

Notiz / Note

Synthese und Struktur von 5,6,11,12-Tetrakis(diisopropylamino)-5,6,11,12-tetrahydrodibenzo[*c,g*][1,2,5,6]tetraborocin[☆]

Albrecht Krämer, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

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

Eingegangen am 17. Januar 1994

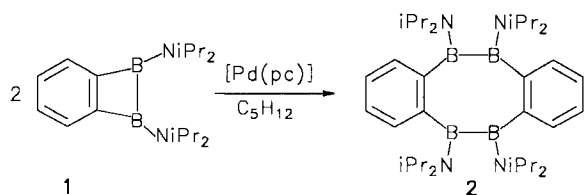
Key Words: 1,2-Benzodiborete, 1,2-dihydro- / Dibenzo[*c,g*][1,2,5,6]tetraborocine, 5,6,11,12-tetrakis(diisopropylamino)-**Synthesis and Structure of 5,6,11,12-Tetrakis(diisopropylamino)-5,6,11,12-tetrahydrodibenzo[*c,g*][1,2,5,6]tetraborocine[☆]**Catalytic dimerization of 1,2-bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-benzodiborete (**1**) with (phthalocyanine)palladium [Pd(pc)] leads to the eight-membered title compound **2** in95% yield. An X-ray structure analysis of **2** exhibits a chair conformation for the central C₄B₄ ring (folding angle along B1B2/B1'B2' 55.5°).

Bei der katalytischen Hydrierung des 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-diborets^[1] mittels H₂/Pd hatten wir unerwartet die Bildung des entsprechenden 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,5,6-tetraborocins^[2] beobachtet und herausgefunden, daß Pd(II)-Verbindungen, insbesondere das blaue (Phthalocyanin)palladium [Pd(pc)], die Dimerisierung des Diborets in hoher Ausbeute katalysieren^[3]. Weitere Untersuchungen zur Sondierung der Anwendungsbreite dieser Reaktion ergaben mit 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-diboretan^[4] keine Umsetzung, ebenso verliefen Versuche mit dem partiell ungesättigten 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-4-cyclohexen^[5] negativ. Diese Befunde deuten an, daß für die katalytische Dimerisierung von 1,2-Diboraheterocyclen die Anwesenheit einer zum Bor α -ständigen C=C-Doppelbindung notwendig ist. Wir nehmen an, daß Palladium(II)-Verbindungen eine elektrocyclische Ringöffnung des 1,2-Dihydro-1,2-diborets zum 1,4-Diborabutadien-Derivat katalysieren, das sich zum 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,5,6-tetraborocin dimerisiert.

Nicht bekannt war bisher, ob die Dimerisierung auch mit einem 1,2-Benzodiboret gelingen würde. Wir haben deshalb das von Kaufmann^[6] erstmals hergestellte 1,2-Dihydro-1,2-benzodiboret **1** in Pentan mit katalytischen Mengen Pd(pc) umgesetzt. Bei Raumtemperatur dimerisiert **1** rasch zum 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,5,6-tetraborocin-Derivat **2**, das kristallin ausfällt und nach zwei Stunden mit 95% Ausbeute isoliert wird. Das farblose Produkt zeigt eine gute thermische Stabilität, da bei fünfstündigem Erhitzen auf 135°C keine Umlagerung erfolgt, die bei 1,2,5,6-Tetrakis(diisopropylamino)-1,2,5,6-tetrahydro-1,2,5,6-tetraborocin unter Bildung eines C₄B₄-Käfigs^[3] beobachtet wird.

Die Konstitution von **2** folgt aus den spektroskopischen Daten. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt für die aromatischen Protonen eines *o*-substituierten Benzolderivates das typische, nicht vollständig aufgelöste 24-Linienspektrum. Die Zentren der beiden Multiplettsignale sind im Vergleich zum Edukt um 0.6 bzw. 0.9 ppm hochfeldverschoben. Für die Methinprotonen werden zwei Septettsignale beobachtet, wobei jeweils die Isopropyl-Gruppen eines Diisopropylamino-Substituenten magnetisch inäquivalent sind. Im Gegensatz zum Edukt **1** fehlt bei **2** die horizontale Spiegelebene, da vier Dublettsignale für die Methyl-Gruppen der Isopropyl-Substituenten gefunden werden (³*J* = 6.9 Hz). Die ¹¹B-Resonanz liegt mit $\delta = 55$ (*h*_{1/2} ca. 1000 Hz) im selben Bereich wie die für **1**. Im nichtentkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum beobachtet man in Übereinstimmung mit der Protonenresonanz vier Quartettsignale im Methylbereich und zwei Methindublettsignale bei $\delta = 49.2$ und 54.1 . Für die Benzo-C-Atome findet man zwei Dublettsignale bei $\delta = 124.9$ und 130.7 . Die borgebundenen Ring-C-Atome liefern ein verbreitertes Signal bei $\delta = 150$. Im Vergleich zum Edukt ist dieses Signal um 17 ppm nach höherem Feld verschoben. Der Molekülpeak tritt im Massenspektrum bei *m/z* = 596 mit einer relativen Intensität von 62% auf. Im wesentlichen erfolgt die Fragmentierung durch Abspaltung von Methyl-, Isopropyl- und Diisopropylamino-Gruppen.

Die Konstitution von **2** wird durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1). Das Molekül besitzt ein kristallographisch bedingtes Symmetriezentrum. Der Achtring nimmt die Sesselkonformation ein mit einem Faltungswinkel von 55.5° entlang der Linie B1B2/B1'B2'. Die ankondensierten Benzolringe sind nahezu coplanar (5.2°) mit der Ebene B1C1C2B2. Die Abstände liegen im erwarteten Bereich, nur die Bindung C1–C2 (1.43 Å) ist gegenüber der im Benzolmolekül aufgeweitet und länger als die anderen C–C-Bindungen. Der B–B-Abstand (1.73 Å) liegt zwischen den Werten, die für spannungsfreie (1.71 Å)^[7] und für gespannte Verbindungen (1.75 Å)^[1] gefunden wurden. Die B–C-Bindungen sind mit 1.58 Å in guter Übereinstimmung mit den Bindungslängen für B–C(sp³)-Bindungen (1.54–1.59 Å). Auch die B–N-Bindungen



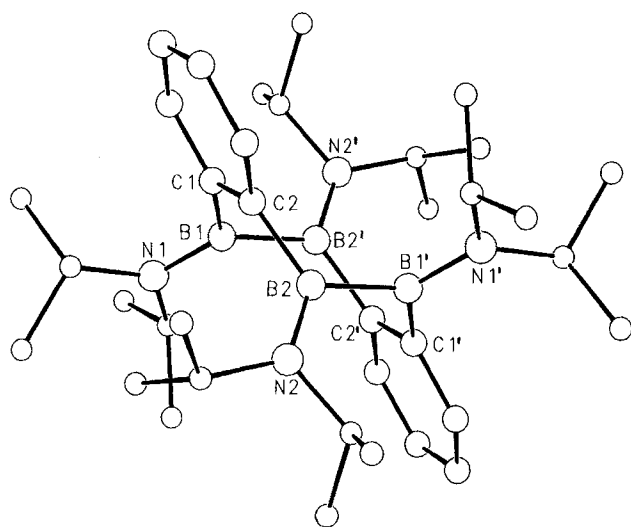


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1–B2' 1.737(5), B1–C1 1.587(4), C1–C2 1.427(4), C2–B2 1.581(4), B1–N1 1.405(3), B2–N2 1.409(3); B1–C1–C2 122.5(2), C1–C2–B2 124.3(2), B2'–B1–C1 116.6(3), B1'–B2–C2 119.9(3)

(1.40 Å) sind mit denen in **1** vergleichbar. Alle Ringatome sind planar koordiniert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR: Bruker AC-200 (^1H , ^{13}C), Jeol FX 90Q (^{11}B), Standard TMS bzw. $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$. – MS: MAT CH7 und MAT 8230 (70 eV).

5,6,11,12-Tetrakis(diisopropylamino)-5,6,11,12-tetrahydro-dibenzo[c,g][1,2,5,6]tetraborocin (2): Eine Lösung von 390 mg (1.31 mmol) **1**^[6] in 40 ml Pentan wird mit 13 mg (0.021 mmol) [Pd(pc)] versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Nach 10 min beginnt kristallines **2** auszufallen, das nach 2 h durch Abhebern der eingengengten Reaktionslösung isoliert wird; Ausb. 370 mg (95%), Schmp. >380°C. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 1.06 (d_a , 3J = 6.9 Hz, 12H, CH_3), 1.13 (d_a , 12H, CH_3), 1.18 (d_b , 12H, CH_3), 1.25 (d_b , 12H, CH_3), 3.77 (sept_a, 4H, CH), 3.94 (sept_b, 4H, CH); 7.18–7.25 (m, 4H, H_{ar}), 7.30–7.50 (m, 4H, H_{ar}). – $^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6): δ = 55 (br). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 23.97 (q, NCHCH_3), 24.72 (q, NCHCH_3),

26.04 (q, NCHCH_3), 26.31 (q, NCHCH_3), 49.24 (d, NCHCH_3), 54.09 (d, NCHCH_3), 123.98 (d, C_{ar}), 130.72 (d, C_{ar}), 150 (br, BC). – MS (EI), *m/z* (%): 596 [M^+] (62), 553 [$\text{M}^+ - i\text{Pr}$] (10), 496 [$\text{M}^+ - \text{NiPr}_2$] (3), 236 [$\text{MH}^+ - 3 \text{NiPr}_2 - i\text{Pr} - \text{Me}$] (77), 222 [$\text{M}^+ - \text{H} - 3 \text{NiPr}_2 - i\text{Pr} - 2 \text{Me}$] (100), 43 [$i\text{Pr}^+$] (94). – $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{B}_4\text{N}_4$ (596.2): ber. C 72.48, H 10.74, N 9.39; gef. C 71.81, H 10.93, N 9.15.

Röntgenstrukturanalyse von 2^[8]: Kristallographische Daten: $\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{B}_4\text{N}_4$, $M = 596.2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.576(5)$, $b = 12.869(6)$, $c = 12.932(8)$ Å, $\beta = 97.05(4)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1912$ Å³, $d_{\text{calc}} = 1.04$ g cm⁻³, $F(000) = 656$. – Intensitätsmessung: Kristallgröße $0.5 \times 0.7 \times 0.3$ mm, Siemens-Stoe-AED2-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, ω -scan, $\Theta_{\text{max}} = 25^\circ$, *hkl*-Bereich: $\pm 13, +15, +15$, 3555 gemessene Reflexe, davon 1654 beobachtet ($I > 2\sigma I$), empirische Absorptionskorrektur, $\mu = 0.3$ cm⁻¹, Transmissionskoeffizient 0.91–1.00. – Strukturbestimmung: Direkte Methoden, Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome in berechneten Lagen oder als Teil einer starren Gruppe mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert (226 Parameter), $R = 0.057$, $R_w = 0.065$ ($w = 1/\sigma^2 F$). Restelektronendichte 0.3 e Å⁻³. – Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86 durchgeführt^[9].

☆ Herrn Prof. Dr. Gottfried Märkl zum 65. Geburtstag gewidmet.

- [1] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 769–770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 759–760.
- [2] A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 963–964; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 926–927.
- [3] A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1989**, *44*, 96–98.
- [4] A. Krämer, J.-K. Uhm, S. E. Garner, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, *45*, 1019–1021.
- [5] G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 637–638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 642–643.
- [6] D. E. Kaufmann, persönliche Mitteilung 1988; D. E. Kaufmann, W. Schacht, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 383; D. E. Kaufmann, W. Schacht, R. Boese, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- [7] H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 658–664.
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Leopoldshafen-Eggenstein, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58204, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] G. M. Sheldrick, *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, Univ. of Cambridge, **1976**; *SHELXS86*, Univ. Göttingen, **1986**.

[16/94]