

Notiz / Note

Zur Thermolyse von Amin-*arachno*-Nonaboran

Franc Meyer, Ulli Englert und Peter Paetzold*

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

Eingegangen am 5. Januar 1994

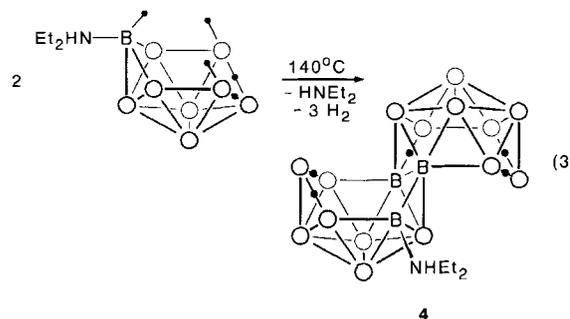
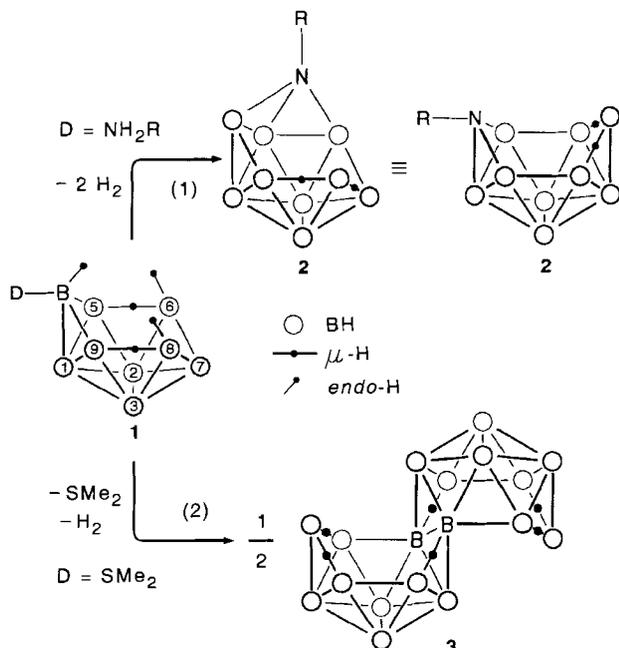
Key Words: Diethylamine-*arachno*-nonaborane / Diethylamine-octadecaborane / *conjuncto*-Bis[6',5':5,6]decaboraneOn the Thermolysis of Amine-*arachno*-Nonaborane

Two molecules of diethylamine-*arachno*-nonaborane, $B_9H_{13}(NHEt_2)$, undergo a condensation at $140^\circ C$ to give diethylamine-*conjuncto*-bis[6',5':5,6]decaborane, $B_{18}H_{20}(NHEt_2)$

(4). The deprotonation of 4 yields the anion $[B_{18}H_{19}(NHEt_2)]^-$ which can be crystallized with the cation $[NEt_3(CH_2Ph)]^+$ (space group $P\bar{1}$).

Thermolysen der Addukte von Basen D an Nonaboran, *arachno*- $B_9H_{13}D$ (1), sind bekannt. Im Falle primärer Amine RNH_2 als Basen D erhält man bei $140^\circ C$ unter Abspaltung von H_2 nach Gl. (1) den Einbau eines Nitrenfragments NR in das Cluster-Gerüst; die entstehenden *Aza-nido*-decaborane (RNB_9H_{11} (2)) lassen sich zu *Aza-closo*-dodecaboranen $RNB_{11}H_{11}$ aufbauen^[1]. Im Falle von Dimethylsulfan Me_2S als Base D kondensieren zwei Moleküle 1 nach Gl. (2) zu *conjuncto*-Bis[6',5':5,6]decaboran, *n*- $B_{18}H_{22}$ (3)^[2], das schon vorher zusammen mit dem *iso*-Isomeren durch Protonierung des Anions $B_{18}H_{20}^-$ gewonnen worden war^[3].

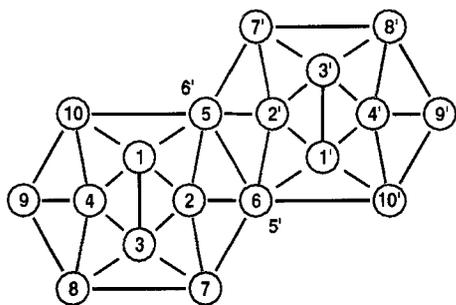
ausgingen. Dieses Addukt kann man leicht durch Verdrängen von SMe_2 aus $B_9H_{13}(SMe_2)$ mit $NHET_2$ gewinnen^[4] und durch Vergleich seiner NMR-Spektren mit denen bekannter Addukte des Nonaborans charakterisieren. Tatsächlich verläuft die Thermolyse von $B_9H_{13}(NHET_2)$ aber nicht wie erwartet, vielmehr erhält man bei $140^\circ C$ in einer mit Reaktion (2) verwandten Reaktion das Basenaddukt $B_{18}H_{20}(NHET_2)$ (4) mit 62% Ausbeute [Gl. (3)].



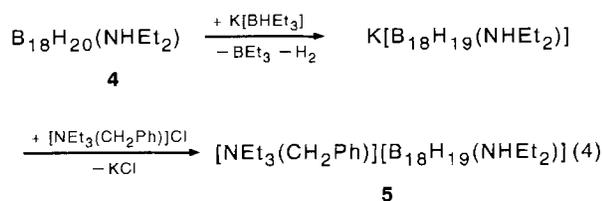
Vermutlich verläuft die Reaktion (1) nach der Abspaltung eines Äquivalents H_2 über ein Zwischenprodukt, bei dem eine Aminogruppe NHR eine Brückenposition an der offenen Clusterfläche einnimmt. Ein solches Zwischenprodukt könnte zum isolierbaren Endprodukt werden, wenn man die Abspaltung des restlichen Wasserstoffs verhinderte. Dies wollten wir erreichen, indem wir vom Addukt $B_9H_{13}(NHET_2)$ eines sekundärenamins an Nonaboran

Von den erwarteten 18 ^{11}B -NMR-Signalen fanden wir sechs paarweise zusammenfallend, so daß 12 Signale einfacher und 3 Signale doppelter Intensität beobachtet wurden. Drei Signale sind Singulets, alle anderen sind durch Kopplung mit den terminalen H-Atomen zu Dubletts mit $^1J = 122-171$ Hz aufgespalten. Die Nichtäquivalenz der beiden *N*-Ethyl-Gruppen wird durch die NMR-Spektren ebenso wiedergegeben wie die Nichtäquivalenz aller vier Methylenprotonen, und zwar findet man für sie im 1H -NMR-Spektrum je ein Multiplett, das sich – der Gruppierung $NH-CH_AH_B-CH_3$ entsprechend – als Überlagerung von zwei Dubletts und einem Quartett bzw. von einem Dublett und einem Pseudoquintett aufschlüsseln läßt. Die Zuordnung der ^{11}B -NMR-Signale kann man mit Hilfe eines $2D-^{11}B/^{11}B$ -NMR-Spektrums zwar widerspruchsfrei, aber nicht eindeutig vornehmen, weil mehrere Signale entweder übereinander- oder eng beieinanderliegen, so daß nicht alle erwarteten Kreuzpeaks beobachtbar sind. Eine Stütze findet die in Tab. 1 getroffene Zuordnung aber durch die für 3 früher getroffene eindeutige Zuordnung^[5], da der ligandfreie Clusterteil von 4 ($B1'-B10'$) mit der Konstitution beider Molekülhälften von 3 übereinstimmt, so daß sich auch dieselbe Abfolge der chemischen Verschiebungen ergibt. Die Zuordnung der $^1H\{^{11}B\}$ -

Signale der terminalen und der brückenständigen H-Atome folgt dann aufgrund eines 2D- $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der für die B-Atome getroffenen Zuordnung.



Das Produkt **4** wird durch $\text{K}[\text{BHEt}_3]$ zum Anion $[\text{B}_{18}\text{H}_{19}(\text{NHEt}_2)]^-$ deprotoniert, das mit dem Kation Benzyltriethylammonium als Salz **5** kristallin anfällt [Gl. (4)]. Von **5** liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor (Abb. 1), die indirekt auch die Struktur von **4** bestätigt und zeigt, daß bei der Deprotonierung von **4** weder das Aminproton noch eines der brückenständigen Protonen der äußeren Region (B8–B9–B10 bzw. B8'–B9'–B10') abgespalten wurden, sondern das Brücken-H-Atom in der Brücke B6'–B7'. Eine solche Brückenposition, wie sie ja auch zweimal im Cluster **3** vorliegt, widerspricht ohnehin der allgemeinen Erfahrung, daß H-Atome in Borhydriden möglichst niedrig koordinierte B-Atome verbrücken, nicht aber 6fach koordinierte wie B5 oder B6 (B6' oder B5').



Die Strukturbestimmung lehrt, daß im Anion von **5** von den beiden isomeren B_{18} -Gerüsten^[3] jenes vorliegt, das beim Grundkörper $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ ^[7] und beim Anion $\text{B}_{18}\text{H}_{20}^{2-}$ ^[5] zentrosymmetrisch ist, und bestätigt, daß das Amin NHEt_2 in der Position 7 an das Anion gebunden ist. In Tab. 2 werden die B–B-Abstände der Clustergerüste von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$, $\text{B}_{18}\text{H}_{20}^{2-}$ und $\text{B}_{18}\text{H}_{19}(\text{NHEt}_2)^-$ einander gegenübergestellt. Die auffallend langen Abstände 5–10 und 7–8 in $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ bleiben bei $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ vergleichbar lang, spalten aber bei beiden Anionen auf in einen nicht allzu langen Abstand 7–8 und einen überlan-

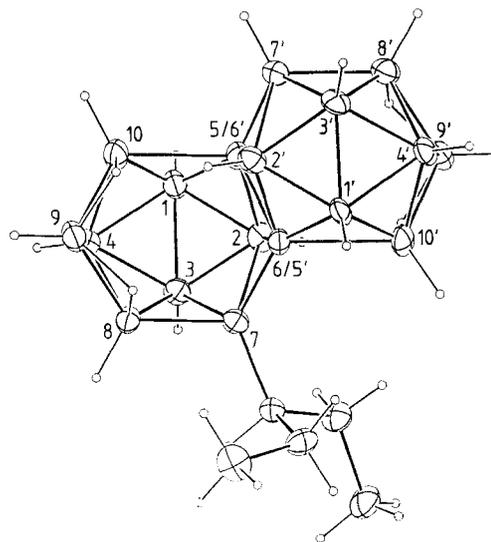


Abb. 1. Struktur des Anions von **5** (Ellipsoide mit 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen)

gen Abstand 5–10 (2.07–2.10 Å), der den hoch koordinierten *conjuncto*-Atomen 5 und 6 koordinative Erleichterung verheißt. Umgekehrt fallen in beiden Anionen die Abstände 1–10 (1.69–1.73 Å) besonders kurz aus, während der Abstand 6–7 nur bei **5** (1.68, 1.69 Å) deutlich kürzer ist als in den Vergleichsbedingungen (1.78–1.82 Å). Die unterschiedlichen Liganden in den Positionen 7 und 7' von **5** wirken sich auf die Abstände in beiden Molekülteilen nur unwesentlich aus. Für den Gang des *conjuncto*-Bindungsabstands in den Vergleichsmolekülen von 1.67–1.83 Å läßt sich kein durchsichtiger Grund finden. Der B–N-Abstand von **5** [1.579(7) Å] entspricht dem von Amin-Boranen $\text{R}'_3\text{N}-\text{BR}_3$ ^[8].

Bei den Produkten **4** und **5** handelt es sich um die ersten isolierten Derivate von Octadecaboran $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$. Das Kation $\text{B}_{18}\text{H}_{20}(\text{PPh}_3)^+$ ist allerdings schon massenspektrometrisch nachgewiesen worden^[9].

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR: Varian Unity 500 (^1H : 499.843 MHz, ^{11}B : 164.364 MHz, ^{13}C : 125.697 MHz), in CDCl_3 (**1**), C_6D_6 (**4**) und CD_2Cl_2 (**5**). – CHN-Analysen: Carlo-Erba-Elemental-Analyser 1106.

Tab. 1. Kernresonanz-Daten von $\text{B}_{18}\text{H}_{20}(\text{NHEt}_2)^a$

Zuordnung	$\delta(^{11}\text{B})$	Beobachtete [$^{11}\text{B}/^{11}\text{B}$]-COSY-Korrelationen	$\delta(^1\text{H})^b$	$^1J(\text{BH})/\text{Hz}$			
1/1'	–12.7/–1.3	(0.9) ^c	2.77/3.20	(3.21) ^c	146/134	(148) ^c	
2/2'	–23.8/–29.4	(–31.9)	0.27/–0.53	(–0.22)	147/159	(159)	
3/3'	5.5/14.7	(14.7)	3.42/4.25	(4.19)	134/147	(149)	
4/4'	–41.9/–38.1	(–39.5)	3.9/10/1',3',8',9',10'	1.15/1.07	(0.84)	159/147	(157)
5/5'	–1.3/11.8	(5.2)	1,2,10/	–/–	–	–	
6/6'	11.8/–1.3	(5.2)	1,2,10	–/–	–	–	
7/7'	3.9/–10.1	(–11.6)	8/2'	–/3.36	(2.96)	–/153	(156)
8/8'	–13.8/–6.6	(–4.0)	3,7/4'	2.11/3.04 ^d	(2.95)	171/146	(148)
9/9'	–6.6/0.9	(3.4)	4/4'	3.22 ^d /3.22	(3.11)	146/152	(169)
10/10'	6.2/6.2	(9.2)	4,5/1',4',5'	3.68 ^d /4.43 ^d	(4.12)	122/122	(153)

^a NMR-Daten der Liganden: ^1H -NMR: δ = 0.44, 0.71 (2 t, J = 7.3 Hz, 6H, 2 Me), 2.25 (d/q/d, J = 13.1/7.3/4.0 Hz, 1H, CH_A), 2.38 (d/quint, J = 13.1/7.3 Hz, 1H, CH_B), 2.83 (d/quint, J = 12.5/7.3 Hz, 1H, CH_C), 2.88 (d/q/d, J = 12.5/7.3/4.8 Hz, 1H, CH_D), 3.10 (breit, NH). – ^{13}C -NMR: δ = 12.2, 12.7 (2 Me), 49.5, 51.5 (2 CH_2). – ^1H -NMR für μ -H-Atome: δ (breit) = –3.50 (8–9), –3.17 (8'–9'), –2.04 (6'–7'), –1.30 (9'–10'), –0.95 (9–10); Zuordnung durch 2D- $^{11}\text{B}/^1\text{H}$ -NMR-Experiment. – ^b Angaben in Klammern beziehen sich auf $\text{B}_{18}\text{H}_{22}$ (**C**) in C_6D_6 ^[5]. – ^d Zuordnung zu 8' oder 9 bzw. 10 oder 10' willkürlich.

Tab. 2. B-B-Abstände [Å] in Decaboran(14) und in drei *conjuncto-bis*[6',5':5,6]decaboran-Gerüsten

	B ₁₀ H ₁₄ ^a C ₂ ^[6]	B ₁₈ H ₂₂ C ₁ ^[7]	B ₁₈ H ₂₀ ²⁺ C ₁ ^[5]	B ₁₈ H ₁₉ (NHEt ₂) ^{-b} C ₁
1-3	1.773	1.783(4)	1.810(5)	1.798(8)/1.817(8)
1-2	1.785	1.784(4)	1.777(5)	1.759(8)/1.770(8)
3-4	"	1.776(4)	1.800(5)	1.815(8)/1.790(8)
2-3	1.785(3)	1.757(4)	1.730(5)	1.738(8)/1.745(8)
1-4	"	1.791(4)	1.813(5)	1.835(8)/1.813(8)
2-5	1.793(3)	1.816(4)	1.781(5)	1.75(1)/1.759(9)
4-8	"	1.799(4)	1.802(5)	1.791(9)/1.786(8)
2-7	1.788(3)	1.790(4)	1.801(5)	1.789(8)/1.786(8)
4-10	"	1.798(5)	1.745(5)	1.73(1)/1.75(1)
1-5	1.750	1.737(4)	1.786(5)	1.777(9)/1.767(9)
3-8	"	1.760(4)	1.781(5)	1.783(8)/1.778(9)
3-7	1.754(5)	1.759(4)	1.744(5)	1.741(9)/1.753(9)
1-10	"	1.777(5)	1.713(5)	1.69(1)/1.73(1)
5-6	1.793(3)	1.835(5)	1.671(5)	1.783(8)
8-9	"	1.790(5)	1.800(5)	1.791(9)/1.80(1)
6-7	1.782(3)	1.823(4)	1.799(5)	1.689(9)/1.679(9)
9-10	"	1.782(4)	1.758(5)	1.780(9)/1.780(9)
2-6	1.733(7)	1.788(4)	1.799(5)	1.775(9)/1.761(9)
4-9	"	1.719(5)	1.696(6)	1.69(1)/1.703(9)
5-10	1.986	1.976(4)	2.103(5)	2.070(8)/2.105(8)
7-8	"	1.968(4)	1.842(5)	1.838(8)/1.869(8)

^a Werte für eines von zwei kristallographisch verschiedenen Molekülen. - ^b Wertepaare für entsprechende Bindungen B(*m*)-B(*n*)/B(*m'*)-B(*n'*).

4-Diethylamin-*arachno*-Nonaboran^[4]: Eine Lösung von 2.65 g (15.4 mmol) 4-Dimethylsulfan-*arachno*-Nonaboran, B₉H₁₃(SMe₂)^[9], in 30 ml Benzol wird mit 1.8 ml (17.3 mmol) Diethylamin versetzt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand in 7 ml Dichlormethan aufgenommen. Das Produkt wird durch Zugabe von 30 ml Hexan ausgefällt, filtriert, mehrmals mit wenig Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 2.60 g (92%) B₉H₁₃(NHEt₂). - ¹H{¹¹B}-NMR: δ = -3.60 (breit, μ-H), -0.21 (*endo*-H), 0.36 (H_{2/3}), 0.55 (H₄), 1.34 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, Me), 1.61 (H_{5/9}), 1.98 (H_{6/8}), 2.88 (H₁), 3.15 (d/pseudoquint., *J* = 13.1/7.3 Hz, 2H, H_A von CH_AH_B), 3.34 (d/q/d, *J* = 13.1/7.3/4.0 Hz, 2H, H_B), 3.56 (breit, NH), 4.00 (H₇); die Zuordnung folgt einem 2D-¹¹B/¹H-NMR-Spektrum. - ¹¹B-NMR: δ = -39.9 [d, *J* = 147 Hz, B_{2/3} (im 2D-¹¹B/¹B-NMR-Versuch Kreuzpeaks mit B_{6/8}, B_{5/9}, B₁, B₇)], -19.9 [d, *J* = 128 Hz, B_{6/8} (B_{2/3})], -18.2 [d, *J* = 140 Hz, B_{5/9} (B_{2/3}, B₄, B₁)], -16.6 [d, *J* = 128 Hz, B₄ (B_{5/9}, B₁)], 4.0 [d, *J* = 134 Hz, B₁ (B_{2/3}, B_{5/9}, B₄)], 15.9 [d, *J* = 152 Hz, B₇ (B_{2/3})]. - C₄H₂₄B₉N (183.5): ber. C 26.18, H 13.18, N 7.63; gef. C 26.32, H 13.34, N 7.65.

7-Diethylamin-*conjuncto-Bis*[6',5':5,6]decaboran(20) (4): 4.43 g (24.14 mmol) B₉H₁₃(NHEt₂) werden in 40 ml Xylol 4 h auf 140°C erhitzt. Bei Raumtemp. entfernt man alle flüchtigen Bestandteile i. Vak., nimmt den Rückstand in 30 ml Toluol auf und chromatographiert (Kieselgel 60, Säulenhöhe 6 cm, -durchmesser 1.5 cm). Das gelbe Eluat wird zur Trockne gebracht. Umkristallisieren des Rückstands aus Dichlormethan/Hexan erbringt bei -40°C 2.15 g (62%) 4. - NMR-Daten s. Tab. 1. - C₄H₃₁B₁₈N (287.9): ber. C 16.69, H 10.85, N 4.86; gef. C 17.76, H 10.43, N 4.72.

Benzyltriethylammonium-[7-(diethylamin)nonadecahydro-*conjuncto*-octadecaborat] (5): Eine Lösung von 40 mg (0.14 mmol) 4 in 5 ml THF wird bei Raumtemp. mit 0.14 ml einer 1.0 M Lösung von KBHEt₃ in THF versetzt. Eine Gasentwicklung setzt spontan ein. Man läßt 40 h rühren und entfernt dann alle flüchtigen Anteile i. Vak. Zu dem in 8 ml Wasser suspendierten Rückstand gibt man eine Lösung von 35 mg (0.15 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid in 5 ml Wasser und rührt 1 h bei Raumtemp. Der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit kleinen Por-

tionen Wasser gewaschen, getrocknet und dann aus Dichlormethan/Hexan bei -40°C umkristallisiert. Man erhält 60 mg (89%) gelbes 5. - ¹H{¹¹B}-NMR: δ = -3.82, -3.67, -2.48, -2.03 (breit, 4 μ-H), -1.16 (1H), -0.59 (1H), -0.02 (1H), 0.10 (1H), 1.44 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, Me) 1.46 (t; *J* = 7.3 Hz, 12H, 4 Me), 1.69 (3H), 1.77 (1H), 2.32 (1H), 2.47 (2H), 2.71 (1H), 2.79 (1H), 3.22 (q, *J* = 7.3 Hz, 6H, CH₂), 3.28 (d/q/d, *J* = 12.6/7.3/4.5 Hz, 1H, CH_A), 3.34 (d/quint, *J* = 13.1/7.3 Hz, 1H, CH_B), 3.38 (1H), 3.48 (1H), 3.59 (d/quint, *J* = 12.6/7.3 Hz, 1H, CH_C), 3.62 (d/q/d, *J* = 13.1/7.3/4.9 Hz, 1H, CH_D), 4.10 (breit, NH), 4.35 (s, 2H, CH₂), 7.41-7.58 (5H, Ph). - ¹¹B-NMR: δ = -42.4 (d, *J* = 146 Hz, 1B), -38.6 (d, *J* = 146 Hz, 1B), -22.6 (d, *J* = 134 Hz, 1B), -21.0 (d, *J* = 134 Hz, 1B), -18.0 (d, *J* = 122 Hz, 1B), -16.5 (d, *J* = 140 Hz, 1B), -14.8 (d, *J* = 128 Hz, 1B), -13.3 (d, *J* = 134 Hz, 1B), -11.2 (d, *J* = 140 Hz, 1B), -7.0 (breit, 1B), -6.3 (breit, 1B), 1.8 (s, 1B), 2.7 (d, *J* = 140 Hz, 2B), 4.0 (*J* = 147 Hz, 1B), 5.9 (s/d, 2B), 7.2 (s, 1B). - C₁₇H₅₂B₁₈N₂ (479.2): ber. C 42.61, H 10.94, N 5.85; gef. C 41.41, H 11.02, N 5.66. - Röntgenstrukturanalyse von 5: Kristallgröße 0.6 × 0.5 × 0.4 mm. Diffraktometer Enraf-Nonius CAD4. Mo-K_α-Strahlung. Kristalldaten: *a* = 11.615(9), *b* = 12.099(6), *c* = 12.50(1) Å, *α* = 68.90(7), *β* = 81.18(8), *γ* = 73.91(7)°, *V* = 1572(2) Å³, *D* = 1.012 g · cm⁻³, *μ* = 0.46 cm⁻¹, *Z* = 2. Raumgruppe *P* $\bar{1}$ (Nr. 2). 5451 Reflexe ($\pm h \pm k \pm l$) im Bereich 3 < Θ < 24° bei -15°C. Strukturlösung mit Direkten Methoden (Programm SHELXS86). 2048 unabhängige Reflexe mit *I* > 1.5σ(*I*) in der Verfeinerung mit SDP. Alle *B*-gebundenen Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert; angesichts des niedrigen Reflex:Parameter-Verhältnisses wurden nur die Positionen der besonders interessierenden verbrückenden H-Atome verfeinert. Die übrigen B-H-Bindungen wurden zu 1.1 Å, die C-H und N-H-Abstände zu 0.98 Å idealisiert. Da die isotropen Temperaturfaktoren der an Bor gebundenen H-Atome bei einer probeweisen Verfeinerung zu kleinen Werten tendierten, wurden sie einheitlich auf den Wert 1 Å² festgesetzt. Es wurde kein Versuch unternommen, die isotropen Versetzungsparameter der in den weniger starren Teilen der Moleküle lokalisierten C-gebundenen Wasserstoffatome zu verfeinern; sie wurden statt dessen auf das 1.3fache des für das jeweilige C-Atom ermittelten isotropen Äquivalents gesetzt. Eine Extinktionskorrektur erwies sich als nicht erforderlich. Die Verfeinerung konvergierte bei *R* = 0.096, *R_w* = 0.078 [*w* = 1/σ²(*F_o*)] für 346 Variable. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400534 angefordert werden.

- [1] F. Meyer, J. Müller, M. U. Schmidt, P. Paetzold, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5053-5057.
 [2] J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, F. Hanousek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1967**, *32*, 1095-1103.
 [3] A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3218.
 [4] B. M. Graybill, A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 626-631.
 [5] X. L. R. Fontaine, N. N. Greenwood, J. D. Kennedy, P. Mac Kinnon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1785-1793.
 [6] R. Brill, H. Dietrich, H. Dierks, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1971**, *27*, 2003-2018.
 [7] P. G. Simpson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 26-34.
 [8] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, in *Molecules in Natural Sciences and Medicine* (Hrsg.: Z. B. Maksić, M. Eckert-Maksić), Ellis Horwood, Chichester, **1991**, S. 103-139.
 [9] L. C. Ardinì, T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 798-803.
 [10] C. M. Graybill, J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2669-2670; G. B. Jacobsen, J. H. Morris, D. Reed, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 415-421.

[3/94]