

# (Organoboryl)sulfate – Herstellung und Charakterisierung<sup>[1]</sup>

Roland Köster<sup>\*a</sup>, Wilhelm Schübler<sup>a</sup>, Dieter Bläser<sup>b</sup> und Roland Boese<sup>b</sup>

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>a</sup>,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45466 Mülheim an der Ruhr, Germany

Institut für Anorganische Chemie der Universität – GH Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen, Germany

Eingegangen am 11. März 1994

**Key Words:** Boryl sulfates, diethyl-, 9-BBN- / Sulfatoboranes / Ethylboronic acid, sulfuric acid, mixed anhydrides of / Sulfatization of boranes / Diboroxane, cyclic

## Organoboryl Sulfates – Preparation and Characterisation<sup>[1]</sup>

Triethylborane (**3**) reacts with sulfuric acid to form the sulfate  $\text{Et}_2\text{BOS}(\text{O}_2)\text{OEt}_2$  (**1a**), which can also be prepared from  $(\text{Et}_2\text{B})_2\text{O}$  (**4a**) and  $\text{SO}_3$ . Sulfate **1a** reacts with  $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B})_2\text{O}$  (**4b**) to give the solid sulfate  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BOS}(\text{O}_2)\text{OBC}_8\text{H}_{14}$  (**1b**) and **4a**. Compound **1b** is also obtained by treating **4b** with  $\text{SO}_3$ . The reaction of **4a** with sulfuric acid leads to the crystalline cyclic

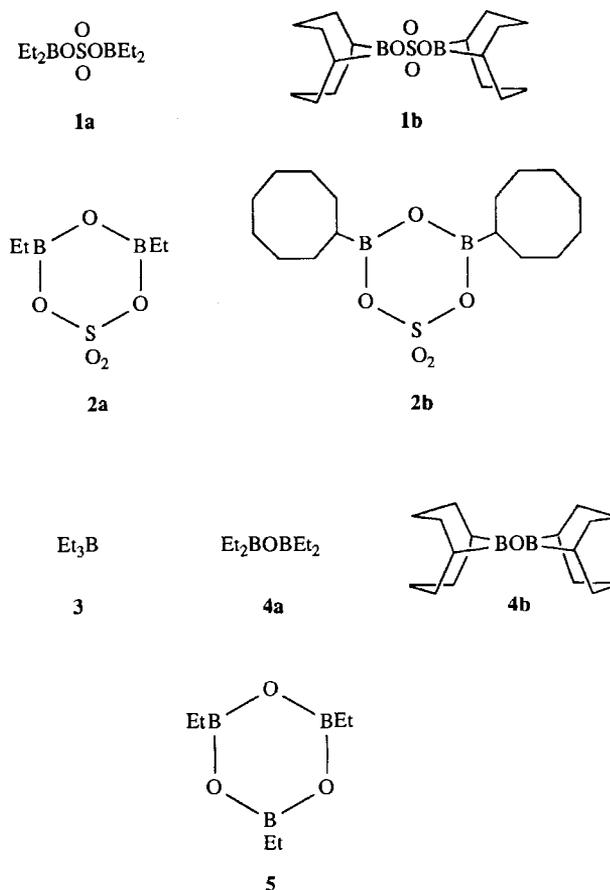
sulfate  $\text{EtBOB}(\text{Et})\text{OS}(\text{O}_2)\text{O}$  (**2a**) (X-ray structure analysis). **2a** is also available from triethylboroxin (**5**) on reaction with  $\text{SO}_3$ . The diboroxanes **4a** and **4b** and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  form insoluble 1:1 addition complexes **4a**· $\text{H}_2\text{SO}_4$  and **4b**· $\text{H}_2\text{SO}_4$ , which react on heating at about  $60^\circ\text{C}$  to yield the cyclic sulfates **2a** and  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BOB}(\text{C}_8\text{H}_{15})\text{OS}(\text{O}_2)\text{O}$  (**2b**), respectively.

Bei Arbeiten über die Verwendung von Organobor-Regenzen in Synthese und Analytik<sup>[2]</sup> gewannen und charakterisierten wir die vier äußerst reaktiven (Organoboryl)sulfate **1a**, **b** und **2a**, **b**. Als Ausgangsverbindungen zur Präparation der Sulfatoborate wurden Triethylboran (**3**), Tetraethylidiboroxan (**4a**), Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)oxid (**4b**) und Triethylboroxin (**5**) eingesetzt. Hydro-diorganoborane  $(\text{Et}_2\text{BH})_2$  oder  $(9\text{H}-9\text{-BBN})_2$  lassen sich zur Herstellung von (Organoboryl)sulfaten nicht verwenden, da diese sehr leicht hydroboriert werden<sup>[3a]</sup>, ganz im Gegensatz zu den (Organoboryl)sulfonaten vom Typ  $\text{R}_2\text{BOSO}_2\text{R}$ <sup>[3b]</sup>.

Das aus Triethylboran (**3**) mit hochproz. Schwefelsäure hergestellte Bis(diethylboryl)sulfat (**1a**)<sup>[4]</sup> war bisher das einzige bekannte (Organoboryl)sulfat. Sulfate und Hydrogensulfate des Bors ohne organische Reste wurden jedoch aus Dibortrioxid, Borsäure oder aus Trihalogenboranen  $\text{BHal}_3$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit Schwefeltrioxid oder Schwefelsäure präparativ gewonnen und an Hand von Thermogrammen, Leitfähigkeitsmessungen sowie Röntgenpulverdiagrammen charakterisiert<sup>[5,6]</sup>. Die untersuchten niedermolekularen Verbindungen genügen den Formeln  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ ,  $\text{B}(\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)$ ,  $\text{B}(\text{HSO}_4)_3$  oder  $\text{H}[\text{B}(\text{HSO}_4)]$ .

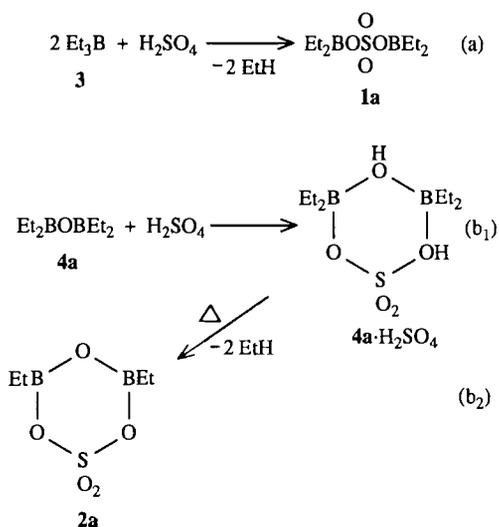
### Reaktionen mit Schwefelsäure

Läßt man auf mehr als 2 mol mit Pivalinsäure aktiviertes Triethylboran (**3**)<sup>[7]</sup> bei Raumtemperatur 1 mol 98proz. Schwefelsäure einwirken, so erhält man nach Abspalten von 2 Äquivalenten Ethan und Abfiltrieren der 1:1-Additionsverbindung **4a**· $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus dem entstandenen Tetraethylidiboroxan mit Schwefelsäure das bei Raumtemperatur flüssige Bis(diethylboryl)sulfat (**1a**,  $\delta^{11}\text{B} = 61$ )<sup>[4]</sup>. Wie wir jetzt feststellten, enthält die nach Gl. (a) hergestellte Verbindung **1a** wegen der  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteile der Schwefelsäure auch



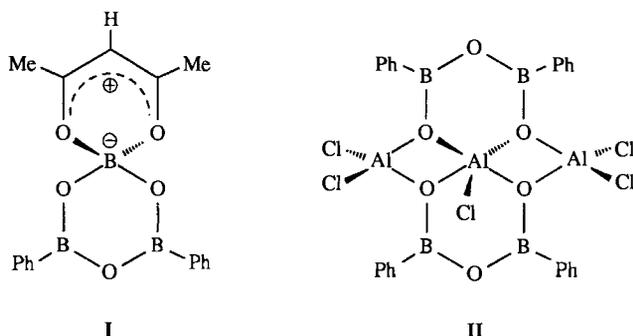
das Produkt **2a** ( $\delta^{11}\text{B} = 33$ ). Aktiviertes **3** reagiert mit Wasser bekanntlich zu Tetraethylidiboroxan (**4a**)<sup>[7]</sup>, aus dem mit

$\text{H}_2\text{SO}_4$  nach den Gleichungen (b) beim Erwärmen auf ca.  $60^\circ\text{C}$  glatt die Verbindung **2a** gebildet wird.



Die Verbindung **2a** läßt sich somit am besten nach Gl. (b<sub>1</sub>) und (b<sub>2</sub>) aus dem Diboroxan **4a** mit hochproz. Schwefelsäure herstellen. Nach Gl. (b<sub>1</sub>) bildet sich zunächst die Additionsverbindung **4a**·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Unter Freisetzen von Ethan entsteht daraus nach Gl. (b<sub>2</sub>) eine klare, gelbbraune Flüssigkeit, aus der die Verbindung **2a** gewonnen wird. **2a** ist auch aus einem (**4a**/**2a**)-Gemisch mit hochproz. Schwefelsäure durch Erhitzen bis auf  $170\text{--}180^\circ\text{C}$  präparativ zugänglich.

Verbindung **2a** kristallisiert analysenrein bei Raumtemperatur, hat die Summenformel C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S und ist ein cyclisches 1,3-Diethyl-1,3-sulfatodiboroxan. Die Röntgenstrukturanalyse von **2a** bestätigt den Aufbau der Verbindung, deren Geometrie in Teilbereichen der des festen Triethylboroxins **5**<sup>[8]</sup> ähnelt. Demgegenüber lassen sich die Strukturen der ebenfalls cyclischen 1,3-Dioxydiboroxane **I**<sup>[9a]</sup> und **II**<sup>[9b]</sup> mit {B(Ph)OB(Ph)O}Gruppierungen nicht ohne weiteres mit der Struktur von **2a** vergleichen.



DSC-Messungen von **2a** weisen auf eine reversible Fest/Fest-Phasenumwandlung bei  $11.2^\circ\text{C}$  hin. Das Molekül der Niedrigtemperaturphase LT-**2a** liegt im Kristall als leicht gewellter Sechsring vor (Abb. 1), in dem die Atome O6 und

S4 nur wenig aus der Ebene der Ringatome (B1,O2,B3,O5) herausgehoben sind ( $0.171$  bzw.  $0.261 \text{ \AA}$ ).

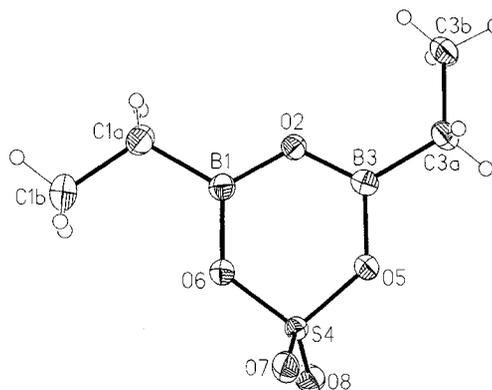
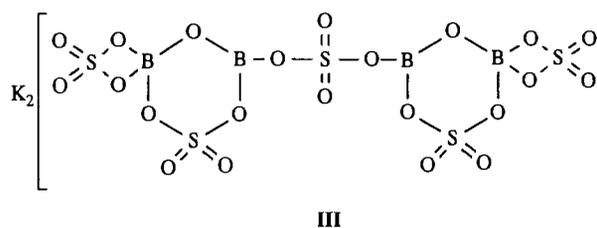


Abb. 1. Struktur des 1,3-Diethyl-1,3-sulfatodiboroxans LT-**2a** im Kristall mit Atomnumerierung. Ausgewählte Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: O2–B1 1.375(3), O2–B3 1.353(3), O5–B3 1.426(3), S4–O8 1.421(2), S4–O6 1.557(1), O6–B1 1.408(3); B1–O2–B3 124.1(2), O2–B3–O5 118.5(2), B3–O5–S4 126.3(1), O5–S4–O6 104.1(1), S4–O6–B1 126.8(1), O6–B1–O2 118.7(2); O6–B1–C1a 119.4(2), C1b–C1a–B1 117.0(2), C3b–C3a–B3 114.4(2); O2–B3–C3a–C3b  $-18.1$ , O6–B1–C1a–C1b  $-1.7$

Der Cyclus der Verbindung **2a** ähnelt den aufgrund von Röntgen-Pulveraufnahmen vorgeschlagenen Sechsringen der Verbindung **III** aus 5 SO<sub>3</sub> und 1 K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>[5c]</sup>.



Die exo- und endocyclischen (S–O)-Abstände in LT-**2a** entsprechen mit  $1.420(2)$  und  $1.559(2) \text{ \AA}$  Abständen von Doppel- und Einfachbindung. Die gemittelten (O–B)-Abstände sind etwas länger ( $1.391 \text{ \AA}$ ) als in Triethylboroxin **5** [ $1.380(1)$ ,  $1.387(1) \text{ \AA}$ ]<sup>[8]</sup>, jedoch untereinander deutlich verschieden. Der (O6–B1)-Abstand [ $1.408(3) \text{ \AA}$ ] ist kürzer als der (O5–B3)-Abstand [ $1.426(3) \text{ \AA}$ ]. Dies stimmt damit überein, daß auch im festen Triethylboroxin (**5**) die zu den coplanaren B-Ethylgruppen *syn*-ständigen (O–B)-Bindungen kürzer sind als die *anti*-ständigen ( $\Delta = 0.007 \text{ \AA}$ )<sup>[8b]</sup>. In LT-**2a** ist die Ethylgruppe am B3-Atom stärker aus der Ringebene herausgedreht als am B1-Atom (O6–B1–C1a–C1b  $-1.70$ ; O2–B3–C3a–C3b  $-18.1$ ). Dies ist offensichtlich eine Folge intermolekularer Wechselwirkungen, da der Abstand eines Wasserstoffatoms an C3b zu O5 eines benachbarten Moleküls  $2.61 \text{ \AA}$  beträgt [bei idealisiert positionierten Wasserstoffatomen (C–H)-Abstand  $1.08 \text{ \AA}$ ]. Die Ethylgruppen in Triethylboran (**3**) und Triethylboroxin (**5**) sind coplanar angeordnet und weisen dort einen negativen Hyperkonjugationseffekt auf, der zu einer Vergrößerung der (B–C–C)-Winkel führt ( $116.8$  und  $119.0^\circ$ )<sup>[8,10]</sup>. Ein derartiger Effekt ist auch bei LT-**2a** anzunehmen, jedoch mit unterschiedlicher Stärke, gegeben durch die Verdrehung der Ethylgruppen. Wie für **3** mit Hilfe von ab initio-Berechnun-

gen belegt wurde<sup>[10]</sup>, sollte bei einer coplanaren Stellung der Ethylgruppen das leere  $p_z$ -Orbital des Boratoms mit einem antibindenden Orbital gleicher Symmetrie überlappen, das einer (H...H)-Wechselwirkung der Wasserstoffatome entspricht, die sich am borgebundenen Kohlenstoffatom befinden. Diese Überlappung führt zu einer energetischen Absenkung des antibindenden Orbitals, die eine Verkleinerung des nicht-bindenden Abstandes bewirkt. Dadurch ist der (H-C-H)-Winkel verkleinert, was eine Vergrößerung des Gegenwinkels B-C-C zur Folge hat. Bei idealer Stellung, d. h. coplanarer Anordnung für einen derartigen negativen Hyperkonjugationseffekt, ist der (B-C-C)-Winkel größer als bei geringerer Überlappung, und dies wird mit den Winkeln B1-C1a-C1b von  $117.0^\circ$  und B3-C3a-C3b von  $114.4^\circ$  bestätigt. Auch die (O-B-O)-Winkel sind in LT-2a verschieden (O2-B3-O5  $118.5^\circ$ , O2-B1-O6  $121.9^\circ$ ), was mit den unterschiedlichen Hyperkonjugationseffekten an beiden Boratomen im Einklang steht. Dies bewirkt einen erhöhten p-Charakter an B3 und hat somit eine Verkleinerung des (O-B-O)-Winkels zur Folge.

Auf den in Lösung  $^{17}\text{O}$ -NMR-spektroskopisch festgestellten dynamischen Austausch der Oxo- und Oxy-Sauerstoffatome am Schwefelatom gibt es trotz der für jeweils zwei zum Platzwechsel günstig angeordneten LT-2a-Moleküle im Kristall keine direkte Stütze (Abb. 2). Die kürzesten intermolekularen (S-O)-Abstände betragen im festen Zustand  $3.67$  und  $3.51$  Å.

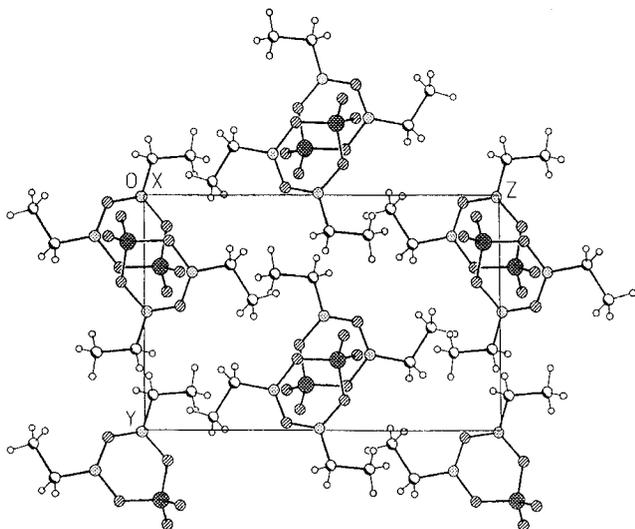
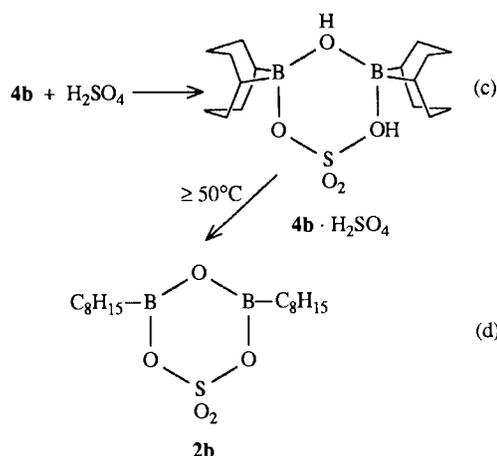


Abb. 2. Packung der Moleküle LT-2a bei 120 K in der Elementarzelle

Die bei der Einwirkung der hochproz. Schwefelsäure auf die Verbindung **4a** beobachtete zweistufige Abspaltung des Ethans (< ca.  $90^\circ\text{C}$ , > ca.  $170^\circ\text{C}$ ) ist auf den geringen Wassergehalt der Säure zurückzuführen. Erst nach vollständigem Verbrauch der  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $>\text{BOH}$ -Anteile reagiert **4a** deutlich langsamer. Die der 1:1-Additionsverbindung **4a** ·  $\text{H}_2\text{SO}_4$  analoge Verbindung aus **4b** ( $\delta^{11}\text{B} = 59$ <sup>[11]</sup>,  $\delta^{17}\text{O} = 207$ <sup>[12]</sup>) und Schwefelsäure konnte als reines **4b** ·  $\text{H}_2\text{SO}_4$  isoliert und identifiziert werden.

Läßt man auf das in Heptan gelöste Diboroxan **7** bei Raumtemp. 98proz. Schwefelsäure einwirken, erhält man

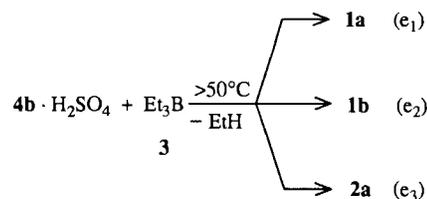
nach Gl. (c) quantitativ die vollkommen unlösliche, farblose Verbindung **4b** ·  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vermutlich ist **4b** ·  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein bisher unbekanntes 3,5,4,6-Dioxoniadiboratan [vgl. G (c)].



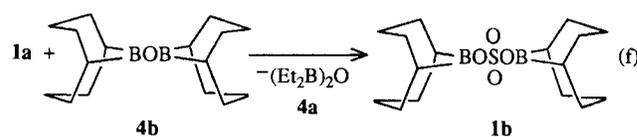
Langsames Erwärmen der Suspension von **4b** ·  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Heptan führt bei ca.  $60^\circ\text{C}$  zu einer farblosen, auch nach Abkühlen auf Raumtemperatur vollkommen klaren Lösung. Unter intramolekularer Aufspaltung beider 1,5-Cyclooctandiylborat-Gruppierungen bildet sich nach Gl. (d) das bei Raumtemperatur feste 1,3-Dicyclooctyl-1,3-sulfatodiboroxan **2b** ( $\delta^{11}\text{B} = 34$ ). Aus dem  $^{17}\text{O}$ -angereicherten Oxid **4b\*** ( $\delta^{17}\text{O} = 207$ )<sup>[12]</sup> ( $^{17}\text{O}$ -angereicht nachfolgend mit Sternchen) erhält man das cyclische Sulfatodiboroxan **2b\*** mit  $^{17}\text{O}$ -angereicherten Atomen in  $\text{BO}^*\text{B}$ - ( $\delta^{17}\text{O} = 134$ ) und  $\text{SO}_4^*$ -Gruppierung ( $\delta^{17}\text{O} = 182$ ). Intramolekulare Protolysen einer 1,5-Cyclooctandiylborat- in eine Cyclooctylboran-Gruppierung sind bei 9-BBN-Verbindungen mit Hydrosulfonium-Funktion bereits beschrieben worden<sup>[13,14]</sup>.

### Boryl-Austauschreaktionen

Festes **4b** ·  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagiert mit aktiviertem Triethylboran (**3**)<sup>[7]</sup> ab ca.  $50^\circ\text{C}$  unter Freisetzen von 2 mol Ethan zu einem Gemisch der Verbindungen **1a**, **b** und **2a** [Gl. (e<sub>1</sub>)–(e<sub>3</sub>)].



Das nach Gl. (e<sub>2</sub>) entstehende schwerlösliche (9-BBN)<sub>2</sub>-Sulfat **1b** kann aus diesem Gemisch nicht verlustlos abgetrennt werden. Verbindung **1b** ist jedoch durch Boryl-Austausch zwischen **4b** ( $\delta^{11}\text{B} = 58$ ) und **1a** (61) glatt zugänglich [Gl. (f)]. Vom Diboroxan **4a** (53)<sup>[11]</sup> kann man das schwerlösliche Sulfat **1b** (64) leicht abtrennen.





Fügt man festes  $\text{SO}_3$  aber in Tetrahydrofuran zu **5\***, treten bei Raumtemperatur die Verbindungen **4a\*** ( $\delta^{17}\text{O} = 224$ ), **1a\*** ( $\delta^{17}\text{O} = 191$ ) und THF-**1a\*** ( $\delta^{11}\text{B} = 19.8$ ) auf.

Das Diboroxan **4b\*** reagiert mit festem  $\text{SO}_3$  bei Raumtemperatur äußerst heftig. Die Dunkelfärbung kann vermieden werden, wenn zur Lösung von **4b\*** in Toluol bei  $-78^\circ\text{C}$  das  $\text{SO}_3$  portionsweise zugefügt wird. Beim langsamen Auftauen bildet sich nach Gl. (12) dann eine vollkommen farblose Lösung des Sulfats **1b\*** ( $\delta^{17}\text{O} = 195$ ).

### Ergebnis und Ausblick

Die löslichen, aliphatischen (Organoboryl)sulfate **1a**, **b** und **2a**, **b** sind jetzt präparativ zugänglich. Während sich die Verbindungen **1a**, **2a** und **2b** mit hochproz. Schwefelsäure aus den Boranen  $\text{Et}_3\text{B}$  (**3**),  $(\text{Et}_2\text{B})_2\text{O}$  (**4a**) und  $(9\text{-BBN})_2\text{O}$  (**4b**) herstellen lassen, wird die 9-BBN-Verbindung **1b** vorteilhaft durch Boryl-Austausch zwischen dem Sulfat **1a** und dem Diboroxan **4b** präparativ gewonnen. Die vier (Organoboryl)sulfate sollten zur Übertragung von Sulfatresten auf Metall- sowie Nichtmetall-Verbindungen gut geeignet sein. – Die lediglich analytisch untersuchte Mischoxidbildung des Schwefeltrioxids mit den (Organoboryl)oxiden **4a**, **b** und **5** ist für die Präparation der (Organoboryl)sulfate **1a**, **b** und **2a** zwar noch nicht untersucht worden, sollte aber beim Einhalten spezieller Vorsichtsmaßnahmen als Herstellungsweg besonders zu empfehlen sein. Hochreaktive, gut lösliche Sulfate sind auch für katalysierte Reaktionen von Interesse, weshalb den Organoborylsulfaten **1** und **2** steigende Bedeutung zukommen wird.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden unter mit  $(\text{AlEt}_3)_2$  gereinigtem Argon als Schutzgas bei striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. – Elementgehalte (C, H, B, S): Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr. – Die Kennzahlen  $\text{HZ}^{[15]}$  und  $\text{HZ}_{\text{BBN}}^{[15]}$  wurden nach Literaturangaben, die Boratzahl BZ mit  $\text{NaHBEt}_3^{[16]}$  in Mesitylen volumetrisch bestimmt. – DSC<sup>[17]</sup>: DuPont 9900 mit Vorrichtung für Einwaagen unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. – IR<sup>[18]</sup>: Nicolet 7000. – Raman (Kr-Laser)<sup>[18]</sup>: Coderg T 800. – MS<sup>[19]</sup>: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT 311a für flüssige und feste Proben unter besonderer Berücksichtigung der extrem großen Hydrolyseempfindlichkeit. –  $^1\text{H-NMR}^{[20]}$ : Bruker AC 200. –  $^{11}\text{B-NMR}^{[20]}$ : Bruker AC 200 (64.2 MHz),  $\delta^{11}\text{B} = 0$  für  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  (extern). –  $^{13}\text{C-NMR}^{[20]}$ : Bruker AC 200 (50.2 MHz). –  $^{17}\text{O-NMR}^{[21]}$ : Bruker (25.4 MHz): Messung von **1a**, **b** und **2a** mit natürlichem  $^{17}\text{O}$ -Gehalt; alle weiteren  $^{17}\text{O}$ -angereicherten Verbindungen Bruker WH 400 (50.8 MHz); reines  $\text{H}_2\text{O}$  extern. – Kristallstrukturanalyse<sup>[22]</sup> von **2a** (Abb. 1, 2) unter Verwendung einer besonderen Abfüllvorrichtung bei tiefer Temperatur<sup>[23]</sup>.

**1a**<sup>[4c]</sup>,  $\text{Et}_3\text{B}^{[24]}$  (**3**),  $(\text{Et}_2\text{B})_2\text{O}^{[25]}$  (**4a**),  $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B})_2\text{O}^{[26]}$  (**4b**) und  $(\text{EtBO})_3$  (**5**)<sup>[27,28]</sup> stellte man nach Literaturvorschriften her. Im Handel erhältlich sind 96proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sowie festes  $\text{SO}_3$  (Merck). – Sämtliche Lösungsmittel und Flüssigkeiten (Heptan,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$ , Mesitylen, Benzol, Toluol, THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) wurden vor Gebrauch luft- und wasserfrei gemacht und unter Argon und Schutzgas aufbewahrt.

*Bis(diethylboryl)sulfat (1a) aus  $\text{Et}_3\text{B}$  (3) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$* : 8.01 g (81.7 mmol)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98proz.) werden bei Raumtemp. während ca. 4 h zu 18.5 g (188.8 mmol) aktiviertem **3** (27 ml) getropft. Unter anfäng-

lich zögerlicher Gasabspaltung bildet sich nach Zugabe von etwa der halben Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine gelbliche, klare Flüssigkeit unter Abspaltung von insgesamt 177 mmol Ethan (MS). Ca. 90 min wird auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Abfiltrieren von 920 mg festem, unlöslichem ( $\text{CHCl}_3$ , Heptan,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) **4a** ·  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [Schmp.  $144\text{--}150^\circ\text{C}$  unter Aufschäumen;  $\delta^{11}\text{B}$  (THF): 33 (**2a**), 20.2; 6.6 (THF-**2a**)] erhält man 18.6 g Flüssigkeit [ $\delta^{11}\text{B}$  (Heptan): 86 (**3**), 60.1 (**1a**) und wenig 33 (**2a**)], die i. Vak. destilliert werden: 2.0 g in Kühlfalle ( $-78^\circ\text{C}$ ) [ $\delta^{11}\text{B}$  (Heptan): 86 (**3**), 54.5 (**4a**)], 15.5 g farblose Flüssigkeit [ $\delta^{11}\text{B}$  (Heptan): 61 (**1a**) neben wenig 33.3 (**2a**)] und 0.7 g braunschwarzer, viskoser Rückstand. Schmp. und NMR-Daten Tab. 1.

*Bis(1,5-cyclooctandiyloboryl)sulfat (1b)*: Aus der frisch hergestell- ten Suspension von 5.9 g (22.9 mmol) **4b** und 5.45 g (23.3 mmol) **1a** gewinnt man beim Erwärmen auf maximal  $40^\circ\text{C}$  eine klare, farblose Flüssigkeit, die nach etwa 1 h auf  $0^\circ\text{C}$  langsam abgekühlt wird. Der ausgefallene Kristallbrei wird abfiltriert und mit kaltem Heptan wiederholt gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. erhält man 3.1 g (40%) farbloses **1b** [Schmp.  $73\text{--}74^\circ\text{C}$ ; DSC-, NMR-Daten Tab. 1]. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{O}_4\text{S}$  (338.1): ber. C 56.85, H 8.35, B 6.39, S 9.48; gef. C 56.50, H 8.09, B 6.35, S 9.35.

*1,3-Diethyl-1,3-sulfatodiboroxan (2a)*: Das Zweiphasengemisch aus 99.6 g (647 mmol) **4a** und 18.28 g 95proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ca. 17.5 mmol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) erwärmt man unter gutem Rühren langsam von 20 bis etwa  $90^\circ\text{C}$ . Ab ca.  $50^\circ\text{C}$  wird Ethan (MS) freigesetzt. Unter Farbvertiefung spalten sich 9.9 ml (440 mmol) reines Ethan (MS) ab. Aus 103.6 g klarer, gelbbrauner Flüssigkeit destilliert man i. Vak. 65.5 g Gemisch (Bad  $\leq 40^\circ\text{C}$ ; 0.001 Torr) aus **4a** und **2a** [ $^{11}\text{B-NMR}$ : 54, 33.2 (ca. 13:5)] und 30.8 g (Sdp.  $55\text{--}63^\circ\text{C}/0.001$  Torr; Bad  $\leq 70^\circ\text{C}$ ) gelbes Gemisch aus **1a** und **2a** ( $^{11}\text{B-NMR}$ : 61, 33.2) ab; 1.9 g hochviskoser, schwarzer Rückstand und 3 g Kondensat (Kühlfalle  $-78^\circ\text{C}$ ) aus **4a** und **2a** im Verhältnis ca. 3:1 ( $^{11}\text{B-NMR}$ : 54, 33.2) sowie kleinen Anteilen  $\text{SO}_2$  (Geruch, acidimetrische Titration). – 9.6 g (ca. 31%) der gelben 30.8-g-Fraktion werden beim Erhitzen bis ca.  $155^\circ\text{C}$  langsam braun. Die anfangs vollkommen klare Flüssigkeit trübt sich ab ungefähr  $160^\circ\text{C}$  unter Gasabspaltung. Aus dem dunkelbraunen Gemisch wird bei  $170\text{--}180^\circ\text{C}$  rasch Ethan (MS) freigesetzt. Beim Destillieren des braunschwarzen Rückstands i. Vak. erhält man 2.2 g farbloses **2a** (Bad  $\leq 80^\circ\text{C}$ ; Sdp.  $55\text{--}58^\circ\text{C}/0.001$  Torr), die in der Vorlage erstarren; Schmp.  $37^\circ\text{C}$ ; DSC-Messung vgl. Tab. 1 ( $U = 11.2^\circ\text{C}$ : Übergang von LT-**2a** in HT-**2a**). – Aus der Kühlfalle ( $-78^\circ\text{C}$ ) isoliert man weitere farblose 2 g **2a** ( $\delta^{11}\text{B} = 33.2$ ); 3.7 g tiefschwarzer hochviskoser Rückstand. – EI-MS,  $m/z$  (%): 192 [ $\text{M}^+$ ,  $\text{B}_2$ ] (5), 165 (<2), 135 (<1), 112 (100) [ $\text{B}_2$ ], 83 (10), 55 (18), 28 (18). – NMR-Daten Tab. 1. – Kristallstrukturanalyse Abb. 1, 2<sup>[22,23]</sup>. –  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{B}_2\text{O}_5\text{S}$  (191.8): ber. C 25.05, H 5.25, B 11.27, S 16.72,  $\text{B}_C$  3.76; gef. C 25.13, H 5.26, B 11.15, S 16.61,  $\text{B}_C$  3.68<sup>[29]</sup>.

*Kristalldaten von **2a***<sup>[22]</sup>:  $0.43 \times 0.19 \times 0.15$  mm, farblos,  $T = 120$  K; orthorhombisch,  $a = 7.869(2)$ ,  $b = 8.452(2)$ ,  $c = 13.246(4)$  Å;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ;  $V = 881.0(4)$  Å<sup>3</sup>,  $d_x = 1.446$  gcm<sup>-3</sup>,  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $Z = 4$ , Diffraktometer: Nicolet R3m/V,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.35$  mm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.71069$  Å, Datensammlung:  $\omega$ -Scan,  $F(000) = 464$  e; 2118 gemessene Beugungsintensitäten, 2002 unabhängige, davon beobachtet 1929 [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ],  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ , verfeinerte Parameter 113; Strukturlösung: Direkte Methoden; Rechner: Micro VAX II, Programm: SHELXTL-PLUS;  $R = 0.0374$ ,  $R_w = 0.0426$ ; max. Restelektronendichte  $0.459$  e/Å<sup>3</sup>.

*1,3-Dicyclooctyl-1,3-sulfatodiboroxan (2b) aus **4b** mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$* : Zur Lösung von 1.06 g (4.1 mmol) **4b** in 8 ml Heptan tropft man in ca. 3 min 390 mg (4.0 mmol)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (<2%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Das farblose **4b** ·  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt sofort aus, wird nach ca. 1 h bei max.  $30^\circ\text{C}$  abfiltriert ( $\text{D}_3$ -Fritte), mit Heptan gewaschen und i. Vak. (0.01 Torr) getrock-

net: 1.3 g (90%) pulvriges, farbloses **4b**·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Schmp. 95–96°C (Zers.); DSC: Zers. >108°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3300–3100 (sbr. OH). – Eine Suspension von 390 mg **4b**·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 6 ml Heptan wird langsam auf ca. 60°C (Bad) erwärmt. Die entstandene farblose Lösung bleibt beim Abkühlen auf 20°C vollkommen klar. Nach Einengen i. Vak. (0.001 Torr) erhält man farbloses **2b**, Schmp. 83–85°C (ohne Zers.); Tab. 1. – IR (unverdünnt): kein OH,  $\tilde{\nu}$  = 2910, 2840 cm<sup>-1</sup> (CH). – NMR-Daten Tab. 1. – C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S (356.1): ber. C 53.97, H 8.49, B 6.07, S 9.00; gef. C 53.70, H 8.47, B 6.20, S 9.19.

**4,4:6,6-Bis(1,5-cyclooctandiyl)-1,3,5,2,4,6-oxadioxoniathia-diboratinan-2,2-dioxid (4b**·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>): Zu 990 mg (3.84 mmol) **4b** in ca. 20 ml Heptan tropft man in ca. 3 min unter intensivem Rühren bei Raumtemp. 210 mg (2.14 mmol) frisch destillierte Schwefelsäure. Sofort fällt farbloses **4b**·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus. Man erwärmt unter Rühren kurz bis 40°C (Bad), filtriert nach Abkühlen auf Raumtemp. ab, wäscht mit Heptan und trocknet i. Vak. Ausb. 1320 mg (97%) **4b**·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Schmp. 96–97°C (Zers.). DSC: Zers. >108°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3150 (br., OH). – <sup>11</sup>B-NMR (THF):  $\delta$  = 52.7, 16.5; (DMSO):  $\delta$  = 45.4, 13.0. – **4b**·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist unlöslich in Benzol, Heptan, CHCl<sub>3</sub>. – C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S (356.1): ber. B 6.07, S 9.00; gef. B 6.20, S 9.28.

Mit aktiviertem **3**: Zu 101.7 mg (0.29 mmol) **4b**·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibt man ca. 2 ml aktiviertes<sup>[7]</sup> **3** und erwärmt bis 55°C, wobei ca. 12.9 Nml (100%) Ethan (MS) freigesetzt werden. Nach Entfernen von allem Leichtflüchtigen (**3**) erhält man ein flüssiges Gemisch aus wenig **3** ( $\delta^{11}\text{B}$  = 87) sowie den Hauptprodukten **1b** (63.5), **1a** (58.3) und **2a** (34).

#### Reaktionen mit Schwefeltrioxid

**1a\*** aus Tetraethylboroxan (**4a\***) und SO<sub>3</sub>: Die bei –78°C in [D<sub>8</sub>]Toluol hergestellte, klare Lösung von SO<sub>3</sub> wird bei ca. 0°C zur Toluol-Lösung von **4a\*** ( $\delta^{11}\text{B}$  = 54;  $\delta^{17}\text{O}$  = 224) gegeben. Es wird bis auf Raumtemp. erwärmt. Die klare, farblose Lösung erhält danach ca. 5% **3** ( $\delta^{11}\text{B}$  = 87) und 95% **1a\*** ( $\delta^{11}\text{B}$  = 61;  $\delta^{17}\text{O}$  = 191).

**1b\*** aus Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)oxid (**4b\***) und SO<sub>3</sub>: Man gibt die bei –78°C in [D<sub>8</sub>]Toluol hergestellte farblose Lösung von festem SO<sub>3</sub> zur farblosen Lösung von **4b\*** ( $\delta^{17}\text{O}$  = 207) in [D<sub>8</sub>]Toluol und erwärmt langsam unter Rühren bis auf Raumtemp. Nach 40min. Rühren und 10min. Erwärmen bis auf 55°C wird die gelbliche Suspension mit Verbindung **1b\*** ( $\delta^{11}\text{B}$  = 64;  $\delta^{17}\text{O}$  = 195) vollkommen klar.

**2a\*** aus Triethylboroxin (**5\***) und SO<sub>3</sub>: Beim Versetzen von **5\*** in CDCl<sub>3</sub> ( $\delta^{11}\text{B}$  = 33.7;  $\delta^{17}\text{O}$  = 146) mit in CDCl<sub>3</sub> verdünntem SO<sub>3</sub> tritt bei Raumtemp. lebhaftige Reaktion ein. Die klare, gelbliche Lösung enthält danach neben **5\*** die Verbindung **2a\*** ( $\delta^{17}\text{O}$  = 181, 133). – In THF treten <sup>17</sup>O-NMR-Signale bei 170, 110 (THF-**2a\***) ( $\delta^{11}\text{B}$  = 19) auf.

- [1] 116. Mitteilung über Borverbindungen. – 115. Mitteilung: R. Köster, A. Spozryński, W. Schüßler, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1191–1199.  
 [2] [2a] R. Köster, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 765–789. – [2b] R. Köster, W. V. Dahlhoff, *ACS Symp. Ser.* **1977**, *39*, 1–21.  
 [3] [3a] R. Köster, W. Schüßler, unveröffentlichte Ergebnisse, **1985**. – [3b] R. Köster, W. V. Dahlhoff, W. Schüßler, *Organomet. Synth.* **1988**, *4*, 450–452.  
 [4] [4a] R. Köster, K.-L. Amen, H. Bellut, W. Fenzl, *Angew. Chem.*

- 1971**, *83*, 805–807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 748–749. – [4b] R. Köster, *Dialkyl-sulfonyloxy- bzw. -sulfato-borane in Methoden Org. Chemie (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, Bd. XIII/3a, **1982** (Hrsg.: R. Köster), S. 589–591. – [4c] R. Köster, W. Schüßler, *Organomet. Synth.* **1988**, *4*, 443–445.  
 [5] [5a] K. G. Malle, G. Schulze, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1965**, *20*, 270. – [5b] S. N. Kondrat'ev, S. I. Mel'nikova, *Zh. Neorg. Khim.* **1978**, *23*, 1461–1465; engl. 805–807; *Chem. Abstr.* **1978**, *89*, 121996. – [5c] S. N. Kondrat'ev, S. I. Mel'nikova, *Zh. Neorg. Khim.* **1972**, *17*, 940–945; engl. 489–492; *Chem. Abstr.* **1972**, *77*, 28289.  
 [6] [6a] *Gmelin*, 8. Aufl., *Boron Compounds 2*, EB, Bd. 2, **1984**, S. 159–160. – [6b] *Gmelin*, 8. Aufl., *Boron Compounds*, 1. Suppl. Bd. 3, **1981**, S. 30–32. – [6c] *Gmelin*, 8. Aufl., *Boron Compounds 1*, EB, Bd. 1, **1980**, S. 307–308. – [6d] *Gmelin*, 8. Aufl., *Borverbindungen*, Bd. 33, Teil 8, **1976**, S. 103–104.  
 [7] R. Köster, H. Bellut, W. Fenzl, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, *54*–68.  
 [8] [8a] R. Boese, M. Polk, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 239–241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 245–247. – [8b] Die Abstände O1–B1 und O1'–B1 in Verbindung **3** sind in Lit.<sup>[8a]</sup> vertauscht.  
 [9] [9a] R. Köster, K. Angermund, S. Spozryński, J. Serwatowski, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1931–1952. – [9b] R. Köster, K. Angermund, A. Spozryński, J. Serwatowski, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1301–1314.  
 [10] R. Boese, D. Bläser, N. Niederprüm, M. Nüsse, W. A. Brett, P. von R. Schleyer, M. Bühl, N. J. R. Van Eikema Hommes, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 356–358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 314–316.  
 [11] B. Wrackmeyer, R. Köster, *Analytik der Organobor-Sauerstoff-Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) 4. Aufl.*, Bd. XIII/3c, **1984** (Hrsg.: R. Köster), S. 469, 474.  
 [12] B. Wrackmeyer, R. Köster, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2022–2034.  
 [13] [13a] M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1231–1236. – [13b] R. Köster, M. Yalpani, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 387–394, speziell S. 392.  
 [14] R. Köster, G. Seidel, D. Bläser, R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1994**, *377*–382.  
 [15] R. Köster, L. Synoradzki, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2850–2862, speziell S. 2862.  
 [16] R. Köster, W. Schüßler, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2259–2262.  
 [17] DSC-Messungen: A. Dreier, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.  
 [18] IR- und Raman-Spektren: K. Seevogel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.  
 [19] Massenspektren: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.  
 [20] NMR-Kartei: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.  
 [21] <sup>17</sup>O-NMR-Aufnahmen von **1a**, **b** und **2a** mit natürlichem <sup>17</sup>O-Gehalt, 1987: R. Mynott, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr.  
 [22] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von LT-**2a** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400845, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [23] R. Boese, D. Bläser, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 394–395.  
 [24] R. Köster, P. Binger, W. V. Dahlhoff, *Synth. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1973**, *3*, 359–367.  
 [25] W. Fenzl, R. Köster, *Inorg. Synth.* **1983**, *22*, 188–190.  
 [26] R. Köster, W. Schüßler, G. Seidel, *Organomet. Synth.* **1988**, *4*, 460–462.  
 [27] R. Köster, W. V. Dahlhoff, J. Serwatowski, G. Seidel, *Organomet. Chem.* **1988**, *4*, 433–436.  
 [28] R. Köster, P. Idelmann, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 83–87.  
 [29] R. Köster, Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.* **1967**, *704*, 70–90.

[99/94]