

Chelat-stabilisierte 1,3-Bis(acyloxy)-1,3-diethyldiboroxane aus Triethylboroxin und Carbonsäureanhydriden^[1a]

Roland Köster^{*a}, Andrzej Sporzyński^{a[1b]}, Wilhelm Schüßler^a, Dieter Bläser^b und Roland Boese^b

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45466 Mülheim an der Ruhr, Germany

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen, Germany

Eingegangen am 12. Januar 1994

Key Words: Ethylboronic carboxylic acid anhydrides, comproportionation of / Bicyclo[3.3.1]nonadienes, heteroatom-containing / Bicyclo[3.3.3]undecadienes, heteroatom-containing / 1,3,2-Diboroxanes / Oxygen atom exchange

Chelate-Stabilized 1,3-Bis(acyloxy)-1,3-diethyldiboroxanes from Triethylboroxin and Carboxylic Acid Anhydrides^[1a]

Triethylboroxin (**A**) reacts with carboxylic acid anhydrides (RCO)₂O [R = Me: **1a**; Et: **1b**; *t*Bu: **1d**; Ph: **1e**] with various rates to give high yields of the 3,7-dialkyl-1,5-diethyl-4,8,9-trioxa-2,6-dioxonia-1,5-diboratabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dienes $\text{OB}(\text{Et})\text{OC}(\text{R})\text{OB}(\text{Et})\text{OC}(\text{R})\text{O}$ (**2**) [R = Me: **2a** (X-ray crystal structure analysis); Et: **2b**; *t*Bu: **2d**; Ph: **2e**], presumably via the unstable compounds $\text{OB}(\text{Et})\text{OB}(\text{Et})\text{OC}(\text{R})\text{OB}(\text{Et})\text{OC}(\text{R})\text{O}$ (**3a, b, d, e**). Compound **1c** (R = CF₃) reacts with **A** to form a mixture of 1,3-diethyl-1,3-bis(trifluoroacetoxy)diboroxane O=C(CF₃)OB(Et)OB(Et)O(CF₃)C=O (**2c'**) and **2c** (R = CF₃) at room temperature. Whereas two compounds of the type **2**

do not comproportionate, **1a–e** spontaneously form the mixed substituted carboxylic acid anhydrides **1ab** etc. on mixing at room temperature (GC, ¹³C NMR). – From the ¹⁷O-enriched **A*** and **1a–e** the ¹⁷O-enriched compounds **2a*–e*** with BO*B and >BO*OCR groups are obtained. **A*** exchanges O atoms up to 200°C with succinic anhydride (**1f**) forming **1f*** or with phthalic acid anhydride (**1g**) forming **1g*** and **3g***. – The mixed carboxylic acid anhydrides **1xy** are cleaved, and the mixtures of **1** are separated with **A** to yield the uniform 3,7-dialkyl-substituted compounds **2**.

In unsere Untersuchungen zur Übertragung von Sauerstoffatomen auf und von Organobor-Verbindungen^[2] haben wir das präparativ vielseitig verwendbare Triethylboroxin **A**^[3] einbezogen und berichten hier über dessen Reaktionen mit den Carbonsäureanhydriden (RCO)₂O (**1a–e**). Auf einem einfachen, übersichtlichen Weg konnten dabei die zweifach ringstabilisierten 1,3-Bis(acyloxy)-1,3-diethyldiboroxane **2a–e** hergestellt und darüber hinaus die Komproportionierung der Anhydride **1a–e** zu den gemischt-substituierten Verbindungen **1ab–1ae** analytisch nachgewiesen werden.

Zum Verfolgen der Reaktion nach Gl. (a) haben wir ¹⁷O-angereichertes Triethylboroxin (**A***)^[3d] eingesetzt und dessen Verhalten auch gegenüber den cyclischen Anhydriden **1f** und **1g** untersucht. Diethylborylpivalat (**B**)^[4] und Tetraethyldiboroxan (**C**)^[5] sind zusätzlich für regioselektive ¹⁷O-Dotierungen verwendet worden.

Herstellung von **2a–e** aus **A** und **1a–e**

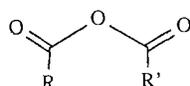
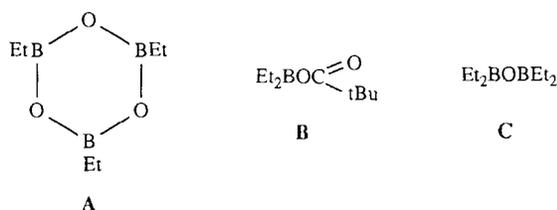
Die präparative Gewinnung der gemischten Anhydride **2a–e** aus Triethylboroxin (**A**) und den Carbonsäureanhydriden **1a–e** nach der Gl. (a) liefert keine Nebenprodukte, im Gegensatz zu allen bisher durchgeführten Reaktionen^[6].

1,3-Bis(acyloxy)-1,3-diorganodiboroxane, die in Lösung bevorzugt und im festen Zustand ausschließlich als Chelat-stabilisierte 4,8,9-Trioxa-2,6-dioxonia-1,5-diboratabicyclo-

[3.3.1]nona-2,6-diene (**2**) vorliegen^[6,7], sind meist unter Verwendung protonenhaltiger Verbindungen hergestellt worden^[6], beispielsweise aus Triorganoboranen, (Acyloxy)di-alkylboranen oder Tetraorganodiboroxanen mit freien Carbonsäuren^[8a] sowie aus Alkyldihydroxyboranen^[8b] mit Carbonsäureanhydriden. Auch Halogen-organoborane wurden mit Carbonsäuren in die Diboroxane des Typs **2** übergeführt^[8c].

Triethylboroxin (**A**), das sich u.a. zur Herstellung von Triethylboran^[9], Ethyldihalogenboranen^[10] und von Ethylboronsäure-Derivaten^[11] eignet, bildet mit (RBO)-Gruppierungen anderer Triorganoboroxine spontan Ethylorganoboroxine^[12,13]. Ringöffnungen sowie partielle Abbaureaktionen von (EtBO)₃ (**A**) führen bekanntlich zu Verbindungen mit [-B(Et)OB(Et)OB(Et)O]^[14], [-B(Et)OB(Et)O]^[15–18] oder [-B(Et)O]^[19] Gruppierungen. So bilden sich aus **A** mit Aluminiumtrihalogeniden AlHal₃ (Hal = Cl, Br)^[15], Trihalogenboranen BHal₃ (Hal = Cl, Br)^[10,16], Halogen-Phosphor-Verbindungen^[16], Tetraethyldiboroxan^[19], Trichloracetaldehyd^[17], Schwefeltrioxid^[18] oder mit Pyrazol^[14] verschiedene mono-, bi- und tricyclische Verbindungen.

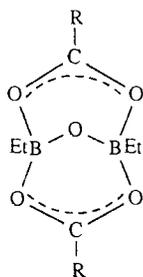
Auch die Anhydrid-Komproportionierung nach Gl. (a) schließt einen Teilabbau des trimeren Ethylboronsäureanhydrids ein. Die Öffnung des (OB)₃-Rings erfolgt dabei vermutlich durch nucleophilen Angriff des Acylat-Ions an ei-



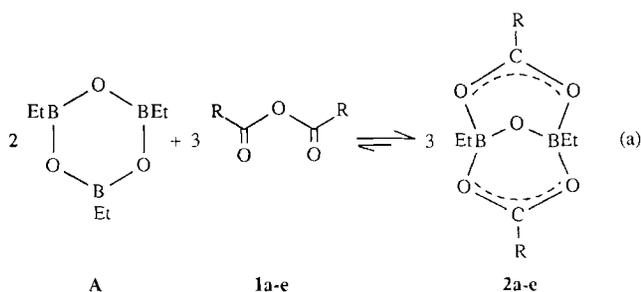
Nr.	R	R'
1a	Me	Me
1b	Et	Et
1c	CF ₃	CF ₃
1d	tBu	tBu
1e	Ph	Ph
1f	CH ₂ CH ₂	
1g	(o)C ₆ H ₄	

Nr.	R	R'
1ab	Me	Et
1ac	Me	CF ₃
1ad	Me	tBu
1ae	Me	Ph

Nr.	R	R
2a	Me	Me
2b	Et	Et
2c	CF ₃	CF ₃
2d	tBu	tBu
2e	Ph	Ph



nem der drei Boratome. Die Herstellung der Verbindungen **2a–e** aus **1a–e** mit **A** führt man vorteilhaft ohne Lösungsmittel durch. Zur präparativen Gewinnung der Verbindungen **2d** und **2e** muß auf über 140°C erhitzt werden. Das 3,7-Bis(trifluormethyl)-Derivat **2c** wird dagegen bei Raumtemperatur hergestellt, da die Verbindung bei erhöhter Temperatur in die Ausgangsverbindungen dissoziiert.



Nach mehrstündigem Erwärmen von 2 mol unverdünntem Triethylboroxin (**A**) ($\delta^{11}\text{B} = 33$)^[20] und ca. 3 mol Acetanhydrid (**1a**) auf etwa 100°C bildet sich festes, in Benzol monomer lösliches **2a** ($\delta^{11}\text{B} = 7.4$) nach Gl. (a) mit mindestens 85proz. Ausbeute.

Sämtliche NMR-Daten (Tab. 1, 2) von **2a** stimmen mit dem Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst überein, dessen Aufbau im

festen Zustand durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) gesichert wurde.

Strukturen entsprechend aufgebaute 4,8,9-Trioxa-2,6-dioxonia-1,5-diboratabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene sind bereits bekannt, z.B. die des 1,5-Diacetyl-^[21] und des 1,5-Difluor-Derivats^[22]. Abb. 1 verdeutlicht die 76.5°-Faltung des Bicyclus **2a**. Durch die Packung in der Elementarzelle kann im festen Zustand eine intermolekulare (O···B)-Wechselwirkung in **2a** ausgeschlossen werden. Strukturbestimmendes Element sind vielmehr Kontakte der Methyl-Wasserstoffatome H₃(C1,C4), die in Wechselwirkung mit den Brückensauerstoffatomen O1 des bicyclischen Systems stehen (H···O = 2.43 Å) und auf diese Weise Paare bilden, die über die Inversionszentren verknüpft sind. In Abb. 2 sind die H-Atome der Übersicht halber weggelassen und lediglich die C(Me)···O1-Kontakte (3.20 Å) mit gestrichelten Linien eingezeichnet.

Die OB-Abstände der BOB-Gruppierung [$d(\text{O}-\text{B}) = 1.406$ bis 1.409 Å] in Verbindung **2a** sind normal und weichen von den OB-Abständen im Triethylboroxin (**A**)^[23] sowie in den Diboroxanen MeOC(O)(F)BOB(F)OCOMe^[24], PhBOB(Ph)OAl(Cl)O^[15] und EtBOB(Et)OS(O₂)O^[25] nur unwesentlich ab. Sämtliche O_CB-Abstände [$d(\text{O}_2-\text{B}) = 1.579$ – 1.581 Å] der Verbindung **2a** sind bei Berücksichtigung der üblichen Standardtoleranzen nicht unterscheidbar.

Triethylboroxin reagiert mit Propionsäureanhydrid (**1b**) ohne Lösungsmittel bei ca. 100°C ebenfalls glatt nach Gl. (a). Mit 91% Ausbeute läßt sich das farblose, kristalline, in Benzol monomere **2b** mit ebenfalls zwei vierfach koordinierten Bor-Atomen ($\delta^{11}\text{B} = 7.7$) isolieren.

Während **1a** oder **1b** mit **A** praktisch vollständig zu **2a** bzw. **2b** umgesetzt werden können, reagiert Trifluoracetanhydrid (**1c**) mit **A** bei Temperatursteigerung nicht quantitativ zur bicyclischen Verbindung **2c**. Ein bei ca. 45°C homogenes (2:3)-Zweiphasengemisch aus **A** und **1c** besteht nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wieder aus zwei flüssigen Phasen. Nach mehrmonatigem Stehenlassen bei ca. 20°C bilden sich jedoch filzartige Nadeln der äußerst feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung **2c**, die in Toluol aus einem Gemisch von **2c** ($\delta^{11}\text{B} = 18.7$) und dem nichtcyclischen Diboroxan **2c'** (33.7) besteht. Beide Strukturisomere stehen miteinander im Gleichgewicht (b), entsprechend dem Verhalten der Diboroxane aus chlorhaltigen Acetanhydriden^[26].

Läßt man die Verbindungen **A**, **1a** und **1c** im (2:3:2)-Verhältnis bei 90–100°C aufeinander einwirken, so bildet sich **2a** ($\delta^{11}\text{B} = 7.4$), jedoch kein **2c** (9.5). **1a** und **A** reagieren somit nach Gl. (a) vollständig miteinander, während aus den zwischenzeitlich gebildeten **2c** und **2c'** mit **1a** nach Gl. (c) wieder **2a** und **1c** gebildet werden.



Das äquimolare Gemisch der Verbindungen **2b** ($\delta^{11}\text{B} = 7.7$) und **2c** (18.7) bleibt in Gegenwart von **A** (33) auch in siedendem Toluol erhalten. Gemischt substituiertes **2bc** läßt sich nicht nachweisen. Äquimolare Mengen von **2d** (7.9) und **2c** (18.7) verhalten sich in Gegenwart von **A** entspre-

Tab. 1. NMR- und DSC-Daten der 3,7-Dialkyl-1,5-diethyl-4,8,9-trioxa-2,6-dioxonia-1,5-diboratabicyclo[3.3.1]nona-2,6-diene **2a–e** und von 1,3-Diethyl-1,3-bis(trifluoracetoxy)diboroxan (**2c'**) (LM = Lösungsmittel)

Nr.	DSC Schmp. °C [Schmp. °C] ^[a]	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm) [$h_{\frac{1}{2}}$ (Hz)]	$\delta^1\text{H}$ (ppm)				$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [J_{FC} (Hz)]				$\delta^{17}\text{O}$ (ppm)		
			LM	RC	H ₂ CB	H ₃ CCH ₂ B	LM	CO ₂	RC	CH ₂ B (br.)	CH ₃ CH ₂ B	CO ₂ B	BOB
2a	105 [102-104]	7.4 ^[b,c] [210]	[b]	1.30	0.97	1.24	[b]	183.1	22.3	9.8	7.3	252	37
2b	47.5 [51-52]	7.7 ^[b,d] [190]	[d]	2.41 1.09	0.45	0.82	[d]	185.8	28.9 8.2	9.5	7.3	246	36.5
2c/2c'	69 [75]	18.7;33.7(m) ^[b] 17.2;34.3(sw) ^[d] 9.5;33.8(ssst) ^[c] [200][200]	[d]	-76.5 ($\delta^{19}\text{F}$)	0.82	0.94	[c]	155.4 [40.9]	114.8 [286.9]	8.2	6.9	262	84
			[e]				[d]	n.b. ^[e]	114.1 [284]	8.2	6.6	240	36.5
2d	57 [54-56]	7.9 ^[b,d] [200]	[d]	1.12	0.47	0.82	[d]	190	39.4 26.3	9.8	7.4	240	36.5
2e	158 [157-158]	8.8 ^[c] [375]	[c]	8.16(4H) 7.66(2H) 7.48(4H)	0.78	1.10	[c]	175.4	135.3(p) 130.9(o) 128.7(m) 128.2(i)	10.2	7.8	230	39

^[a] Bestimmung im Schmelzpunktröhrchen. – ^[b] In C₆D₆ oder [D₈]Toluol; m = mittelstark. – ^[c] In [D₈]THF; sst = sehr stark. – ^[d] In CDCl₃; sw = sehr schwach. – ^[e] n.b. = nicht beobachtet.

Tab. 2. Vergleich der ¹⁷O-NMR-Daten der Carbonsäureanhydride **1** mit den Produkten **2** aus ¹⁷O-angereichertem Triethylboroxin (**A***)

Nr.	Verbindung	$\delta^{17}\text{O}$ (ppm) [$h_{\frac{1}{2}}$ (Hz)]			$\delta^{17}\text{O}$ (ppm)			
		LM	C=O	Ref.	COC	Nr.	COB	BOB
1a	(MeCO) ₂ O	MeCN ^[a]	411[64]	[19]	273[61]	2a	252	37
		ohne C ₆ D ₆	393	[20]	259		250[br.]	36
1b	(EtCO) ₂ O	ohne C ₆ D ₆	410		270	2b	250[br.]	36.5
		ohne C ₆ D ₆	388	[19]	246		246[br.]	36.5
1c	(F ₃ CCO) ₂ O	[D ₈]Toluol	416		219	2c'	262[br.]	84[br.]
1d	(tBuCO) ₂ O	[D ₈]Toluol	402		240	2d ^[b]	240	36.5
1e	(PhCO) ₂ O	MeCN ^[a]	398	[19]	242	–	–	
		[D ₈]Toluol	392		242	2e ^[b]	230	39
1f		MeCN ^[a]	376[79]	[19]	301[61]	–	–	–
		[D ₈]Toluol	384		300	– ^[c]	–	–
1g		MeCN ^[a]	374	[19]	263	–	–	–
		[D ₈]Toluol	374		263	– ^[c]	–	–
		[D ₈]THF						

^[a] Bei 75°C. – ^[b] Bei 150°C sehr langsame Reaktion von **A*** mit **1d** oder **1e** zu **2d*** bzw. **2e*** (¹⁷O-NMR). – ^[c] **A*** reagiert mit **1f** und **1g** bei ca. 200°C unter Sauerstoffaustausch (¹⁷O-NMR).

chend. Die Bicyclen **2** unterscheiden sich somit deutlich von den Carbonsäureanhydriden **1**, die bereits beim Vermischen bei Raumtemperatur spontan die bisher kaum untersuchten^[27], gemischt substituierten Anhydride wie z.B. die Verbindungen **1bc**, **1cd** bilden.

Pivalinsäureanhydrid (**1d**) reagiert mit **A** deutlich langsamer als die Anhydride **1a** oder **1b**. Aus 5 mol **A** erhält man mit 1 mol **1d** erst nach 25stündigem Erhitzen auf ca. 150°C

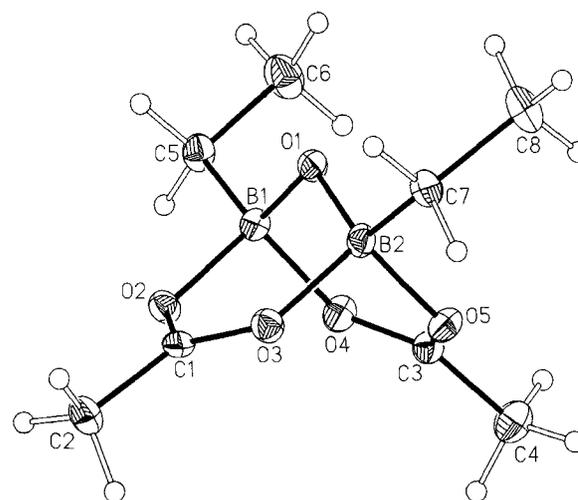


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall mit Atomnumerierung, ausgewählten Atomabständen [Å] und Winkeln [°]: O1–B1 1.409(3), O1–B2 1.406(3), O5–B2 1.579(3), O5–C3 1.272(2), O4–C3 1.268(2), O4–B1 1.581(3); B1–O1–B2 112.4(2), O1–B2–O3 109.3(1), B2–O3–C1 120.4(2), O3–C1–O2 123.4(2), C1–O2–B1 119.5(2), O2–B1–O1 109.6(2), O1–B1–C5 118.6(2); E(B1,O1,B2)/E(O2,C1,O3) 55.7; E(B1,O2,C1,O3,B2)/E(B2,O5,C3,O4,B1) 76.5; E(B1,O1,B2)/E(O4,C3,O5) 121.9

mit quantitativer Ausbeute die feste, unzersetzt sublimierbare Verbindung **2d** ($\delta^{11}\text{B} = 8$)^[7]. Entsprechend reagiert nach 10stündigem Erhitzen Benzoesäureanhydrid (**1e**) und die etwa fünffache Menge **A** bei 140–145°C mit quantitativer Ausbeute zum festen, analysenreinen **2e**. Erhitzt man **2e** i. Vak. auf über 180°C, so werden **1e** und **A** wieder zurückgebildet.

Aus den cyclischen Dicarbonsäureanhydriden **1f** und **1g** bilden sich beim Erhitzen auf 160°C mit überschüssigem **A** keine gemischten Anhydride (**2f**, **2g**). Mit ¹⁷O-angereicher-

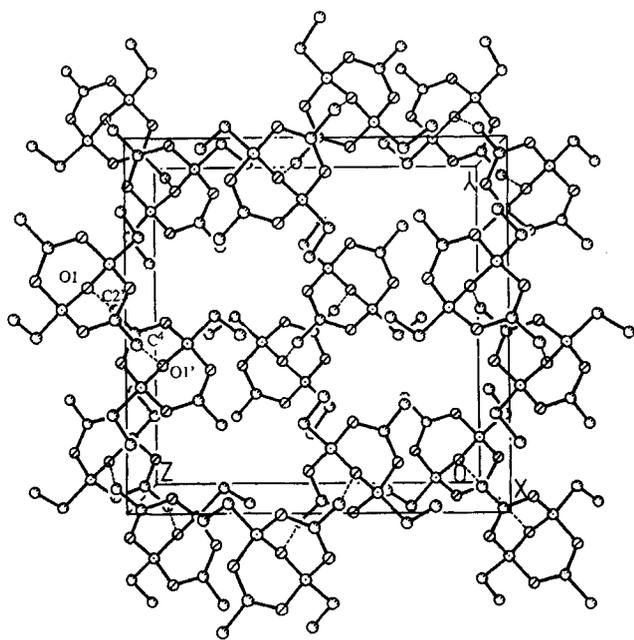
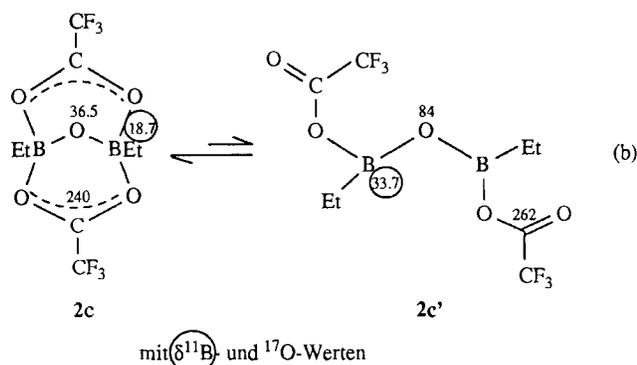


Abb. 2. Packung von **2a** in der Elementarzelle ($Z = 8$); die $[C(Me)\cdots O1]$ -Kontakte sind als gestrichelte Linien dargestellt



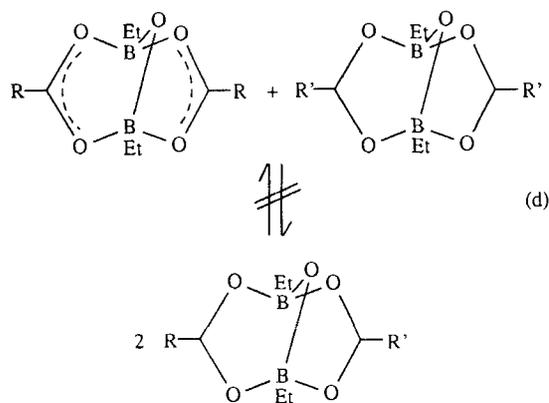
tem **A*** läßt sich jedoch die Übertragung der Sauerstoffatome auf **1f** bzw. **1g** nachweisen (s.u.).

Aus einem Gemisch von **2a** [$\delta^{13}C(CO) = 183$] und **2b** ($\delta^{13}C = 185.7$) bildet sich in $CDCl_3$ -Lösung bei Raumtemp. die in 3,7-Stellung gemischt substituierte Verbindung **2ab** nicht [vgl. Gl. (d)].

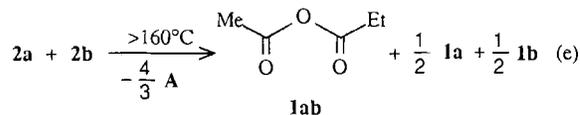
Auch 10minütiges Erhitzen des unverdünnten, äquimolaren **2a/2b**-Gemischs auf ca. $150^\circ C$ führt nicht zum offensichtlich instabilen 3-Ethyl-7-methyl-Bischelat **2ab**. Dies wird auch gaschromatographisch bestätigt. Beim Erhitzen des **2a/2b**-Gemischs auf über $160^\circ C$ werden nach Gl. (e) die Verbindung **A**, die Carbonsäureanhydride **1a** ($\delta^{13}C = 166.4$), **1b** (170.4) und Essigsäure-propionsäure-anhydrid (**1ab**) (169.8, 166.2) gebildet.

Nachweis gemischt substituierter Carbonsäureanhydride

Da sich aus zwei Verbindungen des Typs **2** keine gemischt substituierten Diboroxane bilden, haben wir die Komproportionierung der Carbonsäureanhydride analytisch untersucht, die bisher kaum beschrieben und mit NMR-spek-



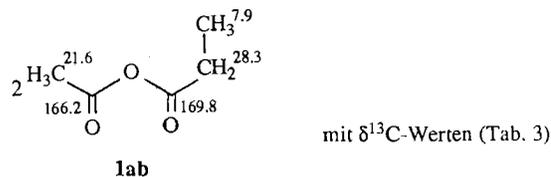
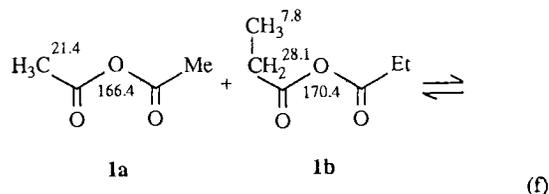
troskopischen Messungen^[27d,e] nur vereinzelt nachgewiesen worden war. Gemischte Carbonsäureanhydride können in Lösung spontan erzeugt, gaschromatographisch getrennt und NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Mischt man **1a** und **1b** miteinander, so tritt nach Gl. (f) das gemischte Anhydrid **1ab** spontan auf und läßt sich wegen seines spezifischen Retentionsvolumens gaschromatographisch von **1a** sowie **1b** gut unterscheiden.



Die Verbindungen **1a**, **1ab** und **1b** liegen nach Gleichgewicht (f) im statistischen Mengenverhältnis vor. Entsprechendes gilt für Gemische der Anhydride **1a** und **1d** sowie **1a** und **1c**, die zusammen mit **1ad** bzw. **1ac** auftreten. Die Identifizierung dieser gemischt substituierten Anhydride gelingt ^{13}C -NMR-spektroskopisch, wobei jedes C-Atom eindeutig zugeordnet werden kann, obwohl sich einige Signale der Anhydride mit gleichen oder verschiedenen Resten nur wenig unterscheiden (Tab. 3).

^{17}O -NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Die ^{17}O -NMR-Spektren der Produkte **2a*–e*** aus ^{17}O -angereichertem Triethylboroxin **A***^[3d] und den Carbonsäureanhydriden **1a–e**^[28] enthalten zwei für die OCO- und BOB-Sauerstoffatome ^{17}O -angereicherte Signale (250, 37)^[29]. Unter 1,2-Boryloxyborierung der C=O-Bindung



Tab. 3. ^{13}C -NMR-Daten, δ -Werte, der Carbonsäureanhydride bei 50.2 MHz in CDCl_3 ^[a]

Nr.	Me		R'
1a	21.4•	166.4	—
1b		170.4	28.1• 7.8•
1ab	21.6	166.2 169.8	28.3 7.9

1a	21.2	166.8	—
1c		149.7	113.5
1ac	20.9	162.7 152.6 [47.9] ^[b]	113.8 [285.8] ^[c]

1a	21.50	165.9	—
1d		173.37	39.64 25.9
1ad	21.47	166.3 173.41	39.26 25.85

1a	21.33	165.97	—
1e		161.83	134.08;129.90 128.46;128.04
1ae	21.59	166.01 161.73	133.90;129.80 128.25;127.92

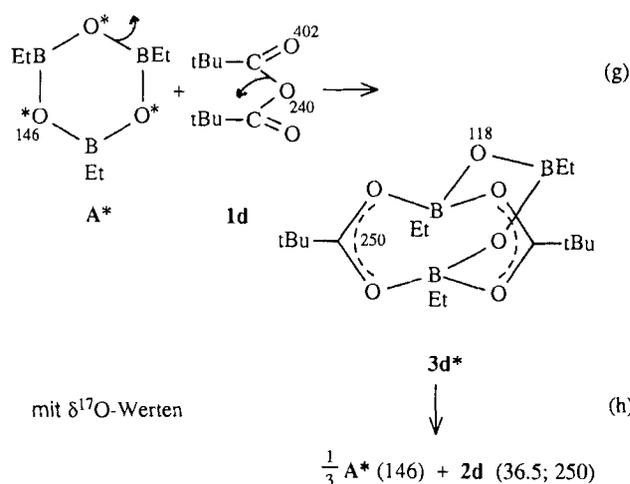
^[a] Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit • gehören zu reinem **1a**, die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ohne • stammen aus Spektren der Gemische von **1a**, **1x** und **1ax** (**1x** = **1b–e**; **1ax** = **1ab** bis **1ae**). — ^[b] $^2J_{\text{FC}}$ [Hz]. — ^[c] $^1J_{\text{FC}}$ [Hz].

von z.B. **1d** bildet sich nach Gl. (g) vermutlich zunächst die ^{17}O -angereicherte Verbindung **3d*** ($\delta^{17}\text{O} = 118$) mit Bicyclo[3.3.3]undecadien-Gerüst, aus der anschließend nach Gl. (h) ein EtBO-Molekül unter Bildung von **2d** eliminiert wird.

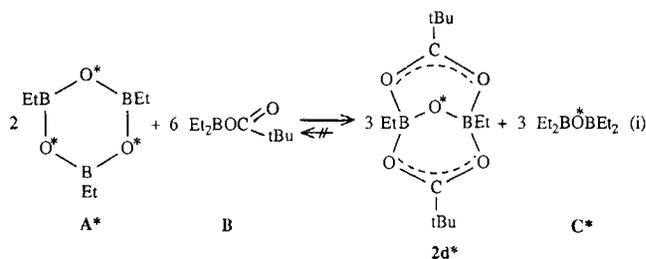
Durch die Chelat-Stabilisierung ist die π -Wechselwirkung in der BOB-Gruppierung der Verbindungen **2a**, **b**, **d** und **e** ($\delta^{17}\text{O} = 37$) stark vermindert. Beim nichtcyclischen Diboroxan **2c'** erhöht sich die Elektronendichte am Sauerstoffatom (84) deutlich. Die Signallagen der BOB-Gruppierungen ergeben sich auch aus dem ^{17}O -Austausch von **A*** mit dem natürlich ^{17}O -dotierten Diethylboryl-pivalat (**B**), aus dem nach Gl. (i) nur das an der BOB-Gruppierung regioselektiv ^{17}O -dotierte **2d*** (36.5) sowie das ^{17}O -angereicherte Tetraethylboroxan (**C***) (224) gebildet werden^[7].

Die Sauerstoffatome der *t*BuCO₂-Gruppierung der Verbindung **B** können mit **A*** nicht markiert werden. Demgegenüber bildet das Anhydrid **1d** mit **A*** die Verbindung **2d*** (Tab. 1, 2).

Lässt man bei Raumtemperatur auf **2a** überschüssiges **A*** (146) einwirken, so wird nur die BO*B-Gruppierung in **2a*** (37) ^{17}O -dotiert. Auch beim Erhitzen auf 100°C bleiben die ^{17}O -NMR-Intensitäten (146; 37) entsprechend dem (**A*/2a***)-Molverhältnis unverändert. 2 mol **A*** reagieren mit einem äquimolaren (**2a/2b**)-Gemisch unter Bildung der ^{17}O -angereicherten Verbindungen **2a***, **2b*** (36.5) sowie **3a*** und **3b*** (118). Die Signale der Bicyclo[3.3.3]undecadiene **3*** verschwinden beim 15minütigen Erwärmen auf 100°C

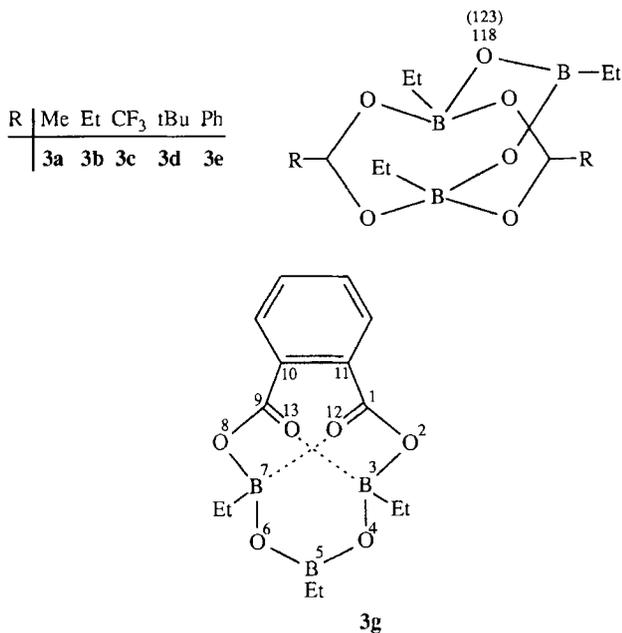


vollständig unter Bildung der Verbindungen **2a*** und **2b***, deren Carboxylatreste (250) dabei nicht markiert werden.



Versetzt man bei Raumtemperatur **A*** mit der äquimolaren Menge **1a**^[28], so liegt nach 2 h lediglich ^{17}O -angereichertes **A*** (146) vor. Beim Erhitzen auf ca. 100°C verschwindet **A*** zugunsten des ^{17}O -angereicherten **2a*** (252; 36). — Mit **A*** bildet überschüssiges **1b** in Toluol bei ca. 100°C eine Lösung mit wenig **A*** (146) und viel **2b*** (242; 36). Zusätzlich findet man auch ^{17}O -angereichertes **1b*** (404; 263). Die Sauerstoffübertragung von **A*** auf **1b** erfolgt somit entweder nach den Gl. (e) und (f) oder über die Rückreaktion der Gl. (a). Außerdem läßt sich wenig ^{17}O -angereichertes **3b*** (118) nachweisen. — Nach mehrtägigem Stehenlassen von **A*** und **1c** (Mol-Verhältnis 2:3) erhält man bei Raumtemperatur eine Toluol-Lösung mit fünf (intensitätsstarken ^{17}O -NMR-Signalen, die **1c*** (416; 219), **A*** (146) und **3c*** (262; 123) zuzuordnen sind. Die (EtBO)₃-Kette von **A*** wird in der Wärme offensichtlich zu Verbindung **2c'** (262; 84) abgebaut. — **A*** reagiert mit **1d** bei 160°C zu einer Lösung aus **1d*** (402; 240), **2d*** (240; 36), **A*** (146) und **3d*** (118). — Erhitzt man **A*** mit der 1.6-fachen Menge **1e** ca. 2 h auf 160°C, so verschwindet **A*** praktisch vollständig, während die Verbindungen **1e*** (392; 242) und **2e*** (226; 37) neu gebildet werden. — **A*** reagiert mit Bernsteinsäureanhydrid (**1f**) in siedendem Toluol nicht. ^{17}O -angereichertes **1f*** (376; 301)^[28a] läßt sich aber nach 3stündigem Erhitzen in CD₃CN-Lösung auf ca. 200°C nachweisen. — Auch die Sauerstoffatome von Phthalsäureanhydrid (**1g**) ($\delta^{17}\text{O} = 374$; 263)^[28a] werden beim 4stündigen Erhitzen auf 160°C mit **A*** unter Bildung von **1g*** (374;

263) nur langsam ausgetauscht. Außerdem tritt hierbei eine ^{17}O -Resonanz (118) von vermutlich $3\mathbf{g}^*$ auf.



3,5,7-Triethyl-2,4,6,8-tetraoxa-12,13-dioxonia-5-bora-3,7-diborata-10,11-benzotricyclo[5.4.1.1^{3,13}]tridecan

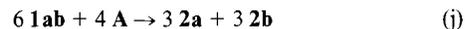
Die Annahme, daß die Verbindungen des Typs **3** Zwischenprodukte bei der Bildung der Bicyclen vom Typ **2** sind, wird durch anderweitig beschriebene bicyclische^[19a] sowie tricyclische^[30] (RBO)₃-Verbindungen mit koordinativen NB-Bindungen gestützt.

Verbindung **A*** reagiert mit der jeweils doppelten Menge **1a** und **1b** bei ca. 100°C unter Bildung von **1a*** ($\delta^{17}\text{O} = 410$; 270) und **1b*** (404; 263). ^{17}O -NMR-spektroskopisch läßt sich **1ab*** im Gemisch nicht nachweisen. Für die Verbindungen **2a*** und **2b*** tritt nur eine ^{17}O -Resonanz (250; 36.5) auf. – Läßt man **A*** mit der gleichen Menge **1c** und der 1.5-fachen Menge **1a** bei ca. 100°C 4 h reagieren, so erhält man eine gelborangefarbene Flüssigkeit aus **1a*** (410; 270), **1c*** (416; 219), Essigsäure-trifluoressigsäure-anhydrid (**1ac***) (346; 178) und **2a*** (247; 36). Die ^{17}O -NMR-Signale von **2c*** (262; 84) treten nicht auf.

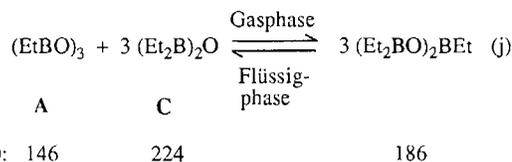
Ergebnis und Ausblick

Die hier beschriebenen Komproportionierungen des trimeren Ethylboronsäureanhydrids (**A**) mit nichtcyclischen Carbonsäureanhydriden öffnen nicht nur einen neuen Zugang zu den Chelat-stabilisierten Verbindungen **2**, sondern sie verdeutlichen auch die präparativen Möglichkeiten mit Hilfe des stufenweisen Abbaus von Triethylboroxin. Die von Ringart und -größe abhängigen Stabilitäten cyclischer Verbindungen mit zwei oder einer (EtBO)-Gruppierung sind für spezifische Umwandlungen der Polyhydroxy-einschließlich Saccharid-Verbindungen schon wiederholt eingesetzt worden^[31]. Ein weiteres Ergebnis der Arbeit ist die Erkenntnis einer möglichen Trennung von Gemischen verschiedener nichtcyclischer Carbonsäureanhydride und der mit diesen im Gleichgewicht stehenden gemischten Carbonsäureanhydride durch Verwendung von Triethylboroxin (**A**).

Nach Gl. (j) erhält man z.B. aus **1ab** und **A** die einheitlich substituierten Bicycloverbindungen **2a** und **2b**.



Durch die erzielten Ergebnisse sollten Arbeiten angeregt werden, die sich mit der Bildung und Verwendung von Mischoxiden aus (EtBO)_n (n = 1–3) und den unterschiedlichsten Element-Oxiden wie z.B. P₂O₅, As₂O₃, SeO₄, B₂O₃ etc. befassen. Aus (EtBO)₃ und SO₃ konnte bereits eine sechsgliedrige Ringverbindung mit [EtBOB(Et)O]-Teilstruktur hergestellt werden^[25]. Das bei Einwirkung von (EtBO)₃ auf das Oxid (Et₂B)₂O erhaltene, konstant siedende (1:3)-Gemisch^[19a] liegt aufgrund von ^{17}O -NMR-Untersuchungen^[19b] in der Dampfphase als Mischoxid (Et₂BO)₂BEt vor, das in flüssiger Phase lediglich in Spuren auftritt, durch ^{17}O -Anreicherung jedoch nachgewiesen werden kann [vgl. Gl. (k)].



Experimenteller Teil

Sämtliche Untersuchungen führte man unter Luft- und Feuchtigkeitsschluß unter Argon durch. Die Lösungsmittel (Hexan, Benzol) wurden nach Abdestillieren über Na/K-Legierung luftfrei aufbewahrt. – C-, H-, B- und F-Werte sowie Molmassen wurden bei der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim an der Ruhr bestimmt.

DSC-Analysen^[32]: DuPont 1090 und 9900 (**1d**, **1e**) (Aufheizgeschwindigkeit: 10K/min). – GC-Analysen^[33]: **1a–e**, **1ab–1ae**: Varian 3700, KS (15 m, SE 54), FID, Temp.: E = 230, S = 60–300°C; 8°C min⁻¹; N₂ 1.0 bar, 0.1 µl; **2a**, **b**, **d**: Varian 3700; KS (25 m OV1), FID, Temp.: E = 170, S = 60–300°C, 10°C min⁻¹; N₂ 1.2 bar, 0.1 µl. – EI-MS (70 eV)^[34]: Finnigan MAT CH 5. – ^1H -NMR^[35]: Varian EM 360, Benzol ($\delta = 7.28$), $\delta^1\text{H} = 0$, Me₄Si extern. – ^{11}B -NMR^[35]: Bruker AC 200 (64.2 MHz), $\delta = 0$, Et₂O · BF₃ extern. – ^{13}C -NMR^[35]: Bruker AC 200 (50.3 MHz). – ^{17}O -NMR^[36]: Bruker WH 400 (54.2 MHz), [D₈]Toluol, $\delta = 0$ für reines H₂¹⁷O extern. – ^{19}F -NMR^[35]: Bruker AC 200 (188.3 MHz), FCCL₃ extern. – Kristallstrukturanalyse^[37] von **2a**: Abb. 1, 2.

(EtBO)₃ (**A**)^[3], Et₂BOCO/Bu (**B**)^[4], Et₂BOBEt₂ (**C**)^[5] wurden nach Literaturangaben, $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ -angereichertes (EtBO)₃ (**A***) aus **A** mit $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ -angereichertem Wasser (21.7% ^{17}O , 62.2% ^{18}O ; Fa. Ventron, Karlsruhe) nach anschließendem Entwässern hergestellt^[3a]. **1a**, **1b**, **1c** (EGA-Chemie), **1d**, **1e** (Fluka) wurden vor Gebrauch destilliert, **1f** (Schmp. 120°C), **1g** (Schmp. 131°C) (Merck) aus Ethanol umkristallisiert bzw. sublimiert.

1. *Nachweis gemischt substituierter Carbonsäureanhydride 1ab–1ae* (Tab. 3)

Essigsäure-propionsäureanhydrid (1ab) aus **1a**, **1b** (ca. 1:1) in [D₈]Toluol bei Raumtemp. [$\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$]: **1a** (166.4)^[27e], **1b** (170.4)^[27e], **1ab** (169.8; 166.2), (ca. 4:1): **1b** (169.4); (ca. 1:3) **1a** (165.9, w), **1ab** (169.6; 166.4, w). – GC (rel. Ret.-Vol.): 37.2 Flächen-% **1a** (1.00), 47.7 Fl.-% **1ab** (1.60), 15.1 Fl.-% **1b** (2.39).

Essigsäure-trifluoressigsäure-anhydrid (1ac) aus **1a**, **1c** (ca. 1:1) in [D₈]Toluol bei Raumtemp. [$\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$]: **1a** (166.8)^[27e], **1ac** [162.7; 152.6 (q)], **1c** [149.7 (q)]; (ca. 1:4): kein **1a** (166.8). – GC nicht meßbar wegen FID.

2,2-Dimethylpropionsäure-essigsäure-anhydrid (**1ad**) aus **1a**, **1d** (ca. 1:1) in [D_8]Toluol bei Raumtemp. [$\delta^{13}C(CO)$]: **1a** (165.9), **1d** (173.37), **1ad** (173.41; 166.3); (ca. 2:1): kein **1d** (173.3); (ca. 1:2) **1a** (165.9, w). – GC (rel. Ret.-Vol.): 27.6 Flächen-% **1a** (1.00), 51.0 Fl.-% **1ad** (1.95), 21.4 Fl.-% **1d** (3.29).

Benzoessäure-essigsäure-anhydrid (**1ae**) aus **1a**, **1e** (ca. 1:1) in [D_8]Toluol bei Raumtemp. [$\delta^{13}C(CO)$]: **1a** (165.97), **1e** (161.83), **1ae** (166.01; 161.73); (ca. 1:>2): **1a** (65.97, w). – GC (rel. Ret.-Vol.): 21.5 Flächen-% **1a** (1.00), 46.7 Fl.-% **1ae** (5.02), 31.8 Fl.-% **1e** (12.58).

2. 1,3-Bis(acyloxy)-1,3-diethylboroxane **2a–e**

a) **2a–e** aus **1a–e** mit Triethylboroxin (**A**)

1,5-Diethyl-3,7-dimethyl-4,8,9-trioxa-2,6-dioxonia-1,5-diboratabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**2a**): Man erhitzt das Gemisch aus 5.9 g (35.1 mmol) **A** und 5.5 g (53.7 mmol) **1a** ($\delta^{17}O = 393$; 259)^[28] 17 h auf ca. 100°C. Nach Abkühlen erhält man festes Rohprodukt, das aus Hexan bei ca. 0°C kristallisiert: 9.6 g (85%) **2a** ($\delta^{11}B = 7.4$) mit Schmp. 102–104°C; DSC: Schmp. 105°C, Wiederholung: 104°C; Erstarrungsp. 86°C. – MS, m/z (%): 214 [M^+ , B_2], 185 (33), 143 (61), 43 (100). – NMR-Daten Tab. 1, 2. – $C_8H_{16}B_2O_5$ (213.8): gef. Molmasse 211 (Benzol); ber. C 44.94, H 7.54, B 10.11; gef. C 44.95, H 7.11, B 10.04. – Kristallstrukturanalyse^[37] Abb. 1, 2; Kristall: $0.53 \times 0.49 \times 0.34$ mm, farblos $T = 125$ K; orthorhombisch, $a = 12.004(4)$, $b = 13.307(5)$, $c = 13.857(5)$ Å; $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$; $V = 2213(1)$ Å³, $Z = 8$; $d_x = 1.283$ g cm⁻³, $Pbca$ (Nr. 61), $\mu(Mo-K\alpha) = 0.1$ mm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å, Datensammlung ω -scan, $F(000) = 912$ e, gemessene Beugungsintensitäten 3765, unabhängige 3204, davon beobachtet 2291 [$F_0 \geq 4\sigma(F)$], $2\theta_{max} = 55^\circ$, verfeinerte Parameter 160; Nicolet R3m/V; Direkte Methoden; Micro VAXII, SHELXTL-PLUS, $R = 0.0663$, $R_w = 0.0705$; max. Restelektronendichte $0.54e$ Å⁻³.

1,3,5,7-Tetraethyl-4,8,9-trioxa-2,6-dioxonia-1,5-diboratabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**2b**): 5.9 g (35.1 mmol) **A** und 6.9 g (53.1 mmol) **1b** ($\delta^{17}O = 388$; 246)^[28] werden unter Rühren 10 h auf ca. 100°C erhitzt. Beim Abkühlen wird der Kolbeninhalt vollkommen fest und aus Pentan durch Abkühlen auf ca. –67°C umkristallisiert. Man erhält 11.6 g (91%) farbloses, kristallines **2b** ($\delta^{11}B = 7.7$) mit Schmp. 51–52°C (aus Heptan); DSC: Schmp. 52°C. Wiederholung: 47.5°C. – MS, m/z (%): 213 (49) 169 (23), 157 (100), 57 (51), 29 (29). – NMR-Daten Tab. 1, 2. – $C_{10}H_{20}B_2O_5$ (241.9): gef. Molmasse 244 (Benzol); ber. C 49.66, H 8.33, B 8.94; gef. C 49.75, H 7.84, B 8.95.

2a und **2b** aus **1a/1ab/1b** mit **A**: 1 mol (**1a/1ab/1b**)-Gemisch wird mit 2 mol **A** auf ca. 100°C erhitzt. Danach sind neben **A** die Verbindungen **2a** und **2b** nachzuweisen (^{11}B -NMR; GC).

1,5-Diethyl-3,7-bis(trifluormethyl)-4,8,9-trioxa-2,6-dioxonia-1,5-diboratabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**2c**) und 1,3-Diethyl-1,3-bis(trifluoracetoxy)diboroxan (**2c'**): Das flüssige Zweiphasengemisch aus 8.0 g (47.7 mmol) **A** und 15.2 g (71.5 mmol) **1c** ($\delta^{17}O = 416$; 219) wird bei ca. 45°C homogen und 40 h unter Rückfluß erhitzt. Danach trennen sich bei ca. 20°C wieder zwei Phasen. Man läßt 3 Monate bei ca. 20°C stehen, dann ist der gesamte Kolbeninhalt fest (farblose, filzartige Nadeln von **2c**). Man nimmt in Pentan bei 0°C auf und erhält beim Abkühlen auf –40°C 9.3 g (41%) äußerst feuchtigkeitsempfindliches **2c** mit Schmp. 75°C (aus Heptan); DSC: Schmp. 66.4°C, Wiederholung: 69°C; Erstarrungsp. 63°C; in Toluol bei Raumtemp.: Gemisch **2c/2c'** [$\delta^{11}B$ (Toluol) = 18.7 (**2c**), 33.7 (**2c'**) (ca. 4:1)]. – MS: **A** und CF_3CO_2H (aus Protolyse). – NMR-Daten Tab. 1, 2. – $C_8H_{10}B_2F_6O_5$ (321.8): ber. C 29.86, H 3.13, B 6.72, F 35.42; gef. C 29.95, H 3.18, B 6.79, F 35.26.

3,7-Di-tert-butyl-1,5-diethyl-4,8,9-trioxa-2,6-dioxonia-1,5-diboratabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**2d**): Man erhitzt das Gemisch aus

1.01 g (5.4 mmol) **1d** ($\delta^{17}O = 4.02$; 240) und 4.23 g (25.2 mmol) **A** ca. 25 h auf ca. 150°C und erhält eine farblose, klare Lösung [$\delta^{11}B$ (Toluol): 33.2 (ca. 92%), 8.1 (ca. 8%)]. Nach Entfernen von allem Flüchtigem [**A**: $\delta^{11}B = 33.2$] erhält man 1.6 g (>99%) **2d** mit Schmp. 51–53°C [^{11}B -NMR (Toluol): $\delta = 8$]. Die Sublimation i. Vak. (0.001 Torr; Bad 30–40°C) liefert **2d** ($\delta^{17}O = 240$; 36.5) mit Schmp. 54–55.5°C (nach Sublimation i. Vak.); DSC: 57°C. – MS, m/z (%): 283 (B_2 , 2), 269 (B_2 , 65), 197 (B_2 , 31), 57 (B_0 , 100). – NMR-Daten Tab. 1, 2. – $C_{14}H_{28}B_2O_5$ (298.0): ber. C 56.43, H 9.47, B 7.26; gef. C 57.08, H 9.86, B 6.18.

1,5-Diethyl-3,7-diphenyl-4,8,9-trioxa-2,6-dioxonia-1,5-diboratabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**2e**): Die farblose Lösung von 1.06 g (4.7 mmol) **1e** ($\delta^{17}O = 392$; 242) in 3.93 g (23.4 mmol) **A** wird ca. 10 h auf 140–145°C erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemp. fällt **2e** aus. Man entfernt alles Flüchtige i. Vak. (0.001 Torr) bei ca. 30°C (Bad) und erhält 1.6 g (99%) **2e** ($\delta^{11}B = 8.8$) mit Schmp. 157–158°C (aus Toluol); DSC: 158°C. – MS, m/z (%): 309 (B_2 , 48), 105 (B_0 , 100), 77 (35). – NMR-Daten Tab. 1, 2. – $C_{18}H_{20}B_2O_5$ (338.0): ber. C 63.96, H 5.97, B 6.40; gef. C 64.08, H 6.12, B 5.50.

1e, **A** aus **2e** (durch Thermolyse i. Vak.): Beim 8stdg. Erhitzen von **2e** i. Vak. (ca. 0.1 Torr) auf 180°C wird **A** ($\delta^{11}B = 33.2$) abgespalten. Der Rückstand besteht aus **2e** ($\delta^{11}B = 8.8$; $\delta^{13}C = 175.4$) und **1e** ($\delta^{13}C = 162.9$) (in $CDCl_3$).

b) Thermisches Verhalten von **2a–e**

Versuchter Nachweis von 1,3,5-Triethyl-7-methyl-4,8,9-trioxa-2,6-dioxonia-1,5-diboratabicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien (**2ab**) aus **2a**, **2b** (ca. 1:1) bei Raumtemp.: GC (rel. Ret.-Vol.): **2a** (1.00), kein **2ab**, **2b** (1.39). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): **2b** (185.6, 28.7, 9.4 br., 7.9), **2a** (182.9, 22.0, 9.4 br., 7.0), kein **2ab**.

1a, **1b**, **1ab** aus **2a**, **2b** (ca. 1:1) nach 10 min bei 150–160°C: ^{13}C -NMR: kein **2ab**, neue Signale: **1a** (168.2); **1ab** (169.8, 168, 28.4, 21.9, 9.5 br., 6.7); **1b** (170.0); **2a** (182.7, 22.0, 7.1); **2b** (185.6, 28.7, 8.0).

2b, **2c** in Gegenwart von **A**: Äquimolare Mengen **2b** ($\delta^{11}B = 7.7$), **2c** (18.7) und ca. 10% **A** (33) in Toluol bleiben beim 3stdg. Erhitzen auf 100°C unverändert, auch nach Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 130–140°C.

Gemisch aus **2c**, **2d** in Gegenwart von **A**: Keine Veränderung der getrennten ^{11}B -NMR-Signalintensitäten von **2d** (7.9), **2c** (18.7) und **A** (33) nach 3stdg. Erhitzen in Toluol auf 100°C; GC: nicht meßbar (FID!).

Gemisch aus **2a**, **2d** (ca. 1:1), bei Raumtemp.: GC (rel. Ret.-Vol.): **2a** (1.00), kein **2ad**, **2d** (1.48). – $\delta^{13}C$ -NMR: **2d** (190, 39.3, 26.2, 9.5 br., 7.2); **2a** [183 (aufgespalten?), 22.1, 9.5 br., 7.2].

Gemisch aus **2a**, **2e** (ca. 1:1, ohne Lösungsmittel): Nach 0.5stdg. Erhitzen auf 125°C liegen die ^{13}C -NMR-Signale von **2a** und **2e** in $CDCl_3$ -Lösung nebeneinander vor. **2ae** ist nicht nachzuweisen; >150°C Braunfärbung.

3. ^{17}O -Angereicherte Verbindungen **1*** bis **3*** (^{17}O -Werte in Klammern)

a) ^{17}O -Dotierte Verbindungen **1***

1a* und $MeCO_2H^*$ aus **1a** mit H_2O^* (1 Tröpfchen) in [D_8]Toluol bei Raumtemp.: **1a*** (411, 273), $MeCO_2H^*$ (255).

1a*, **1b***, **1ab*** aus **1a**, **1b** mit H_2O^* (1 Tröpfchen) in [D_8]Toluol bei Raumtemp.: **1a*** (417), **1ab*** (409), **1b** (404), $EtCO_2H^*$ (274), $EtCO_2H \cdot HO_2CMe$ (266?), $MeCO_2H^*$ (255).

1f* aus **1f** mit H_2O^* (1 Tröpfchen) in CD_3CN bei Raumtemp.: **1f*** (370; 300 vw), Bernsteinsäure* (260, vw), H_2O^* (3).

b) ¹⁷O-Dotierte Verbindungen 2 mit 1

1a*, **2a*** aus **1a** mit **A***: 0.6 mmol **A*** werden mit 2.5 mmol **1a** 4 h auf ca. 100°C erhitzt: **1a*** (410; 270), **2a*** (250; 36), **A*** (146, vw).

2a* (partiell ¹⁷O-dotiert) aus **2a** mit **A***: 0.09 mmol **2a** und 0.48 mmol **A*** reagieren bei Raumtemp. in [D₈]Toluol: **A*** (146), **2a*** (37); kein **246**; unverändert nach 10min. Erhitzen auf 100°C.

1a*, **1b***, **2a***, **2b*** aus **1a**, **1b** mit **A*** im Mol-Verhältnis 0.98:0.70:0.39: Nach 1stdg. Erhitzen (ohne Lösungsmittel) auf 100°C; in [D₈]Toluol: **1a*** (410; 270), **1b*** (404; 263); **2a***, **2b*** [250 (br.); 36], **A*** (146, w).

1c*, **2c*** aus **1c** mit **A*** mit Mol-Verhältnis 2:3: Nach mehrstdg. Rühren bei Raumtemp.: **1c*** (416; 219), **A*** (146), **2c*** [262 (br.), **3c*** (123)]. – **A***, **1c** (ca. 1:3) in [D₈]Toluol bei Raumtemp.: **1c*** (416; 219) **2c*** (262; 84), **A*** (146); (ca. 1:6): **A*** (146) deutlich schwächer.

2d* (partiell ¹⁷O-dotiert), **C*** aus **A*** mit tBuCO₂BEt₂ (**B**) (1:1): Nach 1.5stdg. Erhitzen auf 100°C: 11% **2d*** (36.5), 72% **A*** (146), 14% **C*** (224). – **A***, **B** (1:3): Mischen bei Raumtemp.: 38% **2d*** (36.5), 14% **A*** (146), 48% **C*** (224).

1e*, **2e*** aus **1e** mit **A*** (Mol-Verhältnis 0.85:0.51): Nach 2stdg. Erhitzen auf 160°C: ([D₈]Toluol/[D₈]THF): **1e*** (392; 242), **2e*** (226; 37), **A*** (146, w).

c) ¹⁷O-Dotierte Verbindungen 3* mit 1* und 2*

2a*, **2b*** (partiell ¹⁷O-dotiert), vermutete **3a***, **3b*** aus **2a**, **2b** mit **A*** (Mol-Verhältnis 1:1:2) in [D₈]Toluol bei Raumtemp.: **A*** (146), **3a***, **3b*** (118), **2a***, **2b*** (36.5); kein **252**, kein **246**; δ¹⁷O = 118 verschwindet nach 15min. Erwärmen auf ca. 100°C vollständig.

1b*, **2b***, vermutetes 1,3,5,7,10-Pentaethyl-4,8,9,11-tetraoxa-2,6-dioxonia-10-bora-1,5-diboratabicyclo[3.3.3]undeca-2,6-dien (**3b***) aus **A*** mit **1b**: 0.48 mmol **A*** und 2.1 mmol **1b** werden 1 h auf ca. 100°C erhitzt: **1b*** (404; 263), **2b*** (246; 36.5), **A*** (146), **3b*** (118, vw).

1d*, **2d***, vermutetes 3,7-Di-tert-butyl-1,5,10-triethyl-4,8,9,11-tetraoxa-2,6-dioxonia-10-bora-1,5-diboratabicyclo[3.3.3]undeca-2,6-dien (**3d***) aus **A*** mit **1d** im Mol-Verhältnis 0.57:0.92: Nach 2stdg. Erhitzen auf 160°C: **1d*** (402; 240), **2d*** (240; 36), **A*** (146), **3d*** (118).

1g*, vermutetes **3g*** aus **1g** mit **A***: Die Lösung von **1g**^[28a] in **A*** (Mol-Verhältnis 1:0.6) ist nach 16stdg. Erhitzen auf 120°C unverändert (NMR). – Nach 4stdg. Erhitzen auf 160°C: **1g*** (374; 263), **3g*** (118), **A*** (146).

[1] ^{1a]} 115. Mitteilung über Borverbindungen. – 114. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, F. Lutz, C. Krüger, G. Kehr, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 813–820. – ^{1b]} Adresse A. Sporzyński: Politechnika Warszawska, WYDZIAŁ CHEMICZNY, 00-664 Warszawa, ul. Noakowskiego 3.

[2] ^{2a]} R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1253–1260. – ^{2b]} R. Köster, G. Seidel, G. Müller, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1017–1023. – ^{2c]} R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1003–1016. – ^{2d]} R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 617–625. – ^{2e]} R. Köster, G. Seidel, G. Müller, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2211–2219.

[3] ^{3a]} R. Köster, W. V. Dahlhoff, J. Serwatowski, G. Seidel, *Organomet. Synth.* **1988**, *4*, 433–436. – ^{3b]} R. Köster, *Triorganoboroxine in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 832–852, speziell S. 848. – ^{3c]} R. Köster, P. Idelmann, G. M. Edvenson, D. F. Gaines, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 83–87. – ^{3d]} B. Wrackmeyer, R. Köster, *Analytik von Organobor-Sauerstoff-Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 456–475, speziell S. 474. – ^{3e]} Zur Anwendung von **A** vgl. Lit.^[31]

[4] R. Köster, G. Seidel, J. E. McGuire jr., S. G. Shore, *Inorg. Synth.* **1983**, *22*, 185–187.

- [5] W. Fenzl, R. Köster, G. Kodama, M. Shimoi, *Inorg. Synth.* **1983**, *22*, 188–190.
- [6] ^{6a]} R. Köster, *1,3-Diacyloxy-1,3-diorgano-diboroxane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 828–831, speziell S. 831. – ^{6b]} *Gmelin* **48/16**, **1977**, S. 85–87.
- [7] R. Köster, W. Fenzl, J. E. McGuire jr., S. G. Shore, *Inorg. Synth.* **1983**, *22*, 196–198.
- [8] ^{8a]} Lit.^[3a], speziell S. 828–830. – ^{8b]} Lit.^[3a], speziell S. 830. – ^{8c]} Lit.^[3a], speziell S. 828–839.
- [9] R. Köster, *Aliphatische Triorganoborane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII, 3a (Hrsg.: R. Köster), S. 104–106.
- [10] R. Köster, *Dihalogen-organo-borane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII, 3a (Hrsg.: R. Köster), S. 472–473.
- [11] R. Köster, *Diorganooxy-organo-borane aus Triorganoboroxinen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII, 3a (Hrsg.: R. Köster), S. 742–745.
- [12] R. Köster, A. Sporzyński, unveröffentlichte Versuche 1984–1986.
- [13] M. Yalpani, W. Schmöllner, D. Henneberg, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 1241–1247.
- [14] ^{14a]} J. Bielawski, K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 85–87; 1771–1774. – ^{14b]} M. Yalpani, R. Köster, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1553–1556.
- [15] R. Köster, K. Angermund, J. Serwatowski, A. Sporzyński, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1301–1314.
- [16] R. Köster, J. Serwatowski, A. Sporzyński, unveröffentlicht, 1983–1985.
- [17] W. V. Dahlhoff, MPI für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, 1980; zitiert in R. Köster, *Organo-oxy-diboroxane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII, 3a (Hrsg.: R. Köster), S. 827.
- [18] R. Köster, unveröffentlichte Versuche 1993; vgl. Lit.^[25].
- [19] ^{19a]} R. Köster, P. Idelmann, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 83–87. – ^{19b]} R. Köster, G. Seidel: 3 (Et₂BO)₂BEt in der Gasphase aus (EtBO)₃ mit 3 (Et₂B)₂O, unveröffentlichte Versuche 1986.
- [20] Lit.^[3d], speziell S. 469.
- [21] A. Dal Negro, L. Ungaretti, A. Perotti, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1639–1643.
- [22] H. Binder, W. Matheis, H.-J. Deiseroth, H. Fu-Son, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 1717–1721.
- [23] R. Boese, M. Polk, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 239–241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 245–247.
- [24] H. Binder, W. Matheis, G. Heckmann, H.-J. Deiseroth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 934–941.
- [25] R. Köster, W. Schübler, D. Bläser, R. Boese *Chem. Ber.*, im Druck.
- [26] A. Sporzyński, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *448*, C1–C2.
- [27] ^{27a]} C. D. Hurd, M. F. Dull, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3427–3431. – ^{27b]} A. F. Ferris, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 232–233. – ^{27c]} E. C. Taylor, G. W. McLay, A. McKillop, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2422–2423. – ^{27d]} H. Collet, A. Commeyras, A. Casadevall, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 765–768. – ^{27e]} K. L. Williamson, M. Ul Hasan, D. R. Clutter, *J. Magn. Reson.* **1978**, *30*, 367–383; *Chem. Abstr.* **1978**, *89*, 128690.
- [28] ^{28a]} P. C. Vasquez, D. W. Boykin, A. L. Baumstark, *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 409–414. – ^{28b]} H. A. Christ, P. Diehl, H. R. Schneider, H. Dahn, *Helv. Chim. Acta* **1961**, *44*, 865–889, speziell S. 871. – ^{28c]} P.-J. Kintzinger in *NMR* Bd. 17, *Oxygen-17* (Hrsg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Springer, **1981**, S. 1–64, speziell S. 27 (**1a**, **1b**).
- [29] ^{29a]} B. Wrackmeyer, R. Köster, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2022–2034. – ^{29b]} W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 333–341. – ^{29c]} B. Wrackmeyer, R. Köster, *Analytik der Lewisbase-Organobor-Sauerstoff-Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1984**, Bd. XIII, 3c (Hrsg.: R. Köster), S. 537–538.
- [30] H. Amt, W. Kliegel, S. J. Rettig, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 1117–1122, speziell S. 1118.
- [31] ^{31a]} vgl. Lit.^[17], S. 826–827. – ^{31b]} W. V. Dahlhoff, R. Köster, *Heterocycles* **1982**, *18*, 421–449. – ^{31c]} 1,4-Dihydroxybutan (1,4-Butandiol): W. V. Dahlhoff, W. Fenzl, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 807–810; vgl. Lit.^[11], speziell S. 743. – ^{31d]} D-Mannose: W. V. Dahlhoff, *Organomet. Synth.* **1988**, *4*, 453–456. – ^{31e]} Sucrose: K. Taba, R. Köster, W. V. Dahlhoff, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 463–466; *Synthesis* **1983**,

- 1036–1037. – [³¹D]-Gulono-1,4-lacton: R. Köster, P. Idelmann, W. V. Dahlhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *92*, 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 547; vgl. Lit.^[11], S. 745.
- [³²] DSC-Messungen: W. R. Scheidt und A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [³³] GC-Analysen: G. Schomburg, F. Sagheb, J. Rosentreter, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [³⁴] MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [³⁵] NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [³⁶] ¹⁷O-NMR-Daten mit ¹⁷O-angereicherten Präparaten: R. Benn, A. Rufinska, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.
- [³⁷] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **2a** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400626, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[11/94]