

Synthese, Deprotonierung und Ringerweiterung eines 2,3-Diboratetralins[☆]

Wolfgang Weinmann, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg

Eingegangen am 25. Oktober 1993

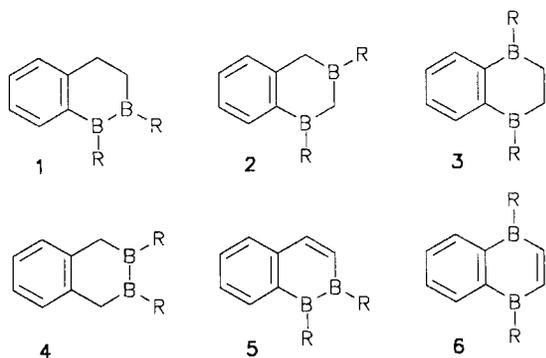
Key Words: 2,3-Diboratetralin, 2,3-bis(dimethylamino)- / 2,3-Diboranaphthalenediide, 2,3-bis(dimethylamino)- / 2,5-Benzodiborocine, 2,5-bis(dimethylamino)-3,4-diethyl-1,2,5,6-tetrahydro-

Synthesis, Deprotonation, and Ring Expansion of a 2,3-Diboratetralin^{*}

Reaction of $K_2[1,2-C_6H_4(CH_2)_2]$ with $[Cl(Me_2N)B]_2$ leads to 2,3-bis(dimethylamino)-2,3-diboratetralin (**4a**) in 58% yield. Deprotonation of **4a** with lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperide yields the crystalline dilithium salt **6a**. Insertion of 3-hexyne into the B–B bond of **4a** results in the formation of

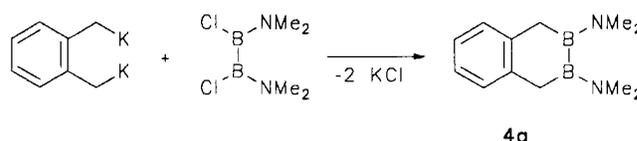
2,5-bis(dimethylamino)-3,4-diethyl-1,2,5,6-tetrahydro-2,5-benzodiborocine (**7a**) in 38% yield. The constitutions of **4a**, **6a**, and **7a** were derived from 1H -, ^{11}B -, ^{13}C -NMR, and MS data and proven for **6a** and **7a** by X-ray structure analyses.

Die Diboratetraline **1–4** mit den Boratomen in 1,2-, 1,3-, 1,4- und 2,3-Stellung können nach Eliminierung von zwei Wasserstoffatomen als Dihydrodiboranaphthaline mit geeigneten Metallkomplexfragmenten zu Ein- und Zweikernkomplexen mit Tripeldeckeranordnung reagieren. Weiterhin sind Verbindungen vom Typ **1** und **4** mit Diboran(4)-Gruppierungen interessante Edukte für durch $BF_3 \cdot OEt_2$ katalysierte Ringerweiterungen^[1] mit Alkinen. Bisher gibt es nur eine Verbindung des Typs **5** als Dianion 5^{2-} , die durch Reduktion eines Benzo-tetracarbahexaborans erhalten wird^[2], während 1,4-Dihydro-1,4-diboranaphthaline **6** aus 1,2-(Me_3Sn) $_2C_6H_4$ und (*Z*)-Diborylethenen gut zugänglich^[3] sind und vorzügliche Ligandeneigenschaften zeigen^[4]. Durch Umsetzung eines Benzo-tetracarbahexaborans mit $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ entsteht der Komplex $(\eta^5-C_5H_5)Co[\eta^6-(2-2H)]$ mit den Boratomen in 1,3-Stellung^[5]. Verbindungen des Typs **3** werden aus $(C_6H_4Hg)_6$ und $[CH_2BCl_2]_2$ hergestellt^[6]. Wir berichten hier über die Synthese und Reaktivität von **4** hinsichtlich einer Deprotonierung und einer Ringerweiterung mit 3-Hexin.



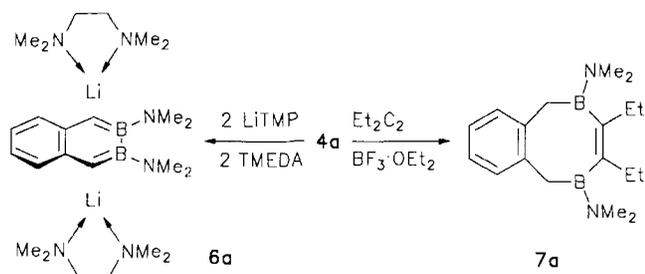
Synthese und Reaktionen von **4a**

Als Edukt dient das Kaliumsalz des *ortho*-Xylols $K_2[1,2-C_6H_4(CH_2)_2]^{[7]}$, das kürzlich von Herberich et al.^[8] zur Synthese von 2-Boraindanen eingesetzt wurde. Die Dimetallierung des *o*-Xylols mit Lochmann-Schlosser-Base^[9] führt zu einem Gemisch des Dikaliumsalzes und Lithium-*tert*-butylat, deren Trennung mit kaltem Diethylether gelingt. Die Umsetzung des Dimetallats erfolgt analog der von $C_4H_6Mg(thf)_2$ ^[10] mit 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)-diboran(4) und ergibt nach destillativer Aufarbeitung mit 58% Ausbeute farbloses **4a**.



Das Molekül besitzt aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten C_2 -Symmetrie. Es zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum bei $\delta = 49$ ein Signal, das im typischen Bereich für (Dialkyldiamino)diboran(4)-Verbindungen liegt^[11]. Infolge einer (BN) π -Bindung treten für die Dimethylamino-Substituenten zwei Methylsignale in den 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auf. Durch zweifache Deprotonierung mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) entsteht $Li_2(4a - 2H)$, das mit Tetramethyldiamin (TMEDA) stabilisierte gelbliche, luftempfindliche Kristalle von **6a** (Ausb. 38%) bildet.

Das ^{11}B -NMR-Signal von **4a** verschiebt sich durch die Deprotonierung um 12 ppm Hochfeld nach $\delta = 37$. Bei dem analogen (benzofreien) 1,2- $C_4H_6(BNMe_2)_2$ tritt eine Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals um 14 ppm auf^[10]. Die dadurch bewirkte höhere Elektronendichte am Bor in **6a** hat zur Folge, daß im 1H -NMR-Spektrum nur



noch ein Signal für die Me₂N-Gruppen auftritt, da nun freie Drehbarkeit der B–N-Bindung vorliegt.

Die durch 1,2-Diborierung von Alkinen und Alkenen^[12] herstellbaren (*Z*)-Diborylethene und 1,2-Diborylethane ermöglichen die Synthese zahlreicher Bor-Kohlenstoff-Heterocyclen^[13]. Mit der BF₃ · OEt₂-katalysierten Alkin-Insertion in Bor-Bor-Bindungen ist ein einfacher Zugang zu neuen Heterocyclen realisiert^[1]. Die Umsetzung von **4a** mit 3-Hexin in Anwesenheit von BF₃ · OEt₂ als Katalysator führt mit 64% Ausbeute zu kristallinem **7a**, dessen Konstitution (C_s-Symmetrie) aus den spektroskopischen Daten abgeleitet wird.

Kristallstrukturanalyse von **6a** und **7a**

Die Elementarzelle von **6** enthält zwei unabhängige Moleküle, die beide eine kristallographisch bedingte zweizählige Achse besitzen. Das 2,3-Diboranaphthalin-Dianion bildet ein fast planares aromatisches 10- π -System, das im Heterocyclen leicht zu einer twistartigen Konformation verzerrt ist (Abb. 1). Der Heterocyclen wird bifacial von zwei Li(TMEDA)-Gruppen koordiniert, wobei die Lithium-Zentren die apicalen Positionen einer hexagonalen Bipyramide einnehmen und 1.93 bzw. 1.90 Å von der besten Ebene durch B1B1'C1C1'C2C2' entfernt sind. Sie sitzen nicht zentrosymmetrisch über dem Borring, sondern sind jeweils um 0.13 Å in Richtung Benzolring verschoben. Wie bei dem Dilithiodiboratabenzol^[10] ist die B–N-Bindung mit 1.48 Å deutlich länger als in Aminoboranen mit (B–N) π -Bindungen. Die Winkelsumme des am Bor gebundenen Stickstoffatoms beträgt 352°, es bildet damit die Spitze einer flachen Pyramide.

Der Heterocyclen von **7a** weist Wannenkongformation auf (Abb. 2) und steht, wie die großen Winkel 117.8 bzw. 117.3° an den sp³-Kohlenstoffen C5 und C8 zeigen, unter beträchtlicher Spannung. Das Molekül besitzt angenähert eine Spiegelebene, die durch die Mittelpunkte der Bindungen C2–C3, C6–C7, C10–C11 verläuft.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 247), dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF AG* gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet. – NMR: Jeol-FX 90 (¹¹B, externer Standard BF₃ · OEt₂), Bruker AC 200 (¹H, ¹³C, Standard waren die Restsignale im deuterierten Lösungsmittel, auf Tetramethylsilan umgerechnet). – MS: Varian MAT CH7.

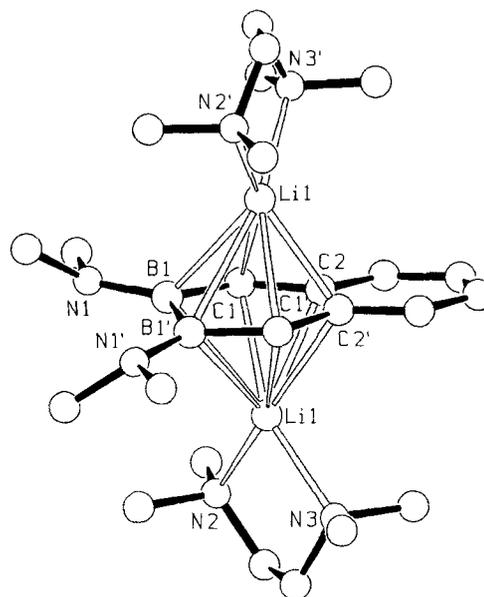


Abb. 1. Molekülstruktur von **6a**^[17]. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der beiden unabhängigen Moleküle: Li–N 2.122–2.154(10), Li–C 2.323–2.433(11), Li–B 2.469–2.603(13), B1–N1 1.483, 1.472(8), B1–B1' 1.659, 1.689(15), B1–C1 1.520, 1.508(8), C1–C2 1.442, 1.433(7), C2–C2' 1.420, 1.447(11); B1'–B1–C1 113.5, 113.0(4), B1–C1–C2 125.8, 126.6(6), C1–C2–C2' 119.9, 120.3(3)

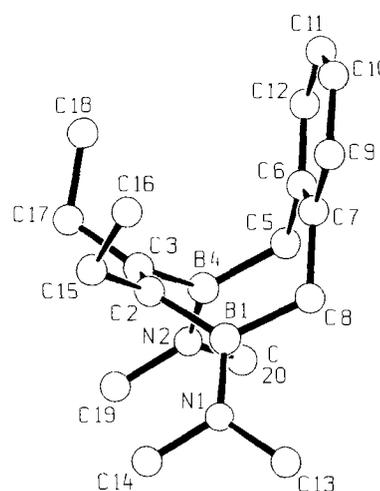


Abb. 2. Molekülstruktur von **7a**^[17]. Ausgewählte Abstände [Å]: B–C2(3) 1.573, 1.584(4), B–C5(8) 1.599, 1.586(4), C2–C3 1.343(3), C5–C6 1.510(4), C6–C7 1.388(4), C7–C8 1.505(4); Winkel zwischen den besten Ebenen durch [C5–C12]/[B1B4C5C8] 56.9(1)°, [B1–B4]/[B1B4C5C8] 53.2(1)°

2,3-Bis(dimethylamino)-2,3-diboratetralin (4a): Zu 6.73 g (37 mmol) K₂[C₆H₄(CH₂)₂] in 100 ml Hexan wird bei –10°C eine Lösung von 6.66 g (37 mmol) 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4)^[14] in 20 ml Hexan getropft. Die Reaktionsmischung wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, ausgefallenes KCl abfiltriert, die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt, und der Rückstand wird bei 60°–70°C/10^{–2} Torr fraktioniert, Ausb. 4.59 g (58%). – MS, *m/z* (%): 214 [M⁺] (48). – ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 2.45 (4H, s, CH₂), 2.88 und 2.95 (jeweils 6H, s, CH₃), 6.92–7.25 (4H, m). – ¹¹B-NMR (C₆D₆, 28.75 MHz): δ = 49. – ¹³C-NMR (C₆D₆, 50.32 MHz): δ = 31 (br, CH₂), 38.5 und 52.3 (CH₃), 123.3, 131.0.

Tab. 1. Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen (* nur für beobachtete Reflexe)

	6a	7a
Formel	C ₂₄ H ₅₀ B ₂ Li ₂ N ₆	C ₁₈ H ₃₀ B ₂ N ₂
Molmasse	458.2	296.1
Kristallsysteme	rhombisch	monoklin
Raumgruppe	Ccca	I2/c
a [Å]	17.351(9)	16.499(10)
b [Å]	27.065(14)	8.987(4)
c [Å]	25.498(16)	25.915(15)
β [°]		90.14(5)
Zellvolumen [Å ³]	11974	3843
Z	16	8
d [gcm ⁻³]	1.02	1.03
μ [cm ⁻¹]	0.6	0.6
Kristallgröße [mm]	0.3x0.4x0.8	0.3x0.4x0.6
Transmissionsber.	-	0.91-1.00
2θ _{max} [°]	40	50
Reflexe		
gemessen	2746	3382
beobachtet (I>2σ)	1256	1751
hkl-Bereich	19, 30, 28	±19, 10, 30
Verfeinerung		
anisotrop	N, B, C	N, B, C
isotrop	Li, H	H
Zahl der Parameter	313	217
R	0.064*	0.059*
R _w	0.172	0.175
Restelektronendicht	-0.13, +0.15	-0.10, 0.15
e		
[eÅ ⁻³]		

142.2 (CH). – C₁₂H₂₀B₂N₂ (213.9): ber. C 67.36, H 9.44; gef. C 67.21, H 9.56.

Bis[(N,N,N',N'-tetramethylethylendiamin)lithium]-2,3-diboranaphthalindiid (**6a**): Zu 436 mg (2.99 mmol) LiTMP und 346 mg (2.98 mmol) TMEDA in 10 ml THF wird bei –30°C eine Lösung von 318 mg (1.49 mmol) **4a** in 5 ml THF getropft. Man erwärmt auf Raumtemp. und rührt 4 h. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand, in Ether aufgenommen, ergibt bei –30°C 261 mg **6a** (38%) als gelbliche Kristalle, Schmp. 92°C (Zers.). – ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 1.65 (8H, s, CH₂N), 1.86 (24H, s, CH₃NC), 3.33 (12H, s, CH₃NB), 5.92 (2H, s, CH), 6.85 (2H, dd, CH), 7.46 (2H, dd, CH). – ¹¹B-NMR (C₆D₆, 28.75 MHz): δ = 37. – ¹³C-NMR (C₆D₆, 50.32 MHz): δ = 43.7 (CH₃), 45.1 (CH₃), 56.5 (CH₂), 99.3 (CH, br), 115.2, 126.6, 130.3 (CH).

2,5-Bis(dimethylamino)-3,4-diethyl-1,2,5,6-tetrahydro-2,5-benzodiborocin (**7a**): Man läßt 1.21 g (5.65 mmol) **4a**, 0.74 g (9.02 mmol)

3-Hexin und 1 Tropfen BF₃ · OEt₂ in 10 ml Hexan 14 d reagieren. Aus der Lösung gewinnt man bei –30°C 1.05 g (64%) farbloses, kristallines **7a**, Schmp. 56°C. – MS, m/z (%): 296 [M⁺] (8), 267 [M⁺ – CH₂CH₃] (100). – ¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 0.81 (6H, t, CH₃C), 2.06 (4H, q, CH₂C), 2.27 (4H, s, CH₂), 2.46 (6H, s, CH₃N), 2.52 (6H, s, CH₃N), 6.9–7.1 (4H, m). – ¹¹B-NMR (C₆D₆, 28.75 MHz): δ = 46. – ¹³C-NMR (C₆D₆, 50.32 MHz): δ = 14.6, 23.6, 30 (br, CH₂B), 38.2, 41.0, 124.5, 129.5, 142.6, 147 (br, CB). – C₁₈H₃₀B₂N₂ (296.1): ber. C 73.00, H 10.24; gef. C 72.83, H 10.49.

Kristallstrukturanalysen von **6a** und **7a**^[15]: Tab. 1 enthält Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen. Die Intensitäten wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α-Strahlung, ω-scan) gemessen. Eine empirische Absorptionskorrektur für **7a** wurde durchgeführt. Die Strukturbestimmung erfolgte mit direkten Methoden. Wasserstoffatome wurden in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren eingegeben. Die Verfeinerung wurde mit allen gemessenen Reflexen gegen F² durchgeführt. Die Rechnungen wurden mit den Programmen SHELXS86 und SHELXL93^[16] durchgeführt.

* Herrn Prof. Dr. Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 49–51.
 [2] H. Michel, D. Steiner, S. Woçadlo, J. Allwohn, N. Stamatis, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 629–632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 607–610, und unveröffentlichte Ergebnisse.
 [3] A. Feßenbecker, H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2273–2278.
 [4] H. Schulz, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 987–991; **1992**, *125*, 993–997.
 [5] A. Berndt, B. Deobald, J. Hauß, H. Pritzkow, D. Steiner, W. Siebert, zur Publikation in *J. Organomet. Chem.* eingereicht.
 [6] J. Hauß, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**.
 [7] R. B. Bates, B. A. Hess, C. A. Ogle, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *103*, 5052–5058.
 [8] G. E. Herberich, U. Eigendorf, U. Englert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1397–1402.
 [9] M. Schlosser, J. Hartmann, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 544–545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 508–509.
 [10] G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 637–638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 642–643.
 [11] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*. Springer Verlag, Berlin, **1978**.
 [12] J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35–48.
 [13] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 769–770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 759–760; M. Drieß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 467–472.
 [14] H. Nöth, H. Schick, W. Meister, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 401–410.
 [15] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Leopoldshafen-Eggenstein, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400567 (**6a**), -400568 (**7a**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [16] G. M. Sheldrick, *SHELXS86*, Univ. Göttingen, **1986**, *SHELXL93*, Univ. Göttingen, **1993**.
 [17] E. Keller, *SCHAKAL88*, Universität Freiburg, **1988**.

[353/93]