

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Ergänzungswerk zur achten Auflage
New Supplement Series

Band 44

Borverbindungen

Teil 13

Bor-Sauerstoff-Verbindungen 1

mit 33 Figuren

BEARBEITER DIESES BANDES
(AUTHORS)

Gert Heller, Institut für Anorganische Chemie, Freie Universität
Berlin

Anton Meller, Anorganisch-Chemisches Institut, Universität
Göttingen

REDAKTEURE DIESES BANDES
(EDITORS)

Kurt Niedenzu, Department of Chemistry, University of Kentucky,
Lexington, Kentucky, USA

Karl-Christian Buschbeck, Gmelin-Institut, Frankfurt am Main



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1977

DIE LITERATUR IST BIS ENDE 1975 AUSGEWERTET

LITERATURE COVERAGE: UP TO THE END OF 1975

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3-540-93 339-5 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York

ISBN 0-387-93 339-5 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

Printed in Germany.—All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form—by photoprint, microfilm, or any other means—without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1977

LN-Druck Lübeck

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Ergänzungswerk zur achten Auflage

New Supplement Series

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

BEGRÜNDET VON

Leopold Gmelin

Ergänzungswerk zur achten Auflage

ACHTE AUFLAGE

begonnen im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft
von R. J. Meyer
E. H. E. Pietsch und A. Kotowski

fortgeführt von
Margot Becke-Goehring

HERAUSGEGEBEN VOM

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften



Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York 1977

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie
der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften

KURATORIUM (ADVISORY BOARD)

Dr. J. Schaafhausen, Vorsitzender (Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst), Dr. G. Breil (Ruhrgesellschaft AG, Oberhausen-Holten), Prof. Dr. R. Brill (Lenggries), Dr. G. Broja (Bayer AG, Leverkusen), Prof. H. J. Emeléus, Ph. D., D. Sc., FRS (University of Cambridge), Prof. Dr. G. Fritz (Universität Karlsruhe), Prof. Dr. E. Gebhardt (Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart), Prof. Dr. W. Gentner (Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg), Prof. Dr. Dr. E. h. O. Glemser (Universität Göttingen), Prof. Dr. Dr. E. h. O. Haxel (Heidelberg), Prof. Dr. Dr. E. h. H. Hellmann (Chemische Werke Hüls AG, Marl), Prof. Dr. R. Hoppe (Universität Gießen), Stadtkämmerer H. Lingnau (Frankfurt am Main), Prof. Dr. R. Lüst (Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, München), Prof. Dr. H. Schäfer (Universität Münster)

DIREKTOR

Prof. Dr. Dr. E. h. Margot Becke

LEITENDE MITARBEITER (SENIOR MANAGEMENT)

Dr. W. Lippert, Stellvertretender Direktor

Dr. K.-C. Buschbeck, Ständiger Hauptredakteur

HAUPTREDAKTEURE (EDITORS IN CHIEF)

Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. H. Katscher, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. U. Krücker, Dr. I. Kubach, Dr. H. K. Kugler, Dr. E. Schleitzer-Rust, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars, Dr. R. Warncke

MITARBEITER (STAFF)

Z. Amerl, D. Barthel, I. Baumhauer, R. Becker, Dr. K. Becker, Dr. W. Behrendt, Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, Dipl.-Phys. E. Bienemann, M. Brandes, E. Brettschneider, E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, R. Dombrowsky, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, I. Eifler, M. Engels, V.-F. Fabrizek, I. Fischer, Dr. I. Flachsbarth, J. Füssel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, E. Gerhardt, Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, E. Hamm, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel, H. W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, Dr. L. Iwan, Dr. W. Kästner, E.-M. Kaiser, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dipl.-Phys. H. Keller-Rudek, H. Klein, Dr. E. Koch, H. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, H. Köppe, Dipl.-Chem. H. Köttelwesch, R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. P. Kuhn, Dr. I. Leitner, M.-L. Lenz, Dr. A. Lebnard, Dipl.-Chem. H. List, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer, M. Michel, Dr. A. Mirsching, A. Moulik, M. Sc., K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rudolph, G. Rudolph, Dipl.-Chem. S. Ruprecht, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min. P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, M. Teichmann, Dr. W. Töpfer, Dr. B. v. Tschirschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing. U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, R. Wagner, Dipl.-Chem. S. Waschk, Dr. G. Weinberger, Dr. H. Wendt, H. Wiegand, Dipl.-Ing. I. v. Wilucki, C. Wolff, K. Wolff, B. Wullert, Dr. A. Zelle, U. Ziegler, G. Zosel

FREIE MITARBEITER (CORRESPONDENT MEMBERS OF THE SCIENTIFIC STAFF)

Dr. A. Böhne, Dr. G. Hantke, Dr. L. Roth, Dr. K. Rumpf, Prof. Dr. W. Stumpf, Dr. U. Trobisch

AUSWÄRTIGE WISSENSCHAFTLICHE MITGLIEDER
(CORRESPONDENT MEMBERS OF THE INSTITUTE)

Prof. Dr. Dr. A. Haas, Sc. D. (Cantab.)
Prof. Dr. Dr. h.c. E. Pietsch

Vorwort

Eine Anzahl von Verbindungen, in denen Bor an Sauerstoff gebunden ist, ist bereits im Band „Borverbindungen“ 7 (Band 28 des Erg.-Werks) behandelt. Dieser enthält die Beschreibung der Boroxide und rein anorganischer Borsäuren und deren Salze sowie eine Übersicht über die Peroxoborate. Im Band „Borverbindungen“ 8 (Band 33 des Erg.-Werks) sind dann weitere isolierbare Borate mit B-O-Bindungen im Anion besprochen.

Der vorliegende Band behandelt, hieran anknüpfend, im Kapitel 1 Borat-Polyol-Komplexe in Lösungen und im Kapitel 2 Tris(organyloxy)borane $B(OR)_3$ und verwandte Verbindungen. Diese beiden ersten Kapitel gehen nur in Ausnahmefällen ins Detail, da bei den vorliegenden Substanzen die organische Komponente weitestgehend dominierend ist.

Das *cyclo*-1,2,4-Trioxa-3,5-diboran $H_2B_2O_3$ und seine wenigen bekannten Derivate sind Gegenstand des dritten Kapitels. Das Schlußkapitel des Bandes behandelt das Boroxin $(-BH-O-)_3$ und seine zahlreichen Derivate, in denen der Borsubstituent sowohl anorganischer als auch organischer Natur ist. Die Besprechung der noch ausstehenden Verbindungen mit Bor-Sauerstoff-Bindungen wird in einem der nächsten Bände enthalten sein.

Die Literatur ist bis Ende 1975 vollständig berücksichtigt, in Einzelfällen auch darüber hinaus.

Lexington, Kentucky (USA)
Frankfurt am Main
Mai 1977

Kurt Niedenzu
Karl-Christian Buschbeck

Bor und Borverbindungen im Gmelin Handbuch

- | | |
|--|--|
| „Bor“ (Hauptband
Syst.-Nr. 13) | Geschichtliches. Vorkommen. Das Element. Verbindungen von B mit H, O, N, den Halogenen, S, Se und Te.
Literaturschluß: Ende 1925. |
| „Bor“ (Ergänzungsband
Syst.-Nr. 13) | Vorkommen. Das Element. Verbindungen von B mit H, O, N, den Halogenen, S und C.
Literaturschluß: Ende 1949. |
| „Borverbindungen“ 1
(Erg.-Werk Bd. 13) | Bornitrid. B-N-C-Heterocyclen. Polymere B-N-Verbindungen.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: 1972. |
| „Borverbindungen“ 2
(Erg.-Werk Bd. 15) | Nomenklatur und Typen der Carborane. Carborane (ohne Hetero- und Metallocarborane sowie höhere Carborane).
Literatur ab 1950. Literaturschluß: 1973 bzw. Ende 1970. |
| „Borverbindungen“ 3
(Erg.-Werk Bd. 19) | Verbindungen mit S, Se, Te, P, As, Sb, Si und mit Metallen.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1973. |
| „Borverbindungen“ 4
(Erg.-Werk Bd. 22) | Verbindungen mit isoliertem trigonalen Boratom und kovalenter Bor-Stickstoff-Bindung (Aminoborane und B-N-Heterocyclen).
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1973. |
| „Borverbindungen“ 5
(Erg.-Werk Bd. 23) | Bor-Pyrazol-Derivate und Spektroskopie trigonaler B-N-Verbindungen.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1973. |
| „Borverbindungen“ 6
(Erg.-Werk Bd. 27) | Hetero- und Metallocarborane. Polymere Carboranverbindungen. Elektronische Eigenschaften.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: 1974 bzw. 1971. |
| „Borverbindungen“ 7
(Erg.-Werk Bd. 28) | Boroxide. Borsäuren. Borate.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1973. |
| „Borverbindungen“ 8
(Erg.-Werk Bd. 33) | Das Tetrahydroborat-Ion und Derivate.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1974. |
| „Borverbindungen“ 9
(Erg.-Werk Bd. 34) | Bor-Halogen-Verbindungen, Teil 1.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1974. |
| „Borverbindungen“ 10
(Erg.-Werk Bd. 37) | Verbindungen mit vierfach koordiniertem Bor.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1975. |
| „Borverbindungen“ 11
(Erg.-Werk Bd. 42) | Carborane 3: Dicarba- <i>c/oso</i> -dodecaborane.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1975. |
| „Borverbindungen“ 12
(Erg.-Werk Bd. 43) | Carborane 4: Dicarba- <i>c/oso</i> -dodecaborane.
Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1975. |

Die Reihe wird weiter fortgesetzt. Als Abschluß erscheinen eine systematische Aufstellung der einzelnen Kapitel und das Register für sämtliche Borbände.

Preface

Various compounds containing boron-oxygen bonds are presented in previous volumes of this series. Specifically, boron oxides, purely inorganic boron acids and their salts, as well as peroxo-borates are the topic of "Borverbindungen" 7 (Vol. 28 of the Supplementary Series). Additional isolable species containing anionic boron bonded to oxygen are discussed in "Borverbindungen" 8 (Vol. 33 of the Supplementary Series).

The present volume presents borate-polyol complexes existing in solution (chapter 1) and tris(organyloxy)boranes, $B(OR)_3$, and related species (chapter 2). These first two chapters contain detailed discussions only in selected instances since the organic component appears to dominate the chemistry of the species involved.

cyclo-1,2,4-Trioxa-3,5-diborane, $H_2B_2O_3$, and its few known derivatives are the subject of chapter 3, and chapter 4 is devoted to the boroxines, $(-BR-O)_3$, where the boron substituent may be inorganic or organic in nature. The discussion of the remaining compounds containing boron-oxygen bonds will be concluded in one of the subsequent volumes.

The literature is covered through 1975; in selected instances more recent data have been included.

Lexington, Kentucky (USA)
Frankfurt am Main
May 1977

Kurt Niedenzu
Karl-Christian Buschbeck

Boron and Boron Compounds in the Gmelin Handbook

"Bor" (Main Volume Syst.-No. 13)	Historical. Occurrence. The Element. Compounds of B with H, O, N, the Halogens, S, Se, and Te. Literature closing date: end of 1925.
"Bor" (Supplement Volume Syst.-No. 13)	Occurrence. The Element. Compounds of B with H, O, N, the Halogens, S, and C. Literature closing date: end of 1949.
"Borverbindungen" 1 (New Supplement Series Vol. 13)	Boron Nitride. B-N-C Heterocycles. Polymeric B-N Compounds. Literature coverage from 1950 up to 1972.
"Borverbindungen" 2 (New Supplement Series Vol. 15)	Nomenclature and Types of Carboranes. Carboranes (without Hetero- and Metallocarboranes, and Higher Carboranes). Literature coverage from 1950 up to 1973 or 1970, respectively.
"Borverbindungen" 3 (New Supplement Series Vol. 19)	Compounds of B Containing Bonds to S, Se, Te, P, As, Sb, Si, and Metals. Literature coverage from 1950 to the end of 1973.
"Borverbindungen" 4 (New Supplement Series Vol. 22)	Compounds with Isolated Trigonal Boron Atoms and Covalent Boron-Nitrogen Bonding (Aminoboranes and B-N Heterocycles). Literature coverage from 1950 to the end of 1973.
"Borverbindungen" 5 (New Supplement Series Vol. 23)	Boron-Pyrazole Derivatives and Spectroscopic Studies on Trigonal B-N Compounds. Literature coverage from 1950 to the end of 1973.
"Borverbindungen" 6 (New Supplement Series Vol. 27)	Hetero- and Metallocarboranes. Polymeric Carborane Derivatives. Electronic Properties. Literature coverage from 1950 up to 1974 or 1971, respectively.
"Borverbindungen" 7 (New Supplement Series Vol. 28)	Boron Oxides. Boric Acids. Borates. Literature coverage from 1950 to the end of 1973.
"Borverbindungen" 8 (New Supplement Series Vol. 33)	The Tetrahydroborate Ion and Derivatives. Literature coverage from 1950 to the end of 1974.
"Borverbindungen" 9 (New Supplement Series Vol. 34)	Boron-Halogen Compounds, Part 1. Literature coverage from 1950 to the end of 1974.
"Borverbindungen" 10 (New Supplement Series Vol. 37)	Boron Compounds with Coordination Number 4. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 11 (New Supplement Series Vol. 42)	Carboranes 3: Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboranes. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.
"Borverbindungen" 12 (New Supplement Series Vol. 43)	Carboranes 4: Dicarba- <i>closo</i> -dodecaboranes. Literature coverage from 1950 to the end of 1975.

The series will be continued; a systematic sequence of the individual chapters and an index for all volumes will complete the works.

Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page IV)

	Seite
1 Borat-Polyol-Komplexe in Lösung	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 Methoden zur Untersuchung und Bestimmung der Borat-Polyol-Komplexe in wäßriger Lösung	2
1.3 Bedeutung der Polyol-Borat-Komplexe	25
1.3.1 Industrielle Verwendung	25
1.3.2 Biologische Bedeutung	25
1.3.3 Analytische Anwendung	25
1.4 Boratkomplexe mit Diolen und Triolen in wäßriger Lösung	26
1.4.1 Allgemeines	26
1.4.2 Komplexe mit Äthan-1,2-diol (Äthylenglykol)	28
1.4.3 Weitere Komplexe mit Diolen und Triolen	30
1.5 Boratkomplexe mit Zuckeralkoholen (Hexolen) am Beispiel des Mannits	32
1.5.1 Komplexbildungskonstanten und Komplexstabilitätskonstanten	32
1.5.2 Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten	35
1.5.3 Komplexe des Borats mit Sorbit und Dulcitol	36
1.6 Boratkomplexe von Kohlenhydraten	36
1.6.1 Allgemeines	36
1.6.2 Mono- und Disaccharide	37
1.6.3 Polysaccharide	40
1.6.4 Nukleotide und Nukleoside	40
1.7 Boratkomplexe mit aromatischen Polyolen	41
1.7.1 Komplexe mit Benzol-1,2-diol (Brenzcatechin)	41
1.7.2 Boratkomplexe mit Derivaten des Brenzcatechins	42
1.8 Komplexe zwischen Hydroxycarbonsäuren und Boraten	43
1.8.1 Komplexe mit Milchsäure	43
1.8.2 Komplexe mit Mandelsäure	44
1.8.3 Komplexe mit langkettigen Fettsäuren	44
1.8.4 Komplexe mit Weinsäure	44
1.8.5 Komplexe mit Trihydroxyglutarsäure	46
1.8.6 Komplexe mit Zitronensäure	46
1.8.7 Komplexe mit Ascorbinsäure	46
1.8.8 Komplexe mit Salicylsäure und deren Derivaten	47
1.9 Komplexe mit β -Ketocarbonsäuren und Dicarbonsäuren	47
1.9.1 Komplexe mit β -Ketocarbonsäuren	47
1.9.2 Komplexe mit Oxalsäure	47
2 Tris(organyloxy)borane und verwandte Verbindungen	49
2.1 Einführung und Überblick	49

	Seite
2.2 Symmetrische Tris(organyloxy)borane B(OR)₃	49
2.2.1 Allgemeine Synthesemethoden	49
2.2.2 Physikalische Eigenschaften der Tris(organyloxy)borane	53
2.2.3 Strukturmöglichkeiten	65
2.2.4 Spektren	66
2.2.5 Gaschromatographie	69
2.2.6 Thermodynamische Eigenschaften	70
2.2.7 Chemisches Verhalten	71
2.2.8 Aminaddukte von Tris(organyloxy)boranen	82
2.2.9 Verwendung von Tris(organyloxy)boranen	85
Industrielle Verwendung	85
Analytische Anwendung	86
2.3 Tris(methoxy)boran B(OCH₃)₃	86
2.3.1 Darstellung von B(OCH ₃) ₃	86
2.3.2 Die Struktur von B(OCH ₃) ₃ und physikalische Eigenschaften	88
2.3.3 Chemische Eigenschaften von B(OCH ₃) ₃	91
2.4 Tris(phenyloxy)boran B(OC₆H₅)₃	93
2.4.1 Darstellung	93
2.4.2 Physikalische Eigenschaften	94
2.4.3 Chemische Eigenschaften	94
2.5 (Alkyloxy)hydroxyborane und 2-Hydroxy-1,3,2-dioxaborolan	95
2.5.1 Darstellung	95
2.5.2 Physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten	95
2.6 2,2'-Oxybis(1,3,2-dioxaborolan) und verwandte Substanzen	97
2.7 Unsymmetrische Tris(organyloxy)borane	99
2.7.1 Darstellungsmethoden	99
2.7.2 Physikalische Eigenschaften	100
2.7.3 Chemisches Verhalten	103
2.8 Tris(diolato)diborane und Abkömmlinge von Triolen	105
2.8.1 Allgemeines	105
2.8.2 Darstellung	106
2.8.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen	106
2.8.4 Chemisches Verhalten	108
2.9 Tris(acyloxy)borane und Tetrakis(acetyloxy)oxydiboran	109
2.9.1 Allgemeines	109
2.9.2 Darstellungsmethoden	110
2.9.3 Eigenschaften und Strukturen	110
2.9.4 Chemisches Verhalten	112
3 <i>cyclo</i>-1,2,4-Trioxa-3,5-diborane	115
3.1 <i>cyclo</i> -1,2,4-Trioxa-3,5-diboran H ₂ B ₂ O ₃	115
3.2 Derivate von <i>cyclo</i> -1,2,4-Trioxa-3,5-diboran	117
4 Boroxine	119

	Seite
4.1 Einführung	119
4.1.1 Allgemeine Bemerkungen	119
4.1.2 Einführung in die Chemie der Boroxine	120
Allgemeine Daten	120
Thermochemische Daten von Boroxinen	122
Strukturdaten von Boroxinen	123
Massenspektroskopische Untersuchungen	126
Kernmagnetische Resonanz- und Kernquadrupolresonanzmessungen	127
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen	127
Elektronenspektren und MO-Berechnungen	129
Optische, magnetooptische und magnetische Untersuchungen	130
Weitere Untersuchungen an Boroxinen	131
Allgemeine Methoden zur Darstellung von Boroxinen	132
Reaktionen von Boroxinen	134
Technische Anwendungen von Boroxinen	137
4.2 Boroxin ($-\text{BH}-\text{O}-$)₃	140
4.2.1 Darstellung und physikalische Daten	140
4.2.2 Chemisches Verhalten	143
4.3 Monohalogen-, Dihalogen- und Monoxyboroxine	144
4.4 Trihalogenboroxine	145
4.4.1 Trifluorboroxin	145
4.4.2 Trichlorboroxin	147
4.4.3 Tribromboroxin	149
4.4.4 Unsymmetrische Trihalogenboroxine	150
4.5 Trioxyboroxine ($-\text{BOX}-\text{O}-$)₃	150
4.5.1 Trihydroxyboroxin	150
4.5.2 Cyclische trimere Metaborate	152
4.5.3 Tris(organyloxy)boroxine	154
Allgemeines, Synthesen	154
Trimethoxyboroxin	156
Tris(organyloxy)boroxine ($-\text{BOR}-\text{O}-$) ₃ , R mit zwei bis fünf C-Atomen	160
Tris(organyloxy)boroxine ($-\text{BOR}-\text{O}-$) ₃ , R mit sechs und mehr C-Atomen; Silyloxy-, Germanyloxy- und Stannyloxyverbindungen	167
4.6 Triaminoboroxine ($-\text{BNR}_2-\text{O}-$)₃	176
4.6.1 Allgemeines	176
4.6.2 Die einzelnen Verbindungen	177
4.7 Triorganylboroxine ($-\text{BR}-\text{O}-$)₃	179
4.7.1 Allgemeines, Synthesen	179
4.7.2 Besprechung der Einzelverbindungen	180
Triorganylboroxine ($-\text{BR}-\text{O}-$) ₃ , R mit einem bis drei C-Atomen	180
Triorganylboroxine ($-\text{BR}-\text{O}-$) ₃ , R mit vier oder fünf C-Atomen	189
Das Triphenylboroxin ($-\text{BC}_6\text{H}_5-\text{O}-$) ₃	196
Triorganylboroxine ($-\text{BR}-\text{O}-$) ₃ , R mit sechs C-Atomen	203
Triorganylboroxine ($-\text{BR}-\text{O}-$) ₃ , R mit sieben C-Atomen	209
Triorganylboroxine ($-\text{BR}-\text{O}-$) ₃ , R mit acht C-Atomen	219
Triorganylboroxine ($-\text{BR}-\text{O}-$) ₃ (R mit neun und mehr C-Atomen) und π -Komplexe mit Boroxinstruktur	226
4.8 Unsymmetrisch substituierte Organylboroxine	238

Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

	Page
1 Borate-Polyol Complexes in Solution	1
1.1 General	1
1.2 Physical Methods for Studies on Borate-Polyol Complexes in Aqueous Solution	2
1.3 Significance of Borate-Polyol Complexes	25
1.3.1 Industrial Applications	25
1.3.2 Biological Aspects	25
1.3.3 Analytical Uses	25
1.4 Diol and Triol-Borate Complexes in Aqueous Solution	26
1.4.1 General	26
1.4.2 Complexes with Ethylene Glycol	28
1.4.3 Additional Diol and Triol Complexes	30
1.5 Borate Complexes of Sugaralcohols; Example: Mannitol	32
1.5.1 Complex Formation Constants, Complex Stability Constants	32
1.5.2 Thermodynamic Equilibria Constants	35
1.5.3 Sorbitol and Dulcitol Complexes	36
1.6 Borate Complexes of Carbohydrates	36
1.6.1 General	36
1.6.2 Mono- and Disaccharides	37
1.6.3 Polysaccharides	40
1.6.4 Nucleotides and Nucleosides	40
1.7 Borate Complexes of Aromatic Polyols	41
1.7.1 Complexes with Benzene-1,2-diol (Pyrocatechol)	41
1.7.2 Borate Complexes with Derivatives of Pyrocatechol	42
1.8 Borate Complexes of Hydroxycarboxylic Acids and Borates	43
1.8.1 Complexes with Lactic Acid	43
1.8.2 Complexes with Mandelic Acid	44
1.8.3 Complexes with Long-Chain Fatty Acids	44
1.8.4 Complexes with Tartaric Acid	44
1.8.5 Complexes with Trihydroxyglutaric Acid	46
1.8.6 Complexes with Citric Acid	46
1.8.7 Complexes with Ascorbic Acid	46
1.8.8 Complexes with Salicylic Acid and Its Derivatives	47
1.9 Complexes with β -Keto- and Dicarboxylic Acids	47
1.9.1 Complexes with β -Ketocarboxylic Acids	47
1.9.2 Complexes with Oxalic Acid	47
2 Tris(organyloxy)boranes and Related Compounds	49
2.1 Introduction and Survey	49

	Page
2.2 Symmetrical B(OR)₃ Species	49
2.2.1 General Methods of Synthesis	49
2.2.2 Physical Properties of B(OR) ₃ Species	53
2.2.3 Structural Possibilities	65
2.2.4 Spectra	66
2.2.5 Gas Chromatography	69
2.2.6 Thermodynamic Properties	70
2.2.7 Chemical Behavior	71
2.2.8 B(OR) ₃ Adducts with Amines	82
2.2.9 Uses	85
Industrial Applications	85
Analytical Applications	86
2.3 Tris(methoxy)borane, B(OCH₃)₃	86
2.3.1 Preparation	86
2.3.2 Physical Data	88
2.3.3 Chemical Behavior	91
2.4 Tris(phenyloxy)borane, B(OC₆H₅)₃	93
2.4.1 Preparation	93
2.4.2 Structure and Physical Properties	94
2.4.3 Chemical Properties	94
2.5 (Alkyloxy)hydroxyboranes and 2-Hydroxy-1,3,2-dioxaborolanes	95
2.5.1 Preparation	95
2.5.2 Physical Properties and Chemical Behavior	95
2.6 2,2'-Oxybis(1,3,2-dioxaborolane) and Related Species	97
2.7 Unsymmetrical Tris(organyloxy)boranes	99
2.7.1 Preparative Methods	99
2.7.2 Physical Properties	100
2.7.3 Chemical Behavior	103
2.8 Diol and Triol Derivatives	105
2.8.1 General	105
2.8.2 Preparation	106
2.8.3 Physical Properties and Structures	106
2.8.4 Chemical Behavior	108
2.9 Acyloxy Derivatives	109
2.9.1 General	109
2.9.2 Preparative Methods	110
2.9.3 Properties and Structure	110
2.9.4 Chemical Behavior	112
3 <i>cyclo</i>-1,2,4-Trioxa-3,5-diboranes	115
3.1 <i>cyclo</i> -1,2,4-Trioxa-3,5-diborane, H ₂ B ₂ O ₃	115
3.2 Derivatives of <i>cyclo</i> -1,2,4-Trioxa-3,5-diborane	117
4 Boroxines	119

	Page
4.1 Introduction	119
4.1.1 General Remarks	119
4.1.2 The Chemistry of Boroxines	120
General Data	120
Thermochemical Data	122
Structural Data	123
Mass Spectral Studies	126
NMR and NQR Data	127
Vibrational Spectroscopic Studies	127
Electronic Spectra, MO Calculations	129
Optical and Magnetic Studies	130
Additional Studies	131
General Methods of Preparation	132
Reactions of Boroxines	134
Technical Applications	137
4.2. (-BH-O)₃	140
4.2.1 Preparation, Physical Data	140
4.2.2 Chemical Behavior	143
4.3 Mono- and Di-Substituted Species	144
4.4 Trihaloboroxines	145
4.4.1 Trifluoroboroxine, (-BF-O) ₃	145
4.4.2 Trichloroboroxine, (-BCl-O) ₃	147
4.4.3 Tribromoboroxine, (-BBr-O) ₃	149
4.4.4 Unsymmetrical Trihaloboroxines	150
4.5 Trioxyboroxines (-BOX-O)₃	150
4.5.1 Trihydroxyboroxine	150
4.5.2 Cyclic Trimeric Metaborates	152
4.5.3 Tris(organyloxy)boroxines	154
General, Syntheses	154
Trimethoxyboroxine	156
(-BOR-O) ₃ , R Containing Two to Five Carbon Atoms	160
(-BOR-O) ₃ , R Containing Six or More Carbon Atoms; Si, Ge, and Sn Derivatives	167
4.6 Triaminoboroxines (-BNR₂-O)₃	176
4.6.1 General	176
4.6.2 Individual Compounds	177
4.7 Triorganylboreoxines (-BR-O)₃	179
4.7.1 General, Syntheses	179
4.7.2 Individual Compounds	180
(-BR-O) ₃ , R Containing One to Three Carbon Atoms	180
(-BR-O) ₃ , R Containing Four or Five Carbon Atoms	189
Triphenylboroxine, (-BC ₆ H ₅ -O) ₃	196
(-BR-O) ₃ , R Containing Six Carbon Atoms	203
(-BR-O) ₃ , R Containing Seven Carbon Atoms	209
(-BR-O) ₃ , R Containing Eight Carbon Atoms	219
(-BR-O) ₃ , R Containing Nine and More Carbon Atoms; π -Complexes with Boroxine Structure	226
4.8 Unsymmetrically Substituted Organylboreoxines	238

Bor-Sauerstoff-Verbindungen

1 Borat-Polyol-Komplexe in Lösung

Gert Heller

Institut für Anorganische Chemie, Freie Universität Berlin
Berlin

*Borate-
Polyol
Complexes
in Solution*

1.1 Allgemeines

General

Isolierte Borat-Polyol-Komplexe siehe Erg.-Werk, Bd. 33 „Borverbindungen“ 8, Kapitel 8.3 und 8.4. Einige Übersichtsarbeiten über Borat-Polyol-Komplexe liegen vor [1 bis 5]; die letztgenannte Arbeit behandelt insbesondere Komplexe mit Kohlenhydraten.

Die Einflüsse von Polyalkoholen (Polyolen) auf das Borsäure-Borat-Gleichgewicht, unter anderem die Erhöhung der Hydrolysenkonstante von Borsäure, wodurch die Borsäure mit starken Basen und konventionellen Methoden titrierbar wird, werden mit der Bildung von Komplexen erklärt. Allgemein werden Borospiran-Komplexe (vgl. Fig. 1-1, S. 2) mit den Polyol:Bor-Verhältnissen 1:1 (Dihydroxy-monodiolatoborate) oder 2:1 (Bisdolatoborate) angenommen [6].

Vielfach wird postuliert, daß nur Borat-Ionen $[B(OH)_4]^-$ mit Polyolen Komplexe bilden, das heißt, daß nur Komplexe mit vierbindigem Bor in Betracht zu ziehen sind. Auf den ersten Blick erscheint dies überraschend, da ein vollständiger Ausschluß eines neutralen Komplexes bedeuten würde, daß die Veresterung einen großen Einfluß auf die Lewis-Acidität hat. Dale [7] argumentiert, daß dieses auf der Spannung eines fünfgliedrigen Ringes beruhe, die den B-O-C-Winkel verkleinert, welcher für die maximale Wechselwirkung erforderlich ist. Wenn das tetraedrische Anion gebildet ist, so ist weniger mesomere Energie zu verlieren, und die Ringspannung kann vollständig aufgehoben werden. Daher scheint die Möglichkeit der Bildung einer Ringstruktur mit vierbindigem Bor (die mit dreibindigem Bor nicht so einfach gebildet werden kann) die treibende Kraft bei der Komplexbildung des Borat-Ions mit 1,2-Diolen. In einem sechsgliedrigen Ring, wie er mit 1,3-Diolen gebildet wird, können beide Konfigurationen des Bors (drei- und vierbindig) ohne Spannung untergebracht werden. Ungünstige Entropieeffekte unterdrücken die Komplexbildung unsubstituierter 1,2- oder 1,3-Diole mit Borsäure; Substitution begünstigt die Komplexbildung [8].

Literatur zu 1.1:

Literature 1.1

[1] N. P. Nies, G. W. Campbell (in: Roy M. Adams, Boron, Metallo-Boron-Compounds and Boranes, Interscience Publishers, New York – London – Sydney 1964, S. 95/8). — [2] H. Steinberg (Organoboron Chemistry, Bd. 1, Wiley Interscience, New York – London 1964, S. 341, 626/54, 864). — [3] J. Böeseken (Advan. Carbohydr. Chem. 4 [1949] 189/210). — [4] U. Weser (Strüct. Bonding [Berlin] 2 [1967] 160/80). — [5] W. Voelter (in: H. Möllinger, Uni-Taschenbücher, Bd. 489, Hüthig, Heidelberg 1976, S. 141/58).

[6] J. Knoeck (J. Inorg. Nucl. Chem. 35 [1973] 823/31). — [7] J. Dale (J. Chem. Soc. 1961 922/30). — [8] J. J. Kankare (Anal. Chem. 45 [1973] 2050/6).