

Journal of Organometallic Chemistry, 277 (1984) 173–188
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

SYNTHESE UND THERMISCH INDUZIERTE UMLAGERUNG DER DIARYLBORCHELATE VON *N*-(2-HYDROXYALKYL)-*N,N*-DIALKYLAMIN-*N*-OXIDEN

WOLFGANG KLIEGEL* und ECKART AHLENSTIEL

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Beethovenstrasse 55, D-3300 Braunschweig (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Juni 1984)

Summary

Various diarylboron chelates of the cyclic *B,N*-betaine type (**2**, **7**, **11**) are synthesized from *N*-(2-hydroxyalkyl)-*N,N*-dialkylamine-*N*-oxides (**1**) and diarylboron reagents. They are rearranged in a thermally induced intramolecular redox reaction, during which the *N*-oxide is deoxygenated and the borinic acid moiety is oxidized to the state of boronic acid. The rearrangement products **3**, **8** and **12** are converted to new *B,N*-betaine type chelates **5** and **9** by re-chelation with *N*-oxides (**1**).

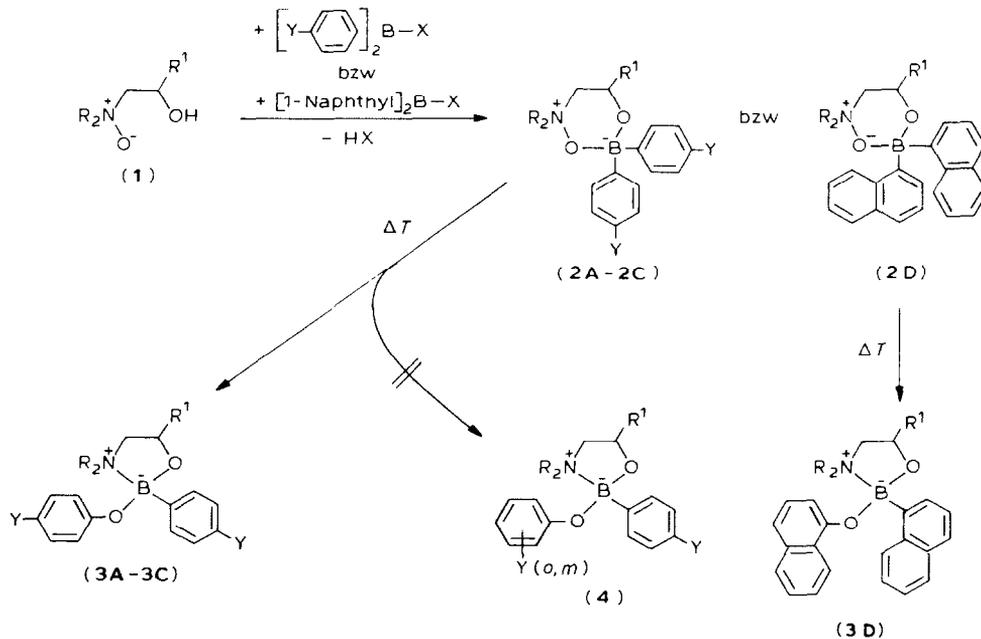
Zusammenfassung

Aus *N*-(2-Hydroxyalkyl)-*N,N*-dialkylamin-*N*-oxiden (**1**) und Diarylbor-Reagenzien werden verschiedene Diarylborchelate vom Typ cyclischer *B,N*-Betaine (**2**, **7**, **11**) dargestellt. Sie werden in einer thermisch induzierten intramolekularen Redox-Reaktion, bei der das *N*-Oxid desoxygeniert und die Borinsäurekomponente zur Boronsäure oxidiert wird, umgelagert. Die Umlagerungsprodukte (**3**, **8**, **12**) werden durch Umchelatisierung mit *N*-Oxiden (**1**) in neue Chelate (**5**, **9**) des *B,N*-Betaintyps überführt.

Einleitung

Die von Köster und Morita [1] beschriebene Oxidation von Organoboranen durch Aminoxide hatte sich auch bei Diphenylborchelaten von zweizähligen Liganden mit einer *N*-Oxid-Funktion nachweisen lassen [2]. Trotz einer relativ hohen Thermostabilität dieser Verbindungen (**2**, Y = H), die sich aus *N*-(2-Hydroxyalkyl)-*N,N*-dialkylamin-*N*-oxiden (**1**) und einem Diphenylborenium-Ionen liefernden Reagenz ($\text{Ph}_2\text{B-X}$) darstellen lassen, kommt es beim Erhitzen zu einer Umlagerung von **2** in die Isomeren **3** (Y = H). Dabei wird unter Desoxygenierung der *N*-Oxid-Funktion

SCHEMA 1



1	R_2N	R^1
a	$(CH_3)_2N$	CH_3
b	$(CH_3)_2N$	C_6H_5
c	$(C_2H_5)_2N$	H
d	$(C_2H_5)_2N$	CH_3
e	$(C_2H_5)_2N$	C_2H_5
f	$(C_2H_5)_2N$	C_6H_5
g	$(C_4H_9)_2N$	H
h	$(C_6H_5CH_2)_2N$	H
i	Pyrrolidino	H
j	Pyrrolidino	CH_3
k	Pyrrolidino	C_6H_5
l	Piperidino	H
m	Piperidino	CH_3
n	Piperidino	C_2H_5
o	Piperidino	C_6H_5
p	Morpholino	H
q	Morpholino	CH_3
r	Morpholino	C_2H_5
s	Morpholino	C_6H_5
t	Perhydroazepino	H
u	Perhydroazepino	CH_3
v	Perhydroazepino	C_2H_5
w	Perhydroazepino	C_6H_5

2A	R_2N	R^1
(Y = H)		
a	$(CH_3)_2N$	C_6H_5
b	$(C_2H_5)_2N$	CH_3

c	$(C_2H_5)_2N$	C_2H_5
d	$(C_2H_5)_2N$	C_6H_5
e	$(C_4H_9)_2N$	H
f	$(C_6H_5CH_2)_2N$	H
g	Piperidino	H
h	Piperidino	C_2H_5
i	Morpholino	H
j	Morpholino	C_2H_5
k	Perhydroazepino	H
l	Perhydroazepino	CH_3
m	Perhydroazepino	C_2H_5
n	Perhydroazepino	C_6H_5

2B	R_2N	R^1
(Y = OCH_3)		
a	$(CH_3)_2N$	CH_3
b	$(C_6H_5CH_2)_2N$	H
c	Pyrrolidino	H
d	Pyrrolidino	CH_3
e	Pyrrolidino	C_6H_5
f	Piperidino	CH_3
g	Morpholino	H
h	Perhydroazepino	C_6H_5

2C	R_2N	R^1
(Y = Cl)		
a	$(C_6H_5CH_2)_2N$	H
b	Pyrrolidino	H
c	Pyrrolidino	CH_3
d	Morpholino	H

SCHEMA 1 (Fortsetzung)

2D	R ₂ N	R ¹	k	Morpholino	CH ₃
			l	Perhydroazepino	C ₆ H ₅
a	(CH ₃) ₂ N	CH ₃			
b	(C ₂ H ₅) ₂ N	H			
c	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₃	3	R ₂ N	R ¹
d	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ N	H	A (Y = H)	siehe Lit. [2]	
e	Pyrrolidino	H	B (Y = OCH ₃)	Pyrrolidino	C ₆ H ₅
f	Pyrrolidino	CH ₃	C (Y = Cl)	Pyrrolidino	CH ₃
g	Pyrrolidino	C ₆ H ₅	Da	Pyrrolidino	CH ₃
h	Piperidino	CH ₃	Db	Pyrrolidino	C ₆ H ₅
i	Piperidino	C ₆ H ₅			
j	Morpholino	H			

die Diphenylborinsäure- in eine Phenylboronsäure-Gruppierung umgewandelt. Um die thermische Stabilität der Diarylborchelate **2** im allgemeinen zu überprüfen sowie zur weiteren Aufklärung der Umlagerungsreaktion wurden unterschiedlich substituierte Derivate synthetisiert (Schema 1).

Experimentelles

Schmelzpunkte: Linström-Block und Kofler-Heiztisch-Mikroskop, nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer Infrared Spectrometer Mod. 700 und Leitz-Unicam Gitter-IR-Spektrophotometer SP 200 G. ¹H-NMR-Spektren: Varian HA 60, HA 100 und EM 390 (Tetramethylsilan als innerer Standard). Molmasse-Bestimmungen: Dampfdruck-Osmometer Knauer. Massenspektren: Varian MAT CH-7 und AEI MS 9, MS 30. Elementaranalysen: C-H-N-O Elemental Analyzer Erba 1102 und C-H-N Analyzer Mod. 185 F & M Scientific Corp.; Bor-Bestimmungen nach oxidativem "Schöniger-Aufschluss" titrimetrisch.

N-(2-Hydroxyalkyl)-*N,N*-dialkylamin-*N*-oxide (**1**)

Die Darstellung erfolgt nach bekannten Methoden durch Oxidation von 2-(Dialkylamino)alkanolen mit Wasserstoffperoxid [3-7] oder durch Alkylierung von *N*-Hydroxydialkylaminen mit Oxiranen [7,8]. Folgende Verbindungen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben bzw. näher charakterisiert.

N-(2-Hydroxypropyl)-*N,N*-dimethylamin-*N*-oxid (**1a**). Aus 1-(Dimethylamino)-2-propanol und Wasserstoffperoxid. Ausb. 59%. Schmp. 171-172°C (Zers.). Farblose, sehr hygroskopische Kristalle. **1a**-Pikrat: Schmp. 106-107°C (aus Ethanol).

1a-Pikrat Gef.: C, 37.94; H, 4.64; N, 16.12. C₁₁H₁₆N₄O₉ (348.3) ber.: C, 37.94; H, 4.63; N, 16.09%.

N-(2-Hydroxyethyl)-*N,N*-dibutylamin-*N*-oxid (**1g**). Aus 2-(Dibutylamino)-ethanol und Wasserstoffperoxid. Ausb. 43%. Schmp. 97-99°C (Zers.). IR (CHCl₃, 5-proz.): 3200 cm⁻¹ (breit, O-H). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.98 (t, 2CH₃), 1.2-1.9 (m, 2C-CH₂CH₂-C), 3.1-3.4 (m, 3N-CH₂), 3.9-4.1 (m, CH₂O), 7.75 (m, breit, austauschbar, OH).

Gef.: C, 63.77; H, 11.82; N, 7.33. C₁₀H₂₃NO₂ (189.3) ber.: C, 63.45; H, 12.25; N, 7.40%.

N-(2-Hydroxyethyl)-*N,N*-dibenzylamin-*N*-oxid (**1h**): Aus 2-(Dibenzylamino)-

ethanol und Wasserstoffperoxid (Ausb. 100%) oder aus *N*-Hydroxydibenzylamin und Oxiran (Ausb. 41%). Schmp. 121–122 °C; Lit. [9] Schmp. 128–130 °C (ohne Angabe, ob reine Base oder Hydrat vorliegt). IR (KBr): 3480, 3000 cm^{-1} (breit, O–H); (CHCl_3 , 5-proz.): 3200 (breit), 2400 cm^{-1} (O–H). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 3.18 (mc, O– CH_2), 4.08 (mc, O–C– CH_2N), 4.42 (AB-q, 2 CH_2Ph), 5.08 (m, breit, austauschbar, OH, H_2O), 7.40 (mc, 2 C_6H_5).

Gef.: C, 70.06; H, 7.62; N, 5.09. $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (275.4) ber.: C, 69.79; H, 7.69; N, 5.09%.

N-(2-Hydroxypropyl)pyrrolidin-*N*-oxid (**Ij**). Aus 1-Pyrrolidino-2-propanol und Wasserstoffperoxid. Ausb. 32%. Schmp. 142–144 °C (aus Ethylacetat). Farblose, sehr hygroskopische Substanz. Charakterisiert über die Borchelate **2Bd**, **2Cc** und **2Df**.

N-(2-Hydroxyethyl)piperidin-*N*-oxid (**Il**). Aus 2-Piperidinoethanol und Wasserstoffperoxid (Ausb. ca. 80%) oder aus *N*-Hydroxypiperidin und Oxiran (Ausb. ca. 40%). Farbloses Öl, sehr hygroskopisch. Charakterisiert über das Diphenylborchelate **2Ag**.

N-(2-Hydroxyethyl)morpholin-*N*-oxid (**Ip**). Aus 2-Morpholinoethanol und Wasserstoffperoxid (Ausb. 100%). Schmp. 150–151 °C; Lit. [4] keine Schmp.-Angabe. Farblose, sehr hygroskopische Kristalle. **Ip**-Pikrat: Schmp. 139–140 °C (aus Ethanol).

Gef.: C, 38.48; H, 4.45; N, 15.07. **Ip**-Pikrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_{10}$ (376.3) ber.: C, 38.30; H, 4.29; N, 14.89%.

N-(2-Hydroxyethyl)-perhydroazepin-*N*-oxid (**It**). Aus *N*-Hydroxy-perhydroazepin und Oxiran. Ausb. ca. 60%. Farbloses, sehr hygroskopisches Öl. **It**-Pikrat: Schmp. 106–108 °C (aus Ethanol).

Gef.: C, 43.23; H, 5.18; N, 14.62. **It**-Pikrat, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_9$ (388.3) ber.: C, 43.30; H, 5.19; N, 14.43%.

N-(2-Hydroxypropyl)-perhydroazepin-*N*-oxid (**Iu**). Aus *N*-Hydroxy-perhydroazepin und 2-Methyloxiran. Ausb. 55%. Schmp. 170–171 °C (Zers.) IR (KBr): 2530 cm^{-1} (sehr breit, O–H).

Gef.: C, 62.46; H, 10.93; N, 8.04. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (173.3) ber.: C, 62.39; H, 11.00; N, 8.09%.

N-(2-Hydroxybutyl)-perhydroazepin-*N*-oxid (**Iv**). Aus *N*-Hydroxy-perhydroazepin und 2-Ethyloxiran. Ausb. 32%. Schmp. 158–160 °C (Zers.).

Gef.: C, 64.47; H, 11.18; N, 7.66. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (187.3) ber.: C, 64.13; H, 11.30; N, 7.48%.

N-(2-Hydroxy-2-phenylethyl)-perhydroazepin-*N*-oxid (**Iw**). Aus *N*-Hydroxyperhydroazepin und 2-Phenyloxiran. Ausb. 42%. Schmp. 158–160 °C (Zers.).

Gef.: C, 71.30; H, 8.81; N, 5.85. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (235.3) ber.: C, 71.46; H, 8.99; N, 5.95%.

Spiro[(1-oxa-3-azonia-2-boratacyclopentan)-2,9'-(9-borataxanthen)] (**6**). 3.74 g (10 mmol) 9,9'-Oxydi-(9-boraxanthen) [10] und 1.20 g (20 mmol) 2-Aminoethanol werden unter leichtem Erwärmen in 20 ml Ethanol gelöst. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisiert **6**. Ausb. 4.1 g (85%). Schmp. 197–200 °C (aus Ethanol). Die Substanz reagiert mit Diphenylcarbazon [11] zum gefärbten Komplex [10].

Gef.: C, 70.36; H, 6.07; B, 5.31; N, 5.96. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BNO}_2$ (239.0) ber.: C, 70.34; H, 5.90; B, 4.52; N, 5.86%.

4,4-Disubstituierte und 4,4,6-trisubstituierte 2,2-Diphenyl-1,3-dioxa-4-azonia-2-boratacyclohexane (**2A**). Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von **1** in Ethanol wird

(a) mit der halbäquimolaren Menge Oxybis(diphenylboran) oder
 (b) mit der äquimolaren Menge eines *B*-Alkyloxy- oder *B*-Aminoalkyloxydiphenylborans (z.B. *B*-(2-Aminoethyloxy)diphenylboran, *B*-(2-Dimethylaminoethyloxy)diphenylboran, *B*-(3-Aminopropoxy)diphenylboran oder *B*-(Butyloxy)diphenylboran) oder

(c) mit der äquimolaren Menge Triphenylboran

versetzt und bis zum beginnenden Sieden erwärmt. Spontan oder beim Abkühlen oder nach Einengen der Lösung bilden sich farblose Kristalle, die aus Ethanol, Acetonitril oder Dimethylformamid umkristallisiert werden. Beim Arbeiten mit sehr reinen Ausgangssubstanzen fallen die Verbindungen bereits analysenrein aus der Reaktionslösung aus. Die Ausbeuten sind fast immer quantitativ. Physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tab. 1. Alle Verbindungen **2A** geben mit Diphenylcarbazon eine blaue Farbreaktion [11].

4,4-Disubstituierte und 4,4,6-trisubstituierte 2,2-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3-dioxa-4-azonia-2-boratacyclohexane (2B). Eine Lösung von 1 mmol **1** in 10 ml Ethanol wird mit einer Lösung von 0.29 g (1 mmol) *B*-(2-Aminoethyloxy)-bis(4-methoxyphenyl)boran [13] in 20 ml Ethanol gemischt und 15 min zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen oder nach Einengen der Reaktionslösung kristallisiert **2B**. Gegebenenfalls wird das ölige Rohprodukt mit Ether zur Kristallisation gebracht. Alle Verbindungen geben eine tiefblaue Farbreaktion mit Diphenylcarbazon [11]. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tab. 1.

4,4-Disubstituierte und 4,4,6-trisubstituierte 2,2-Bis(4-chlorphenyl)-1,3-dioxa-4-azonia-2-boratacyclohexane (2C). Eine Lösung von 1 mmol **1** in 10 ml Ethanol wird mit einer Lösung von 0.29 g (1 mmol) *B*-(2-Aminoethyloxy)-bis(4-chlorphenyl)boran [13] in 15 ml Ethanol gemischt und 5 min zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert **2C** analysenrein aus. Alle Verbindungen geben eine tiefblaue Farbreaktion mit Diphenylcarbazon [11]. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tab. 1.

4,4-Disubstituierte und 4,4,6-trisubstituierte 2,2-Di(1-naphthyl)-1,3-dioxa-4-azonia-2-boratacyclohexane (2D). Eine Lösung von 1 mmol **1** in 10 ml Ethanol wird mit einer bis zum Sieden erhitzten Lösung von 0.32 g (1 mmol) *B*-(2-Aminoethyloxy)-di(1-naphthyl)boran [12] in 50 ml Ethanol gemischt. Dabei erfolgt meist spontane Kristallisation. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das Kristallisat mit heissem Ethanol ausgewaschen und gegebenenfalls umkristallisiert. Alle Verbindungen geben eine tiefblaue Farbreaktion mit Diphenylcarbazon [11]. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tab. 1.

Umsetzung von 2Ca mit B-(2-Aminoethyloxy)diphenylboran. 490 mg (1 mmol) **2Ca** und 230 mg (1 mmol) *B*-(2-Aminoethyloxy)diphenylboran (Flavognost[®]) werden in 50 ml Ethanol bis zur Lösung erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisieren 400 g (95%) **2Af**, identifiziert durch Schmp. und IR. Beim Einengen der Mutterlauge werden 280 mg (97%) *B*-(2-Aminoethyloxy)-bis(4-chlorphenyl)boran gewonnen. Schmp. 221°C; Lit. [13] Schmp. 223–224°C. IR-identisch mit Referenzsubstanz.

4,4,6-Trisubstituierte Spiro[(1,3-dioxa-4-azonia-2-boratacyclohexan)-2,9'-(9'-borataxanthene)] (7). 1 mmol **1** und 0.19 g (1 mmol) **6** werden in 10 ml Ethanol 15 min zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert **7**, meist analysenrein, aus und wird mit Ethanol gewaschen oder gegebenenfalls umkristallisiert. Die Verbindungen **7** geben die blaue Farbreaktion mit Diphenylcarbazon [11]. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tab. 2.

4,4,6-Trisubstituierte Spiro[(1,3-dioxa-4-azonia-2-boratacyclohexan)-2,1'-(4',5'-dihydrodibenzo[b,f]boratepine)] (**II**). Die heissen Lösungen von 1 mmol **1** in 10 ml Ethanol und von 0,25 g (1 mmol) **10** [14] in 10 ml Ethanol werden gemischt. Bereits beim Mischen der beiden Lösungen fällt ein Kristallisat aus, das mit Ethanol gewaschen bzw. umkristallisiert wird. Die Verbindungen **11** geben eine blaue Farbreaktion mit Diphenylcarbazon [11]. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tab. 2.

Allgemeine Vorschriften für die thermolytische Umlagerung von 2, 7 und 11. Feststoff-Reaktion (Methode a): 1 mmol von **2**, **7** oder **11** wird unter Feuchtigkeitsausschluss in einem Luftbad auf die "Schmelztemperatur" (= Umlagerungstemperatur) erhitzt. Meist tritt unter exothermer Reaktion eine schlagartige Verflüssigung ein, wobei sich ein Teil der Substanz unter Verfärbung zersetzen kann. Nach Erkalten wird die Schmelze mit wasserfreiem Ether zur Kristallisation gebracht und aus wasserfreien Solventien umkristallisiert.

Reaktion in Lösung (Methode b): 1 mmol von **2**, **7** oder **11** wird in wasserfreiem Xylol suspendiert und im Ölbad rückfliessend bis zur klaren Lösung erhitzt. Nach Abdestillieren des Xylols wird der ölige Rückstand mit wasserfreiem Ether zur Kristallisation gebracht und gegebenenfalls umkristallisiert. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen der Umlagerungsprodukte (**3**, **8** und **12**) siehe Tab. 3.

Hydrolyse der Umlagerungsprodukte 3B und 3C. Eine Probe von **3B** (Rohprodukt) bzw. von **3C** wird in siedendem Wasser suspendiert und mit Methanol bis zur Lösung versetzt. Nach dem Abkühlen wird diese Lösung jeweils auf eine Dünnschichtplatte (Kieselgel HT 254 "Merck", 1,5 mm Schichtdicke, Fluoreszenzindikator) aufgetragen und zusammen mit Vergleichssubstanzen chromatographiert. Fließmittel: 25 Teile Dioxan + 90 Teile Benzol + 4 Teile Eisessig.

Im **3B**-Hydrolysat sind enthalten: 4-Methoxyphenylboronsäure, $R_F = 0.58$ (detekt. mit Diphenylcarbazon); 4-Methoxyphenol, $R_F = 0.48$ (detekt. mit FeCl_3); 2-Pyrrolidino-1-phenylethanol, $R_F = 0$ (detekt. mit UV-Licht); nicht enthalten ist 2-Methoxyphenol, $R_F = 0.55$ (detekt. mit FeCl_3).

Im **3C**-Hydrolysat sind enthalten: 4-Chlorphenylboronsäure, $R_F = 0.67$ (detekt. mit Diphenylcarbazon); 4-Chlorphenol, $R_F = 0.65$ (detekt. mit FeCl_3); 1-Pyrrolidino-2-propanol, $R_F = 0$ (detekt. mit UV-Licht); nicht enthalten ist 2-Chlorphenol, $R_F = 0.72$ (detekt. mit FeCl_3).

2-Phenyloxy-2-phenyl-4,4-(3-oxapentamethylen)-1,3-dioxa-4-azonia-2-boratacyclohexan (5). (a) Durch Umchelatisierung von **3** ($Y = \text{H}$): 2 mmol **3** ($Y = \text{H}$) [2] werden mit 0,45 g (2 mmol) **1s** [5] in 5–8 ml Benzol kurz zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung kristallisiert nach Ether-Zusatz eine farblose Substanz Ausb. 0,75–0,81 g (95–100%).

(b) Durch Kondensation von **1s** mit Phenylboronsäure und Phenol: 2,23 g (10 mmol) **1s** und 1,21 g (10 mmol) Phenylboronsäure werden unter Erwärmen in 40 ml Benzol gelöst, wobei sich die Lösung durch Wasserbildung trübt. Nach Zugabe von 0,94 g (10 mmol) Phenol wird 10 min am Wasserabscheider erhitzt, das Benzol i.Vak. abdestilliert und der kristalline Rückstand mit Ether gewaschen. Ausb. 4,03 g (100%). Farbreaktion mit Diphenylcarbazon: rötlich-violett bis rosarot [11a]. Schmp. (Zers.) 167°C (aus CH_3CN /Petrolether).

Gef.: C, 71.18; H, 6.59; N, 3.42. $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{BNO}_4$ (403.3) ber.: C, 71.48; H, 6.50; N, 3.47%.

TABELLE 1
 PHYSIKALISCHE DATEN, AUSBEUTEN UND ELEMENTARANALYSEN DER VERBINDUNGEN 2

	...1,3-dioxa-4-azonia- 2-boratacyclohexan	Schmp. ^a (°C) (umkrist.aus)	% Ausb. (Methode)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))				Molmasse ^b (Lösungsmittel)
					C	H	B	N	
2Aa	4,4-Dimethyl-2,2,6-triphenyl-...	171-172 (Ethanol/DMF)	100 (a) 100 (b)	C ₂₂ H ₂₄ BNO ₂ (345.3)	76.41 (76.53)	6.98 (7.01)	3.00 (3.13)	4.25 (4.06)	290 (±10) (DMF)
2Ab	4,4-Diethyl-6-methyl-2,2-diphenyl-...	151-152 (Ethanol)	95 (a) 90 (b) 90 (c)	C ₁₉ H ₂₆ BNO ₂ ^c (311.3)					285 (±10) (CHCl ₃)
2Ac	4,4,6-Triethyl-2,2-diphenyl-...	138-139 (Ethanol)	95 (b) 100 (c)	C ₂₀ H ₂₈ BNO ₂ ^c (325.3)			3.18 (3.33)		
2Ad	4,4-Diethyl-2,2,6-triphenyl-...	134-135 (Ethanol)	95 (b)	C ₂₄ H ₂₈ BNO ₂ (373.3)	77.10 (77.22)	7.51 (7.56)		3.70 (3.75)	
2Ae	4,4-Dibutyl-2,2-diphenyl-... ^d	131-132 (Ethanol)	85 (a) 75 (b)	C ₂₂ H ₃₂ BNO ₂ (353.3)	74.93 (74.79)	8.98 (9.13)		3.96 (3.97)	325 (±10) (CHCl ₃)
2Af	4,4-Dibenzyl-2,2-diphenyl-...	145 (Ethanol/DMF)	100 (a) 100 (b)	C ₂₈ H ₂₈ BNO ₂ (421.4)	79.44 (79.82)	6.79 (6.70)		3.38 (3.32)	
2Ag	4,4-Pentamethylen-2,2-diphenyl-... ^e	147-148 (Ethanol)	100 (b) 100 (c)	C ₁₉ H ₂₄ BNO ₂ (309.2)	73.63 (73.80)	7.96 (7.82)		3.31 (3.50)	278 (±5) (CHCl ₃)
2Ah	6-Ethyl-4,4-pentamethylen- 2,2-diphenyl-...	143-144 (Ethanol)	100 (b)	C ₂₁ H ₂₈ BNO ₂ ^c (337.3)				3.30 (3.51)	
2Ai	4,4-(3-Oxapentamethylen)- 2,2-diphenyl-... ^f	146-147 (Ethanol/CH ₃ CN)	98 (a) 80 (b)	C ₁₈ H ₂₂ BNO ₃ (311.2)	69.36 (69.47)	7.13 (7.12)		4.55 (4.50)	311
2Aj	6-Ethyl-4,4-(3-oxapentamethylen)- 2,2-diphenyl-...	129-130 (Ethanol)	98 (a) 100 (b)	C ₂₀ H ₂₆ BNO ₃ ^c (339.2)				3.59 (3.49)	310 (±5) (CHCl ₃)
2Ak	4,4-Hexamethylen-2,2-diphenyl-... ^g	133-134 (Ethanol)	97 (b)	C ₂₀ H ₂₆ BNO ₂ (323.3)	74.73 (74.31)	7.95 (8.11)		4.44 (4.33)	323
2Al	4,4-Hexamethylen-6-methyl- 2,2-diphenyl-... ^h	148-149 (Ethanol)	95 (a) 89 (b)	C ₂₁ H ₂₈ BNO ₂ (337.3)	74.81 (74.78)	8.22 (8.37)		4.20 (4.15)	290 (±5) (CHCl ₃)
2Am	6-Ethyl-4,4-hexamethylen- 2,2-diphenyl-... ⁱ	153-154 (CH ₃ CN)	100 (b)	C ₂₂ H ₃₀ BNO ₂ (351.3)	75.43 (75.22)	8.65 (8.61)		3.11 (3.08)	
2An	4,4-Hexamethylen-2,2,6-triphenyl-...	149-150 (Ethanol/DMF)	100 (b) 100 (c)	C ₂₆ H ₃₀ BNO ₂ (399.4)	78.49 (78.20)	7.53 (7.57)		2.92 (2.71)	3.45 (3.51)

fortgesetzt

TABELLE 1 (Fortsetzung)

	...-1,3-dioxa-4-azonia-2-boratacyclohexan	Schmp. ^a (°C) (umkrist.aus)	% Ausb. (Methode)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))				Molmasse ^b (Lösungsmittel)
					C	H	B	N	
2Ba	4,4,6-Trimethyl-2,2-bis-(4-methoxyphenyl)-... ^j	141 (Ethanol/PE)	59	C ₁₉ H ₂₅ BNO ₄ (342.2)	66.76 (66.69)	7.60 (7.36)		3.87 (4.09)	225 (±10) (DMF)
2Bb	4,4-Dibenzyl-2,2-bis(4-methoxyphenyl)-... ^j	99 (Ethanol)	83	C ₃₀ H ₃₂ BNO ₄ (481.4)	74.35 (74.85)	6.82 (6.70)		3.17 (2.91)	
2Bc	2,2-Bis(4-methoxyphenyl)-4,4-tetramethylen-...	134-135 (Ethanol)	34	C ₂₀ H ₂₆ BNO ₄ (355.2)	67.68 (67.62)	7.58 (7.38)		3.96 (3.94)	
2Bd	6-Methyl-2,2-bis(4-methoxyphenyl)-4,4-tetramethylen-...	133-134 (Ethanol)	81	C ₂₁ H ₂₈ BNO ₄ (369.2)	68.62 (68.31)	7.64 (7.67)		3.89 (3.79)	230 (±10) (DMF)
2Be	2,2-Bis(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-4,4-tetramethylen-... ^k	111 (Ethanol/Ether)	65	C ₂₆ H ₃₀ BNO ₄ (431.3)	72.29 (72.40)	7.07 (7.01)	2.04 (2.51)	3.02 (3.25)	431
2Bf	6-Methyl-2,2-bis(4-methoxyphenyl)-4,4-pentamethylen-...	138 (Ethanol)	53	C ₂₂ H ₃₀ BNO ₄ (383.3)	68.44 (68.94)	8.01 (7.89)		3.50 (3.65)	
2Bg	2,2-Bis(4-methoxyphenyl)-4,4-(3-oxapentamethylen)-...	136-137 (Ethanol/PE)	32	C ₂₀ H ₂₆ BNO ₅ (371.2)	64.70 (64.71)	7.13 (7.06)		3.79 (3.77)	
2Bh	4,4-Hexamethylen-2,2-bis(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-...	125 (Ethanol/Ether)	80	C ₂₈ H ₃₄ BNO ₄ (459.4)	73.28 (73.21)	7.60 (7.46)		3.03 (3.05)	
2Ca	4,4-Dibenzyl-2,2-bis(4-chlorophenyl)-... ^j	130 (Ethanol)	51	C ₂₈ H ₂₆ BCl ₂ NO ₂ (490.2)	68.17 (68.60)	5.42 (5.35)	2.02 (2.21)	2.60 (2.86)	231 (±10) (DMF)
2Cb	2,2-Bis(4-chlorophenyl)-4,4-tetramethylen-...	161 (Ethanol)	28	C ₁₈ H ₂₀ BCl ₂ NO ₂ (364.0)	59.32 (59.38)	5.55 (5.54)		3.76 (3.85)	
2Cc	2,2-Bis(4-chlorophenyl)-6-methyl-4,4-tetramethylen-... ^m	165-166 (Ethanol)	46	C ₁₉ H ₂₂ BCl ₂ NO ₂ (378.1)	60.12 (60.36)	6.07 (5.86)	2.47 (2.86)	3.76 (3.71)	378
2Cd	2,2-Bis(4-chlorophenyl)-4,4-(3-oxapentamethylen)-...	165 (Ethanol)	40	C ₁₈ H ₂₀ BCl ₂ NO ₃ (380.0)	56.64 (56.88)	5.40 (5.31)		3.72 (3.69)	
2Da	4,4,6-Trimethyl-2,2-di(1-naphthyl)-...	163-164 (DMF/Ether)	73	C ₂₅ H ₂₆ BNO ₂ (383.3)	78.30 (78.34)	6.99 (6.84)		3.74 (3.66)	
2Db	4,4-Diethyl-2,2-di(1-naphthyl)-...	158-160 (DMF/Ethanol)	89	C ₂₆ H ₂₈ BNO ₂ (397.3)	78.72 (78.60)	7.22 (7.10)		3.48 (3.55)	

TABELLE 2
 PHYSIKALISCHE DATEN, AUSBEUTEN UND ELEMENTARANALYSEN DER VERBINDUNGEN 7 UND 11

	Schmp. ^a (°C) (umkrist.aus)	% Ausb.	Summenformel (Molmasse)	Analysen (Gef. (ber.) (%))			Molmasse ^b (Lösungsmittel)
				C	H	B	
7	...spiro[(1,3-dioxo-4-azonia-2-borata-cyclohexan)-2,9'-(9'-borataxanthen)]						
7a	4,4-Diethyl-6-methyl-...	46	C ₁₉ H ₂₄ BNO ₃ (325,2)	70,30 (70,18)	7,49 (7,44)		4,38 (4,31)
7b	4,4-Pentamethylen-6-phenyl-... ^c	93	C ₂₅ H ₂₆ BNO ₃ (399,3)	75,14 (75,20)	6,55 (6,57)	2,79 (2,71)	3,31 (3,51)
7c	4,4-(3-Oxapentamethylen)-6-phenyl-...	67	C ₂₄ H ₂₄ BNO ₄ (401,6)	71,35 (71,87)	5,88 (6,02)		2,99 (3,49)
11	...spiro[(1,3-dioxo-4-azonia-2-borata-cyclohexan)-2,1'-(4',5'-dihydrodibenzo- <i>b,f</i>]boratepin)]						
11a	6-Phenyl-4,4-tetramethylen-... ^d	63	C ₂₆ H ₂₈ BNO ₂ (397,3)	78,47 (78,59)	7,41 (7,10)	3,13 (2,72)	3,53 (3,53)
11b	4,4-(3-Oxapentamethylen)-6-phenyl-...	85	C ₂₆ H ₂₈ BNO ₃ (413,3)	75,53 (75,55)	6,82 (6,83)		3,25 (3,39)
11c	4,4-Hexamethylen-6-phenyl-...	71	C ₂₈ H ₃₂ BNO ₂ (425,3)	79,45 (79,06)	7,66 (7,58)		2,67 (3,29)

^a Schmp. in der Regel = Umlagerungstemp.; teilweise auch Zers. ^b Dampfdruckosmometr im angegebenen Lösungsmittel; ohne Lösungsmittelangabe: massenspektrometr. ^c MS (70 eV, 200 °C); *m/e* = 414 (9%), 406 (7%), 399 (6%, *M*⁺), 398 (9%, *M* - 1), 397 (9%), 301 (9%), 240 (32%), 224 (23%), 212 (23%), 195 (27%), 183 (24%), 179 (23%), 168 (33%), 156 (7%), 136 (32%), 128 (11%), 104 (30%), 98 (100%), 77 (39%), 65 (24%) ^d MS (70 eV, 110 °C). *m/e* = 397 (85%, *M*⁺), 313 (39%), 252 (10%), 207 (25%), 191 (10%), 179 (70%), 165 (41%), 129 (11%), 117 (20%), 91 (57%), 84 (100%), 77 (73%), 55 (70%).

TABELLE 3. PHYSIKALISCHE DATEN, AUSBEUTEN UND ELEMENTARANALYSEN DER VERBINDUNGEN 3, 8 UND 12

	Schmp. (°C) (umkrist. aus)	% Ausb. (Methode)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))				Molmasse ^a
				C	H	B	N	
3	...							
3B	...-1-oxa-3-azonia-2-boratacyclopentan-2-(4-Methoxyphenoxy)-2-(4-methoxyphenyl)-3,3-tetramethylen-...		$C_{26}H_{30}BNO_4$ (431.4)					431
3C	2-(4-Chlorphenoxy)-2-(4-chlorphenyl)-5-methyl-3,3-tetramethylen-...	77 (b)	$C_{19}H_{22}BCl_2NO_2$ (378.1)	60.52 (60.36)	6.17 (5.86)	3.79 (3.71)		378
3Da	5-Methyl-2-(1-naphthyl)-2-(1-naphthyl)-3,3-tetramethylen-...	80 (a)	$C_{27}H_{28}BNO_2$ (409.3)	79.08 (79.23)	6.74 (6.90)	2.97 (3.42)		
3Db	2-(1-Naphthyl)-2-(1-naphthyl)-5-phenyl-3,3-tetramethylen-...	82 (b)	$C_{32}H_{30}BNO_2$ (471.4)	81.25 (81.53)	6.43 (6.42)	2.90 (2.97)		471
8	...-spiro[(1-oxa-3-azonia-2-boratacyclopentan)-2,2'-(dibenzo[<i>c,f</i>]-1',4',2'-dioxaboratepin)]							
8a	3,3-Diethyl-5-methyl-...							
8b	3,3-Pentamethylen-5-phenyl-... ^{e,f}	50 (b)	$C_{19}H_{24}BNO_3$ (325.2)	69.90 (70.18)	7.48 (7.44)	4.43 (4.31)		
8c	3,3-(3-Oxapentamethylen)-5-phenyl-... ^e	75 (b)	$C_{23}H_{26}BNO_3$ (399.3)	75.60 (75.20)	6.56 (6.57)	2.65 (2.71)	3.30 (3.51)	399
12	5-Phenyl-3,3-tetramethylen-spiro[(1-oxa-3-azonia-2-boratacyclopentan)-2,2'-oxa-3'-dihydrodibenzo[<i>c,g</i>]-1,2-oxaboratocin]] ^g	60 (b)	$C_{24}H_{24}BNO_4$ (401.6)	71.80 (71.87)	6.00 (6.02)	3.32 (3.49)		397
		70 (b)	$C_{26}H_{28}BNO_2$ (397.3)	79.03 (78.79)	7.62 (7.10)	3.08 (2.72)	3.47 (3.53)	

^a Massenspektrometrie. ^b Sehr hygroskopisch. MS (70 eV, 180 °C): $m/e = 431$ (4%, M^+), 416 (2%), 401 (3%), 391 (5%), 364 (9%), 324 (13%), 308 (100%), 241 (38%), 174 (99%), 134 (14%), 123 (40%), 84 (100%). ^c MS (70 eV, 170 °C): $m/e = 414$ (3%), 378 (9%, M^+), 377 (7%, M^+), 377 (7%, M^+), 377 (7%, M^+), 266 (20%), 250, 10%, 208 (8%), 128 (100%), 112 (71%), 84 (95%), 78 (64%). Farbreaktion mit Diphenylcarbazon [11a]: rötlich-violett. Eine Lösung in 10-proz. Methanol reagiert mit $FeCl_3$ zum violetten 1-Naphthol-Komplex. ^d MS (70 eV, 100 °C): $m/e = 471$ (30%, M^+), 462 (25%), 424 (32%), 404 (22%), 344 (30%), 328 (90%), 281 (42%), 217 (43%), 174 (77%), 154 (45%), 144 (73%), 128 (75%), 115 (65%), 104 (54%), 84 (100%), 77 (61%), 55 (63%). Farbreaktion mit Diphenylcarbazon [11a]: rötlich-violett. Farbreaktion mit $FeCl_3$ in 10-proz. Methanol: violett. ^e Farbreaktion mit Diphenylcarbazon [11a] in essigsaurer Lösung: violettrot. Farbreaktion mit $FeCl_3$ in 10-proz. Methanol: grün. ^f MS (70 eV, 150 °C): $m/e = 415$ (59%, M^+ + 16), 399 (100%, M^+), 301 (35%), 223 (62), 211 (100%), 195 (74%), 185 (76%), 179 (29%), 168 (36%), 156 (13%), 136 (66%), 128 (46%), 127 (25%), 105 (57%), 98 (100%), 77 (58%), 65 (26%), 39 (31%). ^g Farbreaktion mit Diphenylcarbazon [11a]: violettrot. Farbreaktion mit $FeCl_3$ in 10-proz. Methanol: schwach rot. MS (70 eV, 120 °C): $m/e = 397$ (46%, M^+), 313 (60%), 252 (2%), 207 (96%), 191 (68%), 179 (97%), 168 (88%), 129 (71%), 117 (38%), 91 (82%), 84 (100%), 77 (76%), 55 (60%).

4,4-Pentamethylen-6-phenyl-spiro[(1,3-dioxa-4-azonia-2-boratacyclohexan)-2,2'-(dibenzo[c,f]-1',4',2'-dioxaboratepin)] (9a). 1 mmol **8** wird in 10 ml Ethanol gelöst und mit einer Lösung von 1 mmol **1o** [5] in 10 ml Ethanol gemischt. Beim Erwärmen der Mischung erfolgt spontane Kristallisation. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wird das Kristallisat abgetrennt und ist nach dem Waschen mit Ethanol analysenrein. Ausb. 75–85%. Schmp. 205–208 °C (aus Ethanol). MS (70 eV, 180 °C): $m/e = 431$ (1%, $M + 16$), 415 (7%, M^+), 380 (2%), 338 (1%), 322 (2%), 310 (4%), 301 (6%), 240 (3%), 211 (43%), 195 (27%), 184 (80%), 157 (29%), 128 (25%), 127 (18%), 98 (100%), 91 (56%), 77 (55%).

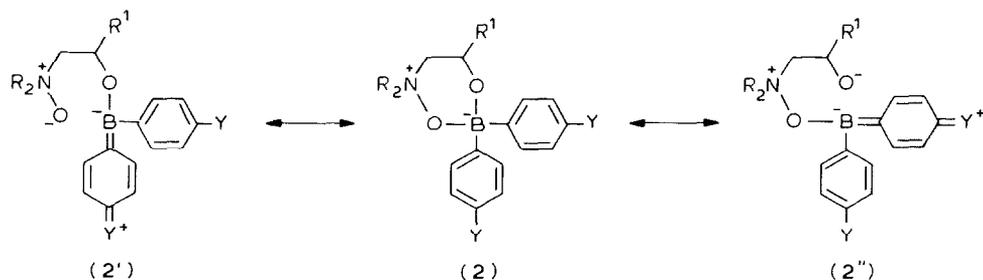
Gef.: C, 72.29; H, 6.32; N, 3.27. $C_{25}H_{26}BNO_4$ (415.3) ber.: C, 72.31; H, 6.31; N, 3.37%.

4,4-(3-Oxapentamethylen)-6-phenyl-spiro[(1,3-dioxa-4-azonia-2-boratacyclohexan)-2,2'-(dibenzo[c,f]-1',4',2'-dioxaboratepin)] (9b). 1 mmol **8** wird wie für **9a** beschrieben mit 1 mmol **1s** [5] umgesetzt. Ausb. 80%. Schmp. 186–189 °C (aus Ethanol). MS (70 eV, 160 °C): $m/e = 433$ (4%, $M + 16$), 417 (3%, M^+), 360 (1%), 340 (1%), 301 (1%), 254 (1%), 227 (2%), 211 (22%), 195 (7%), 183 (24%), 157 (11%), 144 (7%), 128 (7%), 127 (6%), 100 (100%), 91 (22%), 86 (4%), 77 (33%), 56 (86%).

Gef.: C, 68.99; H, 5.75; N, 3.21. $C_{24}H_{24}BNO_5$ (417.6) ber.: C, 69.12; H, 5.79; N, 3.35%.

Ergebnisse und Diskussion

Die nach bekannten Verfahren [3–8] gewonnenen *N*-Oxide **1** wurden mit verschiedenen Diarylborverbindungen wie Oxybis(diphenylboran) ($Y = H$, $X = OPh_2$), Triphenylboran ($Y = H$, $X = Ph$) oder *B*-Alkyloxy- und *B*-Aminoalkyloxydiarylboranen zu den Chelaten **2** umgesetzt. Die höchsten Ausbeuten wurden bei den Diphenylbor- (**2A**) und Di(1-naphthyl)borchelaten (**2D**) erzielt. Die 4-Methoxyphenyl- (**2B**) und 4-Chlorphenyl- (**2C**) erhielten wir durchweg mit schlechteren Erträgen, was auf eine substituentenbedingt verminderte Chelatstabilität bzw. erhöhte Solvolysebereitschaft deutet. Eine Erklärung bietet die Beteiligung der Substituenten über induktive und/oder mesomere Effekte ($2' \leftrightarrow 2 \leftrightarrow 2''$) an der Wechselwirkung des p_z -Orbitals des Bors mit dem π -Elektronensystem der *B*-Arylreste. Derartige Wechselwirkungen sind gut dokumentiert [16–18] und dürften die Acceptorstärke am diarylsubstituierten Bor beeinflussen.



Auch die ν_{16} -Ringstretschwingungen der *B*-Arylreste von **2**, die in den IR-Spektren um 1600 cm^{-1} auftreten, legen einen solchen Substituenteneinfluss nahe. Die Zunahme der relativen Intensität der ν_{16} -Bande von den Phenyl- und 1-Naphthyl-Derivaten **2A** und **2D** über die 4-Chlorphenyl- (**2C**) zu den 4-Methoxyphenyl-

Derivaten (**2B**) zeigt die Zunahme der Störung des Ring- π -Systems an [19] und deutet auch auf eine Erhöhung der π -Elektronendichte am Boratom. Somit entspricht die Intensitätszunahme bei den ν_{16} -Banden einer Abschwächung der Tetra-koordination am Bor und damit der Chelatstabilität bei **2**. Die stabilsten Chelat-typen (**2A**, **2D**) absorbieren nur geringfügig bzw. kaum erkennbar im Bereich um 1600 cm^{-1} . Eine quantitative Auswertung [19,20] der IR-Spektren von **2** wurde wegen der schlechten Löslichkeit der Diarylborchelate bislang noch nicht vorgenommen.

Die höhere Stabilität eines Diphenylborchelats vom Typ **2A** gegenüber einem Bis(4-chlorphenyl)borchelat vom Typ **2C** wurde am Beispiel **2Ca** demonstriert. Bei der Umsetzung von **2Ca** mit einer äquimolaren Menge *B*-(2-Aminoethoxy)diphenylboran erfolgte ein fast quantitativer Austausch der Diarylborenium-Ionen, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}^+$ gegen $(4\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{B}^+$, und man erhielt 95% **2Af** neben 97% *B*-(2-Aminoethoxy)-bis(4-chlorphenyl)boran. Ein weiterer Hinweis auf die unterschiedliche Chelatstabilität in Lösung ergibt sich aus den Werten der osmometrischen Molmassebestimmungen bei verschiedenen Verbindungen **2**. Derivate des Typs **2A** und **2D** zeigten in Chloroform oder Dimethylformamid Werte zwischen 84 und 92% der berechneten Molmasse, während die labileren Chelate vom Typ **2B** und **2C** in Dimethylformamid zwischen 47 und 66% der berechneten Werte ergaben. Dies entspricht den Befunden bei osmometrischen Analysen anderer Diarylborchelate in polaren Lösungsmitteln [21].

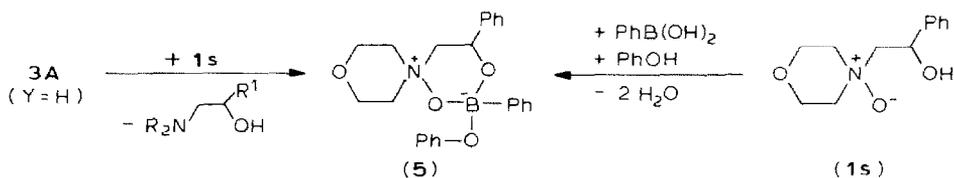
Die für **2A** bereits beschriebene Thermo-Umlagerung [2] wurde nun auch bei den *para*-substituierten Analogon **2B** und **2C** sowie bei dem Di(1-naphthyl)borchelattyp **2D** untersucht. Um den Anteil an Zersetzungsprodukten zu vermindern, wurde neben der Festkörperreaktion im Schmelzrohr auch die Thermolyse in flüssigem Medium durchgeführt. Dazu wurden die Substanzproben in wasserfreiem Xylol suspendiert und bis zur "Lösung", d.h. bis zur beendeten Reaktion, unter Rückfluss erhitzt. Die Löslichkeit der Umlagerungsprodukte in heissem Xylol erlaubte dieses Verfahren, das mindestens 15 Min beanspruchte, während die Feststoff-Thermolyse bei Erreichen der Umlagerungstemperatur schlagartig exotherm abläuft. Erste thermoanalytische Messungen [24] zeigen Reaktionsenthalpien in der Größenordnung von $\Delta H = -200$ bis -250 kJ mol^{-1} .

Die Hydrolyse der Umlagerungsprodukte **3B** und **3C** zeigte durch das Auftreten von ausschliesslich *para*-substituierten Phenolen in den Hydrolysegemischen, dass die Abspaltung der Arylreste vom Bor und die Neuverknüpfung mit dem Sauerstoff am gleichen C-Atom des Arylringes erfolgen. Eine isomere Struktur **4** ist also auszuschliessen.

In den IR-Spektren der Umlagerungsprodukte **3** fällt besonders die Verstärkung der Intensität der ν_{16} -Bande um 1600 cm^{-1} im Vergleich mit den Ausgangschelaten **2** auf, was auf die Umwandlung von jeweils einem *B*-Aryl- in einen *B*-Aryloxy-Liganden hindeutet [19].

Die Umchelatisierung einiger Verbindungen vom Typ **3A** ($\text{Y} = \text{H}$ [2]) mit einem zweizähligen Aminoxid-Liganden **1s** führte unter Austausch des Amin-Liganden gegen den Aminoxid-Liganden zu dem neuen Chelattyp **5**, dessen Struktur durch Synthese aus **1s**, Phenylboronsäure und Phenol bestätigt wurde. Die Entstehung von **5** aus **3** stützt die Formulierung **3** zusätzlich.

Um einen weiteren Nachweis der Identität von Spaltungs- und Rekombinations-Stelle am *B*-Arylrest und gleichzeitig einen Beleg für den intramolekularen Ablauf



der thermolytischen Isomerisierung zu erhalten, synthetisierten wir die 9-Boraxanthenderivate **7** und die Dibenzoborepinderivate **11**, in denen die *B*-Arylreste durch eine Ether- bzw. Ethylen-Brücke zusätzlich fixiert sind. In den IR-Spektren von **7** sind, wie schon bei **2B** im Vergleich mit **2A** festgestellt, die Absorptionen um 1600 cm^{-1} deutlich intensiver als bei **11**, was dem höheren Ausmass der Verzerrung des π -Systems bei aryloxysubstituierten Arylderivaten entspricht [19].

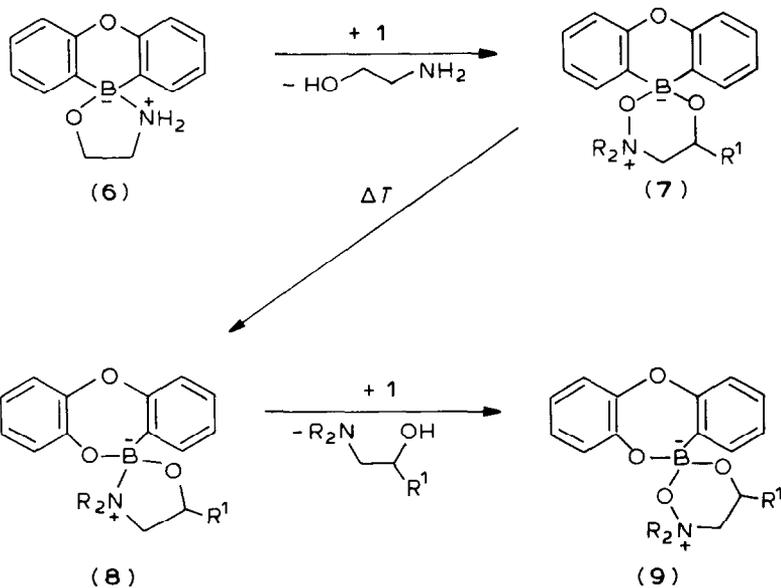
Beim Rückflusserhitzen von **7** und **11** in Xylol erhielten wir die Isomeren **8** bzw. **12**. Eine Vergleich der IR-Spektren von **7** und **8** zeigt wie der Vergleich von **11** und **12** ausser den Veränderungen im Fingerprint-Gebiet eine deutliche Verstärkung der Intensität der 1500 cm^{-1} -Aromatenbande bei beiden Isomerenpaaren als charakteristisches Indiz für die Umlagerung. Die Absorptionsverstärkung bei 1500 cm^{-1} dürfte auf den Einschub des Sauerstoffs zwischen Bor und Arylkohlenstoff hinweisen, da die Einführung einer elektronenabgebenden Funktion in der Regel die Bandenintensität erhöht [22] (Schema 2 und 3).

Die Struktur der Umlagerungsprodukte **8** wurde auch durch Umchelatisierung von **8** mit **1** gesichert. Dazu wurde jeweils eine der Verbindungen **8** (a,b oder c) mit **1o** oder **1s** umgesetzt. Der Austausch des zweizähligen Amin-Liganden in **8** gegen den zweizähligen Aminoxid-Liganden erfolgte glatt, und die um ein Sauerstoffatom reicheren Chelate **9a** bzw. **9b** entstanden in guten Ausbeuten.

Bei sämtlichen Umlagerungsprodukten (**3**, **8** und **12**) sowie deren umchelatisierten Derivaten **5** und **9** bleibt die tiefblaue Farbreaktion mit Diphenylcarbazon aus, die für Diarylborchelate kennzeichnend ist [11]. Dafür treten rosa- bis violettrote Färbungen auf, die eine Monoarylborkomponente anzeigen [11a].

Die Massenspektren der Diarylborchelate **2**, **7** und **11** gleichen bis auf Intensitätsunterschiede im wesentlichen den Massenspektren der entsprechenden Umlagerungsprodukte **3**, **8** und **12**. Dies ist dadurch erklärbar, dass bei den nötigen Einlasstemperaturen bei **2**, **7** und **11** die gleichen Thermolysereaktionen stattfinden wie sie makrochemisch durchgeführt wurden. Als gemeinsame wichtige Schlüsselbruchstücke treten in den Massenspektren aller gemessenen Verbindungen regelmässig die beiden Fragmente $(\text{ArBOAr})^+$ und $(\text{R}_2\text{N}=\text{CH}_2)^+$ auf. Bei den Diarylborchelaten mit frei beweglichen *B*-Aryl-Liganden (**2**) und deren Umlagerungsprodukten (**3**) wird als prominentes Bruchstück ausserdem $(M^+ - \text{OAr})$ gefunden. Daneben tauchen Artefakte aus thermolytischen Reaktionen während der Messung auf, am häufigsten die Bruchstücke $(\text{ArBO})^+$ und dessen Trimer $(\text{ArBO})_3^+$ sowie $(\text{ArB}[\text{OAr}]_2)^+$, weiterhin auch $(\text{Ar}_2\text{B})^+$ und $(\text{Ar}_2\text{BOAr})^+$. Bei **7b** und bei **8b** wird ein $(M^+ + 15)$ - bzw. $(M^+ + 16)$ -Fragment registriert. Dabei könnte es sich um ein Artefakt handeln, das durch Aufnahme von einem Sauerstoff in das Dibenzo[*c,f*]-1,4,2-dioxaborepin-Ringsystem entstanden sein könnte. Ein ähnliches Fragment erscheint auch bei **9a** und **9b** jeweils mit der Masse $(M^+ + 16)$. Die Herkunft des Sauerstoffs ist unklar. Bei **7** und **9** [23] könnte er von dem Aminoxid-Liganden geliefert werden und in einer Thermoreaktion von der Dibenzoborepinkomponente

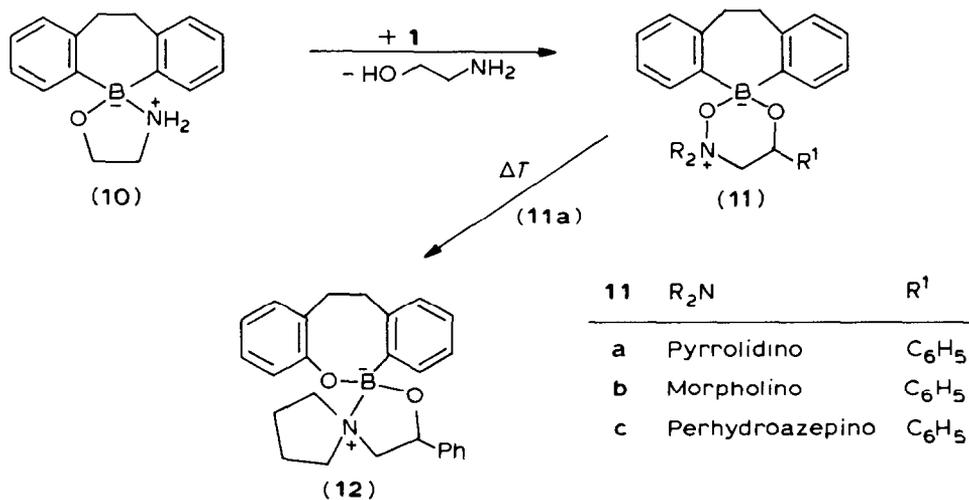
SCHEMA 2



7, 8	R ₂ N	R ¹
a	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₃
b	Piperidino	C ₆ H ₅
c	Morpholino	C ₆ H ₅

9	R ₂ N	R ¹
a	Piperidino	C ₆ H ₅
b	Morpholino	C ₆ H ₅

SCHEMA 3



aufgenommen werden. Gestützt wird diese Annahme durch die in den Spektren von **7**, **8** und **9** auftretenden Fragmente $m/e = 211$ und 212 , denen ein $(\text{O}[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{BO}_2)^+$ - bzw. $(\text{O}[\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{BO}_2\text{H})^+$ -Ion zugrunde liegt.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten, dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig sowie der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Stöckheim, für die Aufnahme von ^1H -NMR- und Massenspektren, Prof. Dr. H. Nöth, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, für die Aufnahme von ^{11}B -NMR-Spektren.

Literatur und Anmerkungen

- 1 (a) R. Köster und Y. Morita, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 589; (b) R. Köster und Y. Morita, *Liebigs Ann. Chem.*, 704 (1967) 70.
- 2 W. Kliegel, *Liebigs Ann. Chem.*, 763 (1972) 61.
- 3 (a) L.W. Jones und R.T. Major, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 1527, (b) L.W. Jones und R.T. Major, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930) 1078.
- 4 J. Lauer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [5], 1 (1934) 857; C., (1935) I. 712.
- 5 H. Möhrle, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.*, 300 (1967) 339.
- 6 W. Kliegel, *Z. Chem.*, 9 (1969) 112
- 7 J.G. Cannon, J.G. Rose, D.E. Nerland und L.L. Darko, *J. Heterocycl. Chem.*, 6 (1969) 747.
- 8 (a) G. Zinner und W. Ritter, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 217; (b) G. Zinner, W. Ritter und W. Kliegel, *Pharmazie*, 20 (1965) 219; wie bereits in Lit. 6 und 7 dargelegt, ist den in Lit. 8a, b beschriebenen Addukten von *N*-Hydroxy-dialkylaminen und Oxiranen die *N*-Oxid-Struktur **1** zuzuschreiben
- 9 M.F. Zienty und H.C. Stalter, *US-Pat.* 3 309 399 v. 14.3.1964, *C.A.*, 67 (1967) 73328 f
- 10 H.J. Roth und B. Miller, *Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges.*, 297 (1964) 524.
- 11 (a) R. Neu, *Z. Anal. Chem.*, 176 (1960) 343; (b) B. Friese und F. Umland, *Anal. Chim. Acta*, 96 (1978) 303, dort weitere Lit.
- 12 R.L. Letsinger, I. Skoog und N. Remes, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2489.
- 13 T.P. Povlock und W.T. Lippincott, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5409.
- 14 R.L. Letsinger und N. Remes, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5176.
- 15 Für die Messung und Diskussion der ^{11}B -NMR-Spektren (32.1 MHz) danken wir H. Noth.
- 16 B. Wrackmeyer und H. Noth, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1075.
- 17 H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer-Verlag, Berlin 1978.
- 18 B. Wrackmeyer, *Progr. NMR Spectroscopy*, 12 (1979) 227.
- 19 R. Katritzky und R.D. Topsom, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1970) 86.
- 20 R.T.C. Brownlee, D.C. Cameron, R.D. Topsom, A.R. Katritzky und A.F. Pozharsky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1974) 247.
- 21 (a) W. Kliegel und H. Becker, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2067; (b) W. Kliegel, B. Enders und H. Becker, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 27; (c) W. Kliegel und L. Preu, *Liebigs Ann. Chem.*, (1983) 1937.
- 22 H. Gunzler und H. Bock, *IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1975, S.172.
- 23 Bei Verbindung **8b** könnte eine Verunreinigung mit dem Isomeren **7b** nach nicht vollständig abgelauener Thermoumlagerung die Anwesenheit von Aminoxid-Sauerstoff erklären.
- 24 H.K. Cammenga, S. Sarge und W. Kliegel, 10th International Symposium on the Reactivity of Solids, Dijon, Aug. 27–Sept.1, 1984; in Vorbereitung.