

Eine neue Methode zur Borylierung von Alkylbenzol und Polystyrol

Peter Paetzold* und Jürgen Hoffmann

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

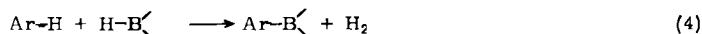
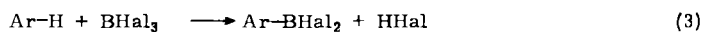
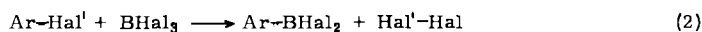
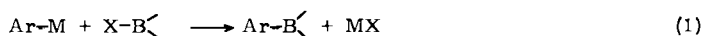
Eingegangen am 10. März 1980

Alkylbenzole lassen sich mit Hal_2BH (Hal = F, Cl, Br) unter H_2 -Abspaltung zu einem Gemisch von *m*- und *p*-Alkyl(dihalogenboryl)benzolen borylieren. Bei sperrigen Alkylgruppen wie Isopropyl, *tert*-Butyl werden diese teilweise als R–H und $\text{R}(\text{BHal}_2)$ abgespalten. Mit Br_2BH kann man 55% der Phenylgruppen eines mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrols borylieren.

A New Borylation Method for Alkylbenzene and Polystyrene

The borylation of alkylbenzenes by Hal_2BH (Hal = F, Cl, Br) gives H_2 and a mixture of *m*- and *p*-alkyl(dihaloboryl)benzenes. In the case of bulky alkyl groups, such as isopropyl, *tert*-butyl, these are partially split off as R–H and $\text{R}(\text{BHal}_2)$. The phenyl groups in polystyrene-divinylbenzene copolymers undergo borylation with Br_2BH in a 55% yield.

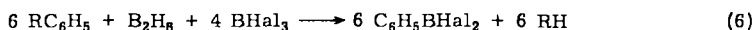
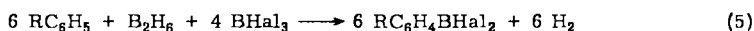
Eine allgemein anwendbare Methode zur Knüpfung von Aryl-Bor-Bindungen ist die Borylierung von Aryl-Metall-Verbindungen nach Gl. (1); vor allem haben sich Li, MgHal und SnR_3 als Reste M bzw. H, Hal, OR und SR als Reste X bewährt. Die Borylierung von Halogenaromaten nach Gl. (2) spielt demgegenüber kaum eine Rolle. Man kann sie im Falle Hal = F, Cl, Br, I und $\text{Hal}' = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ photolytisch durchführen und gelangt nur mit den beiden schweren Halogenen zu brauchbaren Ausbeuten^{1,2}). Die Substitution aromatisch gebundenen Wasserstoffs nach Gl. (3) gelingt mit BCl_3 , BBr_3 oder BI_3 entweder thermisch^{3–6}) – und zwar z. T. mit, z. T. ohne Friedel-Crafts-Katalysatoren – oder photolytisch^{7,8}); die Friedel-Crafts-Borylierung kann man verbessern, wenn man das entstehende Hydrogenhalogenid mit metallischem Aluminium unter H_2 -Bildung abfängt⁹). Die Reduktion aromatisch gebundenen Wasserstoffs durch die Einwirkung von Boran als Borylierungsmittel nach Gl. (4) läßt sich mit Diboran(6) bei 100°C ¹⁰), mit Tetraalkyldiboran(6) bei $180–250^\circ\text{C}$ ^{11,12}) und mit Aminoboran bei $220–230^\circ\text{C}$ ¹³) durchführen, wobei die meisten der in der Literatur behandelten Beispiele endständig gebundene Borylgruppen aromatischer Seitenketten betreffen und intramolekulare Borylierungen beinhalten.



In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Borylierung von Mono- und Di-alkylbenzolen, von Chlorbenzol und von Polystyrol mit Dihalogenboran, Hal_2BH .

Borylierung von Monoalkylbenzolen

Setzt man Alkylbenzole RC_6H_5 im Autoklaven mit Diboran(6) und Trihalogenboran um, so beobachtet man oberhalb $100^\circ C$ die Entwicklung von Wasserstoff. In Abhängigkeit von den Edukten dauert die Gasentwicklung 1–3 Stunden, wenn man auf $120–140^\circ C$ erhitzt. Als Hauptprodukt isoliert man nach Gl. (5) Aryldihalogeboran, $RC_6H_4BHal_2$, jedoch entstehen bei sperrigen Alkylresten R daneben auch $C_6H_5BHal_2$ und RH sowie C_6H_6 und $RBHal_2$ [Gl. (6) und (7)], und im Falle von $R = tBu$ werden die Produkte von Gl. (6) sogar zu den Hauptprodukten. Die Reaktionsbedingungen und die Ausbeuten gehen aus Tab. 1 hervor.



Tab. 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Borylierung von Alkylbenzolen nach Gl. (5)–(7)

Hal	R	Reakt.- Zeit [min]	Reakt.- Temp. [$^\circ C$]	Ausbeuten in % an		
				$H_2 +$ $RC_6H_4BHal_2$ Gl. (5)	$C_6H_5BHal_2 +$ RH Gl. (6)	$C_6H_6 +$ $RBHal_2$ ^{a)} Gl. (7)
F	H	210	130	67 + 31	–	–
Cl	H	90	130	77 + 46	–	–
Br	H	60	125	96 + 50	–	–
F	Me	180	135	74 + 31	–	–
Cl	Me	90	120	66 + 50	–	–
Br	Me	45	125	87 + 63	–	–
Cl	Et	85	125	68 + 51	4.5 + 3.0	9.6 + 16
F	iPr	120	125	62 + 27	–	–
Cl	iPr	90	130	61 + 48	20 + 27	6.8 + 4.0
Br	iPr	50	125	81 + 55	7.7 + 5.4	9.2 + 9.0
Br	tBu	40	130	8.8 + 9.5	41 + 59	32 + 19
Cl	Cl	90	140	67 + 35	–	–

a) $R = tBu$, z. T. auch $R = iPr$, isomerisieren zu $R' = iBu$ bzw. $R' = nPr$.

Tab. 2. Isomenverhältnisse bei den nach Gl. (5) erhaltenen Borylierungsprodukten $RC_6H_4BHal_2$

Hal	R	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
F	Me	5	54	41
Cl	Me	–	42	58
Cl	Et	–	45	55
F	iPr	1		99 ^{a)}
Br	iPr	–	50	50
Br	tBu	–	50	50
Cl	Cl	–	45	55

a) Der Wert bezieht sich auf die Summe von *m*- und *p*-Isomeren.

Die Reaktionsprodukte sind größtenteils literaturbekannt und wurden – gegebenenfalls in Form des entstandenen Isomerengemisches – spektroskopisch identifiziert. Zur Aufklärung ihrer Isomerie wurden die Alkyl(dihalogenboryl)benzole mit Hydroperoxid in die entsprechenden Alkylphenole übergeführt und diese entweder direkt oder nach Methylierung zu Alkyl(methoxy)benzolen gaschromatographisch bzw. NMR-spektroskopisch identifiziert. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

Unpolare Lösungsmittel haben auf unsere Borylierungsreaktion keinen erheblichen Einfluß: Die Borylierung von Benzol mit B_2H_6/BBR_3 ergibt ähnliche Ausbeuten an $PhBBR_2$ und H_2 , wenn man sie nicht lösungsmittelfrei, sondern in Cyclohexan als Lösungsmittel durchführt.

Erwartungsgemäß ergibt sich eine Zunahme der Reaktivität unserer Borylierungsmischung, wenn man bei der Halogenboran-Komponente von BF_3 zu BCl_3 oder BBR_3 übergeht. Im Falle von BF_3 sind bis zur Beendigung der H_2 -Entwicklung Bedingungen nötig, bei denen Diboran in hohem Maße unter H_2 -Entwicklung zu höheren Boranen als unerwünschten Nebenprodukten anstatt zu Arylboranen abreagiert. Mit dieser Nebenreaktion ist in einem gewissen Maße bei allen Borylierungsreaktionen zu rechnen; der Überschuß an gefundenem H_2 gegenüber der Ausbeute an $RC_6H_4BHal_2$ ist mit den bei der Aufarbeitung der letzteren Komponente auftretenden Verlusten allein nicht zu erklären.

Im Falle von $R = tBu$ entstehen zu wenig $PhBBR_2$ nach Gl. (6) und zu viel C_6H_6 nach Gl. (7); dies könnte die Folge einer denkbaren Hydrierung von $PhBBR_2$ zu C_6H_6 und $HBBR_2$ sein¹⁴. Erwartungsgemäß läßt sich als Produkt der Reaktion (7) nicht $tBuBBR_2$, sondern nur $iBuBBR_2$ isolieren. Auch der sperrige Rest $R = iPr$ wird im Produkt $RBHal_2$ der Reaktion (7) z. T. als isomerisierter Rest $R = nPr$ wiedergefunden.

Die Borylierung nach Gl. (5) führt zu einem Gemisch von *m*- und *p*-Alkyl-boryl-benzol in etwa gleicher Menge, während das *o*-Isomere in geringer Menge nur beim Einsatz von BF_3 als Edukt auftritt. Ein solcher Befund entspricht dem Ergebnis anderer Borylierungen von Benzolderivaten in Gegenwart lewissaure Katalysatoren, wie sie in unserem Fall durch das System $B_2H_6/BHal_3$ gegeben sind^{2,9}. Offenbar handelt es sich mehr oder weniger um Gleichgewichtsmischungen, die nicht notwendigerweise die kinetisch determinierten primären Borylierungsprodukte repräsentieren.

Das borylierende Agens ist offenbar $HBHal_2$, das sich oberhalb von $100^\circ C$ aus B_2H_6 und $BHal_3$ im Falle von $Hal = Cl, Br$ schnell, im Falle von $Hal = F$ sehr viel weniger schnell bildet¹⁵⁻¹⁷. Wir haben einen Überschuß von $BHal_3$ eingesetzt, um das Gleichgewicht zwischen den Komponenten auf die Seite von $HBHal_2$ zu verschieben. Als ersten Reaktionsschritt stellen wir uns die Bildung eines Addukts zwischen dem aromatischen π -Elektronensystem und dem ungesättigten B-Atom von $HBHal_2$ vor; charge-transfer-Komplexe zwischen Benzol und BBR_3 sind bekannt⁷. Wir wissen aber nicht, ob ein dergestalt an den Benzolkern fixiertes oder ein im Medium bewegliches zweites Boran-Molekül sich herauszusuchen versteht, an welchen aromatischen Liganden es sein hydridisches H-Atom binden will, an ein H-Atom oder eine Alkylgruppe; es gilt dabei jedenfalls die Selektivitätsreihe $tBu > H > Me$ für die aromatischen Liganden.

Da die hier beschriebene Borylierungsmethode zu einem schwer trennbaren Gemisch aus *m*- und *p*-Alkyl(dihalogenboryl)benzol führt, ist sie für präparative Anwendungen wenig geeignet. Auch zur Darstellung von (Dihalogenboryl)benzol gibt es ergiebiger Methoden (s. o.). Als nützlich kann sich die Borylierung mit $HBHal_2$ jedoch zur Borylierung von Polystyrol erweisen (s. u.).

Eine unserer Borylierung entsprechende Silylierung von Benzol mit BCl_3 als Katalysator bei $300-350^\circ C$ unter H_2 -Entwicklung wurde unlängst beschrieben¹⁸.

Borylierung von Dimethylbenzol

m- bzw. *p*-Xylol reagieren mit $\text{BCl}_3/\text{B}_2\text{H}_6$ unter denselben Bedingungen wie die Monoalkylbenzole. Dabei wird knapp die Hälfte des jeweiligen Xylols boryliert, die andere Hälfte nur isomerisiert. Zur Aufklärung der Konstitution des borylierten Produkts haben wir es nach seiner Abtrennung zum entsprechenden Xylolgemisch protolysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 festgehalten.

Tab. 3. Absolute bzw. relative Ausbeuten bei der Borylierung bzw. Isomerisierung von *m*- und *p*-Xylol mit HBCl_2

Xylol (Edukt)	H_2	Absolute Ausbeute in % an $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{BCl}_2$		
<i>m</i>	54	46		
<i>p</i>	52	42		
Relative Ausbeute in % an Xylenen aus Borylxylenen durch Protolyse				
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	
<i>m</i>	41	56	3	
<i>p</i>	19	80	1	
Relative Ausbeute in % an Xylenen durch Isomerisierung ohne Borylierung				
<i>m</i>	12	61	27	
<i>p</i>	3	45	52	

Die bekannte Isomerisierung von Xylol mit Friedel-Crafts-Katalysatoren führt in unserem Falle noch nicht zur Gleichgewichtsmischung, da die jeweilige Eduktkomponente im Produkt noch überwiegt. Setzt man unter denselben Bedingungen *p*-Xylol nicht mit HBCl_2 , sondern mit reinem BCl_3 um, so beobachtet man weder eine Borylierung, noch eine Isomerisierung des Xylols; auch reines B_2H_6 wirkt unter diesen Bedingungen nicht als Isomerisierungskatalysator.

Die geringe Ausbeute an *p*-Xylol bei der Protolyse von Borylxylenen ist verständlich: *p*-Xylol kann dabei nur aus 1-(Dichlorboryl)-2,5-dimethylbenzol hervorgehen; wie oben gezeigt, ist aber eine Borylierung in der *o*-Stellung zu einer Methylgruppe sehr ungünstig (s. Tab. 2). Das System weicht zum Teil durch Methylgruppenwanderung, zum Teil auch dadurch aus, daß nicht ein H-Atom, sondern eine CH_3 -Gruppe des Xylols durch den Borylrest substituiert wird; denn im Falle der Borylierung von *p*-Xylol enthalten die nach der Protolyse anfallenden Methylbenzole außer den 3 Xylenen (s. Tab. 3) noch zu 6% Toluol.

Unterstellt man, daß keine Borylgruppe in *ortho*-Position zu einer Methylgruppe steht, dann sind die Protolyseprodukte *o*-Xylol aus 1-(Dichlorboryl)-3,4-dimethylbenzol und *m*-Xylol aus 1-(Dichlorboryl)-3,5-dimethylbenzol hervorgegangen.

Borylierung von Polystyrol

Polymere Matrizen mit eingebauten Dihydroxyborylgruppen können als immobile Phase zur schützenden Fixierung^{19,20} oder zur Trennung höherer Alkohole und insbesondere von Zuckern angewendet werden. Dabei wird die Borylgruppe, um Schutz gegen Oxidation und Hydrolyse zu gewähren, besser an ein aromatisches als an ein aliphatisches Gerüst gebunden. Ein u. a. aus *N*-[3-(Dihydroxyboryl)phenyl]methacrylamid aufgebautes Harz²¹) dient diesen Zwecken als Han-

delsprodukt. Borylierte Polystyrole gewinnt man durch Polymerisation von *p*-(Dihydroxyboryl)styrol²²⁻²⁵) oder durch Borylierung von Polystyrol, das in unterschiedlichem Maß mit Divinylbenzol vernetzt ist. Diese Borylierung gelingt nach vorhergehender Halogenierung und Metallierung^{26,27}) oder auch unter Umgehung der Halogenierung nach direkter Metallierung von Polystyrol²⁸); sie genügt also der Gl. (1).

Wir zeigten, daß mit 10% Divinylbenzol vernetztes Polystyrol sich borylieren läßt, indem man es zusammen mit B_2H_6 , BBR_3 und dem Quellmittel Cyclohexan 45 min lang im Autoklaven auf ca. 120 °C erhitzt. Während die Borylierungs-Stöchiometrie nach Gl. (5) ein Verhältnis von 6:1:4 für die Stoffmengen an borylierbaren Phenylgruppen, Diboran und Tribromboran erfordert, haben wir hierfür ein Verhältnis von 6:1.9:8.4 gewählt, dem man noch die Verhältniszahl 16.5 für das Quellmittel anfügen muß; B_2H_6 und BBR_3 waren also etwa in doppeltem Überschuß vorhanden. Zur Aufarbeitung entfernt man zunächst die Gase H_2 und überschüssiges B_2H_6 , dann als flüchtige Flüssigkeiten das Quellmittel, überschüssiges BBR_3 und das Produkt Benzol, das offenbar nach einer zu Gl. (7) analogen Gleichung in 7.2% Ausbeute, bezogen auf eingesetzte Phenylgruppen, entsteht. Das borylierte Harz wird zunächst mit Ethanol umgesetzt, um alle BBR_3 - in $BOEt$ -Gruppen überzuführen und um überdies höhere Borane als Nebenprodukte abzubauen. Anschließend wird zunächst mit Methanol, dann mit wäßrigem Dioxan extrahiert, so daß die ans Harz gebundenen Borylgruppen als $B(OH)_2$ -Gruppen vorliegen. Sowohl das Methanol- als auch das Dioxan-Extrakt enthalten relativ niedermolekulare Polystyrol-Anteile.

Das so gewonnene getrocknete Harz enthält 78% des eingesetzten Polymeren; in ihm sind 55% aller Phenyl-Gruppen (die vernetzenden Phenylgruppen nicht gerechnet) boryliert. Das Harz ist in 4MKOH unter Verdreifachung seines Volumens quellbar, aber unlöslich. In Dioxan/Wasser (4:1) ist es quellbar, nicht aber in reinem Wasser. Die Körnigkeit des eingesetzten Materials ist bei der Borylierung erhalten geblieben.

Anstatt Cyclohexan läßt sich als Quellmittel unserer Autoklavenborylierung mit demselben Erfolg ein Überschuß von Tribromboran anwenden. Anstelle eines mit 10% Divinylbenzol vernetzten Polystyrols läßt sich mit ähnlichem Erfolg auch ein niedriger vernetztes Polystyrol einsetzen; wir haben Harze untersucht, die mit 4, 5 bzw. 6% Divinylbenzol vernetzt waren. Trichlorboran ist zusammen mit Diboran und Cyclohexan als Borylierungsmittel weniger geeignet, da die Vernetzungsstruktur des Harzes in hohem Maße durch CC-Spaltungen verlorenght; dies äußert sich in der Löslichkeit des borylierten Produkts in Kalilauge und im Verlust der körnigen Struktur. Daß sich BCl_3 oder, besser gesagt, seine Folgeprodukte wie etwa $HBCl_2$ als reaktiver erweisen als BBR_3 und seine Folgeprodukte, geht für die Nebenreaktion (6) im Falle $R = iPr$ schon aus Tab. 1 hervor.

Die Phenylgruppe im Polystyrol ist mit der Phenylgruppe im Cumol ($R = iPr$, Tab. 1) vergleichbar. Es läßt sich daher erwarten, daß CC-Spaltungsreaktionen vom Typ der Reaktionen (6) und (7) in einem ähnlichen Umfang bei der Spaltung von Cumol und von Polystyrol auftreten. Ein Hinweis hierfür ist das bei der Borylierung von Polystyrol entdeckte Nebenprodukt Benzol. Wenn diese Spaltung erwartungsgemäß auch an den vernetzenden Phenylgruppen einsetzt, dann kann dies die Abspaltung relativ niedrig-molekularer, extrahierbarer Harzprodukte, wie wir sie beobachteten, zur Folge haben.

Um die Anwendbarkeit unserer borylierten Harze zu prüfen, haben wir Vorversuche unternommen. Ein aus Polystyrol, das mit 5% Divinylbenzol vernetzt war, gewonnenes Harz trennt Glucose von Fructose, wenn man Dioxan/Wasser (4:1) als Medium anwendet. Ein mit 4% Divinylbenzol vernetztes, boryliertes Harz ist zur Veresterung der 4- und 6-ständigen OH-Gruppen von Methyl- α -D-glucopyranosid geeignet, so daß dann in 2- und 3-Stellung nach einem in der Literatur beschriebenen Muster¹⁹⁾ benzoyliert werden kann; die als Schutzgruppen dienenden Borylgruppen können anschließend leicht mit Aceton/Wasser (4:1) abgespalten werden.

Experimenteller Teil

Die Borylierungen wurden in einem 400-ml-Edelstahlautoklaven mit magnetischem Rührwerk, Innentemperatur- und Druckanzeige unter dem den Komponenten eigenen Dampfdruck durchgeführt. Zur Vorbereitung und Aufarbeitung der Versuche wurde, soweit nötig, unter trockenem Stickstoff gearbeitet. Die eingesetzten Kohlenwasserstoffe waren wasserfrei und mit Stickstoff gesättigt. Die Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren, Handelsprodukte z. T. der Bayer AG, z. T. der Akzo-Chemie Nederland bv, wurden i. Vak. bei 100 °C getrocknet; eine denkbare Reinigung des Materials durch mehrfache Extraktion auf bekanntem Wege²⁹⁾ brachte in unserem Fall keinen Vorteil.

Die Trihalogenborane wurden in der Form, in der sie im Handel bezogen wurden, eingesetzt. Diboran(6) wurde vor jedem Einsatz aus NaBH_4 und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in Xylol/Diglyme (2:1) frisch bereitet. Methyl- α -D-glucopyranosid stellten wir in bekannter Weise dar³⁰⁾. Die B-Analysen wurden titrimetrisch nach Verbrennen mit O_2 ausgeführt³¹⁾. Die NMR-Spektren von Lösungen in CS_2 (wenn nicht anders angegeben) wurden bei üblicher Standardisierung mit den Geräten Jeol JNM-C-60HL (^1H) bzw. JNM-PS-100 (^{11}B) aufgenommen; zur Gaschromatographie verwendeten wir ein Varian-Gerät vom Typ 3920.

Difluorphenylboran ($\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$)³²⁾: 43.0 g (550 mmol) Benzol wurden im Autoklaven vorgelegt und 5.8 ml (bei -130°C ; 101 mmol) B_2H_6 sowie 40.0 g (590 mmol) BF_3 unter eigenem Dampfdruck dazukondensiert. Der geschlossene Autoklav wurde nunmehr bis zur Druckkonstanz erhitzt (s. Tab. 1). Dann wurden die Produkte auf die Temperatur von flüssigem N_2 gebracht, der Autoklav wurde geöffnet, das freiwerdende Gas über eine Töplerpumpe durch eine Gasuhr befördert (8.27 l bei Normalbedingungen) und anschließend gaschromatographisch als H_2 identifiziert. Beim Auftauen des Reaktionsguts wurde überschüssiges BF_3 neben Resten an B_2H_6 frei und in Kalilauge aufgefangen. Die flüssige Reaktionsmischung wurde mit einer Spritze in einen Glaskolben befördert. Beim Stehenlassen fiel eine kleine Menge eines Festkörpers aus, der sich mit Wasser unter H_2 -Entwicklung zersetzte und einen Teil der aus B_2H_6 bei höherer Temperatur entstehenden höheren Borhydride bzw. deren Derivate enthielt; er wurde abfiltriert und verworfen. Das Filtrat bestand aus 49.4 g eines destillativ schwer trennbaren Gemisches von überschüssigem Benzol und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$, aus dem sich nach Versetzen mit Kalilauge das Benzol und nach anschließendem Ansäuern mit Salzsäure das Verseifungsprodukt $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2$ auserthern ließen. Dieses wurde durch ^1H -NMR-Vergleich anhand einer authentischen Probe identifiziert. – Das Gemisch aus Benzol und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ zeigte zwei ^1H -NMR-Signalgruppen (CCl_4): $\delta = 7.00 - 7.49$ (15.8 H; C_6H_6 , *m*- und *p*-H von C_6H_5), 7.57 – 7.84 (2H; *o*-H von C_6H_5); aus den Intensitäten ergab sich ein Stoffmengenverhältnis von 2.13, so daß das Gemisch aus 28.1 g Benzol und 21.3 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$ (d. s. 31%, bezogen auf eingesetztes Benzol) bestand. – ^{11}B -NMR desselben Gemisches: $\delta = 24.7$ ($J(\text{BF}) = 64.5$ Hz).

Difluor(methylphenyl)boran ($\text{C}_7\text{H}_7\text{BF}_2$)³²⁾: Ebenso entwickelten sich aus 31.6 g (343 mmol) Toluol, 28.5 g (420 mmol) BF_3 und 5.0 ml (87 mmol) B_2H_6 5.70 l H_2 . Unumgesetztes Toluol und die drei isomeren Produkte $\text{C}_7\text{H}_7\text{BF}_2$, zusammen 32.2 g, ließen sich destillativ nicht trennen. Mit

Hydroperoxid entstanden die entsprechenden Cresole, die mit Dimethylsulfat zu den Methoxymethylbenzolen verethert wurden; diese ließen sich gaschromatographisch trennen und identifizieren (s. Tab. 2). – Das Gemisch aus Toluol und $C_7H_7BF_2$ zeigte zwei 1H -NMR-Signalgruppen für aromatische Protonen: $\delta = 6.96 - 7.53$ (CH I, d. i. CH von Toluol sowie *m*- und *p*-CH von $C_7H_7BF_2$), $7.60 - 7.95$ (CH II, d. i. *o*-CH von $C_7H_7BF_2$; Intensitätsverhältnis I: II = 5.7); die Zuordnung dieser Signale hinsichtlich der Stellung zum Difluorboryl-Rest ergab sich aus unseren 1H -NMR-Beobachtungen an anderen Phenyl- und (Alkylphenyl)boranen, nach denen sich die Signale *ortho*-ständiger gegenüber denen *meta*- und *para*-ständiger Protonen bei kleinerem Feld deutlich absetzen. Das Stoffmengenverhältnis 1.8 von Toluol zu $C_7H_7BF_2$ folgte aus dem CH-Intensitätsverhältnis I: II in Verbindung mit dem gaschromatographisch ermittelten Verhältnis der drei isomeren Produkte, so daß das erhaltene Gemisch aus 17.5 g unumgesetztem Toluol und 14.7 g $C_7H_7BF_2$ (d. s. 31%, bezogen auf eingesetztes Toluol) bestand.

Difluor(isopropylphenyl)boran ($C_9H_{11}BF_2$): Ebenso ergaben 48.0 g (399 mmol) Cumol, 30.0 g (442 mmol) BF_3 und 5.0 ml (87 mmol) B_2H_6 5.51 l H_2 und 53.3 g eines destillativ nicht trennbaren Gemisches von Cumol und den drei isomeren Produkten $C_9H_{11}BF_2$. Diese wurden mit Hydroperoxid in die entsprechenden Isopropylphenole übergeführt; das *ortho*-Isomere wurde von den *meta*- und *para*-Isomeren gaschromatographisch abgetrennt und anhand authentischer Proben identifiziert. – Für das Gemisch von Cumol und $C_9H_{11}BF_2$ wurden zwei 1H -NMR-Signalgruppen für aromatische Protonen gefunden: $\delta = 6.85 - 7.37$ (CH I, d. i. CH von Cumol sowie *m*- und *p*-CH von $C_9H_{11}BF_2$), $7.42 - 7.79$ (CH II, d. i. *o*-CH von $C_9H_{11}BF_2$; Intensitätsverhältnis I: II = 7.7) (Zuordnung wie oben). – ^{11}B -NMR (reines Gemisch): $\delta = 25.2$. – Das Stoffmengenverhältnis 2.7 von Cumol zu $C_9H_{11}BF_2$ ergab sich wie bei $C_7H_7BF_2$; das Gemisch bestand aus 35.1 g Cumol und 18.2 g (27%) $C_9H_{11}BF_2$.

Dichlorphenylboran ($C_6H_5BCl_2$)⁹⁾: Ebenso erhielt man aus 62.0 g (794 mmol) Benzol, 80.0 g (683 mmol) BCl_3 und 7.0 ml (122 mmol) B_2H_6 13.7 l H_2 . Aus dem Gemisch flüssiger Produkte ließen sich bei Sdp. $50 - 60^\circ C/10$ Torr 58.5 g $C_6H_5BCl_2$ (46%, bezogen auf Benzol) destillieren und durch 1H - und ^{11}B -NMR-Spektrenvergleich identifizieren.

Dichlor(methylphenyl)boran ($C_7H_7BCl_2$)⁹⁾: Ebenso wurden 39.2 g (425 mmol) Toluol, 33.5 g (286 mmol) BCl_3 und 4.0 ml (70 mmol) B_2H_6 zu 6.30 l H_2 und zu 36.8 g (50%) $C_7H_7BCl_2$ umgesetzt, das bei Sdp. $91^\circ C/10$ Torr überging. Das Produkt bestand nur aus dem *meta*- und *para*-Isomeren (s. Tab. 2). Dies ergab sich übereinstimmend aus der gaschromatographischen Trennung der durch Hydroperoxid-Spaltung gewonnenen Cresole sowie nach deren Veretherung zu den entsprechenden Methoxymethylbenzolen aus den 1H -NMR-Intensitäten der Methoxy-Signale nach Spektrenvergleich anhand authentischer Proben.

Dichlor(ethylphenyl)boran ($C_8H_9BCl_2$)⁹⁾: Ebenso erhielten wir aus 58.1 g (547 mmol) Ethylbenzol, 74.8 g (638 mmol) BCl_3 und 5.6 ml (98 mmol) B_2H_6 8.30 l H_2 und ein Produktgemisch. Die flüchtigen Produkte C_2H_6 , B_2H_6 und BCl_3 wurden abkondensiert und die beiden flüchtigen Boran-Komponenten mit Natronlauge versetzt. Dabei freierendes H_2 wurde abgepumpt, während das Gas C_2H_6 in einem Kolben gesammelt, gewogen (0.50 g, 3.0%) und dann gaschromatographisch identifiziert wurde. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der ungelösten flüssigen Produktanteile enthielt u. a. Signale bei $\delta = 63.1$ ($EtBCl_2$; Literaturwerte zwischen 63.0 und 63.9³³⁾) und 55.0 ($C_6H_5BCl_2$ und $C_8H_9BCl_2$; Literaturwerte zwischen 54.1 und 55.9³³⁾) im Verhältnis 1:3.5, das bedeutet eine Ausbeute an $EtBCl_2$ von ca. 16% unter Bezugnahme auf die Ausbeuten der analogen Komponenten (s. u.). Die Destillation der flüssigen Produktanteile erbrachte bei Sdp. $40^\circ C/15$ Torr in einer gekühlten Vorlage Benzol und überschüssiges Ethylbenzol neben Resten an BCl_3 ; diese wurden in einer abgewogenen Menge CH_2Cl_2 gelöst, so daß sich die Menge an gebildetem Benzol aus einem Vergleich der 1H -NMR-Intensitäten der aromatischen, der Ethyl- und der CH_2Cl_2 -Protonen zu 4.1 g (9.6%) ergab. Die 2. Fraktion (Sdp. $50^\circ C/5$ Torr) enthielt $PhBCl_2$, $C_8H_9BCl_2$ und Reste von Ethylbenzol, die 3. Fraktion (Sdp. $70^\circ C/1$ Torr) nur noch $C_8H_9BCl_2$.

Die Aryldichlorborane beider Fraktionen wurden hydrolysiert; mit Hydroperoxid entstanden die entsprechenden Phenol-Derivate, die mit Dimethylsulfat verethert wurden. Die gaschromatographische Trennung und Identifizierung der gewonnenen Arylmethylether ermöglichte eine indirekte Bestimmung der Ausbeuten an $C_6H_5BCl_2$ (3.9 g, 4.5%) und $C_8H_9BCl_2$ (51.7 g, 51%) sowie des Isomerenverhältnisses für $C_8H_9BCl_2$ (s. Tab. 2).

Dichlor(isopropylphenyl)boran ($C_9H_{11}BCl_2$): Ebenso lieferten 50.0 g (416 mmol) Cumol, 46.5 g (397 mmol) BCl_3 und 5.0 ml (87 mmol) B_2H_6 als nicht ausfrierbares Gas 5.65 l H_2 , als weiteres gasförmiges Produkt neben unumgesetztem BCl_3 und B_2H_6 5.0 g (27%) C_3H_8 (Identifizierung durch 1H -NMR-Spektrenvergleich) und bei Sdp. 25 °C/60 Torr neben weiterem unumgesetztem BCl_3 2.2 g (6.8%) Benzol und 2.1 g (4.0%) Dichlorpropylboran (Identifizierung im Gemisch durch 1H -NMR-Spektrenvergleich in eingewogenem CH_2Cl_2 ; Ausbeuten durch 1H -NMR-Intensitätsvergleich). Bei Sdp. 58 °C/5–25 Torr ging ein Gemisch von 13.2 g (20%) $C_6H_5BCl_2$ und unumgesetztem Cumol über (Identifizierung des Borans nach Überführung in Phenylboroxin durch Misch-Schmp.; Ausb. an $C_6H_5BCl_2$ durch Vergleich der Intensitäten aliphatischer und aromatischer 1H -NMR-Signale im Gemisch mit Cumol). Bei Sdp. 55 °C/0.3 Torr gingen 39.8 g (48%) des Hauptproduktes $C_9H_{11}BCl_2$ über. – 1H -NMR: δ = 1.23 (d, J = 7.5 Hz; 6H, $CH(CH_3)_2$), 2.84 (sept, J = 7.5 Hz; 1H, $CH(CH_3)_2$), 6.99–7.42 (2H, m - + p -CH), 7.71–8.12 (2H, o -CH). – ^{11}B -NMR: δ = 55.3. Eine Trennung des Hauptproduktes in das 1,3- und das 1,4-Isopropylphenyl-Isomere wurde nicht vorgenommen; ein 1,2-Isomeres, dessen Bildung aus sterischen Gründen nicht zu erwarten war, lag aufgrund der Intensität der o -CH-NMR-Signale nicht vor.

$C_9H_{11}BCl_2$ (200.9) Ber. C 53.81 H 5.52 Cl 35.29 Gef. C 53.64 H 5.74 Cl 35.01

Dichlor(chlorphenyl)boran ($ClC_6H_4BCl_2$)³⁴): Ebenso reagierten 56.3 g (500 mmol) Chlorbenzol, 39.0 g (333 mmol) BCl_3 und 4.8 ml (84 mmol) B_2H_6 zu 7.50 l H_2 und 33.7 g (35%) $ClC_6H_4BCl_2$, Sdp. 55 °C/0.5 Torr. Das Verhältnis von 1,3- zu 1,4-Chlorphenyl-Isomeren ergab sich nach der Hydroperoxid-Spaltung und O -Methylierung aus den 1H -NMR-Intensitäten der CH_3 -Gruppen der entstandenen beiden Chlormethoxybenzole nach Spektrenvergleich anhand authentischer Proben.

Dibromphenylboran ($C_6H_5BBr_2$)⁹): Ebenso setzten wir 43.9 g (562 mmol) Benzol, 144.3 g (576 mmol) BBr_3 und 7.0 ml (122 mmol) B_2H_6 zu 12.1 l H_2 und 69.1 g (50%) $C_6H_5BBr_2$ um; Schmp. 28 °C, Sdp. 65 °C/1 Torr.

Dibrom(methylphenyl)boran ($C_7H_7BBr_2$)³⁴): Ebenso entwickelten sich aus 35.6 g (386 mmol) Toluol, 64.8 g (259 mmol) BBr_3 und 3.9 ml (68 mmol) B_2H_6 7.52 l H_2 . Bei Sdp. 79 °C/1 Torr gingen 63.6 g (63%) $C_7H_7BBr_2$ über. Eine Isomerentrennung erfolgte nicht.

Dibrom(isopropylphenyl)boran ($C_9H_{11}BBr_2$): Ebenso wurden bei der Umsetzung von 50.1 g (417 mmol) Cumol, 72.5 g (289 mmol) BBr_3 und 4.1 ml (72 mmol) B_2H_6 7.60 l H_2 erhalten. Als weiteres gasförmiges Produkt wurde 1.0 g (5.4%) C_3H_8 isoliert. Die flüssigen Anteile zerfielen in 3 Fraktionen. Bei Sdp. 60 °C/300–760 Torr ging ein Gemisch von 3.0 g (9.2%) Benzol und 8.0 g (9.0%) Dibrompropylboran neben unumgesetztem Cumol und BBr_3 über (Identifizierung und Ausbeute wie bei $C_9H_{11}BCl_2$). Bei Sdp. 100 °C/10 Torr erhielt man neben weiterem unumgesetztem Cumol 8.0 g (7.7%) Dibromphenylboran (Identifizierung und Ausbeute wie bei $C_9H_{11}BCl_2$). Bei Sdp. 120 °C/7 Torr destillierten schließlich 66 g (55%) $C_9H_{11}BBr_2$ als Hauptprodukt. – 1H -NMR: δ = 1.18 (d, J = 7.0 Hz; 6H, $CH(CH_3)_2$), 2.76 (sept, J = 7.0 Hz; 0.50 H, $CH(CH_3)_2$ I), 2.80 (sept, J = 7.0 Hz; 0.50 H, $CH(CH_3)_2$ II); die iPr -Gruppen I und II gehören zu den m - bzw. p -Isomeren von $C_9H_{11}BBr_2$, Signale aromatischer Protonen wie bei $C_9H_{11}BCl_2$. – ^{11}B -NMR: δ = 56.4. – Nach der Peroxidspaltung und Methylierung ergab sich das Verhältnis der beiden Isomeren mit m - bzw. p -ständiger iPr -Gruppe aus den 1H -NMR-Intensitäten der OCH_3 -Gruppen in den Methoxycumolen (s. Tab. 2).

$C_9H_{11}BBr_2$ (289.8) Ber. C 37.30 H 3.83 Br 55.14 Gef. C 37.46 H 3.87 Br 55.63

Dibrom(tert-butylphenyl)boran ($C_{10}H_{13}BBR_2$): Ebenso führte die Umsetzung von 87.8 g (654 mmol) *tert*-Butylbenzol, 200 g (798 mmol) BBR_3 und 6.2 ml (108 mmol) B_2H_6 zu 1.27 l H_2 . 22.6 g (59%) Isobutan wurden auskondensiert und durch 1H -NMR-Spektrenvergleich identifiziert. Bei Sdp. 80–100°C erhielt man 16.2 g (32%) Benzol zusammen mit unumgesetztem BBR_3 (Identifizierung und Ausbeute von Benzol aus dem 1H -NMR-Spektrum in einer eingewogenen Menge an CH_2Cl_2). Bei Sdp. 60°C/67 Torr gingen 28.6 g (19%) Dibromisobutylboran über (Identifizierung durch 1H -NMR-Spektrenvergleich). Wie oben identifiziertes $C_6H_5BBR_2$ wurde bei Sdp. 65°C/1 Torr erhalten. Bei Sdp. 85°C/1 Torr erhielt man schließlich ein Gemisch von $C_6H_5BBR_2$ und $C_{10}H_{13}BBR_2$, das mit Hydroperoxid in ein gaschromatographisch trennbares und identifizierbares Gemisch von Phenol, *m*- und *p*-*tert*-Butylphenol überging. Hieraus errechnete sich die Gesamtausbeute an $C_6H_5BBR_2$ aus beiden Fraktionen zu 66.6 g (41%) und die Ausbeute an Dibrom(*tert*-butylphenyl)boran zu 18.9 g (9.5%). – Eine fraktionierende Destillation des ebenso hergestellten Gemisches von $C_6H_5BBR_2$ und $C_{10}H_{13}BBR_2$ erbrachte letzteres ebenfalls bei 85°C/1 Torr in analysenreiner Form, aber in nur 5.5proz. Ausbeute.

$C_{10}H_{13}BBR_2$ (303.8) Ber. C 39.53 H 4.31 Br 52.60 Gef. C 39.55 H 4.39 Br 52.69

Umsetzung von m-Xylol mit $HBCl_2$: Ebenso entstanden 6.35 l H_2 , als 56.0 g (527 mmol) *m*-Xylol mit 120.0 g (1024 mmol) BCl_3 und 5.0 ml (87 mmol) B_2H_6 umgesetzt wurden. Die flüssigen Produkte ließen sich destillativ in Xylol (23.2 g; Sdp. 108–111°C/100 Torr) und in Dichlor(dimethylphenyl)boran ($C_8H_9BCl_2$; 45.2 g; 46%; Sdp. 90–110°C/20 Torr; ^{11}B -NMR: $\delta = 55.2$) trennen. Im Xylol ließen sich gaschromatographisch die 3 Isomeren nachweisen (s. Tab. 3); das Gaschromatogramm indizierte auch Spuren von Benzol und Toluol. $C_8H_9BCl_2$ wurde mit Propionsäure zu Xylol protolysiert, und die Isomeren wurden gaschromatographisch getrennt (s. Tab. 3); in Übereinstimmung mit dem geringen Anteil an *p*-Xylol stand das 1H -NMR-Intensitätsverhältnis von 2:1 für die bezüglich der Borylgruppe *ortho*-ständigen bzw. *meta*- und *para*-ständigen Protonen ($\delta = 7.64$ bzw. 7.08; in CCl_4) im $C_8H_9BCl_2$, das demnach der Erwartung gemäß vorwiegend aus Isomeren mit der 3,4- und der 3,5-Dimethylphenyl-Gruppe bestand^{9,35}).

Umsetzung von p-Xylol mit $HBCl_2$: Ebenso fanden wir 8.00 l H_2 als gasförmiges Produkt der Borylierung von 73.1 g (689 mmol) *p*-Xylol mit 100.5 g (858 mmol) BCl_3 und 7.0 ml (122 mmol) B_2H_6 . Die Xylol-Fraktion (38.0 g; Sdp. 54–57°C/50 Torr) wurde gaschromatographisch getrennt; sie enthielt noch Spuren an Benzol und Toluol. Das Dichlor(dimethylphenyl)boran^{9,35} (53.4 g; 42%; Sdp. 74–76°C/5 Torr) enthielt 6% Dichlor(methylphenyl)boran, wie sich aus der gaschromatographischen Trennung der 4 Protolyseprodukte Toluol, *o*-, *m*- und *p*-Xylol ergab.

Umsetzung von Polystyrol mit $HBBR_2$: Ebenso ließen sich 35.0 g Polystyrol (mit 10% Divinylbenzol vernetzt, so daß 302 mmol freie Phenyl-Gruppen vorlagen) nach dem Zusatz von 90.0 ml Cyclohexan mit 106.0 g (423 mmol) BBR_3 und 5.5 ml (96 mmol) B_2H_6 borylieren, wobei 5.30 l H_2 (78%, bezogen auf Phenyl-Gruppen) entstanden. Die Ausbeute an Benzol wurde durch Auswerten seines 1H -NMR-Signals im Gemisch mit Cyclohexan und BBR_3 nach Zufügen einer Eichmenge an CH_2Cl_2 bestimmt. Die weitere Aufarbeitung ist oben beschrieben. Es entstanden 33.0 g an getrocknetem, boryliertem Harz. Gef. C 76.34 H 6.80 B 4.30.

Da die Zusammensetzung von vernetztem Polystyrol durch die Summenformel $CH_{1+x}O_{2x}B_x$ wiedergegeben wird, muß unser Produkt die Formel $CH_{1+x}O_{2x}B_x$ aufweisen. Mit jedem der gefundenen Analysenwerte errechnet sich *x* in sehr guter Übereinstimmung zu 0.0624. Auf 0.0624 mol B treffen daher 0.90 mol C aus dem Styrol-Anteil des Harzes und demnach 0.90/8 mol Styrol, so daß 55% der styrolischen Phenylgruppen boryliert wurden, falls sich der Divinylbenzol-Anteil des Harzes nicht verändert hat und keine Phenylgruppen boryliert wurden. Der Massenanteil, den CH in der Formel $CH_{1+x}O_{2x}B_x$ ausmacht, beträgt 0.83, so daß im isolierten Harz 33.0 · 0.83 g des eingesetzten Harzes enthalten sind, d. s. 78 Gew.-%; 22% des vernetzten Polystyrols wurden also bei der Borylierung bis zur Lösbarkeit in Dioxan bzw. Methanol depolymerisiert.

Methyl-2,3-di-O-benzoyl- α -D-glucopyranosid: Mit 4% Divinylbenzol vernetztes Polystyrol wurde wie oben boryliert. 3.00 g des so erhaltenen Harzes (Borgehalt: 3.7 Gew.-%; 10.3 mmol B(OH)₂) wurden in 15 ml einer warmen Dioxan-Wasser-Mischung (4:1) zur Quellung gebracht. Dann wurden zum Gemisch 75 ml Pyridin gegeben, und die Dioxan-Wasser-Mischung wurde bei Normaldruck abdestilliert, bis bei 115 °C reines Pyridin überging. 2.50 g (12.9 mmol) Methyl- α -D-glucopyranosid in 75 ml Pyridin wurden in die Mischung aus Harz und Pyridin eingetragen, und nicht an das Harz gebundenes, überschüssiges Glucopyranosid wurde mit Pyridin herausgewaschen und gewogen (0.25 g, 1.29 mmol). Nach bekannter Vorschrift¹⁹ wurde nun mit 3.70 g (26.3 mmol) Benzoylchlorid benzooyliert und aufgearbeitet. Es fielen 3.4 g (73%, bezogen auf harzgebundenes Edukt) an öligem Produkt an, dessen ¹H-NMR-Spektrum mit dem in der Literatur angegebenen übereinstimmt.

C₂₁H₂₂O₈ (402.4) Ber. C 62.68 H 5.51 Gef. C 62.94 H 5.71

Literatur

- 1) R. A. Bowie und O. C. Musgrave, J. Chem. Soc. C **1966**, 566.
- 2) W. Siebert, F. R. Rittig und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. **25**, 305 (1970).
- 3) E. Pace, Atti R. Accad. Naz. Lincei **10**, 193 (1929) [Chem. Zentralbl. **1930**/I, 820].
- 4) American Cyanamid Co. (Erf. St. J. Groszos), D. P. 1115734 (26. Okt. 1961) [Chem. Abstr. **58**, 550 (1963)].
- 5) Z. J. Bujwid, W. Gerrard und M. F. Lappert, Chem. Ind. (London) **1959**, 1091.
- 6) B. Asgarouladi, R. Full, K. J. Schaper und W. Siebert, Chem. Ber. **107**, 34 (1974).
- 7) Y. Ogata, Y. Izawa, H. Tomioka und T. Ukigai, Tetrahedron **25**, 1817 (1969).
- 8) R. A. Bowie und O. C. Musgrave, J. Chem. Soc. C **1970**, 485.
- 9) E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4163 (1960).
- 10) D. T. Hurd, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2053 (1948).
- 11) R. Köster, K. Reinert und K. H. Müller, Angew. Chem. **72**, 78 (1960).
- 12) R. Köster und K. Reinert, Angew. Chem. **71**, 521 (1959).
- 13) R. Köster, K. Iwasaki, S. Hattori und Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. **720**, 23 (1968).
- 14) R. Köster, G. Bruno und P. Binger, Liebigs Ann. Chem. **644**, 1 (1961).
- 15) T. D. Coyle, J. Cooper und J. J. Ritter, Inorg. Chem. **7**, 1014 (1968).
- 16) J. Cuélleron und J. Bouix, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 2945.
- 17) J. Cuélleron und J. Bouix, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 3175.
- 18) A. Wright, J. Organomet. Chem. **145**, 307 (1978).
- 19) J. M. J. Fréchet, L. J. Nuyens und E. Seymour, J. Am. Chem. Soc. **102**, 432 (1979).
- 20) J. M. J. Fréchet und E. Seymour, Isr. J. Chem. **17**, 253 (1978).
- 21) K. Reske und H. Schott, Angew. Chem. **85**, 412 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 417 (1973).
- 22) A. K. Hoffmann und W. M. Thomas, J. Am. Chem. Soc. **81**, 580 (1959).
- 23) R. L. Letsinger und St. B. Hamilton, J. Am. Chem. Soc. **81**, 3009 (1959).
- 24) W. J. Lennartz und H. R. Snyder, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2169 (1960).
- 25) J. Pellon, L. H. Schwind, M. J. Guinard und W. M. Thomas, J. Polym. Sci. **55**, 161 (1961).
- 26) S. V. Rogozhin, D. G. Val'kovskii, M. P. Tsyurapa, A. S. Pushkin und G. I. Plekhotkina, Vysokomol. Soedin., Ser. B **16**, 744 (1974) [Chem. Abstr. **82**, 58432b (1975)]; U.S.S.R. Pat. 411098 (15. Jan. 1974) [Chem. Abstr. **81**, 121469r (1974)].
- 27) M. J. Farrell und J. M. J. Fréchet, J. Org. Chem. **41**, 3877 (1976).
- 28) M. Hartmann und H. Carlsohn, Makromol. Chem. **178**, 383 (1977).
- 29) H. M. Relles und R. W. Schluenz, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6469 (1974).
- 30) G. N. Bollenbeck in Carbohydrate Chemistry, Bd. 2, S. 326, Academic Press, New York und London 1963.
- 31) A. M. G. Macdonald, Analyst (London) **86**, 3 (1961).
- 32) P. A. McCusker und H. S. Makowski, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5185 (1957).
- 33) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds in NMR, Grundlagen und Fortschritte, Bd. 14, Springer, Berlin, Heidelberg 1978.
- 34) W. Gerrard, M. Howarth, E. F. Mooney und D. E. Pratt, J. Chem. Soc. **1963**, 1582.
- 35) C. A. Eggers und S. F. A. Kettle, Inorg. Chem. **6**, 1975 (1967).