

Borkomplexe mit Dicarbonsäuren: Bis(oxalato)borate und Bis(malonato)borate

Boron Complexes with Dicarboxylic Acids: Bis(oxalato)borates and Bis(malonato)borates

Eberhard Bessler*

Departamento de Química, Universidade de Brasília, 70.910 Brasília D.F., Brasil

Johann Weidlein

Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, 7000 Stuttgart 80

Z. Naturforsch. **37b**, 1020–1025 (1982); eingegangen am 18. Februar 1982

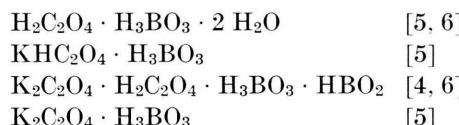
Boron Compounds, Dicarboxylic Acids, Bis(oxalato)borates, Bis(malonato)borates, Vibrational Spectra

Several bis(oxalato)borates and bis(malonato)borates have been prepared in heterogeneous reaction from boric acid, dicarboxylic acid and dicarboxylic salt by refluxing in benzene under continuous separation of water. The compounds were characterized by their IR and ^{11}B NMR spectra. The vibrational spectra of the bis(oxalato)borate are discussed in detail.

Einleitung

Die Bildung stabiler Bis(chelato)-Komplexe aus Borsäure und Hydroxycarbonsäuren (z. B. Weinsäure oder Salicylsäure) in wäßriger Lösung ist seit langem hinreichend bekannt. In neuerer Zeit wurde auch die Darstellung von Tetraacetatoboraten aus nicht-wäßrigem Medium beschrieben [1]. Dagegen liegen keinerlei Informationen über Bis-chelate des Bors mit Dicarbonsäuren vor, obwohl kein Argument gegen die Existenz solcher Verbindungen angeführt werden kann.

Die Verbindungsbildung der Borsäure mit Oxalsäure (bzw. mit Oxalaten) in wäßriger Phase war bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen, die allerdings zum Teil recht weit zurückliegen und zu uneinheitlichen Ergebnissen führten. Nachdem in früheren Studien zunächst keine Verbindungsbildung festgestellt werden konnte [2, 3], wurden später von verschiedenen Autoren kristallisierte Produkte der folgenden Zusammensetzung erhalten:



Alle diese Verbindungen weisen ein Verhältnis 1:1 von Borsäure zu Oxalsäure (bzw. Oxalat) auf. Sie werden in der Sekundärliteratur weithin als Di-hydroxo(oxalato)borate interpretiert [7–9], ob-

gleich Strukturuntersuchungen nicht vorliegen. Die Verbindungsbildung im Verhältnis 1:1 wird in einer neueren Arbeit bestätigt [10], jedoch wurden hier keine kristallisierten Phasen isoliert.

Weiterhin sind folgende molekulare Borverbindungen mit chelatartig gebundenem Oxalat bekannt: Flavonolatoxalatobor [11,12], β -Diketonatoxalatobor [13] und 1,3,2-Dioxaborolandione-(4,5) [14].

Mit der vorliegenden Arbeit sollen die bisher unbekannten Bis(oxalato)borate präparativ zugänglich gemacht und ihre wesentlichen Eigenschaften festgestellt werden.

Ergebnisse

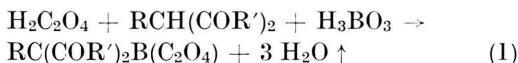
Wir versuchten zunächst, die Befunde von [4], [5] und [6] zu reproduzieren. Die IR-Spektren der durch fraktionierte Kristallisation wäßriger Lösungen von Borsäure, Oxalsäure und Kaliumoxalat (bzw. Malonsäure und Kaliummalonat) erhaltenen Produkte zeigten in der Tat Verbindungsbildung an, es konnte jedoch keine Fraktion mit reproduzierbarer Zusammensetzung isoliert werden.

Danach versuchten wir, flüssiges, gasförmiges oder in Benzol gelöstes BCl_3 mit fester Oxalsäure und Kaliumoxalat (bzw. Malonsäure und Kaliummalonat) zur Reaktion zu bringen. In Übereinstimmung mit [14] konnten wir dabei keinen Umsatz beobachten.

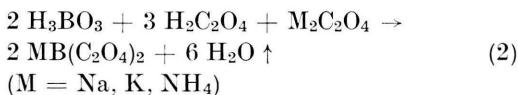
In Anlehnung an die Ergebnisse von [13], wonach aus freier Borsäure, Oxalsäure und β -Diketon unter

* Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Bessler.
0340-5087/82/0800-1020/\$ 01.00/0

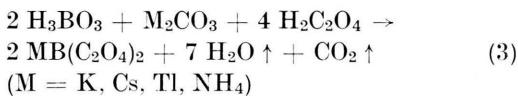
Wasserabspaltung nach (1) β -Diketonato-oxalato-borkomplexe erhalten wurden,



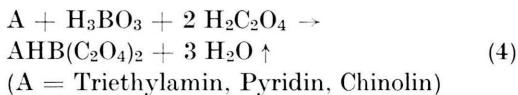
brachten wir schließlich feste Borsäure in siedendem Benzol mit fester Oxalsäure und verschiedenen Oxalaten nach (2) zur Umsetzung und kamen dabei auf erstaunlich einfache Weise zu den bisher unbekannten Bis(oxalato)boraten.



Anstelle der Oxalate können auch Carbonate mit der entsprechenden Menge Oxalsäure eingesetzt werden (3).



Auch Oxalatoborate von Aminbasen wurden erhalten (4).

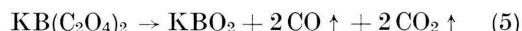


Auf analoge Weise wurden auch entsprechende Bis-(malonato)borate dargestellt. Die erhaltenen Bis-

chelate sind mit ihren wesentlichen Eigenschaften in Tab. I aufgeführt.

Entsprechende Verbindungen zweiwertiger Kationen wie Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} oder Cd^{2+} konnten nicht dargestellt werden. Andere Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure ergaben unter vergleichbaren Bedingungen keine Bis(chelato)borate.

Die dargestellten Verbindungen sind im allgemeinen farblose, kristalline Substanzen, mit Ausnahme von **2e**, das in zähflüssiger, nicht kristallisierbarer Form anfiel. Die Oxalatoborate **1a-1d** zersetzen sich um 320 °C unter Gasentwicklung, ohne zu schmelzen. Bei **1b** entspricht der beobachtete Gewichtsverlust nach mehrstündigem Erhitzen auf 350 °C der Reaktion (5).



Entsprechende Malonatborate **2a**–**2e** zersetzen sich bereits um 220 °C. Alle aufgeführten Verbindungen sind in stark polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid gut löslich und wenig löslich in Aceton. **1f** und **2e** lösen sich leicht in Dichlormethan. Die erwähnten Produkte sind im allgemeinen an feuchter Luft längere Zeit unzersetzt haltbar, mit Ausnahme von **1f**, **2e** und **2f**, die sich unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit langsam zersetzen. In Wasser sind die dargestellten Bis(chelato)borate im allgemeinen recht gut

b. I. Bis(oxalato)- und (malonato)borate.

	Bis(oxalato)borate (1)						Bis(malonato)borate (2)									
	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	
tion	Na	K	Cs	Tl	NH ₄	Et ₃ NH	PyH	ChH	Na	K	Tl	NH ₄	Et ₃ NH	PyH	ChH	
sbeute[%]	95	95	95	90	90	50	95	95	95	95	95	95	65	95	90	
mp.[°C]	—	—	—	—	—	68–70	~260	215–20	—	—	—	—	—	150–52	170–72	
rs.P.[°C]	~360	~325	~295	~275	~310	—	~265	~265	~220	~220	~200	~200	—	150–52	170–72	
ref. [%]	5,10	4,80	3,35	2,70	5,15	3,80	4,15	3,36	4,50	4,30	2,50	4,60	3,35	3,70	3,05	
ber. [%]	5,15	4,79	3,38	2,76	5,27	3,74	4,05	3,41	4,54	4,26	2,58	4,64	3,41	3,66	3,12	
gef. [%]	—	—	—	—	6,70	4,75	5,10	4,30	—	—	—	6,10	4,35	4,65	3,96	
ber. [%]	—	—	—	—	6,83	4,85	5,25	4,42	—	—	—	6,01	4,42	4,75	4,04	
alat gef. [%]	84,1	78,0	54,6	44,5	85,0	60,5	65,4	—	—	—	—	—	—	—	—	
alat ber. [%]	83,9	77,9	55,0	45,0	85,8	60,9	65,9	—	—	—	—	—	—	—	—	
: C=O [cm ⁻¹]	$\left\{ \begin{array}{llll} \textbf{1815} & \textbf{1818} & \textbf{1810} & \textbf{1805} \\ 1780 & 1793 & 1770 & 1780 \end{array} \right.$						$\left\{ \begin{array}{llll} \textbf{1815} & \textbf{1815} & \textbf{1820} & \textbf{1820} \\ 1785 & 1785 & 1785 & 1790 \end{array} \right.$						(1770) (1765)	(1745) (1745)	(1730) (1745)	(1740) (1740)
¹³ NMR [ppm]	7,18	7,17	—	—	—	—	7,42	—	1725	1725	1705	1720	1720	1715	1720	
									1710	—	—	—	—	—	(1695)	
									—	(1690) (1690)	—	—	—	—	—	

löslich (Löslichkeit bei 25 °C > 0,01 mol/l) und erleiden in wäßriger Lösung langsam hydrolytische Zersetzung. Malonatoborate hydrolysieren dabei wesentlich langsamer als Oxalatoborate. Das Kalium-bis(oxalato)borat ist in Wasser verhältnismäßig schwer löslich (bei 25 °C lösen sich etwa 0,005 mol/l).

Die ^{11}B -NMR-Spektren (in DMF oder CH_2Cl_2) zeigen jeweils ein einzelnes, scharfes Signal (Oxalatoborate bei 7 bis 7,5 ppm, Malonatoborate bei 4 bis 4,5 ppm) und entsprechen damit der Erwartung für tetraedrisch durch Sauerstoff koordiniertes Bor [15].

Die IR-Spektren der Oxalatoborate zeigen jeweils zwei bis drei gut aufgelöste, charakteristische Absorptionen im Bereich der C=O-Streckschwingungen (eine sehr intensive, breite Komponente um $1812 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ und eine weniger intensive, sehr scharfe, und in einigen Fällen aufgespaltene Bande um $1785 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$). Die Malonatoborate weisen in diesem Frequenzbereich jeweils eine sehr intensive, breite und wenig strukturierte Absorptionsbande um $1715 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Schwingungsspektren der Bis(oxalato)borate

Von allen hier beschriebenen Oxalatobor-Komplexen wurden die IR-Spektren im Bereich 200 bis 4000 cm^{-1} , vom K- und Cs-Salz auch die Raman-Spektren der polykristallinen Feststoffe vermessen. Die extreme Feinteiligkeit des $\text{K}^{10}\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ verhinderte die Beobachtung eines auswertbaren Raman-Spektrums.

Für schwingungsspektroskopische Strukturaussagen sind besonders die Daten der Metallsalze geeignet, da hier keine Störungen durch IR-/Ramanbanden der kationischen Bausteine auftreten können. Vergleicht man allerdings die Spektren dieser Verbindungen miteinander, so sind trotz überzeugender Übereinstimmungen in fast allen Bereichen Frequenzverschiebungen und/oder Aufspaltungen einiger weniger Banden zu beobachten, die entweder auf eine gewisse Wechselwirkung zwischen Anion und Kation, oder aber auf eine merkliche Verzerrung der optimal möglichen, streng tetraedrischen Koordination des Bor-Zentralatoms hinweisen. Bei einer solchen Viererkoordination besitzt das $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ -Anion eine Symmetrie der Punktgruppe D_{2d} , und es ist statthaft, von drei wichtigen Valenzschwingungsbereichen zu sprechen:

1. dem Bereich der BO_4 -Gerüstschwingungen, die zwischen 700 und 1150 cm^{-1} auftreten werden (in demselben Bereich sind auch die C=C-Streckschwingungen des Oxalatskeletts zu suchen);
2. dem Bereich der (B)-O-C-Schwingungen zwischen 1200 und 1400 cm^{-1} und
3. dem Bereich der terminalen C=O-Valenzschwingungen zwischen 1750 und 1850 cm^{-1} .

Während bei den C=O-Bewegungen wegen ihrer exponierten Lage noch von „reinen“ Schwingungen die Rede sein kann, wird es zwischen den beiden erstgenannten Schwingungen teilweise zu ausgeprägten Schwingungskopplungen kommen, so daß jede der Schwingungen gewisse Anteile anderer (zu einfach beschriebener) Bewegungen beinhaltet wird. Dennoch sei an der vereinfachten Näherungsbehandlung festgehalten. Die Theorie sagt für den ersten Bereich insgesamt drei BO_4 -Valenzschwingungen voraus (1A_1 , 1B_2 und 1E), für den zweiten drei O-C- und zwei C=C-Streckschwingungen (1A_1 , 1B_2 und 1E , bzw. 1A_1 und 1B_2) und schließlich wiederum drei C=O-Schwingungen, die sich entsprechend auf die Rassen A₁, B₂ und E verteilen. Die Schwingungen der Rasse A₁ sind nur Ramanaktiv, diejenigen der Rassen B₂ und E müssen koinzidierende IR- und Raman-Daten ergeben.

Die frequenzhöchste und meist auch intensivste Absorptionsbande bei etwa 1810 cm^{-1} hat im Raman-Effekt ein ebenfalls breites Gegenüber mittlerer Stärke und gehört zweifellos einer C=O-Valenz mit asymmetrischem Charakter (Rasse E) an. Die beträchtliche Verbreiterung ist durch die $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotopen bedingt, denn im Spektrum der K^{10}B -Verbindung ist sie vergleichsweise scharf ausgebildet. Ihre extrem hohe Frequenzlage – sie übertrifft die entsprechende Schwingung von Oxalsäureestern [16, 17] – ist mit derjenigen von Tris(oxalato)-komplexen des Si, Ge, Sn oder Ti vergleichbar [18, 19] und somit nicht ungewöhnlich. Mit 1770 bis 1970 cm^{-1} treten die beiden zugehörigen symmetrischen C=O-Schwingungen (Gleich- und Gegentakt) sehr eng benachbart auf, was durch die geringe Kopplung über das gesamte Gerüst hinweg verständlich wird. Die in den Spektren einiger Verbindungen beobachtete Aufspaltung im IR und auch im Raman deuten eine leichte Verzerrung der optimalen Symmetrie im Kristallverband an.

An der unteren Grenze der angeführten Valenzschwingungsbereiche tritt die totalsymmetrische

Schwingung des BO_4 -Skeletts bei 735 cm^{-1} mit hoher Intensität im Raman-Spektrum auf. Sie liegt damit im typischen BO_4 -Bereich, der für eine Vielzahl von Polyboraten, sowie für $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ mit $730\text{--}790 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt worden ist [20]. Während also auch hier von einer charakteristischen, weitgehend „reinen“ BO_4 -Schwingung die Rede sein kann, gilt dies für die beiden anderen BO_4 -Vibrationen, die bei höheren Wellenzahlen auftreten, nicht mehr ohne Vorbehalte. Demnach kann den sehr intensiven Absorptionen um 1100 bzw. um 1000 cm^{-1} vornehmlich BO_4 -Valenzcharakter zugewilligt werden, da vor allem diese Banden deutliche $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotopenverschiebungen zeigen. Für die verbleibenden (gekoppelten) (B)-O-C-, sowie C-C-Streckschwingungen kommen hauptsächlich die vier Banden bzw. Raman-Linien zwischen 1220 und 1380 cm^{-1} in Frage, wobei die frequenzhöheren Linien auf Grund ihrer Raman-Intensität den symmetrischen Bewegungen zugeordnet werden müssen. Da aber aussagekräftige Polarisationsaufnahmen fehlen, kann die in Tab. II getroffene Zuordnung nur als Vorschlag angesehen werden.

Experimentelles

Alle verwendeten Chemikalien sind kommerzielle Produkte, die ohne besondere Vorbehandlung eingesetzt wurden.

Bei der Darstellung der Bis(chelato)borate muß auf die genaue Einhaltung stöchiometrischer Verhältnisse der Ausgangsstoffe, sowie auf die Abspaltung der berechneten Wassermenge geachtet werden, da die nachträgliche Reinigung der Produkte von überschüssigem Ausgangsmaterial infolge der Löslichkeitsverhältnisse nicht ohne weiteres möglich ist. So kann z. B. nur das Kalium-bis(oxalat)-borat infolge seiner Schwerlöslichkeit durch Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt werden. Mit wenigen Ausnahmen wird die Abscheidung der zu erwartenden Wassermenge nach 5 bis 6 h erreicht. Im Falle der Triethylammoniumsalze **1f** und **2e** ist die Wasserentwicklung auch nach längerer Zeit unvollständig. Die Produkte können hier jedoch durch Extraktion mit CH_2Cl_2 leicht von nicht umgesetztem Material befreit werden. In einigen Fällen bildet sich im Verlauf der Reaktion eine stark verkrustete Masse, und die Wasserabspaltung kommt vorübergehend zum Stillstand. Der Ansatz wird dann unterbrochen, das verfestigte Zwischenprodukt zerrieben, und die Reaktion bis zum Erhalten der berechneten Menge Wasser fortgeführt. Mit

Tab. II. IR- und Ramanspektren der K- und Cs-bis(oxalato)borate.

$\text{CsB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (fest)		$\text{KB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (fest)		$\text{K}^{10}\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (fest)	Zuordnung
IR Int.	RE Int.	IR Int.	RE Int.	IR Int.	
1810 sst, br	1838 st-m, br	1818 sst, br	1830 m, br	1818 sst	$\nu\text{C}=\text{O}$ (E)
{1775 Sch	1779 sst	{1793 Sch	1790 st	{1783 st	$\nu\text{C}=\text{O}$ (A ₁)
{1770 st		{1778 st	1783 st-m	{1779 st	$\nu\text{C}=\text{O}$ (B ₂)
1441 s-m		1441 s-m		1441 s-m	Oberton
	1377 st-m		1378 s-m		
1366 s		1365 m-s	{1362 Sch	{1365 Sch	
	{1352 st	1338 st-m	{1346 st-m	{1335 st-m, Sch	$\nu(\text{B})-\text{O}-\text{C}$ (E, A ₁ , B ₂)
1318 sst	{1328 ss, Sch	1305 sst	{1308 ss	{1305 sst	
1292 st					
1218 st	1222 ss	1220 st, br		1228 st	$\nu\text{C}-\text{C}$ (B ₂)
{1140 m		1128 Sch		{1128 sst, br	$\nu_{\text{as}}^{11}\text{BO}_4$ (E)
1108 sst, br		1080 sst, br		{1077 ss, Sch	$\nu_{\text{as}}^{11}\text{BO}_4$ (E)
{1065 Sch	1062 ss	1062 ss	1055 ss, br		
1012 m		{1018 s		{1016 st-m	{ $\nu_{\text{as}}\text{BO}_4$ (B ₂)}
992 st		999 st		{1001 st-m	{ $\delta_{\text{as}}\text{BO}_4$ (E)}
		983 Sch		985 Sch	
	958 st-m, br	953 ss	958 m, br	950 ss	{ $\delta_{\text{as}}\text{BO}_4$ (B ₁)}
873 ss	873 ss		877 ss, br	875 ss	{ $\nu\text{C}-\text{C}$ (A ₁)}
830 ss	830 st-m		824 m		$\delta_{\text{s}}\text{O}-\text{C}-\text{O}$ (A ₁)
	732 st		735 st		$\nu_{\text{s}}\text{BO}_4$ (A ₁)
708 s-m	712 s-m	707 m	712 m	707 s-m	$\delta\text{O}-\text{C}-\text{O}$ (B ₂)
600 ss	605 m, br	605 s, br	608 m, br	605 s	$\delta_{\text{s}}\text{BO}_4$ (B ₁)
	483 s, br	{495 m	495 s, br	{493 m	
470 m		{475 m		{477 m	
	375 st-m	{385 ss, Sch	387 st-m		{ δBO_4 (B ₂)}
342 s-m	355 m	{378 s-m	377 Sch	380 s-m	{ $\delta,\gamma\text{O}-\text{C}-\text{O}$ (B ₁)}
	313 s				
	308 st-m	320 s, br	331 m	314 s, br	{ $\delta,\gamma\text{C}-\text{C}-\text{O}$ (B ₂)}

Intensitätsangaben: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit und Sch = Schulter.

Ausnahme von **1f** und **2e** fallen die Bis(chelato)borate in feinkristalliner Form an.

IR-Spektren wurden mit dem Gerät Perkin Elmer 273 B im Bereich 200–4000 cm⁻¹ registriert (Paraffinölverreibungen oder KBr-Preßlinge der polykristallinen Festsubstanzen).

Raman-Spektren der polykristallinen Feststoffe wurden mit dem Gerät Coderg PHO erhalten (Erregerlinie: Argonlaser 4880 Å). ¹¹B-NMR-Spektren von Lösungen in DMF oder CH₂Cl₂ wurden mit dem Gerät Bruker WP 80 aufgenommen (δ in ppm gegenüber BF₃·OEt₂ als äußerem Standard).

Beispiel 1: Darstellung von Natrium-bis(oxalato)borat (1a)

6,18 g (0,1 mol) Borsäure, 18,91 g (0,15 mol) Oxalsäuredihydrat und 5,90 g (0,05 mol) wasserfreies Natriumoxalat werden fein pulverisiert und anschließend in 150 ml Benzol unter Rühren am Rückfluß erhitzt, wobei das gebildete Wasser durch einen Wasserabscheider nach Dean-Stark laufend entfernt wird. Nach 6 h ist die Reaktion beendet (abgeschiedene Wassermenge 10,8 ml, entsprechend 100% des zu erwartenden Volumens). Das feinkristalline Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 20,0 g (95%). Zers.-P. > 300 °C.

C₄BNaO₈ (209,84)

Ber.	Oxalat	83,9	B	5,15	C	22,9
Gef.	Oxalat	84,1	B	5,10	C	22,8

¹¹B-NMR (DMF): 7,18 ppm.

IR (fest): 1815 (sst) νC=O, 1780/1775 (st) νC=O, 1330/1310 (sst) ν(B)-O-C, 1230 (st) νC-C, 1090 (sst) ν_{as}BO₄, 995/982 cm⁻¹ (st) ν_{as}BO₄.

Beispiel 2: Darstellung von Triethylammonium-bis(oxalato)borat (1f)

Zu einer Suspension von 6,18 g (0,1 mol) feinteiliger Borsäure und 18,01 g (0,2 mol) pulverisierter, wasserfreier Oxalsäure in 150 ml Benzol werden unter Rühren 10,12 g (0,1 mol) Triethylamin zuge tropft. Anschließend wird unter Rühren und Verwendung eines Wasserabscheidens am Rückfluß erhitzt. Nach ca. 8 h kommt die Reaktion zum Stillstand (abgeschiedene Wassermenge 4,6 ml entsprechend 85% des zu erwartenden Volumens). Das nach Abgießen des überstehenden Benzols und Abziehen des restlichen Lösungsmittels im Vakuum kristallisierte Rohprodukt wird im Soxhlet mit 200 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Eindampfen des Extraks im Vakuum werden 13,8 g (48%) **1f** erhalten. Farblose Kristalle Schmp. 68–70 °C.

C₁₀H₁₆BNO₈ (289,05)

Ber.	Oxalat	60,9	B	3,74	N	4,84,
Gef.	Oxalat	60,5	B	3,80	N	4,75.

¹¹B-NMR (CH₂Cl₂): 7,42 ppm.

IR (Lsg. CH₂Cl₂): 1795 (sst) νC=O, 1285 (sst), 1095 (sst) ν_{as}BO₄, 995 cm⁻¹ (sst) ν_{as}BO₄.

Beispiel 3: Darstellung von Kalium-bis(malonato)borat (2b)

Zu einer Suspension von 6,18 g (0,1 mol) feinteiliger Borsäure und 20,81 g (0,2 mol) pulverisierter Malonsäure in 150 ml Benzol werden unter Rühren 6,91 g (0,05 mol) wasserfreies Kaliumcarbonat zugegeben. Anschließend wird unter Rühren und Verwendung eines Wasserabscheidens am Rückfluß erhitzt. Nach ca. 8 h ist die Reaktion beendet (abgeschiedene Wassermenge 6,0 ml, entsprechend 95% des zu erwartenden Volumens). Das feinkristalline Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 24 g (95%). Zers.-P. ~ 220 °C.

C₆H₄BKO₈ (254,01)

Ber.	B	4,26	C	28,37	H	1,59,
Gef.	B	4,30	C	28,1	H	1,54.

¹¹B-NMR (DMF): 4,11 ppm.

IR (fest): 1726 (sst) νC=O, 1320 (sst) ν(B)-O-C, 1090 (st), 1063 (st), 1040 (st), 835 cm⁻¹ (st).

Analysen

Die Zusammensetzung aller beschriebenen Verbindungen wurde analytisch überprüft. Dazu wurden die Substanzen in Wasser gelöst und ca. 30 min bis zur völligen Hydrolyse zum Sieden erhitzt. Aus dem Hydrolysat wurde bei den stickstoff-freien Komplexen freie Carbonsäure und Borsäure direkt, bzw. nach Zusatz von Mannit alkalimetrisch bestimmt (Indikator: Bromthymolblau bzw. Phenolphthalein). Im Falle der stickstoffhaltigen Produkte wurden die Aminkomponenten zuvor durch einen stark sauren Ionenaustauscher entfernt. Oxalat wurde aus dem Hydrolysat manganometrisch titriert. Stickstoff wurde nach Hydrolyse mit verdünnter H₂SO₄ nach Kjeldahl ermittelt. In einigen Fällen wurden außerdem C und H durch Verbrennungsanalyse bestimmt.

Wir danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Förderung der Zusammenarbeit zwischen beiden Autoren.

[1] H. U. Kibbel, Z. Chem. **5**, 395 (1965); H. U. Kibbel, Z. Anorg. Allg. Chem. **359**, 246 (1968).

[2] A. Duve, Jahresber. Chem. **22**, 540 (1869).

[3] P. Adam, C. R. Acad. Sci. **118**, 1273 (1894).

[4] E. A. Werner, J. Chem. Soc. **S5**, 1449 (1904).

[5] L. H. Cretcher und F. W. Hightower, J. Am. Pharm. Ass. **13**, 625 (1924).

[6] J. Ploquin, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux **95**, 13 (1956).

[7] H. Steinberg, Organoboron Chemistry, Vol. 1

- Boron-Oxygen and Boron-Sulfur Compounds, New York 1964, S. 747.
- [8] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergw. Bd. 33 Borverbindungen Teil 8, Berlin 1976, S. 129.
- [9] J. C. Bailar, Comprehensive Inorganic Chemistry (1973) S. 908.
- [10] A. L. Grekovich und E. A. Materova, Vestn. Leningrad Univ. Fiz. Khim. **23**, 101 (1968); **70**, 61729 m (1969).
- [11] K. Tauböck, Naturwissenschaften **30**, 439 (1942).
- [12] L. Hörhammer, R. Hänsel und F. Strasser, Arch. Pharm. **285**, 286 (1952) und **288**, 315 (1955).
- [13] W. Heimann und A. N. Sagredos, Chem. Ber. **98**, 1949 (1965).
- [14] P. I. Paetzold, W. Scheibitz und E. Scholl, Z. Naturforsch. **26b**, 616 (1971).
- [15] H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Berlin 1978.
- [16] J. R. Durig und S. C. Brown, J. Mol. Struct. **31**, 11 (1976).
- [17] J. F. Landry, C. P. Nash und D. S. Tinti, J. Mol. Spectrosc. **60**, 1 (1976).
- [18] P. A. W. Dean, D. F. Evans und R. F. Phillips, J. Chem. Soc. (A) **1969**, 363.
- [19] G. Schott und D. Lange, Z. Anorg. Allg. Chem. **391**, 27 (1972).
- [20] R. Janda und G. Heller, Spectrochim. Acta Part A **36**, 997 (1980).