

Chem. Ber. 119, 1931–1952 (1986)

## Neuartig chelatisierte Organodiboroxane und Organoboroxine aus Triorganoboroxinen und enolisierbaren 1,3-Diketonen<sup>1)</sup>

Roland Köster\*, Klaus Angermund<sup>2)</sup>, Andrzej Sporzyński<sup>3)</sup> und Janusz Serwatowski<sup>3)</sup>

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

Eingegangen am 5. Dezember 1985

Aus Trialkylboroxinen (RBO)<sub>3</sub> (**1**) [**1a**: R = CH<sub>3</sub>; **1b**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] bilden sich bei ≈ 20°C mit enolisierbaren 1,3-Diketonen (R'CO)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> [**2a**: R' = CH<sub>3</sub>; **2b**: R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] unter raschem Abbau der Boroxin-Ringe in bis zu 85proz. Ausbeute die monochelatisierten Diboroxane **3** der Zusammensetzung HOB(R)OB(R)OC(R')CHC(R')O [**3aa**: R = R' = CH<sub>3</sub>; **3ba**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; **3bb**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]. Die festen **3** mit H-verbrückter bicyclischer Struktur stehen in Lösung im Gleichgewicht mit partiell ringgeöffneten Verbindungen (<sup>1</sup>H-, <sup>11</sup>B-, <sup>13</sup>C- und <sup>17</sup>O-NMR-Daten). Aus **1b** erhält man mit **2a** und aus Triphenylboroxin (**1c**) mit **2b** die zweifach chelatisierten Diboroxane [RB(R'CO)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>O [**4ba**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; **4cb**: R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]. **1c** reagiert mit **2a** oder **2b** bei >140°C unter langsamer Protolyse der *B*-Phenylreste zu den einfach und zweifach chelatisierten Boroxinen **5** und **6** mit den Zusammensetzungen R<sub>2</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(R'CO)<sub>2</sub>CH [**5ca**: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; **5cb**: R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] und RB<sub>3</sub>O<sub>3</sub>[(R'CO)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub> [**6cb**: R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]. **4**, **5** und **6** mit vollständig bzw. partiell chelatisierten Bor-Atomen sind bis > 200°C stabil. – Die Molekülstrukturen von **4cb** und **5ca** wurden durch Röntgenstrahlbeugungsanalysen bestimmt.

### Novel Chelated Organodiboroxanes and Organoboroxins from Triorganoboroxins and Enolizable 1,3-Diketones

Trialkylboroxins (RBO)<sub>3</sub> (**1**) [**1a**: R = CH<sub>3</sub>; **1b**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] react with enolizable 1,3-diketones (R'CO)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> [**2a**: R' = CH<sub>3</sub>; **2b**: R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] at ≈ 20°C with fast degradation of the boroxin rings to give the monochelated diboroxanes **3** of the composition HOB(R)OB(R)OC(R')CHC(R')O [**3aa**: R = R' = CH<sub>3</sub>; **3ba**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; **3bb**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] in yields up to 85%. The solid **3** with H-bridged bicyclic structures are in equilibrium with partially ring opened compounds in solution (<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, and <sup>17</sup>O NMR data). From **1b** with **2a** or from triphenylboroxin (**1c**) with **2b** the double chelated diboroxanes [RB(R'CO)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub>O [**4ba**: R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; **4cb**: R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] are obtained. **1c** reacts with **2a** or **2b** at > 140°C under slow protolysis of the *B*-phenyl residues to form the single and double chelated boroxins **5** and **6** having the compositions R<sub>2</sub>B<sub>3</sub>O<sub>3</sub>(R'CO)<sub>2</sub>CH [**5ca**: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>; **5cb**: R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] and RB<sub>3</sub>O<sub>3</sub>[(R'CO)<sub>2</sub>CH]<sub>2</sub> [**6cb**: R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]. – **4**, **5**, and **6** with fully or partially chelated boron atoms are stable up to > 200°C. – The molecular structures of **4cb** and **5ca** were determined by X-ray analyses.

Seit einiger Zeit interessieren wir uns für präparative Anwendungen von Organobor-Sauerstoff-Bor-Verbindungen. Mit den alkyl- und arylsubstituierten Di-

boroxanen und Boroxinen lassen sich Organobor-Schutzgruppen in Hydroxy-Verbindungen einführen. Triorganoboroxine bewirken bisweilen neue und vor allem BOB-spezifische Reaktionslenkungen, die in der Saccharid-Chemie bereits eine Rolle spielen<sup>4a-c)</sup>.

Aliphatische und aromatische Triorganoboroxine (RBO)<sub>3</sub> (**1**) eignen sich im allgemeinen gut zur Einführung von *O,O'*-Organoborandiyl-Resten in Hydroxy-Verbindungen<sup>5,6)</sup>. Die (RBO)<sub>3</sub>-Moleküle reagieren mit Wasser<sup>7)</sup>, Alkoholen<sup>8)</sup>, Alkandiolen<sup>9)</sup> oder mit Polyhydroxy-Verbindungen<sup>10)</sup> meist zu Organomonoboranen mit (RBO)<sub>1</sub>-Gruppierung. Man erhält offenkettige sowie cyclische Verbindungen mit fünf<sup>5,6)</sup>, bisweilen auch mit sechs<sup>11)</sup> und sieben<sup>11)</sup> Ringgliedern. Übertragungen von (RBO)<sub>2</sub>-Gruppierungen der Triorganoboroxine auf Hydroxylgruppen-haltige Substrate sind im Vergleich mit dem Transfer von (RBO)<sub>1</sub>-Gruppierungen kaum bekannt<sup>11)</sup>. Die nucleophil<sup>12a,b)</sup> bzw. elektrophil<sup>13a,b)</sup> am (RBO)<sub>3</sub>-Sechsering eingeleiteten Reaktionen verlaufen vermutlich über mehrere Zwischenstufen, die wir nachzuweisen und zu isolieren versuchen.

Wir untersuchten daher den protolytischen Abbau der Triorganoboroxine mit Hilfe Hydroxylgruppen-haltiger *O*-Chelatbildner. Hierzu setzten wir Trimethyl-, Triethyl- und Triphenylboroxin (**1a** – **c**) mit den enolisierbaren 1,3-Diketonen Acetylaceton (**2a**) und 1,3-Diphenyl-1,3-propandion (**2b**) um. Partielle Abbauprodukte der Triorganoboroxine sollten durch Chelat-Stabilisierungen abgefangen werden. Im Anschluß an eine kurze Vortragsmitteilung<sup>14)</sup> werden hier die Ergebnisse mitgeteilt.

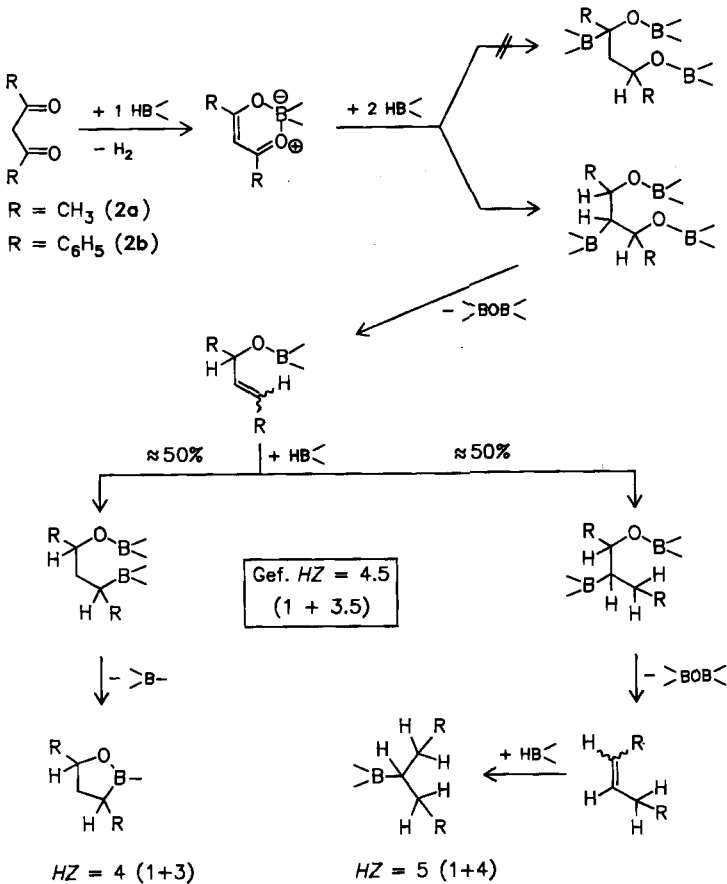
### Chelatisierte Organodiboroxane aus aliphatischen Triorganoboroxinen und enolisierbaren 1,3-Diketonen

Tropft man bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  zu 2 mol Triethylboroxin (**1b**) in Pentan 3 mol Acetylaceton (**2a**), so bildet sich unter schwachem Erwärmen eine gelbe Lösung, aus der farblose Kristalle der Summenformel C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (**3ba**) gewonnen werden, die in Arenen wie z. B. Benzol oder Toluol gut löslich sind. Aus **1b** und **2a** im Molverhältnis  $\approx 2:3$  erhält man festes **3ba** mit maximal 80% Ausbeute. Erhöht oder erniedrigt man das **1b/2a**-Molverhältnis, so fallen die Ausbeuten an **3ba** deutlich unter 50%.

Zusammensetzung und Struktur von **3ba** haben wir zunächst massenspektrometrisch und chemisch-analytisch ermittelt. Im DCI-Massenspektrum findet man die B<sub>2</sub>-Molekülmasse 212 (vgl. Tab. 3). **3ba** reagiert mit aktiviertem Triethylboran unter Freisetzen von genau einem mol Ethan (Ethanzahl EZ<sup>15)</sup> = 1) (vgl. Tab. 1). **3ba** enthält somit eine Hydroxylfunktion. Mit Propyldiboran(6) reagiert **3ba** bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  unter Abspaltung von 1 mol Wasserstoff. Bei  $\approx 130^\circ\text{C}$  werden insgesamt 4.5  $\text{>BH}$ -Boran-Äquivalente (HZ<sup>15)</sup> = 4.5; vgl. Tab. 1) verbraucht. Unter Berücksichtigung der Hydridzahl HZ des Acetylacetons (**2a**)<sup>16)</sup> (vgl. Schema 1) enthält **3ba** ein Molekül **2a**, das in freier oder an Boryl-Reste gebundener Form von  $\text{>BH}$ -Boranen reproduzierbar reduziert wird.

In Schema 1 sind die beiden mutmaßlichen Parallelreaktionsverläufe während der Hydroborierung der Diketone **2** zusammengestellt.

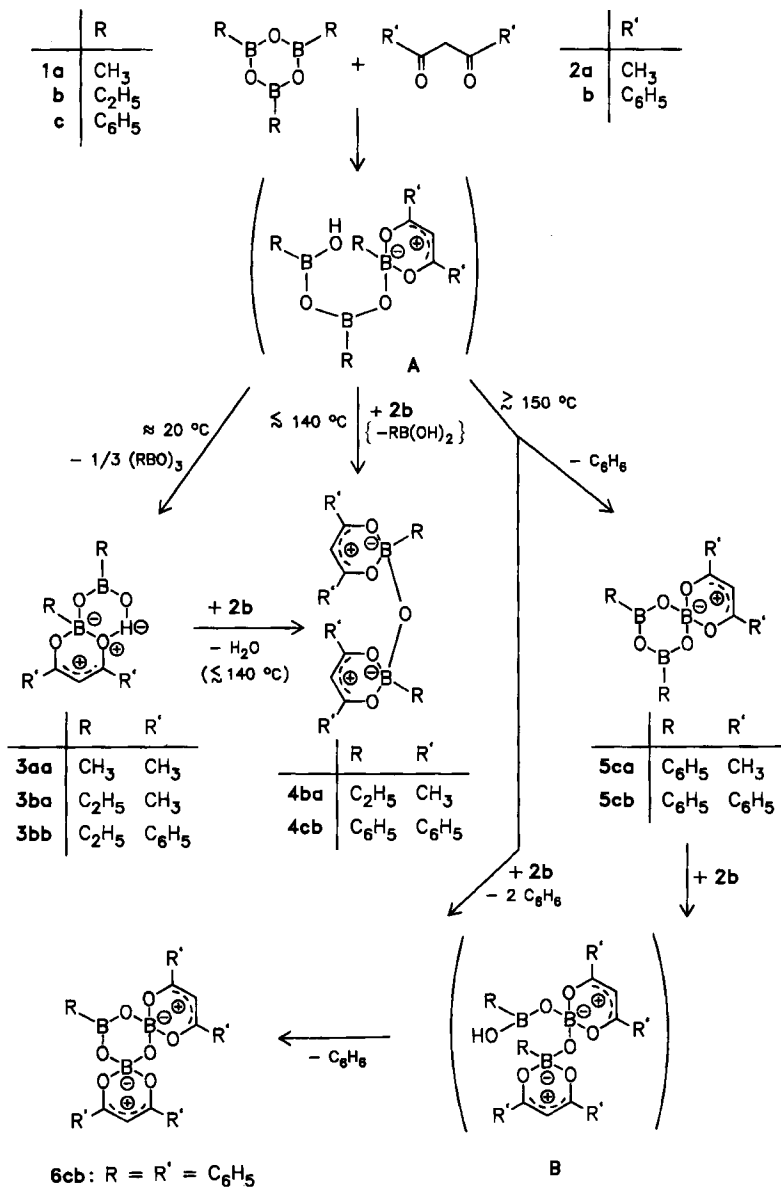
Schema 1. Mutmaßliche Reaktionsverläufe bei der Kennzahlbestimmung (HZ, HZ<sub>BBN</sub>) von 2a und b



Die kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse von **3ba** beträgt 142. Sie ist somit deutlich niedriger als bei der massenspektrometrischen Bestimmung. Offensichtlich ist **3ba** in Lösung nicht stabil und z. T. dissoziiert (vgl. Schema 3), während die Verbindung im festen Zustand eine vermutlich H-verbrückte Struktur hat (vgl. Schema 2). **3ba** setzt sich aus zwei Dritteln des Moleküls **1b** und aus einem Molekül **2a** zusammen. Die NMR-Daten (vgl. Tab. 4 und S. 1940) weisen darauf hin, daß das in Arenen gelöste **3ba** je ein drei- und vierfach koordiniertes Bor-Atom sowie drei verschiedenartig an die Bor-Atome gebundene Sauerstoff-Atome enthält. Die Signalintensitäten der beiden Bor-Atome weichen allerdings vom äquimolaren Verhältnis ab. Dies ist vermutlich auf in Lösung auftretende Dissoziationsgleichgewichte zurückzuführen (vgl. Schema 3). Das aus **1a** mit **2a** hergestellte **3aa** ist dissoziationsstabiler: Man findet zwei intensitätsgleiche Bor-Signale (vgl. Tab. 4). Zusammen mit den weiteren NMR-Daten steht fest, daß **3aa**

und **3bb** 1,1-(Acetylacetonato)-1,3-dialkyl-3-hydroxydiboroxane sind, die im festen Zustand vermutlich zwei anellierte Sechsringe (vgl. Schema 2) bilden.

Schema 2. Abbauprodukte der Triorganoboroxine **1** mit enolisierbaren 1,3-Diketonen **2**



Festes, gelbes **3bb** (Ausb. > 80%) gewinnt man analog zu **3ba** aus 2 mol **1b** und 3 mol 1,3-Diphenyl-1,3-propandion (**2b**). Die Struktur des relativ hoch-

schmelzenden **3bb** (vgl. Tab. 2) entspricht aufgrund der MS- und NMR-Daten (vgl. Tab. 3, 4) im festen und im gelösten Zustand der Verbindung **3ba**.

Die geometrischen Anordnungen der Atome von **3aa**, **3ba** und **3bb** sind bisher mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen nicht bestimmt worden. Die Kristalle von **3ba** waren wegen Zwillingsbildung für die Röntgenstrahlbeugungsanalyse nicht geeignet.

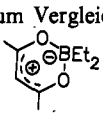
Auch Triphenylboroxin (**1c**) löst sich bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  in überschüssigem **2a**. Aufgrund der spektroskopischen Befunde (MS, NMR) bildet sich dabei jedoch kein **3ca**. Aus **1c/2a**-Gemischen läßt sich **2a** i. Vak. wieder quantitativ abdestillieren.

Oberhalb  $\approx 50^\circ\text{C}$  erhält man aus **1 mol 1b** mit  $\geq 2$  mol **2a** ein gelbes, klares Gemisch, aus dem bei  $\approx 135^\circ\text{C}$  nach Abdestillieren aller leichtflüchtigen Anteile und von Ethyldihydroxyboran i. Vak. **4ba** als höchstsiedende Fraktion isoliert wird (vgl. Schema 2). Die Verbindung enthält im Gegensatz zu den Diboroxanen **3** keine Hydroxylgruppe ( $EZ^{15}) = 0$ ), jedoch zwei Acetylacetonat-Reste ( $HZ = HZ_{\text{BBN}} = 7^{16}$ ; vgl. Tab. 1). Aufgrund der MS- und NMR-Daten (vgl. Tab. 3, 4) ist **4ba** ein 1,3-Diethylidiboroxan mit zwei jeweils dasselbe Bor-Atom chelatisierenden Acetylacetonat-Resten (vgl. Schema 2).

**1 mol 1c** reagiert mit  $\approx 3$  mol **2b** bei  $\approx 140^\circ\text{C}$  entsprechend. Nach Abdestillieren des Wassers mit Nonan als Schlepplmittel erhält man aus der dunkelgelben

Tab. 1. Analytische Kennzahlen der Verbindungen 1–6

Verbindung	EZ	Ermittelte Kennzahl <sup>15)</sup>	
		HZ ( $HZ_{\text{gas}} + HZ_{\text{red}}$ )	$HZ_{\text{BBN}} (HZ_{\text{BBN,gas}} + HZ_{\text{BBN,red}})$
<b>2a</b> <sup>16)</sup>	1	4.5 (1 + 3.5)	4.5 (1 + 3.5) <sup>a)</sup>
<b>2b</b> <sup>16)</sup>	1	4.5 (1 + 3.5)	4.5 (1 + 3.5)
<b>3ba</b>	1	4.5 (1 + 3.5)	4.5 (1 + 3.5)
<b>3bb</b>	1	4.5 (1 + 3.5)	4.5 (1 + 3.5)
<b>4ba</b>	0	7 (0 + 7)	7 (0 + 7)
<b>4cb</b>	0	7 (0 + 7)	n. b.
<b>5cb</b>	0	3.4 (0 + 3.4)	n. b.
<b>6cb</b>	0	$\approx 7$ (0 + 7)	n. b.
zum Vergleich:	0	3.5 (0 + 3.5)	n. b.



<sup>a)</sup> Bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  wird mit 9,9'-Bi(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) in Mesitylen 1 mol  $\text{H}_2$  pro mol **2a** freigesetzt:  $HB_{\text{BBN}}^{20} = 1^{16}$ .

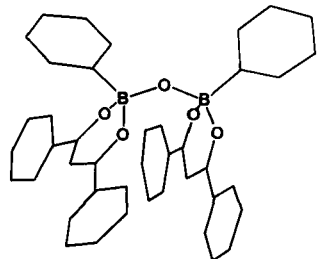


Abb. 1. Schematische Darstellung der durch Röntgenstrahlbeugung gefundenen Atomanordnung in **4cb**

Lösung das zweifach chelatisierte 1,3-Diphenyldiboroxan **4cb** (MS-Daten s. Tab. 3) mit 58% Ausbeute. Aus Benzol fallen benzolhaltige Kristalle der Zusammensetzung **4cb** · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> aus; vgl. Schema 2.

**4cb** ließ sich durch die <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Daten (vgl. Tab. 4) kennzeichnen. Der geometrische Aufbau des Kristallbenzol-haltigen **4cb** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (vgl. Abb. 1).

### Chelatisierte Phenylboroxine aus Triphenylboroxin mit enolisierbaren 1,3-Diketonen

Im Gegensatz zu den aliphatischen Triorganoboroxinen **1a** und **b** reagiert Triphenylboroxin (**1c**) mit **2a** erst bei erhöhter Temperatur. Erhitzt man 2 mol **1c** mit  $\lesssim$  3 mol **2a** in siedendem Nonan unter Rückfluß(!) auf  $\approx$  140°C, so bildet sich in langsamer Reaktion ( $\approx$  20 h) Benzol (GC-Nachweis). Unter Protolyse von *B*-Phenylgruppen scheidet die dunkelrotbraune Lösung beim Abkühlen auf  $\approx$  20°C ein langsam kristallisierendes Öl aus. Man gewinnt daraus eine bei  $\approx$  188°C schmelzende Verbindung **5ca** mit der B<sub>3</sub>-Molmasse 334 (MS-Daten vgl. Tab. 3) und der Summenformel C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>B<sub>3</sub>O<sub>5</sub> mit  $\approx$  60% Ausbeute.

Aufgrund der spektroskopischen Befunde (NMR-Daten vgl. Tab. 4) sowie der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2) ist **5ca** eine im gelösten und im festen Zustand thermisch stabile (BO)<sub>3</sub>-Ringverbindung. Zwei der Bor-Atome sind an Phenylreste und ein Bor-Atom an einen chelatisierenden Acetylaceton-Ring gebunden.

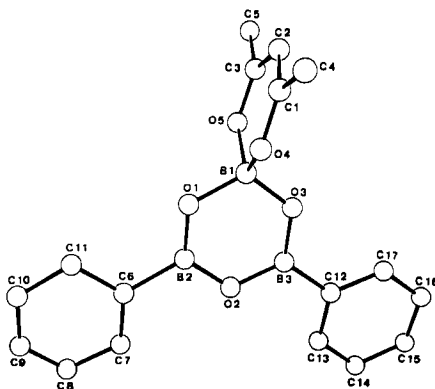


Abb. 2. Molekülstruktur von **5ca**

**1c** reagiert entsprechend auch mit **2b**: Aus äquimolaren Mengen von **1c** und **2b** erhält man im Autoklav bei  $\approx$  140°C unter Abspalten von 1 mol Benzol in  $\approx$  80% Ausbeute Verbindung **5cb**. — Die massenspektrometrisch bestimmte Molmasse von **5cb** ist 458 (s. Tab. 3), die Hydridzahl beträgt 3.4 (vgl. Tab. 1). Somit enthält das Hydroxygruppen-freie **5cb** eine Dibenzoylmethan-Gruppe. — In Tab. 4 sind einige ergänzende NMR-Daten von **5ca** und **5cb** zusammengestellt.

Erhitzt man 1 mol **1c** mit  $\approx$  3 mol **2b** in Nonan unter Rückfluß, so erhält man eine gelbe Lösung, aus der nach  $\approx$  20 h gelbe Kristalle einer auch in der Hitze schwer löslichen Verbindung **6cb** in etwa 40proz. Ausbeute ausfallen. Das hoch-

schmelzende **6cb** (Schmp. 293–295 °C) mit der massenspektrometrisch bestimmten Molmasse 604 und der Summenformel  $C_{36}H_{27}B_3O_7$  ist ebenfalls ein Boroxin-Derivat. Im Gegensatz zu **5cb** sind aber an zwei Bor-Atome von **6cb** chelatisierende Dibenzoylmethan-Reste und an ein Bor-Atom eine Phenylgruppe gebunden. Dies läßt sich auch aus der Hydridzahl  $HZ^{15)} = 7 (0 + 7)$  ableiten (vgl. Tab. 1). NMR-Daten konnten wegen der Schwerlöslichkeit von **6cb** nicht erhalten werden. Eine Röntgenstrukturanalyse wurde wegen mangelhafter Kristallqualität bisher nicht durchgeführt.

Die Untersuchungen ergaben, daß die aliphatischen Triorganoboroxine **1a** und **b** von den enolisierenden 1,3-Diketonen **2a** und **b** wesentlich leichter gespalten und abgebaut werden als das aromatische Triorganoboroxin **1c**. Mit **2a** bildet **1c** keine Diboroxan-Derivate **3ca** oder **4ca**, sondern das Boroxin-Derivat **5ca**. Demgegenüber erhält man aus **1c** mit **2b** das Diboroxan **4cb** und die Boroxine **5cb** bzw. **6cb**. Die Diboroxan- und Boroxin-Bildungen aus **1c** erfolgen erst bei erhöhter Temperatur ( $> 130^\circ\text{C}$ ), verlaufen aber unterschiedlich rasch. Gegenwart oder Abwesenheit von Hydroxylgruppen sind für die Reaktionslenkung ausschlaggebend. Öffnung und Abbau des  $(\text{BO})_3$ -Rings von **1c** mit **2a** sind offensichtlich erschwert. Wir vermuten, daß **5cb** auf dem in Schema 2 aufgezeigten Weg über das ringgeöffnete Zwischenprodukt **A** entsteht und vermutlich nicht aus bereits abgebauten  $(\text{BO})$ -Verbindungen wieder aufgebaut wird. Die Untersuchungen ergeben, daß sich Triphenylboroxin (**1c**) besser als Trialkylboroxine (**1a, b**) zur Übertragung von *O, O'*-Diorganodiboroxandiyl-Resten auf bestimmte Polyhydroxy-Verbindungen<sup>17)</sup> eignet.

## Charakterisierung der Verbindungen 3–6

### Schmelzpunkte und DSC-Messungen<sup>18)</sup>

**3aa** und **3ba** schmelzen scharf und unzersetzt. Beide Verbindungen spalten i. Vak. erst oberhalb des Schmelzpunkts langsam Dialkylhydroxyboran und Trialkylboroxin ab. Die Zusammensetzung des dabei entstehenden Rückstands ist unbekannt. — Das ebenfalls scharf schmelzende **3bb** (Schmp. 96–97 °C) erstarrt glasartig, läßt sich aber  $\geq 33^\circ\text{C}$  wieder rekristallisieren (DSC-Messung; vgl. Tab. 2).

Die Kristalle von **4ba** aus Hexan schmelzen scharf und unzersetzt bei 95–96 °C. Im DSC-Aufheizdiagramm der Verbindung tritt ein schmaler endothermer Peak (95,5 °C) auf, der einer Schmelzenthalpie von 30,5 kJ/mol entspricht. — Das aus Benzol umkristallisierte, benzolhaltige **4cb** schmilzt im Temperaturintervall von 228–233 °C. Im DSC-Aufheizdiagramm von **4cb** beobachtet man zwei deutlich voneinander getrennte, intensitätsähnliche, endotherme Maxima (vgl. Tab. 2). Der Abgabe des Kristall-Benzols ( $\approx 231^\circ\text{C}$ ) folgt der eigentliche Schmelzvorgang bei  $\approx 238^\circ\text{C}$ . Das aus der Schmelze erhaltene **4cb** beginnt nach Tempern (2 h,  $\approx 115^\circ\text{C}$ ) (DSC-Messung: Glas/Fest-Übergang im Bereich von 60–70 °C)  $> 224^\circ\text{C}$  wieder zu schmelzen. Dabei tritt nur ein endothermes Maximum bei  $\approx 233^\circ\text{C}$  auf. Nach Umkristallisieren aus Benzol geht **4cb** erneut unter Auftreten beider endothermer Maxima in den flüssigen Zustand über (vgl. Tab. 2).

Die unabhängig nach den beiden Methoden (Tab. 2) bestimmten Schmelzpunkte von **5ca** und **5cb** stimmen gut überein. Das glasartig erstarrte **5cb** kristallisiert  $> 119^\circ\text{C}$  (Maximum  $\approx 127^\circ\text{C}$ ;  $\Delta H \approx 8,5$  kJ/mol) und wandelt sich in festem Zustand bei  $> 146^\circ\text{C}$  (Max.  $152^\circ\text{C}$ ;

$\Delta H \approx 5.1$  kJ/mol) um. Danach schmilzt **5cb** wieder bei  $\approx 224^\circ\text{C}$  und somit wenig tiefer als bei der aus Lösung erhaltenen Verbindung.

Tab. 2. Schmelzverhalten der Chelatverbindungen 3–6 (n. b. = nicht bestimmt)

Verbindung	Schmp. <sup>a)</sup> (°C)		DSC-Messung <sup>18)</sup>		
			(°C)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol K)
<b>3aa</b>	30–32		n. b.		
<b>3ba</b>	49		n. b.		
<b>3bb</b>	97–98	aus Schmelze	{ 1. 92.7 2. 89.8	34.5 20.8	93 56
<b>4ba</b>	95–96		89.9	30.5	
<b>4cb</b>	228–233	aus Lösung	{ 1. 226.0 2. 234.7	46.0 n. b.	90 n. b.
		aus Schmelze	{ 1. 224.6 2. —	43.5 —	— —
		erneut aus Lösung	{ 1. 222.0 2. 238.3	48.4 n. b.	— n. b.
<b>5ca</b>	186–188		184.1	26.1	—
<b>5cb</b>	227–228	aus Schmelze	{ 1. 227.6 2. 224.1	36.9 32.5	73 64.5
<b>6cb</b>	293–295		295.5	65.3	115

a) Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur Büchi SMP-20.

Aus Benzol gewonnenes **6cb** schmilzt bei  $\approx 295^\circ\text{C}$  (DSC-Messung) mit einer relativ großen Schmelzpunktsentropie ( $\approx 115$  J/mol K). Beim Erwärmen der glasartig erstarrten Schmelze kristallisiert **6cb** nur noch teilweise.

### IR-Spektroskopische Untersuchungen<sup>19)</sup>

Das IR-Spektrum von **3ba** in  $\text{CCl}_4$  hat eine breite Absorptionsbande bei  $\approx 3420$  und eine schwache Bande bei  $\approx 3620$   $\text{cm}^{-1}$ , die der assoziierten bzw. der freien Hydroxylgruppe zuzuordnen sind. Außerdem findet man Absorptionen bei 1590 ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}\text{B}$ ) und  $\approx 1360$   $\text{cm}^{-1}$  (breit,  $\nu_{\text{B}=\text{O}}$ ). Eine  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Bande der freien CO-Gruppe im Bereich von 1700  $\text{cm}^{-1}$  ist bei **3ba** nicht zu beobachten.

### Diskussion der Massenspektren<sup>20)</sup>

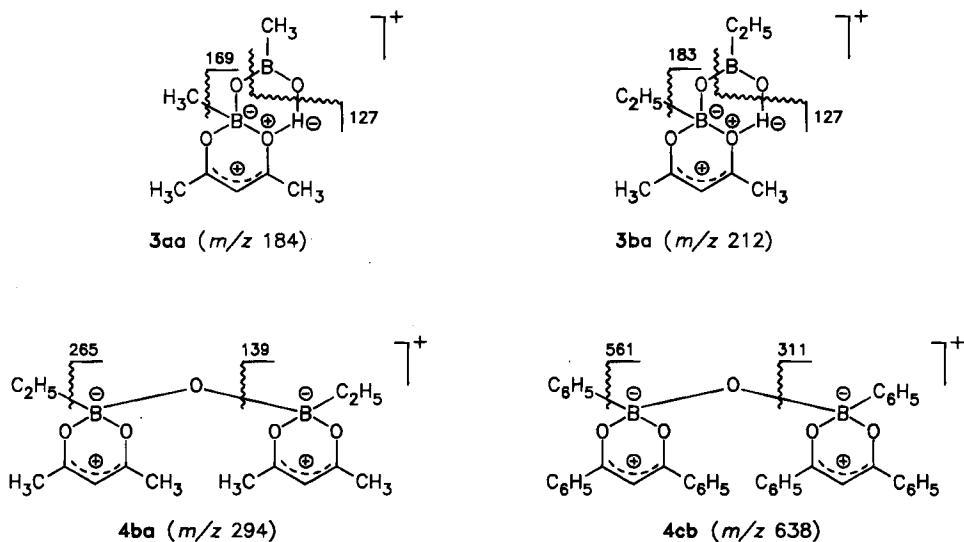
Bei der direkten chemischen Ionisation (DCI,  $\text{NH}_3$ ) findet man für **3ba** das Molekül-Ion bei  $m/z$  212 (vgl. Tab. 3).

Die Elektronenstoß-Massenspektren der Verbindungen **3aa** und **3ba** haben keinen Molekülpeak (vgl. Tab. 3). Basis-Ion ist jeweils  $m/z$  127, das durch Abspalten von 42 (**3aa**) bzw. 56 (**3ba**) Masseneinheiten (RBO mit  $\text{R} = \text{CH}_3$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) aus den  $[\text{M} - \text{R}]^+$ -Ionen (**3aa**: 169; **3ba**: 183 mit jeweils zwei Bor-Atomen) zustandekommt. Diese Peaks sind charakteristische Bruchstücke der EI-Spektren von **3aa** und **3ba** (vgl. Schema 3). Außerdem findet man das Ion  $m/z$  43. Im EI-Massenspektrum von **3ba** tritt noch ein Ion  $m/z$  139 ( $\text{M} - 73$ )<sup>+</sup> mit einem Bor-Atom



auf; das entsprechende Ion  $m/z$  125 fehlt im EI-Massenspektrum von **3aa**, in dem das Ion  $m/z$  111 ( $B_1$ ) auftritt.

Schema 3. Zum Zerfall der Diboroxane **3** und **4** im Massenspektrometer



Von **3bb** konnte kein EI-Massenspektrum erhalten werden. Außer hochmolekularen Ionen waren lediglich Bruchstück-Ionen der protolytischen bzw. thermischen Zersetzung von **1b** und **2b** nachzuweisen.

Im EI-Massenspektrum von **4ba** tritt als höchstes Ion  $m/z$  265 ( $B_2$ ) auf, das durch Abspaltung von 29 Masseneinheiten (Ethylgruppe?) aus dem Molekül-Ion  $m/z$  294 gebildet wird. Basis-Ion ist  $m/z$  127 ( $B_1$ ). Im CI-Massenspektrum ( $NH_3$ ) beobachtet man das Basis-Ion  $m/z$  295 ( $M + 1$ )<sup>+</sup> sowie die Bruchstück-Ionen  $m/z$  265, 156, 139 und 127. **4ba** zerfällt im Massenspektrometer offensichtlich unter BC- und BO-Spaltungen (vgl. Schema 3).

Das DCI-Massenspektrum ( $NH_3$ ) von **4cb** bestätigt die Molmasse 638. Im EI-Spektrum tritt als höchste und intensivste Masse  $m/z$  561 [ $M - C_6H_5$ ]<sup>+</sup> auf. Das Ion  $m/z$  311 wird durch Spaltung der B–O-Brückenbindung gebildet (vgl. Schema 3). Peaks bei  $m/z$  105 und 78 kann man  $C_6H_5BOH^+$  bzw.  $C_6H_5^+$  zuordnen. Benzol ist möglicherweise durch Protolyse im Massenspektrometer entstanden.

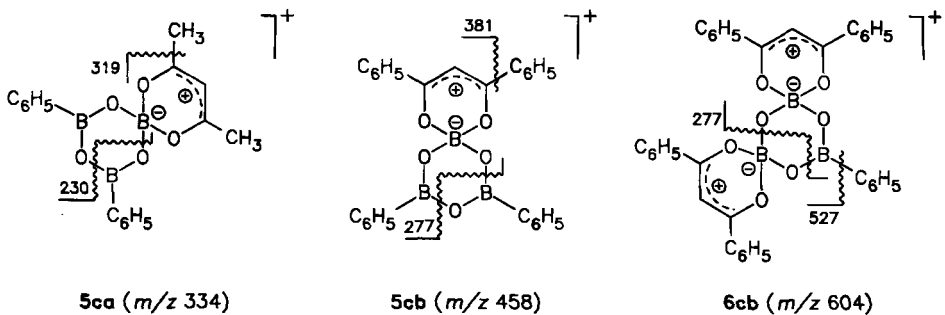
**5ca** und **5cb** haben EI-Massenspektren mit dem Molekülpeak  $M^+$  als intensive Ionen (**5ca**: 334, **5cb**: 458, vgl. Tab. 3). Man findet außerdem die [ $M - R$ ]-Ionen 319 (**5ca**:  $M^+ - CH_3$ ) und 381 (**5cb**:  $M^+ - C_6H_5$ ). Wie aus **4cb** entsteht auch aus **5cb**  $m/z$  105 ( $C_6H_5BOH^+$ ). Für die Massenspektren von **5ca** und **5cb** ist die Abspaltung von 104 Masseneinheiten ( $C_6H_5BO$ ) charakteristisch [**5ca**: 334 (100%) – 104 = 230, **5cb**: 381 (18%) – 104 = 277]. Die Struktur von **5ca** wird durch das Ion  $m/z$  153 gestützt, das durch Abspaltung von 77 Masseneinheiten ( $C_6H_5$ ) aus  $m/z$  230 gebildet wird (vgl. Schema 4).

Tab. 3. Massenspektren<sup>20)</sup> der Chelatverbindungen 3–6

Verbindung Nr.	Chem. Mol- masse	M <sup>+</sup>	m/z (% rel. Intensität) <sup>a)</sup>	
			Basis- peak <sup>c)</sup>	Bruchstückmassen <sup>c)</sup>
3aa	183.8	—	127 (B <sub>1</sub> )	169 (B <sub>2</sub> , 12), 111 (B <sub>2</sub> , 16), 85 (15), 43 (43)
Bei erhöhter Temp.: höhermolekulare Verbindungen				
3ba	211.9	— 212 (DCI) <sup>b)</sup>	127 (B <sub>1</sub> )	183 (B <sub>2</sub> , 12), 139 (B <sub>1</sub> , 36), 43 (55)
3bb	336.0	—	Zersetzungsprodukte von 1b und 2b sowie hoch- molekulare Verbindungen	
4ba	294.0	294 (DCI) <sup>b)</sup>	127 (B <sub>1</sub> )	265 (B <sub>2</sub> , 26), 153 (18), 139 (20), 43 (B <sub>0</sub> , 26)
4cb	638.2	— 638 (DCI) <sup>b)</sup>	561 (B <sub>2</sub> )	311 (B <sub>1</sub> , 40), 105 (B <sub>1</sub> , 20), 78 (12)
5ca	333.8	334 (100)	334 (B <sub>3</sub> )	319 (B <sub>3</sub> , 70), 291 (16), 230 (B <sub>2</sub> , 80), 153 (B <sub>2</sub> , 15), 126 (20), 67 (13), 43 (100)
5cb	457.8	458 (70)	105 (B <sub>1</sub> )	381 (B <sub>3</sub> , 18), 277 (B <sub>2</sub> , 40), 78 (B <sub>0</sub> , 55)
6cb	603.9	604 (90)	527 (B <sub>3</sub> )	457 (30), 395 (20), 277 (B <sub>2</sub> , 80), 105 (B <sub>1</sub> , 75), 78 (B <sub>0</sub> , 45)

a) EI-Massenspektren (70 eV). — b) DCI; Direkte chemische Ionisation. — c) Bei sämtlichen Ionen mit B-Zahlangabe folgte diese aus dem natürlichen <sup>10</sup>B/<sup>11</sup>B-Verhältnis. Bei Ionen ohne diese Angabe war die B-Zahl aus den EI-MS nicht einwandfrei zu entnehmen.

Schema 4. Zum Zerfall der Boroxine 5 und 6 im Massenspektrometer



Im EI-Massenspektrum von **6cb** findet sich wie bei **5cb** neben M<sup>+</sup> (*m/z* 604) das Ion [M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (*m/z* 527), von dem aus weitere Fragmentierung erfolgt: Verlust eines Ringes (250) führt zu dem Ion *m/z* 277 (Schema 4). Auffallend intensiv ist das Ion *m/z* 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BOH<sup>+</sup>). Wie auch bei **4cb** könnte Benzol (*m/z* 78) abgespalten werden.

#### NMR-Spektroskopische Untersuchungen<sup>21)</sup>

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>21)</sup> der Verbindungen 3 sind im Vergleich zu denen von 1 und 2 z. T. deutlich verändert (vgl. Tab. 4). Die Signale der B-Alkyl-Protonen

von **3aa** ( $\delta^1\text{H}$ : 0.42; 0.50) und **3ba** (1.21) sind beispielsweise gegenüber denen von **1a** (0.34) bzw. **1b** (0.91) um  $\Delta = 0.1$  bzw. 0.3 entschirmt. Im komplexen Erscheinungsbild der  $^1\text{H}$ -Resonanzen ist dies mit einem dynamischen Wechsel der Koordinationszahl der Bor-Atome von **3** zwischen drei und vier zu erklären. Die Signale des Methin-Protons in **3aa** ( $\delta^1\text{H}$ : 5.13) und **3ba** (5.17) sind gegenüber dem von **2a**

Tab. 4.  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Edukte (**1**, **2**) und Produkte (**3**–**5**) (ppm,  $h_{1/2}$  in Hz [ ]; n. b. = nicht bestimmt)

Verbindung	$^1\text{H}$ -NMR (Solvens)			$^{11}\text{B}$ -NMR (Solvens)			$^{13}\text{C}$ -NMR (Solvens)			
	$\text{C}-\text{H}$	$\text{R}_\text{B}$ [ $\text{H}_\text{O}$ ]	$\text{R}_\text{C}$	$\text{C}$ OBO	$\text{C}$ OBOS	Verh.	$\text{C}-\text{O}(\text{s})$ [ $\text{C}-\text{O}(\text{s})$ ]	$\text{CH}(\text{d})$ [ $\text{CH}_2(\text{t})$ ]	$\text{R}_\text{B}$	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{d})$
<b>1a</b>	-	0.34(s)	-	32.5	-	-	-	-	-1.2(br) <sup>12b)</sup>	-
		(Benzol)		[165]	(Benzol)			(( $\text{D}_6$ )-Benzol)		
<b>1b</b>	-	0.91(m)	-	33.6	-	-	-	-	8(br) <sup>12b)</sup>	-
		(Benzol)		[180]	(Benzol)			(( $\text{D}_6$ )-Benzol)	7.32(q)	
<b>1c</b>	-	n. b.	-	28.7	-	-	-	-	-	128.53
				[460]	(Benzol)			(( $\text{D}_6$ )-Benzol)		132.72
										135.98
<b>2a</b>	5.28	[15.75]	1.81(enol)	-	-	-	191.25	100.38	24.39	-
	3.25	(Benzol)	1.91(keto)				[201.26]	[57.97]	[30.19]	
								(( $\text{D}_6$ )-Benzol)		
<b>2b</b>	6.71	-	7.21(m)	-	-	-	[186.51]	[93.4]	-	128.04
		(( $\text{D}_6$ )-Benzol)	7.97(m)					(( $\text{D}_6$ )-THF)		129.36
										133.19
										136.46
<b>3aa</b>	5.13	0.42	1.60	31.8	7.3	-1:1	190.15	100.48	23.97	6.4(br)
		0.50	1.67	[260]	[160]		191.31	100.82	24.38	-
		(Benzol)	1.84		(Toluol)			103.16	24.50	
								(( $\text{D}_6$ )-Benzol)		
<b>3ba</b>	5.01	1.21(m)	1.69(m)	32.3	7.9	-2:1	189.55	100.06	23.77	7.51(br)
	5.09			[230]	[130]		190.31	100.30	24.36	8.94(q)
		(Benzol)			(Toluol)		191.19	100.52		9.20(q)
								(( $\text{D}_6$ )-Toluol)		
<b>3bb</b>	6.64	0.98	7.23(m)	32.8	8.5	-2:1	182.47	93.07	-	7.41(br)
	6.72	1.21	7.95(m)	[350]	[300]		186.09	93.36		9.34(q)
		1.37			(Benzol)					128.60
		(( $\text{D}_6$ )-Benzol)						(( $\text{D}_6$ )-Benzol)		128.74
										128.92
<b>4ba</b>	4.97(s)	1.29(t)	1.55(s)		8		188.88	99.46	24.02	14.4(br)
		1.08(q)			(Benzol)					9.71(q)
		(( $\text{D}_6$ )-Benzol)								
<b>4cb</b>	6.67(s)	7.23 <sup>x)</sup>	7.63 <sup>x)</sup>	-	6.7				n. b.	
		( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )			[470]					
					( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )					
<b>5ca</b>	4.87	7.35(m)	1.38	28.5	2.9	6:5	191.02	100.78	23.44	-
		8.56(m)		[560]	[130]					128.58
		(( $\text{D}_6$ )-Benzol)			(Benzol)				(( $\text{D}_6$ )-Benzol)	131.58
										135.80
<b>5cb</b>	7.27(s)	7.50(m) <sup>x)</sup>	8.16(m) <sup>x)</sup>	26.5	3.4	1:1			n. b.	
		( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )		[810]	[110]					
					( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )					

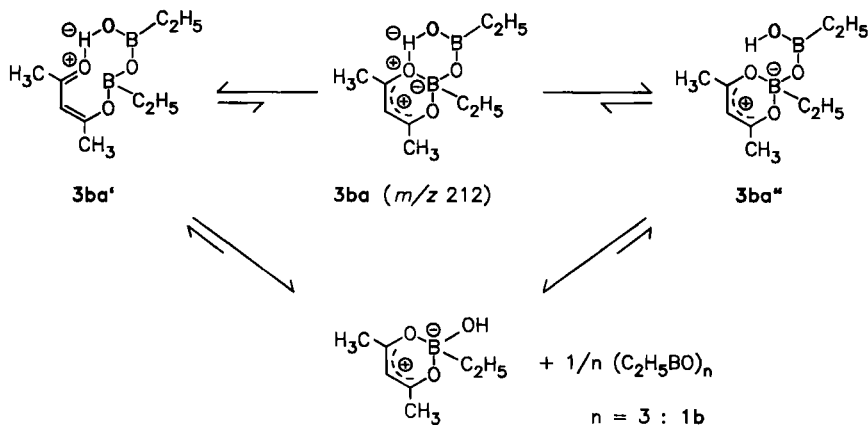
x) Die Phenylprotonen ließen sich nicht eindeutig als B- bzw. C-gebunden zuordnen.

(5.28) nur um  $\approx 0.1$  ppm mehr abgeschirmt (vgl. Tab. 4). Diese Signalverschiebung ist zwischen **2b** (6.71) und **3bb** (6.64) noch weniger deutlich, was vermutlich auf ein gegenüber **3aa** und **3ba** instabileres Chelat **3bb** zurückzuführen ist. Die den Methylprotonen von **2a** (1.81; 1.91) entsprechenden  $^1\text{H-NMR}$ -Signale sind bei **3aa** (1.60; 1.67) in benzolischer Lösung aufgespalten. Bei **3ba** ist das Methylsignal (1.69) lediglich um  $\Delta \approx 0.15$  ppm in den niederfrequenten Bereich verschoben. Einige  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **2a** (1.81; 1.91) bzw. **2b** (7.21; 7.97) beobachtet man auch bei **3aa** (1.84) und **3bb** (7.23; 7.95). Dies weist auf eine intramolekulare Spaltung bzw. auf eine Dissoziation von **3** hin. Das OH-Proton sämtlicher Chelat-Verbindungen **3** läßt sich in benzolischer Lösung nicht beobachten. Geschmolzenes **3ba** (Schmp.  $49^\circ\text{C}$ ) hat jedoch um  $\approx 60^\circ\text{C}$  ein sehr breites  $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei 6–7 ppm.

Auch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4ba**, **4cb**, **5ca** und **5cb** tragen zur Charakterisierung bei (vgl. Tab. 4). Die Art der Aufspaltung der *B*-Ethylprotonen von **4ba** [ $\delta^1\text{H}$  ( $\text{CH}_3$ ): 1.29(t); ( $\text{CH}_2$ ): 1.08(q)] im bei hoher Feldstärke (9.4 T) aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt z. B. auf die Tetrakoordination beider Bor-Atome schließen. Außerdem sind die Resonanzen der Methinprotonen von **4ba** (4.97) und **5ca** (4.87) gegenüber dem Signal von **2a** (5.28) deutlich (0.1–0.4 ppm) mehr abgeschirmt. Die aromatischen Protonen der in Dichlormethan gelösten **4cb** und **5cb** lassen sich nebeneinander allerdings nicht sicher (als *B*- bzw. *C*-gebundene Phenylgruppen) zuordnen.

Die  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren von **3** sind in Benzol, Toluol, Diethylether, Chloroform oder Dichlormethan bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  durch zwei gut voneinander getrennte, ähnlich breite Signale bei 32–33 und bei 7.5–8.5 ppm gekennzeichnet (vgl. Tab. 4). Die Signale des 3- und 4fach koordinierten Bor-Atoms von **3aa** haben annähernd gleiche Intensität. Demgegenüber sind die Hochfrequenzsignale des 3fach koordinierten Bor-Atoms von **3ba** und **3bb** etwa doppelt so intensiv wie die Signale des 4fach koordinierten Bor-Atoms im niederfrequenten Bereich. Beim Erwärmen von **3ba** in Toluol nimmt die Intensität der  $^{11}\text{B}$ -Resonanz bei  $\approx 33$  ppm reversibel bis zum  $\approx 8$ fachen Wert des Resonanzsignals bei  $\approx 8$  ppm zu. Daraus ist auf eine

Schema 5. Spaltung von **3ba** in **3ba'**, **3ba''** und Dissoziate



intramolekulare Spaltung von **3** in **3'** bzw. **3''** zu schließen. Auch die Bildung von Dissoziaten ist möglich (Schema 5).

In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der thermostabilen Chelate **4ba** und **4cb** tritt in Benzol bzw. in Dichlormethan erwartungsgemäß nur ein einziges Signal bei 8 bzw. 6.7 ppm (Tab. 4) auf. — Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren von **5ca** und **5cb** sind durch zwei unterschiedlich breite Signale bei 26.5–28.5 und bei 2.9–3.4 ppm gekennzeichnet (Tab. 4). Für beide Signale findet man statt des für **5** zu erwartenden 2:1-Verhältnisses nahezu gleiche Intensitäten, was vermutlich auf die schlechte Signalauflösung im 32.1-MHz-Spektrum zurückzuführen ist.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale<sup>21)</sup> der Verbindungen **3aa**, **ba** und **bb** liegen im Bereich der enolisierten Edukte **2a** und **b** (vgl. Tab. 4). Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen des Diketon-Anteils von **2a** und **b** sind völlig verschwunden. Die Methylgruppen des Acetylacetonat-Restes treten bei **3aa** und **ba** als drei bzw. zwei Quartetts auf, was auf Konformere in Lösung hinweisen könnte. Auch das Dublett des Methin-C-Atoms in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3aa**, **ba** und **bb** ist zwei- bzw. dreifach aufgespalten. Die *B*-Methyl-Gruppe von **3aa** gibt ein breites Signal bei  $\approx 6.4$  ppm. Die Methylgruppen der *B*-Ethylreste von **3ba** und **bb** treten als Quartetts auf, die im Vergleich zum Methylsignal der *B*-Ethyl-Gruppe von **1b** (7.32 ppm) um 1.7 bis 2 ppm entschirmt sind.

In dem bei 7.05 T aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **4ba** (Tab. 4) fällt auf, daß die Methylengruppen der *B*-Ethylreste (14.4 ppm) gegenüber den entsprechenden Gruppen von **3ba** (7.51) um ca. 7 ppm entschirmt sind. — Eine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Aufnahme von **4cb** liegt nicht vor. Die Röntgenstrukturanalyse von **4cb** erlaubt aber über die gelöste und feste Verbindung eindeutige Aussagen. — Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5ca** weist keine Besonderheiten auf (vgl. Tab. 4). — **6cb** konnte wegen Schwerlöslichkeit nicht vermessen werden.

Die  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie<sup>21)</sup> der bei Raumtemperatur aus den  $^{17}\text{O}$ -angereicherten **1a\***, **b\*** und **c\*** mit **2a** und **b** hergestellten  $^{17}\text{O}$ -angereicherten Verbindungen **3aa\***, **3ba\*** und **3bb\*** ergab folgende Resultate:

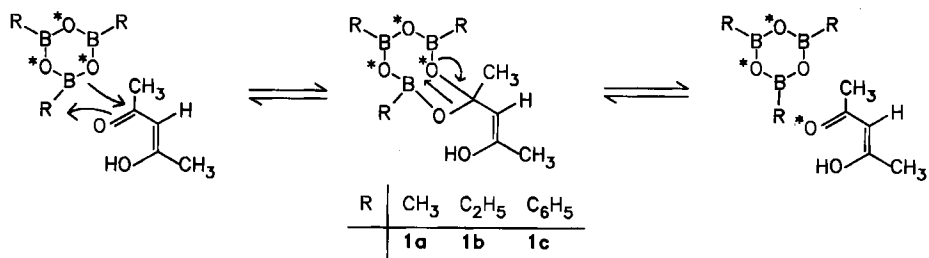
Die aus 2 mol **1a\*** (153 ppm;  $h_{1/2} = 65$  Hz) und  $\approx 3$  mol **2a** bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  gewonnene Lösung liefert intensive  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signale bei 276, 234, 124 und 91 ppm. Intensitätsschwache  $^{17}\text{O}$ -Resonanzen beobachtet man bei  $\approx 578$  und  $\approx 48$  ppm. Der abfiltrierte Feststoff (**3aa\***) liefert in Toluol sehr intensive  $^{17}\text{O}$ -Signale bei 124 ( $h_{1/2} = 350$  Hz) und 91 ( $h_{1/2} = 600$  Hz) ppm, außerdem Signale bei 276, 234 ( $h_{1/2} = 420$  Hz), 151, 144, 136 und 48 ( $h_{1/2} = 400$  Hz) ppm.

Aus **1b\*** erhält man mit der äquimolaren Menge **2a** ein Gemisch, in dem das  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signal von **1b\*** (146 ppm;  $h_{1/2} = 110$  Hz) sowie zwei weitere sehr intensive  $^{17}\text{O}$ -Resonanzen bei 117 und 87 ppm auftreten. Außerdem beobachtet man weniger intensive  $^{17}\text{O}$ -Resonanzen  $^{17}\text{O}$ -angereicherter Verbindungen bei 276, 234, 136 und 43 ppm. Das  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signal von **1b\*** (146) verschwindet vollkommen bei Zugabe eines weiteren mols **2a**. Das schmale Signal bei 276 wird verhältnismäßig intensiv. Zusätzlich erscheint noch eine sehr intensitätsschwache  $^{17}\text{O}$ -Resonanz bei 578. Nach Zufügen der 5fachen Menge **2a** zu **1b\*** liegen die  $^{17}\text{O}$ -NMR-Hauptsignale bei 276 ( $h_{1/2} = 120$  Hz), 117 ( $h_{1/2} = 470$  Hz) und 87 ppm ( $h_{1/2} = 410$  Hz). Die Signale bei 234, 136 und 43 ppm ( $h_{1/2} = 300$  Hz) haben mittlere

Intensität. Das Signal bei 578 ppm ist zwar verstärkt, bleibt jedoch intensitätsschwach. Der abfiltrierte Feststoff (**3ba\***) liefert in Toluol  $^{17}\text{O}$ -Hauptsignale bei 146 ( $h_{1/2} = 360$  Hz), 117 ( $h_{1/2} = 470$  Hz) und 87 ppm (410 Hz), außerdem schwächere  $^{17}\text{O}$ -Resonanzen bei 276, 234 (breit), 136, 128 und 43 ppm.

Im  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrum der aus 1 mol **1b\*** mit 1 mol **2b** bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  hergestellten gelben Toluollösung treten außer dem schmalen ( $h_{1/2} = 160$  Hz), intensiven Signal von **1b\*** (146 ppm) zwei relativ breite Signale bei 117 und 82 ppm sowie zwei intensitätsschwache Signale bei 136 und 38 ppm auf.

Schema 6. Austausch der Sauerstoff-Atome zwischen **1b\*** und **2a**



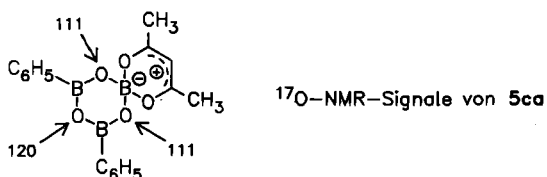
Die  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signale bei  $\approx 578$  und  $\approx 276$  ppm sind dem Carbonyl- bzw. dem Enolat-Sauerstoffatom des  $^{17}\text{O}$ -angereicherten **2a\*** zuzuordnen, das sich aus **1a\*** bzw. **b\*** mit **2a** bildet (vgl. Schema 6). Die  $^{17}\text{O}$ -Resonanzen bei  $\approx 234$  ppm gehören zu den koordinativ an das Bor-Atom gebundenen Sauerstoff-Atomen der Acetylacetonat-Reste. – Die im Bereich zwischen  $\approx 160$  und  $\approx 110$  ppm auftretenden  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signale stammen von  $\text{>BOB<}$ -Gruppierungen in **1** (**1a\***: 153; **1b\***: 146; **1c\*** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$ : 127 ppm) bzw.  $\text{>BOB<}$ -Gruppierungen in **3** (**3aa**: 124; **3ba**: 117; **3bb**: 117). Die  $^{17}\text{O}$ -Resonanzen bei  $\approx 136$  ppm ordnen wir offenkettigen  $\text{>BOB<}$ -Gruppierungen mit zwei 3fach koordinierten Bor-Atomen zu. Die  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signale zwischen  $\approx 100$  und  $\approx 80$  ppm gehören zu O-Atomen der  $\text{>BOH}$ -Gruppen mit 3fach koordinierten Bor-Atomen der Verbindungen **3** (**3aa**: 91; **3ba**: 87; **3bb**: 82 ppm), während die stärker abgeschirmten Signale bei 50–35 ppm vermutlich O-Atomen der  $\text{>BOH}$ -Gruppen am 4fach koordinierten Bor-Atom zuzuordnen sind (**3aa**: 48; **3ba**: 43; **3bb**: 38 ppm).

Die Sauerstoff-Atome der  $\text{>BOB<}$ -Gruppierungen des reinen **3bb** werden mit **1b\*** in Toluol bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  nur sehr langsam ausgetauscht. Nach mehreren Stunden beobachtet man neben dem intensiven Signal des Edukts (146) lediglich Spuren-Signale bei 117 und 82 ppm.

Die Strukturanalogie der bei Raumtemperatur hergestellten Verbindungen **3aa\***, **3ba\*** und **3bb\*** wird durch deren  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren gestützt. Außerdem läßt sich mit Hilfe der  $^{17}\text{O}$ -angereicherten Triorganoboroxine  $^{17}\text{O}$ -NMR-spektroskopisch feststellen, daß die O-Atome von **1a\*** und **b\*** bereits bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  und von **1c\***  $\geq 100^\circ\text{C}$  mit den O-Atomen von **2a** ausgetauscht werden (vgl. Schema 6). Die O-Atome von **2b** werden dagegen unter den gleichen Bedingungen nicht  $^{17}\text{O}$ -angereichert.

Die  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektren der aus **1c\*** mit **2a** beim Erhitzen auf  $\geq 140^\circ\text{C}$  erhaltenen Verbindungen lieferten außerdem folgende Ergebnisse: Aus 2 mol  $^{17}\text{O}$ -angereichertem **1c\*** und 3 mol **2a** erhält man in siedendem Nonan nach  $\approx 16$  h eine Lösung, deren  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrum neben dem Hauptsignal von **1c\*** (129) und den intensitätsschwachen Resonanzen von **2a\*** bzw. **3ba\*** bei  $\approx 276$  (schmal) und 234 (breit) die Signale bei 120 und 111 (schmal) aufweist. Die  $^{17}\text{O}$ -angereicherten Sauerstoff-Atome des ausgeschiedenen Feststoffs (**5ca\***) haben ebenfalls  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signale bei 276 (schmal), 234 (breit), 129 (schmal), 120 (schmal) und 111 (schmal) ppm.

Wir ordnen die Signale bei 120 und 111 ppm den beiden unterschiedlich gebundenen Sauerstoff-Atomen des Boroxin-Gerüsts von **5ca\*** zu, wobei die bei niedriger Frequenz auftretende  $^{17}\text{O}$ -Resonanz (111) zu dem Sauerstoff-Atom gehört, das an je ein 3fach und 4fach koordiniertes Bor-Atom gebunden ist (s. Formel).



### Röntgenstrukturanalysen von **4cb** und **5ca**

Die Kristallbeschaffenheit des aus Benzol erhaltenen Diboroxans **4cb** ließ keine exakte Strukturanalyse zu, zumal eine Fehlordnung von vier Benzol-Molekülen pro Elementarzelle beobachtet wurde. Man brach daher die Verfeinerung bei einem  $R$ -Wert von 0.142 (ungewichtet) ab. Hinreichend genaue Atomparameter und die Angaben über die Bindungsverhältnisse waren nicht zugänglich. Die trotzdem gesicherte Konstitution des Moleküls **4cb** ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Verbindung bildet danach eindeutig ein 1,1:3,3-Bischelat des 1,3-Diphenyldiboroxans und unterscheidet sich somit von den bisher bekannten 1,3:1,3-Bischelaten der 1,3-Diorganodiboroxane<sup>6)</sup>.

Die experimentellen Angaben zur Molekülstruktur des aus Benzol gewonnenen monochelatisierten Diphenylboroxins **5ca** sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Tab. 6 enthält die Atomkoordinaten und thermischen Parameter, Tab. 7 die Bindungsabstände und -winkel. Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema sind in Abb. 2 wiedergegeben. Verbindung **5ca** besteht aus einem ebenen  $(\text{BO})_3$ -Sechsring, der an den dreifach koordinierten Boratomen B2 und B3 durch je einen Phenylrest und am vierfach koordinierten Atom B1 durch den Chelatliganden Acetylaceton substituiert ist. Die Atome B2 und B3 sind trigonal-planar koordiniert, während die vier Substituenten am Atom B1 einen verzerrten Tetraeder bilden (siehe Tab. 7). Die Ebenen der beiden Phenylringe sind gegenüber der Ebene des  $(\text{BO})_3$ -Sechsrings um  $3.5^\circ$  (C6–C11) bzw.  $6.9^\circ$  (C12–C17) abgewinkelt. Die beste Ebene durch den Chelatliganden steht annähernd senkrecht ( $90.6^\circ$ ) hierzu. Die Bindungsabstände im zentralen  $(\text{BO})_3$ -Ring sind, bis auf den Bindungsabstand B1–O1, innerhalb der dreifachen Standardabweichung ver-

Tab. 5. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **5ca**<sup>2)</sup>

Formel  $C_{17}H_{17}B_3O_5$ , Molmasse 333.76

Kristallgröße  $0.18 \times 0.69 \times 0.36$  mm, Farbe gelb

$a = 9.245(4)$ ,  $b = 17.347(5)$ ,  $c = 11.582(4)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

$V = 1857.48$  Å<sup>3</sup>,  $d_c = 1.19$  gcm<sup>-3</sup>, Raumgruppe  $Pca2_1$  (No 29),  $Z = 4$

$\mu = 0.78$  cm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $T = 20^\circ\text{C}$

Nonius CAD-4 Diffraktometer, Meßmethode  $\Theta - 2\Theta$ ,  $\Theta$ -Bereich ( $^\circ$ ) 1.2–27.3;

gemessene Reflexe 4528, unabhängige Reflexe 2203, davon beobachtet 746 ( $I \geq 2\sigma(I)$ ).

Empirische Absorptionskorrektur, verfeinerte Parameter 226,  $R$  0.061,

$R_w$  0.048, max. Restelektronendichte  $0.20 e \text{ \AA}^{-3}$

Lösungsmethode: Direkte Methode, SHELX 84, alle H-Atome auf berechneten Positionen

Tab. 6. Atomkoordinaten und thermische Parameter von **5ca**.  $U_{eq} = (U_1U_2U_3)^{1/3}$ , wobei  $U_i$  die Eigenwerte der Matrix  $U_{ij}$  sind

ATOM	X	Y	Z	$U_{eq}$
O1	0.0419 (9)	0.8111 (5)	0.2500	0.081
O2	-0.1493 (8)	0.7519 (4)	0.1520 (9)	0.062
O3	-0.0714 (8)	0.6965 (4)	0.3276 (9)	0.064
O4	0.0178 (8)	0.7951 (4)	0.454 (1)	0.076
O5	0.1815 (9)	0.7146 (5)	0.3403 (9)	0.080
C1	0.096 (2)	0.7819 (7)	0.543 (1)	0.076
C2	0.212 (1)	0.7330 (8)	0.537 (1)	0.076
C3	0.255 (1)	0.7028 (7)	0.434 (1)	0.078
C4	0.049 (2)	0.8208 (8)	0.649 (1)	0.101
C5	0.386 (1)	0.6565 (7)	0.422 (1)	0.098
C6	-0.044 (1)	0.8695 (6)	0.058 (1)	0.066
C7	-0.132 (1)	0.8656 (7)	-0.035 (2)	0.087
C8	-0.118 (2)	0.922 (1)	-0.123 (1)	0.096
C9	-0.027 (4)	0.978 (1)	-0.110 (2)	0.130
C10	0.058 (3)	0.987 (1)	-0.019 (2)	0.113
C11	0.058 (2)	0.9308 (9)	0.067 (1)	0.098
C12	-0.269 (1)	0.6284 (5)	0.217 (1)	0.050
C13	-0.350 (1)	0.6262 (7)	0.117 (1)	0.081
C14	-0.445 (2)	0.568 (1)	0.095 (1)	0.093
C15	-0.456 (2)	0.508 (1)	0.174 (2)	0.106
C16	-0.381 (2)	0.5097 (9)	0.277 (2)	0.094
C17	-0.288 (1)	0.5696 (8)	0.295 (1)	0.074
B1	0.037 (2)	0.752 (1)	0.341 (2)	0.072
B2	-0.048 (2)	0.8068 (8)	0.159 (1)	0.063
B3	-0.162 (1)	0.6948 (8)	0.235 (2)	0.056



gleichbar. Der Bindungsabstand B1–O1 ist deutlich länger als der der übrigen B–O-Bindungen. Hier ist auch die Ursache für die Verzerrung der tetraedrischen Atomanordnung um das Bor-Atom B1 (siehe Tab. 7) zu suchen. Die verbleibenden geometrischen Daten des Moleküls weisen innerhalb der durch die Kristallqualität gegebenen Fehlergrenzen und die dadurch bedingte geringe Anzahl beobachteter Reflexe keine zusätzlichen Besonderheiten auf.

Tab. 7. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von 5ca

Bindungsabstände											
O1	-	B1	1.47 (2)	O5	-	C3	1.30 (2)				
O1	-	B2	1.34 (2)	O5	-	B1	1.48 (2)				
O2	-	B2	1.34 (2)	C1	-	C2	1.37 (2)				
O2	-	B3	1.39 (2)	C1	-	C4	1.47 (2)				
O3	-	B1	1.41 (2)	C2	-	C3	1.36 (2)				
O3	-	B3	1.36 (2)	C3	-	C5	1.46 (2)				
O4	-	C1	1.29 (2)	C6	-	B2	1.60 (2)				
O4	-	B1	1.51 (2)	C12	-	B3	1.54 (2)				
Bindungswinkel											
B1	-	O1	-	B2	120.5 (9)	O1	-	B1	-	O3	115 (1)
B2	-	O2	-	B3	122 (1)	O1	-	B1	-	O4	106 (1)
B1	-	O3	-	B3	123 (1)	O1	-	B1	-	O5	106 (1)
C1	-	O4	-	B1	123 (1)	O3	-	B1	-	O4	110 (1)
C3	-	O5	-	B1	122 (1)	O3	-	B1	-	O5	110 (1)
O4	-	C1	-	C2	121 (1)	O4	-	B1	-	O5	109 (1)
O4	-	C1	-	C4	115 (1)	O1	-	B2	-	O2	122 (1)
C2	-	C1	-	C4	124 (1)	O1	-	B2	-	C6	121 (1)
C1	-	C2	-	C3	121 (1)	O2	-	B2	-	C6	117 (1)
O5	-	C3	-	C2	121 (1)	O2	-	B3	-	O3	119 (1)
O5	-	C3	-	C5	116 (1)	O2	-	B3	-	C12	120 (1)
C2	-	C3	-	C5	123 (1)	O3	-	B3	-	C12	122 (1)

## Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Argon als Schutzgas durchgeführt. Pentan, Hexan, Nonan, [D<sub>6</sub>]Benzol und [D<sub>8</sub>]Toluol trocknete man über Na/K-Legierung und bewahrte die Lösungsmittel luftfrei auf. – Analysen und Molmassen (kryoskopisch in Benzol): Firma Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. – Die Ethanahlen (EZ)<sup>15</sup> (Tab. 8) bestimmte man mit aktiviertem Triethylboran. Die Hydridzahlen (HZ)<sup>16</sup> (Tab. 8) wurden mit unverdünntem Propyldiboran(6) [8.5% H<sup>-</sup>] ermittelt. Die Bestimmung der B<sub>C</sub>-Werte (B gebunden an C) erfolgte mit wasserfreiem Trimethylamin-*N*-oxid nach 5–10 min in siedendem Toluol<sup>22</sup>.

Geräte: DSC-Messungen<sup>18</sup>: Calorimeter Du Pont 1090–910 (Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min). – IR<sup>19</sup>: Perkin-Elmer 297, in Benzol oder als Film (Schichtdicke 25 µm) zwi-

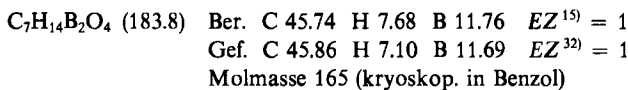
schen NaCl-Platten. — Massenspektren<sup>20)</sup>: Finnigan MAT CH-5. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>21)</sup>: Varian EM 360 A, Bruker WH 400, Tetramethylsilan intern,  $\delta = 0$ . — <sup>11</sup>B-NMR-Spektren<sup>21)</sup>: Varian FT-NMR-Spektrometer XL 100-15 (32.1 MHz), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O-BF<sub>3</sub> extern,  $\delta = 0$ . — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren<sup>21)</sup>: Bruker WP 80 (20.12 MHz) und WM 300 (75.4 MHz), in deuterierten Lösungsmitteln (<sup>1</sup>H-Locksignale), Tetramethylsilan intern,  $\delta = 0$ . — <sup>17</sup>O-NMR-Spektren<sup>21)</sup>: Bruker WH 400 (54.2 MHz), in [D<sub>8</sub>]Toluol (Locksubstanz), H<sub>2</sub><sup>17</sup>O extern,  $\delta = 0$ .

**Edukte:** Trimethylboroxin (**1a**<sup>13a)</sup> und **1a\***<sup>13a)</sup> wurden aus Dibrommethylboran<sup>23,24)</sup> mit Wasser bzw. <sup>17</sup>O/<sup>18</sup>O-angereicherterem Wasser (21.7% <sup>17</sup>O, 62.2% <sup>18</sup>O, Ventron, Karlsruhe) präpariert. Triethylboroxin (**1b**) stellten wir aus Dibortrioxid mit Triethylboran<sup>25)</sup> her<sup>26)</sup>. <sup>17</sup>O/<sup>18</sup>O-angereichertes Triethylboroxin (**1b\***) wurde aus <sup>17</sup>O/<sup>18</sup>O-angereicherterem Tetraethylboroxan (aus <sup>17</sup>O/<sup>18</sup>O-angereicherterem Wasser mit Triethylboran<sup>27,28)</sup>) mit Tetraethylboran(6)<sup>29)</sup> (>BH-Boran-Zusatz) gewonnen<sup>30)</sup>. Triphenylboroxin (**1c**) erhielt man aus Dihydroxyphenylboran (Heyl & Co., Berlin) beim Erhitzen in Toluol unter Ausschleusen des Wassers bei Atmosphärendruck<sup>31)</sup>. <sup>17</sup>O/<sup>18</sup>O-angereichertes Triphenylboroxin (**1c\***) wurde aus **1c** mit <sup>17</sup>O/<sup>18</sup>O-angereicherterem Wasser durch anschließende Entwässerung gewonnen<sup>31)</sup>. — Acetylaceton (**2a**) (EGA-Chemie) destillierte man vor der Verwendung. Dibenzoylmethan (**2b**) (Aldrich-Chemie) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

In Tab. 8 sind die analytischen Daten der mit Hilfe von Organobor-Reagenzien bestimmten Kennzahlen *EZ*<sup>15)</sup>, *HZ*<sup>16)</sup> und *HZ*<sub>BBN</sub><sup>16)</sup> der Verbindungen **2–6** zusammengestellt.

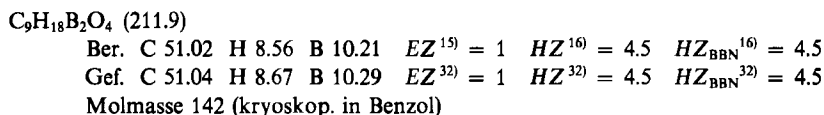
#### Herstellung der chelatisierten Diboroxane **3** und **4**

**1,1-(Acetylacetonato)-3-hydroxy-1,3-dimethyldiboroxan (3aa):** Zur gerührten Lösung von 3.0 g (23.9 mmol) **1a** in 10 ml Pentan tropft man bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  3.6 g (35.85 mmol) **2a**. Unter Wärmeentwicklung wird ein Öl abgeschieden, das wiederholt mit Pentan gewaschen wird. Nach Trocknen i. Vak. gewinnt man 5.8 g (89%) rohes **3aa**, das sich aus Pentan bei  $0^\circ\text{C}$  kristallisieren läßt: 4.92 g (75%) farblos-kristallines **3aa**, Schmp.  $30\text{--}32^\circ\text{C}$ . — EI-MS: Tab. 3. — NMR: Tab. 4.



**3aa\*** wird aus **1a\*** mit **2a** entsprechend hergestellt; <sup>17</sup>O-NMR-Daten vgl. Text.

**1,1-(Acetylacetonato)-1,3-diethyl-3-hydroxydiboroxan (3ba):** Man tropft zu 7.6 g (45.34 mmol) **1b** in 30 ml Pentan unter Rühren bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  langsam 6.9 g (68.92 mmol) **2a**. Unter Wärmeentwicklung und leichter Gelbfärbung fällt nach einigen min ein Niederschlag aus, von dem abfiltriert wird. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen i. Vak. werden 10.37 g (72%) rohes **3ba** aus Pentan umkristallisiert: 9.27 g (64%) farblos-kristallines **3ba** vom Schmp.  $49^\circ\text{C}$ . — Bei Anwendung von **1b/2a**-Molverhältnissen  $\geq 1$  bzw.  $\leq 0.5$  bildet sich **3ba** in deutlich geringerer Ausbeute. Zum IR-Spektrum vgl. allg. Teil. — EI- und DCI-MS, NMR: Tab. 3, 4.



**3ba\*** wird aus **1b\*** mit **2a** entsprechend hergestellt; <sup>17</sup>O-NMR-Daten vgl. Text.

**1,1-(1,3-Diphenyl-1,3-propandionato)-1,3-diethyl-3-hydroxydiboroxan (3bb):** 3.04 g (18.13 mmol) **1b** werden mit der Suspension von 6.1 g (27.2 mmol) **2b** in 20 ml Hexan bei  $\approx 20^\circ\text{C}$  gerührt, wobei sich ein voluminöser, gelber Feststoff bildet. Nach  $\approx 30$  min Rühren wird

filtriert, der Feststoff mit Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Aus 8.92 g (98%) rohem **3bb** gewinnt man aus Hexan 7.56 g (83%) **3bb** als gelbes Pulver vom Schmp. 97–98°C (vgl. auch DSC-Messung in Tab. 2). – MS und NMR: Tab. 3, 4.

$C_{19}H_{22}B_2O_4$  (336.0)

Ber. C 67.92 H 6.60 B 6.44  $B_C$  2.14  $EZ^{15}$  = 1  $HZ^{16}$  = 4.5  $HZ_{BBN}^{16}$  = 4.5

Gef. C 68.10 H 6.59 B 6.51  $B_C^{22}$  2.12  $EZ^{32}$  = 1  $HZ^{32}$  = 4.5  $HZ_{BBN}^{32}$  = 4.5

Molmasse 332 (kryoskop. in Benzol)

**3bb\*** wird aus **1b\*** mit **2b** entsprechend hergestellt;  $^{17}O$ -NMR-Daten vgl. S. 1943.

*1,1'-3,3-Bis(acetylacetonato)-1,3-diethylidiboroxan (4ba)*: Zu 9.5 g (56.7 mmol) **1b** tropft man bei 20°C in  $\approx$  50 min 26.8 g (267.7 mmol) **2a**. Aus der unter Temperaturanstieg zwischenzeitlich trüben (**3ba!**), dann klaren, gelben Lösung werden nach Aufheizen bis  $\approx$  135°C i. Vak. 11.6 g gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. 20–45°C/10 Torr (Bad  $\leq$  80°C), 1.0 g weiße, feste Verbindung vom Sdp. 45–48°C/10 Torr (Bad  $\leq$  110°C), 3.9 g rote Flüssigkeit vom Sdp. 48–55°C/0.001 Torr (Bad  $\leq$  120°C) und 5.5 g orangefarbene fest-flüssige Fraktion vom Sdp. 145–150°C/0.001 Torr (Bad  $\leq$  160°C) abdestilliert; 0.40 g fester, brauner Rückstand. Die 5.5-g-Fraktion [ $HZ_{100}$  (auf 100 mg bez.) = 2.4;  $HZ_{100}$  (**4ba**) = 2.38] nimmt man in Hexan auf, filtriert und wäscht das Frittenprodukt mit Pentan: 3.5 g gelbliches, pulveriges **4ba** vom Schmp. 95–96°C (aus Heptan). EI- und CI-MS, NMR: Tab. 3, 4.

$C_{14}H_{24}B_2O_5$  (294.0) Ber. C 57.20 H 8.23 B 7.36  $B_C$  2.45  $HZ^{16}$  = 7  $EZ^{15}$  = 0

Gef. C 57.36 H 8.17 B 7.35  $B_C^{22}$  2.47  $HZ^{32}$  = 7  $EZ^{32}$  = 0

Molmasse 285 (kryoskop. in Benzol)

*1,1'-3,3-Bis(1,3-diphenyl-1,3-propandionato)-1,3-diphenyldiboroxan (4cb)*: 3.32 g (10.7 mmol) **1c** und 7.17 g (31.2 mmol) **2b** werden in  $\approx$  100 ml Nonan solange ( $\approx$  1 h) auf  $\leq$  140°C (Bad) erwärmt, bis sich gelbe Kristalle abscheiden. Danach entfernt man das Wasser quantitativ (1–2 h) als benzolfreies ( $^1H$ -NMR-Kontrolle) Nonan/Wasser-Gemisch über eine Kühlerbrücke. Nach dem Abkühlen gibt man zu den abgeschiedenen Kristallen  $\approx$  50 ml Pentan, filtriert durch eine D2-Fritte, wäscht mit Pentan und trocknet i. Vak. 9.34 g (92%) rohes, gelbes **4cb** werden aus 300 ml Benzol umkristallisiert: 7.3 g (58%, bez. auf rohes **4cb**) kristallisiertes, benzolhaltiges **4cb** (2 mol  $C_6H_6$  pro mol **4cb**). Nach Erhitzen i. Vak. werden daraus 1.34 g Benzol und 5.93 g (58%) gelbes, pulveriges **4cb** vom Schmp. 228–233°C gewonnen. – EI- und DCI-MS, NMR: Tab. 3, 4. – Molekülstruktur: Abb. 1.

$C_{42}H_{32}B_2O_5$  (638.2) Ber. C 79.03 H 5.05 B 3.39  $HZ^{16}$  = 7

Gef. C 79.08 H 5.01 B 3.52  $HZ^{32}$  = 7

Molmasse 550 (kryoskop. in Benzol)

#### Herstellung der chelatisierten Boroxine 5 und 6

*2,2-(Acetylacetonato)-4,6-diphenylboroxin (5ca)*: Die Suspension von 6.05 g (19.41 mmol) **1c** in 25 ml Nonan erhitzt man mit 2.9 g (29.12 mmol) **2a** 20 h unter Rückfluß (Bad  $\approx$  130°C). Aus der dunkelrotbraunen (GC: benzolhaltigen) Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen ein Öl ab, das langsam erstarrt. Man filtriert von 8 g zerkleinertem Feststoff ab, wäscht mit Pentan und trocknet i. Vak. Aus dem Rohprodukt erhält man benzolfreies **5ca** vom Schmp. 186–188°C. Nach Stehenlassen des Filtrats über Nacht kristallisiert benzolhaltiges **5ca** ( $^1H$ -NMR: **5ca**/ $C_6H_6$  = 1:1) mit Schmp. 178–182°C (unter  $C_6H_6$ -Abspaltung) aus. Die Gesamtausbeute an **5ca** beträgt 4.75 g (59%). – DSC, EI-MS, NMR: Tab. 2–4. – Molekülstruktur: Abb. 2.

$C_{17}H_{17}B_3O_5$  (333.8) Ber. C 61.18 H 5.13 B 9.72 Gef. C 60.64 H 5.12 B 8.60

$C_{17}H_{17}B_3O_5 \cdot C_6H_6$  (411.9) Ber. C 67.07 H 5.63 B 8.87 Gef. C 66.59 H 5.87 B 8.34

Molmasse 370 (kryoskop. in Benzol)

Tab. 8. Bestimmung der Kennzahlen EZ, HZ und HZ<sub>BBN</sub> von 2-6

Nr. (Molmasse)	Verbindung		Reagenz mg mmol	Bedingungen		Nicht verbr. >BH-Boran (mmol)	Gef. Kennzahlen		Alkoholyse <sup>e)</sup>		Verbrauchtes bzw. [BH <sub>3</sub> -Reagenz] mmol Reagenz mmol Verb.	getrundet
	mg	mmol		Zeit /Temp. (min) (°C)	EZ ( $\frac{HZ}{HZ_{BBN}}$ )		HZ	HZ <sub>BBN</sub>	Temp. (°C)	mmol Gas		
2a (100.1)	160.0	1.6	C	960.6	7.93	90 / 130	0.74	-	4.5 (1+3.5)	1.01	7.19	4.5 (1+3.5)
	140.8	1.41	C	738.6	6.10	260 / 20	4.65	(1)	-	0.99	1.45	1.02
	207	2.07	B*	896	9.766	120 / 130	0.415	-	4.5 (1+3.5)	0.92	9.35	4.52 (1+3.5)
2b (224.3)	227.5	1.01	B**	742.3	6.25	120 / 130	1.67	-	4.5 (1+3.5)	1.05	4.58	4.5 (1+3.5)
	217.3	0.97	C	882.6	7.29	180 / 130	2.87	-	4.6	1.05	4.42	4.55 (1+3.6)
3ba (211.9)	192.9	0.91	A	2 ml	-	20 / <100	-	1	-	0.94	-	[0.94]
	556	+C	4.59	120 / 120	-	1.19	-	0	3.7 <sup>b)</sup>	0	3.4	3.74
	221.1	1.05	A	2 ml	-	10 / <100	-	1	-	0.98	-	[0.98]
3bb (336.0)	546.6	+B <sup>+</sup>	4.51	120 / 120	-	0.49	-	0	3.8	0	4.02	3.83
	170.1	C	0.80	60 / 130	-	3.16	-	-	4.5 (1+3.5)	0.99	3.59	4.49
4ba (294.0)	503.0	1.50	A <sup>+</sup>	2 ml	-	10 / <100	-	1 <sup>c)</sup>	-	0.98	-	[0.98]
	478.8	1.43	C	978.8	8.35	120 / 120	3.03	0	3.5 <sup>c)</sup>	1	5.32	3.54
4cb (638.2)	184.5	0.63	B	722.3	6.16	30 / 130	1.69	-	7.1	0	4.47	7.09
	130.1	0.44	C	754.8	6.23	90 / 130	3.16	-	7	0	3.07	6.98
5cb (457.8)	344.9	0.54	B**	710.2	5.98	90 / 130	2.26	-	6.9	0	3.72	6.89
	241.0	0.38	B**	688.4	5.80	90 / 130	3.16	-	7	0	2.64	6.95
6cb (603.9)	459.5	1.0	B**	733.1	6.18	90 / 130	2.78	-	3.4	0	3.40	3.4
	739.1	1.22	B**	1454.8	12.26	120 / 130	3.58	-	7.1	0	8.68	7.08

a) Reagenz A = aktiviertes Triethylboran<sup>9)</sup>, Reagenz B = Propylidiboran<sup>6)</sup> mit verschiedenen Hydrid-Gehalten: \* = 10.9% H<sup>-</sup>; \*\* = 8.43% H<sup>-</sup>; + = 8.26% H<sup>-</sup>; ++ = 8.53% H<sup>-</sup>; Reagenz C = 9'-Bi(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) in Mesitylen (8.26% Hydrid-H). - A + B bzw. A + C: Bestimmung von HZ bzw. HZ<sub>BBN</sub> nach vorausgegangener EZ-Bestimmung derselben Einwaage. - b) Gelbe, klare Lösung, die farblos klar wird. - c) Reagiert bei ≈ 0°C sehr heftig mit aktiviertem Triethylboran; daher zunächst Kühlen auf -78°C; Gelborangefarbene Lösung, die mit >BH-Boran-Reagenz gelb und klar wird. - d) Bei der Reduktion bildet sich eine weinrote Lösung, deren Farbe auch nach der Alkoholyse erhalten bleibt. - e) Mit 2-Ethylhexanol.

**Bemerkung:** Auch beim Erhitzen von **1c** und **2a** im Mol.-Verh. 1:3 oder 1:5 auf  $\approx 150^\circ\text{C}$  erhält man verunreinigtes **5ca**. —  $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Angereichertes **5ca\*** erhält man entsprechend aus **1c\*** mit **2a**;  $^{17}\text{O}$ -NMR-Daten vgl. Text.

**2,2-(1,3-Diphenyl-1,3-propandionato)-4,6-diphenylboroxin (5cb):** 850.1 mg (2.73 mmol) **1c** und 601 mg (2.68 mmol) **2b** werden in 5 ml Nonan unter Rühren 22 h im Autoklav auf  $\approx 140^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Lösen der Ausgangsverbindungen fällt langsam ein Feststoff aus, der nach Abkühlen und Filtrieren mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Man erhält 1.078 g (86.4%) rohes **5cb**, die aus 15 ml Benzol umkristallisiert werden: 978.1 mg (78.3%) **5cb** als feine Nadeln vom Schmp. 227–228°C. — DSC, EI-MS, NMR: Tab. 2–4.

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{B}_3\text{O}_5$  (457.8) Ber. C 70.83 H 4.62 B 7.08  $B_C$  1.57  $HZ^{16)} = 3.5$   
 Gef. C 70.86 H 4.78 B 6.92  $B_C^{22)} 1.52$   $HZ^{32)} = 3.5$   
 Molmasse 1150 (kryoskop. in Benzol)

**2,2:4,4-Bis(1,3-diphenyl-1,3-propandionato)-6-phenylboroxin (6cb):** Man erwärmt die Suspension von 4.4 g (14.1 mmol) **1c** in 30 ml Nonan mit 9.08 g (40.5 mmol) **2b** 20 h zum lebhaften Rückfluß (Bad  $\geq 150^\circ\text{C}$ ). Aus der Lösung fallen gelbe Kristalle aus. Nach Abkühlen und Abfiltrieren (D 2-Fritte) wäscht man wiederholt mit Pentan, trocknet i. Vak. 8.93 g rohes Gemisch, kocht kurz in  $\approx 100$  ml Benzol auf und filtriert heiß vom unlöslichen Produkt ab. Man erhält 3.17 g (37.2%) gelbes, pulveriges **6cb** vom Schmp. 293–295°C. — DSC, EI-MS: Tab. 2, 3.

$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{B}_3\text{O}_7$  (603.9) Ber. C 71.59 H 4.51 B 5.37  $HZ^{16)} = 7$   
 Gef. C 70.50 H 4.40 B 5.04  $HZ^{32)} \approx 7$

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 823-96-1 / **1b:** 3043-60-5 / **1c:** 3262-89-3 / **2a:** 123-54-6 / **2b:** 120-46-7 / **3aa:** 101078-04-0 / **3ba:** 101078-05-1 / **3bb:** 101078-06-2 / **4ba:** 101078-07-3 / **4cb:** 101078-08-4 / **5ca:** 101078-09-5 / **5cb:** 101078-10-8 / **6cb:** 101078-11-9

<sup>1)</sup> 73. Mitteilung über Borverbindungen: 72. Mitteil.: vgl. Lit.<sup>13a)</sup>.

<sup>2)</sup> Röntgenstrukturanalysen von **4cb** (1984) und **5ca** (1983): Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **5ca** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 713, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>3)</sup> Derzeitige Adresse: Chemische Fakultät Politechnika Warszawska, 00-664 Warschau, Polen.

<sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> W. V. Dahlhoff und R. Köster, *Heterocycles* **18**, 421 (1982). — <sup>4b)</sup> R. Köster, P. Idelmann und W. V. Dahlhoff, *Synthesis* **1982**, 651. — <sup>4c)</sup> K. M. Taba, R. Köster und W. V. Dahlhoff, *Synthesis* **1983**, 1036.

<sup>5)</sup> R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. XIII/3a, S. 743 ff., 801 ff., Thieme, Stuttgart 1982.

<sup>6)</sup> R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. XIII/3b, S. 605, 612, Thieme, Stuttgart 1983.

<sup>7)</sup> Lit.<sup>5)</sup>, S. 632 ff.

<sup>8)</sup> Lit.<sup>5)</sup>, S. 742 ff.

<sup>9)</sup> Lit.<sup>5)</sup>, S. 743.

<sup>10)</sup> Lit.<sup>5)</sup>, S. 745.

<sup>11)</sup> Lit.<sup>5)</sup>, S. 826 f.

<sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> Lit.<sup>6)</sup>, S. 628 ff. — <sup>12b)</sup> B. Wrackmeyer und R. Köster in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. XIII/3c, S. 538, 540, 542, Thieme, Stuttgart 1984.

<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> R. Köster, K. Angermund, J. Serwatowski und A. Sporzyński, *Chem. Ber.* **119**, 1301 (1986). — <sup>13b)</sup> R. Köster, Y.-H. Tsay, C. Krüger und J. Serwatowski, *Chem. Ber.* **119**, 1174 (1986).

- 14) A. Sporzyński und R. Köster, XIVth Polish-GDR Colloquy on Organometallic Chemistry, S. 12, Stara Wies, Poland, Oktober 1984.
- 15) R. Köster und L. Synoradzki, Chem. Ber. **117**, 2850 (1984).
- 16) R. Köster und W. Schüßler, unveröffentlichte Versuche: Die Reduktion von **2a** bzw. **2b** mit  $\text{>BH-Borane}$ n führt bei  $\approx 130^\circ\text{C}$  jeweils zu einem  $\approx 1:1$ -Gemisch von mono- und bis-desoxygenierten Produkten (vgl. Schema 1); vgl. *HZ*, *HZ*<sub>BBN</sub> in Tab. 1 und 8.
- 17) 17a) Vgl. Lit.<sup>5)</sup>, S. 826f. — 17b) I. R. McKinley, H. Weigel, C. B. Barlow und R. D. Guthrie, Carbohydrate Res. **32**, 187 (1974).
- 18) DSC-Messungen: W. R. Scheidt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- 19) IR-Messungen: K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- 20) MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
- 21) NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr; vgl. Lit.<sup>12b)</sup>, S. 471.
- 22) R. Köster und Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. **704**, 70 (1967).
- 23) Vgl. Lit.<sup>5)</sup>, S. 452, 456.
- 24) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 399 (1968).
- 25) R. Köster, P. Binger und W. V. Dahlhoff, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. **3**, 359 (1973).
- 26) R. Köster, J. Serwatowski und A. Sporzyński, unveröffentlicht, 1982–1983; vgl. Lit.<sup>5)</sup>, S. 848.
- 27) R. Köster und W. Fenzl, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 54.
- 28) W. Fenzl und R. Köster, Inorg. Synth. **22**, 188 (1983); vgl. Lit.<sup>5)</sup>, S. 814.
- 29) Vgl. Lit.<sup>5)</sup>, S. 816.
- 30) R. Köster und P. Idelmann, unveröffentlicht, 1981; vgl. Lit.<sup>5)</sup>, S. 838.
- 31) Vgl. Lit.<sup>5)</sup>, S. 838–839.
- 32) Vgl. Tab. 1 und 8.

[282/85]