

Ein neuer Zugang zum ikosaedrischen *closo*-NB₁₁-Gerüst

Lenka Schneider, Ulli Englert und Peter Paetzold*

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

Eingegangen am 23. August 1993

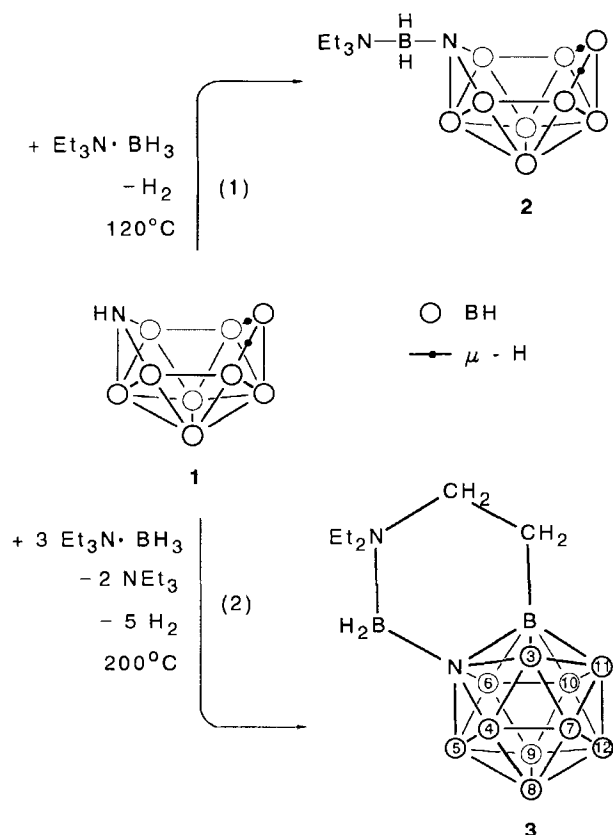
Key Words: *nido*-Azadecaborane(12) / *closo*-Azadodecaborane(12)

A Novel Access to the Icosahedral *closo* NB₁₁ Skeleton

At 200°C, the open skeleton of NB₉H₁₂ is closed to the icosahedral skeleton of NB₁₁H₁₀Y (**3**) by the action of three equivalents of Et₃N · BH₃, whereby one equivalent forms a bridge Y = -BH₂-NEt₂-CH₂-CH₂- between the adjacent cluster atoms N1 and B2; the product **3** crystallizes in the space group $P\bar{1}$. With L · BH₃ (L = NMe₃, SMe₂) instead of

Et₃N · BH₃, the *nido*-borane NB₉H₁₂ is transformed into the *closo*-borane (LBH₂)NB₁₁H₁₁ (**4a**, **b**) at 140°C. By allowing *t*BuNH₂ to react with **4b**, the *N*-bonded ligand Me₂SBH₂ is removed with formation of the aza-*closo*-dodecaborate [*t*BuNH₃][NB₁₁H₁₁], thus opening a new route to *closo*-NB₁₁H₁₂.

Das mit dem bekannten, ikosaedrisch gebauten Ion B₁₂H₁₂²⁻ und dem Molekül C₂B₁₀H₁₂ isoelektronische Aza-dodecaboran NB₁₁H₁₂ enthält ein sechsfach koordiniertes N-Atom in einem Gerüst aus Mehrzentrenbindungen. Die vierstufige Synthese umfaßt die Überführung von B₁₀H₁₂(SMe₂)₂ mit wasserfreiem HN₃ in B₁₀H₁₂(N₃)-(NH₂), das sich mit nur 5% Ausbeute zu *nido*-NB₁₀H₁₃ thermolysieren läßt; das Schließen dieses 11atomigen *nido*-Clusters mit Et₃N · BH₃ zum 12atomigen *closo*-Anion NB₁₁H₁₁⁻ und dessen Protonierung zum neutralen NB₁₁H₁₂ verlaufen glatt^[1,2]. Der unerwünschte Umgang mit HN₃ und die geringe Ausbeute beim zweiten Schritt ließen uns nach einer günstigeren Synthese Ausschau halten. Anstatt *nido*-NB₁₀H₁₃ mit einem Äquivalent BH₃ zu *closo*-NB₁₁H₁₂ zu schließen, setzten wir das bekannte *nido*-NB₉H₁₂ (**1**)^[3] mit zwei Äquivalenten BH₃ um, erhielten aber bei 120°C nicht *closo*-NB₁₁H₁₂, sondern lediglich eine Borylierung am N-Atom von **1** unter Bildung des Triethylamin-Addukts **2** von Borylazadecaboran [Gl. (1)]^[4]. Verhindert man eine solche Borylierung, indem man anstelle des Grundkörpers **1** seine *N*-Alkyl-Derivate RNB₉H₁₁ mit BH₃ regieren läßt, dann kann man in der Tat zum *closo*-Cluster RNB₁₁H₁₁ gelangen^[5]. Wir haben jetzt gefunden, daß sich auch der Grundkörper **1** mit einem Überschuß von Et₃N · BH₃ zum ikosaedrischen NB₁₁-Gerüst schließen läßt, wenn anstatt auf 120 auf 200°C erhitzt wird. Mit einem Äquivalent BH₃ erhält man wieder die *N*-Borylierung, zwei weitere Äquivalente BH₃ besorgen die Schließung des NB₉- zum NB₁₁-Gerüst, und eine der drei Ethylgruppen des *exo*-*B*-gebundenenamins kondensiert mit einer der fünf dem N-Atom benachbarten Gerüst-BH-Gruppierungen unter Abspaltung von H₂ und Bildung eines an das Ikosaedergerüst anellierten Sechsrings zum Produkt **3** [Gl. (2)]. Der Aufbau einer



BC-Bindung aus einer B-H- und einer H-C-Gruppierung durch thermische Dehydrierung ist im Prinzip bekannt^[6].

Die Konstitution von **3** in Lösung ergibt sich aus den ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren. Die sieben ¹¹B-Signale im Verhältnis 4:2:2:1:1:1:1 (12 B-Atome) zeigen, daß 4 B-

Atome auf einer Spiegelebene liegen. Unter diesen lassen sich die Atome B2 und *exo*-B aufgrund ihres Singulett- bzw. Triplettcharakters ohne weiteres und die Atome B9 und B12 aufgrund eines Vergleichs ihrer Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten 1J mit denen von $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$ ^[2] zuordnen. Die beiden Dubletts mit $^1J = 171$ und 183 Hz gehören zu den N-Nachbaratomen B3 bis B6 und die mit $^1J = 146$ Hz zu B7, 8, 10, 11, wie der Vergleich mit $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$ lehrt. Die Paare äquivalenter Atome B7/11 und B8/10 geben zufällig entartete Resonanzen, und die Unterscheidung der Paare B3/6 und B4/5 gelingt ebenso wie die Bestätigung der übrigen Zuordnungen mit Hilfe des 2D- ^{11}B - ^{11}B -Spektrums, das alle erwarteten Kreuzpeaks mit Ausnahme jener enthält, die man auf *N*-verbrückte B-B-Bindungen hätte zurückführen müssen^[1] (also B2 mit B3/6 und B3/6 mit B4/5). Das ^1H -NMR-Spektrum entspricht mit fünf Signalen C-gebundener H-Atome der Erwartung, auch wenn die Signale der nichtäquivalenten Methylenprotonen der Ethylgruppen fast zusammenfallen. Das Spektrum lehrt, daß der sicherlich nicht planare, anellierte Sechsring durch einen in bezug auf die NMR-Zeitskala schnellen Fluktuationsprozeß im Mittel in der Spiegelebene liegt.

Die Struktur von **3** im Kristall (Abb. 1) stimmt mit der von 1-Benzylaza-*closo*-dodecaboran, $\text{RNB}_{11}\text{H}_{11}$ ($\text{R} = \text{PhCH}_2$)^[5], gut überein. Die sich aus Ab-initio-Rechnungen^[7] ebenso wie aus einer Elektronenbeugungsuntersuchung^[8] für den Grundkörper $\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$ ergebende C_{5v} -Symmetrie spiegelt sich bei **3** und $\text{RNB}_{11}\text{H}_{11}$ insoweit wider, als die fünf Zonen gleicher Kanten des Grundkörpers zu Zonen ähnlich langer Kanten werden. Betrachtet man das verzerrte NB_{11} -Ikosaeder als ein oben durch N und unten durch B12 pyramidal überdachtes pentagonales Antiprisma, so bilden die fünf BN-Bindungen der oberen Pyramidenzone die kürzesten Kanten mit einem Mittelwert von 172.6 pm ($\text{NB}_{11}\text{H}_{12}$ ^[7]: 171.0 pm, $\text{RNB}_{11}\text{H}_{11}$ ^[5]: 171.9 pm). Es folgen die zehn Kanten der antiprismatischen Zone mit im Mittel 175.3 pm (176.7 bzw. 174.5 pm), die fünf Kanten der unteren pyramidalen Zone mit 178.1 pm (179.8 bzw. 177.0), der unteren Fünfeckszone mit 178.3 pm (180.8 bzw. 177.3 pm) und schließlich der oberen Fünfeckszone mit 179.7 pm (182.1 bzw. 179.6 pm). Definiert man den Mittelpunkt M des Clusters als das arithmetische Mittel der 36 Koordinaten der Gerüstatome, so beträgt der Abstand M-N von **3** 155.2 pm ($\text{RNB}_{11}\text{H}_{11}$: 153.5 pm) und der Abstand M-B12 166.2 pm (165.1 pm). Auch das NB_{11} -Gerüst von **3** weicht also dadurch von der Ikosaedersymmetrie ab, daß das kleinere N-Atom näher am Mittelpunkt liegt als die 11 B-Atome und daß die fünf Nachbaratome von N ein größeres Fünfeck bilden als die fünf übernächsten. Neben dieser Grobstruktur treten natürlich kleinere Verzerrungen von der C_{5v} -Symmetrie wegen der Asymmetrie des N-Liganden und aufgrund zwischenmolekularer Wechselwirkungen im Kristall auf. Typisch für die Struktur von **3** ist auch, daß die vier Bindungen B3-H3 bis B6-H6 von der idealen radialen Ausrichtung ($\angle \text{M}-\text{B}-\text{H} 180^\circ$) erheblich in Richtung auf das N-Atom hin abweichen (Mittelwert der

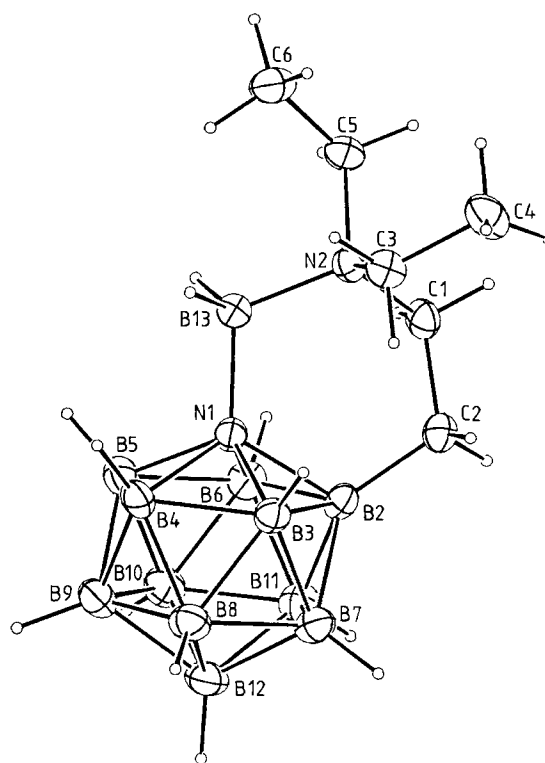
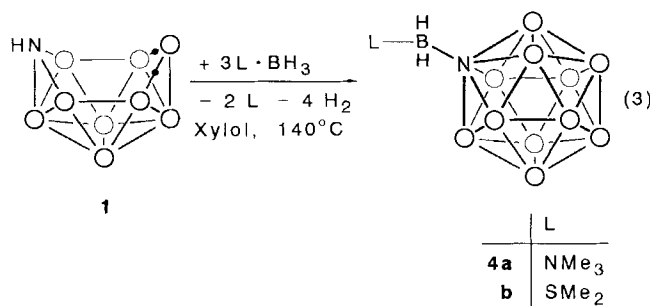


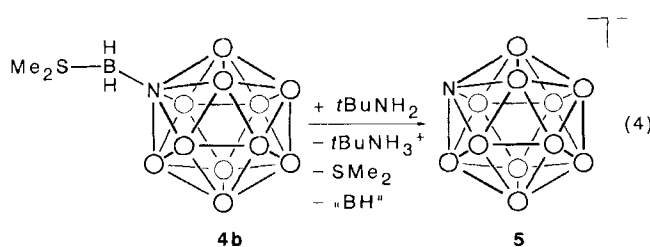
Abb. 1. Molekülstruktur von **3** (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen). Ausgewählte Abstände [pm]: N1-B2 171.4(2), N1-B3 172.0(2), N1-B4 173.6(2), N1-B5 173.5(2), N1-B6 172.6(2), B2-B3 181.2(3), B3-B4 178.1(3), B4-B5 179.5(3), B5-B6 179.4(3), B6-B2 180.4(3), B2-B7 176.7(3), B2-B11 177.7(3), B3-B7 175.7(3), B3-B8 174.3(3), B4-B8 174.4(3), B4-B9 174.6(3), B5-B9 175.0(3), B5-B10 176.0(3), B6-B10 174.2(3), B6-B11 173.8(3), B7-B8 178.9(3), B8-B9 177.5(4), B9-B10 178.2(3), B10-B11 178.3(3), B11-B7 178.6(3), B7-B12 178.1(3), B8-B12 178.2(3), B9-B12 178.6(3), B10-B12 177.5(4), B11-B12 178.2(3), N1-B13 161.3(2), B13-N2 161.6(2), N2-C1 150.9(2), C1-C2 152.3(2), C2-B2 158.1(3)

vier Winkel $\text{M}-\text{B}-\text{H} 167.1^\circ$). Die Atome N1, B2, C2 und B13 des Sechsrings liegen nahezu in einer Ebene, die Ringatome C1 und N2 aber ca. 30 pm oberhalb bzw. unterhalb der besten Ebene durch jene Atome.

Um eine Schließung des *nido*- NB_9 -Gerüsts von **1** zum *closo*- NB_{11} -Gerüst ohne die Kondensation zum anellierten Sechsring von **3** zu erreichen, gingen wir von den Boran-Addukten $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ und $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ aus, da in diesen Fällen die Bildung ungünstiger Fünfringe in Analogie zu Gl. (2) nicht wahrscheinlich war. Tatsächlich bildeten sich schon bei 140°C in Xylol die Moleküle **4a**, **b** mit NB_{11} -Gerüst mit immerhin 41 bzw. 48% Ausbeute nach Gl. (3). Die Borylierung am N-Atom durch die Gruppierung $\text{L} \cdot \text{BH}_2$ läßt sich auch hier nicht vermeiden. Die C_{5v} -Symmetrie des NB_{11} -Gerüsts wird durch die weniger symmetrische Seitengruppe $\text{L} \cdot \text{BH}_2$ so wenig gestört, daß das ^{11}B -NMR-Spektrum nur die drei Signale für die Zonen B2-B6, B7-B11 und B12 aufweist, wohl eine Folge einer schnellen Rotation der Seitengruppe um die N1-B13-Achse. Im Falle organischer Seitengruppen am N-Atom wie Ethyl, Benzyl u.a. hatten wir entsprechende Beobachtungen gemacht^[5]. Als Indiz für die Konstitution des ge-



geschlossenen NB₁₁-Clusters läßt sich bei **4a**, **b** ebenso wie beim Grundkörper NB₁₁H₁₂^[2] und dessen Alkyl-Derivaten RNB₁₁H₁₁^[5] der charakteristische Anstieg der ¹¹B-NMR-Verschiebungen der Atome B12, B2–B6, B7–B11 mit steigender Feldstärke ansehen. Auch findet man bei allen *closo*-NB₁₁-Clustern besonders große Kopplungskonstanten ¹J(BH) für die B-Atome B2–B6 (ca. 170 Hz gegenüber ca. 145 Hz für B7–B12).



Um schließlich die Umformung des *nido*-NB₉- in den *closo*-NB₁₁-Cluster zur Synthese des Grundkörpers NB₁₁H₁₂ zu nutzen, galt es, die Seitengruppen von **4a**, **b** durch ein H-Atom zu ersetzen. Dies gelang uns durch Aminolyse von **4b** mit *tert*-Butylamin. Das dabei möglicherweise gebildete NB₁₁H₁₂ wird von überschüssigem Amin aber nach bekanntem Vorbild^[2] am N-Atom deprotoniert, so daß man das Azadodecaborat [*t*BuNH₃]⁺[NB₁₁H₁₁]⁻ isoliert. Die Gewinnung von NB₁₁H₁₂ aus NB₁₁H₁₁⁻ mit Hilfe starker Säuren verläuft bekanntlich problemlos^[2]. Die Gesamtausbeute an NB₁₁H₁₁⁻-Anion nach Gl. (3) und (4) beträgt 46% und erfordert keinen Umgang mit HN₃, während die Ausbeute auf unserem ursprünglichen Weg^[1,2], von B₁₀H₁₂(SMe₂)₂ ausgehend, nur 2.6% an NB₁₁H₁₁⁻-Anion erbrachte. – Das Trimethylamin-Addukt **4a** ergibt im Gegensatz zu **4b** mit *tert*-Butylamin kein einheitliches Produkt, sondern eine Produkt-Mischung, die wir noch nicht aufklären konnten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR: Varian Unity 500, Standard TMS (¹H) bzw. Et₂O·BF₃ (¹¹B), in CDCl₃ (**3**) bzw. [D₈]Toluol (**4a**, **b**).

1,2-(2,2-Diethyl-2-azonia-1-boratabutan-1,4-diyl)aza-closo-dodecaboran(12) (**3**): Eine Mischung aus 0.32 g (2.59 mmol) **1**^[3] und 1.92 g (16.7 mmol) Triethylamin-Boran wird zunächst 1 h auf 100°C und anschließend 9 h auf 200°C erhitzt. Aus dem Reaktionsgut entfernt man bei Raumtemp. i.Vak. das unumgesetzte Et₃N·BH₃ und extrahiert aus dem Rückstand das Produkt mit

3 Portionen von je 16 ml Hexan/Dichlormethan (5:1). Nach Entfernen des Extraktionsmittels i.Vak. wird der farblose Festkörper mehrfach mit Hexan gewaschen. Nach Trocknen erhält man 0.31 g (47%) **3**. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gewinnt man aus Hexan/Dichlormethan bei -40°C. – ¹H-NMR: δ = 1.06 (Pseudotriplett, *J* ≈ 7 Hz, 6H, Me), 1.55 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, BCH₂), 2.80 und 2.82 (2 q, *J* ≈ 7 Hz, je 2H, NCH^AH^B von Et), 2.92 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, NCH₂); δ[¹H{¹¹B}] = 0.92, 2.00, 2.04, 2.19, 2.21, 2.26 (H3/6, H4/5, H7/11, H8/10, H9, H12 bzw. BH₂, ohne Zuordnung). – ¹¹B-NMR: δ = -14.7 (d, *J* = 146 Hz, B9), -10.5 (d, *J* = 146 Hz, B7/11 und B8/10), -6.4 (d, *J* = 171 Hz, B3/6), -3.4 (d, *J* = 183 Hz, B4/5), -2.2 (s, B2), 1.3 (d, *J* = 146 Hz, B12), 3.8 (t, *J* = 122 Hz, *exo*-B). – Kristallstrukturuntersuchung: Kristallgröße 0.5 × 0.4 × 0.2 mm³. Meßtemperatur: 273 K. Diffraktometer CAD4. Cu-K_α-Strahlung. Zelldimension: *a* = 707.9(1), *b* = 1054.71(8), *c* = 1094.79(9) pm, α = 107.567(6), β = 90.72(1), γ = 95.59(1)°, *V* = 0.7748(3) nm³, *D*_{ber} = 1.097 g cm⁻³, *Z* = 2. Raumgruppe *P* $\bar{1}$ (Nr. 2). 1959 unabhängige Reflexe mit *I* > 2σ(*I*), Θ-Bereich 5 bis 70°. Strukturlösung mit direkten Methoden (MULTAN 80). 244 verfeinerte Parameter, μ = 3.4 cm⁻¹. *R* = 0.063, *R*_w = 0.069. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Zusammenarbeit mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57726, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

B-Trimethylamin-1-Borylaza-closo-dodecaboran(12) (**4a**): Eine Lösung von 1.0 g (8.1 mmol) **1** und 2.0 g (27.4 mmol) Trimethylamin-Boran in 15 ml Xylool wird 12 h bei 140°C unter Rückfluß gerührt. Alle flüchtigen Anteile werden i.Vak. zunächst bei Raumtemp., dann bei 60°C abdestilliert bzw. absublimiert. Das Produkt wird in 50 ml Toluol aufgenommen, feste Anteile werden abfiltriert, und das Filtrat wird auf ein Drittel eingengt. Bei -78°C kristallisieren 0.71 g (41%) farbloses **4a**. – ¹H{¹¹B}-NMR: δ = 1.46 (Me), 1.79 (BH₂), 2.65 (H7–H11), 2.69 (H2–H6), 3.35 (H12); die Zuordnung der vier BH-Signale ergibt sich aus dem 2D-¹¹B-¹H-HETCOR-Spektrum. – ¹¹B-NMR: δ = -10.1 (d, *J* = 146 Hz, B7–B11), -5.1 (d, *J* = 171 Hz, B2–B6), 4.1 (d, *J* = 140 Hz, B12), 5.1 (t, *J* = 122 Hz, *exo*-B). – C₃H₂₂B₁₂N₂ (216.0): ber. C 16.69, H 10.27, N 12.97; gef. C 17.23, H 10.03, N 12.96.

B-Dimethylsulfan-1-Borylaza-closo-dodecaboran(12) (**4b**): Eine Lösung von 1.44 g (11.7 mmol) **1** und 3.2 ml (33.7 mmol) Dimethylsulfan-Boran in 15 ml Xylool wird 9 h bei 140°C unter Rückfluß gerührt. Der Niederschlag, der sich in der noch warmen Lösung bildet, wird abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockne gebracht. Bei 40°C/0.001 Torr wird überschüssiges Me₂S·BH₃, und bei 60°C/0.001 Torr werden 0.18 g *nido*-NB₁₀H₁₃ absublimiert, und dieses Nebenprodukt wird anhand seiner NMR-Spektren identifiziert^[1]. Der verbleibende Rückstand wird in 5 ml Dichlormethan gelöst und die Lösung mit 5 ml Hexan versetzt. Bei -40°C kristallisieren 1.20 g (47%) **4b**. – ¹H{¹¹B}-NMR: δ = 1.52 (Me), 2.20 (BH₂), 2.61 (H2–H6), 2.71 (H7–H11), 3.25 (H12). – ¹¹B-NMR: δ = -9.8 (d, *J* = 147 Hz, B7–B11), -5.3 (d, *J* = 177 Hz, B2–B6), 2.4 (t, *J* ca. 130 Hz, *exo*-B), 2.9 (d, *J* ca. 150 Hz, B12).

tert-Butylammonium-undecahydroazadodecaborat ([*t*BuNH₃]⁺[NB₁₁H₁₁]⁻): Eine Lösung von 0.24 g (1.10 mmol) **4b** und 0.24 g (3.3 mmol) *tert*-Butylamin in 4 ml Dichlormethan wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das beim Zusatz von 10 ml Hexan ausfallende Produkt wird abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Hexan gewa-

schen und i.Vak. getrocknet. Man erhält 0.23 g (96%) Rohprodukt, das aus Dichlormethan/Hexan bei -40°C analysenrein kristallisiert. Es zeigt die gleichen ^{11}B -NMR-Verschiebungen wie $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{NB}_{11}\text{H}_{11}]^{[2]}$.

- [1] J. Müller, P. Paetzold, R. Boese, *Heteroatom Chem.* **1990**, *1*, 461–465.
[2] J. Müller, J. Runsink, P. Paetzold, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 175.
[3] K. Baše, F. Hanousek, J. Plešek, B. Štibr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1162–1163.

- [4] J. Müller, P. Paetzold, U. Englert, 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. Köster, H. G. Willemsen, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, *11*, 1843–1850.
[7] R. Zahradník, V. Balaji, J. Michl, *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1147–1156.
[8] D. Hynk, M. Bühl, P. von Ragué Schleyer, H. V. Volden, S. Gundersen, J. Müller, P. Paetzold, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2442–2445.

[281/93]