

Notiz / Note

1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-benzodiboret – ein erstes thermisch stabiles 1,2-Dihydro-1,2-diboret[☆]

Dieter E. Kaufmann^{*a}, Roland Boese^b und Alexander Scheer^c

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal^a,
Leibnizstr. 6, D-38678 Clausthal-Zellerfeld

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen^b,
Universitätsstr. 5–7, D-45117 Essen

Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen^c,
Tammannstr. 4, D-37077 Göttingen

Eingegangen am 4. Juli 1994

Key Words: 1,2-Benzodiboret / 5,6,11,12-Dibenzotetraborocines / 1,6-Benzodiborocines

1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-benzodiborete – A First Thermally Stable 1,2-Dihydro-1,2-diborete[☆]

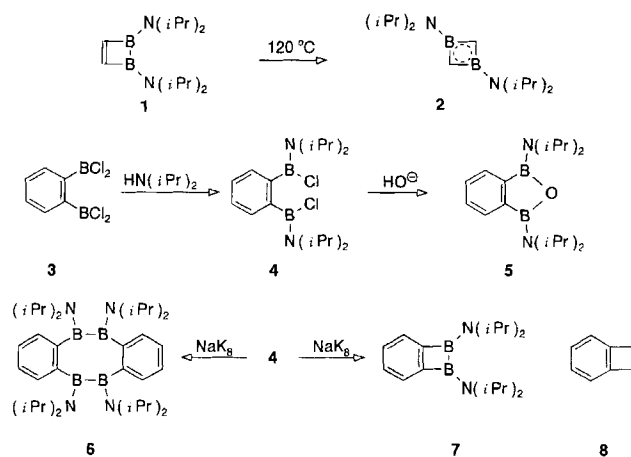
The synthesis of 1,2-bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-benzodiborete (**7**) succeeds in good yield by a twofold *ipso*-borylation of 1,2-bis(trimethylsilyl)benzene to give **3**, double amination to afford **4** and subsequent coupling with sodium/potassium alloy. Crystalline **7** is thermally stable; an X-ray crystallographic structure determination has been carried

out. In concentrated solution reaction of **4** with sodium/potassium alloy predominantly leads to the formation of the tetraborocine **6** by dimerization. In the presence of (phthalocyaninato)palladium as catalyst **7** reacts with 2 equivalents of dimethylacetylenedicarboxylate to give the benzo-annulated diborocine **12**.

Aus der Klasse der aliphatischen 1,2-Dihydro-1,2-diborete ist durch eine Arbeit von Hildenbrand, Pritzkow und Siebert bereits das Derivat **1** bekannt^[1,2]. Charakteristisch ist für dieses Molekül, daß es sich beim Erwärmen auf 120°C in das valenzisomere, thermodynamisch stabilere^[3] 1,3-Dihydro-1,3-diboret **2** umgelagert^[1]. Es ist deshalb interessant, die Zugänglichkeit, Stabilität, Struktur und Reaktionen des entsprechenden Benzo-anellierten Derivats zu untersuchen. Bedingt durch die Stabilität des ankondensierten aromatischen Systems sollte eine Isomerisierung nicht mehr leicht möglich sein.

Ausgehend von der von uns entwickelten Synthese von 1,2-Bis-(dichlorboryl)benzol (**3**) durch *ipso*-Borylierung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)benzol mit Bortrichlorid in Dichlormethan^[4] gelingt die zweifache Aminierung mit Diisopropylamin unter Bildung von **4** mit guter Ausbeute (87%). In Gegenwart von Wasser oder Hydroxid-Spuren erfolgt Hydrolyse zum Oxadiborol **5**, einer an der Luft bemerkenswert stabilen Verbindung. Die B–B-Kupplung zu **7** gelang mit Natrium/Kalium-Legierung in Benzol. Nach ursprünglich intensiver Blaufärbung konnten nach einigen Stunden farblose Kristalle isoliert werden, denen nach ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR- und Massenspektrum eindeutig die Struktur des 1,2-Dihydro-1,2-benzodiborets **7**^[5] zukamen.

Die Röntgenstrukturanalyse von durch Kristallisation aus einem Hexan/Dichlormethan-Gemisch gewonnenen Kristallen (*C*₂-symmetrisch) bestätigt diese Daten. Dabei ist die Bor–Bor-Bindung kürzer als in Diboranen(4)^[6] und vergleichbar mit der in 1,2-Bis-(diisopropylamino)-1,2-diboracyclopentan mit 1.723(8) Å^[7]. Während die B–N-Bindungen mit 1.398(2) Å (Mittelwert) trotz einer sterisch bedingten Torsion der NiPr₂-Gruppen (C10–N1–B1–B2



170.5° bzw. C7–N1–B1–B2 7.3°, H7...H13 2.11 Å) denen einer Doppelbindung entsprechen^[8], sind die B–C-Bindungen gegenüber dem 1,2-Diboracyclopentan-Derivat [1.618(7) Å] verkürzt, was darauf hindeutet, daß die leeren p-Orbitale mit dem anellierten π -System in Wechselwirkung treten. Dies führt zu einer Aufweitung der anellierten Bindung [C1–C2 1.423(2) Å] gegenüber Cyclobutabenol (**8**) [1.391(1) Å]^[9] und verursacht eine deutliche Bindungsalternanz im Sinne eines Mills-Nixon-Effekts^[10] (Abb. 1). Da die Winkelabweichungen im Benzol-Ring maximal 1.2° von 120° betragen, ist der Effekt der Kleinringanellierung und damit der gebogenen Bindungen im σ -Gerüst^[10c] hier als gering zu betrachten.

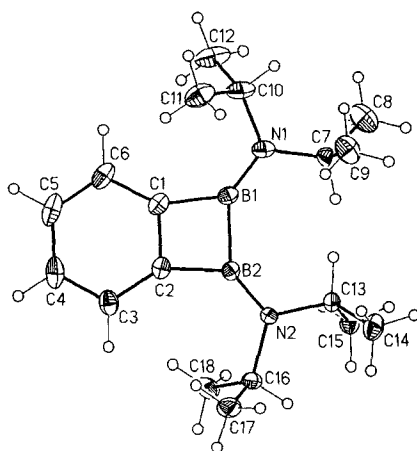


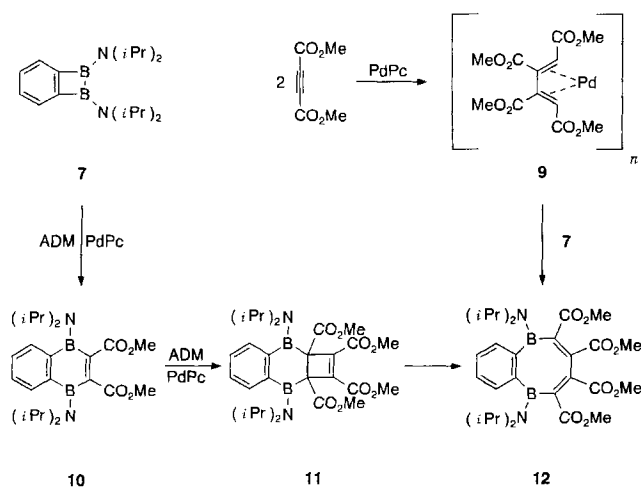
Abb. 1. Darstellung der Molekülstruktur von **7** (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, für H-Atome willkürlich); ausgewählte Abstände [Å] und -winkel [°]: B1–B2 1.727(2), B1–N1 1.398(2), B2–N2 1.397(2), B1–C1 1.593(2), B2–C2 1.591(2), C1–C2 1.423(2), C1–C6 1.410(2), C2–C3 1.406(2), C3–C4 1.387(2), C4–C5 1.392(2), C5–C6 1.386(2); C1–C6–C5 119.0(1), C2–C3–C4 119.1(1), C4–C5–C6 121.2(1), C3–C4–C5 120.9(1), C1–B1–B2 84.3(1), C2–B2–B1 84.1(1), B2–N2–C13 120.7(1), B1–N1–C7 120.5(1), B1–N1–C10 115.1(1), B2–N2–C16 115.2(1)

Das flüssige 1,2-Dihydro-1-benzoboret polymerisiert in Reinsubstanz bereits bei Temperaturen über 10°C^[11]. Das kristalline 1,2-Dihydro-1,2-diboret (Schmp. 117°C) läßt sich dagegen schmelzen und in Lösung auf 150°C erhitzen, ohne daß Polymerisation oder Dimerisierung zu beobachten sind und ist damit erstaunlich stabil.

Die Ausbeute an **7** ist abhängig von der Konzentration an **4** und dem momentanen Überschuß an Alkalimetall: Bei geringer Verdünnung und großem Metallüberschuß wird vorwiegend ein formales Dimer von **7** gebildet, das achtgliedrige 5,6,11,12-Tetrakis(diisopropylamino)-5,6,11,12-tetrahydro-5,6,11,12-dibenzotetraborocin (**6**)^[12].

Es ist bisher nicht gelungen, durch Zugabe von Cyclophilen wie Bis(trimethylsilyl)acetylen bei der Dimerisierung reaktive Zwischenprodukte abzufangen.

Alle Versuche, durch thermische Valenzisomerisierung von **7** in Gegenwart von Cyclophilen wie Aceton, Benzophenon oder Azodicarbonsäure-diethylester intermediär Dibora-*o*-chinodimethane zu erzeugen und zu den entsprechenden Cycloaddukten abzufangen, waren bisher ebenfalls nicht erfolgreich. Dagegen gelang in Gegenwart des Katalysators (Phthalocyaninato)palladium (PdPc) die se-



lektive Spaltung der B–B-Bindung und Addition von 2 Äquivalenten Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) in guter Ausbeute. Die ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-NMR- und MS-Daten sprechen eindeutig für die Konstitution eines 1,6-Bis(diisopropylamino)-1,6-dihydro-1,6-benzodiborocin-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylesters (**12**).

Hinweise auf den Bildungsmechanismus gibt es zur Zeit nicht. Denkbar ist einerseits eine vorgelagerte Dimerisierung des Acetylendiesters zu dem reaktiven (Dien)palladium-Komplex **9**^[13] mit nachfolgender Addition an **7** unter Spaltung der B–B-Bindung. Ein stufenweiser Bildungsweg kann ebenfalls diskutiert werden: Pd-katalysierte Addition eines Cyclophil-Moleküls unter Sechsringsbildung zu **10**, gefolgt von einer [2 + 2]-Cycloaddition unter Bildung von **11** mit nachfolgender Isomerisierung zu **12**.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian XL 200, Bruker AM 250; chemische Verschiebungen bezogen auf δ = 7.15 für [D₅]Benzol oder δ = 7.26 für Chloroform. – ¹³C-NMR: Varian XL 200, Bruker AM 250; δ = 77.00 für CDCl₃. – ¹¹B-NMR: Bruker WH 90; δ = 0 für (C₂H₅)₂O–BF₃. – MS: Varian MAT CH7 und Varian MAT 311A (Hochauflösung). – Alle Reaktionen wurden in wasserfreien Lösungsmitteln unter Ar durchgeführt.

1,2-Bis(chlordiisopropylaminoboryl)benzol (4): Zu einer Lösung von 11.22 g (46.8 mmol) 1,2-Bis(dichlorboryl)benzol (**3**) in 180 ml *n*-Hexan wurden langsam 26.13 ml (186.4 mmol) Diisopropylamin getropft. Dabei erwärmte sich die Reaktionslösung, und ein weißer voluminöser Niederschlag fiel aus. Nach beendeter Zugabe wurde 3 h zum Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit einer Fritte abgesaugt und das Lösungsmittel bei 10 Torr abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 10^{–3} Torr fraktioniert; Ausb. 13.5 g (78%) **4**, Sdp. 115–120°C/10^{–3} Torr. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.18 [d, 12H, CH(CH₃)₂], 1.49 [d, 12H, CH(CH₃)₂], 3.54 [sept, 2H, CH(CH₃)₂], 3.95 [sept, 2H, CH(CH₃)₂], 7.22–7.40 (m, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 21.4 (NCHCH₃), 23.3 (NCHCH₃), 45.3 (NCHCH₃), 52.0 (NCHCH₃), 127.0 (C_{Aryl}), 129.8 (C_{Aryl}), 144.2 (br., BC). – ¹¹B-NMR (28.9 MHz, CDCl₃): δ = 38.2. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 368 (20) [M⁺], 353 (52), 299 (37), 275 (42), 268 (54), 226 (31), 210 (20), 184 (12), 146 (47), 104 (20), 86 (100). – C₁₈H₃₂B₂Cl₂N₂: ber. 368.2129; gef. 368.2131 (MS).

1,3-Bis(diisopropylamino)-1,3-dihydro-2,1,3-benzooxadiborol (5): Eine Lösung von 3.70 g (10 mmol) **4** in 100 ml Benzol wurde mit 780 mg (21 mmol) nicht krustenfreier NaK₈-Legierung versetzt. Anschließend wurde 1 h auf 80°C erhitzt und dann filtriert. Beim Abziehen des Lösungsmittels bei 10 Torr bildete sich ein fester, schwarzer Rückstand, aus dem bei 180°C/10^{–5} Torr farblose Kristalle sublimierten; Ausb. 140 mg (8%) **5**, Schmp. 148°C. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 [d, 12H, CH(CH₃)₂], 1.42 [d, 12H, CH(CH₃)₂], 3.39 [sept, 2H, CH(CH₃)₂], 4.48 [sept, 2H, CH(CH₃)₂], 7.35 (m, 2H, Aromaten-H), 7.85 (m, 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 22.2 [CH(CH₃)₂], 24.3 [CH(CH₃)₂], 44.3 [CH(CH₃)₂], 47.5 [CH(CH₃)₂], 128.8 (C_{Aryl}), 130.9 (C_{Aryl}), 166 (br., BC). – ¹¹B-NMR (28.9 MHz, CDCl₃): δ = 32.0. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 314 (14) [M⁺], 299 (100), 257 (12), 215 (6), 199 (5), 158 (6), 130 (7), 101 (8), 86 (27), 44 (60). – C₁₈H₃₂B₂N₂O: ber. 314.2701; gef. 314.2700 (MS).

1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-benzodiboret (7): Zu einer Lösung von 2.25 g (6.1 mmol) **4** in 65 ml Benzol wurden

1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-benzodiboret

innerhalb 0.5 h 540 mg (14.5 mmol) NaK₈-Legierung gegeben. Die schwarze Lösung wurde bei Raumtemp. 1 d gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit einer Fritte abgesaugt. Das Lösungsmittel wurde bei 1 Torr entfernt und der Rückstand bei 90°C/10⁻⁴ Torr sublimiert; Ausb. 510 mg (28% **7**, farblose Kristalle, Schmp. 117°C. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.25 [d, 12 H, CH(CH₃)₂], 1.42 [d, 12 H, CH(CH₃)₂], 3.60 [sept, 2 H, CH(CH₃)₂], 4.12 [sept, 2 H, CH(CH₃)₂], 7.35 (m, 2 H, Aromaten-H), 7.82 (m, 2 H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 23.0 (NCHCH₃), 23.4 (NCHCH₃), 46.4 (NCHCH₃), 52.5 (NCHCH₃), 128.3 (C_{Ar}yl), 129.6 (C_{Ar}yl), 167 (br., BC). – ¹¹B-NMR (28.9 MHz, CDCl₃): δ = 46.2. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 298 (100) [M⁺], 283 (74), 255 (60), 241 (93), 213 (92), 199 (77), 186 (43), 171 (81), 156 (49), 144 (68), 128 (53), 113 (46), 93 (74), 86 (86), 68 (34). – C₁₈H₃₂B₂N₂: ber. 298.2752; gef. 298.2754 (MS).

5,6,11,12-Tetrakis(diisopropylamino)-5,6,11,12-tetrahydro-5,6,11,12-dibenzotetaborocin (6): Eine Lösung von 2.1 g (5.7 mmol) **4** in 45 ml Toluol wurden mit 1.0 g (27 mmol) NaK₈-Legierung versetzt. Nach 1tägigem Rühren bei Raumtemp. wurde die blauschwarze Lösung mit einer Fritte filtriert und das Lösungsmittel bei 10⁻¹ Torr entfernt. Aus *n*-Hexan kristallisierte **6** als farbloser Feststoff aus; Ausb. 0.54 g (32%) **6**. – ¹H-NMR (250 MHz, C₆D₆): δ = 1.05–1.50 [m, 48 H, CH(CH₃)₂], 3.75 [sept, 4 H, CH(CH₃)₂], 3.92 [sept, 4 H, CH(CH₃)₂], 7.08–7.18 (m, 4 H, Aromaten-H), 7.28–7.40 (m, 4 H, Aromaten-H). – ¹¹B-NMR (28.9 MHz, CDCl₃): δ = 55 (br.). – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 596 (62) [M⁺], 553 (11), 496 (4), 236 (78), 222 (100), 43 (94). – C₃₆H₆₄B₄N₄: ber. 596.5504; gef. 596.5507 (MS).

1,6-Bis(diisopropylamino)-1,6-dihydro-1,6-benzodiborocin-2,3,4,5-tetracarbonsäure-tetramethylester (12): Eine Lösung von 40 mg (0.13 mmol) **7** in 1 ml Benzol wurde mit 0.2 g (1.4 mmol) Acetylen-dicarbon säure-dimethylester versetzt. Danach wurde 4.1 mg (5 mol-%) (Phthalocyaninato)palladium zur Lösung gegeben und die Mischung 1 d auf 60°C erhitzt. Nach Abziehen aller leicht flüchtigen Komponenten wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie unter Schutzgas an 6 g Aluminiumoxid (Säule 2 × 7 cm; Dichlormethan) gereinigt (*R_f* = 0.42). Man erhielt 50 mg (66%) **12**. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.00–1.35 [m, 24 H, CH(CH₃)₂], 3.63 (s, 6 H, OCH₃), 3.66 (s, 6 H, OCH₃), 3.85 [sept, 2 H, CH(CH₃)₂], 4.23 [sept, 2 H, CH(CH₃)₂], 7.17–7.25 (m, 2 H, Aromaten-H), 7.32–7.41 (m, 2 H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 23.27 [CH(CH₃)₂], 23.54 [CH(CH₃)₂], 25.91 [CH(CH₃)₂], 26.53 [CH(CH₃)₂], 49.40 (OCH₃), 49.96 [CH(CH₃)₂], 50.48 [CH(CH₃)₂], 52.52 (OCH₃), 127.11, 128.29, 130.30, 132.71, 155.26 (br., BC), 165.01 (C=O), 168.88 (C=O). – ¹¹B-NMR (28.9 MHz, CDCl₃): δ = 41.0. – MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 582 (2) [M⁺], 482 (6), 243 (20), 200 (22), 184 (18), 168 (24), 154 (78), 142 (64), 126 (40), 100 (100), 73 (18), 68 (40), 43 (66). – C₃₀H₄₄B₂N₂O₈: ber. 582.3284; gef. 582.3283 (MS).

Strukturbestimmung von 7: Ein Kristall der etwaigen Größe 0.53 · 0.38 · 0.17 mm wurde mit einem R3m/V-Nicolet-Vierkreisdiffrakto-

meter (Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator) bei 120 K vermessen. Kristallsystem: monoklin; Zelldimensionen verfeinert aus den Diffraktometerwinkeln von 30 zentrierten Reflexen im 2 Θ -Bereich 20–25°; *a* = 10.5196(12), *b* = 11.2832(16), *c* = 16.0382 (23) Å; β = 94.27(1)°; *V* = 1897.98(44) Å³; Raumgruppe *P2₁/n* (Nr. 14); *Z* = 4; ρ_{ber.} = 1.043 g cm⁻³; μ = 0.06 mm⁻¹; 2 Θ _{max} = 60°; 5520 unabhängige Intensitäten, davon 4251 beobachtet [*F_o* > 4σ(*F*)]. Die Strukturlösung mit Direkten Methoden und Strukturverfeinerung erfolgte mit dem SHELXTL-Plus-Programmpaket (Vers. 4.11/V); 263 Parameter bei der Verfeinerung mit anisotropen Versetzungsfaktoren; die Wasserstoff-Atome wurden als starre Gruppen (C–H-Abstand 0.96 Å, H–C–H-Winkel 109°) mit gruppenweise gleichen isotropen Versetzungsfaktoren einbezogen. *R* = 0.0556; *R_w* = 0.0617, *w*⁻¹ = [σ²(*F_o*) + 0.00307 · *F_o*²]; maximale Restelektronendichte: 0.42 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401088, der Autorennamen und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

- * Herrn Prof. Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet.
 [1] M. Hildenbrand, H. Pritzko, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 759.
 [2] A. Krämer, H. Pritzko, W. Siebert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 927.
 [3] [3a] K. Krogh-Jespersen, D. S. Cremer, J. D. Dill, A. Pople, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2589. – [3b] P. von Ragué Schleyer, P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 374. – [3c] P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2773.
 [4] D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 901.
 [5] Vorgetragen auf der Tagung Imeboron VII, 30.7.–3.8.1990, Torun, Polen; D. Kaufmann, W. Schacht, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 383.
 [6] S. J. Andrews, A. J. Welch, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *88*, 153.
 [7] G. E. Herberich, C. Ganter, L. Wesemann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 912.
 [8] [8a] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser, *Struct. Chem.* **1992**, *3*, 399. – [8b] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser in *Molecules in Natural Science and Medicine* (Eds.: Z. B. Maksić, M. Eckert-Maksić), Ellis Horwood, New York, **1991**, 103.
 [9] R. Boese, D. Blaeser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 304.
 [10] [10a] W. H. Mills, I. G. Nixon, *J. Chem. Soc.* **1930**, 2510. – [10b] Theoretische Studien zum Mills-Nixon-Effekt, s. z. B. Maksić, M. Eckert-Maksić, M. Hodošček, W. Koch, D. Kovacek in *Molecules in Natural Science and Medicine* (Eds.: Z. B. Maksić, M. Eckert-Maksić), Ellis Horwood, New York, **1991**, 333. – [10c] R. Boese, D. Bläser, W. E. Billups, M. M. Haley, A. H. Maulitz, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 313; sowie dort zitierte Literatur.
 [11] W. Schacht, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *339*, 33.
 [12] A. Krämer, H. Pritzko, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1047.
 [13] K. Mosely, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 169.

[251/94]