Synthese, Basenaddition und Fragmentierung der 1,3,2-Dioxaborolan-4-one

Synthesis, Addition of Bases, and Fragmentation of 1,3,2-Dioxaborolane-4-ones

PETER PAETZOLD, PETER BOHM, ANETTE RICHTER und ERNST SCHOLL

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **31b**, 754-764 [1976]; eingegangen am 5. Dezember 1975/8. März 1976)

Dioxaborolanones, Molecular Structure, Mass Spectra, Crystal Structure, Gas-phase Thermolysis

2,5,5-Triorgano-1,3,2-dioxaborolane-4-ones $\text{RB}(-\text{O}-\text{CO}-\text{CXY}-\text{O}-)$ (**2-6**) can be prepared from α -hydroxycarboxylic acids $\text{XYC}(\text{OH})-\text{COOH}$ and dihalogenoorganoboranes RBHal_2 . They are much weaker Lewis acids than the 2-organo-1,3,2-dioxaborolane-4,5-diones $\text{RB}(-\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-\text{O}-)$ (**1**). The compounds **1** give 1:1 adducts with the bases DINO, MANO, PyO, and PSy, respectively; the crystal structure determination of **1f** · DINO reveals a simple BO-coordination between the components. On electron impact, the chief fragmentation path is the elimination of CO_2 from compounds **1-6**. The thermal degradation of **2-6** seems to be rather complicated in the liquid phase but is unique in the gaseous phase forming the compounds $(\text{RBO})_3$, CO, and $\text{XYC}=\text{O}$.

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Kondensation von Dihalogenoborananen mit Oxalsäure, über die ungewöhnliche Lewis-Acidität der Kondensationsprodukte **1** und über deren thermischen Zerfall¹. Die vorliegende Arbeit handelt von einer analogen Kondensation von Dihalogenoborananen RBHal_2 mit einigen α -Hydroxycarbonsäuren, von der Reaktion dieser Kondensationsprodukte **2-6** sowie der Produkte **1** mit Basen und von der massenspektrometrischen und thermischen Fragmentierung von **1-6**.

Zur Kondensation von α -Hydroxycarbonsäuren mit Dihalogenoborananen

Nach der allgemeinen Reaktionsgleichung

Nr.	1	2	3	4	5	6
X	O	H	H	CH ₃	H	C ₆ H ₅
Y		H	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. PAETZOLD,
Institut für Anorganische Chemie d. T. H. Aachen,
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen.

setzten wir Alkyl-, Aryl- und Alkoxy-dihalogenoborane mit Glykolsäure, α -Hydroxyisobuttersäure, Mandelsäure bzw. α -Hydroxydiphenylelessigsäure um und erhielten in Ausbeuten, die aus Tab. I hervorgehen, die Dioxaborolanone **2, 4, 5** bzw. **6**. Die Produkte **3** entstanden nicht mit Milchsäure als Kondensationskomponente, sondern mit deren Äthylester $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$, wobei neben den Produkten **3** ein äquimolares Gemisch aus HHal und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hal}$ erhalten wurde. Mit Oxalsäure als Kondensationskomponente stellten wir neben den schon bekannten Produkten **1** durch Wahl weiterer Reste R noch die Verbindungen **1e-1e** her (Tab. I). Mit Methyl-dibromoboran als Kondensationskomponente entstanden die 6 Produkte **1a-6a**, mit Benzyl-dichloroboran die 6 Produkte **1e-6e** und mit Phenyl-dichloroboran die 6 Produkte **1f-6f**. Mit Isopropyl- bzw. *n*-Butyl-dibromoboran wurden nur **1c** und **1d**, mit Pentafluorphenyl-dichloroboran **4g**, mit Mesityl-dichloroboran nur **4h**, mit Methoxydichloroboran nur **5i** und mit Isobutoxydichloroboran **2j** und **5j** dargestellt.

Alle Verbindungen wurden durch C-, H- und B-Analysen (Tab. I), die recht instabilen B-Alkoxy-Produkte **5i, 2j** und **5j** lediglich durch ihr ¹H-NMR-Spektrum charakterisiert. Die chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale, ihre relative

Tab. I. Numerierung, Ausbeute, Schmelzpunkte, ^{11}B - und ^1H -NMR-Verschiebungen^a, Carbonyl-Valenz-Schwingungen und C-, H-, B-Analysenwerte^b der 2-Organyl-1.3.2-dioxaborolan-4-one und -4.5-dione.

Nr.:	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	2a	2e
R:	CH_3	C_2H_5	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	C_6H_5	C_6F_5	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$
X:	O	O	O	O	O	O	O	H	H
Y:	O	O	O	O	O	O	O	H	H
Ausb. (%):	c	c	62	50	68	c	c	61	75
Schmp. [°C]:	c	c	ab 125 ^d	ab 165 ^d	ab 95 ^d	c	c	62	62
$\delta^{11}\text{B}$:	e	e	e	e	e	c	26	37	36
$\delta^1\text{H(R)}$:	e	e	e	e	e	m 6,8–7,7	/	s 0,57	s 2,35 s 7,13
$\delta^1\text{H(X)}$:	/	/	/	/	/	/	/	s 4,35	s 3,96
$\delta^1\text{H(Y)}$:	/	/	/	/	/	/	/	/	/
$\nu\text{ CO [cm}^{-1}\text{]}$:	c	c	1655, 1805	1650, 1805	1665, 1815	c	c	1820	1820
C (ber.):	c	c	42,28	46,18	56,90	c	c	36,08	61,43
C (gef.):	c	c	41,44	45,87	56,90	c	c	36,16	61,98
H (ber.):	c	c	4,98	5,83	3,72	c	c	5,05	5,16
H (gef.):	c	c	4,95	6,16	3,75	c	c	5,45	5,34
B (ber.):	c	c	7,62	6,93	5,70	c	c	10,82	6,14
B (gef.):	c	c	7,54	7,10	6,50	c	c	10,40	5,82
Nr.:	2f	2j	3a	3e	3f	4a	4e	4f	4g
R:	C_6H_5	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	C_6H_5	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	C_6H_5	C_6F_5
X:	H	H	H	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
Y:	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
Ausb. [%]:	66	72	85	74	75	70	79	86	93
Schmp. [°C]:	93					38		87	91
$\delta^{11}\text{B}$:	36	23,5	37	37	36	36	36	35	31
$\delta^1\text{H(R)}$:	m 7,5 m 7,9 ^f	g	s 0,57	s 2,42 s 7,15	m 7,4 m 7,8 ^f	s 0,53	s 2,42 s 7,20	m 7,6 m 8,0 ^f	/
$\delta^1\text{H(X)}$:	s 4,50	s 4,51	q 4,62 ^h	q 4,60 ^h	q 4,61 ^h	s 1,44	s 1,52	s 1,57	s 1,50
$\delta^1\text{H(Y)}$:			d 1,50 ^h	d 1,51 ^h	d 1,51 ^h				
$\nu\text{ CO [cm}^{-1}\text{]}$:	1805	1820	1820	1810	1820	1820	1815	1810	1820
C (ber.):	59,33		42,18	63,21	61,43	46,94	64,75	63,21	42,90
C (gef.):	58,98		41,97	63,65	61,52	47,44	63,88	63,54	43,03
H (ber.):	4,36		6,19	5,85	5,16	7,09	6,42	5,84	2,16
H (gef.):	4,38		6,23	5,92	5,24	7,54	6,88	5,72	2,20
B (ber.):	6,67		9,49	5,69	6,14	8,45	5,30	5,69	3,86
B (gef.):	6,03		8,95	5,22	5,84	8,11	5,56	5,28	3,55
Nr.:	4h	5a	5e	5f	5i	5j	6a	6e	6f
R:	Mesityl	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	C_6H_5	CH_3O	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	C_6H_5
X:	CH_3	H	H	H	H	H	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
Y:	CH_3	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
Ausb. [%]:	56	64	81	82	67	78	80	82	82
Schmp. [°C]:	46	46		124			79		127
$\delta^{11}\text{B}$:	35	36	37	34	20	25	36	e	e
$\delta^1\text{H(R)}$:	i	s 0,70	s 2,49 m 7,18	m 7,5 m 8,0 ^f	s 3,65	j	s 0,67	s 2,50 m	
$\delta^1\text{H(X)}$:	s 1,55	s 5,48	s 5,10	s 5,60	s 5,65	s 5,38	m 7,2–7,7	m(RXY)	m 7,2–8,3
$\delta^1\text{H(Y)}$:		s 7,43	m 7,10	s 7,50	m 7,2–7,6	s 7,28		s 7,1–7,5	
$\nu\text{ CO [cm}^{-1}\text{]}$:	1805	1810	1815	1800	1805	1820	1810	1810	1800
C (ber.):	67,28	61,43	71,47	70,64			71,47	76,86	76,47
C (gef.):	66,15	61,14	70,78	70,20			71,49	76,22	76,31
H (ber.):	7,38	5,16	5,20	4,66			5,20	5,22	4,81
H (gef.):	7,10	5,35	5,35	4,81			5,14	5,43	4,52
B (ber.):	4,66	6,14	4,29	4,54			4,29	3,29	3,44
B (gef.):	4,23	6,25	4,12	5,01			4,08	3,01	3,13

^a δ in ppm gegen ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bzw. int. TMS, Lös.-Mitt. CCl_4 ; es bedeuten: s scharfe Bande (evtl. Singulett), d Dublett, q Quartett, m Multipllett.

^b C- und H-Werte durch mikroanalytische Verbrennung, B-Werte flammenphotometrisch.

^c Siehe Lit.-Zitat 1.

^d Zersetzung.

^e Wegen Schwerlöslichkeit keine genauen Daten.

^f PhB-Protonen ergeben 2 Multipletts im Verh. 3:2 für die *p*-, *m*- bzw. die *o*-Protonen.

^g $\delta(\text{CH}_3)$ d 1,00 ppm ($J = 6,8$ Hz); $\delta(\text{CH}_2)$ d 3,79 ppm ($J = 6,4$ Hz); $\delta(\text{CH})$ m 1,93 ppm.

^h $J = 7,2$ Hz.

ⁱ $\delta(o\text{-CH}_3)$ 2,42 ppm; $\delta(p\text{-CH}_3)$ 2,24 ppm; $\delta(m\text{-H})$ 6,86 ppm.

^j $\delta(\text{CH}_3)$ d 0,87 ppm ($J = 6,6$ Hz); $\delta(\text{CH}_2)$ d 3,71 ppm ($J = 6,2$ Hz); $\delta(\text{CH})$ m 1,81 ppm.

Intensität sowie ihr Kopplungsmuster stimmen mit der Erwartung überein (Tab. I). Die ^{11}B -NMR-Verschiebungen der B-Organyl-Verbindungen liegen – unabhängig von der Natur von R, X oder Y – im engen Bereich zwischen 34 und 37 ppm; lediglich die Produkte mit den elektronendrückenden Bor-Liganden RO und C_6F_5 verursachen eine stärkere Abschirmung des Bor-Atoms (Tab. I).

Im IR-Spektrum der Dicarbonyl-Verbindungen **1c–1e** sticht wieder der große Frequenzunterschied von $150\text{--}155\text{ cm}^{-1}$ zwischen der symmetrischen und antisymmetrischen C_2O_4 -Carbonyl-Valenzschwingung ins Auge, wie er schon bei **1a**, **1b**, **1f** und **1g** beobachtet worden war¹ (Tab. I). Die CO-Carbonyl-Valenzschwingungen der Produkte **2–6** liegen alle im engen Bereich zwischen 1800 und 1820 cm^{-1} .

Zur Addition von Basen an die Dioxaborolanone

Die ungewöhnliche Lewis-Acidität der Verbindungen **1**, die sich in einer irreversiblen Ätherat-Bildung manifestiert, haben wir schon beschrieben¹. Die Monocarbonyl-Verbindungen **2–6** zeigen demgegenüber eine geringere Acidität: Diäthyläther läßt sich schon bei Raumtemperatur im Verlauf weniger Stunden vollständig abpumpen. Immerhin bilden sich stabile Addukte mit Pyridin (Py), von denen wir **4a · Py** und **4g · Py** charakterisierten (Tab. II).

Der thermische Zerfall der Verbindungen **1**¹ liefert ebenso wie der thermische Zerfall der Verbindungen **2–6** (s. u.) Boroxine $(\text{RBO})_3$ als Zerfallsprodukte. Die Frage, ob bei diesem Zerfall monomeres Boroxid RBO auftritt und, wenn ja, welche Struktur und Reaktivität es hat, steht als Motiv im Hintergrund dieser Arbeit. Der Plan, eventuelle Zwischen-

stufen RBO beim Zerfall von **1** abzufangen, veranlaßte uns, den Zerfall von **1** in Gegenwart 1,3-dipolarer Agenzien vorzunehmen, um unter Ring-einbau der BO-Gruppierung von RBO 5-gliedrige Cycloaddukte zu erhalten. Beim Einsatz 1,3-dipolarer Agenzien vom Typ der N-Oxide Schiffscher Basen, $>\text{C}=\text{NR}-\text{O}$, stellte sich jedoch heraus, daß die 7 Verbindungen **1** bei Raumtemperatur mit den N-Oxiden spontan zu festen 1:1-Addukten abreagierten, die thermisch und solvolytisch stabiler waren als die Verbindungen **1** selbst. Als N-Oxide Schiffscher Basen setzten wir 3,4-Dihydroisochinolin-N-oxid („DINO“), N-Methylbenzaldimin-N-oxid („MANO“) und das als 1,3-dipolares Agens kaum aktive Pyridin-N-oxid („PyO“) ein; des weiteren wurde auch das als N-Imin einer Schiffchen Base auffaßbare N-Phenylsydnon („PSy“) als 1,3-dipolares Agens ausprobiert, so daß diese 4 Agenzien mit den 6 Boranen **1a–1e** und **1e–1g**, aber ohne **1e · PyO**, insgesamt 23 Addukte ergaben. Die zu deren Charakterisierung nötigen Angaben findet man in Tab. III.

Die NMR-Signale des Methinprotons von DINO (7,56 ppm), der Methylgruppe von MANO (3,66 ppm) und des Methinprotons von PSy (6,72 ppm) werden bei der Addukt-Bildung in teilweise erheblichem Maße zu tieferem Feld verschoben (s. Tab. III), ein Anzeichen dafür, daß das basische O-Atom (bzw. bei PSy: N-Atom) seinen stark abschirmenden Einfluß durch Aufnahme einer Bindung aufgegeben hat. Diese Bindung wurde mit dem sauren B-Atom von **1** eingegangen, dessen NMR-Verschiebung in allen 23 Fällen nur mit der Koordinationszahl 4 vereinbar ist². Dieser Sachverhalt schließt eine 1,3-Addition von **1** an das 1,3-dipolare System unter Spaltung der B-R-Bindung aus, wie einer von uns sie für den entsprechenden Umsatz mit Trialkylboranen BR_3 fand³ und wie sie u. a. für den Umsatz

mit Grignard-Agenzien bekannt ist⁴.

Tab. II. Schmelzpunkte, ^{11}B - und ^1H -NMR-Verschiebungen^a und CH-Analysenwerte^b einiger Dioxaborolanon-Pyridin-Addukte.

	1c · Py	4a · Py	4g · Py
Schmp. [°C]	135	114–6	87–9
$\delta\ ^{11}\text{B}$	8	8	12
$\delta\ ^1\text{H}(\text{R})$	s 0,90	s 0,38	/
$\delta\ ^1\text{H}(\text{X, Y})$	/	s 1,55	s 1,44
$\delta\ ^1\text{H}(\text{Py})$	m 7,1–7,8	m 8,1–9,2	m 7,9–9,1
C (ber.)	54,32	58,01	50,18
C (gef.)	53,68	58,62	49,98
H (ber.)	5,43	6,82	3,09
H (gef.)	5,56	6,77	2,99

^a In ppm gegen ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bzw. int. TMS, Lös.-Mitt. Pyridin (**1c · Py**) oder CDCl_3 (**4a · Py**, **4g · Py**).

^b Siehe Tab. I, Anmerkung b.

Tab. III. Zersetzungspunkte (°C), ^{11}B - und ^1H -NMR-Verschiebungen^a, Carbonyl-Valenzschwingungen (in cm^{-1}) und B-Analysenwerte^b der Addukte aus den 2-Organyl-1.3.2-dioxaborolan-4.5-dionen **1** und den Basen DINO, MANO, PyO sowie PSy.

R in 1:	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	C ₆ F ₅
1 · DINO						
Zers.-Pt.:	205–10	160	165	135	180–1	150–2
δ ¹¹ B:	0	–6	–15	–5	9	12
δ ¹ H(R):	s 0,13	m 0,42–0,98	s 0,88	s 2,07 s 7,15	m 6,90–7,51	/
δ ¹ H(CH):	s 8,60	s 8,53	s 8,53	s 8,48	s 8,31	s 8,05
δ ¹ H(3-CH ₂):	m 3,15–3,45	m 3,06–3,48	m 3,08–3,48	m 3,03–3,42	m 2,95–3,32	m 3,0–3,4
δ ¹ H(4-CH ₂):	m 4,15–4,50	m 4,03–4,41	m 4,06–4,46	m 4,02–4,35	m 3,95–4,32	m 3,9–4,4
δ ¹ H(arom.):	m 7,45–7,85	m 7,23–7,63	m 7,35–7,70	m 7,35–7,72	m 6,90–7,51	m 7,05–7,35
ν C ₂ O ₄ :	1750, 1780	1760, 1800	1755, 1785	1755, 1800	1755, 1785	1760, 1805
B (ber.):	4,14	3,93	3,74	3,21	3,35	2,62
B (gef.):	3,83	3,45	3,63	2,97	3,53	2,27
1 · MANO						
Zers.-Pt.:	175–80	120–5	145–50	150–5	170–2	172–4
δ ¹¹ B:	–9	–7	–12	–8	16	12
δ ¹ H(R):	s 0,10	m 0,65–0,95	s 0,95	s 2,35 m 7,20	c	/
δ ¹ H(CH) ^c :	m 7,65–7,90	m 7,55–7,95	m 7,60–7,90	m 7,50–7,75	m 6,90–7,60	m 7,4–7,8
δ ¹ H(CH) ^c :	m 8,10–8,40	m 8,20–8,45	m 8,15–8,40	m 8,05–8,35	m 7,75–8,00	m 8,1–8,3
δ ¹ H(CH ₃):	s 4,05	s 4,05	s 4,05	s 3,90	s 3,87	s 3,9
ν C ₂ O ₄ :	1765, 1815	1670, 1800	1750, 1800	1755, 1805	1755, 1800	1760, 1800
B (ber.):	4,34	4,11	3,90	3,33	3,48	2,70
B (gef.):	4,21	3,93	3,97	2,87	3,27	2,53
1 · PyO						
Zers.-Pt.:	160–2	136–8	129–32		145–7	193–5
δ ¹¹ B:	5	7	6		4	2
δ ¹ H(R):	s 0,15	m 0,6–1,0	s 0,9		d	d
δ ¹ H(Py):	m 7,7–8,2	m 7,6–8,1	m 7,7–8,2		d	d
δ ¹ H(Py):	m 8,4–8,7	m 8,5–8,7	m 8,4–8,7		d	d
ν C ₂ O ₄ :	1765, 1805	1770, 1800	1750, 1790		1760, 1790	1785, 1815
B (ber.):	5,17	4,85	4,56		3,99	3,00
B (gef.):	5,03	4,68	4,61		3,88	2,77
1 · PSy						
Zers.-Pt.:	110–2	70–4	55–8	52–4	90–3	150–7
δ ¹ H(R):	s 0,20	m 0,50–1,00	s 0,85	s 2,25 s 7,85	} m 6,93–7,67	} m 7,29–7,90
δ ¹ H(CH):	s 7,25	s 7,10	s 7,15	} s 7,25		
δ ¹ H(C ₆ H ₅):	m 7,65–7,85	m 7,75–7,85	s 7,15			
ν C ₂ O ₄ ^e :	1760, 1790	1750, 1790	1765, 1790	1760, 1790	1760, 1805	1775, 1805
B (ber.):	3,52	3,73	3,56	3,07	3,20	2,53
B (gef.):	3,48	3,44	3,74	2,41	3,04	2,47

^a In ppm gegen ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ bzw. int. TMS, Lös.-Mitt. CD_2Cl_2 ; keine $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für **1 · PSy** wegen Schwerlöslichkeit.

^b Siehe Tab. I, Anmerk. b.

^c Das Methinproton und die Phenylprotonen liefern 2 Multipletts vergleichbar großer Intensität; im Falle $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ sind auch noch die Protonen-Signale von R in den beiden Multipletts enthalten.

^d Wegen Schwerlöslichkeit keine genauen Daten.

^e Die Wellenzahl νCO des Molekülteils PSy von **1 · PSy** liegt zwischen 1655 und 1670 cm^{-1} .

Neben der Addition des sauren Boran-Zentrums an das basische Dipolzentrum, die man z. B. für das Addukt von *N-tert*-Butylbenzaldimin-*N*-oxid an BF_3 kennt⁵, bleibt als Alternative noch jene Konstitution zu diskutieren, die die Aktivität einer BO-Bindung in **1** als dipolarophiles System voraussetzt, also eine Konstitution mit einem Oxoniumzentrum und ohne CN-Doppelbindung. Schon die mit den anderen Basen vergleichbare Reaktivität von PyO,

das gewiß seine Aromatizität bei der Adduktbildung nicht preisgibt, lehrt, wie wenig wahrscheinlich eine solche Konstitution sein dürfte, und die im folgenden erläuterte Strukturbestimmung schließt sie aus.

Zur Kristall- und Molekülstruktur von (3.4-Dihydroisochinolin-*N*-oxid)-(2-Phenyl-1.3.2-dioxaborolan-4.5-dion), **1f · DINO**

Die Gitterkonstanten der orthorhombischen Zelle von **1f · DINO** ergaben sich unter Verwendung von

MoK α -Strahlung zu $a = 1170,1(4)$, $b = 1800,6(7)$ und $c = 744,2(5)$ pm (in Klammern die Standardabweichung für die letzte Stelle). Das Zellvolumen beträgt $1,5679 \text{ nm}^3$, die Zelle enthält 4 Moleküle. Hieraus errechnet sich eine Dichte von $1,369 \text{ g/cm}^3$, der eine nach der Schwebemethode gemessene von $1,37 \text{ g/cm}^3$ gegenübersteht. Als Raumgruppe ergibt sich $P2_12_12_1$, nachdem der Wilson-Test eindeutig für eine acentrische Raumgruppe spricht.

Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Bis zu einem Beugungswinkel von 24° wurden 1322 unabhängige Reflexe gemessen. 1292 Reflexe, bei denen die Intensität größer als deren Standardabweichung war, wurden zur Strukturbestimmung herangezogen. Die statistische Vorzeichenbestimmung mit dem MULTAN-Programm⁶ ergab direkt ein vollständiges Strukturmodell. Nach der Verfeinerung mit Hilfe isotroper Temperaturfaktoren betrug der R -Wert nach 4 least-square-Cyclen 0,097, die Verfeinerung mit Hilfe anisotroper Temperaturfaktoren erbrachte nach 6 weiteren Cyclen einen R -Wert von 0,057. Die Lage- und Temperaturparameter sind in Tab. IV, die resultierenden Abstände und Winkel in Tab. V angegeben. Die Struktur wird durch Abbildung 1 wiedergegeben. (Die Meßdaten können beim erstgenannten Autor angefordert werden.)

Abb. 1. Struktur von **1f** · DINO.

Die Abweichungen des Dioxaborolan-Rings samt der beiden Carbonyl-O-Atome von der besten Ebene durch diesen Ring (d. i. die Ebene $4,703x + 13,048y + 4,166z - 15,777 = 0$) sind gering. Die für einen planaren Fünfring errechnete Winkelsumme stimmt mit der gemessenen überein. Die größte Entfernung von der besten Ebene hat mit $5,7 \text{ pm}$ das Atom O(3). Der nahezu planare Bau des Dioxaborolan-Rings kommt dabei offenbar dadurch zustande, daß er die Voraussetzung für eine optimale Ausbildung von innercyclischen CO- π -Bindungsanteilen darstellt, deren Vorhandensein sich in den auffallend kleinen innercyclischen CO-Bindungslängen dokumentiert. Die übrigen Bindungs-

Tab. IV. Lageparameter (in Vielfachen der Achsenlängen, in Klammern die Standardabweichung für die letzte Stelle) und Temperaturparameter (in ppm) für **1f** · DINO.

Atom	x	y	z	$\sqrt{U_{11}^2}$	$\sqrt{U_{22}^2}$	$\sqrt{U_{33}^2}$
B	0,2132(6)	0,8277(4)	0,9617(9)	22,8	22,2	19,4
N	0,1526(4)	0,7294(3)	0,7558(6)	22,8	24,2	18,1
O(1)	0,1988(4)	0,7998(2)	0,7728(5)	26,2	22,7	19,6
O(2)	0,0978(3)	0,8415(2)	0,0432(6)	20,6	23,2	23,4
O(3)	0,2610(3)	0,7667(2)	0,0775(5)	21,8	21,9	21,0
O(4)	0,2089(5)	0,7101(3)	0,3347(6)	32,2	26,6	22,8
O(5)	0,0001(4)	0,7978(3)	0,2829(7)	23,7	26,9	27,4
C(1)	0,2934(5)	0,8977(3)	0,9470(8)	23,1	21,2	19,4
C(2)	0,3984(6)	0,8915(4)	0,8537(9)	23,5	25,4	23,4
C(3)	0,4708(6)	0,9513(4)	0,8382(10)	26,0	26,8	22,6
C(4)	0,4450(6)	0,0186(4)	0,9275(9)	26,3	25,4	22,7
C(5)	0,3405(7)	0,0271(4)	0,0125(9)	28,9	23,7	22,5
C(6)	0,2671(6)	0,9662(3)	0,0302(9)	25,6	24,1	20,4
C(7)	0,0829(5)	0,8006(3)	0,1870(9)	22,1	20,1	23,6
C(8)	0,1908(5)	0,7532(3)	0,2134(8)	23,9	22,4	21,2
C(9)	0,2197(5)	0,6736(3)	0,7537(8)	22,7	22,5	20,3
C(10)	0,1736(5)	0,6000(4)	0,7299(8)	22,0	23,7	20,7
C(11)	0,0622(5)	0,5897(4)	0,6693(8)	22,0	26,4	19,2
C(12)	0,0075(6)	0,6582(4)	0,6217(10)	23,8	27,8	26,2
C(13)	0,0264(5)	0,7258(4)	0,7353(11)	20,3	29,6	28,6
C(14)	0,2452(7)	0,5391(4)	0,7692(10)	27,4	25,5	24,1
C(15)	0,2018(8)	0,4659(4)	0,7464(11)	31,5	25,4	25,5
C(16)	0,0916(8)	0,4577(4)	0,6863(11)	33,4	26,8	24,2
C(17)	0,0202(6)	0,5199(4)	0,6439(10)	27,6	27,8	21,6

Tab. V. Abstände X–Y (in pm) und Winkel X–Y–Z (in grad) im Molekül **1f** · DINO (in Klammern die Standardabweichung für die letzte Stelle).

B–O(1)	150,2(8)	C(1) – C(2)	141,6(9)	C(9) – C(10)	144,2(9)
B–O(2)	150,1(8)	C(2) – C(3)	137,5(10)	C(10) – C(11)	139,2(9)
B–O(3)	150,4(8)	C(3) – C(4)	137,8(10)	C(11) – C(12)	152,0(10)
B–C(1)	157,6(9)	C(4) – C(5)	142,1(10)	C(12) – C(13)	153,4(11)
C(8) – O(4)	120,9(8)	C(5) – C(6)	139,9(10)	C(10) – C(14)	141,1(10)
C(7) – O(5)	120,5(8)	C(6) – C(1)	141,3(9)	C(14) – C(15)	142,2(10)
C(8) – O(3)	132,5(7)	O(1) – N	138,3(6)	C(15) – C(16)	137,4(13)
C(7) – O(2)	131,0(7)	N–C(9)	127,5(8)	C(16) – C(17)	143,2(12)
C(7) – C(8)	153,7(9)	N–C(13)	148,7(8)	C(17) – C(11)	136,4(10)
O(1) – B–C(1)	105,63(50)	O(4) – C(8) – C(7)	125,55(58)	C(9) – N–C(13)	125,11(54)
O(1) – B–O(2)	109,48(51)	C(2) – C(1) – C(6)	118,21(55)	C(9) – C(10) – C(11)	120,82(57)
O(1) – B–O(3)	109,51(50)	C(1) – C(2) – C(3)	120,77(59)	C(10) – C(11) – C(12)	118,07(59)
C(1) – B–O(2)	115,57(53)	C(2) – C(3) – C(4)	121,39(66)	C(11) – C(12) – C(13)	112,09(57)
C(1) – B–O(3)	113,68(53)	C(3) – C(4) – C(5)	119,54(64)	C(12) – C(13) – N	110,43(54)
O(2) – B–O(3)	102,94(48)	C(4) – C(5) – C(6)	119,40(61)	C(9) – C(10) – C(14)	117,87(57)
C(7) – O(2) – B	110,87(46)	C(5) – C(6) – C(1)	120,60(61)	C(10) – C(14) – C(15)	118,93(68)
C(8) – O(3) – B	109,99(46)	B–C(1) – C(2)	119,22(53)	C(14) – C(15) – C(16)	118,33(72)
O(2) – C(7) – O(5)	127,85(55)	B–C(1) – C(6)	122,52(55)	C(15) – C(16) – C(17)	122,32(73)
O(2) – C(7) – C(8)	107,94(49)	B–O(1) – N	115,84(43)	C(11) – C(17) – C(16)	118,73(70)
O(3) – C(8) – O(4)	125,48(58)	O(1) – N–C(9)	118,90(48)	C(10) – C(11) – C(17)	120,35(63)
O(3) – C(8) – C(7)	107,97(48)	O(1) – N–C(13)	115,96(48)	C(12) – C(11) – C(17)	121,47(60)
O(5) – C(7) – C(8)	124,20(55)	N–C(9) – C(10)	119,73(55)	C(11) – C(10) – C(14)	121,31(60)

längen und Bindungswinkel entsprechen in der Größenordnung ganz der Erwartung. Die positive Partialladung am Immonium-N-Atom kann an das O(3)-Atom nicht weitergegeben werden, da eine anziehende Wechselwirkung zwischen dem C(9)- und dem O(3)-Atom im Sinne eines dipolaren Ring-schlusses zwischen **1f** als Dipolarphil und DINO als 1.3-Dipol mit dem Abstand C(9)–O(3) von 297,5 pm nicht vereinbar ist. Die beste in eine Ebene ge-brachte Valenzstrichformel für **1f** · DINO lautet:

Zur massenspektrometrischen Fragmentierung der Dioxaborolanone

Wir haben die Massenspektren von 18 Beispielen aus der Reihe der Substanzen **1–6** bei einer Anregungsenergie von 70 eV vermessen. In allen Spektren tritt der Peak des Molekülions als massenhöchster und meist in der Intensität bedeutender Peaks auf; lediglich bei **1a**, **1b**, **1c** und **1g** findet man als massenhöheren Peak noch das Signal des zugehörigen Boroxins (RBO)₃, das u.a. aus dem Dioxaborolanondion durch thermischen Abbau im Einlaß-

system des Spektrometers entstanden sein könnte. Die Massenzahlen A der beobachteten Fragment-Ionen, ihre Intensität relativ zum massenhöchsten Peak und ihre konstitutionelle Zuordnung findet man in Tab. VI. Die Massenzahlen häufig auftretender Fragment-Typen sind dort horizontal angeordnet; vereinzelt auftretende Fragmente werden in Anmerkungen genannt. Das Isotopenmuster aller zugeordneten Signale entspricht der Erwartung. Einige fast durchwegs wenig intensive Peaks konnten nicht zugeordnet werden und fehlen in Tab. VI.

Fast alle Fragmentierungen führen zu den in der Regel sehr intensiven Fragmenten RB–O–CXY⁺ und RBO⁺, von denen das erste fraglos durch Abspaltung von CO₂ aus dem Molekül-Ion entsteht (dieser Weg wird durch 7 metastabile Übergänge belegt, s. u.), während sich RBO⁺ wohl vorwiegend aus dem häufig auftretenden RB–O–CXY⁺-Ion durch Abspaltung von CXY bildet. Der CO₂-Abspaltung aus dem Molekül-Ion steht die Abspaltung von CO anscheinend nur in untergeordnetem Maße gegenüber, denn man beobachtet einen metastabilen Übergang dieser Art nur im Falle von **4h**, und in den 18 Massenspektren wird der Peak des Ions RBO–O–CXY⁺ (bzw. des um 1 H-Atom reicheren Ions) nur in 8 Fällen mit meist geringer Intensität und plausible Folgeionen etwa vom Typ OCXY⁺ gar nur im Falle von **4a**, **4g** und **6a** beobachtet.

Tab. VI. Massenzahlen der beim massenspektrometrischen Zerfall einiger Dioxaborolanone beobachteten Fragment-Ionen und deren relative Intensität (in Klammern)^a; die kursiven Massenzahlen beziehen sich auf Ionen, die an beobachteten metastabilen Übergängen beteiligt sind.

	1a	1b	1c	1e ^d	1f ^e	1g ^f	2a	2e ^g	2f ^h
R, X, Y:	CH ₃ , O	C ₂ H ₅ , O	i-C ₃ H ₇ , O	C ₆ H ₅ CH ₂ , O	C ₆ H ₅ , O	C ₆ F ₅ , O	CH ₃ , H, H	C ₆ H ₅ CH ₂ , H, H	C ₆ H ₅ , H, H
Molekül-Ion:	114(22)	128(100)	142(90)	190(30)	176(28)	266(26)	100(49)	176(86)	162(20)
R-BO-O-CXY ^b :							71(8,5)		
R-B-O-CXY ⁺ :	70(53)	84(79)	98(85)				56(100)	132(34)	118(100)
R-B=O ⁺ :	42(100)	56(88)	70(100)	118(93)	104(100)	194(100)	42(86)	118(100)	104(32)
B-O-C ⁺ :									39(5)
CO ⁺ (+ N ₂ ⁺):	28(39)	28(77)		28(100)	28(23)	28(23)	28(87)	28(33,5)	28(6)
C ₂ H ₅ ⁺ :	/	/	/		77(20)	/	/	77(23)	77(22)
C ₄ H ₉ ⁺ :	/	/	/			/	/		51(14)
	3a ⁱ	3f ^j	4a ^k	4g ^l	4h ^m	5a ⁿ	5e ^o	5f ^p	6a
R, X, Y:	CH ₃ , H, CH ₃	C ₆ H ₅ , H, CH ₃	CH ₃ , CH ₃ , CH ₃	C ₆ F ₅ , CH ₃ , CH ₃	Mesityl, CH ₃ , CH ₃	CH ₃ , H, C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂ , H, C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ , H, C ₆ H ₅	CH ₃ , C ₆ H ₅ , C ₆ H ₅
Molekül-Ion:	114(9)	176(78)	128(20)	280(100)	232(69)	176(38,5)	252(81)	238(56)	252(32)
R-BO-O-CXY ^b :	86(5,5)		100(8)		204(6)	158(25)	223(76)	209(12)	223(24)
R-B-O-CXY ⁺ :	70(92)	132(88)	84(100)	236(44)	188(48)	132(76)	208(94)	194(91)	208(39,5)
R-B=O ⁺ :	43(100)	104(100)	43(61)	194(43)	146(100)			104(37)	
O=CXY ⁺ :			58(36)	58(62)					182(48)
O=CY ⁺ :						105(39,5)	105(73)	105(78,5)	105(95)
CXY ⁺ :				42(95)	42(29)	90(100)		90(100)	166(97)
B-O-C ⁺ :		39(32)		39(45)	39(17)		39(8)	39(33)	
CO ⁺ (+ N ₂ ⁺):	28(90)	28(44)	28(26)	28(34)	28(10)	28(50)	28(21)	28(10)	28(40)
C ₆ H ₅ ⁺ :	/	77(68)	/	/	77(23)	77(32)	77(100)	77(64)	77(100)
C ₄ H ₉ ⁺ :	/	51(52)	/	/		51(25)	51(32)	51(65)	51(27)

^a Massenspektrometer CH 5 von Varian-MAT, Elektronenenergie 70 eV, direkter Einlaß. ^b Bei 2a, 5e, 5f und 6a handelt es sich um das um ein H-Atom ärmere Fragment (R-BO-O-CXY-H). ^c Bei 3a und 4a handelt es sich um das um ein H-Atom reichere Fragment RBOH⁺. ^d Weiteres Fragment: C₆H₅CH₂⁺ 91(175). ^e Weiteres Fragment: C₆H₆⁺ 78(24,5). ^f Weitere Fragmente: C₆F₅⁺ 167(168), C₆F₄⁺ 148(42), C₅F₃⁺ 117(27), C₆F⁺ 91(104), B(O-CO-CO-O)⁺ 99(88). ^g Weitere Fragmente: C₆H₅BO⁺ 104(93), C₆H₅CH₂⁺ 91(216). ^h Weiteres Fragment: C₇H₇⁺ 91(28). ⁱ Weiteres Fragment: CH₃-B-O-CH⁺ 55(79). ^j Weiteres Fragment: C₆H₅-B-O-CH⁺ 117(16). ^k Weiteres Fragment: B(-O-CO-C(CH₃)₂-O)⁺ 113(14). ^l Weitere Fragmente: C₆F₅-B(-O-CO-C(CH₃)₂-O)⁺ 265(10), C₆F₄BO⁺ 175(39,5), C₆F₄⁺ 148(39,5), C₆F₃⁺ 129(27), C₅F₃⁺ 117(25), C₅F₂⁺ 98(17). ^m Weitere Fragmente: C₆H₂(CH₃)₂BO⁺ 131(65), C₆H₂(CH₃)₃⁺ 119(35), C₇H₇⁺ 91(21,5). ⁿ Weiteres Fragment: B-O-CH(C₆H₅) 117(13). ^o Weitere Fragmente: (C₆H₅)₂C⁺ 166(466), (C₆H₅)₂B⁺ 165(273). ^p Weiteres Fragment: (C₆H₅)₂B⁺ 165(20).

Insgesamt findet man 23 metastabile Peaks, denen sich die Übergänge von Abb. 2 zuordnen lassen. Die Bedeutung der CO₂-Abspaltung wird daraus deutlich. Für das zentrale Fragment-Ion RB-O-CXY⁺ kommen wohl hauptsächlich zwei Zerfälle in Betracht, und zwar die CXY-Abspaltung zu RBO⁺ (im Falle aromatischer Liganden R und der Liganden H und/oder CH₃ in der 5-Stellung) und – hierzu invers – die RBO-Abspaltung zu CXY⁺ (im Falle von C₆H₅-Gruppen in der 5-Stellung). Der Bildung von CX(C₆H₅)⁺ läuft eine – vermutlich auch von RB-O-CX(C₆H₅)⁺ ausgehende – Bildung von OC(C₆H₅)⁺ parallel, das unter Abspaltung von CO Phenyl-Kationen ergibt. Andere Zerfälle von RB-O-CXY⁺ lassen sich in Einzelfällen nachweisen.

Weiter unten zeigen wir, daß die thermische Fragmentierung der Dioxaborolanone in der Gasphase anders verläuft und insbesondere kein CO₂ liefert (von den Substanzen 1 naturgemäß abgesehen).

Zur thermischen Fragmentierung der Dioxaborolanone in flüssiger Phase

Die festen Verbindungen 1a–1e sowie 1g zerfallen beim Erhitzen nach der Gleichung¹

und zwar beginnt dieser Zerfall im Falle aliphatischer Reste R bei 125 °C und im Falle von 1g (R=C₆F₅) schon bei 70 °C. Die feste Verbindung 1f (R=C₆H₅) ergibt beim Erhitzen nicht das Boroxin (C₆H₅BO)₃, sondern Benzol; dagegen entsteht auch hier das Boroxin, wenn man 1f in einem Lösungsmittel oberhalb 70 °C zersetzt¹.

Die Verbindungen 2–6 mit nur einer Carbonylgruppe im Fünfring sind dagegen thermisch wesentlich stabiler, sofern einfache aliphatische oder aromatische Reste ans Bor gebunden sind. Ein Er-

a.) Die Bildung von OCY^* ist durch keinen metastabilen Peak belegt
b.) R^* bedeutet C_6F_5 (im Falle 4g) oder $C_6H_2(CH_3)_2$ (im Falle 4h)

Abb. 2. Metastabile Übergänge bei der massenspektrometrischen Fragmentierung der Dioxaborolanone; die Substanzbezeichnungen geben an, in welchen Spektren die entsprechenden Peaks gefunden wurden.

hitzen der ungelösten oder der in Methylnaphthalin gelösten Substanzen auf 240 °C bewirkt keinerlei Zersetzung.

Demgegenüber sind die Verbindungen **2e–6e** mit einer B-Benzyl-Gruppe und die Verbindungen **2j**, **5i** und **5j** mit B-Alkoxy-Gruppen thermisch labiler. Die Verbindungen **2e** und **3e** lassen sich unter teilweiser Zersetzung noch bei 60 °C bzw. 115 °C (10 Pa) destillieren, die übrigen zersetzen sich bei Temperaturen zwischen 80 und 150 °C vollständig, ohne zu destillieren. An gasförmigen Produkten findet man stets CO₂, aber kein CO. An Carbonyl-Verbindungen XYCO haben wir Aceton (aus **4e**), Benzaldehyd (aus **5e** und **5i**) und Benzophenon (aus **6e**) nachgewiesen. Benzylboroxin, (C₆H₅CH₂BO)₃, ist ein Produkt der Zersetzung von **2e–4e**. Die Zersetzung von **4e** führt auch zu Benzol, die von **6e** auch zu Diphenylketen. In allen Fällen entstehen in mehr oder weniger großer Menge auch harzige Thermolyseprodukte.

Die Thermolyseprodukte lehren, daß die B-Benzyl- und die B-Alkoxy-dioxaborolanone nicht nach einem so einheitlichen Schema wie die Dioxaborolandione (1) zerfallen; denn ein einheitlicher

Zerfall könnte nicht nebeneinander Boroxin (RBO)₃, Carbonylverbindung XYCO und CO₂ oder nebeneinander Carbonylverbindung XYCO und Keten XYC=CO (wie im Falle 6e) ergeben. Die Carbonylgruppe der thermisch labilen Dioxaborolanone findet sich vorwiegend im Produkt CO₂ wieder, ein Befund, der an die massenspektrometrische Fragmentierung der entsprechenden Kationen erinnert.

Zur thermischen Fragmentierung der Dioxaborolanone in der Gasphase

Die Dicarbonylverbindungen **1b–1g**, die B-Benzylverbindungen **1e** sowie **4e–6e** und die B-Alkoxyverbindungen lassen sich nicht unzersetzt in die Gasphase befördern. Die übrigen Verbindungen **1–6** kann man bei einem Anfangsdruck von *ca.* 0,1 Pa durch ein heißes Rohr leiten. Bei einer Gasstrom-Geschwindigkeit von 0,2–0,3 mmol/h für die B-Methylverbindungen **1a–6a** und von 0,8 bis 0,9 mmol/h für **2e**, **4f–4h** und **5f** erleiden die Verbindungen einen vollständigen Zerfall, wenn man eine Temperatur von 650 °C für **1a** und **4g**, von 700 °C für **2e**, **4f**, **4h** und **5f** bzw. von 780 °C für die

B-Methylverbindungen **2a–6a** wählt. Als gasförmiges Produkt entsteht CO, aber nicht CO₂ (außer bei **1a**). In einer gekühlten Vorlage sammeln sich die Carbonylverbindungen Paraformaldehyd (CH₂O)_x (aus **2a** und **2e**), Acetaldehyd CH₃CHO (aus **3a**), Aceton (CH₃)₂CO (aus **4a**, **4f**, **4g** und **4h**), Benzaldehyd C₆H₅CHO (aus **5a** und **5f**) und Benzophenon (aus **6a**). Ferner werden Boroxine (RBO)₃ isoliert, die sich im Falle R = CH₃ (aus **1a–6a**) zusammen mit der jeweiligen Carbonylverbindung XYCO in der gekühlten Vorlage, im Falle eines aromatischen Rests R sowie des Rests R = C₆H₅CH₂ (aus **2e**) dagegen schon bei Raumtemperatur im Glasrohr unmittelbar hinter der Ofenzone abscheiden.

Andere Zersetzungsprodukte als die genannten lassen sich NMR-spektroskopisch nicht nachweisen außer im Falle von **1a**, das neben CO, CO₂ und (CH₃BO)₃ noch ein viertes, noch nicht vollständig identifiziertes Produkt ergibt. Aus der quantitativen Auswertung der ¹H-NMR-Banden der gemeinsam in der Vorlage abgeschiedenen Produkte geht hervor, daß sich die Carbonylverbindungen XYCO und das Boroxin (CH₃BO)₃ im Verhältnis 3:1 bilden.

Das dem Gasphasenzerfall der Dioxaborolanone zugrunde liegende Reaktionsschema ist also einheitlich und entspricht dem bekannten und oben erwähnten Zerfall der Dioxaborolandione in Lösung bzw. in fester Phase:

In Sonderheit verläuft der Gasphasenzerfall anders als der thermische Zerfall derselben Verbindungen in flüssiger Phase und der massenspektrometrische Zerfall der entsprechenden Kationen.

Für den Mechanismus der Zersetzung in flüssiger Phase liegen bimolekulare Primärschritte in der Natur der Sache, die z. B. aus Wechselwirkungen zwischen dem sauren Bor-Atom des einen Moleküls und einem der basischen O-Atome eines Nachbarmoleküls bestehen können. Das Auftreten monomerer RBO-Zwischenstufen ist dabei unwahrscheinlich. Demgegenüber ist bei einer Übertragung der notwendigen Aktivierungsenergie auf ein Eduktmolekül durch die Wand des Gasreaktors ein unimolekulares Auseinanderbrechen eines Eduktmole-

küls in CO, XYCO und die Zwischenstufe RBO recht gut denkbar.

Über die Thermodynamik von Gleichgewichten zwischen Boroxinen (RBO)₃ und den entsprechenden Boroxiden RBO gibt es Untersuchungen

hauptsächlich im Falle R = F⁷⁻⁹; demnach ist die bei 1000 K unter Normaldruck nachweisbare Menge an monomerem FBO neben (FBO)₃ vernachlässigbar klein. Die Boroxide RBO mit organischen Liganden R sind wahrscheinlich schon im heißen Zersetzungsrohr, mit Sicherheit aber im außerhalb der Ofenzone gelegenen kälteren Apparaturteil instabil und trimerisieren.

Wir vermuten, daß die Teilchen RBO als Zwischenstufen des Gasphasenzerfalls der Dioxaborolanone auftreten, daß die langsameren, schwereren Partikeln (mit aromatischen Resten oder dem Benzylrest als Resten R) schon unmittelbar hinter der Ofenzone oder schon im heißen Rohr zum Boroxin zusammentreten, das sich alsbald an der Gefäßwand in kristalliner Form abscheidet, daß sich aber die schnellen, leichten Partikeln CH₃BO erst in der gekühlten Vorlage unter Kondensation trimerisieren.

Tatsächlich haben wir im Thermolysegas nach der Zersetzung von **1a** und von **4a** das Boroxid CH₃BO massen-, infrarot- und photoelektronenspektrometrisch nachweisen und durch chemischen Umsatz abfangen können; hierüber werden wir gesondert berichten.

Experimentelles

An folgenden Geräten wurde gemessen: IR-Gitterspektrometer 521 von Perkin-Elmer, NMR-Spektrometer JNM-C60-HL von Jeol, Massenspektrometer CH5 von Varian-MAT und automatisches Einkristalldiffraktometer PW 1100 von Philips. Die Verbindungen Methylidibromoboran¹⁰, die Dichloroborane RBCl₂ mit den R-Resten Benzyl¹¹, Phenyl¹², Pentafluorphenyl¹³, Mesityl¹⁴, Methoxy¹⁵ und Isobutoxy¹⁶ sowie die 1.3-dipolaren Agenzien 3.4-Dihydroisochinolin-N-oxid¹⁷, N-Methylbenzaldimin-N-oxid¹⁸ und N-Phenylsydnon¹⁹ wurden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt. Isopropyl- und *n*-Butyldibromoboran ließen sich in völliger Analogie zur entsprechenden Methylverbindung¹⁰ gewinnen, wobei das u. a. benötigte Tetra(isopropyl)stannan nach seiner Darstellung auf dem üblichen Wege sauber von Tri(isopropyl)chlorostannan getrennt werden mußte²⁰. Alle anderen Ausgangsverbindungen ließen sich kommerziell beziehen. Die Alkyl- und Arylbromide wurden vor

Gebrauch destilliert, Pyridin-N-oxid umgefällt, die α -Hydroxy-Säuren i. Hochvak. getrocknet. Trockene Lösungsmittel wurden in der üblichen Weise erhalten. Die Dioxaborolandione **1c**–**1e** wurden in völliger Analogie zu den schon bekannten Verbindungen **1a**, **1b**, **1f** und **1g** dargestellt; dabei war die Entwicklung von HBr (**1c**, **1d**) bzw. HCl (**1e**) nach 24 h (**1c**), 4,5 h (**1d**) bzw. 17 h (**1e**) beendet.

Darstellung der 2-Methyl-1.3.2-dioxaborolan-4-one

Zu je 107,7 mmol Glykolsäure, Milchsäureäthylester, α -Hydroxyisobuttersäure, Mandelsäure bzw. α -Hydroxydiphenyllessigsäure in je 40 ml Methylenchlorid wurde im Verlauf von 2 h die gleichmolare Menge (20,0 g) an Methylidibromoboran in 40 ml Methylenchlorid gegeben und dann in der Siedehitze im sanften N_2 -Strom HBr-Gas ausgetrieben und in 1 m Natronlauge aufgefangen. 95% der erwarteten HBr-Menge wurden nach 64 h (**2a**, **3a**), 26 h (**4a**), 46 h (**5a**) bzw. 96 h (**6a**) erhalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurden **2a**, **3a** und **4a** destilliert bzw. **5a** und **6a** aus CCl_4 umkristallisiert. (Weitere Angaben in Tab. I.)

Darstellung der 2-Benzyl- und der 2-Phenyl-1.3.2-dioxaborolan-4-one

Zu einer Lösung bzw. Suspension von 72,3 mmol der jeweiligen α -Hydroxycarbonsäure in 60 ml Benzol wurden im Verlauf von 1,5 h die gleichmolare Menge (12,5 g) an Benzyl- bzw. Phenyldichloroboran in 60 ml Benzol gegeben. Bei 60 °C ließen sich ca. 95% der erwarteten Menge an HCl-Gas in einer Zeit von 18 h (**3f**, **4f**, **5f**, **5e**, **6e**), 28 h (**2f**, **6f**), 42 h (**3e**, **4e**) bzw. 72 h (**2e**) in vorgelegte Natronlauge übertreiben. Benzol wurde i. Vak. abgezogen. Die Verbindungen **2e**, **3e**, **2f**, **3f** und **4f** wurden destilliert, die festen Verbindungen **5f** und **6f** aus Benzol/Pentan umgefällt und die nicht destillierbaren, öligen Verbindungen **4e**, **5e** und **6e** aus Benzol/Pentan umgelöst; die Verbindungen **2e** und **3e** zersetzten sich bei der Destillation teilweise. (Weitere Angaben in Tab. I.)

Darstellung weiterer 1.3.2-Dioxaborolan-4-one

Gleichmolare Mengen (39,8 mmol) an Mesityldichloroboran und α -Hydroxyisobuttersäure ergaben in 80 ml siedendem Methylenchlorid nach 36 h 92% der erwarteten Menge an HCl und das Produkt **4h** als destillierbare, in der Vorlage kristallisierende Flüssigkeit. Unter den gleichen Bedingungen erhielt man aus je 53 mmol Pentafluorphenyldichloroboran und α -Hydroxyisobuttersäure nach 40 h 95% der erwarteten Menge an HCl und das Produkt **4g** als Festkörper, der sich aus CCl_4 umfällt und bei 60 °C/1 Pa sublimieren ließ. Gleiche Mengen (58,2 mmol) an Methoxydichloroboran und Mandelsäure wurden in 100 ml Diäthyläther 48 h bei Raumtemperatur gehalten; dabei entstanden 78% der erwarteten Menge an HCl; Filtrieren der Lösung, Abziehen des Äthers i. Hochvak. und Um-

lösen aus einem Gemisch von CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ und CCl_4 ergaben das Produkt **5i** als farbloses, schwerbewegliches Öl, das laut 1H -NMR-Spektrum rein war. Die 2-Isobutoxy-Verbindungen **2j** und **5j** wurden aus gleichen Mengen (32,3 mmol) an Isobutoxydichloroboran und Glykolsäure bzw. Mandelsäure in 80 ml siedendem Methylenchlorid nach 60 h bzw. 25 h unter Abspaltung von 78 bzw. 85% der möglichen HCl-Menge als gelbe Öle erhalten, die lt. 1H -NMR-Spektrum weitgehend rein waren.

Darstellung der 1:1-Addukte der 1.3.2-Dioxaborolanone mit Pyridin

Je 10 mmol der Verbindungen **1c**, **4a** und **4g** wurden in CH_2Cl_2 mit 5 ml Pyridin langsam vereint. Nach 4-stündigem Rühren wurde das Lösungsmittel und überschüssiges Pyridin i. Vak. abgetrennt. Zurück blieben farblose, feste, analysenreine Produkte, die sich im Falle von **4a**·Py und **4g**·Py auch sublimieren ließen. (Weitere Angaben in Tab. II.)

Darstellung der 1:1-Addukte der 1.3.2-Dioxaborolan-4.5-dione mit DINO, MANO, PyO bzw. PSy

Zu Suspensionen von ca. 3 mmol der Verbindungen **1a**, **1b**, **1c**, **1e**, **1f** bzw. **1g** in 20 ml Toluol wurden Lösungen eines geringen Überschusses der Basen DINO bzw. PyO in 20 ml Toluol gegeben; im Falle von **1g** und PyO wurde anstatt in Toluol besser in CCl_4 gearbeitet. Die Suspensionen wurden im Falle von DINO 8 h bei 45 °C und im Falle von MANO bzw. PyO 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene farblose, feinverteilte Festkörper wurde filtriert und getrocknet und ergab dann die Meßdaten von Tab. III. Die Vereinigung von **1e** mit PyO erbrachte auch bei Variation des Suspensionsmittels keine festen, sondern harzige Produkte. Das Produkt **1f**·DINO wurde zum Zwecke der Gewinnung röntgenographisch geeigneter Einkristalle dreimal aus einem Gemisch von CH_2Cl_2 und CCl_4 umkristallisiert.

Die Addukte der Verbindungen **1** mit PSy entstanden aus streng gleichmolaren Suspensionen beider Komponenten in CCl_4 (im Falle von **1g** in Toluol). Die nach 24-stündigem Rühren bei Raumtemperatur isolierten, braun gefärbten Festkörper enthielten laut NMR- und IR-Spektren keine der beiden Ausgangskomponenten und ergaben die Meßdaten von Tab. III.

Zersetzung der Dioxaborolanone in fester oder flüssiger Phase

20 mmol der festen Verbindung **1c** wurden ebenso wie vorher die Verbindungen **1a**, **1b**, **1f** und **1g** zersetzt¹. Nach 2 h erhielt man bei 210 °C 100% der gewünschten Menge an CO und CO₂ sowie nach seiner Destillation bei 30 °C/1 Pa 50% der möglichen Menge an Isopropylboroxin (δ^1H -NMR-Singulett (!) bei 1,06 ppm und ^{11}B -NMR-Peak bei 33,6 ppm gegen den üblichen Standard in CCl_4 ;

MS-Molekülpeak bei $A=210$ als massenhöchster und intensivster Peak; B(ber.) 15,52%, B(gef.) 14,98%).

Die Verbindungen **2e** und **3e** ergaben bei der Destillation u.a. in 23- bzw. 19-proz. Ausbeute Benzylboroxin als Rückstand (Schmp. 35 °C; $^1\text{H-NMR}$ -Multiplett bei 7,2 und -Singulett bei 2,33 ppm im Verhältnis 5:2; der Molekülpeak bei $A=354$ ist der massenhöchste MS-Peak).

Der Versuch, **4e** i. Vak. zu destillieren, führte schon ab einer Badtemperatur von 80 °C zur Entwicklung von CO_2 , Aceton und Benzol, die IR- bzw. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert wurden. Es hinterließ Benzylboroxin in 49-proz. Ausbeute.

Die Verbindungen **5e** und **6e** wurden bei Normaldruck 14 h lang auf 140 bis 150 °C erhitzt. Abspaltendes CO_2 ergab mit Barytwasser BaCO_3 . Aus dem Rückstand wurden Benzaldehyd bzw. Benzophenon abdestilliert und anhand ihrer 2,4-Dinitrophenylhydrazone erkannt. Die Zersetzung von **6e** bei 140–150 °C/1 Pa lieferte Diphenylketen als orange-farbenes, beim Stehen kristallisierendes Öl ($\nu(\text{CCO})$ 2150 cm^{-1}), das sich an der Luft unter Zersetzung entfärbte.

Die Verbindung **5i** zersetzte sich i. Vak. (0,1 Pa) bei einer Badtemperatur von 125 °C. Als Zersetzungsprodukte wurden CO_2 (IR-Spektrum) und der als farbloses Destillat erhältliche Benzaldehyd ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) nachgewiesen, letzterer in 76% der möglichen Menge.

Zersetzung der Dioxaborolanone in der Gasphase

Das Eduktmaterial wurde in Mengen zwischen 0,8 und 2,6 g aus einem Kolben in ein Zersetzungsrohr aus Quarzglas destilliert bzw. sublimiert, wobei die Geschwindigkeit über die Badtemperatur geregelt wurde. Das Zersetzungsrohr (Länge 320 mm, lichte Weite 14 mm) war zum Zwecke der Wärmeübertragung mit Quarzstücken gefüllt; es steckte in einem 30 cm langen Rohrofen. Der Weg zur 3-stufigen Quecksilberdiffusionspumpe führte über eine Kühlfalle oder wahlweise über eine kühlbare Kon-

densationskugel, an die unten ein abschmelzbares NMR-Röhrchen angeschmolzen war, so daß flüssige Produkte nach Abdrehen der Pumpe beim Auftauen in das Röhrchen laufen konnten. Beiderseits der Ofenzone konnte reiner Stickstoff zugeführt werden. An die Kühlfalle war eine IR-Gasküvette anschließbar.

Bei allen Versuchen entstand ein mit flüssigem N_2 nicht ausfrierbares Gas, das anlässlich der photoelektronenspektrometrischen Untersuchung von CH_3BO im Gemisch mit diesem als CO identifiziert wurde²¹. Bei keinem Versuch kondensierte in der gekühlten Vorlage CO_2 , das nach seiner Überführung in die IR-Gasküvette IR-spektrometrisch hätte nachweisbar sein müssen.

In der gekühlten Vorlage sammelten sich die jeweiligen Carbonylverbindungen und – im Falle der B-Methyl-Edukte – Methylboroxin, aber in keinem Fall unzersetztes Edukt. Die Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Signal-Intensitäten ergab, daß die Carbonylverbindungen und Methylboroxin stets im Verhältnis 3:1 entstanden. Die Carbonyl-Verbindungen YXCO wurden durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe identifiziert, daneben auch anhand der charakteristischen Schmelz- bzw. Sublimationseigenschaften oder des Geruchs.

Die Identifizierung von Methylboroxin erfolgte mit Hilfe des charakteristischen ^1H - und ^{11}B -NMR-Signals entweder im Gemisch mit der flüchtigen Carbonyl-Verbindung (Acetaldehyd, z. T. auch Par-aldehyd, Aceton) oder nach Abtrennen von der weniger flüchtigen Carbonyl-Verbindung (Para-formaldehyd, Benzaldehyd, Benzophenon). Für die bereits in der Rohrstrecke zwischen Kühl- und Ofenzone abgeschiedenen Boroxine $(\text{RBO})_3$ (mit dem Benzyl-, Phenyl-, Pentafluorphenyl- und Mesityl-Rest als dem Rest R) waren der Schmelzpunkt und ein IR-Spektrenvergleich charakteristisch.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit durch Personal- bzw. Sachmittel.

- ¹ P. I. PAETZOLD, W. SCHEIBITZ u. E. SCHOLL, Z. Naturforsch. **26b**, 646 [1971].
- ² H. NÖTH u. H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. **99**, 1049 [1966].
- ³ Unveröffentlichte Versuche von P. I. PAETZOLD u. G. SCHIMMEL.
- ⁴ Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. I/4, S. 309, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.
- ⁵ W. D. EMMONS, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5739 [1957].
- ⁶ G. GERMAIN, P. MAIN u. N. N. WOOLFSON, Acta Crystallogr. A **27**, 368 [1971].
- ⁷ M. FARBER, J. Chem. Phys. **36**, 1101 [1962].
- ⁸ M. FARBER u. R. BLAUER, Trans. Faraday Soc. **58**, 2090 [1962].
- ⁹ D. L. HILDENBRAND, L. P. THEARD u. A. M. SAUL, J. Chem. Phys. **39**, 1973 [1963].
- ¹⁰ H. NÖTH u. P. FRITZ, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 304 [1963].
- ¹¹ R. KÖSTER u. M. A. GRASSBERGER, Liebigs Ann. Chem. **719**, 169 [1968].

- ¹² K. NIEDENZU u. J. W. DAWSON, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4224 [1960].
- ¹³ R. D. CHAMBERS u. T. CHIVERS, Organomet. Chem. Rev. **1**, 279 [1966].
- ¹⁴ R. D. CHAMBERS, G. E. COATES, I. G. LIVINGSTONE u. W. K. R. MUSGRAVE, J. Chem. Soc. **1962**, 4370.
- ¹⁵ E. WIBERG u. W. SÜTTERLIN, Z. Anorg. Allg. Chem. **202**, 1 [1931].
- ¹⁶ W. GERRARD u. M. F. LAPPERT, J. Chem. Soc. **1951**, 2547.
- ¹⁷ A. RIECHE u. E. SCHMITZ, Chem. Ber. **89**, 1259 [1956].
- ¹⁸ O. L. BRADY, F. P. DUNN u. R. F. GOLDSTEIN, J. Chem. Soc. **1926**, 2386.
- ¹⁹ J. C. EARL u. A. W. MACKNEY, J. Chem. Soc. **1935**, 899.
- ²⁰ R. H. PRINCE, J. Chem. Soc. **1959**, 1784.
- ²¹ H. BOCK, H. JOHN, P. BOHM u. P. I. PAETZOLD, unveröffentlichte Versuche.