

## Notiz / Note

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

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

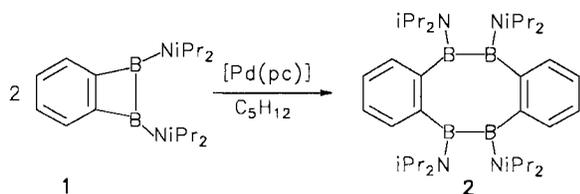
**Key Words:** 1,2-Benzodiborete, 1,2-dihydro- / Dibenzo[*c,g*][1,2,5,6]tetraborocine, 5,6,11,12-tetrakis(diisopropylamino)-**Synthesis and Structure of 5,6,11,12-Tetrakis(diisopropylamino)-5,6,11,12-tetrahydrodibenzo[*c,g*][1,2,5,6]tetraborocine<sup>☆</sup>**Catalytic dimerization of 1,2-bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-benzodiborete (**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 C<sub>4</sub>B<sub>4</sub> ring (folding angle along B1B2/B1'B2' 55.5°).

Bei der katalytischen Hydrierung des 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-diborets<sup>[1]</sup> mittels H<sub>2</sub>/Pd hatten wir unerwartet die Bildung des entsprechenden 1,2,5,6-Tetrahydro-1,2,5,6-tetraborocins<sup>[2]</sup> beobachtet und herausgefunden, daß Pd(II)-Verbindungen, insbesondere das blaue (Phthalocyanin)palladium [Pd(pc)], die Dimerisierung des Diborets in hoher Ausbeute katalysieren<sup>[3]</sup>. Weitere Untersuchungen zur Sondierung der Anwendungsbreite dieser Reaktion ergaben mit 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-diboretan<sup>[4]</sup> keine Umsetzung, ebenso verliefen Versuche mit dem partiell ungesättigten 1,2-Bis(dimethylamino)-1,2-dibora-4-cyclohexen<sup>[5]</sup> negativ. Diese Befunde deuten an, daß für die katalytische Dimerisierung von 1,2-Diboraheterocyclen die Anwesenheit einer zum Bor  $\alpha$ -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<sup>[6]</sup> 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 fünfständigem 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 C<sub>4</sub>B<sub>4</sub>-Käfigs<sup>[3]</sup> beobachtet wird.

Die Konstitution von **2** folgt aus den spektroskopischen Daten. Das <sup>1</sup>H-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 (<sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz). Die <sup>11</sup>B-Resonanz liegt mit  $\delta = 55$  (*h*<sub>1/2</sub> ca. 1000 Hz) im selben Bereich wie die für **1**. Im nichtentkoppelten <sup>13</sup>C-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)<sup>[7]</sup> und für gespannte Verbindungen (1.75 Å)<sup>[1]</sup> gefunden wurden. Die B–C-Bindungen sind mit 1.58 Å in guter Übereinstimmung mit den Bindungslängen für B–C(sp<sup>3</sup>)-Bindungen (1.54–1.59 Å). Auch die B–N-Bindungen



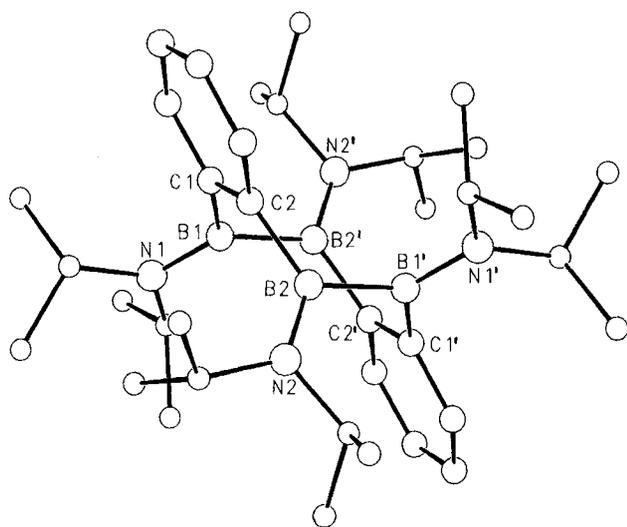


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: B1–B2' 1.737(5), B1–C1 1.587(4), C1–C2 1.427(4), C2–B2 1.581(4), B1–N1 1.405(3), B2–N2 1.409(3); B1–C1–C2 122.5(2), C1–C2–B2 124.3(2), B2'–B1–C1 116.6(3), B1'–B2–C2 119.9(3)

(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 ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), Jeol FX 90Q ( $^{11}\text{B}$ ), 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**<sup>[6]</sup> 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. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.06 ( $d_a$ ,  $^3J$  = 6.9 Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.13 ( $d_a$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.18 ( $d_b$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 ( $d_b$ , 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.77 (sept<sub>a</sub>, 4H, CH), 3.94 (sept<sub>b</sub>, 4H, CH); 7.18–7.25 (m, 4H,  $\text{H}_{ar}$ ), 7.30–7.50 (m, 4H,  $\text{H}_{ar}$ ). –  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 55 (br). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 23.97 (q,  $\text{NCHCH}_3$ ), 24.72 (q,  $\text{NCHCH}_3$ ),

26.04 (q,  $\text{NCHCH}_3$ ), 26.31 (q,  $\text{NCHCH}_3$ ), 49.24 (d,  $\text{NCHCH}_3$ ), 54.09 (d,  $\text{NCHCH}_3$ ), 123.98 (d,  $\text{C}_{ar}$ ), 130.72 (d,  $\text{C}_{ar}$ ), 150 (br, BC). – MS (EI), *m/z* (%): 596 [ $\text{M}^+$ ] (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*<sup>[8]</sup>: 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,  $\beta = 97.05(4)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 1912$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{calc}} = 1.04$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 656$ . – Intensitätsmessung: Kristallgröße  $0.5 \times 0.7 \times 0.3$  mm, Siemens-Stoe-AED2-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -scan,  $\Theta_{\text{max}} = 25^\circ$ , *hkl*-Bereich:  $\pm 13$ ,  $\pm 15$ ,  $\pm 15$ , 3555 gemessene Reflexe, davon 1654 beobachtet ( $I > 2\sigma I$ ), empirische Absorptionskorrektur,  $\mu = 0.3$  cm<sup>-1</sup>, 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<sup>-3</sup>. – Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86 durchgeführt<sup>[9]</sup>.

☆ 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]