

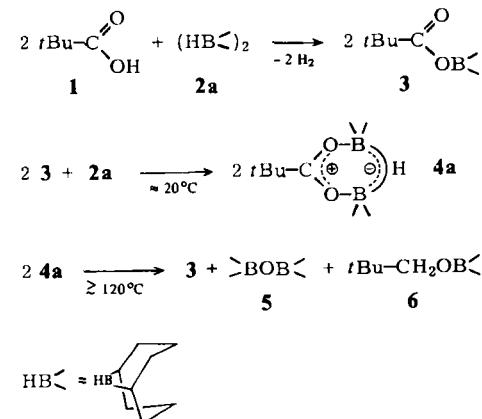
- [10] Vgl. dazu: P. A. Bartlett, F. R. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1980) 7583; B. Lythgoe, I. Waterhouse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1979, 2429.
  - [11] H.-J. Gais, *Angew. Chem.* **96** (1984) 142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) Nr. 2.
  - [12] H.-J. Gais, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 273.
  - [13] H.-J. Gais, T. Lied, *Angew. Chem.* **90** (1978) 283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 267, zit. Lit.
  - [14] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.

## Cyclische Carbonsäure-Organobor-Verbindungen mit BHB-Brückenbindung\*\*

**Von Peter Idelmann, Gerhard Müller, Walter R. Scheidt,  
Wilhelm Schüßler, Klaus Seevogel und Roland Köster\***

Bei der Reduktion von Glucuronsäure mit Organo-boranen  $(R_2BH)_2^{(II)}$  beobachteten wir IR-spektroskopisch die Bildung neuartiger Verbindungen. Es handelt sich dabei um Mischassoziate der nicht reduzierten Säure mit dem Diorgano-hydro-boran. Solche Assoziate treten auch in Lösungen einfacher Monocarbonsäuren auf und lassen sich bei geeigneter Substitution der Edukte in kristallisierter Form präparativ gewinnen.

Wenn man in etherfreien Lösungen bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  die doppelte Menge von Acyloxy(diorganoboranen)  $\text{R}_2\text{BOCOR}'$  [ $\text{R}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $1,5\text{-C}_8\text{H}_{14}$ ;  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}=\text{CHC}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ] mit Tetraorganodiboranen(6)  $(\text{R}_2\text{BH})_2$  [ $\text{R}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $1,5\text{-C}_8\text{H}_{14}$ ] mischt, bilden sich Additionsverbindungen mit der breiten IR-Absorptionsbande einer B-( $\mu$ -H)-B-Bindung<sup>[2]</sup>. Die Mischassoziation findet bereits bei  $\gtrsim 0^\circ\text{C}$  statt: Eine bei  $-10^\circ\text{C}$  hergestellte Lösung von 1 Äquivalent Diethyl(pivaloyloxy)boran [ $1755\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{CO}})$ ;  $1600\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{C}-\text{O...B}})$ ] und 0.5 Äquivalenten Tetraethylidboran(6) [ $1565\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{BH}_3\text{B}})$ ] liefert in Heptan bei  $\approx 30^\circ\text{C}$  quantitativ das Mischassoziat [ $1980\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{BHB}})$ ;  $1552$ ,  $1499\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{C}\equiv\text{OB, Ring}})$ ]. Aus Pivalinsäure 1 oder aus 9-Pivaloyloxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan („Cyclo-octan-1,5-diyl(pivaloyloxy)boran“) 3 ( $\text{Fp} = 99^\circ\text{C}$ ) lassen sich mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) 2a bzw. mit Bis(9-deutero-9-borabicyclo[3.3.1]nonan) 2b in Heptan oder in Toluol kristallisierte Mischassoziate 4a bzw. 4b (Schmelzen und Zers.  $> 125$ – $131^\circ\text{C}$ ; Temperatur-Intervall abhängig von der Aufheizgeschwindigkeit) in praktisch quantitativer Ausbeute herstellen.



[\*] Prof. Dr. R. Köster, Dr. P. Idelmann, Dr. G. Müller [+],  
W. R. Scheidt [+ +], W. Schüßler, Dr. K. Seevogel [+ ++]  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

## [+] Röntgen-Strukturanalyse.

#### [+] DSC-Messungen.

### [+++] IR-Spektroskopie.

[\*\*] *Borverbindungen*, 58. Mitteilung. – 57. Mitteilung: M. Yalpani, R. Köster, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3332.

In Ethern, vor allem aber in Tetrahydrofuran, sind die Spezies 4 oberhalb ca. 20°C nicht stabil. In Kohlenwasserstoffen wird die Carbonsäure erst oberhalb ca. 30°C langsam reduziert. Während dabei aus dem Mischassoziat von Glucuronsäure und Tetraethylboran(6) wegen der Bildung intramolekularer Sauerstoff-Bor-Bindungen quantitativ die Aldehyd-Stufe entsteht<sup>[1]</sup>, erhält man aus 4a in Lösung und auch in festem Zustand unter Abspaltung von 5 nahezu äquimolare Mengen an 3 und 6.

Nach der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> besteht **4a** im Kristallgitter aus zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen mit jeweils zwei an den organischen Rest gebundenen Boratomen, die über eine OCO-Brücke und durch eine 3z2e-BHB-Bindung symmetrisch<sup>[4]</sup> zu einem Sechsring miteinander verknüpft sind (Abb. 1). Der nahezu planare COBHBO-Ring von **4a** entspricht dem planaren COBO-BO-Ring in einem Konformer der Mischassoziate aus Acyl-oxy-difluor-boranen und Alkoxy-difluor-boranen<sup>[5]</sup>.

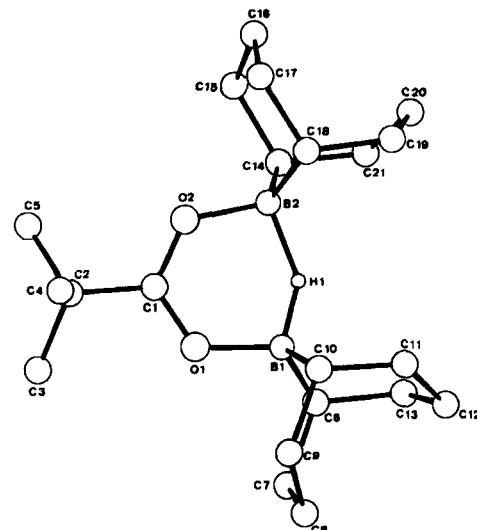


Abb. 1. Struktur von 4a im Kristall (Molekül 1) [3, 4].

Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, bildet 4a im Kristall ein Schichtengitter aus senkrecht zur  $ac$ -Ebene versetzten molekularen Einheiten. Dabei werden keine außergewöhnlich kurzen intermolekularen Kontakte beobachtet.

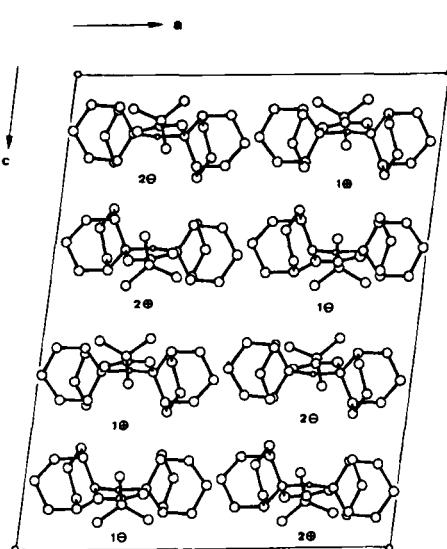


Abb. 2. Projektion des Zelleninhalts von 4a auf die ac-Ebene. 1 und 2 sind kristallographisch unabhängige Moleküle;  $\oplus$  und  $\ominus$  kennzeichnen deren relative Lage senkrecht zur Projektionsebene.

In festem Zustand nehmen **4a** und **4b** bei  $\approx 80$  bzw.  $\approx 77^\circ\text{C}$  Wärme auf (Phasenumwandlung), gefolgt von Wärmeabgabe (Reaktion) ab  $\approx 80$  bzw.  $\approx 100^\circ\text{C}$  und anschließender Wärmeaufnahme (Schmelzen). Bei **4b** ist die Phasenumwandlung vollständig reversibel, bei **4a** wegen der bereits während der Phasenumwandlung einsetzenden Reaktion nur partiell reversibel (DSC-Messungen). Die Phasenumwandlung von **4** führt vermutlich zur Neuorientierung der Moleküle, aus der sich dann die Bildung der Produkte **3**, **5** und **6** beim Erwärmen von **4** auf  $\geq 120^\circ\text{C}$  erklären ließe.

#### Arbeitsvorschrift

**4a:** Bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  röhrt man 2.4303 g (10.04 mmol) **2a** in 6 mL Heptan mit 1.025 g (10.04 mmol) **1** ca. 19 h. Langsam werden 9.8 mmol (97%) H<sub>2</sub> abgespalten. Die flüchtigen Anteile zieht man im Vakuum ( $10^{-3}$  Torr) bei  $\leq 20^\circ\text{C}$  von der weißen Aufschämmung ab und erhält 3.41 g (99%) **4a**; Fp = 127–131°C (Zers.) (aus Heptan). – MS<sup>[6a]</sup> (70 eV): *m/z* 344 (*M*<sup>+</sup>), 222, 57 (100%). – <sup>1</sup>H-NMR<sup>[6b]</sup> (60 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta$  = 1.97 (m, 24 H), 1.03 (m, 4 H), 0.91 (m, 9 H). – <sup>11</sup>B-NMR<sup>[6c]</sup> ([D<sub>8</sub>]Toluol):  $\delta$  = 18.8. – <sup>13</sup>C-NMR<sup>[6c]</sup> (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 188.24 (s, 1 C), 38.83 (s, 1 C), 32.88, 32.58 (t, 8 C), 26.23 (q, 3 C), 24.95, 24.65 (t, 4 C), ca. 23.77, ca. 23.66 (br., 4 C). – IR (KBr): 1980 cm<sup>-1</sup> (breit und strukturiert, ν<sub>BHB</sub>), 1552, 1499 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=OB</sub>, Ring)<sup>[7]</sup>.

**4b:** Fp = 125–130°C (Zers.) (aus Heptan). – IR (KBr): 1572 (ν<sub>BDB</sub>), 1498 (ν<sub>C=OB</sub>, Ring).

Eingegangen am 26. September 1983 [Z 571]

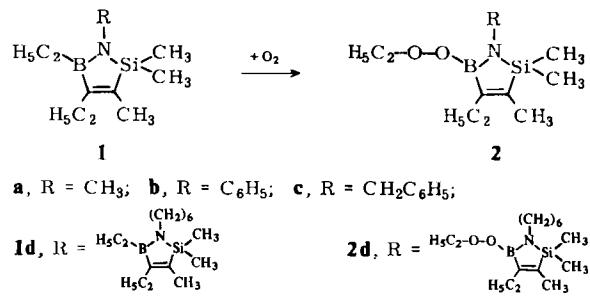
- [1] R. Köster, P. Idelmann, W. V. Dahlhoff, *Synthesis* 1982, 650.
- [2] a) P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund, R. Köster, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 717 (1968) 21; b) Y. Matsui, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1363; c) H. C. Brown, A. Khuri, S. Krishnamurthy, *ibid.* 99 (1977) 6237.
- [3] **4a:** Monoklin, P2<sub>1</sub>/n,  $a = 18.167(1)$ ,  $b = 10.0891(9)$ ,  $c = 23.198(1)$  Å,  $\beta = 97.637(4)^\circ$ ,  $V = 4214.32$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.085$  g/cm<sup>3</sup>,  $Cu_K\alpha$ , 8759 unabhängige Reflexe,  $R = 0.087$  für 4050 beobachtete ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) Reflexe und 460 Parameter,  $R_w = 0.106$  ( $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50624, den Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] Die Unterschiede der B–H-Abstände (Mol. 1: 1.23(4), 1.44(4) Å; Mol. 2: 1.41(4), 1.28(4) Å) liegen innerhalb der Standardabweichung. BHB-Winkel: 139(3) bzw. 137(3)°; B...B-Abstand: 2.500(8) Å (Mittelwert). – Die vergleichsweise hohen *R*-Werte sowie die großen Standardabweichungen resultieren aus der mangelnden Kristallqualität von **4a**.
- [5] H. Binder, W. Matheis, H.-J. Deiseroth, Han Fu-Son, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 554.
- [6] Messung: a) D. Henneberg, W. Schmöller; b) G. Schroth; c) R. Mynott, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.
- [7] **4a** und **4b** ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, B, H<sup>-</sup>).

#### Thermisch stabile Ethylperoxybor-Gruppierung durch regioselektive Autoxidation\*\*

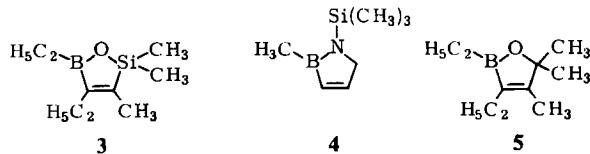
Von Roland Köster\* und Günter Seidel

Eine erstaunlich stabile Ethylperoxybor-Gruppierung entsteht durch Autoxidation der Heterocyclen **1**. In Heptan nehmen **1a–c**<sup>[1]</sup> zwischen ca. 0 und 20°C rasch molekularen Sauerstoff auf und bilden hoch regioselektiv in Ausbeuten  $\geq 80\%$  die im Vakuum unzersetzt destillierbaren, reinen<sup>[2]</sup> 4-Ethyl-5-ethylperoxy-1-organo-2,2,3-trimethyl-

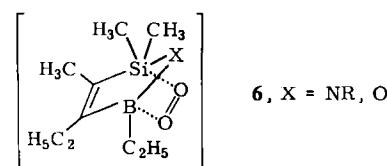
2,5-dihydro-1*H*-1,2,5-azasilaborole<sup>[\*\*\*]</sup> **2a–c**<sup>[3]</sup> (siehe Tabelle 1). Das zwei Heterocyclen enthaltende **1d** reagiert entsprechend regioselektiv mit genau 2 Äquivalenten O<sub>2</sub>. Man isoliert öliges, unterhalb ca.  $-20^\circ\text{C}$  lagerfähiges **2d**.



Die rasche, zu einheitlichen Ethylperoxybor-Verbindungen verlaufende Autoxidation erfordert bestimmte Atomgruppen im ungesättigten Fünfring: Pentaalkyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaborole<sup>[\*\*\*]</sup> wie **3**<sup>[4]</sup> nehmen zwar bei  $-78^\circ\text{C}$  schnell 1 Äquivalent O<sub>2</sub> auf, thermisch stabile Verbindungen mit Ethylperoxybor-Gruppierung lassen sich allerdings nicht isolieren. 2-Methyl-1-trimethylsilyl-2,5-dihydro-1*H*-1,2-azaborol<sup>[\*\*\*]</sup> **4**<sup>[5]</sup> mit exocyclischer Trimethylsilyl-Gruppe reagiert dagegen bis  $\approx 100^\circ\text{C}$  überhaupt nicht mit molekularem Sauerstoff. Auch 2,3-Diethyl-4,5,5-trimethyl-2,5-dihydro-1,2-oxaborol<sup>[\*\*\*]</sup> **5**<sup>[6]</sup>, das anstelle der Dimethylsilandyl-Gruppe von **3** den Isopropyliden-Rest enthält, ist bis  $\approx 80^\circ\text{C}$  gegen Sauerstoff vollkommen stabil.



Wir vermuten, daß die Autoxidationen von **1** und **3** in erster Stufe über Sauerstoff-Assoziate **6** mit [2.2.1]-Struktur verlaufen.



Im flüssigen Zustand sind **2a–d** unterhalb ca.  $-20^\circ\text{C}$  stabil. Bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  färben sich die unverdünnten Verbindungen langsam dunkelbraun. Vermutlich treten intermolekulare Redoxreaktionen ein. Bemerkenswert ist die hohe thermische Stabilität von **2a–c** in der Gasphase<sup>[3]</sup>. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die intramolekulare Reaktion der exocyclischen Ethylperoxy-Gruppe mit der BC<sub>vinyl</sub>-Bindung im Ring sterisch nicht möglich ist. **2a–d** sind Oxidations-Reagentien: Aus **2a** bilden sich mit Triethylboran bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  Ethoxy(ethyl)borane und 5-Ethoxy-4-ethyl-1,2,2,3-tetramethyl-2,5-dihydro-1*H*-1,2,5-azasilaborol **7a** (Tabelle 1).

[\*\*\*] Zur Nomenkatur: Die Namen der Heterocyclen wurden nach den revidierten IUPAC-Regeln RB-1.2 bis RB-1.4 gebildet (*Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 409). Namen nach den bisher gültigen Regeln: Unsubstituierte **1**, **2**, **7**:  $\Delta^3$ -1,2,5-Azasilaborolin; **3**, **9**:  $\Delta^3$ -1,2,5-Oxasilaborolen; **4**:  $\Delta^3$ -1,2-Azaborolin; **5**:  $\Delta^3$ -1,2-Oxaborolen.

[\*] Prof. Dr. R. Köster, G. Seidel

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

[\*\*] Borverbindungen, 59. Mitteilung. – 58. Mitteilung: P. Idelmann, G. Müller, W. R. Scheidt, W. Schüßler, K. Seevogel, R. Köster, *Angew. Chem.* 96 (1984) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 2.