

Darstellung, ^{11}B -, ^{13}C -NMR- und Schwingungsspektren von Aminomethylhexahydro-closo-hexaborat(1-), $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]^-$ sowie Kristallstrukturen von $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ und $\text{K}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$

Preparation, ^{11}B , ^{13}C NMR and Vibrational Spectra of Aminomethylhexahydro-closo-hexaborate(1-), $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]^-$, and Crystal Structures of $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ and $\text{K}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$

A. Franken, W. Preetz*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **49b**, 1267–1271 (1994); eingegangen am 15. April 1994

Aminomethylhexahydro-closo-hexaborate(1-); Crystal Structure, ^{11}B NMR Spectra, ^{13}C NMR Spectra, Vibrational Spectra

By reaction of $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ with N-(chloromethyl)phthalimide in dichloromethane the intermediate phthalimidomethylhexahydro-closo-hexaborate(1-), $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{NC}_8\text{O}_2\text{H}_4)]^-$, is formed which with an excess of hydrazine reacts to give aminomethylhexahydro-closo-hexaborate(1-). The crystal structures of $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ and $\text{K}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ have been determined by single crystal X-ray diffraction analysis. They are monoclinic, space group C2/m with $a = 11.123(6)$, $b = 6.8441(11)$, $c = 12.810(7)$ Å, $\beta = 124.032(5)^\circ$ for $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ and with $a = 10.767(2)$, $b = 6.6255(6)$, $c = 12.2648(14)$ Å, $\beta = 123.880(10)^\circ$ for $\text{K}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$. The ^{11}B NMR spectrum is consistent with a mono hetero substituted octahedral B_6 cage with local C_{4v} symmetry. In the ^{13}C NMR spectrum of $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ a quartet at 32.7 ppm with $^{1}\text{J}(\text{C}, \text{B})$ 65 Hz is observed. The IR and Raman spectra exhibit characteristic CH, NH, BH and B_6 vibrations.

Einleitung

Trotz zahlreicher Versuche ist es bisher nicht gelungen, das kürzlich beschriebene $[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]^{2-}$ -Ion [1] durch Hydrierung in das Aminomethylde-
rivat zu überführen. Die Darstellung dieser Ver-
bindung ist jetzt durch Hydrazinolyse eines Phtha-
limidomethylde-
rivats von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ gelungen. Das in protonierter Form einfach negative Anion $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]^-$ bildet mit Cs^+ und K^+ -Ionen gut kristallisierende Salze, an denen Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden konnten.

Experimentelles

a) Darstellung von $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$

In die farblose Lösung von 550 mg (1 mmol) $(\text{TBA})_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ in 20 ml trockenem Dichlormethan gibt man 1 g (5,1 mmol) N-(Chlormethyl)phthalimid, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{Cl}$, wobei spontan eine Rotfärbung eintritt, die nach kurzer Zeit wieder ver-

schwindet. Nach einstündigem Röhren fällt bei Zu-
gabe von CsOAc/EtOH $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{NO}_2\text{H}_4\text{C}_8]$ aus. Der mit Ethanol und Ether gewaschene, im Vakuum getrocknete farblose Niederschlag wird in 40 ml einer 20-proz. wäßrigen Hydrazinlösung aufgenommen und 1 h bei R.T. gerührt. Durch Zu-
gabe von $(\text{TBA})\text{Br}$ und Ansäuern auf $\text{pH} = 5$ mit einer gesättigten NaH_2PO_4 -Lösung in Wasser lässt sich überschüssige Ausgangssubstanz als $(\text{TBA})\text{B}_6\text{H}_7$ vollständig abtrennen. Nach dreimaliger Extraktion mit Dichlormethan und Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat schei-
den sich aus dieser bei Zugabe von CsOAc/EtOH 180 mg (77%) farbloses $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ ab. Mit KOAc/EtOH kristallisiert aus der organischen Phase $\text{K}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ mit ähnlicher Ausbeute. Beim langsamem Abkühlen einer gesättigten Lö-
sung in Wasser/Isopropanol erhält man stäbchen-
förmige Einkristalle, die mit Isopropanol und Ether gewaschen werden.

b) Röntgenstrukturanalyse

Ein stäbchenförmiger Einkristall wurde mit Par-
affin/Toluol in einem 0,5 mm Markröhren befe-
stigt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Preetz.

Verbindung	K[B ₆ H ₆ (CH ₂ NH ₂)]	Cs[B ₆ H ₆ (CH ₂ NH ₂)]
Summenformel	CH ₁₀ NB ₆ K	CH ₁₀ NB ₆ Cs
Molmasse	140,055	233,862
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Nr. 12 C2/m	Nr. 12 C2/m
<i>a</i> [Å]	10,767(2)	11,123(6)
<i>b</i> [Å]	6,6255(6)	6,8441(11)
<i>c</i> [Å]	12,2648(14)	12,810(7)
β [°]	123,880(10)	124,032(5)
Zellvolumen [Å ³]	726,41(14)	808,1(2)
Formeleinheiten	4	4
Strahlung	MoK _α , $\lambda = 0,71069$ Å	MoK _α , $\lambda = 0,71069$ Å
2θ-Bereich [°]	4–60	7–60
Abtastung	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Max. Meßzeit pro Reflex	60s	60s
Korrekturen	Untergrund, Lorentz Polarisation	Untergrund, Lorentz Polarisation
Gemessene Reflexe	1215	1330
Unabhängige Reflexe	1138 [$R(\text{int}) = 0,0098$]	1271 [$R(\text{int}) = 0,0216$]
Parameterzahl	71	71
Gütefaktor	$R_1 = 0,0434$ $wR_2 = 0,1274$	$R_1 = 0,0382$ ($I_o > 2\sigma(I_o)$) $wR_2 = 0,0939$ (alle unabh. Refl.)

Tab. I. Daten zur Kristallstrukturanalyse von K[B₆H₆(CH₂NH₂)] und Cs[B₆H₆(CH₂NH₂)].

Tab. II. Lageparameter ($\times 10^4$) und Äquivalenzwerte der anisotropen Temperaturfaktoren (Å² $\times 10^3$) von M[B₆H₆(CH₂NH₂)], M = Cs, K.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U(eq)
Cs[B ₆ H ₆ (CH ₂ NH ₂)]				
Cs(1)	2346(1)	0	1223(1)	28(1)
N(1)	2949(4)	0	5994(4)	28(1)
C(1)	2724(4)	0	4694(4)	25(1)
B(1)	1055(4)	0	3545(4)	23(1)
B(2)	-18(3)	1257(5)	2135(3)	23(1)
B(3)	9538(3)	1264(5)	3228(3)	24(1)
B(4)	8473(5)	0	1835(4)	24(1)
K[B ₆ H ₆ (CH ₂ NH ₂)]				
K(1)	2380(1)	0	1244(1)	33(1)
N(1)	2900(3)	0	5983(2)	26(1)
C(1)	2746(3)	0	4671(2)	23(1)
B(1)	1051(3)	0	3432(2)	19(1)
B(2)	-19(2)	1300(3)	1959(2)	23(1)
B(3)	9474(2)	1301(3)	3067(2)	22(1)
B(4)	8408(3)	0	1614(2)	24(1)

Messung der Reflexintensitäten erfolgte mit einem CAD4-Diffraktometer der Fa. Enraf Nonius. Aufgrund der beobachteten systematischen Auslöschungen kam nur die monokline Raumgruppe C2/m in Frage. Die Atomlagen in der Elementarzelle ließen sich mit direkten Methoden bestimmen (SHELXS-86 [2]). Die Atomparameter wurden mit dem Programm SHELXL-93 [3] verfeinert. Die Kristalldaten und Angaben zur Strukturanalyse sind in Tab. I aufgeführt. Die endgültigen Lageparameter und die äquivalenten isotropen

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in M[B₆H₆(CH₂NH₂)]; M = Cs, K.

Atom	Cs[B ₆ H ₅ (CH ₂ NH ₂)]	K[B ₆ H ₅ (CH ₂ NH ₂)]
C1–N	1,540(6)	1,526(3)
B1–C1	1,598(5)	1,598(3)
B1–B2	1,736(5)	1,736(3)
–B3	1,730(5)	1,725(3)
B2–B2	1,720(6)	1,723(4)
–B3	1,726(4)	1,725(3)
–B4	1,727(5)	1,729(3)
B3–B3	1,730(7)	1,725(4)
–B4	1,723(5)	1,720(3)
N1–C1–B1	113,5(2)	113,5(2)

Auslenkungsfaktoren enthält Tab. II. Die wichtigsten interatomaren Abstände sind in Tab. III zusammengefaßt. Alle Rechnungen wurden auf einer IBM RS/6000 durchgeführt, die Zeichnungen mit einem ORTEP-Programm angefertigt [4]*.

c) Spektren

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte mit einem PFT-Spektrometer AM 400 der Fa. Bruker,

* Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58395, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

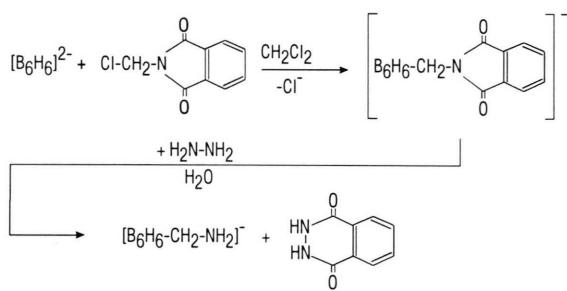
Karlsruhe, bei 128,358 MHz (^{11}B) mit D_2O als Lösungsmittel und internem Locksignal sowie $(\text{BF}_3)\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ in 0,1 M Lösung als externem Standard und bei 100,614 MHz (^{13}C) mit TMS als externem Standard.

Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer NIC-5DXB der Fa. Nicolet an Preßlingen mit 3 mg des Hexaborates in 250 mg KBr registriert. Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente das FT-Raman-Spektrometer IFS-66 der Fa. Bruker bei Anregung mit einem YAG-Laser bei 1064 nm.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Die Alkylierung von $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ mit Alkylhalogeniden unterschiedlicher Kettenlänge in organischen Lösungsmitteln ist seit längerem bekannt [5]. Das Reaktionsprinzip ist problemlos auf substituierte Alkylhalogenide, z. B. N-(Chlormethyl)-phthalimid, übertragbar. Es wird angenommen, daß der positivierte Methylenkohlenstoff das $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ über einer Oktaederfacette elektrophil angreift, wo nach Berechnungen das Maximum der Elektronendichte liegt [6]. Unter Verdrängung eines Protons auf eine Position oberhalb einer der B_3 -Flächen bei gleichzeitiger Abspaltung eines Chloridions wird eine Bindung zum B_6 -Käfig geknüpft. Das entstandene Phthalimidomethylhexahydro-closo-hexaborat(1-) wird anschließend durch Hydrazinolyse zum Methylamin-Derivat umgesetzt [7]:



Das Aminomethylhexaborat lässt sich als erste einfach alkylierte Verbindung in der protonierten Form auch mit Alkalimetallionen ausfällen, während von allen übrigen bisher bekannten Alkylderivaten nur mit großen organischen Kationen stabile Salze zugänglich sind. Die Versuche, die Methylaminverbindung durch Reduktion von

$[\text{B}_6\text{H}_5\text{CN}]^{2-}$ mit LiAlH_4 in THF oder durch Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel darzustellen, blieben erfolglos und führten nur zur Zersetzung des B_6 -Clusters.

Beschreibung der Kristallstrukturen

Mit der Bestimmung der Kristallstrukturen von $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ und $\text{K}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ sind erstmals Alkalosalze vom AB-Typ des einfach substituierten $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ aufgeklärt worden. Das Vorliegen nur eines Alkalikations pro Clusteranion ist auf dessen Protonierung zurückzuführen, die sonst nur in Gegenwart großer organischer Kationen wie Tetraphenylphosphonium beobachtet wird [8, 9].

In dem in Abb. 1 wiedergegebenen Molekülion bleibt die Geometrie des B_6 -Käfigs praktisch unbeeinflußt durch den Substituenten. Die bei $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ gefundene Stauchung um 5% tritt hier nicht auf [1]. Die $\text{B}_1\text{-C}$ -Bindungslänge liegt mit 1,599 Å im üblichen Bereich, und der C-N-Abstand ist mit 1,540 Å typisch für eine CN-Einfachbindung. Die Anordnung von B_1CN entspricht mit 113,5° annähernd dem Tetraederwinkel. Während sich die H-Atome mit Abständen von 1,09–1,14 Å an $\text{B}_2\text{-B}_4$, C und N lokalisieren lassen, ist es nicht gelungen, die Position des zusätzlichen Protons zu verfeinern. Die bei verwandten Verbindungen gefundene Aufweitung einer der Oktaederfacetten, oberhalb der dieses H-Atom vermutet wird, ist im vorliegenden Fall nicht feststellbar. Es ist daher zu vermuten, daß sich das Proton im Bereich zwischen dem B_6 -Käfig und dem freien Elektronenpaar der NH_2 -Gruppe des

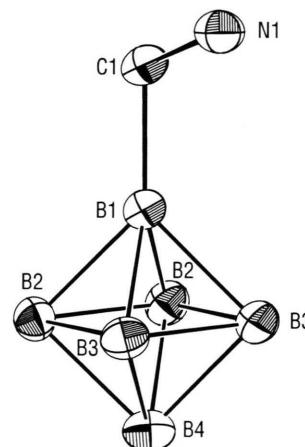


Abb. 1. Struktur des $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]^{2-}$ -Anions (ohne H-Atome) mit 50% Schwingungsellipsoiden und Atombezeichnungen.

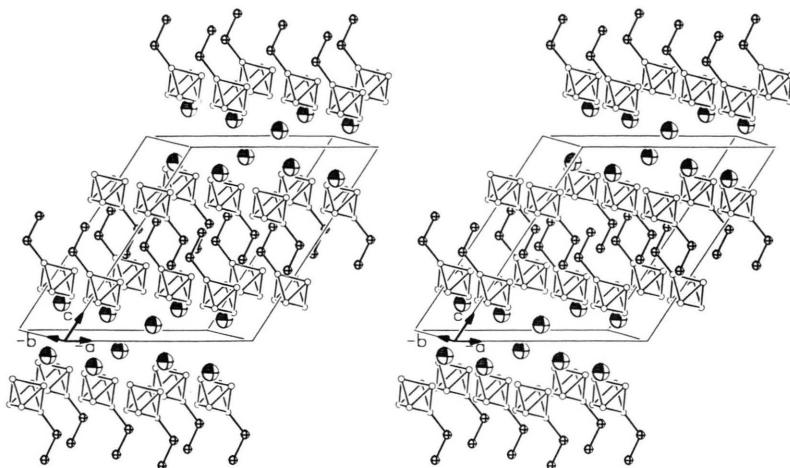


Abb. 2. Stereopaar der Elementarzelle von $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$.

Tab. IV. ^{11}B -NMR-Signale, chemische Verschiebungen δ [ppm], Kopplungskonstanten $^1J(^{11}\text{B}, ^1\text{H})$ [Hz], Intensitäten und Zuordnungen der Cs-Salze von $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]^-$ und $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_3)]^-$ in $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ bei R.T.

Verbindung	Sig. ^a	δ [ppm]	J [Hz]	Int.	Zuord.
$[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]^-$	s	-7,3		1	B(1)
	d	-16,5	125,21	4	B(2-5)
	d	-21,8	122,08	1	B(6)
$[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_3)]^-$	s	-5,0		1	B(1)
	d	-15,8	141	4	B(2-5)
	d	-24,4	138	1	B(6)

^a Signalformen im protonengekoppelten ^{11}B -NMR-Spektrum, s = Singulett, d = Dublett.

Substituenten aufhält. Mit der so erfolgenden Kompensation einer negativen Ladung am Clusteranion ist die Ausbildung von Doppelschichten verbunden, in denen die Substituenten gegenseitig alternierend in Richtung der c-Achse weisen. Auch die Alkalikationen liegen in Doppelschichten vor, wie die stereographische Darstellung verdeutlicht, Abb. 2. Die Elementarzelle von $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ ist mit $808,1 \text{ \AA}^3$ deutlich kleiner als in den strukturverwandten Verbindungen mit zwei Kationen wie $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{CN})]$ mit $972,18 \text{ \AA}^3$ [1] und $\text{Cs}_2[\text{B}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)]$ mit $993,8 \text{ \AA}^3$ [10].

NMR-Spektren

Entsprechend der C_{4v} -Symmetrie des B_6 -Gerüsts beobachtet man in den ^{11}B -NMR-Spektren von $[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]^-$ drei Signale der nicht

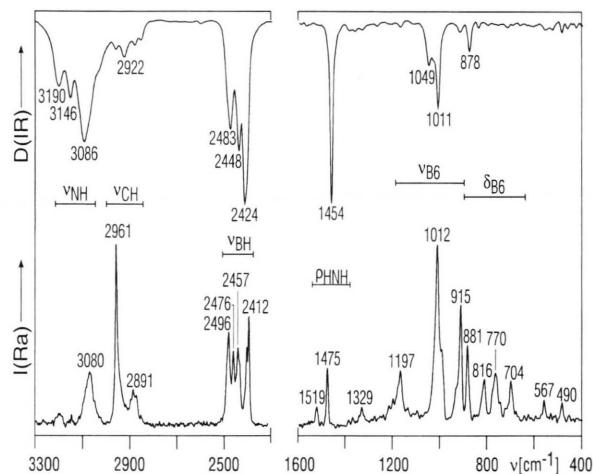


Abb. 3. IR- und Raman-Spektren von $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$, $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$.

äquivalenten Atome ipso-B(1), äquatorial-B(2,3) und antipodal-B(4) im Intensitätsverhältnis 1:4:1. Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten unterscheiden sich nur wenig von dem entsprechenden Methylderivat, Tab. IV [5].

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ beobachtet man aufgrund der Kopplung von ^{13}C (spin = 1/2) mit ^{11}B (spin = 3/2) ein 1:1:1:1 Quartett bei $\delta = 32,7$ ppm. Die Kopplungskonstante $^1J(\text{C}, \text{B})$ beträgt 65 Hz.

Schwingungsspektren

In den in Abb. 3 wiedergegebenen IR- und Raman-Spektren von $\text{Cs}[\text{B}_6\text{H}_6(\text{CH}_2\text{NH}_2)]$ beobachtet man die CH- und NH-Valenzschwingungen in den üblichen Frequenzbereichen. Die BH-Valenzschwingungen sind im Vergleich zu $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ als Folge der durch die Substitution erniedrigten Symmetrie vielfach aufgespalten. Charakteristisch ist die intensive NH_2 -Deformationsschwingung bei

1454 cm^{-1} . Die Zuordnung der Banden im B_6 -Gerüstbereich, in den auch die BC-Valenzschwingung fällt, ist wegen der starken Kopplungen schwierig.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung mit Sachmitteln.

-
- [1] W. Preetz, A. Franken, M. Rath, *Z. Naturforsch.* **48b**, 598 (1993).
 - [2] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for crystal structure solution, Universität Göttingen (1986).
 - [3] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for the refinement of crystal structures, Universität Göttingen (1993).
 - [4] C. K. Johnson, Rep. ONRL-3794, Oak Ridge National Laboratory, TN (1965).
 - [5] A. Heinrich, W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1327, 1647 (1988).
 - [6] A. Burkhardt, U. Wedig, H. G. von Schnering, A. Savin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 437 (1993).
 - [7] H. R. Ing, R. H. F. Manske, *J. Chem. Soc.* 2348 (1926).
 - [8] A. Franken, W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **49b**, 471 (1994).
 - [9] W. Lübbe, A. Franken, W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **49b**, 1115 (1994).
 - [10] A. Franken, W. Preetz, M. Rath, K.-F. Hesse, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1727 (1993).