

UMSETZUNG VON BRENZCATECHINEN MIT DIARYLBORINSÄUREN ZU PARAMAGNETISCHEN
BORATKOMPLEXEN

Hartmut B. Stegmann*), Günter Denninger und Klaus Scheffler
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1, Germany

SUMMARY. Diaryl borinic acids react smoothly in organic solvents with catechols to stable paramagnetic complexes. The ESR spectra of the solutions show the hydrogen HFS of the catechol and the coupling with the ^{11}B and ^{10}B nuclei.

Brenzcatechine und Diarylborinsäuren, wie in Tab. 1 angegeben, reagieren in Solventien wie Toluol, Pyridin, Tetrahydrofuran, Äthanol etc. zu paramagnetischen Verbindungen, die sich leicht ESR-spektroskopisch nachweisen lassen. Die Radikalkonzentration in den Lösungen läßt sich durch Zugabe des entsprechenden Chinons oder von Bleioxid beträchtlich steigern. Bei der Oxidation mit Metalloxid werden jedoch weitere paramagnetische Spezies beobachtet, die eine Blei-HFS zeigen; auf diese Verbindungen wird an anderer Stelle eingegangen. Ein Beispiel für die beobachteten Spektren, die bei der Autoxidation registriert werden, ist in Abb. 1 wiedergegeben.

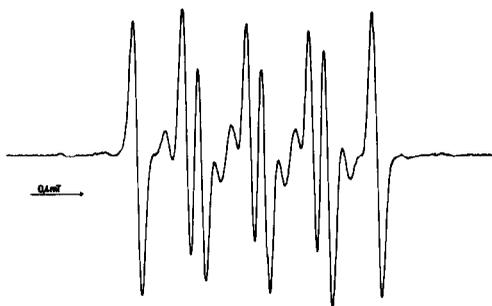
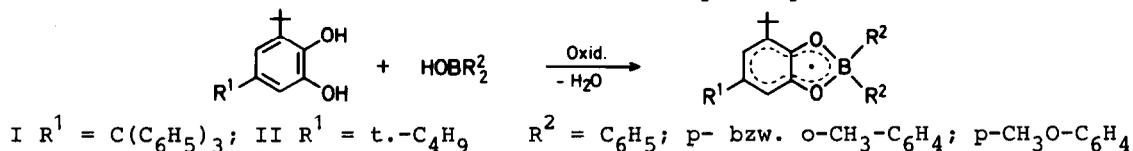


Abb. 1 ESR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus Diphenylborinsäure und I in Toluol bei Raumtemperatur

Die Hyperfeinstruktur besteht aus 4 intensiven Dubletts, die auf die Wechselwirkung des freien Elektrons mit dem Kern ^{11}B ($I = \frac{3}{2}$; 81.2 %) und einem Proton zurückzuführen sind. Zwischen diesen Linien sind 6 intensitätsschwächere Komponenten zu erkennen, die dem Kern ^{10}B ($I = 3$; 18.8 %) und einem Proton zuzuordnen sind. Sowohl das Intensitätsverhältnis als auch der Quotient der durch die beiden Borisotope hervorgerufenen Aufspaltung entsprechen den theoretischen Verhältnissen. Die Spektren, die bei Verwendung von 3,5-Di-tert.-butyl-brenzcatechin beobachtet werden, zeigen erheblich größere Linienbreiten infolge der unaufgelösten HFS der 5-ständigen tert.-Butylgruppe, so daß die ^{10}B HFS nicht mehr erkannt werden kann. Eine Auswahl der ESR-Daten aller untersuchten Verbindungen ist in Tab. 1 angegeben.

Die ermittelten Beträge für die Borkopplungen zeigten in allen untersuchten Fällen nur geringe Schwankungen $a_{11\text{B}} = 0.46 \pm 0.01$ mT, so daß weder Substituenten-

noch Lösungsmiteleinflüsse zu erkennen sind. Die Veränderung der Proben-temperatur zwischen -60 und $+140^{\circ}\text{C}$ bleibt ebenfalls ohne Einfluß auf die Borkopplung. Auch die g-Faktoren sind praktisch unempfindlich gegenüber Substituenten-, Lösungsmittel- und Temperaturvariation. Diese Ergebnisse lassen mit hoher Wahrscheinlichkeit den Schluß zu, daß die dargestellten Verbindungen als paramagnetische fünfgliedrige Borheterocyclen aufzufassen sind, die aus den Brenzcatechinen und den Borinsäuren unter Oxidation und Wasserabspaltung entstehen.



Tab. 1 ESR-Daten der Boratkomplexe bei Raumtemperatur
Kopplungen* und Linienbreiten in mT

Brenzcatechine	I				II				
	$a_{11\text{B}}$	$a_{10\text{B}}$	g	ΔH	$a_{11\text{B}}$	$a_{10\text{B}}$	g	ΔH	
Borinsäuren									
HOB(C ₆ H ₅) ₂	Toluol	0.47	0.155	2.0042	0.06	0.47	**	2.0042	0.19
	Ethanol	0.46	0.155	2.0042	0.18	0.47	**	2.0042	0.18
HOB(p-CH ₃ C ₆ H ₄) ₂	Toluol	0.47	0.16	2.0039	0.06	0.47	**	2.0042	0.21
	Ethanol	0.47	0.16	2.0041	0.2	0.46	**	2.0045	0.20
HOB(o-CH ₃ C ₆ H ₄) ₂	Toluol	0.46	**	2.0042	0.1	0.48	**	2.0045	0.20
	Ethanol								
HOB(p-CH ₃ OC ₆ H ₄) ₂	Toluol	0.45	0.15	2.0042	0.07	0.44	**	2.0041	0.15
	Ethanol	0.45	**	2.0042	0.05	0.45	**	2.0041	0.17

*Die Aufspaltung durch das 4-ständige Proton wurde in allen Fällen für I zu 0.37 und für II zu 0.42 mT beobachtet. ** nicht aufgelöst

Somit unterscheiden sich diese Verbindungen grundsätzlich von den Reaktionsprodukten, die bei Umsetzung von Brenzcatechinen und analogen Verbindungen mit Diorganylthalliumhydroxiden¹⁾ oder Triorganylzinnhydroxiden²⁾ erhalten wurden. Sowohl bei den Sn- u. Tl-Ionenpaaren als auch bei den Boratkomplexen wird die Spindichteverteilung im Semichinonliganden nur geringfügig beeinflusst, da die beobachteten Protonenkopplungen weitgehend denen der freien Semichinone entsprechen. Der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung.

LITERATUR

- (1) H.B. Stegmann, K. Ulmschneider und K. Scheffler, *J. Organomet. Chem.* **101**, 145 (1975); H.B. Stegmann, K. Ulmschneider, K. Hieke und K. Scheffler, *J. Organomet. Chem.* **118**, 259 (1976); K. Ulmschneider, H.B. Stegmann, K. Scheffler und G. Viertel, *Z. Naturforsch.* **33 b**, 237 (1978).
- (2) H.B. Stegmann, W. Uber und K. Scheffler, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2697.

(Received in Germany 25 June 1979)