

[3+1]-Cyclisierungen zu Tetraboraporphyrinogenen

[3+1]-Cycloadditions with Formation of Tetraboraporphyrinogenes

Thomas Köhler, Hans Pritzkow und Walter Siebert

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Siebert. Fax: + 49 (0)6221 545609.

E-mail: ci5@ix.urz.uni-heidelberg.de

Herrn Prof. Dr. K. Wieghardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **57 b**, 1101–1107 (2002); eingegangen am 8. Mai 2002

Porphyrinogenes, Lithiation, Di(2-heteroaryl)boranes

2,5-Bis(chloro-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboryl)thiophene (**1**) and 2,5-bis(chloro-diisopropylaminoboryl)pyrrol (**4**) react with two equivalents of 2-lithiothiophenide to yield the corresponding 2,5-diborylheteroarenes (**2,5**) in which two boryl groups connect three heteroarenes. After lithiation of the terminal thiophenes of both compounds in 5,5'-position their reactions with the diborylthiophene **1** as well as with diborylpyrrol **4**, lead to tetraboraporphyrinogenes (**3**, **6**), the latter being the first tetraboratetraazaporphyrinogene. By silicon / boron exchange of 1-trimethylsilylimidazol with the 2,5-diborylpyrrol **4** the 2,5-bis(imidazolyl-diisopropylamino-boryl)pyrrol **7** is formed, which reacts with BH_3 and BEt_3 to give the N-borane adducts of **7**. The spectroscopic data and four X-ray structure analyses are reported.

Einleitung

In Tetraboraporphyrinogenen sind die *meso*-Kohlenstoffatome des Porphyrins durch Bor-Atome ersetzt, wodurch sich die Anzahl der π -Elektronen um zwei verringert [1, 2]. Prinzipiell sollte es möglich sein, durch Zweielektronen-Reduktion im Tetraboro-Makrozyklus eine Konjugation über die freien p_z -Orbitale der Bor-Atome zu erreichen.

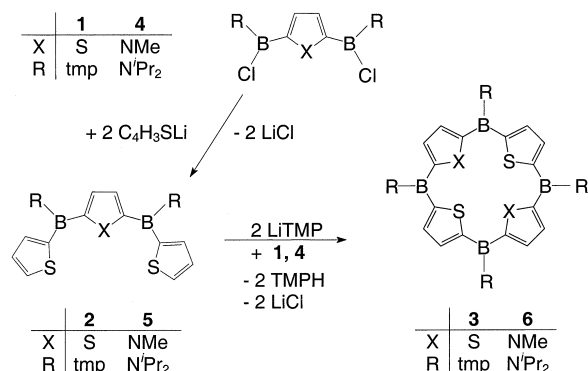
Die Synthese eines ersten Tetraboraporphyrinogens konnte mittels [2+2]-Cyclisierung eines Di(2-thienyl)borans durchgeführt werden [1]. Versuche zur Herstellung analoger Pyrrol-enthaltender Tetraboraporphyrinogene verliefen nicht erfolgreich, weil die Dilithiierung der entsprechenden Di(1-methyl-2-pyrrolyl)borane mißlang. Wir haben nun analog den klassischen [3+1]-Cyclisierungen der Porphyrinchemie [3 - 7] das Tetraboratetrathiaporphyrinogen **3** und das zwei N-Methylpyrrol-Einheiten enthaltende Tetraboraporphyrinogen **6** synthetisiert [8]. Durch Umsetzung von **4** mit 1-Trimethylsilylimidazol entsteht das Bis(imidazolylaminoboryl)pyrrol **7**, dessen Lewis-Basizität gegenüber Lewis-aciden Boranen hinsichtlich der Adduktbildung untersucht wird.

Ergebnisse

Tetraboratetrathiaporphyrinogen (3)

In Hexan wird Thiophen mit *n*-Butyllithium / TMEDA an 2- und 5-Position metalliert und mit zwei Äquivalenten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinodichlorboran (tmpBCl_2) versetzt, was zur Bildung von 2,5-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochlorboryl)thiophen **1** führt. NMR-spektroskopische Daten und eine Röntgenstrukturanalyse bestätigen die Konstitution von **1**. Im ^1H -NMR-Spektrum werden ein Singulett für die TMP-Methyl-, zwei Multipletts für die TMP-Methylen- und ein Singulett für die beiden Thienyl-Protonen gefunden. Die ^{13}C -NMR-Signale lassen sich den TMP-Substituenten und den Thienyl-Kohlenstoffatomen zuordnen. Das ^{11}B -NMR-Signal bei 40 ppm zeigt Übereinstimmung mit der chemischen Verschiebung analoger Aminoborylheteroaren-Verbindungen [2, 9].

Durch Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten 2-Lithiumthiophenid läßt sich der tricyclische Baustein **2** synthetisieren, dessen NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Daten seine Konstitution bestätigen. Die Dimetallierung von

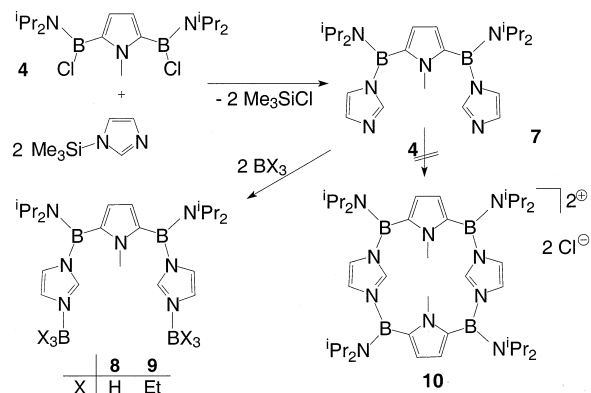


2 in 5,5'-Position mit der sterisch anspruchsvollen Base LiTMP (Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und Umsetzung mit **1** im Sinne einer [3+1]-Cyclisierung führen zum Makrozyklus **3**, der im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei 42 ppm zeigt. Im ^1H -NMR-Spektrum werden drei Signale beobachtet, die von den TMP- und den äquivalenten Thierylprotonen herrühren. Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält die TMP-Signale und zwei Signale für die Heteroaren-Kohlenstoffatome, die borgebundenen Thieryl-Kohlenstoffatome erscheinen als breite Resonanz. Durch das HR-Massenspektrum und die Röntgenstrukturanalyse wird die Konstitution des Tetraboratetrathiaporphyrinogens **3** bestätigt.

Tetraboradithiaporphyrinogen (**6**)

2,5-Bis(diisopropylaminochloroboryl)-*N*-methylpyrrol (**4**) [2] reagiert mit zwei Äquivalenten 2-Lithiumthiophenid zum 2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)-*N*-methylpyrrol (**5**), das im ^{11}B -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 36$ zeigt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten sowie ein hochaufgelöstes EI-Massenspektrum belegen die Konstitution der Verbindung **5**, die durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird.

Zur [3+1]-Ringschlußreaktion wird **5** mit LiTMP in 5,5'-Stellung dilithiiert und mit 2,5-Bis(chloroboryl)-*N*-methylpyrrol (**4**) umgesetzt. Der in 71% Ausbeute erhaltene Makrozyklus **6** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum nur zwei aromatische Signale (jeweils eines für die *N*-Methylpyrrol- und Thiophenringe). Die Diisopropylaminogruppen liefern einen doppelten Satz von Signalen, was mit einem partiellen Doppelbindungscharakter der B-N-Bindung erklärbar ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die doppelten Signalsätze der Diisopropylaminogruppen sowie vier aromatische Signale beobachtet,



von denen sich zwei aufgrund der Verbreiterung den borgebunden Kohlenstoffatomen der Heteroarene zuordnen lassen. Im ^{11}B -NMR-Spektrum tritt wie bei **5** eine charakteristische Verschiebung von $\delta = 37$ auf. EI- und HR-EI-Massenspektren stehen im Einklang mit dem Vorliegen von **6**.

Versuche zur gezielten Substitution der Makrozyklen **3** und **6** unter Spaltung der B-N-Bindungen führten ebenso wie die Reduktion mit Lithium-Sand zur Zersetzung der Verbindungen. Metallkomplexe der Makrozyklen mit Ruthenium- oder Nickelreagenzien konnten nicht erhalten werden.

Bis(imidazolylaminoboryl)-*N*-methylpyrrol (**7**)

Die Umsetzung von **4** mit zwei Äquivalenten 1-Trimethylsilylimidazol führt unter Eliminierung von Trimethylsilylchlorid zu dem Bis(imidazolylboryl)pyrrol **7** in 57% Ausbeute. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett und zwei Septetts für die Diisopropylaminoprotonen, ein Singulett für den *N*-Methyl-Substituenten des Pyrrols und im aromatischen Bereich jeweils vier Singulets. Die Signale des ^{13}C -NMR- entsprechen denjenigen des ^1H -NMR-Spektrums. Im ^{11}B -NMR-Spektrum bestätigt ein Signal bei $\delta = 30$ das Vorliegen eines aminosubstituierten Heteroarylborans.

Durch Umsetzung von **7** mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ und Triethylboran werden die Boran-Addukte **8** und **9** erhalten, deren ^{11}B -NMR-Spektren jeweils zwei Signale aufweisen. In **8** treten die aminosubstituierten Boratome bei $\delta = 30$ in Resonanz, die tetrakoordinierten Boratome bei $\delta = -21$ (als 1:1:1:1 Quartett). Die Signale für **9** liegen bei $\delta = 34$ und -2 . Die Ethylgruppen des koordinierten Triethylborans sind in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren als breite Signale zu erkennen.

Versuche zur Herstellung der makrozyklischen Verbindung **10** durch Umsetzung von **7** mit der

difunktionellen Lewis-Säure **4** waren nicht erfolgreich.

Kristallstrukturen von **1**, **3**, **5** und **9**

Aus einer Hexanlösung von **1** werden bei -20 °C Kristalle erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet sind. **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die beiden Bor- und Stickstoffatome haben jeweils planare Koordination, wobei die Ebenen um Bor und Stickstoff um *ca.* 33° gegeneinander verdreht sind. Trotzdem sind die B-N-Bindungen mit 1.40 Å etwas kürzer als in vergleichbaren 2,5-Diborylpyrrolen (1.425 Å) [2] und zeigen Doppelbindungscharakter.

Aus einer Toluol-Lösung von **3** konnten für eine Strukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden, die in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren. Die Bor- und Stickstoffatome sind im Makrozyklus **3** planar koordiniert. Aufgrund ihrer hohen sterischen Beanspruchung sind die TMP-Substituenten um $25 - 29^\circ$ gegen die Koordinationsebene des Bors verdreht. Die vier Boratome liegen wie bei entsprechenden Kohlenstoff- und Silicium-verbrückten Porphyrinogenen [10] in einer Ebene, gegen die die Ebenen der Thiophenringe um $62 - 66^\circ$ geneigt sind. Der Makrozyklus zeigt eine 1,2-*anti*-Anordnung der Thiophenringe, was bemerkenswert ist, da die silacyclischen und carbacyclischen Porphyrinogene eine 1,3-*anti*-Anordnung bevorzugen [11]. Der Abstand zwischen den benachbarten Schwefelatomen ist mit 3.8 Å ebenso groß wie bei dem Diisopropylamino-substituierten

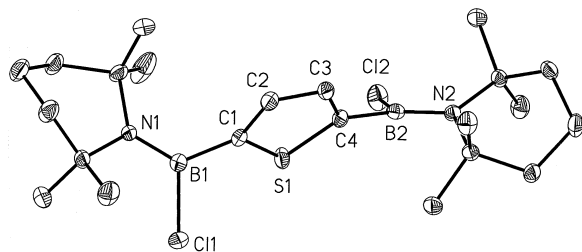


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-N $1.393, 1.399(2)$, B-C $1.560, 1.556(2)$, B-Cl $1.812, 1.814(2)$, S1-C4 $1.729(3)$, S1-C1 $1.727(2)$, C1-C2 $1.367(2)$, C2-C3 $1.414(2)$, C4-C3 $1.367(2)$, N-B-C $127.5, 127.5(4)$, N-B-Cl $121.6, 121.1(3)$, C-B-Cl $111.0, 111.3(3)$.

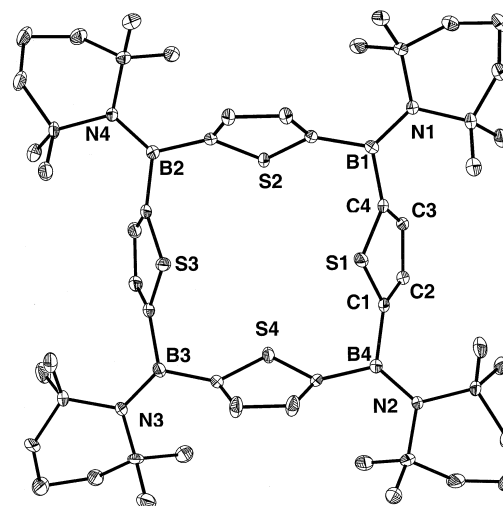


Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-N $1.407-1.419(2)$, B-C $1.570 - 1.590(2)$, C-S $1.721 - 1.728(1)$, $C_\alpha-C_\beta$ $1.351-1.375(1)$, $C_\beta-C_{\beta'}$ $1.410 - 1.419(1)$; N-B-C $123.1 - 124.7(2)$, C-B-C $111.5 - 112.9(2)$.

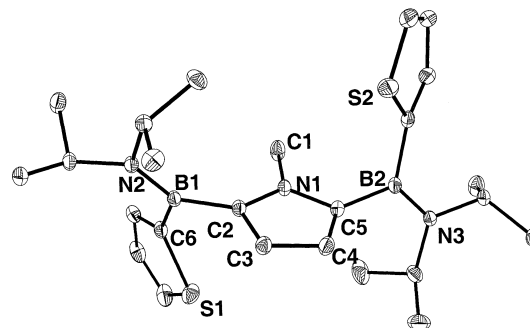


Abb. 3. Struktur von **5** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-N2 $1.398(2)$, B1-N3 $1.398(2)$, B1-C6 $1.582(2)$, B2-C10 $1.577(2)$, B2-C1 $1.577(3)$, B2-C4 $1.580(3)$, N2-B1-C6 $122.6(1)$, N3-B2-C10 $122.4(1)$, N2-B1-C1 $123.6(1)$, N3-B2-C4 $123.6(1)$, C6-B1-C1 $113.8(1)$, C10-B2-C4 $114.0(1)$.

Tetraboratetrathiaporphyrinogen [1]. Der B-C-Abstand liegt mit 1.58 Å im erwarteten Bereich einer Einfachbindung ($1.56 - 1.60\text{ Å}$). In den Thiophenringen sind die Bindungslängen $C_\alpha-C_\beta < C_\beta-C_{\beta'}$, während dies bei Makrozyklen mit delocalisiertem π -System umgekehrt ist [12]. Damit bestätigt die strukturelle Untersuchung, dass in **3** keine π -Wechselwirkung über die Boratome erfolgt.

Von **5** werden aus einer Hexanlösung bei -20 °C Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. **5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$: Ein Thiophen-Ring ist fehlgeord-

Tab. 1. Kristalldaten und Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen von **1**, **3**, **5** und **9**.

	1	3	5	9
Formel	C ₂₂ H ₃₈ B ₂ Cl ₂ N ₂ S	C ₇₃ H ₁₀₄ B ₄ N ₄ S ₄	C ₂₅ H ₃₉ B ₂ N ₃ S ₂	C ₃₅ H ₆₉ B ₄ N ₇
Molmasse	455.12	1209.08	467.33	631.21
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Zellparameter <i>a</i> [Å]	28.325(2)	12.6192(17)	9.8239(6)	8.9975(2)
<i>b</i> [Å]	6.3118(4)	17.406(3)	12.3650(8)	13.8278(2)
<i>c</i> [Å]	30.804(2)	18.601(3)	12.5636(8)	17.4247(3)
α [°]	90	113.299(3) ^o .	92.879(1)	72.230(1)
β [°]	117.001(2)	97.668(3) ^o .	102.104(1)	89.027(1)
γ [°]	90	104.551(3) ^o .	111.125(1)	82.895(1)
Zellvolumen [Å ³]	4906.9(6)	3505.5(9)	1378.62(15)	2048.13(6)
Z	8	2	2	2
<i>d</i> _{ber} [g/cm ³]	1.232	1.145	1.126	1.024
<i>T</i> [K]	190(2)	190(2)	190(2)	173(2)
Kristallgröße [mm]	0.32 × 0.22 × 0.04	0.30 × 0.10 × 0.08	0.45 × 0.29 × 0.20	0.42 × 0.40 × 0.30
θ_{\max} [°]	26.37	25.00	32.03	28.30
Unabh. Reflexe	5017	12330	9129	9936
Parameter	414	795	455	691
<i>R</i> 1 (<i>I</i> = 2 σ ₁)	0.0450	0.0627	0.0456	0.0452
<i>wR</i> 2 (alle Reflexe)	0.1143	0.1889	0.1348	0.1287
Max. Restelextronendichte [e/Å ³]	0.36, -0.33	0.56, -0.44	0.41, -0.48	0.33, -0.18

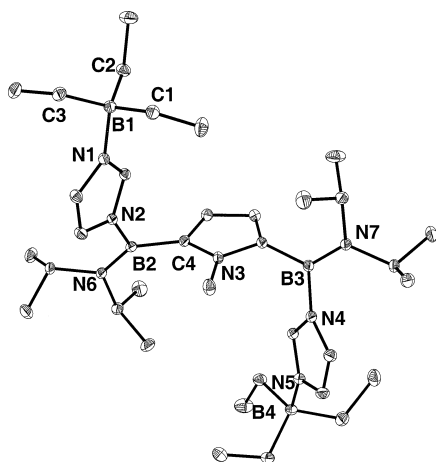


Abb. 4. Struktur von **9** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B1-N1 1.624(2), B4-N5 1.636(2), B1-C 1.627-1.636(2), B4-C 1.628-1.630(2), B2-N2 1.512(2), B3-N4 1.515(2), B2-N6 1.387(2), B3-N7 1.389(2), B2-C4 1.567(2), B3-C7 1.564(2), N-B1(4)-C 104.7-107.6(3), C-B1(4)-C 109.4-113.9(3), N2-B2-C4 112.1(3), N4-B3-C7 114.3(3), C4-B2-N6 127.7(3), C7-B3-N7 126.1(3), N6-B2-N2 120.1(3), N4-B3-N7 119.6(3).

net, was bei Strukturanalysen von Thiophenverbindungen öfters beobachtet wird [13]. Beide Boratome sind planar koordiniert. Die Diisopropylamino-

Substituenten sind gegen die Koordinationsebene des Bors um jeweils 7° verdreht. Die B-N-Bindungslängen sind mit 1.398 Å etwas kürzer als in vergleichbaren 2,5-Diborylpyrrolen (1.425 Å) [2]. In den 2-substituierten Thienylringen liegen ähnliche Bindungslängen und -winkel wie in Tris(2-thienyl)boran vor [14].

Aus einer Lösung von **9** in Methylenchlorid werden bei -30 °C Kristalle der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ erhalten. Die B-N-Bindungen zu den Aminsubstituenten (B2-N6 und B3-N7) zeigen Doppelbindungscharakter (1.39 Å), die B-N-Bindungen zu den Imidazol-Einheiten (B2-N2 und B3-N4) liegen mit 1.51 Å im Einfachbindungsbereich. B2 und B3 sind planar, B1 und B4 tetraedrisch koordiniert. Der N1-B1- und der N5-B4-Abstand sind mit 1.63 Å wie bei anderen vierfach koordinierten Borverbindungen sehr lang [15].

Folgerung

Das röntgenstrukturanalytisch untersuchte Tetraboratetrathiaporphyrinogen **3** und das N-Methylpyrrol-Ringe enthaltende Tetraboradithiaporphyrinogen **6** werden durch [3+1]-Cyclisierung aus den tricyclischen Bausteinen **2** und **5** erhalten. Letztere sind leicht in 5,5'-Position lithierbar und reagie-

ren mit den 2,5-Bis(aminochlorboryl)heteroarenen **1** und **4** in guten Ausbeuten zu den Makrozyklen. Ausgehend von **2** entsteht das Bis(imidazolylboryl)-N-methylpyrrol **7**, dessen Triethylboran-Addukt **9** röntgenstrukturanalytisch untersucht ist.

Experimentelles

Die Durchführung aller Experimente erfolgte unter Argon mit Schlenck-Technik. Die Lösungsmittel wurden mit gängigen Methoden getrocknet, destilliert und mit Argon gesättigt, Glasapparaturen unter Vakuum mit einem Heißluftgebläse getrocknet. ¹H-, ¹³C- und ¹¹B-NMR-Spektren wurden mit einem BRUKER DRX 200 Spektrometer aufgenommen. Bortrifluorid-Etherat war der externe Standard für ¹¹B-NMR-Messungen, als interne Standards für ¹H- und ¹³C-Messungen dienten die Signale der deuterierten Lösungsmittel, die auf Tetramethylsilan bezogen wurden. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem ZAB-2F VH Micromass CTD-Spektrometer und einer JEOL MS-Station JMS 700 (jeweils EI und HR-EI-, FAB und HR-FAB-Messtechniken).

2,5-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidinochlorboryl)-thiophen (**1**)

In 40 ml Hexan werden 0.92 g (11.0 mmol) Thiophen vorgelegt, mit 2.52 g (22.0 mmol) TMEDA versetzt, auf 0 °C gekühlt und 8.8 ml *n*-BuLi in Hexan (2.5 M/L) tropfenweise zugegeben. Die entstandene weiße Suspension wird 30 min gerührt und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Danach wird auf –30 °C gekühlt und die Suspension tropfenweise mit einer Lösung von 4.88 g (22.0 mmol) Tetramethylpiperidinodichlorboran in 30 ml Hexan versetzt. Nach Erwärmen auf R. T. und 16 h Rühren wird vom Ungelösten abfiltriert und alles Flüchtige im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisation aus kaltem Hexan erhält man 3.86 g (8.8 mmol, 80%) farblose Kristalle, Schmp. 145 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.36(s, 24H, CH_{3,tmp}), 1.45(m, 4H, CH_{2,tmp}), 1.65(m, 12H, CH_{2,tmp}), 7.18 (s, 2H, CH_{th}). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.9 (CH_{2,tmp}), 33.1 (CH_{3,tmp}), 36.0 (CH_{2,tmp}), 56.7(C_{quart,tmp}), 133.9 (CH_{th}), CB n. g. – ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 40. – EI-MS: *m/z* (%) = 439 (76) [M⁺ - CH₃], 126 (100) [tmp⁺-CH₃]. – HR-MS (EI): 439.2084 [M⁺ - CH₃], 439.2084 (ber. für ¹²C₁¹H₃₅¹¹B₂³⁵Cl₂¹⁴N₂³²S), (Δ = 0.0 mmu).

2,5-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino-2-thienylboryl)-thiophen (**2**)

Zu einer auf –20 °C gekühlten Lösung von 320 mg (0.73 mmol) **1** in 20 ml Hexan wird eine Suspension von 137 mg (1.50 mmol) 2-Lithiumthiophenid in 20 ml Diethylether getropft. Die leuchtend gelbe Suspension wird

über Nacht bei R. T. gerührt, danach vom Unlöslichen abgetrennt, die Lösung eingeengt und mit Toluol aufgenommen. Bei –20 °C kristallisieren 301 mg (0.55 mmol, 75%) gelbes **2**, Schmp. 165 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (s, 24H, CH_{3,tmp}), 1.68 (m, 12H, CH_{2,tmp}), 7.00 (s, 2H, CH_{th}), 7.02 (m, 2H, CH_{th}), 7.19 (m, 2H, CH_{th}), 7.41 (m, 2H, CH_{th}). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.3 (CH_{2,tmp}), 34.1 (CH_{3,tmp}), 37.0 (CH_{2,tmp}), 56.2(C_{quart,tmp}), 126.7, 126.9, 130.7, 133.5 (je CH_{th}), 151 (br, CB). – ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 42. – EI-MS: *m/z* (%) = 550 (2) [M⁺], 535 (100) [M⁺ - CH₃]. – HR-EI-MS: 550.2858 [M⁺], 550.2853 (ber. für ¹²C₃₀¹H₄₄¹¹B₂¹⁴N₂³²S₃), (Δ = 0.5 mmu).

5,10,15,20-Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-5,10,15,20-tetrabora-21,22,23,24-tetrathiaporphyri-nogen (**3**)

Zu einer Lösung von 465 mg (0.85 mmol) **2** in 40 ml Hexan gibt man bei 0 °C tropfenweise eine Lösung von LiTMP (269 mg, 1.70 mmol) in 20 ml Hexan. Die weißgelbe Suspension wird 2 h bei R. T. gerührt und eine Lösung von 373 mg (0.85 mmol) **1** in 15 ml Hexan innerhalb 30 min zugegeben. Nach 8 h Rühren bei R. T. wird alles Flüchtige im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 60 °C heißem Toluol extrahiert. Nach Abfiltrieren, Einengen und Kühlen auf –20 °C erhält man 616 mg (0.66 mmol, 78%) farblose Kristalle, Schmp. 200 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.31 (s, 48H, CH_{3,tmp}), 1.65 (m, 24H, CH_{2,tmp}), 7.05 (s, 8H, CH_{th}). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.3 (CH_{2,tmp}), 34.1 (CH_{3,tmp}), 37.4 (CH_{2,tmp}), 57.7 (C_{quart,tmp}), 132.8 (CH_{th}), 152 (br, BC). – ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 42. – FAB-MS: *m/z* (%) = 932 (34) [M⁺], 917 (100) [M⁺ - CH₃]. – HR-FAB-MS: 932.5744 (M⁺), 932.5753 (ber. für ¹²C₅₂¹H₈₁¹¹B₄¹⁴N₄³²S₄), (Δ = 0.9 mmu).

2,5-Bis(diisopropylamino-2-thienylboryl)-N-methylpyrrol (**4**)

Zu einer Lösung von 0.84 g Thiophen (10.0 mmol) und 1.14 g TMEDA in 30 ml Hexan werden bei 0 °C 4.0 ml *n*-BuLi in Hexan (2.5 M/L) addiert und 1 h gerührt. Danach wird die weiße Suspension unter Rühren innerhalb 5 min bei –70 °C zu 1.86 g (5.00 mmol) **1** [2] in 30 ml Hexan getropft. Nach 12 h Auftauen wird LiCl abfiltriert und alles Flüchtige i. Vak. entfernt. Der in 10 ml Pentan gelöste Rückstand ergibt bei –20 °C einen farblosen Feststoff, der abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und getrocknet wird. Ausb.: 1.52 g (3.25 mmol, 65%) **2**, Schmp. 153 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.12 [d, 12H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz], 1.16 [d, 12H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz], 2.76 (s, 3H, NCH₃), 3.51 [sept, 2H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz], 4.00 [sept, 2H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH} = 6.7 Hz], 6.12 (s, 2H, CH_{py}), 6.98 (m, 4H, CH_{th}),

7.86 (m, 2H, CH_{th}) - ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 36. - ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 23.1 [CH(CH₃)₂], 25.3 [CH(CH₃)₂], 36.5 (NCH₃), 47.2 [CH(CH₃)₂], 51.1 [CH(CH₃)₂], 113.5 (CH_{py}), 127.6 (CH_{th}), 130.3 (CH_{th}), 134.7 (CH_{th}), 140 (br, CB_{py}), 145 (br, CB_{th}). - EI-MS: *m/z* (%): 467 (68) [M⁺], 424 (49) [M⁺-¹Pr]. HR-EI-MS: *m/z* (%): 467.2776 [M⁺], 467.2771 (ber. für ¹²C₂₅¹H₃₉¹¹B₂¹⁴N₃³²S₂), (Δ = 0.5 mmu).

5,10,15,20-Tetrakis(diisopropylamino)-5,10,15,20-tetrabora-21,23-dithiaporphyrinogen (6)

Zu einer Lösung von 316 mg (2.00 mmol) LiTMP in 20 ml Hexan werden bei 0 °C 472 mg (1.01 mmol) **5** in 15 ml Hexan getropft. Nach 2 h Rühren bei R. T. gibt man 372 mg (1.00 mmol) **4** in 30 ml Hexan innerhalb 30 min bei -40 °C zu. Es wird 12 h gerührt, danach vom LiCl abfiltriert und vom Filtrat alle flüchtigen Anteile entfernt. Nach Zugabe von 10 ml Pentan bei -20 °C erhält man 545 mg (0.71 mmol, 71%) mikrokristallines **6**, Schmp. 190°C (Zers.). - ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.33 [d, 24H, CH(CH₃)₂], ³J_{HH} = 6.7 Hz], 1.38 [d, 24H, CH(CH₃)₂], ³J_{HH} = 6.7 Hz], 2.75 (s, 6H, NCH₃), 3.52 [sept, 4H, CH(CH₃)₂], ³J_{HH} = 6.7 Hz], 4.51 [sept, 4H, CH(CH₃)₂], ³J_{HH} = 6.7 Hz], 6.17 (s, 4H, CH_{py}), 7.30 (s, 4H, CH_{th}) - ¹¹B-NMR (CD₂Cl₂) δ = 37. - ¹³C-NMR(CD₂Cl₂): δ = 25.2 [CH(CH₃)₂], 26.5 [CH(CH₃)₂], 36.3 (NCH₃), 45.4 [CH(CH₃)₂], 51.5 [CH(CH₃)₂], 113.2 (CH_{py}), 132.1 (CH_{th}), 141 (br, CB_{py}), 154 (br, CB_{th}) - EI-MS: *m/z* (%): 766 (100) [M⁺], 723 (60) [M⁺-¹Pr]. HR-EI-MS: *m/z* (%): 766.5486 [M⁺], 766.5475 (ber. für ¹²C₄₂¹H₇₀¹¹B₄¹⁴N₈³²S₂). Δ = 1.1 mmu).

2,5-Bis(diisopropylamino-N-imidazolylboryl)-N-methylpyrrol (7)

Eine Lösung von 598 mg (4.26 mmol) N-Trimethylsilylimidazol in 70 ml Pentan wird bei 0°C vorgelegt und 792 mg (2.13 mmol) **4** innerhalb 1 h zugetropft. Nach 4 h Rühren wird die Suspension filtriert und der weiße Niederschlag mehrfach mit Pentan gewaschen. Ausb. 527 mg (1.21 mmol, 57%) weißer Feststoff, Schmp. 151 °C. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.19 [m, 24H, CH(CH₃)₂], 2.45 (s, 3H, NCH₃), 3.51 [br, 2 H, CH(CH₃)₂], 4.07 [br, 2H, CH(CH₃)₂], 6.37 (s, 2H, CH_{pyr}), 6.67 (s, 2H, CH_{imid}), 6.91 (s, 2H, CH_{imid}), 7.22 (s, 2H, CH_{imid}). - ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 22.8 [CH(CH₃)₂], 25.7 [CH(CH₃)₂], 35.1 (NCH₃), 46.5 [CH(CH₃)₂], 49.7 [CH(CH₃)₂], 117.2 (CH_{pyr}), 121.4, 130.1 (je CH_{imid}), 137 (br, CB), 141.4 (N-CH-N_{imid}). - ¹¹B-NMR (CDCl₃) δ = 30.

Boran-Addukt 8

In 50 ml THF wird **7** (721 mg, 1.65 mmol) gelöst, auf -78 °C gekühlt und 238 mg (3.30 mmol) BH₃·THF

addiert. Nach Auftauen und Rühren über Nacht entfernt man alles Flüchtige und wäscht den Rückstand mehrfach mit Pentan. Ausb. 657 mg (1.41 mmol, 85%) weißer Feststoff, Schmp. > 200 °C. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.19 [m, 24 H, CH(CH₃)₂], 2.55 (s, 3H, NCH₃), 3.56 [sept, 2 H, CH(CH₃)₂], 3.97 [sept, 2H, CH(CH₃)₂], 6.44 (s, 2H, CH_{py}), 6.70 (s, 2H, CH_{imid}), 6.88 (s, 2H, CH_{imid}), 7.41 (s, 2H, NCH_{imid}-N). - ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 21.6 [CH(CH₃)₂], 23.9 [CH(CH₃)₂], 35.7 (NCH₃), 47.1 [CH(CH₃)₂], 50.1 [CH(CH₃)₂], 118.5(CH_{py}), 122.4, 125.0, 140.5 (je CH_{imid}), CB n. g. - ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 31, -21 (q, ¹J_{B,H} = 89 Hz).

Triethylboran-Addukt 9

In THF wird 687 mg (1.58 mmol) Bis(imidazolylaminoboryl)-N-methylpyrrol **7** gelöst, auf -78 °C gekühlt und 314 mg (3.20 mmol) BEt₃ addiert. Nach Auftauen und Rühren über Nacht entfernt man alles Flüchtige und wäscht den Rückstand mehrfach mit kaltem Pentan (-20 °C). Ausb. 809 mg (1.28 mmol, 81%) hellrosa Kristalle, Schmp. > 200 °C. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.18 (br, 18H, BCH₂CH₃), 0.45 (br, 12H, BCH₂CH₃), 1.18 [m, 24 H, CH(CH₃)₂], 2.45 (s, 3H, NCH₃), 3.57 [sept, 2 H, CH(CH₃)₂], ³J_{HH} = 6.7 Hz], 3.90 [sept, 2 H, CH(CH₃)₂], ³J_{HH} = 6.7 Hz], 6.43 (s, 2H, CH_{py}), 6.69(s, 2H, CH_{imid}), 7.02 (s, 2H, CH_{imid}), 7.26 (s, 2H, NCH_{imid}-N). - ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 10.3 (BCH₂CH₃), 15.4 (BCH₂CH₃), 23.5 [CH(CH₃)₂], 26.0 [CH(CH₃)₂], 35.5 (NCH₃), 47.8 [CH(CH₃)₂], 50.0, [CH(CH₃)₂], 118.8(CH_{pyr}), 121.7, 126.0 (je CH_{imid}), 136 (br, CB), 138.9 (NCH_{imid}N). - ¹¹B-NMR (CDCl₃): δ = 30, -2.

Kristallstrukturbestimmungen von 1, 3, 5 und 9

Die Kristallstrukturdaten und -verfeinerungen für die Verbindungen **1**, **3**, **5** und **9** sind in Tab. 1 aufgelistet.

Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Bruker AXS Smart 1000 Flächenzähler bei tiefer Temperatur (Graphit-monochromatisierte Mo-Kα Strahlung, λ = 0.71073 Å). Empirische Absorptionskorrekturen (Mehrfachmessungen äquivalenter Reflexe, SADABS) wurden vorgenommen. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit kleinste-Quadrate Rechnungen gegen F² (SHELXTL)[16] mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert. Wasserstoffatome wurden in Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert und isotrop verfeinert. Verbindung **3** kristallisiert mit Toluolmolekülen aus, die stark fehlgeordnet sind. In **9** besetzt einer der Thiophenringe zwei Lagen (Verhältnis 0.37/0.63).

CCDC Nr. 184577 (für **1**), 184578 (für **3**), 184579 (für **5**) und 184580 (für **9**) enthalten die

ausführlichen kristallo-graphischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Forschung.

-
- [1] F. Carré, R. Corriu, T. Deforth, W. Douglas, W. Siebert, W. Weinmann, *Angew. Chem.* **110**, 654 (1998); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, 652 (1998).
- [2] J. Faderl, B. Deobald, R. Guillard, H. Pritzkow, W. Siebert *Eur. J. Inorg. Chem.* **12**, 399 (1999).
- [3] Für einen Überblick über die Synthese und Chemie von Porphyrinen: K. M. Smith, *J. Porphyrins and Phthalocyanines* **4**, 320 (2000).
- [4] A. Boudif, M. Momenteau, *Chem. Commun.* **23**, 2096 (1994).
- [5] A. Boudif, M. Momenteau, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1235 (1996).
- [6] T. D. Lash, B. H. Novak, *Angew. Chem.* **107**, 723 (1995); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 683 (1995).
- [7] J. L. Sessler, J. W. Genge, A. Urbach, P. Sanson, *Synlett.* 187 (1996).
- [8] T. Köhler, Dissertation Universität Heidelberg (2002).
- [9] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *NMR Basic Principles and Progress Vol. 14, NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Berlin (1978).
- [10] B. König, M. Rödel, P. Bubenitschek, P. G. Jones, I. Thondorf, *Angew. Chem.* **107**, 752 (1995).
- [11] B. König, M. Rödel, P. Bubenitschek, P. G. Jones, I. Thondorf, *J. Org. Chem.* **60**, 7406 (1995).
- [12] E. Vogel, P. Röhrig, M. Sicken, B. Knipp, A. Herrmann, M. Pohl, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **101**, 1683 (1989); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 1651 (1989).
- [13] M. Carcelli, C. Pelizzi, G. Pelizzi, P. Mazza, F. Zani, *J. Organomet. Chem.* **55**, 488 (1995).
- [14] B. Wrackmeyer, W. Milius, E. Molla, *Z. Naturforsch.* **51b**, 1811 (1996).
- [15] A. Weiß, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1545 (2002).
- [16] SHELXTL 5.1, 1998, Bruker AXS, Madison, WI, USA