

Borchelate und Borometallchelate, II<sup>1)</sup>

## Über die Bildung von Fluorborchelaten

Fritz Umland, Eberhard Hohaus \* und Klaus Brodte

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
D-4400 Münster, Gievenbecker Weg 9

Eingegangen am 11. Dezember 1972

Durch Vergleich der Reaktionsweisen ähnlicher und gezielt abgeänderter Chelatbildner bei Umsetzungen mit  $\text{BF}_3$  wird gezeigt, daß die gegenüber den Diphenylborchelaten erschwerte Bildung von Difluorborchelaten nur dann eintritt, wenn Mesomeriestabilisierung im Chelatring möglich ist und/oder andere Faktoren die Bildung begünstigen. Aus den UV-Spektren kann man auf die relative Stabilität der Chelatringe schließen. Difluorborchelate wurden von folgenden Chelatbildnern dargestellt: 2-Hydroxyacetophenon (**1**)<sup>2,3)</sup>, Salicylaldehyd (**2**), 5-Hydroxy-7-methoxyflavon (**3**), *N*-Salicylideneanilin (**4**), *N*-[1-(2-Hydroxyphenyl)äthyliden]-anilin (**5**), Salicylaldehydazin (**7**), Salicylaldehyd-phenylhydrazone (**8**), 2-Hydroxyacetophenon-phenylhydrazone (**9**), 1-Benzolazo-2-naphthol (**15**)<sup>4)</sup>, 1-Benzolazo-2-naphthylamin (**16**) und *N*-Benzoyl-*N*-phenylhydroxylamin (**17**). 2,2'-Pyridoin bildet mit  $\text{BF}_3$  das Bis(difluorbor)-Chelat **14**, während *N*-Salicylideneanthranilsäure und 2-(Salicylideneamino)phenol die Mono-fluorbor-Chelate **10** und **11** ergeben. In den Monofluorbor-Chelaten ist das Boratom an zwei Chelatringen beteiligt.  $\text{BF}_3$ -Addukte wurden von *N*-Salicylideneanilin (**6**), 2-Aminophenol (**12**) und 2-(Benzylideneamino)phenol (**13**) isoliert.

### Boron Chelates and Boron Metal Chelates, II<sup>1)</sup>

#### Formation of Fluoroboron Chelates

The formation of difluoroboron chelates takes place much less readily than of diphenylboron chelates. By comparing the mode of reaction of similar and systematically modified chelating reagents with  $\text{BF}_3$  it has been shown that chelation occurs only if stabilizing mesomerism in the chelate ring is possible and/or other factors favour chelate formation. The relative stability of the chelate rings can be deduced from the u.v. spectra. Difluoroboron chelates of the following chelating reagents were obtained: 2-hydroxyacetophenone (**1**)<sup>2,3)</sup>, salicylaldehyde (**2**), 5-hydroxy-7-methoxyflavone (**3**), *N*-salicylideneaniline (**4**), *N*-[1-(2-hydroxyphenyl)-ethylidene]aniline (**5**), salicylaldehyde azine (**7**), salicylaldehyde phenylhydrazone (**8**), 2-hydroxyacetophenone phenylhydrazone (**9**), 1-benzeneazo-2-naphthol (**15**)<sup>4)</sup>, 1-benzeneazo-2-naphthylamine (**16**), and *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine (**17**). 2,2'-Pyridoin formed the bis(difluoroboron) chelate **14** with boron trifluoride, whereas *N*-salicylideneanthranilic acid and 2-(salicylideneamino)phenol yielded the monofluoroboron chelates **10** and **11**. In the monofluoroboron chelates the boron atom is a part of two chelate rings.  $\text{BF}_3$ -adducts were isolated from the reaction of  $\text{BF}_3$  with *N*-salicylideneaniline (**6**), 2-aminophenol (**12**), and 2-(benzylideneamino)phenol (**13**).

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: E. Hohaus und F. Umland, Chem. Ber. **102**, 4025 (1969).

<sup>2)</sup> D. Kästner, Angew. Chem. **54**, 296 (1941).

<sup>3)</sup> W. Ried und W. Bodenstedt, Tetrahedron Lett. **1962**, 247.

<sup>4)</sup> G. C. Barrett, M. M. El-abadelah und M. K. Hargreaves, J. Chem. Soc. C **1970**, 1986.

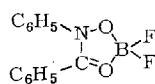
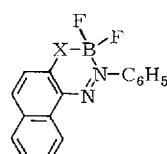
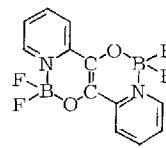
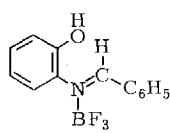
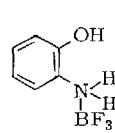
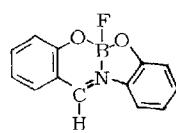
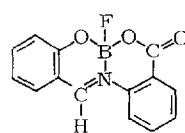
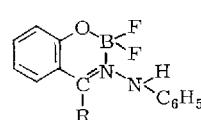
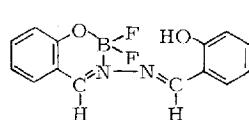
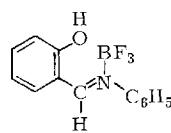
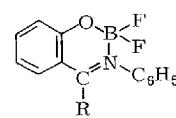
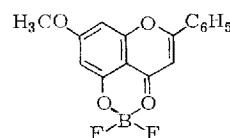
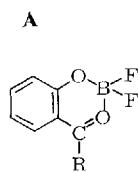
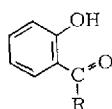
Es ist eine große Anzahl chelatartiger, die  $\text{BR}_2$ -Gruppe enthaltender Borheterocyclen mit R = Aryl, Alkyl<sup>1)</sup> bekannt. Borchelate mit R = Halogen sind vergleichsweise weniger beschrieben worden. Für die schwereren Halogene ist dies verständlich, weil schon die wenigen bekannten  $\text{BCl}_2$ -Chelate<sup>5-8)</sup> außerordentlich hydrolyseempfindlich sind. Anders ist es mit  $\text{BF}_2$ -Chelaten, die erstmalig bereits 1924 von Morgan und Tunstall<sup>9)</sup> mit 1,3-Diketonen erhalten wurden. Von einigen Ausnahmen abgesehen<sup>3, 4, 8, 10-12)</sup>, sind auch alle später dargestellten Difluorborchelate Sechsringe mit O—B—O-Koordination. Das ist auffällig, weil besonders von Diphenylborchelaten eine Vielzahl mit anderer Koordination am B (O—B—N, N—B—N, O—B—S, N—B—S) und anderen Ringweiten bekannt sind.

Die Ursache kann man in dem hohen Energiebetrag vermuten, der — vom  $\text{BF}_3$  ausgehend — zur Spaltung einer B—F-Bindung erforderlich ist und durch die Chelatisierung und HF-Bildung nicht aufgebracht wird. Dafür spricht, daß die Umsetzung von  $\text{BF}_3$  mit Chelatbildnern oft nur zu Additionsverbindungen führt. Zur Prüfung der Vermutungen über die Difluorborchelatbildung wurden verschiedene Chelatbildnertypen, von denen Diphenylborchelate bekannt sind<sup>1, 13-24)</sup>, mit  $\text{BF}_3$  bzw.  $\text{BF}_3$ -Diäthylätherat umgesetzt.

## 1. O—B—O-Koordination

Von 2-Hydroxycarbonylverbindungen A mit R =  $\text{CH}_3$ , H,  $\text{NH}_2$  und OH reagierte nur das 2-Hydroxyacetophenon zu dem verhältnismäßig stabilen  $\text{BF}_2$ -Chelat **1**<sup>2, 3)</sup>, während mit Salicylaldehyd ein nicht sehr reines, an der Luft sich schnell zersetzendes, kristallines Produkt **2** isoliert werden konnte. Salicylamid und Salicylsäure reagieren unter den angewandten Bedingungen nicht zu Chelaten. Weitere  $\text{BF}_2$ -Chelate mit O—B—O-Koordination konnten von 8-Hydroxychinolin-N-oxid<sup>1)</sup> und 5-Hydroxy-7-methoxyflavon (**3**) dargestellt werden.

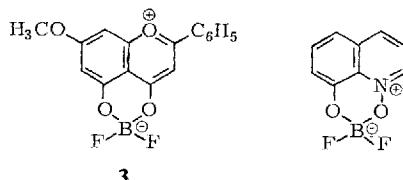
- <sup>5)</sup> T. Colclough, W. Gerrard und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. **1956**, 3006.
- <sup>6)</sup> J. C. Lockhart, Chem. and Ind. **1961**, 2006.
- <sup>7)</sup> H. K. Saha, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 1617 (1964).
- <sup>8)</sup> F. Umland und E. Hohaus, Angew. Chem. **79**, 1072 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 1082 (1967).
- <sup>9)</sup> G. T. Morgan und R. B. Tunstall, J. Chem. Soc. **125**, 1963 (1924).
- <sup>10)</sup> J. W. Cook, R. A. Raphael und A. I. Scott, J. Chem. Soc. **1952**, 4416.
- <sup>11)</sup> H. E. Holmquist und R. E. Benson, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4720 (1962).
- <sup>12)</sup> M. Nakatani, Y. Takahashi, A. Ouchi und K. Watanuki, Bull. Chem. Soc. Jap. **43**, 2981 (1970).
- <sup>13)</sup> R. Neu, Z. Anal. Chem. **142**, 335 (1954).
- <sup>14)</sup> R. Neu, Arch. Pharm. (Weinheim) **294**, 173 (1961).
- <sup>15)</sup> C. Schleyerbach, Dissertation, Techn. Hochschule Hannover 1965.
- <sup>16)</sup> F. Umland und B. K. Poddar, Angew. Chem. **77**, 1012 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 958 (1965).
- <sup>17)</sup> F. Umland und C. Schleyerbach, Angew. Chem. **77**, 169 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 151 (1965).
- <sup>18)</sup> F. Umland und C. Schleyerbach, Angew. Chem. **77**, 426 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 432 (1965).
- <sup>19)</sup> D. Thierig und F. Umland, Z. Anal. Chem. **215**, 24 (1966).
- <sup>20)</sup> F. Umland, B. K. Poddar und H. Stegemeyer, Z. Anal. Chem. **216**, 125 (1966).
- <sup>21)</sup> K. Brodte, Dissertation, Univ. Münster 1968.
- <sup>22)</sup> D. Szonn, Dissertation, Univ. Münster 1968.
- <sup>23)</sup> W. Kriegel, Tetrahedron Lett. **1969**, 223.
- <sup>24)</sup> E. Hohaus, Dissertation, Univ. Münster 1970.



Tab. 1. Eigenschaften der dargestellten Chelate und Addukte 1—17

Nr.	Chelet bzw. Addukt	Schmp.	Farbe	Fluoreszenz	Bemerkung
<b>1</b>	2-Hydroxyacetophenon-difluorbor-Chelet	142°C	gelbgrün	blaugrün	Lit. <sup>29)</sup> 142,5—145°C
<b>2</b>	Salicyaldehyd-difluorbor-Chelet	74—76°C	gelb	blau	an der Luft schnelle Zersetzung
<b>3</b>	5-Hydroxy-7-methoxyflavon-difluorbor-Chelet	276—278°C	intensiv gelb	kräftig hellgrün	
<b>4</b>	<i>N</i> -Salicylideneanilin-difluorbor-Chelet	229°C	hellgelb	blau	
<b>5</b>	<i>N</i> [(2-Hydroxyphenyl)äthylidenjanulin-difluorbor-Chelet	171°C	schwach gelb	blau	
<b>6</b>	<i>N</i> -Salicylideneanilin-Bortrifluorid-Addukt	ab 140°C Sintern	gelb	gelbgrün	oberhalb 140°C Übergang in <b>4</b> (Schmp. 229°C)
<b>7</b>	Salicyaldehydazin-mono(difluorbor)-Chelet	247°C	gelb	orange	
<b>8</b>	Salicyaldehyd-pheonylhydrazon-difluorbor-Chelet	120°C	dunkelgelb	keine	
<b>9</b>	2-Hydroxyacetophenon-phenylhydrazon-difluorbor-Chelet	180°C	gelb	keine	
<b>10</b>	<i>N</i> -Salicylideneanthranilsäure-monofluorbor-Chelet	285°C	gelb	blau	
<b>11</b>	2-(Salicylideneamino)phenol-monofluorbor-Chelet	218°C (Zers.)	gelbgrün	gelbgrün	
<b>12</b>	2-Aminophenol-Bortrifluorid-Addukt	195°C (Zers.)	blaugrau	keine	nicht umkristallisiert
<b>13</b>	2-(Benzylidenamino)phenol-Bortrifluorid-Addukt	105°C (Zers.)	gelb	gelb	
<b>14</b>	2,2'-Pyridolin-bis(difluorbor)-Chelet	306°C	gelb	gelb	
<b>15</b>	1-Benzolazo-2-naphthol-difluorbor-Chelet	175—176°C	rot	hellrot	Lit. <sup>4)</sup> 177—178°C
<b>16</b>	1-Benzolazo-2-naphthylamin-difluorbor-Chelet	178—180°C	rotbraun	rotorange	
<b>17</b>	<i>N</i> -Benzoyl- <i>N</i> -phenylhydroxylamin-difluorbor-Chelet	148°C	farblos	keine	

Die mesomere Grenzstruktur des Flavon-Chelates **3** zeigt die Verwandtschaft zum *N*-Oxid-Chelat. Im Gegensatz dazu werden mit 2-(Hydroxymethyl)pyridin-*N*-oxid



und 2-Pyridincarbonsäure-*N*-oxid keine  $\text{BF}_2$ -Chelate erhalten. Beide *N*-Oxide stimmen bezüglich der formalen Atomzahl und -folge der chelatbildenden Gruppierung mit Oxin-*N*-oxid überein. Für die Existenz des Oxin-*N*-oxid- $\text{BF}_2$ -Chelates dürfte deshalb nicht nur die Ringweite (6-Ring), sondern eine zusätzliche Mesomeriestabilisierung entscheidend sein.

1-Nitroso-2-naphthol und 2-Nitroso-1-naphthol, von denen ebenfalls Chelat-6-Ringe mit O—B—O-Koordination bekannt sind<sup>15, 24)</sup>, zersetzen sich bei der Einwirkung von  $\text{BF}_3$ -Diäthylätherat und geben keine  $\text{BF}_2$ -Chelate. Es wurde auch versucht,  $\text{BF}_2$ -Chelat-5-Ringe herzustellen, wie vom 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron und vom  $\alpha$ -Furoin. In keinem Fall konnten  $\text{BF}_2$ -Chelate erhalten werden. Offensichtlich ist die Chelat-5-Ring-Bildung mit  $\text{BF}_3$  gegenüber der Bildung von Chelat-6-Ringen stark benachteiligt.

## 2. O—B—N-Koordination

2-Hydroxyazomethine weisen am Azomethin-Stickstoff eine größere Elektronendonatorstärke auf als analoge Carbonylverbindungen. Deswegen bieten Azomethine des Salicylaldehyds und verwandte Verbindungen günstige Voraussetzungen für die Bildung von  $\text{BF}_2$ -Chelaten.

Die Reaktion verläuft über die Zwischenstufe der  $\text{BF}_3$ -Addukte. Während z. B. mit *N*-Salicylideneanilin in siedendem Benzol (80°C) nur das  $\text{BF}_3$ -Addukt **6** entsteht, kristallisiert aus einer 1–2 Stunden unter Rückfluß siedenden Chlorbenzollösung (132°C) nach dem Erkalten das  $\text{BF}_2$ -Chelat **4** aus.

Ähnliche  $\text{BF}_2$ -Chelate konnten erhalten werden von Salicylaldehydazin (**7**), Salicylaldehyd-phenylhydrazone (**8**) und vom 2-Hydroxyacetophenon-phenylhydrazone (**9**).

Im Salicylaldehydazin reagiert von den beiden chelatbildenden Gruppen nur die eine zum Mono(difluorbor)chelat **7**. Bei Einbau zweier  $\text{BF}_2$ -Gruppen würde sich eine Positivierung beider benachbarter N-Atome ergeben, was aus elektrostatischen Gründen ungünstig ist (vgl. dagegen Verbindung **14**).

Anders verhalten sich *N*-Salicylideneanthranilsäure und 2-(Salicylideneamino)phenol gegenüber  $\text{BF}_3$ . Beide reagieren als dreizähnige Liganden unter Abspaltung von zwei Molekülen HF zu den Monofluorborchelaten **10** und **11** mit O,O—B—N-Koordination.  $\text{BF}_3$  zeigt also gegenüber den beiden Chelatbildnern dasselbe Verhalten wie Diphenylborsäure und Triphenylboroxin<sup>16, 20, 22)</sup>, die Monophenylborchelate bilden. Auch andere dreizähnige Chelatbildner — wie geeignet substituierte Azofarbstoffe — reagieren analog<sup>25)</sup>.

<sup>25)</sup> E. Hohaus, unveröffentlichte Ergebnisse.

In Chelat **11** ist an einen Chelat-6-Ring ein 5-Ring anelliert, der wahrscheinlich wenig zur Mesomeriestabilisierung beiträgt. Um die grundsätzliche Möglichkeit der Bildung solcher 5-Ring-Difluorborchelate oder -Monofluorborheterocyclen mit dreibindigem Bor zu prüfen, wurde die Reaktion von 2-Aminophenol und 2-(Benzylidenamino)phenol mit  $\text{BF}_3$  untersucht. Beide Verbindungen ergaben erwartungsgemäß nur die  $\text{BF}_3$ -Addukte **12** und **13**. Die im Vergleich zur B—C-Bindung geringere Reaktionsfähigkeit der B—F-Bindung zeigt sich auch darin, daß es unter den angegebenen Bedingungen (Tab. 4) nicht gelingt, durch HF-Abspaltung aus **7** einen Chelat-7-Ring zu anellieren, während dies unter Benzolabspaltung mit dem entsprechenden Diphenylborchelat möglich ist<sup>22)</sup>.

Mesomeriestabilisierung ist dafür verantwortlich, daß trotz gleicher Atomzahl und -folge zwar 2,2'-Pyridoin, nicht aber 2-(2-Hydroxyäthyl)pyridin ein  $\text{BF}_2$ -Chelat bildet. 2,2'-Pyridoin ist als ein in *trans*-Konfiguration vorliegendes Endiol mit zwei Wasserstoffbrücken zu formulieren. Es bildet entsprechend das Bis(difluorbor)-Chelat **14**. Mesomeriestabilisierung ist nur dann vorstellbar, wenn zwei Chelat-6-Ringe anelliert sind, wie in **14** formuliert wurde. Demnach dürfte das von Neu<sup>14)</sup> beschriebene und mit 5-Ringen formulierte Bis(diphenylbor)-Chelat als 6-Ring-Chelat vorliegen. Die Unfähigkeit des  $\alpha$ -Furoins zur  $\text{BF}_2$ -Chelatbildung mit  $\text{BF}_3$ , das im Gegensatz zu 2,2'-Pyridoin als  $\alpha$ -Hydroxyketon vorliegt, bestätigt die Richtigkeit der Annahme (Mesomeriestabilisierung, Chelat-6-Ringe). Auch mit anderen Chelatbildnern aus der Reihe der  $\pi$ -Mangel-N-Heteroaromaten wurden bisher keine  $\text{BF}_2$ -Chelat-5-Ringe mit O—B—N-Koordination erhalten, z.B. von 2-(Hydroxymethyl)pyridin und 8-Hydroxychinolin. Letzteres bildet nur ein  $\text{BF}_3$ -Addukt<sup>1,26)</sup>.

Salicylaldoxim- und 2-Pyridincarbaldehyd-oxim- $\text{BF}_2$ -Chelate herzustellen, war aus dem gleichen Grund wie bei den Nitrosonaphthalolen nicht möglich. 8-Amino- und 8-Mercaptochinolin bilden ebenfalls keine Difluorborchelate.

Im Gegensatz zu den Azomethinchelaten ist bei den Chelaten aus der Reihe der *o*-Hydroxyazoverbindungen formal die Formulierung eines Chelat-5-Ringes möglich. An der **15** analogen Diphenylbor-Verbindung konnte durch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen<sup>24)</sup> eindeutig das Vorliegen eines Chelat-6-Ringes sichergestellt werden.

### 3. N—B—N-Koordination

Nichtionische  $\text{BF}_2$ -Chelate mit N—B—N-Koordination waren bisher kaum<sup>11)</sup> bekannt. Wie früher gezeigt wurde<sup>1)</sup>, ist  $\text{BF}_2$ -Chelatbildung mit Aminogruppen offenbar schwieriger zu erreichen als mit phenolischen OH-Gruppen: Das dem Oxin-*N*-oxid analoge 8-(Äthoxycarbonylamino)chinolin-*N*-oxid bildet unter gleichen Reaktionsbedingungen (siedendes Dioxan) kein  $\text{BF}_2$ -Chelat, sondern addiert nur  $\text{BF}_3$  am *N*-Oxid-Sauerstoff. Vom 1-Benzolazo-2-naphthylamin konnte jedoch **16** mit N—B—N-Koordination erhalten werden, das Verbindung **15** analog gebaut ist ( $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen am Diphenylborchelat<sup>24)</sup>).

<sup>26)</sup> M. J. Frazer und Z. Goffer, J. Chem. Soc. A 1966, 544.

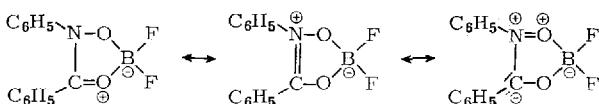
### Ausnahmen von der Regel

Nach den bisherigen Untersuchungen ergibt sich als Regel, daß stabile  $\text{BF}_2$ -Chelate immer dann erhalten werden können, wenn Chelat-6-Ringe mit formal zwei konjugierten Doppelbindungen entstehen. Eine der Doppelbindungen kann auch einem aromatischen System angehören.

Durchbrochen wird dieses Prinzip nur von Chelatbildnern wie Oximen, die bei Einwirkung von  $\text{BF}_3$ -Ätherat Zersetzung erleiden.

Einige andere  $\text{BF}_2$ -Chelate zeigen aber, daß es Ausnahmen von diesem 6-Ring-System gibt, wenn Mesomeriestabilisierung und/oder andere stabilisierende Faktoren von Einfluß sind. Streng genommen ist das früher<sup>1)</sup> dargestellte  $\text{BF}_2$ -Chelat des Oxin-*N*-oxids eine Ausnahme vom bisherigen Schema, da der Chelat-6-Ring zwei benachbarte aromatische Bindungen enthält. Außer Mesomerie im Chelatring wirkt offenbar die hohe Elektronendichte am *N*-Oxid-Sauerstoff stabilisierend. Kliegel begründet die Existenz der von ihm dargestellten 6-Ring-BF<sub>2</sub>-Chelate von *N*-(2-Hydroxyalkyl)-*N,N*-dialkylaminoxiden<sup>27)</sup> ohne Doppelbindung mit der hohen Elektronendichte des Aminoxid-Sauerstoffes, die die Abspaltung des Fluorid-Ions begünstigt<sup>28)</sup>.

Auch mesomeriestabilisierte 5-Ring-BF<sub>2</sub>-Chelate von  $\alpha$ -Tropolon<sup>10)</sup> und *N,N'*-Dimethyl-1-amino-7-imino-1,3,5-cycloheptatrien<sup>11)</sup> sind beschrieben worden. Mit *N*-Benzoyl-*N*-phenylhydroxylamin konnte **17** dargestellt werden, das ebenfalls mesomeriestabilisiert ist:



**17**

Dementsprechend konnte vom Benzoin kein definiertes BF<sub>2</sub>-Chelat erhalten werden, weil die Mesomeriestabilisierung nach Ersatz von N durch CH eingeschränkt ist. Versuche, analoge BF<sub>2</sub>-Chelat-5-Ringe von *N*-Nitroso-hydroxylaminderivaten herzustellen, scheiterten infolge Zersetzung der Chelatbildner durch BF<sub>3</sub>.

Auch mesomeriestabilisierte 7-Ring-BF<sub>2</sub>-Chelate wurden beschrieben<sup>3)</sup>.

Unbekannt ist, welche stabilisierenden Faktoren die Bildung der von Nakatani et al.<sup>12)</sup> beschriebenen wasserhaltigen BF<sub>2</sub>-Komplexe der Iminodiessigsäure und ihren Derivaten ermöglichen.

### IR-Spektroskopische Untersuchungen

Bei den Carbonylverbindungen wird durch den Einbau der BF<sub>2</sub>-Gruppe die „C=O-Valenzschwingung“ in ihrer Frequenz erniedrigt. Werden bei den stabilen Chelaten **1**, **3** und **17** und den dazugehörigen Chelatbildnern die Absorptionsbanden mit der höchsten Frequenz um  $1600 \text{ cm}^{-1}$  verglichen, so ergeben sich bei Chelat-

<sup>27)</sup> W. Kliegel, Z. Chem. **9**, 454 (1969).

<sup>28)</sup> W. Kliegel, Habilitationsschrift, Techn. Univ. Braunschweig 1970.

bildung formale Wellenzahlerniedrigungen von  $16 - 33 \text{ cm}^{-1}$ . Das sind aber Mindestwerte. Die tatsächliche Frequenzerniedrigung kann nicht angegeben werden, denn von Metallchelaten ist bekannt<sup>30)</sup>, daß infolge Schwingungskopplung die C=O-Valenzschwingung bei niedrigeren Frequenzen als die höchste C-C-Valenzschwingung liegen kann.

Während bei Bildung der Azomethin-BF<sub>2</sub>-Chelate **4**, **5**, **7**, **10** und **11** praktisch keine Änderung der Wellenzahl bei den Schwingungsbanden mit der höchsten Frequenz um  $1600 \text{ cm}^{-1}$  auftritt, werden bei Bildung der Phenylhydrazonechelate **8** und **9** Wellenzahlerhöhungen von 31 bzw.  $14 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.

Über die Lage der Bor-Ligand-Schwingungen kann wegen der Unsicherheit der Zuordnungen bei diesen bandenreichen Spektren kaum eine Aussage gemacht werden. Die IR-Spektren der Chelate und der Addukte zeigen im Gebiet zwischen etwa 1000 und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  charakteristische Bandengruppen<sup>31)</sup>, die neben anderen Schwingungen auch die der B—F-Bindung beinhalten.

### UV-Spektroskopische Untersuchungen

Gemessen wurden die UV-Spektren der Chelate **1**, **2**, **4**, **5**, **10**, ihrer Chelatbildner sowie die einiger Aromaten zum Vergleich (Tab. 2 und 3).

Tab. 2. Wellenlängen und Intensitäten der Maxima einiger Fluorborchelate sowie einiger Aromaten

Fluorborchelat	$\lambda_{\max}$	$\lg \epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\lg \epsilon$
<b>1</b>	252	4.0	327	3.55
<b>2</b>	258	4.0	327	3.45
<b>4</b>	298	4.15	368	3.9
<b>5</b>	270	4.2	349	3.75
<b>10</b>	319	4.3	391	4.05
Naphthalin	277	3.75	311	2.35
2-Fluornaphthalin	274	3.7	318	3.15
Isochinolin	268	3.55	318	3.45

Es besteht keine Übereinstimmung der UV-Spektren der „naphthalinähnlichen“ Difluorborchelate **1**, **2**, **4** und **5** mit denen des Naphthalins, Isochinolins und 2-Fluornaphthalins, d.h. der Chelatring hat keinen aromatischen Charakter.

Die UV-Spektren der BF<sub>2</sub>-Chelate **1** und **2** (Tab. 2) der 2-Hydroxycarbonylverbindungen sind denen der Chelatbildner in Bandenlage und Intensität weitgehend ähnlich. Die gleiche Beobachtung machte Cram<sup>31)</sup> an BF<sub>2</sub>-Chelaten von 2-Acetyl-1-naphtholderivaten. Bei 2-Hydroxyacetophenon wird die Bande 255 nm ( $\lg \epsilon = 4.0$ )

<sup>29)</sup> J. A. Durden und D. G. Crosby, J. Org. Chem. **30**, 1684 (1965).

<sup>30)</sup> K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 216, John Wiley and Sons, Inc., New York and London 1963.

<sup>31)</sup> D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3953 (1949).

als p-Aromatenbande, die Bande 327 nm ( $\lg \epsilon = 3.5$ ) als Überlagerung der  $\alpha$ -Aromatenbande mit der Carbonylbande angesehen<sup>32)</sup>. Der Ersatz des Protons durch die  $\text{BF}_2$ -Gruppe hat kaum eine Veränderung des  $\pi$ -Elektronensystems zur Folge.

Im Gegensatz dazu ist bei den  $\text{BF}_2$ -Chelaten der 2-Hydroxyazomethine **4**, **5** und **10** eine Veränderung des UV-Spektrums gegenüber den Ausgangsverbindungen festzustellen:

1. Eine Bande zwischen 220 und 230 nm ist zwar lagekonstant, verliert aber an Intensität.
2. Eine Bande zwischen 250 und 275 nm wird bathochrom verschoben und in ihrer Intensität verstärkt.
3. Eine Bande zwischen 325 und 340 nm wird ebenfalls bathochrom verschoben.

Nach *Wheeler* und *Gore*<sup>33)</sup> sind die beiden ersten Banden ( $E_1$  und  $E_2$ ) den Übergängen in einem Benzolring zuzuschreiben. Die  $E_2$ -Bande beschreibt zusätzlich eine Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen des Benzolringes mit der Azomethinbindung. Dagegen ist die dritte Bande (K-Bande) auf Elektronenübergänge im gesamten System zurückzuführen.

Die Veränderung der UV-Spektren kann kaum auf eine Wechselwirkung der  $\text{BF}_2$ -Gruppe mit den  $\pi$ -Elektronen der Azomethinbindung, sondern eher auf eine des Chelatring-Elektronensystems mit dem des Aromaten zurückgeführt werden<sup>34)</sup>.

Aus Untersuchungen an Metallchelaten<sup>34–37)</sup> folgern *Kiss* und *Nyiri*<sup>37)</sup>, daß die Stabilität von Chelaten um so größer ist, je stärker die Ligand-Banden deformiert sind. Im vorliegenden Fall würde das bedeuten, daß die koordinative B—N-Bindung der Azomethine stärker als die B—O-Bindung der Carbonylverbindungen ist. Diese Folgerungen aus den UV-Spektren über die relative Stabilität konnten durch Umchelatisierungs-Versuche bestätigt werden: Die Azomethinchelate **4** und **5** sind stabiler als Chelat **1**. Die für Metallchelate abgeleiteten Regeln gelten also auch hier.

Tab. 3. Bathochrome Verschiebung und Intensitätserhöhung der  $E_2$ -Banden bei den Bormetallchelaten **4**, **5** und **10** gegenüber den Chelatbildnern; Angleichung an *trans*-Stilben

	Chelatbildner $\lambda_{\max}$	$\lg \epsilon$	Fluorborkomplex $\lambda_{\max}$	$\lg \epsilon$
<i>N</i> -Salicylideneanilin	270	4.1	298	4.15
<i>N</i> -[1-(2-Hydroxy-phenyl)äthyliden]anilin	253	4.1	270	4.2
<i>N</i> -Salicylideneanthranilsäure	274	3.9	319	4.3
<i>trans</i> -Stilben			299	4.45

<sup>32)</sup> R. A. Morton und A. L. Stubbs, J. Chem. Soc. **1940**, 1347.

<sup>33)</sup> O. H. Wheeler und P. H. Gore, J. Org. Chem. **26**, 3298 (1961).

<sup>34)</sup> G. Basu und S. Basu, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **213**, 158 (1960).

<sup>35)</sup> P. Pfeiffer, H. Thielert und H. Glaser, J. Prakt. Chem. **152**, 145 (1939).

<sup>36)</sup> Á. v. Kiss, G. Bácskai und P. Csokán, J. Prakt. Chem. **160**, 1 (1942).

<sup>37)</sup> Á. v. Kiss und G. Nyiri, Z. Anorg. Allg. Chem. **249**, 340 (1942).

Untersuchungen von *Brocklehurst*<sup>38)</sup> haben ergeben, daß sich bei der Festlegung des freien Elektronenpaars am Azomethin-Stickstoff das UV-Spektrum des *N*-Benzylidenanilins dem des *trans*-Stilbens angleicht. Entsprechende Intensitätserhöhungen und bathochrome Verschiebungen der E<sub>2</sub>-Banden der Borfluorochelate **4**, **5** und **10** findet man gegenüber den Chelatbildnern (Tab. 3). Sie zeigen, daß für die koordinative B—N-Bindung dieser Chelate das freie Elektronenpaar am Stickstoff und nicht die π-Elektronen der Azomethindoppelbindung verantwortlich sind.

## Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit KBr-Preßlingen (3—5 mg/1.5 g KBr) im Prismen-Spektralphotometer Modell III der Firma Leitz GmbH registriert. Das Spektrum des 2-Hydroxyacetophenons wurde mit Hilfe einer Flüssigkeitsküvette mit geringer Schichtdicke aufgenommen.

Die UV-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer der Fa. Zeiss, Typ PMQ II, punktweise gemessen. Als Lösungsmittel diente 1,2-Dichloräthan.

Die Schmelzpunkte, im Kupferblock bestimmt, sind unkorrigiert.

Die Chelatbildner *N*-Salicylideneanilin<sup>39)</sup>, *N*-[1-(2-Hydroxyphenyl)äthyliden]anilin, Salicyl-aldehydazin<sup>40)</sup>, Salicylaldehyd-phenylhydrazon<sup>41)</sup>, 2-Hydroxyacetophenon-phenylhydrazon<sup>42)</sup>, *N*-Salicylideneanthranilsäure<sup>43)</sup>, 2-(Salicylideneamino)phenol<sup>44)</sup>, 2-(Benzylideneamino)-phenol<sup>45)</sup>, 1-Benzolazo-2-naphthol<sup>46)</sup> und 1-Benzolazo-2-naphthylamin<sup>47)</sup> wurden nach den in der Literatur angegebenen Verfahren dargestellt. Die übrigen sind Handelsprodukte.

**Darstellungen:** Die borhaltigen Verbindungen **1**—**17** wurden aus den entsprechenden Chelatbildnern und BF<sub>3</sub>-Gas bzw. BF<sub>3</sub>-Diäthylätherat in den in Tab. 4 angegebenen Lösungsmitteln meist bei Siedetemperatur dargestellt.

**Beispiel:** *2-Hydroxyacetophenon-difluorbor-Chelat (1):* In die Lösung von 2.72 g (20 mmol) 2-Hydroxyacetophenon in 25 ml Chlorbenzol (100-ml-Dreihalskolben: Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler mit CaCl<sub>2</sub>-Trockenrohr, Thermometer, Magnetrührer) wurde bei Raumtemp. BF<sub>3</sub>-Gas bis zur Sättigung eingeleitet, dann 10 min auf 100°C erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierte **1** aus. Aus Chlorbenzol/Petroläther (5:1) Ausb. 2.00 g (54%). Die Ausbeuten der anderen Chelate liegen in der Regel zwischen 50 und 80%.

### Umchelatisierungs-Versuche

a) 10 mmol **1** wurden mit der äquimolaren Menge *N*-Salicylideneanilin in 50 ml siedendem Chlorbenzol ca. 1 h umgesetzt. Aus der roten Lösung fiel nach dem Erkalten ein Produkt aus, das nach dreimaliger Umkristallisation aus Chlorbenzol als Chelat **4** identifiziert wurde. Schmp. 228°C, Misch-Schmp. 228—229°C.

Die Umchelatisierung in umgekehrter Richtung (Chelat **4** mit äquimolarer Menge 2-Hydroxyacetophenon unter gleichen Bedingungen) war nicht zu erreichen. Es wurde ausschließlich **4** isoliert.

<sup>38)</sup> P. Brocklehurst, Tetrahedron **18**, 299 (1962).

<sup>39)</sup> L. Schischkoff, Liebigs Ann. Chem. **104**, 373 (1857).

<sup>40)</sup> H. Cajal, Ber. Deut. Chem. Ges. **31**, 2803 (1898).

<sup>41)</sup> A. Rössing, Ber. Deut. Chem. Ges. **17**, 2988 (1884).

<sup>42)</sup> Y. Tahara, Ber. Deut. Chem. Ges. **25**, 1306 (1892).

<sup>43)</sup> B. Pawlewski, Ber. Deut. Chem. Ges. **37**, 592 (1904).

<sup>44)</sup> E. Haegeler, Ber. Deut. Chem. Ges. **25**, 2753 (1892).

<sup>45)</sup> A. Pictet und H. J. Ankersmit, Liebigs Ann. Chem. **266**, 138 (1891).

<sup>46)</sup> C. Liebermann, Ber. Deut. Chem. Ges. **16**, 2858 (1883).

<sup>47)</sup> E. Bamberger und W. J. Schieffelin, Ber. Deut. Chem. Ges. **22**, 1374 (1889).

Tab. 4. Lösungsmittel, in denen die Chelate und Addukte dargestellt wurden, sowie Analysen der Verbindungen

Nr.	Lösungsmittel (Erhitzungszeit)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse					
			C	H	B	F	N	O
1	Chlorbenzol (10 min)	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (183.9)	Ber. 52.2 Gef. 51.9	3.8 4.0	5.9 5.8	20.6 20.3	— —	17.4 —
2	Chlorbenzol (10 min)	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (169.9)	Ber. 49.5 Gef. 46.3	3.0 3.2	6.4 6.0	22.4 21.4	— —	18.8 —
3	Dioxan (2 h)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> BF <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (316.1)	Ber. 60.9 Gef. 60.9	3.5 3.5	3.4 3.3	12.1 11.9	— —	20.3 —
4	Chlorbenzol (1–2 h)	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> BF <sub>2</sub> NO (245.0)	Ber. 63.7 Gef. 63.9	4.1 4.1	4.4 4.3	15.5 15.5	5.7 5.8	6.5 —
5	Chlorbenzol (1 h)	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>2</sub> NO (259.1)	Ber. 64.9 Gef. 64.4	4.7 4.8	4.2 4.1	14.7 14.4	5.4 5.3	6.2 —
6	Benzol (1–2 h)	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> BF <sub>3</sub> NO (265.0)	Ber. 58.9 Gef. 58.9	4.2 4.1	4.1 4.2	21.5 20.6	5.3 5.5	6.0 —
7	Chlorbenzol (1.5 h)	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (288.1)	Ber. 58.4 Gef. 58.4	3.9 4.0	3.8 3.9	13.2 12.6	9.7 9.8	11.1 —
8	Chlorbenzol (30 min)	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O (260.1)	Ber. 60.0 Gef. 59.9	4.3 4.3	4.2 4.3	14.6 13.9	10.8 10.9	6.2 —
9	Chlorbenzol (30 min)	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O (274.1)	Ber. 61.4 Gef. 61.4	4.8 4.9	3.9 3.9	13.9 12.9	10.2 10.6	5.8 —
10	Chlorbenzol (3 h)	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> BFNO <sub>3</sub> (269.0)	Ber. 62.5 Gef. 62.1	3.4 3.4	4.0 4.0	7.1 7.1	5.2 5.1	17.8 —
11	Chlorbenzol (2 h)	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> BFNO <sub>2</sub> (241.0)	Ber. 64.8 Gef. 64.2	3.8 4.0	4.5 4.7	7.9 7.8	5.8 6.0	13.3 —
12	Chlorbenzol (2 h)	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> BF <sub>3</sub> NO (176.9)	Ber. 40.7 Gef. 40.6	4.0 4.0	6.1 5.9	32.2 30.5	7.9 8.1	9.1 —
13	Chlorbenzol (30 min)	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> BF <sub>3</sub> NO (265.0)	Ber. 58.9 Gef. 57.2	4.2 4.6	4.1 4.3	21.5 20.1	5.3 5.8	6.0 —
14	Chlorbenzol (2 h)	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> B <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (309.8)	Ber. 46.5 Gef. 46.4	2.6 2.7	7.0 6.9	24.5 23.3	9.0 9.6	10.3 —
15	Eisessig (2 h)	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O (296.1)	Ber. 64.9 Gef. 63.8	3.8 3.8	3.7 3.7	12.8 12.1	9.5 9.8	5.4 —
16	Dioxan (2 h)	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> BF <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (295.1)	Ber. 65.1 Gef. 65.4	4.1 4.1	3.7 3.2*)	12.9 12.9	14.3 14.6	— —
17	Diäthyläther (30 min)	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> BF <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (261.0)	Ber. 59.8 Gef. 60.2	3.9 4.0	4.1 4.0	14.6 13.4	5.4 5.7	12.3 —

\*) Borgehalt zu niedrig bestimmt, da nur unvollständiger Aufschluß der Substanz möglich war.

b) 10 mmol 2-Hydroxyacetophenon wurden mit der äquimolaren Menge Anilin in 200 ml siedendem Chlorbenzol umgesetzt. Zur Entfernung des Wassers wurden ca. 150 ml Lösungsmittel verdampft. Zum gelösten *N*-[1-(2-Hydroxyphenyl)äthyliden]anilin wurden 10 mmol **1** gegeben und zum Sieden erhitzt. Aus der rötlichen Lösung kristallisierte Chelat **5** relativ rein aus. Schmp. 169°C, Misch-Schmp. 170°C. **5** ließ sich mit 2-Hydroxyacetophenon nicht umchelatisieren.