

Reaktionen einiger Nichtmetallelemente mit 9-Fluorenylidene(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran

Erwin P. Mayer und Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 3. November 1989

Key Words: 9-Fluorenyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane / (9-Bromo-9-fluorenyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boron bromide / 1,2-Oxaboretane derivative / 1,2,4,3-Trithiaborolane derivative

Contributions to the Chemistry of Boron, 203¹⁾

Reactions of Some Non-Metallic Elements with 9-Fluorenylidene(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane

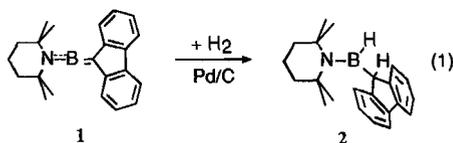
9-Fluorenylidene(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane (**1**) is hydrogenated catalytically at its boron-carbon double bond producing 9-fluorenyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane (**2**). Similarly, chlorine, bromine, and iodine add to this double bond, but only the bromine adduct **6a** has been fully charac-

terized. **1** is oxygen-sensitive. The oxidation product found is the 1,2-oxaboretane derivative **7**, which is prepared independently by a [2 + 2] cycloaddition reaction from **1** and 9-fluorenone. Sulfur reacts with **1** to yield a trithiaborolane derivative, while P₄ does not attack **1**.

Die Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung von 9-Fluorenylidene(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1**)²⁾, zeichnet sich durch hohe Reaktivität aus und unterstreicht damit den ungesättigten Charakter dieser Bindung. Typische Reaktionen sind die Addition kovalenter Elementhalogenide³⁾, Cycloadditionen²⁻⁵⁾ sowie die Bildung von η²⁻⁶⁾ und η⁴⁻Komplexen⁷⁾. Dieses olefin-ähnliche Verhalten regte dazu an, Umsetzungen von **1** mit Nichtmetallen zu untersuchen.

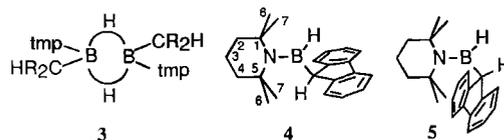
Hydrierung

Bei Raumtemperatur und Normaldruck ist **1** gegenüber Wasserstoff inert. In Gegenwart von Palladium/Holzkohle wird die BC-Doppelbindung von **1** jedoch rasch gemäß Gl. (1) hydriert.



Der Übergang des zweifach koordinierten Bors in **1** zum dreifach koordinierten Bor in **2** ist mit einer Hochfeld-Verschiebung des ¹¹B-NMR-Signals um 17.6 ppm verbunden. Die erhebliche Linienbreite (680 Hz) läßt keine Dublett-Struktur erkennen. Jedoch belegt die IR-Bande bei 2550 cm⁻¹ eindeutig das Vorliegen einer BH-Gruppierung⁸⁾. Zugleich ist damit eine dimere Struktur **3** als Konstitution für **2** ausgeschlossen, da Brückenwasserstoffe zu IR-Banden im Bereich um 1600 cm⁻¹ Anlaß geben⁹⁾. Ferner müßte das ¹¹B-NMR-Signal dann bei höherem Feld liegen¹⁰⁾. Die Tetramethylpiperidino-Gruppe in **2** steht koplanar zur BN(H)-C-Bindungsebene, da für die Atompaaire C-1,5, C-2,4 sowie

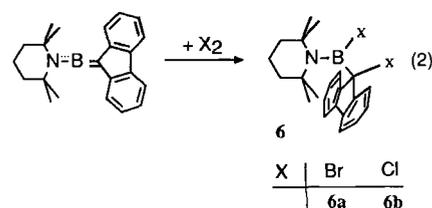
C-6,7 jeweils zwei ¹³C-NMR-Signale beobachtet werden. Unter Berücksichtigung des beachtlichen δ¹H-Unterschieds für die Protonen der vier Methylgruppen (δ = 1.59, 1.05) muß Formel **5** der Konformation des **2**-Moleküls entsprechen. Damit erfolgt die Hydrierung von **1** unter *cis*-Addition von Wasserstoff an die BC-Doppelbindung.



Halogenierung

Chlor, Brom und Iod reagieren bereitwillig mit **1**, jedoch führt nur die Brom-Addition zu einem einheitlichen Produkt **6a**. Die Chloraddition nach Gl. (2) liefert **6b** im Gemisch mit einem zweiten Produkt, das von **6b** nicht abtrennbar war. Überschüssiges Chlor führt in stark exothermer Reaktion zu Produkten mit ¹¹B-NMR-Signalen im Bereich des tetrakoordinierten Bors.

Die Addition von Iod an **1** liefert ein dunkelbraunes Produkt, das im ¹¹B-NMR-Spektrum je ein Signal für tri- und tetrakoordiniertes Bor aufweist.

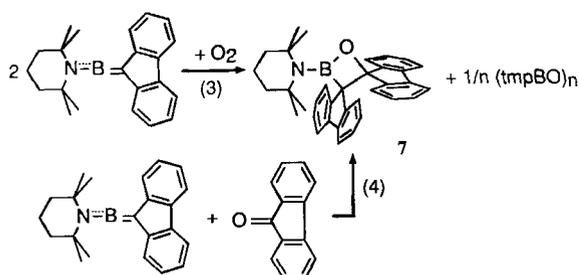


Im Gegensatz zu **2** zeigt **6a** nur einen Satz von Signalen für die Tetramethylpiperidino-Gruppe, und zwar sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum. Somit liegt freie Rotation dieser Gruppe um die BN-Bindung vor, ein Befund, der in Anbetracht der raumfüllenden Brom-Atome unerwartet ist. $\delta^{11}\text{B}$ legt in Übereinstimmung damit eine geringere Elektronendichte am B-Atom von **6a** nahe, denn das ^{11}B -NMR-Signal liegt um 6 ppm bei tieferem Feld als das Signal von 9-Fluorenyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borbromid¹¹). Die 9-Bromfluorenylgruppe führt zu insgesamt sechs ^{13}C -NMR-Signalen, Hinweis darauf, daß das Fluorenylsystem senkrecht zur BBrCN-Ebene angeordnet ist. Das ^{13}C -NMR-Signal des borgebundenen C-9-Atoms dieser Gruppe ist im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht zu erkennen. Die Kopplung dieses Kerns zu zwei Quadrupolkernen (^{11}B , ^{79}Br bzw. ^{81}Br) dürfte die ohnehin breiten ^{13}C -Resonanz-Signale borgebundener C-Atome¹²) noch weiter verbreitern.

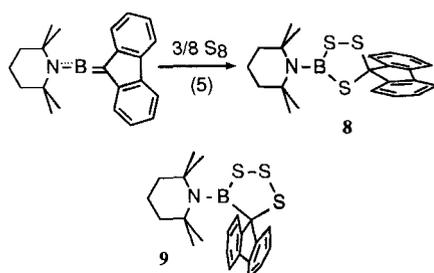
Oxidation mit Sauerstoff

1 ist luftempfindlich und reagiert exotherm mit Sauerstoff. Als Reaktionsprodukt erhält man das 1,2-Oxaboretan-Derivat **7**. Das aufgrund der in Gl. (3) aufgezeigten Stöchiometrie als zweites Reaktionsprodukt zu fordernde oligomere Tetramethylpiperidino-boroxid¹³) konnte nicht nachgewiesen werden.

Zur Sicherung der Konstitution von **7**, die aus NMR-Daten abgeleitet wurde (s. w. u.), diente die in Gl. (4) beschriebene unabhängige Synthese durch [2+2]-Cycloaddition von **1** mit Fluorenon.



Die NMR-Daten von **7** ermöglichen keine Entscheidung darüber, ob der Oxaboretan-Ring planar oder gewinkelt ist. Ersteres ist auf Grund der Röntgenstrukturanalyse des Cycloaddukts von **1** mit Acetophenon^{2, 14}) wahrscheinlich. $\delta^{11}\text{B} = 36.3$ ist typisch für eine BNOC-Struktureinheit mit Bor als Teil eines gespannten Ringsystems. Zwei Sätze von ^{13}C -NMR-Signalen für die Fluorenylgruppen entsprechen dem Strukturvorschlag; allerdings ließ sich das ^{13}C -NMR-



Signal für C-9 nicht lokalisieren, was für das Bor-gebundene C-Atom nicht ungewöhnlich ist. Da die Aminogruppe durch Paare von ^{13}C -NMR-Signalen gekennzeichnet ist, muß der Tetramethylpiperidino-Ring weitgehend coplanar zur Ringebene stehen. Der beträchtliche Unterschied in $\delta^1\text{H}$ für die vier Methylgruppen belegt, daß ein Paar durch den Ringstromeffekt der Fluorenylgruppe erheblich entschirmt wird.

Oxidation mit Schwefel

Im Gegensatz zu Sauerstoff wird **1** von Schwefel langsam oxidiert. Bei Schwefelüberschuß entsteht wahrscheinlich das 1,2,4,3-Trithiaborolan-Derivat **8** als Reaktionsprodukt.

Allerdings schließt $\delta^{11}\text{B} = 36.5$ die Bildung eines 1,2,3,4-Trithiaborolans **9** nicht aus¹⁵), obgleich die Mehrzahl der ^{11}B -Resonanzen für eine BCNS-Struktureinheit zwischen 40 und 45 liegt¹⁵), während das Bor-Atom der BNS₂-Struktureinheit meist besser abgeschirmt ist als das der BCNS-Einheit. Hinzu kommt, daß das ^1H -NMR-Spektrum die Nachbarschaft der Fluorenylgruppe zum Tetramethylpiperidino-Substituenten nahelegt, da die $\delta^1\text{H}$ -Werte der Methylgruppen erhebliche Unterschiede aufweisen (1.59, 0.58 ppm). Ferner findet man für die ^{13}C -NMR-Signale der Amino-Komponente jeweils nur ein Signal für die Atompaaire C-1,5 und C-2,4, d. h. daß die tmp-Gruppe nicht coplanar zur Ringebene angeordnet sein kann. Eine orthogonale Einstellung zur Ringebene, wie aus den NMR-Daten zu fordern, ist aber nur dann zu erwarten, wenn der Fluorenyl-Rest in Nachbarschaft zur Piperidino-Gruppe steht. Unter der Annahme einer Envelope-Konformation für den Fünfring erklären sich dann auch zwanglos die insgesamt neun ^{13}C -NMR-Signale für den Fluorenylrest (wobei drei Koinzidenzen resultieren) sowie das nicht beobachtete Signal für das borgebundene C-9-Atom. Als einzige Diskrepanz verbleibt die für den Strukturvorschlag **9** zu hohe Abschirmung für das B-Atom. Wir hoffen, dieses Problem durch Röntgenstrukturanalyse einer Klärung zuzuführen.

Oxidation mit weißem Phosphor

Im Vergleich mit Sauerstoff und Schwefel ist weißer Phosphor ein relativ schwaches Oxidationsmittel. Dennoch werden seine PP-Bindungen von Nucleophilen leicht geöffnet. Sein Abbau mit Elektrophilen, zu denen auch **1** zählt, ist bisher nur an wenigen Beispielen bekannt¹⁶). **1** setzt sich aber mit P_4 in siedendem Toluol nicht um.

Im Vergleich mit Olefinen ist **1** sehr reaktiv. Dies zeigt sich im besonderen Maße bei seiner Umsetzung mit Sauerstoff und Schwefel und ist sicher eine Folge der Polarität der BC-Doppelbindung von **1**.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Chemetall GmbH* für die Unterstützung unserer Arbeiten, ferner Herrn *B. Arabschahi*, Frau *U. Stara* und Frau *K. Jönke* für experimentelle Mithilfe, sowie Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* für elementaranalytische Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die Oxidationsempfindlichkeit der untersuchten Verbindungen erforderte das Arbeiten unter O_2 - und Feuchtigkeitsausschluß. Alle Geräte wurden deshalb ausgeheizt und unter N_2 gehalten. 9-

Fluorenyliden(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1**) stellen wir gemäß Lit.¹⁷⁾ dar, alle übrigen Chemikalien waren kommerzielle Produkte, die wasserfrei eingesetzt wurden. — *Geräte*: Jeol FX 90 Q (¹H), Bruker AC 200 (¹¹B, ¹³C), Standards iTMS (¹H, ¹³C), eEt₂O—BF₃ (¹¹B); Perkin Elmer 325 (Nujol-Hostaflon). — Elementaranalysen: Mikrochemisches Labor des Instituts.

9-Fluorenyl(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (2): Durch eine Lösung von 0.90 g **1** (2.9 mmol) in 10 ml Toluol perlt man 1 h lang Wasserstoff. Das danach aufgenommene ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt keine Veränderung ($\delta^{11}\text{B} = 58$). Nach Zugabe einer Spatelspitze von Palladium auf Holzkohle und weiterem Einleiten von H₂ erwärmt sich die Lösung unter H₂-Verbrauch. Ein nach 60 min registriertes ¹¹B-NMR-Spektrum weist ein einziges Signal bei $\delta = 40$ auf. Nach Entfernen des Toluols i. Vak. wird der Rückstand in 30 ml Hexan aufgenommen und der Katalysator abfiltriert. Durch Kühlen der Lösung auf -78°C fallen 710 mg **2** (77%) vom Schmp. $90-93^\circ\text{C}$ aus. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.87-7.15$ (m, 8H, Fluorenylgruppe), 4.41 (br, 1H, BH), 3.48 (s, 1H, 9-H), 1.59, 1.05 (s, je 6H, CH₃), 1.45–1.22 (m, 6H, CH₂). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): $\delta = 40.4$ ($h_{1/2} = 680$ Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 147.6, 142.2$ (quartäre Aromaten-C-Atome), 126.7, 126.2, 125.0, 120.5 (Aromaten-C-Atome), 56.1, 55.1 (C-1,5), 46 (BC), 40.8, 38.1 (C-2,4), 34.7, 30.2 (C-6,7), 16.1 (C-3). — IR (cm⁻¹, nur starke Banden): $\tilde{\nu} = 3050-3010$ (vCH), 2960, 2840 (vCH₂, CH₃), 2550 (vBH), 1440, 1420 (vBN), 1380, 1125, 1005, 905.

C₂₂H₂₈BN (317.3) Ber. C 83.28 H 8.90 N 4.41
Gef. C 78.20 H 8.94 N 4.34

Reaktionen von Chlor mit 9-Fluorenyliden(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (1)

a) Eine Lösung von 1.08 g **1** (3.44 mmol) in 20 ml Toluol nimmt beim langsamen Durchperlen von Cl₂ eine dunkelbraune Farbe an, die plötzlich nach gelb umschlägt. Weiteres Einleiten von Cl₂ bewirkt einen Farbumschlag nach orangerot. Die Umsetzung ist stark exotherm und führt zum Sieden des Lösungsmittels. Die orangerote Lösung zeigt im ¹¹B-NMR-Spektrum nur Signale im Bereich des tetrakoordinierten Bors ($\delta = -7.9$, $h_{1/2} = 85$ Hz; $-5.8, -5.0$). Eine einheitliche Substanz ließ sich weder isolieren noch charakterisieren.

b) 1.08 g **1** (3.44 mmol), in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst, werden mit 77.0 ml gasförmigem Cl₂ (3.4 mmol) in Kontakt gebracht. Cl₂ wird rasch aufgenommen unter Bildung einer gelben Lösung. Nach Entfernen des Dichlormethans erhält man ein gelbes Pulver, das im ¹¹B-NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = 44.4$ und 37.4 (4:1) zeigt. Eine Trennung der beiden Produkte durch Umlösen gelang nicht.

Brom(9-brom-9-fluorenyl)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (6a): Zu einer Suspension von 1.65 g **1** (5.20 mmol) in 20 ml Hexan tropft man in 30 min unter Rühren eine Lösung von 840 mg Br₂ (5.2 mmol) in 10 ml Hexan. Dabei färbt sich die Lösung zunächst tief dunkelbraun und beim „Äquivalenzpunkt“ hellgelb. Aus der auf 10 ml eingeeengten Lösung fällt **6a** beim Abkühlen auf -78°C aus. Das gelbe Pulver wird mit wenig kaltem Hexan gewaschen und isoliert. Ausb. 1.6 g **6a** (70%), Schmp. 82°C . **6a** ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 8.30-8.33, 7.39-7.20, 7.15-7.05$ (m, insgesamt 8H, Fluorenylgruppe), 1.80–1.36 (m, 6H, CH₂), 1.10 (s, 12H, CH₃). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): $\delta = 44.8$ ($h_{1/2} = 470$ Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 148.1, 134.2$ (quartäre Aromaten-C-Atome), 128.8, 128.3, 124.4, 120.5 (Aromaten-C-Atome), 55.8 (C-1,5), 39.0 (C-2,4), 31.2 (C-6,7), 17.4 (C-3). — IR (cm⁻¹, starke Banden): $\tilde{\nu} = 2900-2850$ (vCH_n), 1650, 1450 (vBN), 1115, 990, 910 (vBC?), 640 (vCBr), 612 (vBBr).

C₂₂H₂₆BBr₂N (475.1) Ber. C 55.62 H 5.52 N 2.95
Gef. C 53.00 H 5.49 N 2.82

Reaktion von 1 mit Iod: Zu einer Suspension von 880 mg **1** (2.80 mmol) in 20 ml Hexan tropft man unter Rühren 690 mg Iod (2.80 mmol), gelöst in 30 ml Hexan. Es entsteht eine braune Lösung, die im ¹¹B-NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = 39.6$ und -0.8 zeigt. Abkühlen der Lösung (-78°C) führt zu einem gelbbraunen Pulver, dessen Lösung in Hexan die gleichen ¹¹B-NMR-Signale wie die der Reaktionslösung aufweist. Eine Trennung der beiden Produkte durch Umlösen aus verschiedenen Lösungsmitteln gelang nicht.

2'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)dispiro[9H-fluoren-9,3'-[1,2]-oxaboretan-4',9''-[9H]fluoren] (7)

a) Beim Einleiten von P₄O₁₀-trockenem Sauerstoff in eine Lösung von 1.60 g **1** (5.00 mmol) in 15 ml Toluol erwärmt sich die Lösung auf etwa 50°C . Sie wird dabei farblos und weist danach im ¹¹B-NMR-Spektrum ein einziges Signal bei $\delta = 37.2$ auf. Nach Einengen der Lösung auf ein Viertel ihres Volumens fallen bei -25°C in 14 h 1.0 g **7** (88%) in plättchenförmigen Kristallen vom Schmp. 263°C (Zers.) aus. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.85-7.16$ (m, 16H), 1.80, 0.75 (2 s, je 6H, CH₃), 1.70 (m, 6H, CH₂). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): $\delta = 37.2$ ($h_{1/2} = 400$ Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 146.8, 145.8, 141.0, 140.0$ (quartäre Aromaten-C), 128.9, 128.5, 126.4, 126.1, 125.7, 125.6, 119.8, 119.4 (Aromaten-C-Atome), 54.9, 53.5 (C-1,5), 40.6, 39.8 (C-2,4), 32.1, 31.6 (C-6,7), 16.5 (C-3). — IR (cm⁻¹, starke Banden): $\tilde{\nu} = 3050-3010, 2960-2840$ (vCH_n), 1600 (vC=C), 1440 (vBN), 1420 (vBO), 1125, 1005, 905.

C₃₅H₃₄BNO (447.4) Ber. C 83.22 H 7.77 N 3.13
Gef. C 82.84 H 6.95 N 3.48

b) Beim Zutropfen einer Lösung von 740 mg Fluorenon (4.1 mmol) in 10 ml CHCl₃ zu einer gerührten Lösung von 1.08 g **1** (3.41 mmol) in 10 ml CHCl₃ erwärmt sich das Gemisch. Es fällt ein feinteiliger Niederschlag aus. Die Lösung zeigt ein ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 38$. Einengen der Lösung auf die Hälfte ihres Volumens liefert eine gelbe Lösung mit aufschwimmenden farblosen Kristallen. Diese werden abfiltriert, mit wenig CHCl₃ sowie Hexan gewaschen (2 × 10 ml). Ausb. 1.03 g **7** (61%), Schmp. $256-262^\circ\text{C}$ (Zers.). — ¹H-, ¹¹B- und ¹³C-NMR übereinstimmend mit dem nach a) dargestellten **7**.

3'-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)spiro[9H-fluoren-9,5'-[1,2,4,3]trithiaborolan] (8): Zu einer Lösung von 1.28 g **1** (4.10 mmol) in 10 ml Toluol tropft man unter Rühren eine Lösung von 1.04 g S₈ (4.1 mmol S) in 20 ml Toluol. Nach 5 h liegt eine blaßgelbe Lösung vor, deren ¹¹B-NMR-Spektrum ein einziges Signal bei $\delta = 36.5$ enthält. Durch Abkühlen der Lösung auf -25°C wird die Hauptmenge des im Überschuß eingesetzten Schwefels auskristallisiert (0.65 g). Bei -78°C scheidet sich **8** ab. Die überstehende Lösung wird in der Kälte abpipettiert und das Produkt mit etwas Hexan gewaschen. Ausb. 0.60 g (36%). **8** ist selbst bei -78°C sehr gut in Toluol löslich, etwas weniger gut in Hexan. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.79-7.15$ (m, 8H), 1.59, 0.58 (2 s, je 6H, CH₃), 1.55–1.00 (m, 6H, CH₂). — ¹¹B-NMR (CDCl₃): $\delta = 36.5$ ($h_{1/2} = 250$ Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 150.2, 144.1, 140.9$ (quartäre Aromaten-C-Atome), 128.4, 127.5, 126.8, 126.2, 123.0, 119.8 (übrige Aromaten-C-Atome); 58.4 (C-1,5), 39.1 (C-2,4), 32.8, 32.0 (C-6,7), 17.0 (C-3). — IR (cm⁻¹, starke Banden): $\tilde{\nu} = 3050-3010$ (vCH_n), 1440 (vBN), 1130, 1000, 730, 510.

C₂₂H₂₆BNS₃ (411.5) Ber. C 64.22 H 6.37 N 3.40 S 23.38
Gef. C 63.02 H 6.20 N 3.64 S 21.36

CAS-Registry-Nummern

1: 96097-03-9 / 2: 105309-75-9 / **6a**: 124604-72-4 / 7: 124604-73-5 / **8**: 124604-74-6 / Fluorenon: 486-25-9

- ¹⁾ 202. Mitteilung: G. Geisberger, H. Nöth, *Chem. Ber.* **123** (1990) 953, vorstehend.
- ²⁾ B. Glaser, H. Nöth, *Angew. Chem.* **97** (1985) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 416.
- ³⁾ H. Nöth, *Proceedings VIII. Internat. Conf. Boron Chem.* **1987**, 438.
- ⁴⁾ E. P. Mayer, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1986.
- ⁵⁾ E. P. Mayer, *Dissertation*, Univ. München, 1989.
- ⁶⁾ S. W. Helm, H. Nöth, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1378.
- ⁷⁾ S. Channareddy, G. Linti, H. Nöth, *Angew. Chem.*, eingereicht.
- ⁸⁾ H. Nöth, W. A. Dorochov, P. Fritz, F. Pfab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **310** (1962) 293.
- ⁹⁾ W. J. Lehmann, C. O. Wilson, I. Shapiro, *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 1088.
- ¹⁰⁾ H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Bd. 14 der Reihe *NMR – Principles and Progress*, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York 1978. – Die Signale der ¹¹B-Kerne in tetrakoordinierten B-Verbindungen liegen stets bei höherem Feld als in vergleichbaren trikoordinierten Verbindungen.
- ¹¹⁾ B. Glaser, H. Nöth, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3253.
- ¹²⁾ B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectr.* **20** (1988) 61.
- ¹³⁾ Wir nehmen an, daß das Primärprodukt der Umsetzung von **1** mit Disauerstoff ein 1,2,3-Dioxaboretan-Derivat ist, das unter Cycloreversion in 9-Fluorenon und (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)boroxan tmp-B=O zerfällt. Esteres wird von **1** zum Oxaboretan **7** abgefangen, letzteres oligomerisiert.
- ¹⁴⁾ B. Glaser, *Dissertation*, Univ. München, 1985.
- ¹⁵⁾ ^δ¹¹B-Werte von Borverbindungen mit BNS₂-Struktureinheiten liegen im Bereich von 35–45. Für Verbindungen mit BCNS-Strukturelement liegt der Hauptbereich bei ^δ¹¹B = 40–55, jedoch findet man 10 Verbindungen mit ^δ¹¹B = 37–40, kompiliert in der Datenbank B-Base, H. Nöth, E. Striedl, siehe *Software-Entwicklungen in der Chemie 3* (G. Gauglitz, Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1989.
- ¹⁶⁾ G. Burget, *Dissertation*, Univ. München, 1985.
- ¹⁷⁾ B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth, H. Wagner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 659.

[364/89]