

## Synthese und Struktur von 2,4,6,8-Tetrakis(diisopropylamino)- 2,4,6,8-tetrabora-tricyclo-[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]-octan

Synthesis and Structure of  
2,4,6,8-Tetrakis(diisopropylamino)-  
2,4,6,8-tetrabora-tricyclo-[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]-octane

Albrecht Krämer, Hans Pritzkow und  
Walter Siebert\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Herrn Prof. Dr. Hans Bock zum 60. Geburtstag  
gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 96–98 (1989);  
eingegangen am 23. August 1988

1,2,5,6-Tetrakis(diisopropylamino)-1,2,5,6-tetra-  
hydro-1,2,5,6-tetraborocine,  
2,4,6,8-Tetrakis(diisopropylamino)-2,4,6,8-tetra-  
bora-tricyclo-[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]-octane

Dimerization of 1,2-bis(diisopropylamino)-1,2-di-  
hydro-1,2-diborete (**2**) with palladium phthalocya-  
nane quantitatively yields the eight-membered  
1,2,5,6-tetrakis(diisopropylamino)-1,2,5,6-tetra-  
hydro-1,2,5,6-tetraborocine (**3**), which thermally or  
photolytically rearranges to give 2,4,6,8-tetrakis-  
(diisopropylamino)-2,4,6,8-tetrabora-tricyclo-  
[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]-octane (**4**). The X-ray structure analysis  
of the S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>-like cage **4** exhibits long C–C-distances  
(1.67(1) Å). **4** crystallizes in the space group F2dd  
with the lattice constants:  $a = 7.432(2)$ ,  $b =$   
 $24.802(6)$ ,  $c = 36.563(9)$  Å.

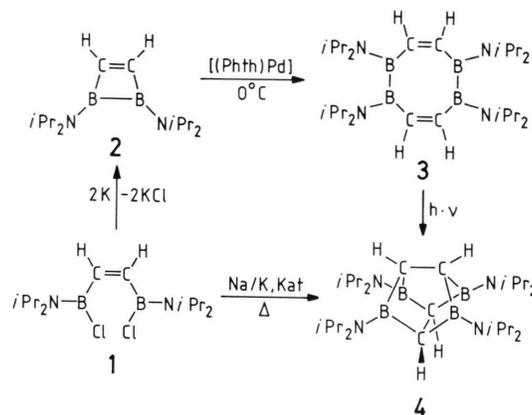
Lewis-acide Diboran(4)-Verbindungen wie B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>  
addieren sich glatt an Alkene bzw. Alkine unter Bil-  
dung von Diborylalkanen bzw. z-Diborylalkenen [1].  
In dem aus **1** und Na/K-Legierung dargestellten  
planaren 1,2-Dihydro-1,2-diboret-Derivat (**2**) ist die  
Reaktivität der Bor–Bor-Bindung durch die  
N(iPr)<sub>2</sub>-Gruppen jedoch so weit herabgesetzt, daß es  
zu keiner intermolekularen Reaktion, sondern bei  
120 °C zur intramolekularen Umlagerung in das ge-  
faltete 1,3-Isomere kommt [2]. Durch Pd/H<sub>2</sub>-Kata-  
lyse läßt sich **2** in 27% Ausbeute zum 1,2,5,6-Tetra-  
hydro-1,2,5,6-tetraborocin-Derivat (**3**) dimerisieren  
[3]. Wir berichten hier über die Dimerisierung von **2**  
mit Phthalocyaninpalladium [(Phth)Pd] als Katalysa-  
tor und über die thermische bzw. photochemische  
Umwandlung von **3** in das Tetrabora-tricyclooctan-  
Derivat (**4**).

\* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. Walter Siebert.

## Ergebnisse

### Darstellung von **3** und **4**

Die katalytische Dimerisierung von **2** gelingt durch  
Rühren (6 h) in Pentan bei Anwesenheit des blauen  
(Phth)Pd in 97% Ausbeute. Nach Abfiltrieren des  
Katalysators wird **3** durch Auskristallisieren isoliert.  
Die Umlagerung von **3** in **4** erfolgt quantitativ in sie-  
dendem Toluol; die photochemisch induzierte Reak-  
tion gelingt bei 0 °C. **4** läßt sich auch in einer Ein-  
topfreaktion aus dem z-Diborylethen-Derivat **1**  
durch Umsetzung mit Na/K-Legierung bei Anwesen-  
heit des Katalysators [(Phth)Pd] und Sublimation in  
21% Ausbeute gewinnen.



Wir nehmen an, daß durch die thermische bzw.  
photochemische Anregung eine intramolekulare  
Wechselwirkung zwischen  $\text{>C=C<}$  und  $\text{>B-B<}$  er-  
folgt und sukzessiv durch Additionen von  $\text{>B-B<}$  an  
 $\text{>C=C<}$  insgesamt vier Fünfringe in Form der Bisnor-  
adamantan-Struktur **4** entstehen. Diese Umwand-  
lung ist ein weiteres Beispiel für Gerüstumlagerun-  
gen, bei denen nach der „rule of the five“ [4a] die  
maximale Zahl von Fünfringen gebildet wird [4b].  
Durch die Diisopropylamino-Gruppen werden die  
Boratome elektronisch abgesättigt, so daß die Orga-  
noboran-Struktur (R<sup>1</sup>C)<sub>4</sub>(R<sup>2</sup>B)<sub>4</sub> stabilisiert wird,  
während bei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Me, H [5]; Et, Me [6a]; Et, Cl  
[6b] die Carboran-Struktur verifiziert ist.

### Röntgenstrukturanalyse

Die Konstitution von **4** ist in Einklang mit den  
NMR-spektrometrischen Daten (s. Exp. Teil); sie  
wird durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt  
[7]. Das Molekül besitzt eine kristallographisch be-  
dingte zweizählige Achse durch die Mittelpunkte der  
C–C-Bindungen des Käfigs, hat aber nahezu S<sub>4</sub>-  
Symmetrie. Die beiden Bindungen C1–C1' und

C2–C2' (bzw. B1–B1' und B2–B2') stehen annähernd senkrecht zueinander (89°). Die Boratome liegen in der Projektion nicht genau zwischen den beiden C1–C1'- und C2–C2'-Achsen, wodurch die Fünfringe verzerrt werden und deutliche Abweichungen von der zu erwartenden  $D_{2d}$ -Symmetrie auftreten. Auffallend sind die langen C–C-Abstände in dem Käfig (1,65(1), 1,69(1) Å).

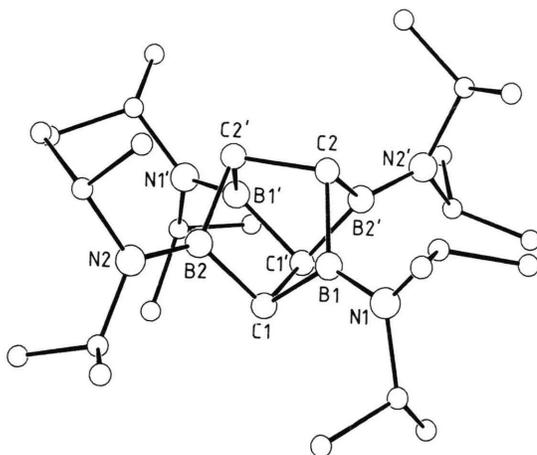


Abb. 1. Molekülstruktur von **4**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°].

C1–C1' 1,69(1), C2–C2' 1,65(1), C1–B1 1,58(1),  
C1–B2 1,61(1), C2–B1 1,60(1), C2–B2' 1,58(1),  
B1–N1 1,40(1), B2–N2 1,42(1), B1–C1–B2 91,4(4),  
C1'–C1–B1 96,3(5), C1'–C1–B2 102,7(5),  
B1–C2–B2' 89,0(4), C2'–C2–B1 104,7(5),  
C2'–C2–B2 97,6(5), C1–B1–C2 101,6(4),  
C1–B2–C2' 101,3(4).

## Experimentelles

**Dimerisierung von 2:** 1,95 g (7,8 mmol) **2** und 40 mg (0,06 mmol) Phthalocyanin-palladium werden in 50 ml *n*-Pentan 6 h gerührt. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird die Lösung auf 20 ml eingengt und **3** bei –20 °C auskristallisiert: 1,89 g (97%; Schmp. 196 °C).

**2,4,6,8-Tetrakis(diisopropylamino)-2,4,6,8-tetra-boratricyclo-[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]-octan (4):** 830 mg

(1,67 mmol) **3** werden unter Stickstoffatmosphäre in 15 ml Toluol gelöst und 2 h am Rückfluß erhitzt. Danach wird filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus *n*-Pentan kristallisiert: 820 mg **4** (98%; Schmp. 212 °C).

1,080 g **3** (2,17 mmol) werden in 350 ml PE 60/70 gelöst und mit einer Hg-Hochdrucklampe (Emissionsmaximum  $\lambda_{\max} = 254$  nm) bei 0 °C 12 h bestrahlt. Aufarbeitung wie zuvor (970 mg, **4**, 89,8%).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1,20$  (d, 48H;  $^3J = 6,76$  Hz), 1,32 (s, 4H), 3,61 (sept, 8H);  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 46,4$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 23,9 (q, 8C), 25,09 (q, 8C), 31,9 (d, 4C, br.), 47,2 (d, 8C, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); MS *m/z* 496 ( $\text{M}^+$ , 3%); 481 ( $\{\text{M}-\text{CH}_3\}^+$ , 77%), 453 ( $\{\text{M}-i\text{Pr}\}^+$ , 6,4%), 396 ( $\{\text{M}-\text{NiPr}_2\}^+$ , 8,4%), 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ , 100%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{B}_4\text{N}_4$  (496,1)

Ber. C 67,74 H 12,09 N 11,29,

Gef. C 67,73 H 11,96 N 11,12.

Tab. I. Atomparameter für [HCBN(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (**4**).

Atom	x	y	z	$\bar{u}$
C1	0,500	0,0266(2)	0,01439(16)	0,041
C2	0,7916(11)	–0,0204(2)	0,01782(16)	0,036
B1	0,6326(14)	0,0014(3)	0,04343(18)	0,038
B2	0,6578(12)	0,0642(3)	–0,0020(2)	0,044
N1	0,6121(11)	–0,0068(2)	0,08116(13)	0,047
N2	0,6773(10)	0,12064(17)	0,00378(15)	0,045
C3	0,4385(14)	0,0026(3)	0,10080(19)	0,063
C4	0,3797(15)	0,0615(3)	0,10150(18)	0,085
C5	0,2877(15)	–0,0349(3)	0,0865(2)	0,093
C6	0,7547(13)	–0,0299(3)	0,1035(2)	0,073
C7	0,7074(16)	–0,0850(3)	0,11895(18)	0,108
C8	0,8187(14)	0,0123(4)	0,1330(2)	0,140
C9	0,5230(13)	0,1545(2)	0,01493(19)	0,056
C10	0,4665(14)	0,1937(3)	–0,0146(2)	0,085
C11	0,5616(14)	0,1835(2)	0,05124(18)	0,083
C12	0,8577(13)	0,1487(3)	–0,0009(2)	0,064
C13	0,9939(14)	0,1257(3)	0,0258(2)	0,081
C14	0,9171(14)	0,1499(2)	–0,04212(18)	0,077

Diese Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF.

- [1] T. D. Coyle und J. J. Ritter, Adv. Organomet. Chem. **10**, 237 (1972).  
[2] M. Hildenbrand, H. Pritzkow und W. Siebert, Angew. Chem. **97**, 769 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 739 (1985).  
[3] A. Krämer, H. Pritzkow und W. Siebert, Angew. Chem. **100**, 963 (1988).  
[4] a) R. Srinivasan und K. M. Carrough, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4932 (1967);

b) vgl. hierzu auch: R. Gleiter und W. Sander, Angew. Chem. **97**, 575 (1985).

[5] T. Fehlner, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8356 (1977).

[6] a) W. Siebert und M. El-Din El-Essawi, Chem. Ber. **112**, 1480 (1979);

b) M. Hildenbrand und W. Siebert, unveröffentlicht.

[7] **4** kristallisiert in der Raumgruppe F2<sub>dd</sub>  $a = 7,432(2)$ ,  $b = 24,802(6)$ ,  $c = 36,563(9)$  Å,  $V = 6470$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{ber}} = 1,02$  g cm<sup>–3</sup>. 1217 beobachtete Reflexe ( $I \geq \sigma_1$ ,

Vierkreisdiffraktometer, (MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ ,  $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 1,0^\circ$ ,  $2\theta \leq 50^\circ$ ,  $\mu = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ ); Strukturlösung mit Direkten Methoden. Verfeinerung [8] (C, B, N anisotrop, H-Atome in gefundenen Positionen eingegeben, aber nicht verfeinert außer einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor) ergab für 164 Variable  $R = 0,082$ ,  $R_w = 0,044$ . ( $w = \sigma_{F^{-2}}$ ), Restelektronendichte  $0,2 \text{ e \AA}^{-3}$ . Tab. I enthält die Atomkoordinaten. Weitere Einzelheiten zur Kristall-

strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53379, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [8] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Universität Göttingen (1986); G. M. Sheldrick, SHELX-76, A Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge (1976).