

Eberhard Hohaus und Fritz Umland

Borchelate und Bormetallchelate, I

Borchelate mit Chelatbildnern der Pyridin- und Chinolin-Reihe und ihren *N*-Oxiden

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Münster

(Eingegangen am 12. Juni 1969)

Diphenylborchelate von Pyridin- und Chinolinderivaten [Pyridin-carbonsäure-(2) (**1**), Chinolin-carbonsäure-(2) (**3**) und 8-Äthoxycarbonylamino-chinolin (**12**)] sowie von folgenden *N*-Oxiden der Pyridin- und Chinolinreihe konnten erhalten werden: Pyridin-carbonsäure-(2)-*N*-oxid (**2**), Chinolin-carbonsäure-(2)-*N*-oxid (**4**), 2-Hydroxymethyl-pyridin-*N*-oxid (**6**), 8-Hydroxy-chinolin-*N*-oxid (**8**), 8-Äthoxycarbonylamino-chinolin-*N*-oxid (**13**) sowie das Difluoroborchelat von 8-Hydroxy-chinolin-*N*-oxid (**10**). — Die Umsetzung von 8-Äthoxycarbonylamino-chinolin-*N*-oxid mit BF_3 führte zum Addukt **14**.

Die BR_2 -Gruppe ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Halogen, OH, OR}'$) ist in der Lage, mit zahlreichen Metallchelatlignern borhaltige Heterocyclen zu bilden, die in der Regel sich Metallchelaten sehr ähnlich verhalten. *Toporcer* et al.¹⁾ bezeichneten deshalb die BR_2 -Gruppe als einwertig positives, zweibindiges „Pseudometall-Kation“. Aus verschiedenen Untersuchungen^{2–5)} geht hervor, daß die Chelatbildung besonders leicht erfolgt, wenn das Bor das Proton in einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung von 2.4–2.6 Å ersetzen kann. Eine Reihe derartiger Chelate wurde bisher für analytische Zwecke, zum Beispiel zum Nachweis der Flavonole und ähnlicher Verbindungen^{6–12)} oder zur Bestimmung der Organoborsäuren^{13,14)} oder Bor-

1) *L. H. Toporcer, R. E. Dessy und S. I. E. Green*, Inorg. Chem. **4**, 1649 (1965).

2) *F. Umland und D. Thierig*, Angew. Chem. **74**, 388 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 333 (1962).

3) *G. N. Schrauzer*, Chem. Ber. **95**, 1438 (1962).

4) *D. Thierig*, Dissertat., Techn. Hochschule Hannover 1966.

5) *W. Fedder*, Diplomarb., Univ. Münster 1966.

6) *R. Neu*, Z. analyt. Chem. **142**, 335 (1954).

7) *R. Neu*, Naturwissenschaften **43**, 82 (1956).

8) *R. Neu*, Z. analyt. Chem. **151**, 328 (1956).

9) *R. Neu*, Naturwissenschaften **44**, 181 (1957).

10) *T. Uno und N. Morishita*, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **80**, 1679 (1960), zit. nach C. **1964**, 29–1831.

11) *R. Neu*, Mikrochim. Acta [Wien] **1961**, 206.

12) *H. J. Roth*, Dtsch. Apotheker-Ztg. **103**, 520 (1963), zit. nach C. **1965**, 10–1547.

13) *D. Thierig und F. Umland*, Z. analyt. Chem. **215**, 24 (1966).

14) *F. Umland und F. Pottkamp*, Z. analyt. Chem. **241**, 223 (1968).

säure¹⁵⁻²³) benutzt. Mit Borchelaten konnten einerseits Empfindlichkeitssteigerungen bei photometrischen Bestimmungen²⁴), andererseits Konstitutionsaufklärungen bei Molekülen mit asymmetrischen Zentren²⁵) erreicht werden.

Die präparative Darstellung einer Reihe derartiger Borchelate wurde bereits beschrieben²⁶⁻⁵⁵).

Aus den bisherigen Arbeiten scheint sich die allgemeine empirische Regel zu ergeben, daß stabile Borchelat-5-Ringe A dann entstehen, wenn eines der Ligandatome am Bor entweder an einer Doppelbindung beteiligt ist, wie in den Chelaten des *N*-Nitroso-*N*-phenyl-hydroxylamins und ähnlicher Verbindungen⁴⁴), oder an einem aromatischen System, wie dem des 8-Hydroxy-chinolins^{6,13}).

- 15) G. S. Smith, *Analyst* **60**, 735 (1935).
- 16) Ch. E. White, A. Weissler und D. Busker, *Analytic. Chem.* **19**, 802 (1947).
- 17) G. H. Ellis, E. G. Zook und O. Baudisch, *Analytic. Chem.* **21**, 1345 (1949).
- 18) A. Jewsbury un[~] G. H. Osborn, *Analytica chim. Acta* [Amsterdam] **3**, 481 (1949).
- 19) J. T. Hatcher und L. V. Wilcox, *Analytic. Chem.* **22**, 567 (1950).
- 20) G. S. Spicer und J. D. H. Strickland, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 4644.
- 21) L. Sommer und M. Hnilíčková, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **22**, 1432 (1957).
- 22) F. Rab, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **24**, 3654 (1959).
- 23) H. Green, *B. C. I. R. A. Journal* **10**, 56 (1962), zit. nach C. **1963**, 16301.
- 24) F. Umland und D. Thierig, *Z. analyt. Chem.* **197**, 151 (1963).
- 25) H. J. Roth, *Pharmazie* **16**, 257 (1960).
- 26) W. Dilthey, *Liebigs Ann. Chem.* **344**, 300 (1905).
- 27) G. T. Morgan und R. B. Tunstall, *J. chem. Soc. [London]* **125**, 1963 (1924).
- 28) D. Kästner, *Angew. Chem.* **54**, 296 (1941).
- 29) J. W. Cook, R. A. Raphael und A. I. Scott, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 4416.
- 30) R. L. Letsinger und I. Skoog, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2491 (1955).
- 31) W. Gerrard, M. F. Lappert und R. Shafferman, *Chem. and Ind.* **1958**, 722.
- 32) W. Gerrard, M. F. Lappert und R. Shafferman, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 3648.
- 33) L. A. Duncanson, W. Gerrard, M. F. Lappert, H. Pyszora und R. Shafferman, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 3652.
- 34) R. Neu, *Arch. Pharmaz.* **294**, 173 (1961), zit. nach C. **1962**, 18465.
- 35) J. C. Lockhart, *Chem. and Ind.* **1961**, 2006.
- 36) K. Torssell, *Acta chem. scand.* **16**, 87 (1962).
- 37) R. Neu, *Experientia* [Basel] **19**, 68 (1963).
- 38) M. F. Hawthorne und M. Reintjes, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 5016 (1964).
- 39) H. K. Saha, *J. inorg. nuclear Chem.* **26**, 1617 (1964).
- 40) H. J. Roth und B. Müller, *Arch. Pharmaz.* **297**, 744 (1964), zit. nach C. **1965**, 24-0647.
- 41) R. Köster und G. W. Rotermund, *Liebigs Ann. Chem.* **689**, 40 (1965).
- 42) B. K. Poddar, *Dissertat., Techn. Hochschule Hannover* 1965.
- 43) C. Schleyerbach, *Dissertat., Techn. Hochschule Hannover* 1965.
- 44) F. Umland und C. Schleyerbach, *Angew. Chem.* **77**, 169 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 151 (1965).
- 45) F. Umland und C. Schleyerbach, *Angew. Chem.* **77**, 426 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 432 (1965).
- 46) F. Umland und B. K. Poddar, *Angew. Chem.* **77**, 1012 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 958 (1965).
- 47) G. Zinner, W. Ritter und W. Kliegel, *Pharmazie* **20**, 291 (1965), zit. nach C. A. **63**, 13302f (1965).
- 48) S. Trofimenko, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1842 (1966).
- 49) F. Umland, B. K. Poddar und H. Stegemeyer, *Z. analyt. Chem.* **216**, 125 (1966).
- 50) F. Umland und E. Hohaus, *Angew. Chem.* **79**, 1072 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 1082 (1967).
- 51) K. Brodte, *Dissertat., Univ. Münster* 1968.
- 52) D. Szonn, *Dissertat., Univ. Münster* 1968.
- 53) P. Quint, *Diplomarb., Univ. Münster* 1968.
- 54) W. Kliegel, *Angew. Chem.* **80**, 614 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 626 (1968).
- 55) W. Kliegel, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 223; *Z. Chem.* **9**, 112 (1969).

Zum Beispiel läßt sich der [2-Amino-äthanol]-diphenylbor-Komplex (Flavognost[®]) ohne weiteres zu den genannten Verbindungen umchelatisieren.

Besonders stabile Borchelat-6-Ringe **B** entstehen, wenn zusätzlich noch eine weitere Doppelbindung bzw. Beteiligung eines aromatischen Systems am Chelatring vorliegt, wie in den Borchelaten des Salicylaldehyds⁴⁵⁾ und der Azomethine^{45,52)} bzw. der Benzazolderivate⁵⁰⁾.



Wie gezeigt werden konnte⁵²⁾, sind -- im Gegensatz zu den meisten Metallchelaten -- Borchelat-6-Ringe mit Doppelbindungen stabiler als Borchelat-5-Ringe mit Doppelbindungen. Unter diesen Gesichtspunkten war es interessant, im Vergleich zu den teilweise bekannten Borchelat-5-Ringen der Pyridin- und Chinolinreihe mit O—B—N- bzw. N—B—N-Gruppierung die bisher unbekannteren Borchelat-6-Ringe der entsprechenden *N*-Oxide mit O—B—O—N- bzw. N—B—O—N-Gruppierung herzustellen. Einige Metallchelate des 8-Hydroxy-chinolin-*N*-oxids sind bereits beschrieben worden⁵⁶⁾. Aus diesen Untersuchungen läßt sich folgern, daß interessanterweise -- zumindest bei einigen Kationen -- auch die *N*-Oxid-Metallchelate stabiler sind als die entsprechenden Metalloxinate mit 5-gliedrigen Ringen. Offenbar erfolgt eine zusätzliche Mesomeriestabilisierung. Obgleich hiernach zu erwarten ist, daß es sich bei Borchelaten von *N*-Oxiden um recht stabile Verbindungen handeln muß, sind erst kürzlich die Verbindungen **5** und **6**⁵⁵⁾ bekannt geworden. Auch die von Kliegel⁵⁵⁾ als B—N-Betaine bezeichneten Diphenylborchelate der *N*-[2-Hydroxyalkyl]-nitronen könnte man in diese Reihe einordnen.

Bei unseren Versuchen wurden als Chelatbildner folgende Verbindungen eingesetzt: *Pyridin-carbonsäure*-(2), *Pyridin-carbonsäure*-(2)-*N*-oxid, *Chinolin-carbonsäure*-(2), *Chinolin-carbonsäure*-(2)-*N*-oxid, 2-Hydroxymethyl-pyridin³⁴⁾, 2-Hydroxymethyl-pyridin-*N*-oxid, Oxin^{6,13)}, 8-Hydroxy-chinolin-*N*-oxid, 8-Amino-chinolin⁵⁷⁾, 8-Äthoxycarbonylamino-chinolin und 8-Äthoxycarbonylamino-chinolin-*N*-oxid. Bei Umsetzung mit *Tetraphenyldiboroxid* (Diphenylborsäure-anhydrid) in siedendem Methanol, Äthanol, Dioxan oder Lösungsmittelgemischen erhielt man fast 100proz. Umsatz zu den erwarteten Diphenylborchelaten **1—8** und **11—13**.

Dagegen zersetzen sich mit BF₃-Diäthylätherat einige Chelatbildner, lediglich mit Oxin-*N*-oxid wurde ein Difluoroborchelat (**10**) erhalten. Mit Oxin und mit 8-Äthoxycarbonylamino-chinolin-*N*-oxid entstanden keine Chelate, sondern die BF₃-Addukte **9**⁵¹⁾ und **14**.

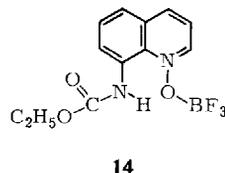
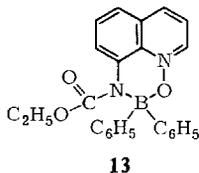
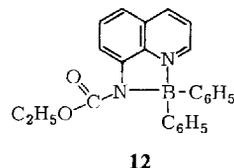
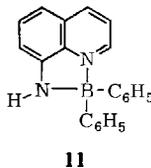
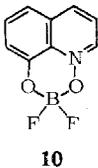
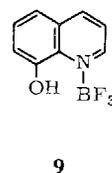
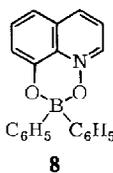
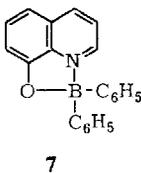
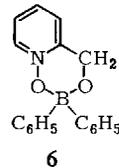
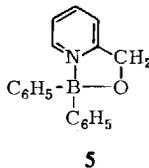
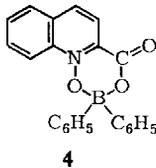
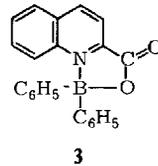
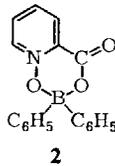
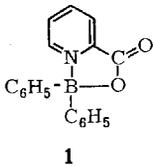
Die Eigenschaften der dargestellten Chelate sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Als Elektronendonator für Bor vermag also nicht nur das N-Heteroatom, sondern auch das O-Atom der *N*-Oxide zu fungieren.

⁵⁶⁾ K. Ramaiah und V. R. Srinivasan, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **55**, 360 (1962), zit. nach C. **1964**, 49—1691.

⁵⁷⁾ D. Thierig, Privatmitteilung (unveröffentlicht).

Wie erwartet, ist das Diphenylborchelate des 8-Hydroxy-chinolin-*N*-oxids (**8**) stabiler als das des Oxins (**7**). Zum Beispiel setzt sich 8-Hydroxy-chinolinato-diphenylbor



mit äquimolarer Menge 8-Hydroxy-chinolin-*N*-oxid vollständig zum Diphenylborchelate des *N*-Oxids um. Der Energiegewinn bei der Chelatbildung mit dem 8-Hydroxy-chinolin-*N*-oxid ist so groß, daß sogar die Spaltung einer B–F-Bindung ermöglicht wird, während Oxin selbst nur ein BF₃-Addukt bildet.

Tab. 1. Eigenschaften der dargestellten Chelate und Addukte 1–14

Nr.	Chelat bzw. Addukt	Schmp.	Farbe	Fluoreszenz	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	Bemerkung
1	Pyridin-carbonsäure-(2)-diphenylbor-Chelat	167°	farblos	—	1737	
2	Pyridin-carbonsäure-(2)- <i>N</i> -oxid-diphenylbor-Chelat	180–181° Zers.	farblos	—	1720	
3	Chinolin-carbonsäure-(2)-diphenylbor-Chelat	255–257° Zers.	farblos	—	1727	
4	Chinolin-carbonsäure-(2)- <i>N</i> -oxid-diphenylbor-Chelat	211–212° Zers.	hellgelb	—	1710	
5	2-Hydroxymethyl-pyridin-diphenylbor-Chelat	147°	farblos	schwach grünlich		Von <i>Neu</i> ³⁴⁾ dargestellt
6	2-Hydroxymethyl-pyridin- <i>N</i> -oxid-diphenylbor-Chelat	163°	farblos	—		<i>Kliegel</i> ⁵⁵⁾ : Schmp. 161–163°
7	8-Hydroxy-chinolin-diphenylbor-Chelat	204°	gelb	stark gelbgrün		<i>Neu</i> ⁶⁾ , <i>Thierig</i> und <i>Umland</i> ¹³⁾
8	8-Hydroxy-chinolin- <i>N</i> -oxid-diphenylbor-Chelat	238°	gelb	gelbgrün		<i>Kliegel</i> ⁵⁵⁾ : Schmp. 240°
9	8-Hydroxy-chinolin-Bortrifluorid-Addukt	166°	hellgelb	gelbgrün		<i>Brodie</i> ⁵¹⁾
10	8-Hydroxy-chinolin- <i>N</i> -oxid-difluorbor-Chelat	173–174°	gelb	schwach gelbgrün		
11	8-Amino-chinolin-diphenylbor-Chelat	215°	rot	rot		<i>Thierig</i> ⁵⁷⁾
12	8-Äthoxycarbonylamino-chinolin-diphenylbor-Chelat	263–264°	grünlichgelb	stark hellgrün	1677	Ausgangs- verbindung $\nu_{C=O}$ 1723/cm (breit)
13	8-Äthoxycarbonylamino-chinolin- <i>N</i> -oxid-diphenylbor-Chelat	189–190°	braungelb	stark gelbgrün	1680	} Ausgangs- verbindung $\nu_{C=O}$ 1711/cm
14	8-Äthoxycarbonylamino-chinolin- <i>N</i> -oxid-Bortrifluorid-Addukt	152–154°	gelb	grünblau	1710	

Geht man allerdings zum *N*-substituierten 8-Amino-chinolin-*N*-oxid über, so tritt mit BF_3 auch nur Adduktbildung ein: Das fester gebundene Proton der Aminogruppe setzt sich nicht so leicht um als das der phenolischen OH-Gruppe.

Intensive Farbänderungen infolge Einbaues eines O-Atoms in den B-haltigen Fünfring-Heterocyclus ergeben sich nicht. Allerdings fällt der Farbunterschied der Chelate **11** und **13** auf, der jedoch, wie Verbindung **12** zeigt, durch Substitution eines H der Aminogruppe durch $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ bedingt ist; **12** ist grünlichgelb, **13** braungelb.

IR-Spektroskopische Untersuchungen (Tab. 1) ergaben, daß in den Spektren der Chelate von Carbonsäure-Derivaten (**1–4**) ausgeprägte $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungsbanden auftreten. Bei den Ausgangsverbindungen findet sich die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung kaum noch bzw. uncharakteristisch, so daß Wellenzahlenangaben von begrenztem Wert wären. Die $\text{C}=\text{O}$ -Frequenzen in den *N*-Oxid-Chelaten **2** und **4** liegen im Vergleich zu den entsprechenden O–B–N-haltigen Fünfring-Chelaten **1** und **3** um je 17/cm niedriger.

In den Spektren der Ausgangsverbindungen der Chelate **12–14** tritt die $\text{C}=\text{O}$ -Absorptionsbande der Estergruppe deutlich auf. Bei Chelatbildung der 8-Äthoxy-

carbonylamino-chinolin-Derivate beobachtet man eine Wellenzahlerniedrigung um 46/cm bei **12** bzw. 31/cm bei **13**. Die Lage der C=O-Bande beider Chelate unterscheidet sich kaum.

Das andersartige Verhalten der C=O-Absorptionsbande der CO₂C₂H₅-Gruppe im Gegensatz zur CO₂H-Gruppe der Ausgangsverbindungen von **1**–**4** folgt aus der Tatsache, daß die Äthoxycarbonyl-Gruppe nicht unmittelbar an der Chelatbindung beteiligt ist.

Die C=O-Bande von **14** liegt erwartungsgemäß im selben Bereich wie die der Ausgangsverbindung. Außerdem findet sich die in der Ausgangsverbindung nicht auftretende N–H-Valenzabsorption bei 3370/cm. Hieraus folgt, daß das BF₃ an das N-Oxid-O des 8-Äthoxycarbonylamino-chinolin-*N*-oxids addiert sein muß. Ein weiterer Beweis hierfür ergibt sich aus der Bandenlage der N–O-Valenzschwingungen.

Die IR-Spektren der beschriebenen *N*-Oxide zeigen infolge Chelatisierung (Wasserstoffbrückenbindung) die sonst stark ausgeprägte N–O-Bande kaum. Schwache und meist breite Banden sind bei 1300/cm zu finden. Bei Borchelat-Bildung scheinen sich die Frequenzen nur wenig zu erniedrigen.

Anders verhalten sich die *N*-substituierten 8-Amino-chinolin-*N*-oxid-Verbindungen: Der Chelatbildner sowie **13** absorbieren stark bei etwa 1300/cm. Das Spektrum von **14** weist dagegen eine Bande bei 1225/cm auf. Vergleichsweise sind bei Addition von BF₃ an Pyridin-*N*-oxid und 4-Methyl-pyridin-*N*-oxid Frequenzerniedrigungen von 25 bzw. 111/cm beobachtet worden⁵⁸⁾.

Das BF₃-Addukt **14** des 8-Äthoxycarbonylamino-chinolin-*N*-oxids zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren, während das BF₃-Addukt des Oxins (**9**) unverändert bleibt. Diese unterschiedliche Beständigkeit mag mit der verschiedenen Stabilität der Chelatbildner parallel gehen: Oxin ist im Gegensatz zu 8-Äthoxycarbonylamino-chinolin-*N*-oxid nicht zersetzlich. Durch Chelatbildung werden alle *N*-Oxide stabilisiert: Im Gegensatz zum Addukt **14** verändert sich das Chelat **13** auch nach längerer Zeit nicht.

Dem Landesamt für Forschung danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Danken möchten wir auch Fräulein U. Hansen für die Aufnahme der IR-Spektren, Fräulein M. Schriever für die Durchführung der B-Bestimmungen und Fräulein H. Strehlau für die Ausführung der F-Analysen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Prismen-Spektralphotometer Modell III der Firma Leitz GmbH gemessen. Alle Schmelzpunkte wurden mit Hilfe eines Kupferblocks bestimmt und sind unkorrigiert.

Die eingesetzten *N*-Oxide konnten bis auf die unten angegebenen Ausnahmen mit der von Ochiai⁵⁹⁾ beschriebenen Perhydrol-Eisessig-Methode dargestellt werden.

2-Hydroxymethyl-pyridin-N-oxid: Synthese nach Boekelheide und Linn⁶⁰⁾.

⁵⁸⁾ N. Kulevsky und L. Sveum, J. inorg. nuclear Chem. **27**, 2111 (1965).

⁵⁹⁾ E. Ochiai, J. org. Chemistry **18**, 534 (1953).

⁶⁰⁾ V. Boekelheide und W. J. Linn, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1286 (1954).

8-Äthoxycarbonylamino-chinolin-N-oxid: *8-Amino-chinolin* wurde zum Schutz der NH_2 -Gruppe in Anlehnung an *Katritzky*⁶¹⁾ mit *Chlorameisensäure-äthylester* in absol. Pyridin zum beständigen *8-Äthoxycarbonylamino-chinolin* umgesetzt. Schmp. 69°, farblos, Fluoreszenz schwach violett-blau.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (216.3) Ber. C 66.8 H 5.62 N 13.0 O 14.85
Gef. C 66.3 H 5.5 N 13.2 O 14.5

Anschließend erfolgte *N*-Oxydation mit 30proz. H_2O_2 -Lösung in Eisessig. Schmp. 130 bis 132°, nahezu farblos, keine Fluoreszenz; zersetzt sich allmählich.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (232.3) Ber. C 62.2 H 5.22 N 12.07 O 20.7
Gef. C 62.5 H 5.2 N 12.2 O 20.2

Die borhaltigen Verbindungen **1**–**14** konnten aus den entsprechenden Chelatbildnern und Tetraphenyldiboroxid bzw. BF_3 -Diäthylätherat aus siedenden Lösungsmitteln bzw. Gemischen dargestellt und umkristallisiert werden (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Lösungsmittel, in denen die Chelate und Addukte dargestellt wurden, sowie Analysen der Verbindungen

Nr.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Lösungsmittel bzw. Gemisch	Analyse					
			C	H	B	N	O	F
1	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BNO}_2$ (287.1)	Äthanol	Ber. 75.3 Gef. 75.7	4.92 4.9	3.78 3.79	4.88 4.85	11.15 —	— —
2	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BNO}_3$ (303.1)	Äthanol/Dioxan (4 : 1)	Ber. 71.2 Gef. 70.8	4.66 4.75	3.58 3.54	4.63 4.85	15.83 —	— —
3	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{BNO}_2$ (337.2)	Äthanol/Dioxan (1 : 1)	Ber. 78.4 Gef. 77.9	4.78 4.75	3.22 3.22	4.16 4.0	9.50 —	— —
4	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{BNO}_3$ (353.2)	Äthanol/Dioxan (1 : 1)	Ber. 74.8 Gef. 74.4	4.57 4.7	3.07 3.00	3.97 4.4	13.61 —	— —
5	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BNO}$ (273.2)	von <i>Neu</i> ³⁴⁾ dargestellt						
6	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{BNO}_2$ (289.2)	Äthanol	Ber. 74.6 Gef. 74.8	5.57 5.6	3.73 3.75	4.85 4.8	11.07 —	— —
7	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{BNO}$ (309.2)	dargestellt von <i>Neu</i> ⁶⁾ sowie von <i>Thierig</i> und <i>Umland</i> ¹³⁾						
8	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{BNO}_2$ (325.2)	Methanol	Ber. 77.6 Gef. 77.5	4.97 5.04	3.33 3.25	4.32 4.16	9.85 —	— —
9	$\text{C}_9\text{H}_7\text{BF}_3\text{NO}$ (213.0)	von <i>Brodte</i> ⁵¹⁾ dargestellt						
10	$\text{C}_9\text{H}_6\text{BF}_2\text{NO}_2$ (209.0)	absol. Dioxan	Ber. 51.8 Gef. 52.1	2.91 2.85	5.16 4.99	6.70 6.65	15.32 —	18.2 17.8
11	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BN}_2$ (308.2)	von <i>Thierig</i> ⁵⁷⁾ dargestellt						
12	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{O}_2$ (380.3)	Äthanol/Tetrahydrofuran/ Dioxan (3 : 1 : 1)	Ber. 75.8 Gef. 75.7	5.58 5.4	2.85 2.80	7.37 7.65	8.43 —	— —
13	$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{O}_3$ (396.3)	Äthanol/Dioxan (4 : 1)	Ber. 72.8 Gef. 72.4	5.35 5.5	2.73 2.64	7.08 7.05	12.13 —	— —
14	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BF}_3\text{N}_2\text{O}_3$ (280.1)	absol. Dioxan	Ber. 48.0 Gef. 48.4	4.03 4.1	3.62 3.65	9.35 9.45	16.00 —	19.0 18.6

61) A. R. *Katritzky*, J. chem. Soc. [London] 1956, 2063.