

# IR-Spektroskopische Untersuchungen an 1,3-Dioxa- und 1,3-Diaza-2-boracyclopentanderivaten

Von

**A. Meller und H. Marecek**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Juli 1967)

Die IR-Spektren von mehreren Dioxa- und Diazaboracyclopentanderivaten wurden zusammen mit jenen von C-deutierten Verbindungen untersucht. Besonderer Wert wurde auf die Klärung von Kopplungen zwischen  $\nu$  BN-,  $\nu$  BO- und  $\delta$  CH<sub>3</sub>-Schwingungen im Bereich zwischen 1550 bis 1300 cm<sup>-1</sup> gelegt.

IR-spectra of several dioxa- and diaza-boracyclopentanes have been studied together with those of some C-deuterated analogues. Special attention has been given to coupling effects of  $\nu$  BN-,  $\nu$  BO-, and  $\delta$  CH<sub>3</sub>-modes in the 1550—1300 cm<sup>-1</sup> region.

Nach dem unlängst über N- und O-methylsubstituierte Borazin- und Boroxinderivate berichtet wurde<sup>1-4</sup>, deren Spektren im Bereich zwischen 1600 und 1300 cm<sup>-1</sup> starke Kopplungserscheinungen zeigen, war zu erwarten, daß ähnliche Kopplungen auch in 1,3-Dioxa- und 1,3-Diaza-2-boracyclopentanderivaten auftreten. Von besonderem Interesse schien dabei die Lage von BN- und BO-Valenzschwingungen in den entsprechenden Alkoxyaminoboranen in denen am Bor die Gruppierungen

<sup>1</sup> A. Meller und E. Schaschel, Mh. Chem. **98**, 390 (1967).

<sup>2</sup> A. Meller und M. Wechsberg, Mh. Chem. **98**, 513 (1967).

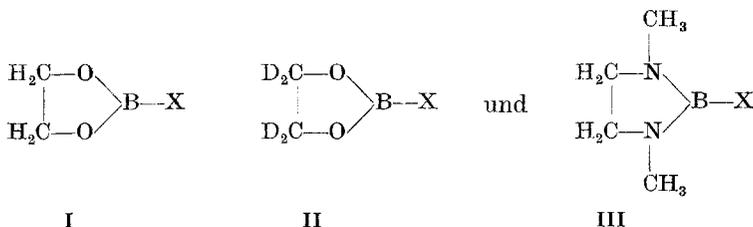
<sup>3</sup> A. Meller und E. Schaschel, Mh. Chem. **98**, 1358 (1967).

<sup>4</sup> A. Meller, Mh. Chem. **98**, 2014 (1967).



und die Symmetrieverhältnisse solcher Verbindungen wurden von *Goubeau* und *Zappel*<sup>9</sup> eingehend erörtert.

Soweit frühere Untersuchungen vorliegen, wurde jedoch weitgehend vom Prinzip unverbundener Gruppenfrequenzen Gebrauch gemacht, das in vielen Bor—Sauerstoff- und Bor—Stickstoffverbindungen nicht zutrifft. Wir haben daher eine Reihe von Verbindungen der Typen



dargestellt und ihre IR-Spektren besonders im Hinblick auf die hochfrequenten Ringvalenzschwingungen und ihre Abhängigkeit von B—X untersucht. Im Einzelnen handelt es sich dabei um folgende Derivate der oben bezeichneten Grundkörper:

- I: X = Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Verb. 1—5)  
 II: X = Cl, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, N(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Verb. 6—8)  
 III: X = Cl, OCH<sub>3</sub>, OCD<sub>3</sub> (Verb. 9—11)

Die Spektren der untersuchten Verbindungen sind in den Tab. I bis IV wiedergegeben, wobei die Einteilung so getroffen ist, daß die Spektren der deuterierten und nicht-deuterierten Analogen einander gegenübergestellt sind. Dabei fällt auf, daß zum Teil weniger Banden auftreten als man auf Grund der Symmetriebetrachtungen erwarten sollte. Dies ist sicher teilweise auf zufällige Entartungen zurückzuführen<sup>9</sup>, andererseits auch darauf, daß manche Banden nur geringe Intensität aufweisen und von ihrer Zuordnung mangels Unterscheidbarkeit von Oberton- bzw. Kombinationsbanden in dieser Arbeit abgesehen werden muß.

Die in den Tabellen gegebenen Zuordnungen stützen sich auf den Vergleich der Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen, auf frühere Untersuchungen an ähnlichen Systemen<sup>1-5, 9</sup> und auf ein Manuskript über das Schwingungsspektrum von Äthylenglykol<sup>12</sup>, für dessen freundliche Überlassung wir Herrn Dr. K. Niedenzu verbindlichst danken.

Bei den Verbindungen in Tab. I zeigen sich große Unterschiede der Spektren zwischen den Spektren von 1 und 6 einerseits und 2 andererseits, was zweifellos auf Kopplungen im System O<sub>2</sub>B-Phenyl zurückzuführen ist. In 6 liegt die im Wesentlichen durch  $\nu_{\text{as}}\text{BO}_2$  zu beschreibende Ringschwingung bei 1423 + 1460 cm<sup>-1</sup> und zeigt die erwartete deutliche Isotopenaufspaltung. In 1 fällt die höherfrequente <sup>10</sup>BO<sub>2</sub>-Bande mit

Tabelle 1

Zuordnung	1 (CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> BCl	2 (CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> BC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6 (CD <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> BCl	Zuordnung
v CH <sub>ar</sub> .		{ 3080 w 3060 sh 3030 sh 2980 m		
v CH <sub>2</sub>	{ 2980 m 2955 m 2915 sh	2915 s	{ 2245 m 2180 vw 2140 w 2120 m	v CD <sub>2</sub>
oc <sub>ar</sub>		{ 1970 w 1905 w 1835 w 1700 vw 1650 w		
C=C <sub>ar</sub>		{ 1606 s 1503 m		
δ CH <sub>2</sub> + ν <sub>as</sub> <sup>10</sup> BO <sub>2</sub>	1492 sh 1480 s	1484 m 1446 m	1460 s	ν <sub>as</sub> <sup>10</sup> BO <sub>2</sub>
ν <sub>as</sub> <sup>11</sup> BO <sub>2</sub>	1428 ss 1405 w		1423 ss	ν <sub>as</sub> <sup>11</sup> BO <sub>2</sub>
ν <sub>as</sub> BO <sub>2</sub> verk.		{ 1400 s 1376 ss 1342 ss		
v BO <sub>2</sub> (Kl.?)	{ 1387 m 1360 ss 1313 m 1290 m		{ 1362 m 1346 m 1303 m	v BO <sub>2</sub> (Kl.?)
ν <sub>s</sub> BO <sub>2</sub>	{ 1252 s 1237 ss	{ 1240 sh 1219 ss	{ 1264 ss 1246 s 1215 m	ν <sub>s</sub> BO <sub>2</sub> verk.
γ CH <sub>2</sub>	1218 s 1114 w		1120 w	
v CO	1063 s 1028 sh	1099 ss 1073 w 1032 s 1005 w 990 s	1098 m 1086 m	v CO ar (2) ar ar
v CC oder ρ CH <sub>2</sub>	980 vw 940 m 905 w	945 s 805 w 767 m 703 ss 665 m	994 s 975 m 940 w 915 w 798 m	γ CD <sub>2</sub> γ CD <sub>2</sub> τ CD <sub>2</sub>

es = extrem stark, ss = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, ar = aromatisch, oc = Oberton bzw. Kombinationsbande.

Tabelle 2

Zuordnung	<sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> BN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>7</sup> (CD <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> BN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<sup>8</sup> (CD <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> BN(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zuordnung
ν CH	$\left. \begin{array}{l} 2965 \text{ s} \\ 2920 \text{ m} \\ 2895 \text{ ss} \\ 2840 \text{ w} \\ 2800 \text{ s} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 2990 \text{ w} \\ 2925 \text{ m} \\ 2875 \text{ m} \\ 2840 \text{ vw} \\ 2805 \text{ m} \end{array} \right\}$		ν CH
ν CD <sub>2</sub>		$\left. \begin{array}{l} 2235 \text{ m} \\ 2200 \text{ sh} \\ 2145 \text{ w} \\ 2100 \text{ w} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 2225 \text{ m} \\ 2177 \text{ m} \\ 2136 \text{ w} \\ 2100 \text{ w} \\ 2060 \text{ s} \end{array} \right\}$	ν CD
ν <sup>10</sup> BN	1610 m 1590 sh	1599 m		
ν <sup>11</sup> BN, δ CH <sub>3</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} 1582 \text{ s} \\ 1551 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1577 \text{ m} \\ 1550 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1563 \text{ sh} \\ 1556 \text{ s} \\ 1522 \text{ sh} \\ 1514 \text{ ss} \end{array} \right.$	ν <sup>10</sup> BN
				ν <sup>11</sup> BN
δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>	1480 w 1456 s	1453 ss	1445 sh	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
δ CH <sub>3</sub> , ν <sup>11</sup> BN	1428 ss	1429 s		δ CH <sub>3</sub> , ν <sup>11</sup> BN
δ CH <sub>2</sub> , ν <sub>as</sub> BO <sub>2</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} 1400 \text{ w} \\ 1385 \text{ s} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1405 \text{ w} \\ 1370 \text{ m(b)} \\ 1340 \text{ sh} \\ 1320 \text{ m} \\ 1305 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1340 \text{ s} \\ 1302 \text{ ss} \end{array} \right.$	ν <sub>as</sub> <sup>10</sup> BO <sub>2</sub> ν <sub>as</sub> <sup>11</sup> BO <sub>2</sub>
ν <sub>as</sub> BO <sub>2</sub> , δ CH <sub>2</sub> + ν <sub>s</sub> BO <sub>2</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} 1290 \text{ w} \\ 1250 \text{ m} \\ 1235 \text{ s} \\ 1210 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1229 \text{ w} \\ 1214 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1202 \text{ w} \\ 1177 \text{ s} \end{array} \right.$	ν <sub>s</sub> BO <sub>2</sub>
ν <sub>as</sub> NC <sub>2</sub>	1185 w	1150 w		
ν CO	1075 w	1106 sh	1100 sh	δ CD <sub>3</sub>
	1062 s	1097 ss 1076 w 1062 w 1050 m	1088 ss 1065 w 1055 w	ν CO + ν <sub>as</sub> NC <sub>2</sub> δ CD <sub>3</sub>
ν <sub>s</sub> NC <sub>2</sub> (?)	1029 w	1029 w 990 m	982 m	γ CD <sub>2</sub>
	972 s 939 s	980 w 945 s 910 w	945 w 920 w 840 m	τ CD <sub>2</sub> ρ CD <sub>3</sub>
	795 w(b)	780 w	795 w 725 vw(b)	
	670 m 665 s	660 m 645 m	670 w 640 m	

Tabelle 3

Zuordnung	<sup>4</sup> (CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> BNHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>5</sup> (CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> BNHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Zuordnung
v NH	3455 m	3432 m	v NH
		3365 w	
		3060 w } 3030 m }	v CH <sub>ar</sub>
		2965 s	
v CH <sub>al</sub> .	2965 ss		v CH <sub>al</sub>
	2930 vw		
	2895 ss	2902 ss	
	2850 sh		
		1928 w } 1844 w }	oC <sub>ar</sub>
		1700 w }	
	1680 w(b)		
		1608 ss	C=C <sub>ar</sub>
		1597 ss	
v <sup>10</sup> BN	1560 m	1540 sh	v <sup>10</sup> BN
		1530 sh	
v <sup>11</sup> BN	1525 ss	1513 es	v <sup>11</sup> BN
		1502 ss	C=C <sub>ar</sub>
δ CH <sub>2</sub>	1480 s	1480 m	δ CH <sub>2</sub>
δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>	1446 m	1450 sh	
	1420 m	1440 ss	ar
v BO <sub>2</sub> (Kl.?), γ CH <sub>2</sub>	1402 ss	1410 ss	v BO <sub>2</sub> (Kl.?), γ CH <sub>2</sub>
δ <sub>s</sub> CH <sub>3</sub>	1370 w	1380 w	
v <sub>as</sub> BO <sub>2</sub>	1340 sh	1362 sh } 1319 ss } 1280 w	v <sub>as</sub> BO <sub>2</sub>
		1297 w	v NC <sub>ar</sub> (?)
		1298 vw	
v <sub>s</sub> BO <sub>2</sub>	1222 sh	1210 m } 1203 s <sub>s</sub> }	v <sub>s</sub> BO <sub>2</sub>
	1140 w	1155 w	
		1120 vw	
		1110 vw	
v N—C	1070 s	1078 w	ar
	1060 sh		
v CO	1037 ss	1051 ss	v CO
		1030 m	ar
		999 w	ar
v C—C oder ρ CH <sub>2</sub>	940 s	945 s	v C—C oder ρ CH <sub>2</sub>
	912 w		
		890 m	
		880 s	
	CCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	
	680 sh		
	670 m		
	642 s		

Tabelle 4

Zuordnung	9 (CH <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> BCl	10 (CH <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BOCH <sub>3</sub>	11 (CH <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BOCD <sub>2</sub>	Zuordnung															
ν CH	$\left\{ \begin{array}{l} 2970 \text{ m} \\ 2895 \text{ s} \\ 2855 \text{ ss} \\ 2788 \text{ s} \\ 2445 \text{ w} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2962 \text{ m} \\ 2880 \text{ sh} \\ 2840 \text{ ss} \\ 2780 \text{ m} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2965 \text{ m} \\ 2880 \text{ sh} \\ 2840 \text{ ss(b)} \\ 2782 \text{ s} \\ 2220 \text{ m} \\ 2135 \text{ w} \\ 2070 \text{ s} \end{array} \right.$	ν CH															
					ν CD <sub>3</sub>														
						ν <sub>as</sub> BN <sub>2</sub> , δ (N)—CH <sub>3</sub>	$\left\{ \begin{array}{l} 1530 \text{ sh} \\ 1513 \text{ ss} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1550 \text{ sh} \\ 1530 \text{ sh} \\ 1513 \text{ ss} \\ 1505 \text{ ss} \end{array} \right.$	ν <sub>as</sub> BN <sub>2</sub> , (N)—CH <sub>3</sub>										
										δ (O)—CH <sub>3</sub>	1505 ss	1486 m	1480 s	δ CH <sub>2</sub>					
															δ CH <sub>2</sub>	1474 m	1444 ss	1444 ss	δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>
δ <sub>as</sub> CH <sub>3</sub>	1448 ss	1405 ss	1407 ss	δ CH <sub>3</sub> , ν <sub>as</sub> BN <sub>2</sub>															
					δ CH <sub>3</sub> , ν <sub>as</sub> BN <sub>2</sub>														
						ν BO	1340 ss	1349 ss	1349 ss										
										ν <sub>s</sub> BN <sub>2</sub>	1298 ss	1296 ss	1299 ss	γ CH <sub>2</sub>					
															γ CH <sub>2</sub>	1240 ss	1260 m	1240 m(b)	ρ (N)—CH <sub>3</sub>
ρ (N)—CH <sub>3</sub>	1210 s	1215 s	1215 s	δ CD <sub>3</sub>															
					1180 vw														
						1110 w	1095 s	1065 s	1072 m										
										ν NC (ρ CH <sub>3</sub> ?)	1070 vw	1007 s	1050 s	ν CO					
															ν CO	987 w	987 m	987 m	ν C—C (ν Ring)
967 vw	945 w	947 m	942 m	925 sh															
					945 w														
						892 w	770 vw	770 vw	770 vw										
										770 vw	730 w	695 vw	692 vw	678 w					
															730 w	650 sh	650 sh	650 sh	630 s
695 vw	650 sh	630 s	630 s	630 s															
					650 sh														
						630 s	630 s	630 s	630 s										

δ CH<sub>2</sub> zusammen. Beim Vergleich mit dem Spektrum von Äthylenglykol<sup>12</sup> stellt man eine kräftige Frequenzzunahme für δ CH<sub>2</sub> fest, eine Erscheinung, die für δ (B—N)—CH<sub>2</sub>— bzw. δ (B—O)—CH<sub>2</sub>— charakteristisch ist. Der Spektrenvergleich zeigt, daß die Banden bei 1360 + 1388 cm<sup>-1</sup> (in 1) bzw. 1341 + 1366 cm<sup>-1</sup> (in 6) sowie jene um 1250 cm<sup>-1</sup> und bei 1063 cm<sup>-1</sup> (in 1)

<sup>12</sup> W. Sawodny, K. Niedenzu und J. W. Dawson, Spectrochim Acta 23 A, 799 (1967).

und  $1098\text{ cm}^{-1}$  (in **6**) ebenfalls Ringvalenzschwingungen zuzuordnen sind. In **2** treten entsprechende Absorptionen zwischen  $1340$  und  $1400\text{ cm}^{-1}$ , bei  $1219 + 1240\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1099\text{ cm}^{-1}$  auf,  $\nu_{\text{as}}\text{BO}_2$  liegt also — wie auch in anderen Dialkoxyphenylboranen<sup>13</sup> — unter  $1400\text{ cm}^{-1}$ .

Bei den in Tab. 2 zusammengefaßten Verbindungen ist das Spektrum von **8**  $(\text{CD}_2\text{O})_2\text{BN}(\text{CD}_3)_2$  (Abb. 1) am einfachsten zu interpretieren, zumal über die Gruppierung  $\text{B}-\text{N}(\text{CD}_3)_2$  reichliches Vergleichsmaterial<sup>1, 3, 4</sup>

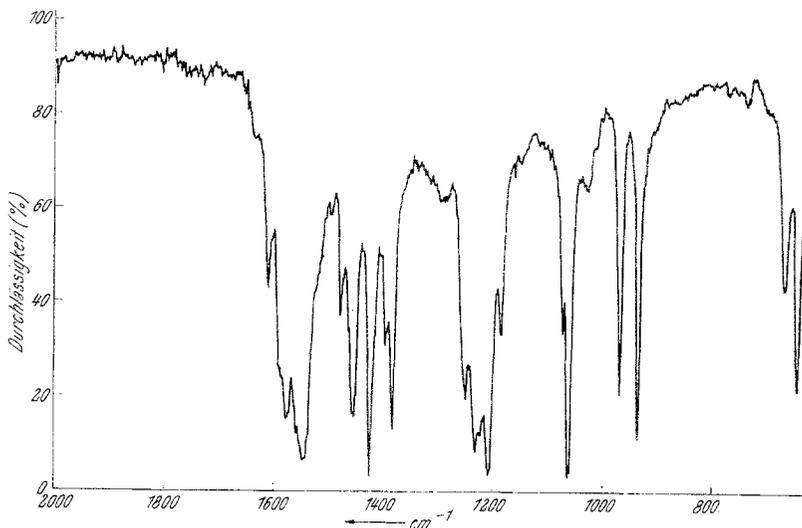


Abb. 1. 2-Dimethylamino-1,3-dioxa-2-bora-cyclopentan (**3**, in  $\text{CCl}_4$ )

vorliegt. Beim Vergleich mit den nicht- bzw. teildeutierten Verbindungen **3** (Abb. 2) bzw. **7** (Abb. 3) zeigen sich starke Kopplungen im ganzen  $\text{NaCl}$ -Bereich. Die Kopplung zwischen  $\nu\text{BN}$  und  $\nu_{\text{as}}\text{BO}_2$  führt zu einer sehr hochfrequenten Lage von  $\nu\text{BN}$  und einer sehr niederfrequenten von  $\nu_{\text{as}}\text{BO}_2$ , wie das Spektrum von **8** klar zeigt. Auf eine solche Wechselwirkung in ähnlichen Verbindungen wurde schon von Lappert<sup>5</sup> hingewiesen. Im Spektrum von **3** wird  $\nu\text{BN}$  durch Kopplung mit  $\delta\text{CH}_3$  weiter erhöht und  $\delta_s\text{CH}_3$  erniedrigt, während  $\nu_{\text{as}}\text{BO}_2$  mit einer  $\text{CH}_2$ -Deformationsschwingung koppelt wie der Vergleich der Spektren von **7** und **8** mit jenem von **3** zeigt. Dadurch kommt es auch im Bereich zwischen  $1400$  und  $1200\text{ cm}^{-1}$  zur Ausbildung von Banden mit gemischtem Schwingungscharakter und einer weiteren Erniedrigung von  $\nu_{\text{as}}\text{BO}_2$  in **3**. Im Spektrum von **3** gibt es im Bereich von  $1600$ — $1200\text{ cm}^{-1}$  außer  $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$  keine einzige Bande, die als charakteristische Gruppenfrequenz zu bezeichnen ist. Die Aufhebung der Wechselwirkungen von  $\nu\text{BN}$  bzw.  $\nu_{\text{as}}\text{BO}_2$  führt im Spek-

<sup>13</sup> J. E. Burck, W. Gerrard, M. Goldstein, E. F. Mooney und H. A. Willis, Spectrochim. Acta [London] **18**, 1403 (1962).

trum von **8** zu den klar in  $^{10}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}$ -Anteile aufgespaltenen Banden um  $1500$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$ , die ihrerseits ebenfalls gemischten Schwingungs-

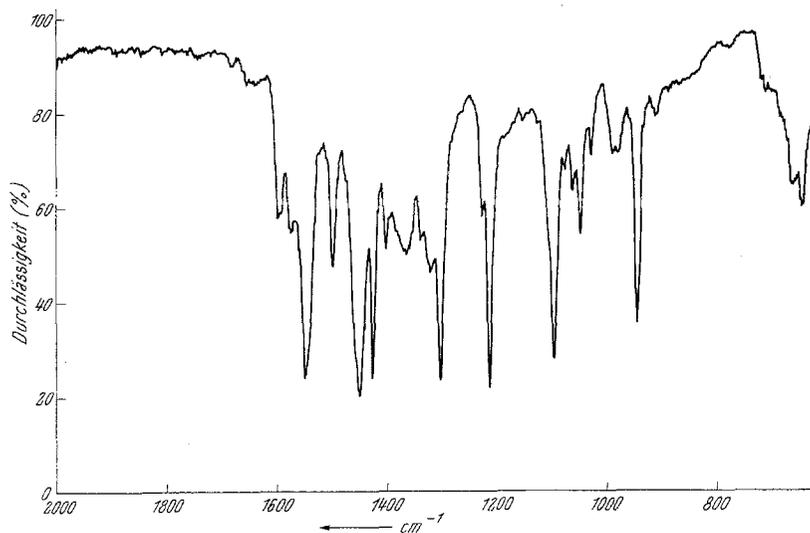


Abb. 2. 2-Dimethylamino-1,3-dioxo-2-bora-cyclopentan( $d_4$ ) (**7**, in  $\text{CCl}_4$ )

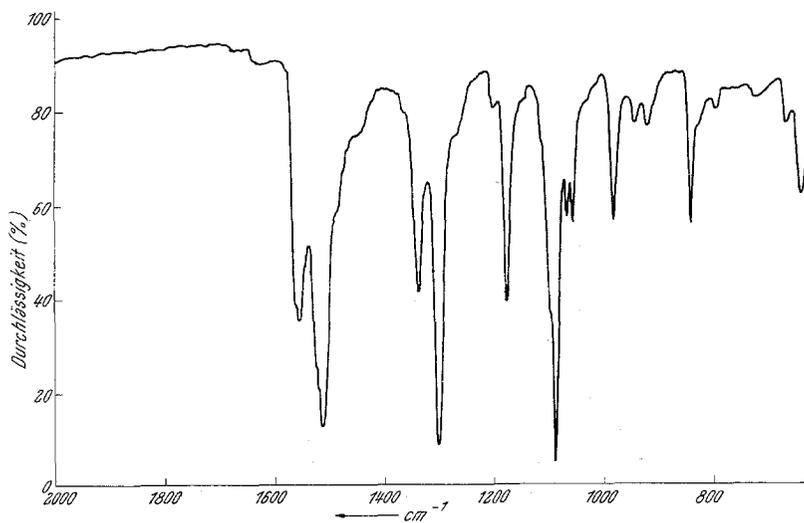


Abb. 3. 2-Dimethylamino( $d_4$ )-1,3-dioxo-2-bora-cyclopentan( $d_4$ ) (**8**, in  $\text{CCl}_4/\text{CS}_2$ )

charakter haben, wobei der  $\text{BN}$ -Anteil bei der höherfrequenten Bande jedoch weit überwiegt. Die Verkleinerung oder Verwischung der Isotopenaufspaltung in  $\text{BO}$ - bzw.  $\text{BN}$ -Verbindungen deutet nach den hier vorliegenden Erfahrungen in jedem Fall auf Kopplung mit Banden, die selbst

keine derartige Aufspaltung zeigen (z. B.  $\delta$  CH-Schwingungen), während bei Wechselwirkungen von Banden, die eine äquivalente Aufspaltung zeigen, diese Aufspaltung in den resultierenden Banden voll erhalten bleibt. Bei den niedrigeren frequenten Banden ist ohne Vergleich mit Ramanspektren (Polarisationsmessung) eine sichere Zuordnung nicht in allen Fällen möglich, zumal auch hier Kopplungen innerhalb der einzelnen Schwingungsklassen auftreten. Die angegebenen Zuordnungen sind aber durch vielfachen Spektrenvergleich gestützt.

In den Verbindungen **4** und **5** (Tab. 3) liegt  $\nu$  BN über  $1500\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{as}}\text{BO}_2$  zwischen  $1300$  und  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Die antisymmetrische  $\text{BO}_2$ -Ring-schwingung scheint dabei in starker Wechselwirkung mit  $\delta$  NH und  $\gamma$   $\text{CH}_2$  zu stehen, was das Auftreten der weiteren Banden um  $1400\text{ cm}^{-1}$  erklärt. Jedenfalls liegt  $\nu_{\text{as}}\text{BO}_2$  hier höherfrequent als in den Dimethylamino-Verbindungen **3**, **7** und **8** und in anderen analogen Dialkylaminoderivaten<sup>5</sup>.

Die Zuordnungen für die Diazaboracyclopentanderivate (Tab. 4) gehen ebenfalls aus einem umfangreichen Spektrenvergleich<sup>1, 2, 4, 9-11</sup> hervor. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß in diesen Verbindungen die zwischen  $1300$  und  $1000\text{ cm}^{-1}$  auftretenden Kopplungen noch nicht überschaubar sind. Gruppenfrequenzordnungen beschreiben demnach in diesem Bereich höchstens überwiegenden Schwingungscharakter.

### Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und unter Verwendung absoluter Lösungsmittel durchgeführt.

#### 2-Chlor-1,3-dioxa-2-bora-cyclopentan (**1**)

wurde nach den Angaben von *Blau* et al.<sup>14</sup> hergestellt.

#### 2-Phenyl-1,3-dioxa-2-bora-cyclopentan (**2**)

wurde aus  $16\text{ g C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  und  $6\text{ g}$  Äthylenglykol in Benzol dargestellt. Nach 3stdg. Erhitzen unter Rückfluß und Abdestillieren des Benzols wurde der Rückstand bei  $103\text{--}105^\circ/11\text{ T}$  (Luftbadtemp.) destilliert. Ausb. 78%.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{BO}_2$ . Ber. C 64,93, H 6,13. Gef. C 64,95, H 6,48.

#### 2-Dimethylamino-1,3-dioxa-2-bora-cyclopentan (**3**)

wurde entsprechend einer Vorschrift zur Darstellung ähnlicher Verbindungen<sup>15</sup> aus  $10,5\text{ g}$  **1** und  $8\text{ g}$   $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hergestellt. Sdp.<sub>12</sub>  $43\text{--}44^\circ$  (entspricht bekannten Daten<sup>17</sup>). Ausb. etwa 55%.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BNO}_2$ . Ber. C 41,80, H 8,77, N 12,19.

Gef. C 40,42, H 8,85, N 12,74.

<sup>14</sup> *J. A. Blau, W. Gerrard* und *M. F. Lappert*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4116.

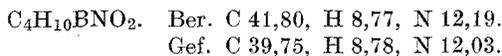
<sup>15</sup> *J. A. Blau, W. Gerrard* und *M. F. Lappert*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 667.

<sup>16</sup> *H. Steinberg* und *R. J. Brotherton*, *Organoboron Chem.*, Vol. 2, Boron-Nitrogen and Boron-Phosphorous Compounds, Wiley, N. Y. 1966, S. 140.

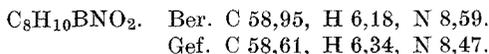
<sup>17</sup> *K. Niedenzu, H. Beyer* und *J. W. Dawson*, *Inorg. Chem.* **1**, 738 (1962).

*2-Äthylamino-1,3-dioxa-2-bora-cyclopentan (4)*

wurde wie **3** aus 13 g **1** und 10,5 g  $C_2H_5NH_2$  bereitet. Sdp.<sub>12</sub> 75° (Luftbadtemp.) Schmp. 90—92° (erstarrt erst nach langem Stehen). Ausb. etwa 45%.

*2-Anilino-1,3-dioxa-2-bora-cyclopentan (5)*

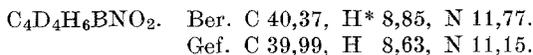
wurde analog aus 10 g **1** und 18 g Anilin in  $CH_2Cl_2$  erhalten. Sdp.<sub>0,005</sub> 93° (Luftbadtemp.) Schmp. 110—112° (erstarrt erst nach langem Stehen). Ausb. etwa 55%.

*2-Chlor-1,3-dioxa-2-bora-cyclopentan(d<sub>4</sub>) (6)*

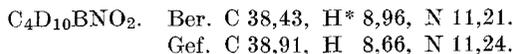
wurde analog zu **1** hergestellt. Sdp.<sub>12</sub> 46°. Ausb. etwa 75%.

*2-Dimethylamino-1,3-dioxa-2-bora-cyclopentan(d<sub>4</sub>) (7)*

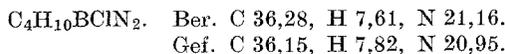
wurde analog zu **3** aus 3,75 g **6** und 2,5 g  $(CH_3)_2NH$  dargestellt. Sdp.<sub>10</sub> 43—45°. Ausb. etwa 60%.

*2-Dimethylamino(d<sub>6</sub>)-1,3-dioxa-2-bora-cyclopentan(d<sub>4</sub>) (8)*

Aus  $(CD_3)_2NH_2Cl$  (Merck, Darmstadt) wurde  $(CD_3)_2NH$  mit KOH freigesetzt, über metall. Na getrocknet und bei —78° in  $CH_2Cl_2$  einkondensiert. Zur Lösung wurde die 0,4molare Menge **6** in  $CH_2Cl_2$  zugegeben und 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach Filtration vom ausgefallenen  $(CD_3)_2NH_2Cl$  wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 43—45°/10 Torr destilliert. Ausb. etwa 85%.

*1,3-Dimethyl-2-chloro-1,3-diaza-2-boracyclopentan (9)*

wurde aus äquimolaren Mengen  $BCl_3$  und sym. N-Dimethyläthylendiamin in  $CH_2Cl_2$  unter Zusatz von überschüss. Triäthylamin als HCl-Acceptor hergestellt. Bei Fehlen eines Acceptors kann Anlagerung von HCl an die B—N-Bindung und in der Folge Ringspaltung eintreten, wie es bei ähnlichen Reaktionen beobachtet wurde<sup>9, 17</sup>. Sdp.<sub>12</sub> 43—45°. Ausb. 80%.



\* D wurde entsprechend dem aus der Mikroverbrennungsanalyse zu erwartendem H-Wert umgerechnet.

*1,3-Dimethyl-2-methoxy-1,3-diaza-2-bora-cyclopentan (10)*

wurde aus 5 g  $\text{CH}_3\text{ONa}$  und 11 g **9** in Benzol dargestellt. Sdp.<sub>12</sub> 49—51°. Ausb. etwa 50%.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{BN}_2\text{O}$ . Ber. C 46,69, H 10,23, N 21,88.  
Gef. C 50,68, H 10,47, N 22,67.

*1,3-Dimethyl-2-methoxy( $d_3$ )-1,3-diaza-2-bora-cyclopentan (11)*

wurde entsprechend aus 3,35 g  $\text{CD}_3\text{ONa}$  und 7,3 g **9** erhalten. Sdp.<sub>10</sub> 44°. Ausb. etwa 50%.

$\text{C}_5\text{D}_3\text{H}_{10}\text{BN}_2\text{O}$ . Ber. C 45,83, H\* 10,28, N 21,38.  
Gef. C 44,36, H 9,64, N 22,06.

Die IR-Spektren wurden als Flüssigkeits- bzw. Lösungsspektren auf einem Perkin-Elmer 237 Gitterspektrographen registriert.

Der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA), danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeit, Herrn Prof. Dr. V. Gutmann für die stete Förderung.

\* D wurde entsprechend dem aus der Mikroverbrennungsanalyse zu erwartenden H-Wert umgerechnet.