

# Monocyclische und spirocyclische Boronium-Verbindungen: Altes und Neues von einer bisher weitgehend unbeachteten Stoffklasse\*

Monocyclic and Spirocyclic Boronium Compounds – Old and New Aspects of a Hitherto Rather Disregarded Class of Substances

Horst Hartmann

Institut für Angewandte Photophysik, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Horst Hartmann. Fax: +49(0)351-4633 9485.

E-mail: Hartmann@iapp.de

Z. Naturforsch. **61b**, 360 – 372 (2006); eingegangen am 17. Dezember 2005

Herrn Prof. Dr. mult. Siegfried Hünig zum 85. Geburtstag gewidmet

This review deals with the synthesis and spectral properties of monocyclic as well as spirocyclic compounds featuring the 1,3,2-dioxaboronium or 1,3,2-dioxaborinium ring system. These compounds can be obtained by the reaction of three-valent boron compounds with enolisable 1,3-dicarbonyl compounds as well as related aza and imino derivatives.

**Key words:** Cationic Boron Compounds, 1,3,2-Dioxaboronium Salts, 1,3,2-Dioxaborinium Salts, Spirocyclic Boronium Salts

Dreiwertige Borverbindungen des allgemeinen Formeltyps **B** besitzen wegen ihrer Oktettlücke am Bor bekanntlich ausgeprägte Lewisäure-Eigenschaften, so dass sie in der Lage sind, mit Elektronenpaar-spendenden Lewis-Basen zu reagieren. Anionische Lewis-Basen  $X^-$  können dabei anionische *Bor-anat*-Komplexe des Formeltyps **A** bilden, während mit neutralen Lewis-Basen **L** ungeladene Komplexe des Formeltyps **C** entstehen können (Schema 1). In speziellen Fällen – wenn nämlich die Liganden **X** ein ausgezeichnetes  $\pi$ -Elektronendonatorvermögen besitzen – ist es u. U. auch möglich, dass aus **B** unter Eliminierung von  $X^-$  eine Verbindung **D** mit *Borinium*-Struktur gebildet wird, in der das Bor lediglich zweifach koordiniert ist. Diese hochreaktive Spezies kann nun nicht nur wieder mit der anionischen Base  $X^-$  die neutrale Stammverbindung **B** zurückbilden, sondern auch mit der neutralen Lewis-Basen **L** unter Bildung einer Verbindung **E** mit *Borenium*-Struktur sowie mit einem weiteren Equivalent der Neutralbase **L** unter Bildung einer Verbindung **F** mit *Boronium*-Struktur reagieren.

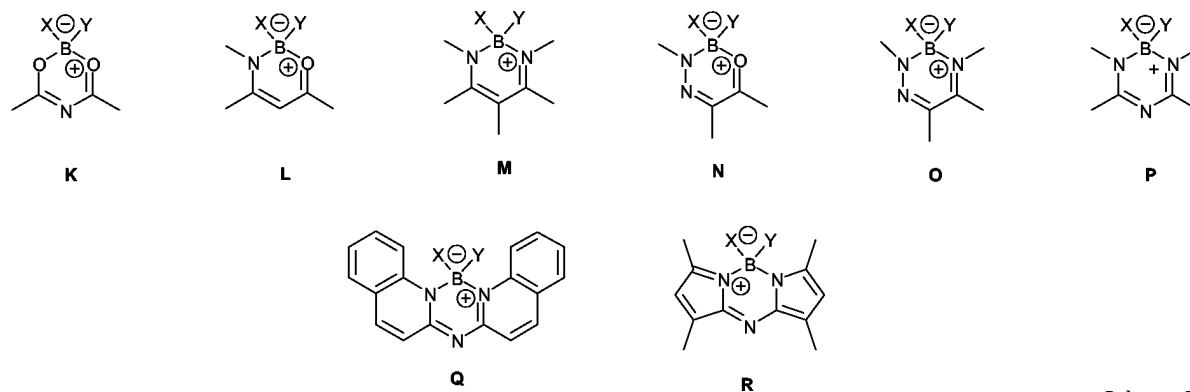
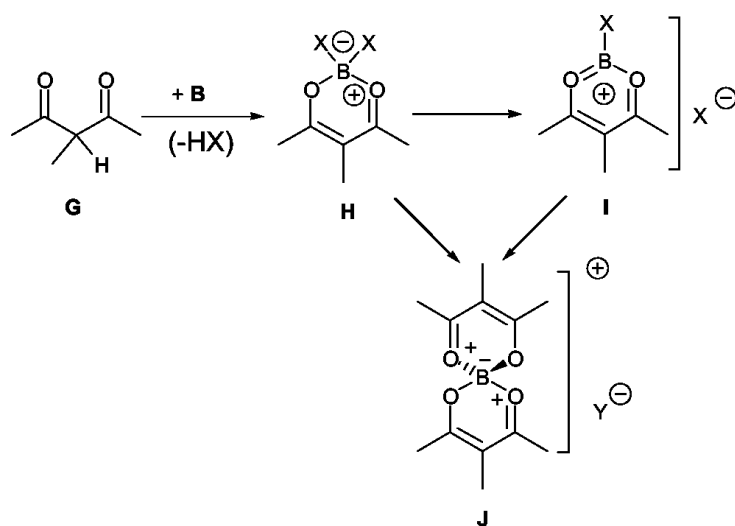
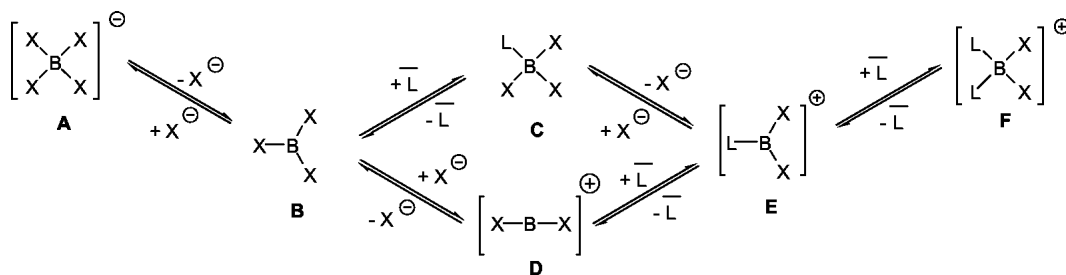
Während über die anionischen Boranat-Komplexe **A** sowie über die Neutralkomplexe des Typs **C** ein

umfangreiches experimentelles Material existiert, stellen die kationischen Borverbindungen des allgemeinen Formeltyps **D**, **E** und **F** gewisse Raritäten dar, die bisher in der Literatur verhältnismäßig wenig beachtet wurden. Dennoch existieren darüber einige Übersichtsarbeiten, von denen die neueste [1] erst kürzlich erschien. Da in dieser und den früheren Arbeiten [2] jedoch ein wichtiger Aspekt der Klasse kationischer Borverbindungen ausgeblendet worden ist, soll hier etwas näher auf diesen interessanten Verbindungstyp eingegangen werden. Es handelt sich hierbei um Verbindungen, die bei Reaktion von enolisierbaren 1,3-Dicarbonylverbindungen **G** (und verschiedener ihrer stickstoffanalogen Derivate) mit Borverbindungen des allgemeinen Formeltyps **B** entstehen und eine Borenium- bzw. Boronium-Struktur besitzen.

Üblicherweise entstehen bei Umsetzung der Komponenten **B** und **G** allerdings neutrale Borverbindungen des Formeltyps **H**, wobei als Reagenzien hierfür vor allem  $BF_3$  [3], Borsäure und ihre Derivate [4], wie insbesondere das aus Borsäure und Acetanhydrid zugängliche Tetrakis(acetoxy)oxydiboran [5], sowie Trialkylborane [6] und Diarylboronsäuren [7] dienen (Schema 2).

Bei Einsatz geeigneter 1,3-Dicarbonyl-Derivate können auf gleiche Weise auch heteroanaloge 1,3,2-Dioxaborine gewonnen werden, in denen sowohl

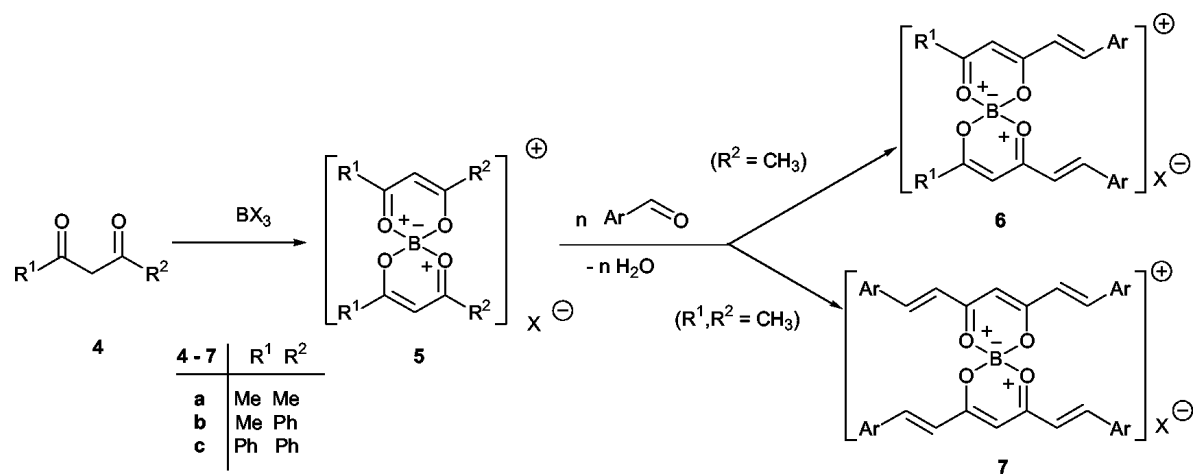
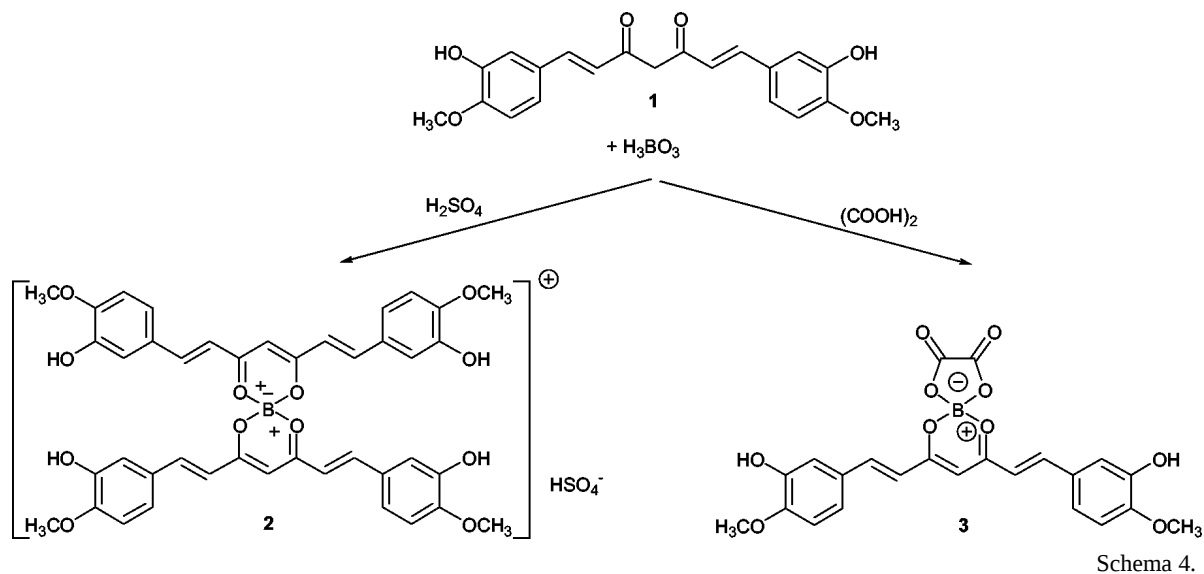
\* Die Ergebnisse wurden teilweise bei der 7. Tagung über Iminiumsalze (ImSaT-7), Bartholomä/Ostalbkreis, 6.–8. September 2005, vorgestellt.



die Ring-ständigen O-Atome als auch die übrigen C-Atome durch N-Atome ersetzt wurden. Beispiele hierfür sind die Verbindungen des allgemeinen Formeltyps **K–R**, die bei Umsetzung von Borverbindungen des Typs **B** mit stickstoffhaltigen 1,3-Dicarbonyl-Derivaten entstehen (Schema 3). Diesen stickstoffhaltigen Analoga, über die bereits vor geraumer Zeit zusammenfassend berichtet wurde [8], können zudem auch verschiedene di-, tri- und polycyclische Analo-

ga an die Seite gestellt werden, von denen einige, wie etwa Verbindungen des Typs **Q** und **R**, neuerdings wegen ihres bemerkenswerten Fluoreszenzvermögens eine besondere Beachtung als Laserfarbstoffe [9], hochsensible molekulare Sensoren [10] oder als photodynamische Therapeutika [11], gefunden haben.

Die ersten Borverbindungen kationischer Natur, die aus der Umsetzung von 1,3-Dicarbonylverbindungen und ihren heteroanalogen Derivaten mit geeigneten

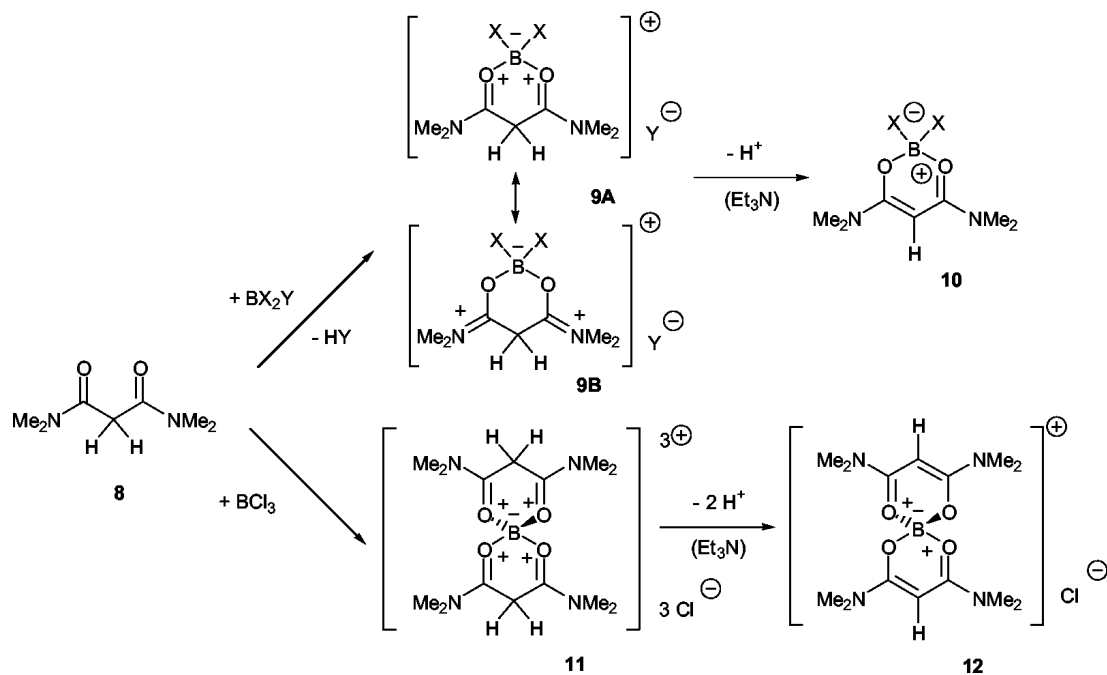


Bor-Reagenzien resultierten und hier zunächst im Mittelpunkt der Betrachtung stehen, wurden bereits um die Mitte des 19. Jahrhunderts von E. Schlumberger [12] und später dann im Jahre 1905 von W. Dilthey [13] entdeckt. Beim zuerst aufgefundenen Vertreter handelt es sich um das sog. Rosocyanin **2**, das bei der Umsetzung des Pflanzenfarbstoffs Curcumin **1** mit Borsäure in Gegenwart von Schwefelsäure entsteht und eine bicyclische Boronium-Struktur besitzt, die erst viel später durch G. S. Spicer *et al.* [14] sowie durch H. J. Roth *et al.* [15] aufgeklärt werden konnte (Schema 4). Es unterscheidet sich in seiner Tieffarbigkeit nur wenig von einer weiteren borhaltigen Verbindung **3**, die bei der Reaktion von **1** mit Borsäure in Gegenwart von Oxal-

säure entsteht und als Rubrocyranin bezeichnet wird.

Bei den von Dilthey synthetisierten Verbindungen handelt es sich um bicyclische Boroniumverbindungen des Typs **5**, die aus der Umsetzung von 1,3-Diketonen **4** mit BCl<sub>3</sub> resultierten (Schema 5) und für die seinerzeit ein wichtiger Strukturbeweis dadurch erbracht werden konnte, dass sich das in den Primärprodukten enthaltene Chlor durch andere (anionische) Reste, wie AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, PtCl<sub>6</sub><sup>-</sup> oder SnCl<sub>6</sub><sup>-</sup>, aber auch durch I<sup>-</sup> oder I<sub>3</sub><sup>-</sup>, ersetzen ließ.

Sind die kationischen Borverbindungen des Typs **5** in 4- und/oder 6-Stellung des 1,3,2-Dioxaborin-Ring durch Methylgruppen substituiert, eignen sie sich zur Kondensation mit geeigneten Partnern. So kön-

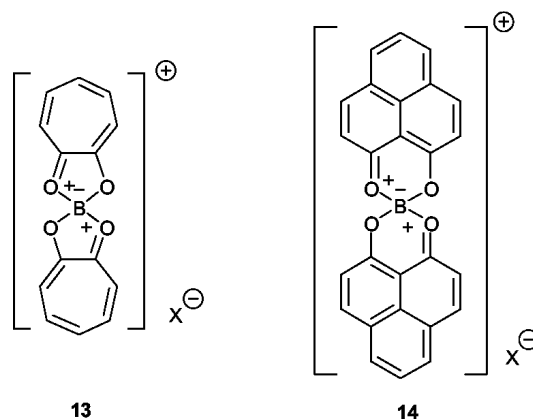


Schema 6.

nen sie beispielsweise mit aromatischen Aldehyden je nach Anzahl ihrer Methylgruppen in tieffarbige, zumeist stark fluoreszierende Kondensationsprodukte des Typs **6** bzw. **7** überführt werden [17], die dem Rosocyanin **2** nahe stehen, welches sich übrigens in Form seines Perchlorats auch aus dem aus Acetylaceton **4a** zugänglichen bicyclischen Borinium-Perchlorat **5a** ( $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{X} = \text{ClO}_4$ ) durch Kondensation mit vier Äquivalenten Vanillin herstellen lässt.

Da die spirocyclischen Borinumsalze des Typs **5**–**7** neben einer langwelligen Lichtabsorption und einem hohen Fluoreszenzvermögen auch eine bemerkenswert hohe Elektronenaffinität besitzen, wurden verschiedene ihrer Vertreter als spektrale Sensibilisatoren für organische Photoleiter beansprucht [18].

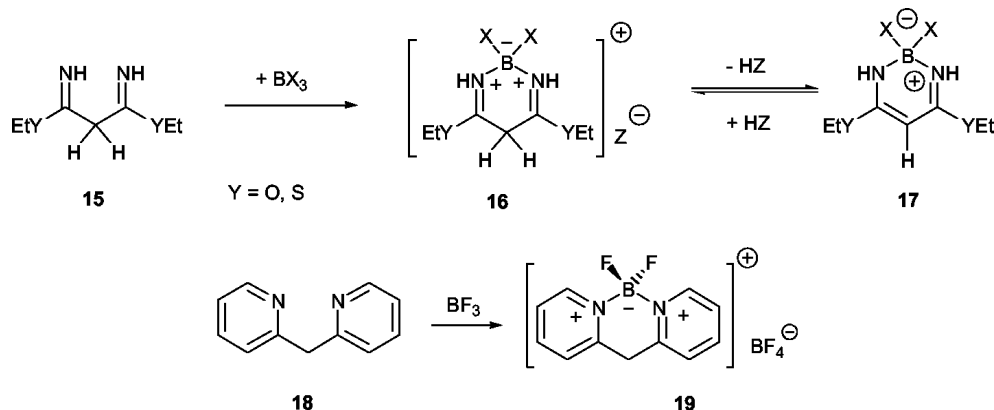
Ein besonderer Typ kationischer Borverbindungen entsteht, wie durch K. Hartke *et al.* gefunden wurde [19], bei der Umsetzung des  $N,N,N',N'$ -tetramethylsubstituierten Malonamides **8** mit verschiedenen Borverbindungen des Formeltyps **B** (Schema 6). So bilden sich mit  $\text{BF}_3$ , Triethylboran oder 2-(Aminoethoxy)-diphenylboran (Flavignost) die jeweiligen kationischen Komplexe des Typs **9**, die bei Einwirkung von Triethylamin in die zugehörigen Neutralverbindungen des Typs **10** abwandeln. Mit  $\text{BCl}_3$  entsteht dagegen aus dem Malonamid **8** der trikationische



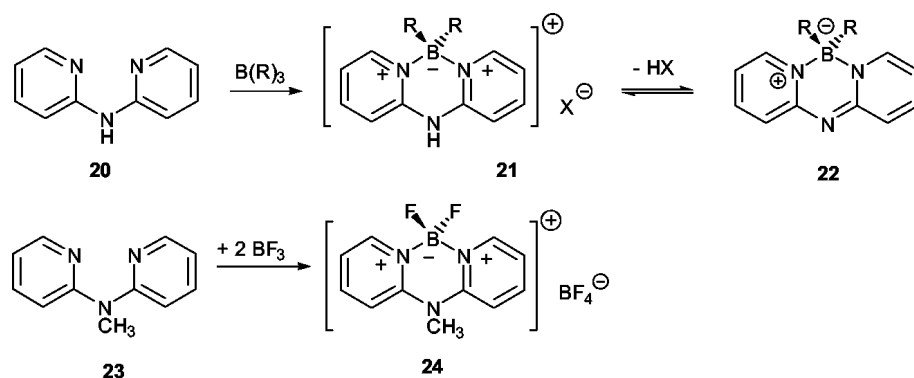
Schema 7.

Borheterocyclus **11**, der mit Triethylamin zur spirocyclischen, monokationischen Verbindung des Typs **12** deprotonierbar ist.

Inwieweit sich die vom Malonamid **8** ableitenden kationischen Borkomplexverbindungen **9**, **11** und **12** hinsichtlich ihrer Ladungsverteilung am Bor mit den anderen hier genannten spirocyclischen Boronium-Verbindungen vergleichen lassen, ist allerdings etwas fraglich, da aus  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten für die Bor-Signale von **9** mit  $\delta_{\text{B}} = -1,5$  ppm kein großer Unterschied zu dem betreffenden Signal in der Neutralverbindung **10**



Schema 8.



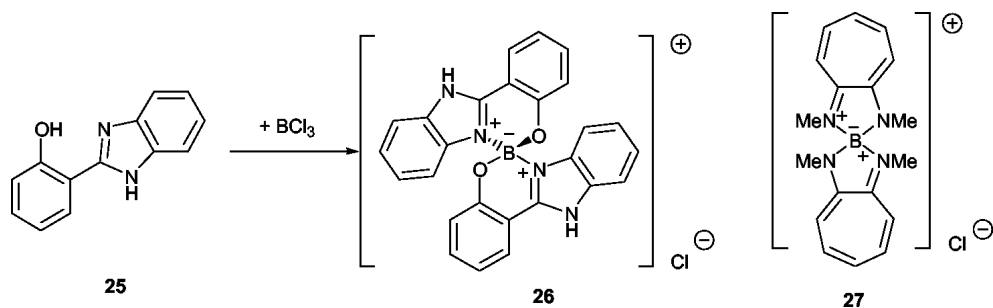
Schema 9.

mit  $\delta_{\text{B}} = +0,3$  ppm gefunden wird. Offenbar sind in den kationischen Borverbindungen **9**, **11** und **12** die positiven Ladungen weitgehend auf den jeweiligen Dimethylamino-Gruppen, wie beispielsweise bei Verbindung **9** durch eine ihrer mesomeren Grenzformeln **9B** zum Ausdruck gebracht, platziert.

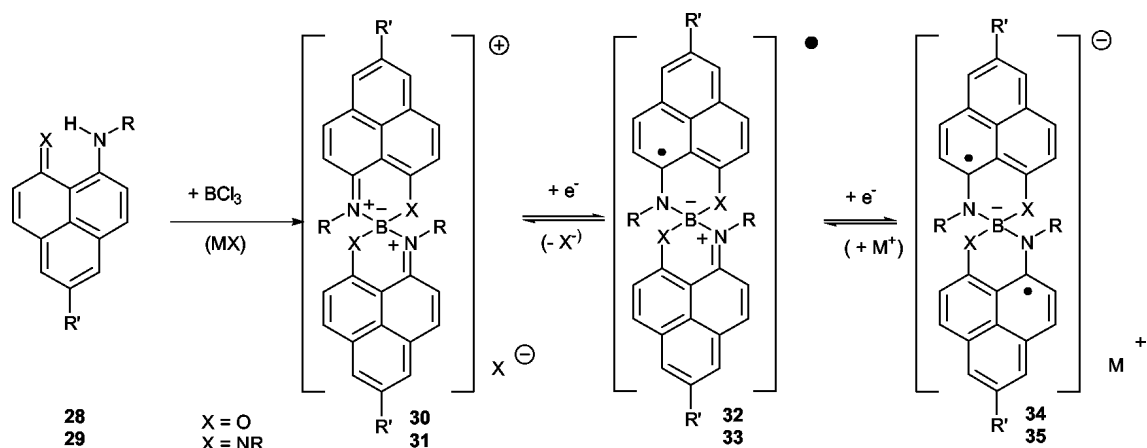
Weitere bemerkenswerte Vertreter kationischer Boronium-Verbindungen mit bicyclischer Struktur **13** [20] bzw. **14** [21] resultieren aus der Umsetzung von Tropolon bzw. 9-Hydroxyphenalenon mit  $\text{BCl}_3$  oder Borsäure in Gegenwart starker Mineralsäuren (Schema 7). Während in Verbindung **13** das Bor als Spirozentrum für zwei 1,3-Dioxaborolan-Ringe fungiert, steht es in Verbindung **14** im Zentrum zweier 1,3-Dioxaborin-Ringe und verursacht hier, wie in anderen spirocyclischen Borverbindungen, eine orthogonale Anordnung der jeweiligen Organyl-Reste, die bemerkenswerte Konsequenzen auf die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindungen hat. So besitzen alle spirocyclischen Borverbindungen des hier betrachteten Typs wegen einer sogenannten spirocyclischen Wechselwirkung, die auch als Spirokonjugation be-

zeichnet wird [22], sehr intensive Absorptionsbanden im sichtbarem Spektralgebiet [17], die durch eine excitonische Kopplung und damit verbundene Verstärkung der jeweiligen Übergangsmomente in den einzelnen Teilchromophoren zustande kommt [23]. Auch eine Elektronendelokalisation in dem aus Verbindung **14** durch Elektroreduktion zugänglichen Radikal über beide, orthogonal zueinander angeordnete Teilchromophore, konnte durch diese Spirokonjugation induziert und ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden [24].

Wie im Falle der oben genannten borhaltigen Neutralverbindungen des allgemeinen Formeltyps **K–R** gelingt es auch mit einer Reihe stickstoffhaltiger Analoga enolisierbarer 1,3-Dicarbonylverbindungen, entsprechende kationische Verbindungen mit Boronium-Struktur herzustellen. Bisher bekannte Vertreter dieser Stoffklasse sind die Verbindungen des Formeltyps **16**, die durch Umsetzung von Bis(ethoxy)- oder Bis(ethylmercapto)-malonditimidaten **15** mit verschiedenen Borverbindungen ( $\text{BF}_3$ -Etherat, Diphenylboronsäure, Triethylboran und Trimethylborat) gebildet werden (Schema 8). Dabei entstehen zunächst meist die



Schema 10.



Schema 11.

betreffenden Neutralverbindungen **17** [25], die mit Säuren ( $\text{HBF}_4$ ) aber in die angegebenen Salzen des Typs **16** umwandelbar sind. In struktureller Hinsicht sind diese Salze mit den 4,6-Diamino-substituierten 1,3,2-Dioxaborinanium-Salzen **9** vergleichbar. Auf ähnliche Weise reagiert Dipyridyl-methan **18** mit  $\text{BF}_3$  zu einer salzartigen Verbindung **19**, deren angestrebte Aromatisierung zu einem Pyrido[1,2-*c*]borachinolizinium-Salz allerdings nicht gelang [26].

Wird anstelle von Dipyridylmethan **18** Dipyridylamin **20** mit  $\text{BF}_3$  oder verschiedenen Alkyl- sowie Arylboranen umgesetzt, entstehen üblicherweise neutrale Spezies der Struktur **22** [27], die aber im Falle der 2,2-Difluor-Verbindung ( $\text{R} = \text{F}$ ) durch Mineralsäure in entsprechende Salze des Formeltyps **21** überführbar sind [28] (Schema 9). Bei der Umsetzung des *N*-Methyl-dipyridylamins **23** mit  $\text{BF}_3$  kann diese Deprotonierungsreaktion nicht ablaufen, so dass unmittelbar das tricyclische Boronium-Salz **24** isoliert wird [29].

Die Kondensationsreaktion des Dipyridylamins **20** mit  $\text{BF}_3$  bzw. Boranen ist auch auf zahlreiche kondensierte und heterocyclische Analoga übertragen worden und ergab entsprechende Analoga vom Verbindungs-

typ **22** [30]. Diese Verbindungen sind wie ihr Grundtyp durch ein bemerkenswertes Fluoreszenzvermögen ausgezeichnet, so dass ihre Verwendung als Emittier in organischen Licht-emittierenden Dioden vorgeschlagen wurde [31]. Über ihre Umwandelbarkeit in zugehörige kondensierte Boronoium-Salze vom Formeltyp **21** bzw. **24** ist bisher allerdings nichts bekannt. Diese Umwandlung sollte jedoch ohne weiteres möglich sein und zu bisher nicht beschriebenen Bis-pyrido[1,2-*c*;2,1-*f*][1,3,2]diazaborinanium-Salzen sowie entsprechenden kondensierten Analoga führen.

Bei der Umsetzung von 2-(2-Hydroxyphenyl)-benzimidazol (**25**) mit  $\text{BCl}_3$  entsteht eine mit dem Formeltyp **9** vergleichbare Boronium-Verbindung **26**, über deren Deprotonierbarkeit zu einer Neutralverbindung (oder einer entsprechend anionischen) Verbindung allerdings nichts bekannt ist [32] (Schema 10). Eine dem Formeltyp **13** analoge Boronium-Verbindung **27** wurde bei der Umsetzung von *N,N'*-Dimethyl-9-amino-tropolonimin mit  $\text{BCl}_3$  erhalten [20].

Ein bemerkenswerter Typ stickstoffhaltiger bzw. stickstoff- und sauerstoffhaltiger Boroniumverbindungen **30** [33] und **31** [34] mit Spirostruktur entsteht

in Anlehnung an die oben genannte Umsetzung des 9-Hydroxy-phenalenons bei Reaktion von 9-Amino-phenalenonen **28** bzw. *N,N'*-disubstituierter 9-Amino-phenalenonimine **29** mit  $\text{BCl}_3$ , wobei sich die primär bildenden Chloride durch Anionenaustausch in zugehörigen Tetrafluorborate oder Tetraphenylborate umwandeln ließen (Schema 11).

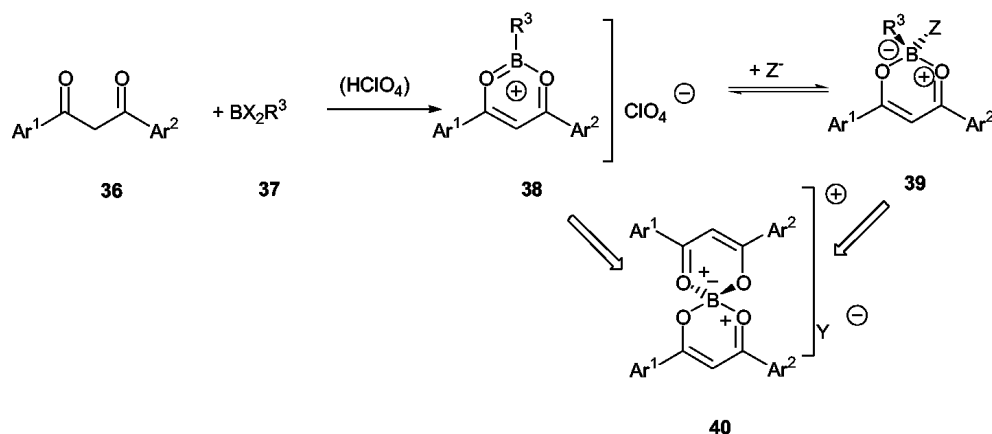
Wie beim stickstofffreien Sauerstoff-Derivat **14** gelingt es, aus diesen spirocyclischen Boroniumsalzen **30** und **31** durch elektrochemische Reduktion entsprechende Neutralverbindungen **32** bzw. **33** herzustellen, die Bindeglieder eines reversiblen Redoxsystems sind, das auf der einen Seite von den kationischen Strukturen **30** und **31** und auf der anderen Seite von den anionischen Strukturen **34** und **35** begrenzt wird, und die anhand von ESR-Messungen erwartungsgemäß Radikalcharakter haben.

Da die anionischen Verbindungen **34** und **35** diamagnetisch sind, dürften ihre hier angegebenen Strukturformeln mit je einer ungeraden Zahl von  $\pi$ -Elektronen in jedem Teilsystem zur Wiedergabe der realen Elektronenstruktur dieser Verbindungen recht ungeeignet sein, und es muss bis zum Auffinden neuer Ergebnisse offen bleiben, ob beim Übergang von den radikalischen Neutralverbindungen **32** und **33** zu den nichtradikalischen Anionen **34** und **35** bisher nicht wahrgenommene strukturelle Änderungen ablaufen etwa in dem Sinne, wie dies bei anderen reversiblen Redoxsystemen teilweise zu beobachten war [35].

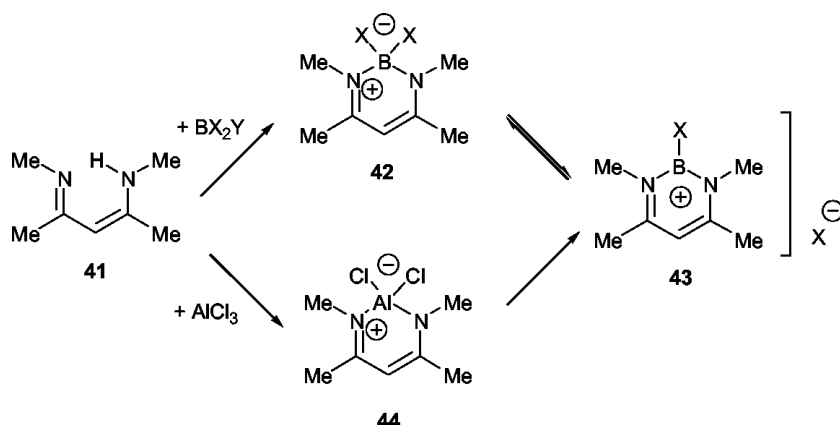
Die hier angegebenen spirocyclischen Boroniumverbindungen **30** und **31** vom Phenalenon-Typ sind nicht nur in struktureller Hinsicht, sondern auch hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaftscharakteristik in molekularer Form sowie im Festkörper bemerkenswert. So können die Neutralradikale des Typs **32** und **33** in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Kettenlänge ihrer Alkylgruppen am Stickstoff oder im Phenalenon-Gerüst im Festkörper sowohl als diamagnetische als auch als paramagnetische Species vorliegen. Für den Phasenübergang paramagnetisch zu diamagnetisch wird eine bei niedriger Temperatur ablaufenden  $\pi$ -Dimerisation verantwortlich gemacht, bei der sich zwei benachbarte Phenalen-Reste so nahe kommen (*ca.* 330 pm), dass eine diamagnetische Kopplung der in diesen Resten befindlichen ungepaarten Elektronen stattfinden kann. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass in ihrem paramagnetischen Zustand die genannten borhaltigen Spiroverbindungen eine beachtlich hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen, die mit Werten um 0,05 S/cm an die von Metallen her-

anreicht, aber mit steigender Temperatur in einem Bereich zwischen 320 K und 350 K um *ca.* zwei Größenordnungen zunimmt. Mit der hier beobachteten strukturellen und durch Temperaturänderung bewirkten Bistabilität im optischen, magnetischen und elektrischen Verhalten, die zudem ein ausgeprägtes Hystereseverhalten zeigt, avancieren diese Verbindungen zu aussichtsreichen Kandidaten für neue Speichermedien, über die sicherlich in Kürze noch mehr zu erfahren sein wird. Über erste Ergebnisse hierzu wurde kürzlich schon referiert [36].

Am Anfang der vorliegenden Betrachtung wurde darauf hingewiesen, dass bei der Umsetzung von enolisierbaren 1,3-Dicarbonylverbindungen **G** und ihrer heteroanalogen Derivate mit verschiedenen einfachen Borverbindungen des Typs **B** neben den Neutralverbindungen des Typs **H** und kationischen Spiroverbindungen **J** mit Boronium-Struktur auch noch kationische Verbindungen **I** mit Borenium-Struktur entstehen können, ohne dass bisher auf diese Verbindungsklasse näher eingegangen wurde. In der Tat zeigt sich nämlich, dass die Bildung solcher Verbindungen an gewisse Randbedingungen hinsichtlich der Struktur der eingesetzten Edukte sowie den jeweils angewandten Reaktionsbedingungen geknüpft ist und daher bisher nur in Sonderfällen beobachtet wurde. Einen ersten Beleg für die Bildung von cyclischen Boreniumverbindungen des allgemeinen Formeltyps **I** erbrachten A. T. Balaban *et al.* [37] im Jahre 1964, der allerdings später teilweise wieder revidiert werden musste [38]. Bei der Umsetzung verschiedener Diaroylmethane **36** mit Tetrakis(acetoxy)-oxydiboran oder verschiedenen Arylboronsäuren **37** ( $\text{X} = \text{OH}$ ,  $\text{R}^3 = \text{Aryl}$ ) in Gegenwart wasserfreier Perchlorsäure konnten bei sorgfältiger Arbeitsweise kristalline borhaltige Verbindungen isoliert werden, für die aus den verfügbaren analytischen Daten eine 1,3,2-Dioxaborinium-Struktur **38** vorgeschlagen wurde [39] (Schema 12). Bald zeigte sich jedoch, dass nicht in allen Fällen die dargestellten Verbindungen die angegebene 1,3,2-Dioxaborinium-Struktur **38** besitzen. In einigen Fällen lagen stattdessen Verbindungen mit Dioxaboronium-Struktur **40** vor [40], in anderen Fällen ließ sich zeigen, dass Neutralverbindungen mit 1,3,2-Dioxaborin-Struktur **39** entstanden waren, die sich dadurch bildeten, dass die extrem elektrophilen 1,3,2-Dioxaborinium-Salze **38** mit einem geeigneten Nucleophil reagiert hatten. Dieses Nucleophil konnte beispielsweise das als Lösungsmittel verwendete Acetonitril oder aber auch das Perchlorat-Anion selbst sein [41].



Schema 12.



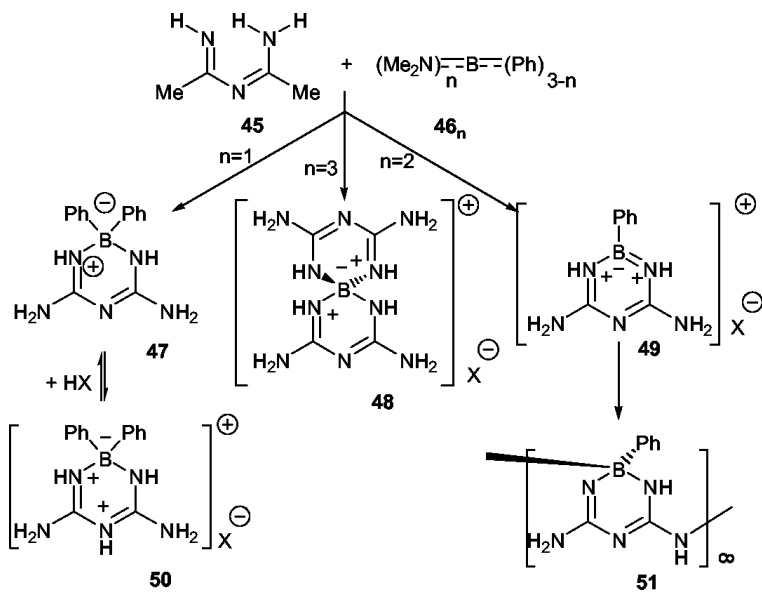
Schema 13.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Salze des Typs **38** bereits im Festzustand oder in toluolischer Lösung beim Erwärmen auf *ca.* 100 °C in Salze des Typs **40** übergehen, wobei der Mechanismus dieser Umwandlung trotz einiger diesbezüglich durchgeführter Versuche weitgehend unklar geblieben ist [42].

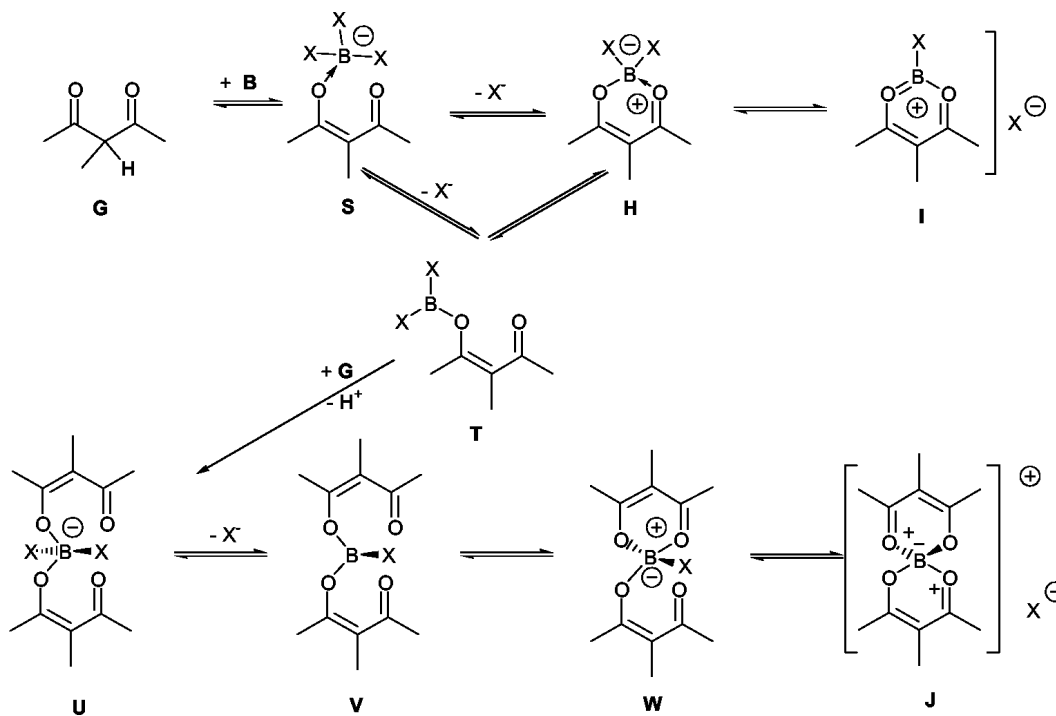
Wegen der Instabilität der hier beschriebenen 1,3,2-Dioxaborine **38** ist es nicht verwunderlich, dass es aus der Reihe der heteroanalogen 1,3-Dicarbonylverbindungen bisher ebenfalls kaum Belege für die Bildung der diesen 1,3,2-Dioxaborinen strukturanalogen Verbindungen mit geeigneten Bor-Reagenzien gibt. Lediglich für einige Verbindungen aus der Reihe der 1,3,2-Diazaborinium-Salze **43** liegen einige Angaben vor (Schema 13), die allerdings schon im eingangs zitierten Beitrag von W. E. Piers *et al.* referiert wurden [1]. Sie entstehen direkt bei der Umsetzung des Aluminium-Komplexes **44** mit  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{BETCl}_2$  oder  $\text{BPhCl}_2$ , während sich durch Umsetzung des freien

Vinamidins **41** mit  $\text{BF}_3$ -Etherat zunächst die Neutralverbindung **42** bildet, die sich dann mit überschüssigem Bor-Reagenz in die kationischen Verbindungen **43** überführen lässt, wobei sich auf dem erstgenannten Wege die Tetrachloraluminat ( $\text{X} = \text{AlCl}_4$  in **43**) und auf dem letztgenannten die Tetrafluorborate ( $\text{X} = \text{BF}_4$  in **43**) bildeten [43].

Ein besonders bemerkenswertes Resultat wird bei der Umsetzung von Biguanidin **45** mit verschiedenen Dimethylamino-phenyl-boranen **46<sub>n</sub>** erhalten. Je nach Einsatz des jeweiligen Boran-Derivates entstehen entweder die Neutralverbindung **47** (aus **46<sub>1</sub>**), die sich mit Mineralsäure in eine kationische Spezies **50** umwandeln lässt, deren Struktur aus der Verschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals von + 8 ppm auf + 15 ppm bei Zugabe von  $\text{HCl}$  abgeleitet werden kann, oder aber die kationische Spiroverbindung **48** (aus **46<sub>3</sub>**). Schließlich wird bei der Umsetzung von **45** mit Bis(dimethylamino)-phenyl-boran (**46<sub>2</sub>**) eine extrem unlösliche und daher wahrscheinlich polymere Verbin-



Schema 14.

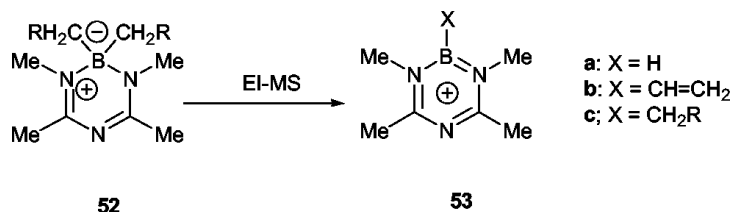


Schema 15.

dung 51 erhalten, deren Bildung über die kationische Borenium-Verbindung 49 erklärt wurde [44].

Die hier genannten Sachverhalte zur Bildung und Umwandlung der 1,3,2-Dioxaborinium-Salze 38 und ihrer aza-analogen Vertreter 43 und 49 wirft die Frage auf, in welcher Weise diese Verbindungen entstehen

und auf welchem Wege sie sich ineinander umwandeln können. Obwohl hierüber nach unserer Kenntnis bisher keine detaillierten Untersuchungen vorliegen, kann angenommen werden, dass sich die betreffende Umwandlung wie im Schema 15 angegeben vollzieht. Demnach sollten sich bei der Umsetzung ei-



Schema 16.

ner enolisierbaren 1,3-Dicarbonylverbindung **G** (oder ihres zugehörigen Enols) mit einer Borverbindung **B** in einem ersten Schritt das Addukt **S** mit tetrakoordiniertem Bor bilden, welches sich dann unter Eliminierung eines am Bor gebundenen Liganden  $\text{X}^-$  über die neutrale und in der Regel gut isolierbare zwitterionische 1,3,2-Dioxaborin-Verbindung **H** in die kationische Verbindung des Typs **I** oder unter Ringöffnung in die acyclische Verbindung **T** umwandelt. Dieses bisher so in Substanz nicht bekannte Intermediat sollte sich dann durch Reaktion mit einem weiteren Äquivalent der Startverbindung **G** über die Zwischenstufen **U**, **V** und **W** schließlich in die Boronium-Verbindung des Typs **J** umwandeln können.

Für diesen Reaktionsverlauf sprechen verschiedene Befunde, so z. B., dass bei den Verbindungen des Typs **H** unter gewissen Umständen ein Ligandenaustausch möglich ist [45], der nur über den offenkettigen Verbindungstyp **T** oder über das 1,3,2-Dioxaborinium-Ion **I** problemlos zu erklären sein dürfte, da allein diese an ihrem trivalenten Bor noch eine Koordinationslücke und damit eine Angriffsmöglichkeit für einen geeigneten nucleophilen Partner besitzen.

Ein wichtiges Argument für die hier skizzierte Umwandlungsweise von 1,3-Dicarbonylverbindungen **G** in die zugehörigen Borverbindungen **H**, **I** und **J** stellt die beobachtbare Umwandlung von Verbindungen des Typs **H** in Verbindungen des Typs **I** und eine Umwandlung dieser in Verbindungen des Typs **J** dar. So können, wie erwähnt, Verbindungen des Typs **I** schon unter milden Bedingungen, z. B. beim bloßen Erhitzen auf ca. 100 °C, in Verbindungen des Typs **J** übergehen. Eine Umwandlung von Verbindungen des Typs **H** in Verbindungen des Typs **I** ließ sich auch in den Massenspektren geeigneter Vertreter eindeutig nachweisen. So konnte gezeigt werden, dass in den Spektren von Verbindungen des Typs **H** Fragment-Ionen auftreten, die mit der Struktur **I** im Einklang stehen. Dabei zeigte sich, dass 2,2-Difluor-substituierte 1,3,2-Dioxaborine des Typs **H** mit  $\text{X/Y} = \text{F}$  eine wesentlich geringere Tendenz zum Übergang in die zugehörigen kationischen 1,3,2-Dioxaborinium-Verbindungen **I** besitzen als ih-

re 2,2-Diphenyl-substituierten Derivate ( $\text{X/Y} = \text{Ph}$ ), bei denen das zugehörige Ion **I** mit  $\text{X} = \text{Phenyl}$  als Basispeak im Massenspektrum beobachtet wird [46]. Dies steht im Einklang mit präparativen Befunden, nach denen bisher nur 2-arylsubstituierte 1,3,2-Dioxaborinium-Salze des Typs **I** ( $\text{X} = \text{Aryl}$ ) aus ihren neutralen Vorstufen **H** zugänglich waren.

Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei der massenspektrometrischen Untersuchung von 1,3,5,2-Triazaborinen des Formeltyps **52** gefunden, die dem allgemeinen Formeltyp **P** (Schema 3) zuzuordnen sind und im Massenspektrometer zu Verbindungen des Formeltyps **53** fragmentieren (Schema 16), wobei hierbei auch die Bildung von 4*H*-, 2-Alkyl- und 2-Vinyl-substituierten Vertretern **53a**–**53c** nachgewiesen werden konnte [47], die in struktureller Hinsicht mit Verbindungen des Typs **49** vergleichbar sind.

Für das Auftreten einer offenkettigen Verbindung des Typs **T** im skizzierten Umwandlungsschema sprechen auch Befunde von V.I. Minkin *et al.* und aus unserem Arbeitskreis, nach denen Verbindungen des Typs **H**, die unterschiedliche Substituenten am Bor ( $\text{X} \neq \text{Y}$ ) und in 4,6-Stellung des 1,3,2-Dioxaborin-Ringes tragen und damit eine Chiralität besitzen, (die sich entweder chemisch durch eine Trennung entsprechender Verbindungen in ihre optischen Antipoden [48] oder mittels Shift-Reagenzien NMR-spektroskopisch [49] experimentell nachweisen ließ), leicht racemisieren können. Obwohl von V.I. Minkin *et al.* für diese Racemisierung zunächst ein Übergang der tetraedrischen Koordination am Bor des 1,3,2-Dioxaborin-systems **H** in eine (pseudo)-quadratische angenommen wurde, konnte auf der Basis von MNDO-Rechnungen das Argument erbracht werden [50], dass diese Racemisierung stattdessen über eine offenkettige Verbindung des Strukturtyps **T** erfolgt.

Die offenkettige Struktur **T** sollte nun auch das Schlüsselintermediat für die Bildung der spirocyclischen Boronium-Verbindungen des Typs **J** sein, welches nicht nur im Gleichgewicht mit der ringoffenen Form **S** und der ringgeschlossenen Form **H** steht, son-

dern auch befähigt wäre, mit dem ursprünglichen Diketon **G** über die Stufen **U**, **V** und **W** in die Verbindungen des Typs **J** überzugehen.

### Fazit

Obwohl die kationischen Borverbindungen des Typs **I** und **J**, die unter gewissen Umständen bei der Reaktion einfacher trivalenter Borverbindungen mit enolisierbaren 1,3-Dicarbonylverbindungen **G** und ihren heteroanalogen Derivaten entstehen können, gegenwärtig vielfach und im Gegensatz zu den meisten der Neutralverbindungen der Typen **K**–**R** noch Kurio-

sa darstellen, die bisher verhältnismäßig wenig untersucht worden sind, sollten sie wegen ihrer teilweise bemerkenswerten Eigenschaftsmerkmale bald stärker in den Blickpunkt des Interesses rücken. Insbesondere die mit einigen Verbindungen aus der Phenalenon-Reihe (**14**, **27**, **30** und **31**) erzielbaren und oben erwähnten optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften sowie die damit im Zusammenhang stehenden Bistabilitäten mit ausgeprägtem Hystereseverhalten, die einen praktischen Einsatz solcher Verbindungen in unterschiedlichen Gebieten der Optoelektronik und Datenspeicherung erwarten lassen, sollten dafür genügend Anreize bieten.

- [1] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem.* **117**, 5142 (2005); *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 5016 (2005).
- [2] W. Gerrard, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **58**, 1081 (1958); O. R. Shubitov, S. L. Joffe, V. A. Tartakovskii, S. S. Novikov, *Russ. Chem. Rev.* **39**, 905 (1970); P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **85**, 399 (1985).
- [3] G. T. Morgan, R. H. Tunstall, *J. Chem. Soc.* **125**, 1963 (1924); E. V. Gukhman, V. A. Reutov, *Zh. Obsh. Khim.* **69**, 1678 (1999); A. N. Sagredos, *Liebigs Ann. Chem.* **700**, 29 (1966); J. A. VanAllen, G. A. Reynolds, *J. Heterocycl. Chem.* **6**, 29 (1969); E. Cogné-Laage, J.-F. Allemand, O. Ruel, J.-B. Baudin, V. Croquette, M. Blanchard-Desce, L. Jullien, *Chem. Eur. J.* **10**, 1445 (2004).
- [4] H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.* **328**, 755 (1986).
- [5] O. Dimroth, *Liebigs Ann. Chem.* **446**, 97 (1926); J. Simpson, G. B. Porter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1796 (1973).
- [6] F. Hawthorne, M. Reintjes, *J. Org. Chem.* **20**, 3851 (1965); R. Köster, G. Rotermund, *Liebigs Ann. Chem.* **689**, 40 (1965).
- [7] I. Bally, A. Arsene, M. Paraschiv, E. Romas, A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* **11**, 1409 (1966); A. Hohaus, F. Umland, *Chem. Ber.* **102**, 4025 (1969).
- [8] B. M. Mikhailov, *Pure Appl. Chem.* **49**, 749 (1977).
- [9] R. Hultsch, P. Czerney, U. Herrmann, H. Hartmann, K. Wilke, DD 208501; *Chem. Abstr.* **101**, 180907 (1984).
- [10] G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **69**, 2070 (2004), and references given therein; G. Ulrich, R. Ziessel, *Synlett* 439 (2004); J. H. Boyer, A. M. Haag, G. Sathymoorthi, M.-L. Soong, K. Thangaraj, *Heteroatom Chem.* **4**, 39 (1993); M. Shah, K. Thangaraj, M.-L. Soong, T. Woolford, J. H. Boyer, *Heteroatom Chem.* **1**, 389 (1990); E. Vos de Wael, J. A. Pardo, J. A. van Koeveeringe, J. Lugtenburg, *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas* **96**, 306 (1977); H. J. Worries, J. H. Koek, G. Lodder, J. Lugtenburg, R. Fokkens, O. Driessen, G. R. Mohn, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **104**, 288 (1985); A. Treibs, F.-H. Kreuzer, *Liebigs Ann. Chem.* **718**, 208 (1968); Y. Gabe, Y. Urano, K. Kikuchi, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 3357 (2004).
- [11] J. Killoran, L. Allen, J. F. Gallagher, W. M. Gallager, D. F. O'Shea, *Chem. Commun.* 1862 (2002).
- [12] a) E. Schlumberger, *Bull. Soc. Chim. France* 194 (1866); *Chem. Zentralbl.* 960, (1866); I. Gajewski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **5**, 1103 (1873); **6**, 196 (1974); L. C. Clarke, C. L. Jackson, *Am. Chem. J.* **39**, 703 (1908); G. Heller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **47**, 887 (1914).
- [13] W. Diltthey, *Liebigs Ann. Chem.* **344**, 300 (1905).
- [14] G. S. Spicer, J. D. H. Strickland, *J. Chem. Soc.* 4644, 4650, 4653 (1952).
- [15] H. J. Roth, B. Miller, *Archiv Pharm.* **297**, 617, 660 (1964).
- [16] A. Barabás, E. Isfan, M. Roman, M. Patrashev, E. Romas, A. T. Balaban, *Tetrahedron* **24**, 1133 (1968); A. Barabás, E. Isfan, E. Romas, A. Trestianu, *Rev. Roum. Chim.* **14**, 253 (1969).
- [17] G. A. Reynolds, C. H. Chen, *J. Heterocycl. Chem.* **22**, 657 (1985); H. Hartmann, T. Schumann, R. Dusi, U. Bartsch, H.-D. Illge, *Z. Chem.* **26**, 330 (1986); H.-D. Illge, H. Hartmann, *Z. Chem.* **26**, 399 (1986); V. E. Karasev, O. A. Korotikh, *Zh. Prikl. Khim.* **30**, 2269 (1985).
- [18] J. A. van Allan, J. H. Perlstein, G. A. Reynolds, T. E. Goliber, US 4394428, *Chem. Abstr.* **99**, 113697 (1983).
- [19] K. Hartke, B. Krug, R. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* 370 (1984).
- [20] H. E. Holmquist, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4720 (1962); E. J. Muetterties, C. M. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5132 (1964); E. L. Muetterties, C. M. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 21 (1965); E. L. Muetterties, *Pure Appl. Chem.* **10**, 53 (1965).
- [21] R. C. Haddon, S. V. Chichester, J. H. Marshall, *Tetrahedron* **42**, 6293 (1986).

- [22] R. Hoffmann, A. Imura, G. D. Zeiss, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5215 (1967); H. Dürr, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **90**, 591 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 559 (1978).
- [23] P. Wähner, Dissertation TH Merseburg (1987).
- [24] X. Chi, M. E. Itkis, B. O. Patrick, T. M. Barclay, R. W. Reed, R. T. Oakley, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 10395 (1999).
- [25] B. Krug, K. Hartke, *Archiv. Pharm.* **317**, 883 (1984).
- [26] J. E. Douglass, P. M. Barelski, R. M. Blankenship, *J. Heterocyclic Chem.* **10**, 255 (1973).
- [27] Doroshov, L. I. Lavrinovich, B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1921 (1977); V. A. Dorokhov, L. I. Lavrinovich, A. S. Shashkov, B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1371 (1981); A. N. Frolov, A. V. El'tsov, A. I. Ponyaev, *Zh. Obshch. Khim.* **58**, 1685 (1988); B. M. Solotarev, O. S. Chizhov, V. A. Dorokhov, L. I. Lavrinovich, B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1312 (1978).
- [28] A. N. Frolov, A. V. El'zov, N. I. Rtishchev, M. N. Bobrovnikov, *Zh. Org. Khim.* **25**, 1354 (1989).
- [29] G. Sathyamoorthi, M. L. Soong, T. W. Ross, *Heteroatom Chem.* **4**, 603 (1993).
- [30] G. Scheibe, E. Daltrozzo, O. Woerz, J. Hess, *Z. Phys. Chem. N.F.* **64**, 97 (1969); N. P. Vasilenko, F. A. Mikhailenko, *Ukr. Khim. Zhurn.* **52**, 308 (1986); G. M. Kaplan, A. N. Frolov, N. I. Rtishchev, I. M. Sosonkin, A. V. El'tsov, T. K. Ponomareva, *Zh. Obshch. Khim.* **61**, 1810 (1991); A. N. Frolov, N. I. Rtishchev, A. I. Ponyaev, G. M. Kaplan, A. V. El'tsov, *Zh. Org. Khim.* **27**, 1910 (1991); G. M. Kaplan, A. N. Frolov, N. I. Rtishchev, A. V. El'tsov, *Zh. Org. Khim.* **27**, 872 (1991); Z. R. Owczarczyk, US 6903214; *Chem. Abstr.* **143**, 26722 (2005).
- [31] W. J. Begley, T. K. Hatwar, M. Rajeswaran, N. Andrievsky, US 200508327; *Chem. Abstr.* **143**, 335928 (2005); T. K. Hatwar, J. P. Spindler, C. T. Brown, M. L. Ricks, US 2005147844; *Chem. Abstr.* **143**, 122834 (2005); T. K. Hatwar, US 2004058193; *Chem. Abstr.* **140**, 311689 (2004); K. B. Kahen, J. R. Vargas, D. Y. Kondakov, C. T. Brown, L. Cosimbescu, V. Jarikov, US 2003161368; *Chem. Abstr.* **139**, 221344 (2003); M. J. Helber, J. R. Vargas, S. R. Conley, US 20050170203, *Chem. Abstr.* **143**, 202638 (2005); B. P. Hoag, S. R. Conley, D. Y. Kondakov, Z. R. Owczarczyk, C. T. Brown, US 20030201415; *Chem. Abstr.* **139**, 355878 (2003); B. P. Hoag, D. Y. Kondakov, S. R. Conley, Z. R. Owczarczyk, C. T. Brown, EP 1340798; *Chem. Abstr.* **139**, 366878 (2003); V. V. Jarikov, J. R. Vargas, WO 2005040303; *Chem. Abstr.* **142**, 438402 (2005).
- [32] F. Umland, E. Hohaus, *Angew. Chem.* **79**, 1072 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6**, 1082 (1967).
- [33] M. E. Itkis, X. Chi, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *Science* **296**, 1443 (2002); J. Huang, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13334 (2003); X. Chi, M. E. Itkis, F. S. Tham, R. T. Oakley, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *Int. J. Quantum Chem.* **95**, 853 (2003); S. K. Pal, M. E. Itkis, R. W. Reed, R. T. Oakland, A. W. Cordes, F. S. Tham, T. Siegrist, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1478 (2004); P. Liao, M. E. Itkis, R. T. Oakley, F. S. Tham, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14297 (2004); X. Chi, M. E. Itkis, R. W. Reed, R. T. Oakley, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8278 (2002); X. Chi, M. E. Itkis, K. Kirschbaum, A. A. Pinkerton, R. T. Oakley, A. W. Cordes, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4041 (2001).
- [34] S. K. Mandal, M. E. Itkis, X. Chi, S. Samanta, D. Lidsky, R. W. Reed, R. T. Oakley, F. S. Tham, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8185 (2005).
- [35] S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge, G. Gescheid, *Chem. Eur. J.* **5**, 1969 (1999); S. Hünig, M. Kemmer, H. Wenner, F. Barbosa, G. Gescheidt, I. F. Perepichka, P. Bäuerle, A. Emge, K. Peters, *Chem. Eur. J.* **6**, 2618 (2000); S. Hünig, I. F. Perepichka, M. Kemmer, H. Wenner, P. Bäuerle, A. Emge, *Tetrahedron* **56**, 4203 (2000); S. Hünig, A. Langels, M. Schmittel, H. Wenner, I. F. Perepichka, K. Peters, *Eur. J. Org. Chem.* 1393 (2001).
- [36] J. S. Miller, *Angew. Chem.* **115**, 27 (2003); *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 27 (2003).
- [37] A. T. Balaban, A. Barabás, A. Arsene, *Tetrahedron Lett.* 2721 (1964).
- [38] A. T. Balaban, A. Arsene, I. Bally, A. Barabás, M. Paraschiv, E. Romas, *Tetrahedron Lett.* 3917 (1965).
- [39] A. T. Balaban, A. Arsene, I. Bally, A. Barabás, M. Paraschiv, M. Roman, E. Romas, *Rev. Roum. Chim.* **15**, 635 (1970).
- [40] A. Barabás, E. Isfan, M. Roman, M. Paraschiv, E. Romas, A. T. Balaban, *Tetrahedron* **24**, 1133 (1968); I. Bally, E. Ciornei, A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* **13**, 1507 (1968). A. Barabás, E. Isfan, E. Romas, A. Trestianu, *Rev. Roum. Chim.* **14**, 253 (1969).
- [41] C. K. Narula, H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1161 (1983).
- [42] A. Barabás, C. Mantescu, D. Duta, A. T. Balaban, *Tetrahedron Lett.* **44**, 3925 (1965).
- [43] N. Kuhn, A. Kuhn, J. Lewandowski, M. Speis, *Chem. Ber.* **124**, 2197 (1991).
- [44] J. E. Milkes, G. W. Kennerly, J. H. Poley, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2529 (1984).
- [45] B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov, V. I. Seredenko, *Zh. Obshch. Khim.* **43**, 862 (1973).
- [46] W. Schade, H.-D. Ilge, H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.* **328**, 944 (1986).

- [47] B. M. Zolotarev, O. S. Chizhov, V. A. Dorokhov, L. I. Lavrinovich, B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1312 (1978).
- [48] D. Rohde, Dissertation Uni Halle (2003).
- [49] M. S. Korobov, L. E. Nivorozhkin, L. E. Konstantinovskiy, V. I. Minkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 169 (1982).
- [50] P. von Ragué Schleyer, E.-U. Würthwein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 542 (1982).