp. wird fünfmal mit je 5 ml Hexan digeriert. Nach Entfernen flüchtiger Anteile i. Vak. bleiben 3.0 g (65%) festes, noch rot-braunes **2b** zurück. Dieses wird dreimal aus Chloroform/Ether (10:1) und dann aus Chloroform/Toluol (4:1) umkristallisiert. Man erhält 0.46 g (10%) farbloses, festes **2b**; Zers.-P. 205 °C. – ¹H-NMR: δ = –1.35 (br., 3H, H_b), 0.97 (s, 9H, *t*Bu), 1.05 (s, 9H, *n*tBu), 2.79 (s, 6H, *o*-Me), 4.88 (br., 1H, NH), 7.76 (d, 2H, *m*-H),

8.28 (dd, 1H, *p*-H). – ¹¹B-NMR: δ = 38.8 (s, 1B), –8.5 (d, *J* = 142 Hz, 2B), –21.5 (d, *J* = 131 Hz, 2B), –24.3 (d, *J* = –141 Hz, 1B). – ¹³C-NMR: δ = 22.9 (q, *o*-Me), 29.6 (q, C-2 von *t*Bu), 30.9 (q, C-2 von *n*tBu), 53.8 (s, C-1 von *n*tBu), 127.0 und 145.5 (2 d, *m*- und *p*-C), 153.6 (s, *o*-C); für das erfahrungsgemäß breite BC-Singulett wird kein eindeutig zuzuordnendes Signal gefunden. – IR: ν = 3350 cm^{–1} (NH), 2510 (BH). – MS: *m/z* (%) = 247 (16) [M⁺ – B₅H₈], 231 (30) [M⁺ – B₅H₉ – Me], 189 (80) [M⁺ – B₅H₉ – C₄H₉], 121 (80) [C₇H₉NBH₃⁺], 107 (73) [C₇H₉N⁺], 57 (100) [C₄H₉⁺] u. a.

C₁₅H₃₆B₆N₂ (309.3) Ber. H 11.73 N 9.06
Gef. H 12.17 N 8.73

2,6-Lutidinium-[7-tert-butyl-1-trimethylsilyl-tri(μ-hydro)heptahydro-1-aza-4,6-didebor-closo-nonaborat] (**2c**): Von 2.4 g (15.5 mmol) *tert*-Butyl[(trimethylsilyl)imino]boran¹⁴⁾ ausgehend, gelangt man wie bei **2b** zu 2.9 g (60%) festem, noch hellbraunem **2c**. Einmaliges Umfällen aus Chloroform/Ether (6:1) erbringt 1.0 g (21%) farbloses **2c**; Zers.-P. 220 °C. – ¹H-NMR: δ = –1.41 (br., 3H, H_b), –0.03 (s, 9H, SiMe₃), 1.02 (s, 9H, *t*Bu), 2.75 (s, 6H, *o*-Me), 4.70 (br., 1H, NH), 7.80 (d, 2H, *m*-H), 8.30 (dd, 1H, *p*-H). – ¹¹B-NMR: δ = 44.9 (s, 1B), –8.5 (d, *J*_{BH} = 139 Hz, 2B), –21.5 (d, *J*_{BH} = 132 Hz, 2B), –24.3 (d, *J*_{BH} = 138 Hz, 1B). – ¹³C-NMR: δ = 0.2 (q, SiMe₃), 22.5 (q, *o*-Me), 29.3 (q, C-2 von *t*Bu), 127.1 und 145.7 (2 d, *m*- und *p*-C), 153.2 (s, *o*-C); das breite BC-Singulett wird auch hier nicht gefunden. – IR: ν = 3320 cm^{–1} (NH), 2510 (BH). – MS: *m/z* (%) = 263 (20) [M⁺ – B₅H₈], 247 (18) [M⁺ – B₅H₉ – CH₃], 205 (90) [M⁺ – B₅H₉ – C₄H₉], 121 (30) [C₇H₉NBH₃⁺], 107 (100) [C₇H₉N⁺] u. a.

C₁₄H₃₆B₆N₂Si (325.4) Ber. H 11.15 N 8.61
Gef. H 11.53 N 8.57

CAS-Registry-Nummern

1a: 93109-71-8 / **1b**: 89786-99-2 / **1c**: 118331-73-0 / **2a**: 118799-59-0 / **2b**: 118799-61-4 / **2c**: 118799-63-6 / Lu: 108-48-5 / B₅H₉: 19624-22-7

- L. G. Sneddon, R. Wilezynski, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2857.
- L. G. Sneddon, M. G. L. Mirabelli, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 451.
- T. Onak, R. E. Williams, H. G. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2830.
- T. Onak, R. P. Drake, G. B. Dunks, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1686.
- R. N. Grimes, J. T. Spencer, *Organometallics* **6** (1987) 329.
- P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987) 123.
- K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18** (1976) 1.
- R. Boese, B. Kröckert, P. Paetzold, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1913.
- K. Base, J. Plešek, S. Heřmánek, J. Huffman, P. Ragatz, R. Schaeffer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 934.
- A. Arafat, J. Baer, J. C. Huffman, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 3757.
- J. Plešek, S. Heřmánek, J. Huffman, P. Ragatz, R. Schaeffer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 935.
- P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1069.
- P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1089.
- K.-H. van Bonn, T. von Bennigsen-Mackiewicz, J. Kiesgen, C. von Plotho, P. Paetzold, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 61.

[204/88]