

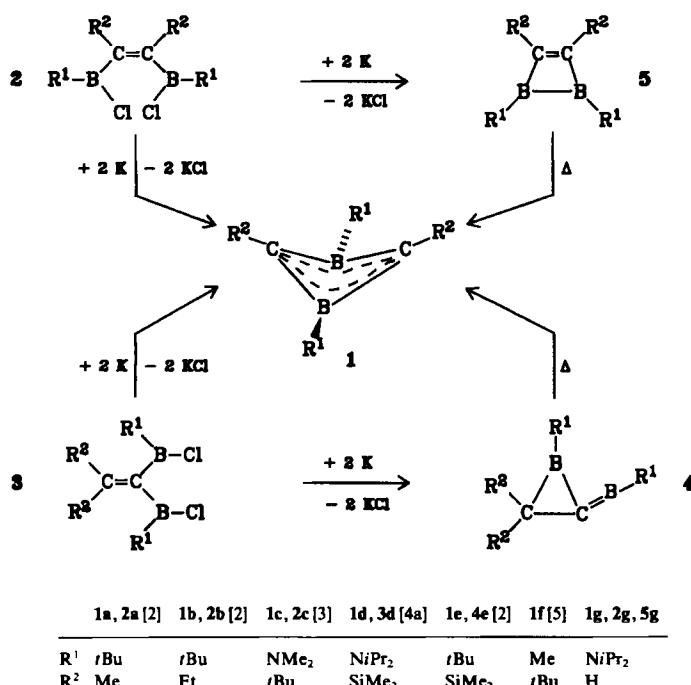
## 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-diboret<sup>\*\*</sup>

Von Manfred Hildenbrand, Hans Pritzkow und

Walter Siebert\*

Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

MO-Rechnungen haben für das C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-System die gefaltete 1,3-Dihydro-1,3-diboret-Struktur **1** als energetisch günstigstes Isomer<sup>[1]</sup> ergeben. **1** konnte auf mehreren Wegen<sup>[2-5]</sup> hergestellt werden; die Struktur wurde röntgenographisch an den Verbindungen **1c** und **1d** gesichert. Die Enthalogenierung der Chlorborane **2a-c** mit Na/K-Legierung führt zu **1a-c**; **1d** entsteht aus **3d** und **1e** durch thermische Umlagerung des primär gebildeten Borandiylborans **4e**. **1f** wird neben anderen Verbindungen aus tBu-C≡C-tBu, MeBBr<sub>2</sub> und C<sub>8</sub>K erhalten<sup>[5]</sup>. **1** sollte auch durch Umlagerung des 7-17 kcal/mol<sup>[1]</sup> energiereicheren Isomers vom Typ **5** zugänglich sein. Nach vergeblichen Syntheseversuchen für 1,2-Dihydro-1,2-diborete<sup>[3,6]</sup> berichten wir nun über die Herstellung und Struktur von **5g**, dem ersten Derivat von 1,2-Dihydro-1,2-diboret<sup>[4b]</sup>.



Die Umsetzung des aus B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> und Acetylen erhaltenen 1,2-Bis(dichlorboryl)ethens **2** (R<sup>1</sup>=Cl, R<sup>2</sup>=H)<sup>[7]</sup> mit Diisopropylamin liefert **2g**<sup>[8]</sup>, das sich mit Na/K-Legierung in siedendem Benzol enthalogenieren lässt. Man erhält farblose Kristalle in 55% Ausbeute. Daß es sich hierbei um das 1,2-Dihydro-1,2-diboret **5g** handelt, folgt aus den NMR-Daten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum treten zwei um  $\Delta\delta=0.48$  getrennte Septetts sowie zwei Doublets für die Methylgruppen der Isopropylsubstituenten am Stickstoffatom und ein breites Singulett ( $\delta=8.87$ ) für die olefinischen Protonen auf. Bei einer 1,3-Anordnung der Boratome ist nur ein Septett zu erwarten. Die Ringkohlenstoffatome werden bei  $\delta(^{13}\text{C})=178.8$  gefunden, während 1,3-Dihydro-1,3-diborete  $\delta$ -Werte von 37–126<sup>[2-5]</sup> liefern. Auch die <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebung von  $\delta=46.5$  liegt außerhalb

[\*] Prof. Dr. W. Siebert, M. Hildenbrand, Dr. H. Pritzkow  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

des Bereiches für Verbindungen des Typs **1** ( $\delta=31-34$ <sup>[3,4b]</sup>); sie spricht für eine Dialkyl-diamino-diboran(4)-Verbindung<sup>[9]</sup>. Weder im IR- noch im Raman-Spektrum tritt zwischen 2100 und 1520 cm<sup>-1</sup> bzw. 2100 und 1510 cm<sup>-1</sup> eine C=C-Bande auf. Die aus den NMR- und MS-Daten abgeleitete 1,2-Dihydro-1,2-diboret-Struktur wird röntgenographisch<sup>[10]</sup> bewiesen (Abb. 1).

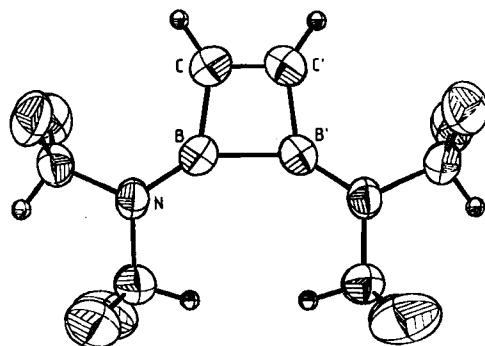


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **5g** (Schwingungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit, für H-Atome willkürlich; Methyl-H-Atome sind weggelassen). Bindungsängste [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] (Standardabweichungen 0.01  $\text{\AA}$  bzw. 0.5°): CC' 1.31, BB' 1.75, BC 1.58, BN 1.38; CBB' 82.0, BCC' 98.0, NBB' 146.7.

Das Molekül liegt auf einer kristallographisch zweizähligen Achse. Der C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>-Ring ist eben ( $\pm 0.007 \text{\AA}$ ), die NC<sub>2</sub>-Atome der Aminogruppen liegen in der Ringebene. Der BB-Abstand ist länger als in einem nicht gespannten 1,2,4,5-Tetraborinan<sup>[11]</sup>. Der BC-Abstand stimmt gut mit den Werten für eine BC-Einfachbindung im 1,3-Diboretan<sup>[4a]</sup> und 1,2,4,5-Tetraborinan<sup>[11]</sup> überein, ist aber deutlich länger als in **1c** (1.50  $\text{\AA}$ ) und **1d** (1.52  $\text{\AA}$ ). Die Rechnungen<sup>[1]</sup> für **5** ergeben eine etwas längere CC-Doppel- und eine kürzere BB-Einfachbindung.

Die aufgrund der Rechnungen<sup>[1]</sup> zu erwartende Umlagerung von **5g** in **1g** findet durch Erhitzen der Probe in [D<sub>8</sub>]Toluol auf 120°C statt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint nach 30 min ein neues Singulett bei  $\delta=2.21$ , das auf Kosten des Tieffeldsignals ( $\delta=8.87$ ) anwächst. Fünfstündiges Erhitzen bewirkt eine Umwandlung >95%; das Singulett bei  $\delta=8.87$  ist kaum noch erkennbar, und aus den ursprünglich vorhandenen zwei Septetts für **5g** ist ein Septett bei  $\delta=3.50$  entstanden. Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum wird eine Hochfeldverschiebung von  $\delta=46.5$  auf 37.3, im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum für die Ringkohlenstoffatome von  $\delta=178.8$  auf 37.5 gefunden. Analoge Umlagerungen könnten aufgrund niedriger Aktivierungsenergien bereits bei der Temperatur zur Enthalogenierung von anderen Derivaten ablaufen und somit die Bildung von **1** aus **2** erklären.

Ein Vergleich der Strukturen von **1c** und **1d** mit der Struktur von **5g** lehrt, daß im gefalteten **1** die beiden  $\pi$ -Elektronen delokalisiert sind, während sie im planaren **5** in der CC-Doppelbindung lokalisiert sind. Somit stützen unsere Ergebnisse die theoretischen Aussagen<sup>[11]</sup> hinsichtlich der Bindungsverhältnisse und relativen Stabilitäten von **1** und **5**.

Eingegangen am 25. März,  
in veränderter Fassung am 13. Mai 1985 [Z 1238]

[1] a) K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589; b) P. von R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 374; c) P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2773.

- [2] R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 372.
- [3] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 371.
- [4] a) P. Hornbach, H. Pritzkow, W. Siebert, unveröffentlicht; b) M. Hildenbrand, geplante Dissertation, Universität Heidelberg 1985.
- [5] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 48.
- [6] W. Siebert, M. El-Din, M. El-Essawi, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1480.
- [7] P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 6368.
- [8] **2g:** Zu 2.82 g (15 mmol)  $\text{Cl}_2\text{BCH}=\text{CHBCl}_2$  in 30 mL Hexan werden 6.06 g (60 mmol)  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  in 20 mL Hexan unter Rühren getropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h am Rückfluß erhitzt, danach wird vom ausgespaltenen  $i\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  abfiltriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand bei  $94^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr destilliert. Ausbeute: 3.48 g (10.9 mmol, 73%),  $F_p=49\text{--}51^\circ\text{C}$  (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.18$  (d, 12 H), 1.29 (d, 12 H, jeweils  $^3J(\text{HH})=6.8$  Hz), 3.81 (m, 4 H), 6.61 (s, 2 H);  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=35.2$  (s). - **5g:** 3.48 g (10.9 mmol) **2g** und 0.89 g (24 mval)  $\text{NaK}_8$  werden in 20 mL  $\text{C}_6\text{H}_6$  45 min am Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittel bei 50 Torr abgezogen und **5g** aus dem übrigen Rückstand bei  $40^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr sublimiert. Ausbeute: 1.48 g (6 mmol, 55%),  $F_p=54\text{--}55^\circ\text{C}$  (aus  $\text{Et}_2\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.16$  (d, 12 H), 1.24 (d, 12 H), 3.40 (sept., 2 H), 3.88 (sept., 2 H, jeweils  $^3J(\text{HH})=6.6$  Hz), 8.54 (s, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=23.0$  (q, 4 C,  $\text{CH}_3$ ), 25.2 (q, 4 C,  $\text{CH}_3$ , jeweils  $^1J(\text{CH})=123$  Hz), 46.1 (d, 2 C, NC), 52.7 (d, 2 C, NC, jeweils  $^1J(\text{CH})=134$  Hz), 178.8 (d, 2 C,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $^1J(\text{CH})=145$  Hz); MS:  $m/z$  248 ( $M^+$ , 94%), 233 ( $M^+ - \text{Me}$ , 20%), 205 ( $M^+ - i\text{Pr}$ , 61%), 163 (205 -  $\text{CMe}_2$ , 40%), 121 (163 -  $\text{CMe}_2$ , 38%). - **1g:**  $^1\text{H-NMR}$  ([ $D_8$ ]Toluol):  $\delta=1.40$  (d, 12 H), 1.44 (d, 12 H), 3.50 (sept., 4 H, jeweils  $^3J(\text{HH})=6.6$  Hz), 2.21 (s, 2 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ([ $D_8$ ]Toluol):  $\delta=24.0$  (q, 4 C,  $\text{CH}_3$ ), 25.3 (q, 4 C,  $\text{CH}_3$ , jeweils  $^1J(\text{CH})=125$  Hz), 37.5 (d, 2 C, BC,  $^1J(\text{CH})=162$  Hz), 51.8 (d, 4 C, NC,  $^1J(\text{CH})=133$  Hz);  $^{11}\text{B-NMR}$  ([ $D_8$ ]Toluol):  $\delta=37.3$  (s).
- [9] H. Nöth, B. Wrackmeyer: *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin 1978, S. 259.
- [10] **59:** Raumgruppe F2dd,  $a=8.267(5)$ ,  $b=19.372(10)$ ,  $c=22.466(15)$  Å,  $V=3598$  Å $^3$ ,  $Z=8$ . 632 beobachtete Reflexe (Stoe-Zweikreisdiffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung),  $R=0.076$ ,  $R_w=0.051$  (B, C und N anisotrop verfeinert). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51382, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] H. Fisch, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 608.

## Cyclohepta[a]phenalen-6,12-dion und sein Dikation

Von Shigeyasu Kuroda\*, Yuriko Fukuyama,  
Tomohiko Tsuchida, Eishi Tanaka und Syuzi Hirooka

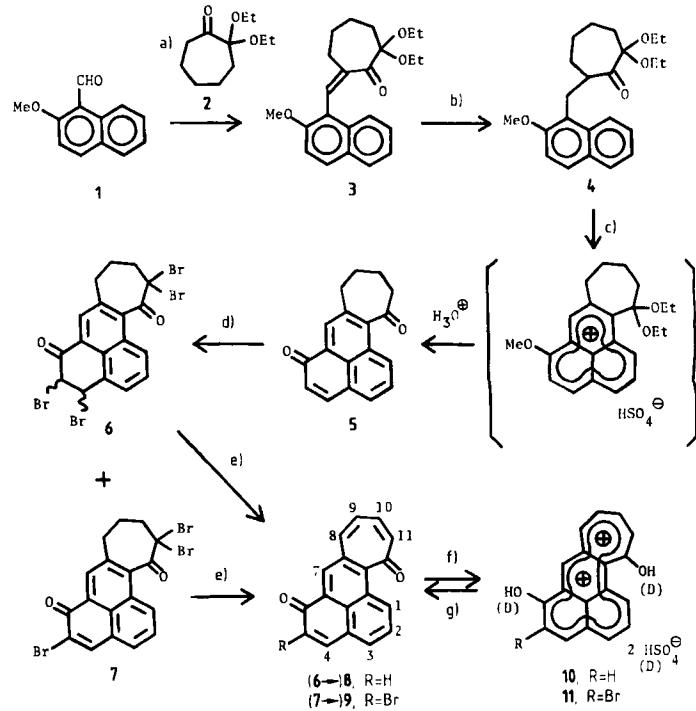
Über nichtbenzoide Chinone mit mehr als drei Ringen ist wenig bekannt<sup>[1]</sup>. Wir berichten über die erste Synthese und die Eigenschaften des neuartigen tetracyclischen Chinons Cyclohepta[a]phenalen-6,12-dion **8** und seines Dikations **10** sowie über die der entsprechenden 5-Brom-Derivate **9** bzw. **11**. Uns interessiert, ob diese Chinone und Dikationen diatrop oder paratrop sind. Das Ringstromverhalten sollte nämlich umgekehrt wie beim unbekannten – vermutlich aromatischen<sup>[2]</sup> – Stamm-Kohlenwasserstoff Cyclohepta[a]phenalen sein, sofern es in diesem System beim Übergang vom Kohlenwasserstoff zum Chinon und Dikation ebenso wechselt wie im Heptalensystem<sup>[3]</sup>.

Schema 1 zeigt den Syntheseweg. Durch Erhitzen von 2-Methoxy-1-naphthaldehyd **1** mit 2,2-Diethoxycycloheptanon **2** in Gegenwart von NaOMe entstand **3** (78% Ausbeute), dessen katalytische Hydrierung das gesättigte Keton **4** ergab (>90%). Die Cyclodehydratation von **4** führte zu **5** (60%), das mit Pyridiniumtribromid in Chloroform bei

[\*] Dr. S. Kuroda, Y. Fukuyama, T. Tsuchida, E. Tanaka,

Prof. Dr. S. Hirooka

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering  
Toyama University, Takaoka, Toyama 933 (Japan)



Schema 1. a) NaOMe, wasserfreies Tetrahydrofuran, Rückfluß, 3 h. b)  $\text{H}_2/\text{PtO}_2$ , 2.7 atm, 3 h. c) 85%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 45°C, 25 min. d)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHBr}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 2.5 equiv.  $\text{LiCl}$ , Dimethylformamid, 90°C, 30 min. e) conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{D}_2\text{SO}_4$ . f) conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{D}_2\text{SO}_4$ . g)  $\text{H}_2\text{O}$  im Überschuß.

10°C in ca. 12 h zu **6** (93%) und **7** (Spuren) bromiert wurde. Unter schärferen Bedingungen (50°C, 3 h) bildeten sich **7** als Hauptprodukt (63%) und **6** (23%). Bei Behandlung von **6** mit  $\text{LiCl}$  in Dimethylformamid<sup>[4]</sup> entstand in einem Schritt das Stamm-Chinon **8** als luftstabile Nadeln in 80% Ausbeute. Die gleiche Behandlung wandelte **7** in das 5-Brom-Chinon **9** um (73%).

Tabelle 1. Einige physikalische Eigenschaften der Chinone und Dikationen.

**8**, gelbe Nadeln,  $F_p=209\text{--}212^\circ\text{C}$ ; IR (KBr):  $\nu=3040, 1640$  (C=O), 1618, 1580 (C=O), 840 cm $^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta=8.67$  (dd,  $J=1.5, 8.5$  Hz, 1-H), 8.62 (s, 7-H), 7.70 (d,  $J=9.8$  Hz, 4-H), 7.67 (m, 2-H), 7.54 (m, 3-H), 7.48 (d,  $J=10.0, 8.8$  Hz), 6.92 (m, 9,10,11-H), 6.65 (d,  $J=9.8$  Hz, 5-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta=191.2$  (C=O, C-12), 184.7 (C=O, C-6), 143.1 (C-4), 137.1 (C-8), 134.5 (C-10), 133.0 (C-7), 132.7 (C-11), 131.9 (C-3), 130.4 (C-1), 128.8 (C-9), 128.4 (C-5), 127.6 (C-2), 140.0, 133.4, 130.8, 130.6, 128.4, 128.0 (quart. C); UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}=416$  ( $\lg \epsilon=3.86$ ), 319 (3.97), 268 nm (4.14); MS:  $m/z$  258 ( $M^+$ ). - **10**,  $^1\text{H-NMR}$  (conc.  $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz):  $\delta=10.25$  (s, 7-H), 10.16 (d,  $J=7.7$  Hz, 1-H), 9.36 (bd,  $J=10.1$  Hz, 8-H), 9.34 (bd,  $J=9.3$  Hz, 4-H), 8.90 (dd,  $J=8.8, 10.9$  Hz, 10-H), 8.90 (d,  $J=7.8$  Hz, 3-H), 8.70 (d,  $J=10.9$  Hz, 11-H), 8.62 (dd,  $J=8.8, 10.1$  Hz, 9-H), 8.42 (dd,  $J=7.8, 8.7$  Hz, 2-H), 7.85 (d,  $J=9.3$  Hz, 5-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (conc.  $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz):  $\delta=182.7$  (C=OH, C-12), 181.9 (C=OH, C-6), 165.2 (C-4), 154.9 (C-10), 152.5 (C-8), 148.0 (C-1); 146.9 (C-3), 141.8 (C-7), 138.5 (C-5), 132.7 (C-11), 131.4 (C-9), 120.1 (C-2), 140.2, 138.1, 129.7, 127.2, 126.4, 125.0 (quart. C); UV (conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}}=548$  ( $\lg \epsilon=2.25$ ), 493 (2.98), 268 nm (3.14).

**9**, gelbe Nadeln,  $F_p=225^\circ\text{C}$  (Zers.); IR (KBr):  $\nu=1655$  (C=O), 1610, 1582 (C=O), 795 cm $^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta=8.85$  (s, 7-H), 8.76 (dd,  $J=1.8, 8.0$  Hz, 1-H), 8.27 (s, 4-H), 7.78 (dd,  $J=1.8, 8.0$  Hz, 3-H), 7.64 (t,  $J=8.0$  Hz, 2-H), 7.60 (dd,  $J=2.0, 10.5$  Hz, 8-H), 6.98 (m, 9,10,11-H);  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum konnte wegen zu geringer Löslichkeit von **9** nicht aufgenommen werden; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}=425$  ( $\lg \epsilon=4.08$ ), 332 (4.08), 295 nm (4.28); MS:  $m/z$  338 ( $M^+$ ). - **13**,  $^1\text{H-NMR}$  (conc.  $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 90 MHz):  $\delta=10.39$  (s, 7-H), 10.23 (d,  $J=8.6$  Hz, 1-H), 9.65 (s, 4-H), 9.41 (d,  $J=10.0$  Hz, 8-H), 9.03 (md, 3-H, 10-H), 8.72 (m, 11-H, 9-H), 8.48 (dd,  $J=7.5, 8.5$  Hz, 2-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (conc.  $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 90 MHz):  $\delta=182.9$  (C=OH, C-12), 176.2 (C=OH, C-6), 165.9 (C-4), 155.6 (C-10), 152.5 (C-8), 150.3 (C-1), 139.0 (C-3), 138.9 (C-7), 132.1 (C-11), 131.9 (C-9), 114.8 (C-2), C-5: Signal zu intensitätsschwach, 140.3, 138.5, 130.0, 127.2, 126.3, 123.9 (quart. C); UV (conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}}=580$  ( $\lg \epsilon=3.76$ ), 504 (4.26), 376 nm (4.46)