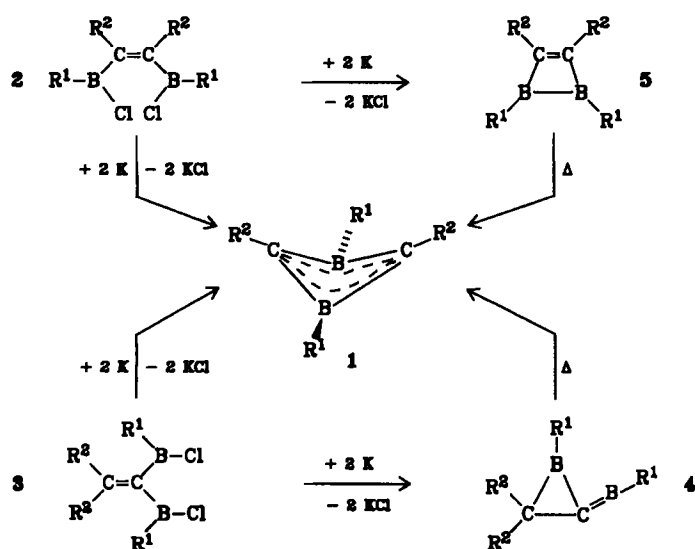


# 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-diboret\*\*

Von Manfred Hildenbrand, Hans Pritzkow und Walter Siebert\*

Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

MO-Rechnungen haben für das  $C_2B_2H_4$ -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 Enthalo-genierung der Chlorborane **2a-c** mit Na/K-Legierung führt zu **1a-c**; **1d** entsteht aus **3d** und **1e** durch thermische Umlagerung des primär gebildeten Borandiylborirans **4e**. **1f** wird neben anderen Verbindungen aus  $tBu-C\equiv C-tBu$ ,  $MeBBR_2$  und  $C_8K$  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 Synthesversuchen 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>.



	1a, 2a [2]	1b, 2b [2]	1c, 2c [3]	1d, 3d [4a]	1e, 4e [2]	1f [5]	1g, 2g, 5g
R <sup>1</sup>	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	NMe <sub>2</sub>	NiPr <sub>2</sub>	<i>t</i> Bu	Me	NiPr <sub>2</sub>
R <sup>2</sup>	Me	Et	<i>t</i> Bu	SiMe <sub>3</sub>	SiMe <sub>3</sub>	<i>t</i> Bu	H

Die Umsetzung des aus  $B_2Cl_4$  und Acetylen erhaltenen 1,2-Bis(dichlorboryl)ethens **2** ( $R^1=Cl$ ,  $R^2=H$ )<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  $^1H$ -NMR-Spektrum treten zwei um  $\Delta\delta=0.48$  getrennte Septetts sowie zwei Dubletts 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  $\delta(^{13}C)=178.8$  gefunden, während 1,3-Dihydro-1,3-diborete  $\delta$ -Werte von 37-126<sup>[2-5]</sup> liefern. Auch die  $^{11}B$ -NMR-Verschiebung von  $\delta=46.5$  liegt außerhalb

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  $cm^{-1}$  bzw. 2100 und 1510  $cm^{-1}$  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).

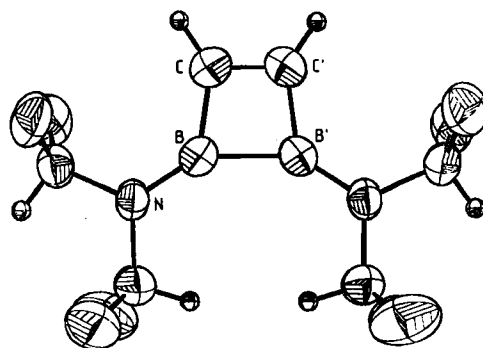


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **5g** (Schwungungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit, für H-Atome willkürlich; Methyl-H-Atome sind weggelassen). Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (Standardabweichungen 0.01 Å bzw. 0.5°): CC' 1.31, BB' 1.75, BC 1.58, BN 1.38; CBB' 82.0, BCC' 98.0, NBB' 146.7.

Das Molekül liegt auf einer kristallographisch zweizähligen Achse. Der  $C_2B_2$ -Ring ist eben ( $\pm 0.007$  Å), die  $NC_2$ -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 Å) und **1d** (1.52 Å). 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  $[D_8]Toluol$  auf 120°C statt. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum erscheint nach 30 min ein neues Singulett bei  $\delta=2.21$ , das auf Kosten des Tieffeldsignals ( $\delta=8.87$ ) anwächst. Fünftündiges 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  $^{11}B$ -NMR-Spektrum wird eine Hochfeldverschiebung von  $\delta=46.5$  auf 37.3, im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum für die Ringkohlenstoffatome von  $\delta=178.8$  auf 37.5 gefunden. Analoge Umlagerungen könnten aufgrund niedriger Aktivierungsenergien bereits bei der Temperatur zur Enthalo-genierung 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>[1]</sup> hinsichtlich der Bindungsverhältnisse und relativen Stabilitäten von **1** und **5**.

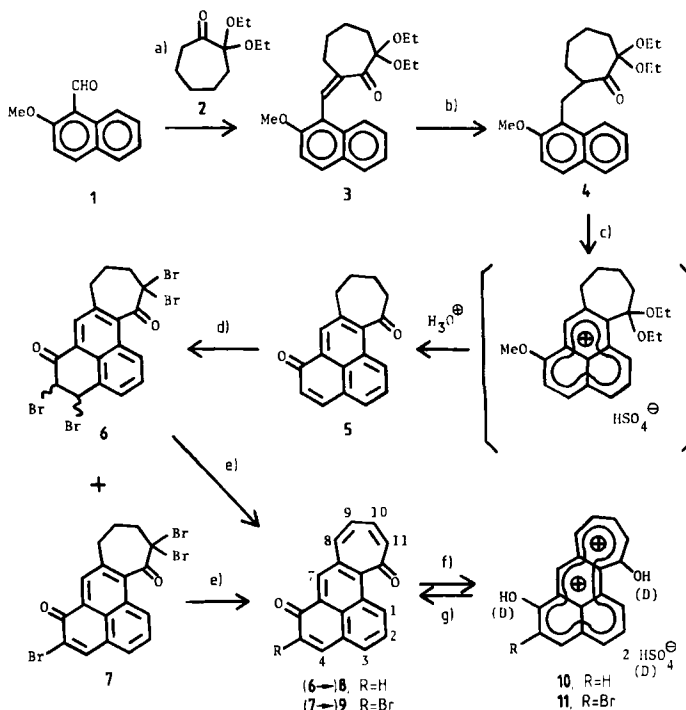
Eingegangen am 25. März,  
in veränderter Fassung am 13. Mai 1985 [Z 1238]

[\*] 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.

[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 ausgefallenen  $i\text{Pr}_2\text{NH}_2\text{Cl}$  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%),  $\text{Fp}=49-51^\circ\text{C}$  (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);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=35.2$  (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 öligen Rückstand bei  $40^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr sublimiert. Ausbeute: 1.48 g (6 mmol, 55%),  $\text{Fp}=54-55^\circ\text{C}$  (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, C=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**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ /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);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ /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);  $^{13}\text{B-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ /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<sup>3</sup>,  $Z=8$ . 632 beobachtete Reflexe (Stoe-Zweikreisdiffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -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.



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

$10^\circ\text{C}$  in ca. 12 h zu **6** (93%) und **7** (Spuren) bromiert wurde. Unter schärferen Bedingungen ( $50^\circ\text{C}$ , 3 h) bildeten sich **7** als Hauptprodukt (63%) und **6** (23%). Bei Behandlung von **6** mit 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.

<p><b>8</b>, gelbe Nadeln, <math>\text{Fp}=209-212^\circ\text{C}</math>; IR (KBr): <math>\nu=3040</math>, 1640 (C=O), 1618, 1580 (C=O), <math>840\text{ cm}^{-1}</math>; <math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CDCl}_3</math>, 90 MHz): <math>\delta=8.67</math> (dd, <math>J=1.5</math>, 8.5 Hz, 1-H), 8.62 (s, 7-H), 7.70 (d, <math>J=9.8</math> Hz, 4-H), 7.67 (m, 2-H), 7.54 (m, 3-H), 7.48 (d, <math>J=10.0</math>, 8-H), 6.92 (m, 9,10,11-H), 6.65 (d, <math>J=9.8</math> Hz, 5-H); <math>^{13}\text{C-NMR}</math> (<math>\text{CDCl}_3</math>, 90 MHz): <math>\delta=191.2</math> (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): <math>\lambda_{\text{max}}=416</math> (<math>\lg \epsilon=3.86</math>), 319 (3.97), 268 nm (4.14); MS: <math>m/z</math> 258 (<math>M^+</math>). – <b>10</b>, <math>^1\text{H-NMR}</math> (conc. <math>\text{D}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>, 200 MHz): <math>\delta=10.25</math> (s, 7-H), 10.16 (d, <math>J=8.7</math> Hz, 1-H), 9.36 (bd, <math>J=10.1</math> Hz, 8-H), 9.34 (bd, <math>J=9.3</math> Hz, 4-H), 8.90 (dd, <math>J=8.8</math>, 10.9 Hz, 10-H), 8.90 (d, <math>J=7.8</math> Hz, 3-H), 8.70 (d, <math>J=10.9</math> Hz, 11-H), 8.62 (dd, <math>J=8.8</math>, 10.1 Hz, 9-H), 8.42 (dd, <math>J=7.8</math>, 8.7 Hz, 2-H), 7.85 (d, <math>J=9.3</math> Hz, 5-H); <math>^{13}\text{C-NMR}</math> (conc. <math>\text{D}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>, 200 MHz): <math>\delta=182.7</math> (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. <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>): <math>\lambda_{\text{max}}=548</math> (<math>\lg \epsilon=2.25</math>), 493 (2.98), 268 nm (3.14).</p>	<p><b>9</b>, gelbe Nadeln, <math>\text{Fp}=225^\circ\text{C}</math> (Zers.); IR (KBr): <math>\nu=1655</math> (C=O), 1610, 1582 (C=O), <math>795\text{ cm}^{-1}</math>; <math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CDCl}_3</math>, 90 MHz): <math>\delta=8.85</math> (s, 7-H), 8.76 (dd, <math>J=1.8</math>, 8.0 Hz, 1-H), 8.27 (s, 4-H), 7.78 (dd, <math>J=1.8</math>, 8.0 Hz, 3-H), 7.64 (t, <math>J=8.0</math> Hz, 2-H), 7.60 (dd, <math>J=2.0</math>, 10.5 Hz, 8-H), 6.98 (m, 9,10,11-H); <math>^{13}\text{C-NMR}</math>-Spektrum konnte wegen zu geringer Löslichkeit von <b>9</b> nicht aufgenommen werden; UV (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>): <math>\lambda_{\text{max}}=425</math> (<math>\lg \epsilon=4.08</math>), 332 (4.08), 295 nm (4.28); MS: <math>m/z</math> 338 (<math>M^+</math>). – <b>13</b>, <math>^1\text{H-NMR}</math> (conc. <math>\text{D}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>, 90 MHz): <math>\delta=10.39</math> (s, 7-H), 10.23 (d, <math>J=8.6</math> Hz, 1-H), 9.65 (s, 4-H), 9.41 (d, <math>J=10.0</math> Hz, 8-H), 9.03 (md, 3-H, 10-H), 8.72 (m, 11-H, 9-H), 8.48 (dd, <math>J=7.5</math>, 8.5 Hz, 2-H); <math>^{13}\text{C-NMR}</math> (conc. <math>\text{D}_2\text{SO}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>, 90 MHz): <math>\delta=182.9</math> (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 intensiv schwach, 140.3, 138.5, 130.0, 127.2, 126.3, 123.9 (quart. C); UV (conc. <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>): <math>\lambda_{\text{max}}=580</math> (<math>\lg \epsilon=3.76</math>), 504 (4.26), 376 nm (4.46).</p>
--	--

## 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)