

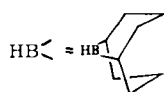
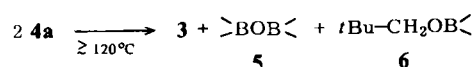
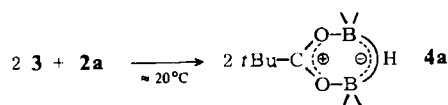
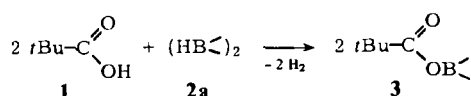
- [10] Vgl. dazu: P. A. Bartlett, F. R. Green, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1980) 7583; B. Lythgoe, I. Waterhouse, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1979, 2429.
 [11] H.-J. Gais, *Angew. Chem.* 96 (1984) 142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) Nr. 2.
 [12] H.-J. Gais, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 273.
 [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-borane (R_2BH)₂^[1] 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 $\approx 20^\circ C$ die doppelte Menge von Acyloxy(diorgano)boranen R_2BOCOR' [$R_2 = (C_2H_5)_2$, 1,5- C_8H_{14} ; $R' = C_6H_{13}$, $C(CH_3)_3$, $CH=CHC_3H_7$, C_6H_5] mit Tetraorganodiboranen(6) (R_2BH)₂ [$R_2 = (C_2H_5)_2$, 1,5- C_8H_{14}] mischt, bilden sich Additionsverbindungen mit der breiten IR-Absorptionsbande einer B-(μ -H)-B-Bindung^[2]. Die Mischassoziation findet bereits bei $\geq 0^\circ C$ statt: Eine bei $-10^\circ C$ hergestellte Lösung von 1 Äquivalent Diethyl(pivaloyloxy)boran [1755 cm^{-1} (ν_{CO}); 1600 cm^{-1} ($\nu_{C-O\cdots B}$)] und 0.5 Äquivalenten Tetraethylidiboran(6) [1565 cm^{-1} ($\nu_{BH,B}$)] liefert in Heptan bei $\approx 30^\circ C$ quantitativ das Mischassoziat [1980 cm^{-1} (ν_{BHB}); $1552, 1499\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{C\cdots OB}$, Ring)]. Aus Pivalinsäure **1** oder aus 9-Pivaloyloxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan („Cyclo-octan-1,5-diyl(pivaloyloxy)boran“) **3** (Fp = $99^\circ C$) lassen sich mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) **2a** bzw. mit Bis(9-deuterio-9-borabicyclo[3.3.1]nonan) **2b** in Heptan oder in Toluol kristallisierte Mischassoziate **4a** bzw. **4b** (Schmelzen und Zers. $> 125-131^\circ C$; 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. $20^\circ C$ nicht stabil. In Kohlenwasserstoffen wird die Carbonsäure erst oberhalb ca. $30^\circ C$ langsam reduziert. Während dabei aus dem Mischassoziat von Glucuronsäure und Tetraethylidiboran(6) wegen der Bildung intramolekularer Sauerstoff-Bor-Bindungen quantitativ die Aldehyd-Stufe entsteht^[1], 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^[3] 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^[4] 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 Acyloxy-difluor-boranen und Alkoxy-difluor-boranen^[5].

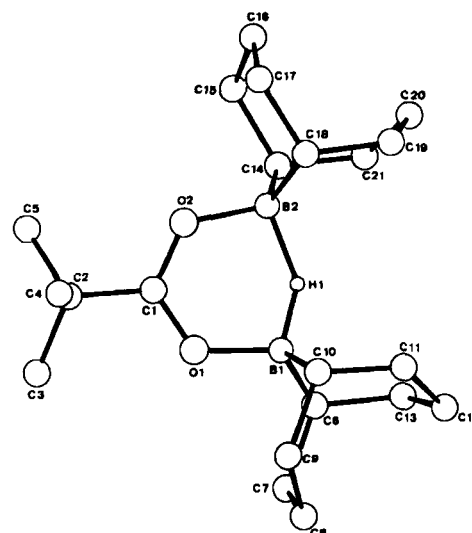


Abb. 1. Struktur von **4a** im Kristall (Molekül 1) [3, 4].

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.

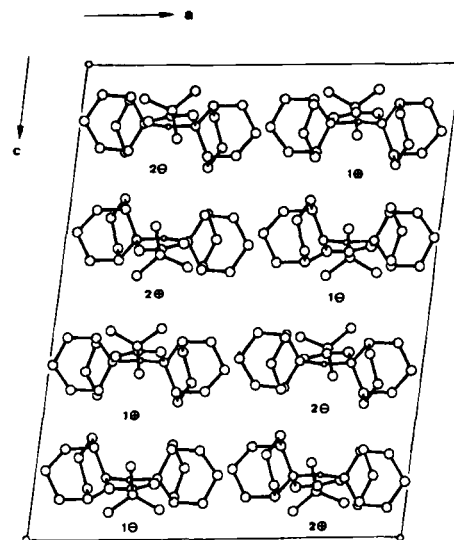


Abb. 2. Projektion des Zelleninhalts von **4a** auf die *ac*-Ebene. 1 und 2 sind kristallographisch unabhängige Moleküle; Θ und ⊖ kennzeichnen deren relative Lage senkrecht zur Projektionsebene.

In festem Zustand nehmen **4a** und **4b** bei ≈ 80 bzw. $\approx 77^\circ\text{C}$ Wärme auf (Phasenumwandlung), gefolgt von Wärmeabgabe (Reaktion) ab ≈ 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 $\approx 20^\circ\text{C}$ rührt 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_2 abgespalten. Die flüchtigen Anteile zieht man im Vakuum (10^{-3} Torr) bei $\leq 20^\circ\text{C}$ von der weißen Aufschlämmung ab und erhält 3.41 g (99%) **4a**; Fp = $127\text{--}131^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus Heptan). – MS^[6a] (70 eV): m/z 344 (M^+), 222, 57 (100%). – $^1\text{H-NMR}^{[6b]}$ (60 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$): δ = 1.97 (m, 24H), 1.03 (m, 4H), 0.91 (m, 9H). – $^{11}\text{B-NMR}^{[6c]}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$): δ = 18.8. – $^{13}\text{C-NMR}^{[6c]}$ (C_6D_6): δ = 188.24 (s, 1C), 38.83 (s, 1C), 32.88, 32.58 (t, 8C), 26.23 (q, 3C), 24.95, 24.65 (t, 4C), ca. 23.77, ca. 23.66 (br., 4C). – IR (KBr): 1980 cm^{-1} (breit und strukturiert, ν_{BHB}), 1552, 1499 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=OB}}$, Ring)^[7].

4b: Fp = $125\text{--}130^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus Heptan). – IR (KBr): 1572 cm^{-1} (ν_{BDB}), 1498 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=OB}}$, Ring).

Eingegangen am 26. September 1983 [Z 571]

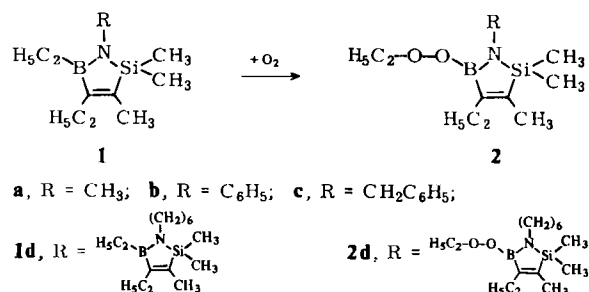
- [1] R. Köster, P. Idelmann, W. V. Dahlhoff, *Synthesis* 1982, 650.
 [2] a) P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund, R. Köster, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 717 (1968) 21; b) Y. Matsui, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1363; c) H. C. Brown, A. Khuri, S. Krishnamurthy, *ibid.* 99 (1977) 6237.
 [3] **4a:** Monoklin, $P2_1/n$, $a = 18.167(1)$, $b = 10.0891(9)$, $c = 23.198(1)$ Å, $\beta = 97.637(4)^\circ$, $V = 4214.32\text{ Å}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.085\text{ g/cm}^3$, $\text{Cu K}\alpha$, 8759 unabhängige Reflexe, $R = 0.087$ für 4050 beobachtete ($I > 2.0\sigma(I)$) Reflexe und 460 Parameter, $R_w = 0.106$ ($w = 1/\sigma^2(I_F)$). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50624, der 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. $137(3)^\circ$; 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. Schmölter; b) G. Schroth; c) R. Mynott, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.
 [7] **4a** und **4b** ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, B, H⁺).

Thermisch stabile Ethylperoxybor-Gruppierung durch regioselektive Autoxidation**

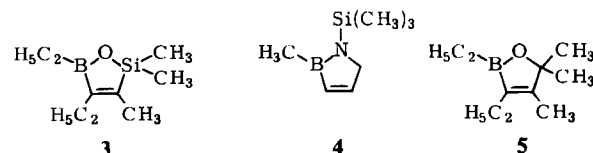
Von Roland Köster* und Günter Seidel

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

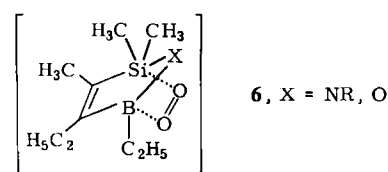
2,5-dihydro-1H-1,2,5-azasilaborole^[***] **2a–c**^[3] (siehe Tabelle 1). Das zwei Heterocyklen enthaltende **1d** reagiert entsprechend regioselektiv mit genau 2 Äquivalenten O_2 . Man isoliert öliges, unterhalb ca. -20°C lagerfähiges **2d**.



Die rasche, zu einheitlichen Ethylperoxybor-Verbindungen verlaufende Autoxidation erfordert bestimmte Atomgruppen im ungesättigten Fünfring: Pentaalkyl-2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaborole^[***] wie **3**^[4] nehmen zwar bei -78°C schnell 1 Äquivalent O_2 auf, thermisch stabile Verbindungen mit Ethylperoxybor-Gruppierung lassen sich allerdings nicht isolieren. 2-Methyl-1-trimethylsilyl-2,5-dihydro-1H-1,2-azaborol^[***] **4**^[5] 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^[***] **5**^[6], das anstelle der Dimethylsilandiyl-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°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^[3]. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die intramolekulare Reaktion der exocyclischen Ethylperoxy-Gruppe mit der BC_{vinyl} -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-1H-1,2,5-azasilaborol **7a** (Tabelle 1).

[*] 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.

[***] Zur Nomenklatur: Die Namen der Heterocyklen 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: Unsubstituiertes **1**, **2**, **7**: Δ^3 -1,2,5-Azasilaborolin; **3**, **9**: Δ^3 -1,2,5-Oxasilaborolen; **4**: Δ^3 -1,2-Azaborolin; **5**: Δ^3 -1,2-Oxaborolen.