

Über enzymanalog gebaute Polymere, III¹⁾

Zur Synthese von polymerisierbaren D-Glycerinsäurederivaten

Günter Wulff*, Ali Sarhan, Jürgen Gimpel und Ernst Lohmar

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,

D-5300 Bonn, Max-Planck-Straße

Eingegangen am 10. Mai 1974

Als Ausgangssubstanzen zur Einführung von funktionellen Gruppen in Polymere in vorgegebener Nachbarschaftsbeziehung wurden eine Reihe von polymerisierbaren D-Glycerinsäurederivaten synthetisiert, u. a. D-Glycerinsäure-(*p*-vinylanilid)-2,3-*O*-(*p*-vinylphenylboronat) (**1a**) sowie von **1a** abgeleitete Homologe mit einer Äthylengruppe zwischen der Amido- bzw. der Boronatgruppe und dem Benzolring (**6**, **7** und **8**). Außerdem wurden die *p*-Vinylphenylboronate der D-Glycerinsäureester des Methanols (**11a**), des *n*-Octanols (**11b**), des Benzylalkohols (**11c**) und des *p*-Nitrobenzylalkohols (**11d**) dargestellt.

Polymers of Enzyme-Analogous Structure, III¹⁾

On the Synthesis of Polymerizable Derivatives of D-Glyceric Acid

As starting materials for the introduction of functional groups into polymers in a given spatial relationship a number of polymerizable derivatives of D-glyceric acid were prepared, including D-glyceric (*p*-vinylanilide) 2,3-*O*-(*p*-vinylphenylboronate) (**1a**). In addition compounds derived from **1a** have been prepared in which the amido and the boronate groups are separated from the benzene ring by a spacer of a ethylene group (**6**, **7**, and **8**). Furthermore the *p*-vinylphenylboronates of D-glyceric acid esters of methanol (**11a**), *n*-octanol (**11b**), benzyl alcohol (**11c**), and *p*-nitrobenzyl alcohol (**11d**) have been prepared.

Vor kurzem haben wir ein Verfahren beschrieben, mit dem unlösliche Polymere hergestellt werden, die mehrere funktionelle Gruppen in stereochemisch eindeutiger Nachbarschaftsbeziehung enthalten²⁻⁴⁾. Dazu wurden die einzuführenden funktionellen Gruppen in Form polymerisierbarer Vinylverbindungen an ein Matrizenmolekül gebunden und dieses unter Bedingungen copolymerisiert, unter denen ein hochvernetztes, relativ starres Polymeres entstand. Nach Abspaltung der Matrize verblieben die funktionellen Gruppen im Polymeren in Mikrohöhlräumen in einer durch die Matrize vorgegebenen Stereochemie³⁾.

Zur Prüfung auf die korrekte Nachbarschaftsbeziehung dieser Gruppen verwendeten wir als Matrize jeweils das eine Enantiomere einer chiralen Substanz sowie funktionelle Gruppen, die nach Abspaltung der Matrize aus dem Polymeren ähnlich Haftgruppen in Enzymen eine gute, reversible Bindungsbildung mit der Matrize eingehen können. Bei der Behandlung des

¹⁾ Als I. und II. Mitteilung dieser Reihe gelten I. c.²⁾ und I. c.³⁾.

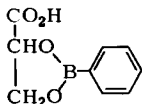
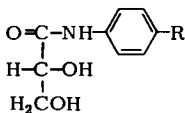
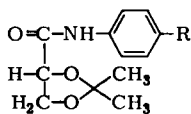
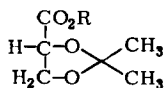
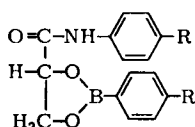
²⁾ G. Wulff und A. Sarhan, *Angew. Chem.* **84**, 364 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 341 (1972).

³⁾ G. Wulff, A. Sarhan und K. Zabrocki, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4329.

⁴⁾ G. Wulff, *Chem.-Ing.-Tech.* **45**, 745 (1973).

Polymere mit dem Racemat der Matrize zeigte dieses je nach Herstellungsbedingungen des Polymeren und der Art der Matrize eine mehr oder weniger starke Racemattrennungsfähigkeit²⁻⁶). Damit war nachgewiesen, daß die funktionellen Gruppen tatsächlich in der gewünschten Weise in das Polymere eingeführt worden waren. Sie befanden sich dabei in Analogie zu funktionellen Gruppen in Enzymen an ganz verschiedenen Stellen der Polymerenkette und wurden lediglich durch die spezielle Topochemie der stark vernetzten Polymerenketten in räumliche Nachbarschaft gebracht³) (discontinue words-Anordnung⁷)).

Hier berichten wir nun über die Synthese von Monomeren, die zur Einführung von funktionellen Gruppen nach dem vorgenannten Prinzip dienen können und in denen D-Glycerinsäure bzw. D-Glycerinsäureester als Matrizen fungieren. Als einzuführende Gruppe wurde einmal die Boronsäuregruppierung verwendet, die mit der Glycolgruppierung der Glycerinsäure cyclische Boronsäurediester bildet. Diese lassen sich leicht wieder spalten, und die freie Boronsäure im Polymeren stellt für Glycolgruppen eine gute Haftgruppe dar, da sich die Boronsäurediesterbindung leicht bildet und auch wieder löst. Als zweite einzuführende Gruppe diente in den Monomeren **1a**, **6**, **7** und **8** eine Aminogruppe, die als Amid an die Glycerinsäure gebunden wurde. Nach Polymerisation und Abspaltung der Matrize ist bei der Wechselwirkung von Polymerem mit Glycerinsäure eine elektrostatische Anziehung zwischen der Carboxylgruppe und der Aminogruppe möglich³).



	R
1a	CH=CH ₂
1b	H; DL-Form
1c	CH=CH ₂ ; DL-Form
2a	CH ₃
2b	Benzyl
2c	p-Nitrobenzyl
2d	p-Nitrobenzyl; DL-Form
3a	CH=CH ₂
3b	H; DL-Form
3c	CH=CH ₂ ; DL-Form
4a	CH=CH ₂
4b	H; DL-Form
4c	CH=CH ₂ ; DL-Form
5	DL-Form

⁵) G. Wulff und A. Sarhan, in Vorbereitung.

⁶) G. Wulff, K. Zabrocki, R. Grobe-Einsler und I. Schüttler, in Vorbereitung.

⁷) R. Schwyzler, Proc. Fourth Int. Congr. on Pharmacology 5, 196 (1970).

Bei der Auswahl der Darstellungsverfahren mußten in erster Linie die große Polymerisationsneigung vieler Zwischenprodukte sowie die Polyfunktionalität und die Racemisierungsmöglichkeit der D-Glycerinsäure berücksichtigt werden.

Zur Ermittlung geeigneter Reaktionswege wurde zunächst die Synthese von **1b**, einem DL-Glycerinsäurederivat ohne polymerisationsfähige Vinylgruppen, untersucht. DL-Glycerinsäure-anilid (**4b**) ist bereits aus Glycerinsäure-äthylester und Anilin bei 140–150°C hergestellt worden⁸⁾. Hieraus ließ sich durch Umsetzung mit 2,4,6-Triphenylboroxin in Benzol unter Wasserabscheidung direkt **1b** darstellen. Eine zweite Möglichkeit zur Synthese von **1b** bestand in der Darstellung von DL-Glycerinsäure-2,3-O-phenylboronat (**5**), dessen Überführung mit SOCl_2 in das Säurechlorid und der weiteren Umsetzung mit Anilin zu **1b**.

Zur Darstellung von **1a** in guten Ausbeuten war jedoch ein etwas aufwendigerer Weg erforderlich. Dazu ging man vom gut zugänglichen D-Glycerinsäure-methylester (**12a**)⁹⁾ aus und schützte die OH-Gruppen durch Acetalisierung mit Aceton zum Isopropylidenderivat **2a**. Dieses setzte man nach der sehr schonenden Methode von *Bodroux*^{10,11)} mit *p*-Vinylanilin zum *p*-Vinylanilid **3a** um. Die Amidbildung nach *Bodroux* zeigte sich überraschenderweise selbst der direkten Kondensation von D-Glycerinsäure mit *p*-Vinylanilin in Gegenwart von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid nach *Sheehan*¹²⁾ überlegen.

Bei der *Bodroux*-Methode wird mit dem aus Methylmagnesiumjodid und einem Amin hergestellten Amin-magnesiumjodid ein Carbonsäure-methylester in guten Ausbeuten zum Amid umgesetzt^{10,11)}. Das Verfahren erwies sich auch bei der Synthese der Monomeren **6**, **7** und **8** als recht günstig. Nachteilig ist, daß jeweils 2 Moläquv. Amin mit 1 Moläquv. Ester umgesetzt werden müssen. Das zweite Moläquv. Amin nimmt nicht an der Adduktbildung teil, sondern hat, wie *Bassett* und *Thomas*¹¹⁾ nachweisen konnten, lediglich katalytische Wirkung.

Durch Abspaltung des Isopropylidenrestes in Gegenwart von saurem Ionenaustauscher zum *p*-Vinylanilid **4a** und dessen Umsetzung mit 2,4,6-Tris(*p*-vinylphenyl)-boroxin gelangte man in guter Ausbeute zum gewünschten Monomeren **1a**. Die Struktur von **1a** ist durch das IR- und NMR-Spektrum sowie durch Elementaranalyse und Mol.-Masse-Bestimmung gesichert. Insbesondere das ¹H-NMR-Spektrum erlaubte eine vollständige Analyse der Lage und Aufspaltung aller Protonensignale (s. experimenteller Teil). Während der gesamten Synthese war die Racemisierung sicher unterhalb 2% geblieben, wie die Untersuchung der aus einem aus **1a** hergestellten Polymeren abgespaltenen Glycerinsäure zeigte⁵⁾.

Bei aus **1a** hergestellten Polymeren befinden sich die funktionellen Gruppen direkt an einem Benzolring. Hierdurch wird ihre Beweglichkeit eingeschränkt. Es ist von Interesse zu ermitteln, welche Beweglichkeit die funktionellen Gruppen besitzen dürfen, ohne daß ihre spezifische Anordnung im Mikrohohlraum verloren geht. Es wäre denkbar, daß bei einer gewissen Beweglichkeit eine bessere Wechselwirkung mit einem Substrat, analog dem „induced fit“ in Enzymen, möglich ist. Zur Prüfung dieser Fragen wurden die Monomeren **6**, **7** und **8** dargestellt, die z. T. zwischen Benzolring

8) P. F. Frankland, F. M. Wharton und H. Aston, J. Chem. Soc. [London] **79**, 266 (1901).

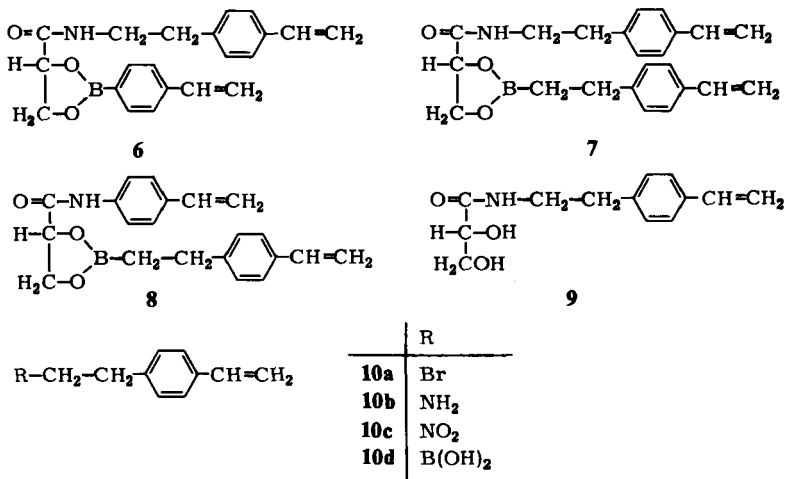
9) E. Baer, J. M. Grosheintz und H. O. L. Fischer, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2607 (1939).

10) M. F. Bodroux, Bull. Soc. Chim. France **33**, 831 (1905).

11) H. L. Bassett und C. R. Thomas, J. Chem. Soc. **1954**, 1188.

12) J. C. Sheehan, M. Goodman und G. P. Hess, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1367 (1956).

und funktioneller Gruppe einen „Spacer“ in Form einer Äthylenbrücke besitzen. Zusätzlich zur größeren Beweglichkeit solcher Gruppen im Polymeren sind auch Veränderungen ihrer Reaktivität zu erwarten.



Zur Darstellung von 6, 7 und 8 wurden die Monomeren *p*-(2-Aminoäthyl)styrol (10b) und 2-(*p*-Vinylphenyl)äthylboronsäure (10d) benötigt. Man ging in beiden Fällen vom bekannten *p*-(2-Bromäthyl)styrol (10a)¹³⁾ aus. Bei allen Reaktionen von 10a und davon abgeleiteten Verbindungen hatte man mit der starken Polymerisationsneigung von *p*-Alkylstyrolen zu rechnen. Die Reaktionen wurden daher in Gegenwart von Radikalfängern und unter möglichst schonenden Bedingungen ausgeführt. Trotzdem ließ sich die Bildung von erheblichen Anteilen an Polymeren nicht immer vermeiden.

Das Amin 10b konnte auf zwei Wegen erhalten werden. Durch Umsetzung des Halogenids 10a in Methanol mit einem großen Überschuß Ammoniak erhielt man es in 43proz. Ausbeute, während die Überführung von 10a in das Nitroderivat 10c und dessen Reduktion insgesamt nur 16,5% Amin 10b lieferte.

Die vor kurzem erstmalig beschriebene Synthese von 10b¹⁴⁾ geht von *p*-Vinylbenzylchlorid aus, das zum *p*-Vinylbenzylcyanid umgesetzt und anschließend mit LiAlH₄ zum Amin reduziert wird (Ausbeute 18,5%).

Die Synthese der 2-(*p*-Vinylphenyl)äthylboronsäure wurde analog zu der von Dale und Rush¹⁵⁾ beschriebenen Darstellung von *p*-Vinylphenylboronsäure durchgeführt. Dazu wurde 10a in siedendem Tetrahydrofuran in die Grignard-Verbindung übergeführt und anschließend bei -78°C mit Borsäure-tri-*n*-butylester umgesetzt. Bei der Grignardierung trat erhebliche Polymerisation auf, die zu Ausbeuteeinbußen führte. In Diäthyläther als Lösungsmittel war der Anteil an Polymerem noch höher. Da eine

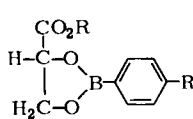
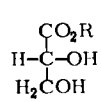
¹³⁾ D. Braun und H. G. Keppler, Monatsh. Chem. **94**, 1250 (1963).

¹⁴⁾ M. Tahan, N. Lender und A. Zilkha, Israel J. Chem. **10**, 835 (1972).

¹⁵⁾ W. J. Dale und J. E. Rush, J. Org. Chem. **27**, 2598 (1962).

Grignardierung bei -78°C mit aus MgBr_2 und metallischem Kalium hergestelltem aktiviertem $\text{Mg}^{16)}$ sogar quantitativ Polymeres lieferte, dürfte es sich nicht um eine radikalische, sondern um eine anionische Polymerisation handeln.

Die Darstellung der Verbindungen **6**, **7** und **8** folgte derjenigen von **1a**. Zunächst setzte man den 2,3-*O*-Isopropyliden-*D*-glycerinsäure-methylester (**2a**) nach *Bodroux*^{10,11)} mit *p*-(2-Aminoäthyl)styrol (**10b**) um, spaltete den Isopropylidenrest ab und erhielt das Amid **9**. Dieses wurde mit 2,4,6-Tris(*p*-vinylphenyl)boroxin zu **6** und mit 2-(*p*-Vinylphenyl)äthylboronsäure (**10d**) zu **7** umgesetzt. **8** erhielt man durch Umsetzung von **4a** mit **10d**.

	R	R'	
	11a	CH_3	$\text{CH}=\text{CH}_2$
	11b	<i>n</i> -Octyl	$\text{CH}=\text{CH}_2$
	11c	Benzyl	$\text{CH}=\text{CH}_2$
	11d	<i>p</i> -Nitrobenzyl	$\text{CH}=\text{CH}_2$
	11e	CH_3	H
	R		
	12a	CH_3	
	12b	<i>n</i> -Octyl	
	12c	Benzyl	
	12d	<i>p</i> -Nitrobenzyl	
	12e	<i>p</i> -Nitrobenzyl, DL-Form	

Die bisherigen Untersuchungen^{3,5,6)} haben gezeigt, daß nicht nur Polymere mit zwei oder drei benachbarten funktionellen Gruppen Racemattrennungsfähigkeit besitzen, sondern auch, wenngleich in geringerem Maße, ein Polymeres, das pro Mikrohohlraum nur eine funktionelle Gruppe enthielt (aus *D*-Propan-1,2-diol-1,2-*O*-(*p*-vinylphenylboronat) hergestellt⁶⁾). Da besonders in diesem Falle für die Spezifität die sterischen Begrenzungen im Mikrohohlraum eine entscheidende Bedeutung besitzen müssen, sollte der Einfluß größerer, raumerfüllender Gruppen studiert werden. Es wurden daher die *p*-Vinylphenylboronate der *D*-Glycerinsäureester des Methanols (**11a**), des *n*-Octanols (**11b**), des Benzylalkohols (**11c**) und des *p*-Nitrobenzylalkohols (**11d**) dargestellt. Nach Polymerisation und Abspaltung der Matrize sollen hieran die Racemattrennungsfähigkeit für die zugehörigen DL-Glycerinsäureester studiert werden. Neben der Ermittlung von sterischen Einflüssen sollten sich an diesen Beispielen auch spezifische Wechselwirkungen zwischen Substrat und Polymerem studieren lassen. So können z. B. durch Einbau von lange Alkylketten enthaltenden Comonomeren im Falle von **11b** hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Esteranteil und Polymermatrix erwartet werden. π - π -Wechselwirkungen sollten sich im Falle von **11d** bei Einbau von elektronenreichen Comonomeren besonders gut studieren lassen.

Der als Ausgangsprodukt für **11b** benötigte *n*-Octylester der *D*-Glycerinsäure (**12b**) ist bekannt¹⁷⁾, wurde jedoch offenbar bisher nicht rein erhalten, da der jetzt hergestellte

¹⁶⁾ R. D. Rieke und P. M. Hudnall, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 7178 (1972).

¹⁷⁾ P. Frankland und J. Macgregor, J. Chem. Soc. [London] **63**, 1410 (1893).

reine Ester eine wesentlich höhere spezifische Drehung zeigte. Der Benzylester **12c** und der *p*-Nitrobenzylester **12d** konnten ohne Racemisierung der *D*-Glycerinsäure am günstigsten analog der von *Brenner* und *Huber*¹⁸⁾ beschriebenen Umesterung von *L*-Leucin-methylester durch Umesterung des 2,3-*O*-Isopropyliden-*D*-glycerinsäure-methylesters (**2a**) in Gegenwart von Aluminiumisopropylat und nachfolgende Abspaltung der Isopropylidenreste erhalten werden.

Die Ester **12a–d** wurden dann in üblicher Weise mit *p*-Vinylphenylboronsäure in die Boronate **11a–d** übergeführt.

Einzelheiten über die Polymerisation der neu hergestellten Verbindungen sowie über die Untersuchungen zur Racemattrennung und zur Ermittlung von spezifischen Wechselwirkungen werden in späteren Mitteilungen dieser Reihe^{5, 19)} folgen.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie der *Stiftung Volkswagenwerk* sind wir außerdem für zur Verfügung gestellte analytische Großgeräte zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch nach *Kofler-Weygand*; optische Drehung: Polarimeter 141 von Perkin-Elmer; Kernresonanzspektren: Varian A 60 und Spectrospin HX-90, Tetramethylsilan interner Standard, $\delta = 0$; IR-Spektren: Modell 221 von Perkin-Elmer; Massenspektren: MS 9 der A. E. I.; Gaschromatographie: Modell F-7 von Perkin-Elmer; Säulenchromatographie: Kieselgel (Woelm) 63–100 μ , Al₂O₃ Akt.-St. III (Woelm); Dünnschichtchromatographie: Kieselgel G (Merck), Ausführung wie üblich²⁰⁾, nach dem Trocknen sprühte man mit Chlorsulfonsäure/Eisessig (1:2) an und erhitzte weitere 5 min auf 110°C; C, H-, N-, B-Analysen sowie Mol.-Masse-Bestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Dr. F. Pascher, Bonn.

D-Glycerinsäure und *D*-Glycerinsäure-methylester (**12a**): 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-*D*-mannit²¹⁾ wurde mit frisch hergestelltem Bleitetraacetat in Eisessig zum Glycerinaldehyd gespalten, dieser mit Brom zur *D*-Glycerinsäure oxidiert⁹⁾. Folgende Änderung der Originalvorschrift erwies sich als günstig: Das zur Fällung von Br⁻ in geringem Überschuß zugegebene Ag₂CO₃ wurde nicht mit H₂S sondern mit HCl gefällt, wobei in einigen Tropfen Probelösung jeweils auf Halogen bzw. Ag⁺ geprüft wurde. Im Äquivalenzpunkt wird die Lösung nach einigem Rühren völlig klar und kann gut filtriert werden.

Den Methylester **12a** erhielt man durch direkte Veresterung der aus der Oxidation erhaltenen *D*-Glycerinsäure mit Methanol/HCl⁹⁾. Die Ausbeute konnte durch vorstehende Variation von 61%⁹⁾ auf 84% (auf 1,2:5,6-Di-*O*-isopropyliden-*D*-mannit) gesteigert werden. Sdp. 119–120°C/14 Torr, $[\alpha]_D^{20} = +5.0^\circ$, unverdünnt (Lit.⁹⁾: $[\alpha]_D^{20} = +4.7^\circ$, unverdünnt). $[\alpha]_D^{20} = +5.3^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = +5.4^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +5.5^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} = +3.5^\circ$, $[\alpha]_D^{0} = -8.3^\circ$ ($c = 1.1$, Dioxan).

DL-Glycerinsäure²²⁾ wurde als 65proz. wäßr. Lösung von der Fa. Roth, Karlsruhe, bezogen.

2,4,6-Tris(*p*-vinylphenyl)boroxin²³⁾ (Schmp. 195–196°C) wurde durch Dehydratisieren von (*p*-Vinylphenyl)boronsäure¹⁵⁾ (Schmp. 189–191°C) hergestellt.

18) P. M. Brenner und W. Huber, *Helv. Chim. Acta* **36**, 1109 (1953).

19) G. Wulff, J. Gimpel und E. Lohmar, in Vorbereitung.

20) R. Tschesche, W. Freytag und G. Snatzke, *Chem. Ber.* **92**, 3053 (1959).

21) E. Baer und H. O. L. Fischer, *J. Biol. Chem.* **128**, 466 (1939).

22) H. Debus, *Liebigs Ann. Chem.* **106**, 79 (1858).

23) A. K. Hoffmann und W. M. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 580 (1959).

p-Aminostyrol²⁴⁾ erhielt man durch Reduktion von *p*-Nitrostyrol mit Aluminiumamalgam in feuchtem Diäthyläther.

p-(2-Bromäthyl)styrol (**10a**): Die Herstellung nach l. c.¹³⁾ wurde etwas abgeändert. So führte man die Friedel-Crafts-Acylierung von (2-Bromäthyl)benzol in Methylenchlorid anstelle von CS₂ durch. Ausb. 65% Acylierungsprodukt, laut Gaschromatogramm *p/m*-Verhältnis = 92.6:7.4 (an XE-60, bei 130°C). Die Reaktion in CS₂ lieferte das gleiche *p/m*-Verhältnis. Dieses Produkt wurde nicht nach *Meerwein-Ponndorf*, sondern mit NaBH₄ reduziert. Dazu tropfte man 100 g (0.46 mol) *p*-(2-Bromäthyl)acetophenon in 90 ml Methanol unter Rühren und guter Kühlung (−5 bis −10°C) zur Lösung von 19 g (0.5 mol) NaBH₄ und 1 g NaOH in 240 ml Methanol. Danach wurde noch 2 h bei 0°C gerührt und wie üblich²⁵⁾ aufgearbeitet. Das Rohcarbinol wurde direkt dehydratisiert. Dazu tropfte man es in einen auf 220°C beheizten Kolben mit 6 g KHSO₄ und 0.5 g *tert*-Butylcatechol. Bei 15 Torr destillierte über eine Vigreux-Kolonnen **10a** mit dem gebildeten Wasser ab. Das Destillat wurde mit Äther versetzt, das Wasser abgetrennt, die Ätherphase mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. destilliert. Ausb. 56 g **10a** (61%, bezogen auf Keton) vom Sdp. 78°C/0.1 Torr (Lit.¹³⁾: 98°C/0.35 Torr). *p/m*-Verhältnis laut Gaschromatogramm (an XE-60, 80°C) = 93.5:6.5.

p-(2-Aminoäthyl)styrol (**10b**): In eine Lösung von 130 ml Methanol, 5 g NH₄Cl und 0.5 g *tert*-Butylcatechol leitete man bei 5°C während 2 h NH₃ ein und fügte dann 20 g (0.1 mol) **10a** in 20 ml Methanol zu. Man ließ die Temperatur auf 20°C ansteigen und leitete während 3 d weiter NH₃ ein. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch (Laufmittel: wasser-gesätt. *n*-Butanol) verfolgt. Zur Aufarbeitung goß man die Lösung unter Rühren in 500 ml Wasser (10°C) und 150 ml Äther ein. Die ätherische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige dreimal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Phasen wurden mit 0.1 g *tert*-Butylcatechol versetzt und mit MgSO₄ getrocknet. Die weitere Isolierung konnte in zweierlei Weise erfolgen:

a) Der Äther wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 10^{−4} Torr destilliert. Sdp. 53°C. Ausb. 6 g **10b** (43%) als farblose, leicht polymerisierbare Flüssigkeit.

b) In die ätherische Lösung desamins wurde bei 0°C trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Nach Rekrystallisation aus Äthanol 7 g (40%) **10b** als Hydrochlorid vom Schmp. 210°C.

NMR ([D₆]DMSO): δ 3.00 ppm (s, 4H von CH₂—CH₂), 3H der Vinylgruppe als AMX-Spektrum (δ_A 5.22, *J*_{AM} = 1.5 Hz, *J*_{AX} = 10.5 Hz, δ_M 5.77, *J*_{MX} = 17.5 Hz, δ_X 6.75, q); 4H vom Aromaten als A₂B₂-Spektrum (δ_A 7.25, δ_B 7.41, *J*_{AB} = 8 Hz); δ 8.33 (br. s, 3H von NH₃⁺).

Laut NMR-Spektrum ist der Anteil an *p*-Produkt >95%.

[C₁₀H₁₄N]Cl (183.7) Ber. C 65.39 H 7.68 Cl 19.30 N 7.63

Gef. C 65.59 H 7.79 Cl 19.25 N 7.67

p-(2-Nitroäthyl)styrol (**10c**): Weg A (entsprechend l. c.²⁶⁾): 20 g (0.1 mol) *p*-(2-Bromäthyl)styrol (**10a**) wurden in 120 ml trockenem Äther in Gegenwart von 0.1 g *tert*-Butylcatechol bei 0°C mit 46 g (0.3 mol) AgNO₂ 12 h gerührt. Nach 5 d bei Raumtemp. und 5 d bei 35°C Weiterreaktion wurde von den Silbersalzen abfiltriert, die Lösung eingeengt und der Rückstand an 300 g Al₂O₃ mit Petroläther (40–60°C) als Laufmittel gereinigt. 8 g **10c** (46%) als farblose Flüssigkeit.

Weg B (entspr. l. c.²⁷⁾): Zur Lösung von 19.3 g (0.28 mol) NaNO₂, 17 g (0.28 mol) Harnstoff und 0.1 g *tert*-Butylcatechol in 340 ml trockenem Dimethylformamid tropfte man unter

²⁴⁾ J. H. Boyer und H. Alul, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2136 (1959).

²⁵⁾ S. W. Chaikin und W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 122 (1949).

²⁶⁾ N. Kornblum und H. E. Ungnade, Org. Syn. IV, 724 (1963).

Rühren bei -10°C 34 g (0.168 mol) **10a**. Man ließ 5 h bei -10°C und weitere 3 d bei Raumtemp. rühren. Nach der Aufarbeitung²⁷ wurde an Al_2O_3 gereinigt. 12 g **10c** (41%). Sdp. $98^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr. $n_D^{20} = 1.5583$.

NMR (CDCl_3): δ 3.22 ppm (t, $J = 7$ Hz, Ar- CH_2); 4.54 (t, $J = 7$ Hz, CH_2-NO_2); Styrolrest analog **10b**. Laut NMR-Spektrum ist der Anteil an *p*-Produkt $>95\%$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (177.2) Ber. C 67.78 H 6.25 N 7.90 Gef. C 67.82 H 6.32 N 7.88

Die Reduktion von **10c** mit Al-Amalgam in feuchtem Äther entsprechend l. c.²⁴) ergab das Amin **10b** in 36proz. Ausbeute.

[2-(*p*-Vinylphenyl)äthyl]boronsäure (**10d**): 4.5 g (0.187 mol) Magnesiumspäne wurden mit 5 ml Äthylbromid in 10 ml trockenem THF bei Raumtemp. und unter N_2 kurze Zeit aktiviert. Man entfernte die überstehende Lösung, setzte 20 ml THF hinzu und tropfte 24 g (0.118 mol) **10a** in 100 ml THF so zu, daß das Lösungsmittel gerade siedete. Nach beendetem Zutropfen (ca. 20 min) ließ man noch 15 min weiterreagieren und kühlte dann auf -78°C . Diese Grignard-Lösung gab man portionsweise in eine ebenfalls auf -78°C gekühlte Lösung von 27 g (0.117 mol) Tri-*n*-butylborat²⁸) in 60 ml trockenem Äther. Man ließ über Nacht unter Rühren auf Raumtemp. kommen und goß in eine NH_4Cl -Lösung (250 g NH_4Cl in 750 ml Wasser) von 0°C . Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige dreimal mit 100 ml Äther ausgeschüttelt. Nach Zusatz von 0.1 g *tert*-Butylcatechol engte man die organische Phase ein, setzte viermal je 100 ml Wasser hinzu und engte bei 30°C i. Vak. weiter ein, um das *n*-Butanol azeotrop zu entfernen. Den Rückstand behandelte man viermal mit 80°C heißem Wasser, filtrierte von der Hauptmenge des unlöslichen Polymeren ab und ließ bei 0°C kristallisieren: 2.5 g **10d** (12.5%) farblose Kristalle vom Schmp. 75°C . Beim Trocknen über CaCl_2 im Vakuumexsikkator zur Boroxin-Bildung trat Polymerisation ein. Es wurde daher im Luftstrom trockengesaugt.

NMR ($[\text{D}_4]$ Methanol): Außer den Protonen des *p*-Vinylphenylrestes erhielt man δ 1.08 ppm (t, $J = 7$ Hz, CH_2-B , Signal verbreitert infolge teilweiser Esterbildung mit Methanol); 2.17 (t, $J = 7$ Hz, Ar- CH_2); OH bei δ 4.7.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{BO}_2$ (175.2) Ber. C 68.54 H 7.48 B 6.17 Gef. C 68.27 H 7.63 B 5.99

2,3-*O*-Isopropyliden-*D*-glycerinsäure-methylester (**2a**): 32.4 g (0.27 mol) *D*-Glycerinsäuremethylester (**12a**) wurden mit 150 ml Aceton und 0.8 g *p*-Toluolsulfonsäure in 1300 ml Methylchlorid unter Rückfluß über eine Kolonne mit Wasserabscheider erhitzt, bis kein Wasser mehr gebildet wurde (etwa 14 h). Anschließend kühlte man auf 0°C und wusch mit einer KOH-Lösung (2 g KOH in 120 ml Wasser von 0°C), darauf zweimal mit je 100 ml 0°C kaltem Wasser, trocknete mit Kaliumcarbonat und destillierte nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvak., Sdp. $77^{\circ}\text{C}/12$ Torr, Ausb. 38.0 g (88%) einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{20} = +8.1^{\circ}$ ($c = 1.5$, Aceton).

NMR (CDCl_3): δ 1.40 und 1.49 ppm (2 s, 6H der Isopropylidengruppe), 3.75 (s, 3H der Methylesterprotonen), die drei Glycerinsäureprotonen bilden ein ABM-System, $\delta_A = 4.20$, $\delta_B = 4.06$, $J_{AB} = 8.5$ Hz, $J_{AM} = J_{BM} = 6$ Hz, $\delta_M = 4.57$ (t).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ (160.2) Ber. C 52.49 H 7.55 Gef. C 52.31 H 7.41

Die entsprechende DL-Verbindung wurde nach anderen Verfahren^{29,30}) bereits dargestellt (Sdp. $84^{\circ}\text{C}/14$ Torr).

²⁷) N. Kornblum, H. O. Larson, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, E. P. Oliveto und G. E. Graham, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1497 (1956).

²⁸) J. R. Johnson und S. W. Tompkins, Org. Syn. II, 106 (1950).

²⁹) H. O. L. Fischer und E. Baer, Helv. Chim. Acta **16**, 534 (1933).

³⁰) E. Ott und K. Krämer, J. prakt. Chem. **137**, 255 (1933).

2,3-O-Isopropyliden-D-glycerinsäure-(p-vinylanilid) (**3a**): In eine auf 0°C gekühlte Grignard-Lösung aus 5.2 g (0.2 mol) Magnesium und 30.2 g (0.2 mol) Methyljodid in 100 ml wasserfreiem Äther tropfte man innerhalb von 30 min unter N₂ und Rühren eine Lösung von 23.8 g (0.2 mol) *p*-Aminostyrol und 0.5 g *tert*-Butylcatechol in 80 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Nach Erhitzen unter Rückfluß während 30 min tropfte man bei etwa 45°C eine Lösung von 16 g (0.1 mol) **2a** in 80 ml wasserfreiem THF so schnell zu, daß die Reaktionstemp. 45°C nicht überstieg. Man erhitze noch 1 h unter Rückfluß, kühlte auf 0°C, hydrolysierte durch Zugabe von 100 g zerstoßenem Eis und setzte 450 ml Äther sowie so viel 2 N HCl zu, daß der Niederschlag sich gerade löste. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige noch zweimal mit Äther extrahiert und die vereinigten, auf 0°C abgekühlten Extrakte zweimal mit je 80 ml gekühlter 2 N HCl und einmal mit 80 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über K₂CO₃ wurde i. Vak. eingeengt. Zweimalige Kristallisation aus Petroläther (40–60°C) ergab 21.0 g (85%) farblose, feine Nadeln vom Schmp. 76°C. $[\alpha]_D^{20} = +32^\circ$ ($c = 1.1$, Aceton).

NMR (CDCl₃): δ 1.43 und 1.55 ppm (2 s, 6 H der Isopropylidengruppe); die drei Glycerinsäureprotonen bilden ein ABM-Spektrum: [δ_A 4.32, δ_B 4.20, $J_{AB} = 8$ Hz, $J_{AM} = J_{BM} = 6$ Hz, $\delta_M = 4.59$ (t)]; die drei Protonen der Vinylgruppe bilden ein AMX-Spektrum: [δ_A 5.18 (q, $J_{AX} = 10.5$ Hz, $J_{AM} = 1$ Hz), δ_M 5.63 (q, $J_{MX} = 17.5$ Hz), δ_X 6.68 (q)]; die vier Aromatenprotonen bilden ein A₂B₂-Spektrum: [δ_A 7.36, δ_B 7.50, $J_{AB} = 9$ Hz]; δ 8.38 (1 H des Amidprotons).

C₁₄H₁₇NO₃ (247.3) Ber. C 67.99 H 6.93 N 5.66 Gef. C 67.90 H 6.95 N 5.60

Analog wurden *2,3-O-Isopropyliden-DL-glycerinsäure-anilid* (**3b**) (Sdp. 140°C/0.2 Torr als gelbliches Öl) und *2,3-O-Isopropyliden-DL-glycerinsäure-(p-vinylanilid)* (**3c**) (Schmp. 49 bis 50°C, farblose Nadeln aus Äthanol/Wasser) hergestellt.

D-Glycerinsäure-(p-vinylanilid) (**4a**): 13 g (0.053 mol) **3a** wurden 3 h in 600 ml Dioxan/Wasser (1:1) mit 13 g saurem Ionenaustauscher (Amberlyst 15) unter Rühren auf 80°C erwärmt. Das sich bildende Aceton wurde durch Einleiten von N₂ entfernt. Nach Abkühlen filtrierte man vom Ionenaustauscher, engte i. Vak. auf 80 ml ein und kühlte auf 0°C. Die erhaltenen Kristalle wurden noch einmal aus Chloroform umkristallisiert, wobei man 9.4 g (86%) vom Schmp. 135–136°C, $[\alpha]_D^{20} = +59.2^\circ$ ($c = 1.3$, Aceton) erhielt.

NMR ([D₆]Aceton): Das Spektrum entsprach der angenommenen Struktur, gegenüber **3a** fehlten die Isopropylidenprotonen.

C₁₁H₁₃NO₃ (207.3) Ber. C 63.76 H 6.30 N 6.76 Gef. C 63.27 H 6.20 N 6.63

Auf analoge Weise wurden *DL-Glycerinsäure-anilid* (**4b**) (Schmp. 90–91°C, aus Chloroform, Lit.⁸⁾; Schmp. 91°C) und *DL-Glycerinsäure-(p-vinylanilid)* (**4c**) (Schmp. 113–114°C, Blättchen aus Chloroform) hergestellt.

D-Glycerinsäure-(p-vinylanilid) (**4a**) durch direkte Kondensation: Zu einer auf 0°C abgekühlten Lösung von 5.3 g (0.05 mol) *D*-Glycerinsäure in 150 ml Acetonitril gab man unter Rühren 6 g (0.05 mol) *p*-Aminostyrol und 10.3 g (0.05 mol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid¹²⁾ und ließ bei Raumtemp. 15 h rühren. Anschließend filtrierte man vom gebildeten *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff ab, engte die Lösung bis zur Trockne ein und kristallisierte aus Chloroform. Ausb. 4.6 g (44%) vom Schmp. 135–136°C, $[\alpha]_D^{20} = +59.4^\circ$ ($c = 1.1$, Aceton).

Auch ein Überschuß von *p*-Aminostyrol oder der Zusatz von *N*-Hydroxysuccinimid brachte keine Ausbeuteverbesserung.

D-Glycerinsäure-[2-(p-vinylphenyl)äthylamid] (**9**): Analog der Herstellung von **3a** wurden nach der Bodroux-Methode^{10,11)} 16 g (0.11 mol) *p*-(2-Aminoäthyl)styrol (**10b**) mit 8.8 g (0.055 mol) *2,3-O-Isopropyliden-D-glycerinsäure-methylester* (**2a**) zum Amid umgesetzt. Das

flüssige Rohprodukt (14 g) wurde direkt in 660 ml Dioxan/Wasser (2:1) mit 14 g saurem Ionenaustauscher (Amberlyst 15) hydrolysiert (s. Darstellung von **4a**). Man erhielt 8 g (62%) chromatographisch einheitliche, farblose Kristalle (aus Chloroform) vom Schmp. 129°C, $[\alpha]_D^{20} = +21.2^\circ$ ($c = 1.0$, Aceton). Laut Gaschromatogramm ist kein *m*-Produkt mehr vorhanden.

NMR ($[D_6]$ Aceton + D_2O): δ 2.78 ppm (t, $J = 7$ Hz, 2H der α -CH₂), 2.92 (s, 2H von OH), 3.21–4.20 (m, 5H der Glycerinsäure und der β -CH₂), 3H der Vinylgruppe, AMX-System [δ_A 5.10 (q, $J_{AM} = 1.5$ Hz, $J_{AX} = 10.5$ Hz), δ_M 5.64 (q, $J_{MX} = 17.5$ Hz), δ_X 6.66 (q)]; 4H vom Aromaten, A₂B₂-System [δ_A 7.12, δ_B 7.28, $J_{AB} = 8.5$ Hz]; δ 7.38 (s, 1H des Amidprotons).

$C_{13}H_{17}NO_3$ (235.3) Ber. C 66.36 H 7.28 N 5.95

Gef. C 66.20 H 7.37 N 5.80 Mol.-Masse 235 (MS)

D-Glycerinsäure-(*p*-vinylanilid)-2,3-*O*-(*p*-vinylphenylboronat) (**1a**): 9.2 g (0.044 mol) *D*-Glycerinsäure-(*p*-vinylanilid) (**4a**) wurden mit 5.8 g (0.015 mol) 2,4,6-Tris(*p*-vinylphenyl)boroxin und 100 mg *tert*-Butylcatechol in 600 ml wasserfreiem Benzol unter N₂ und azeotropem Abdestillieren des gebildeten Wassers gekocht. Nachdem kein Wasser mehr überging, engte man i. Vak. ein und extrahierte den Rückstand dreimal mit je 700 ml siedendem Petroläther (60–90°C). Beim Abkühlen erhielt man 10 g (71.4%) feines Kristallpulver vom Schmp. 146°C, $[\alpha]_D^{20} = +176.6^\circ$ ($c = 0.96$, Dioxan). Die Substanz änderte die Drehung mit dem Endwert $[\alpha]_D^{20} = +163.2^\circ$.

NMR (CDCl₃): 3 Glycerinsäureprotonen, ABM-Spektrum [δ_A 4.51, δ_B 4.67 ppm, $J_{AB} = 9$ Hz, $J_{AM} = J_{BM} = 8$ Hz, δ_M 5.04 (t)]; 3 Vinylprotonen des Anilidteils, AMX-Spektrum [δ_A 5.18 (q, $J_{AM} = 1.5$ Hz, $J_{AX} = 10.5$ Hz), δ_M 5.63 (q, $J_{MX} = 17.5$ Hz), δ_X 6.65 (q)]; 3 Vinylprotonen des Boronatesterteils, AMX-Spektrum [δ_A 5.29 (q, $J_{AM} = 1.5$ Hz, $J_{AX} = 10.5$ Hz), δ_M 5.79 (q, $J_{MX} = 18$ Hz), δ_X 6.75 (q)]; 4H des Anilidaromaten, A₂B₂-System [δ_A 7.35, δ_B 7.51, $J_{AB} = 9$ Hz], 4H des Phenylboronatesteraromaten, A₂B₂-System [δ_A 7.40, δ_B 7.80, $J_{AB} = 8$ Hz]; δ 8.28 (br. s, 1H vom Amid). — IR (CHCl₃): 3390 (NH), 1687 (C=O), 1349 cm⁻¹ (B–O).

$C_{19}H_{18}BNO_3$ (319.2) Ber. C 71.49 H 5.68 B 3.39 N 4.39

Gef. C 71.55 H 5.64 B 3.47 N 4.48

Mol.-Masse 317 (kryoskop. in Benzol)

Entsprechend wurde DL-Glycerinsäure-(*p*-vinylanilid)-2,3-*O*-(*p*-vinylphenylboronat) (**1c**) vom Schmp. 114°C dargestellt.

DL-Glycerinsäure-anilid-2,3-*O*-phenylboronat (**1b**): DL-Glycerinsäure-anilid⁸⁾ und 2,4,6-Triphenylboroxin wurden in üblicher Weise (siehe bei **1a**) umgesetzt, wobei man **1b** in 82proz. Ausb. mit Schmp. 121°C (aus Petroläther 60–90°C) erhielt.

NMR (CDCl₃) zeigte die H des Anilid-, Phenylboronat- und Glycerinsäureteils im erwarteten Verhältnis.

$C_{15}H_{14}BNO_3$ (266.8) Ber. C 67.72 H 5.33 B 4.13 N 5.34

Gef. C 67.46 H 5.21 B 4.05 N 5.21

Die gleiche Verbindung wurde auch durch Umsetzung von DL-Glycerinsäure-2,3-*O*-phenylboronat mit Anilin erhalten: Aus DL-Glycerinsäure und 2,4,6-Triphenylboroxin stellte man in üblicher Weise (mit Dioxan als Lösungsmittel) das Phenylboronat (**5**) dar. Ausb. 55%, Schmp. 112°C (aus Petroläther 60–90°C).

Massenspektrum (mit Hochauflösung, $A = 12000$):

$C_9H_9^{11}BO_4$ (192.1) Ber. 192.0597 Gef. 192.0594

2.2 g (0.011 mol) **5** in 5 ml Benzol wurden mit 1.4 g (0.012 mol) Thionylchlorid 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen zog man den Überschuß Thionylchlorid i. Vak. ab, nahm den Rückstand in 5 ml Benzol auf und versetzte mit einer eisgekühlten Lösung von 2.1 g (0.022 mol) frisch destilliertem Anilin in 4 ml Benzol. Nach 2 h wurde 20 ml Benzol zugesetzt, von ungelöstem Anilinhydrochlorid abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Aus Petroläther Kristalle vom Schmp. 120°C, Ausb. 72%.

Keine Schmp.-Depression mit dem aus dem Anilid hergestellten **1b**, auch IR- und NMR-Spektren beider Verbindungen sind identisch.

D-Glycerinsäure-[2-(p-vinylphenyl)äthylamid]-2,3-O-(p-vinylphenylboronat) (**6**): Darstellung analog **1a** aus 2,4,6-Tris(p-vinylphenyl)boroxin und **9**. Ausb. 86%, farblose Kristalle (aus Petroläther (60–90°C)) mit Schmp. 139°C. $[\alpha]_D^{20} = +66.1^\circ$ ($c = 1.0$, Aceton).

NMR (CDCl₃): Weitgehend analog **1a**, zusätzlich 2H von CH₂-N δ 2.76 ppm (t, $J = 6$ Hz) und 2H von CH₂-Ar δ 3.2–3.8 (m).

C₂₁H₂₂BNO₃ (347.2) Ber. C 72.64 H 6.38 B 3.12 N 4.03
Gef. C 72.23 H 6.50 B 3.44 N 4.09
Mol.-Masse 347 (MS)

D-Glycerinsäure-[2-(p-vinylphenyl)äthylamid]-2,3-O-[2-(p-vinylphenyl)äthylboronat] (**7**): Darstellung analog **1a** (aber mit Schwefel als Inhibitor) aus **10d** und **9** in einer Ausb. von 90%, Schmp. 81°C (aus Petroläther (60–90°C) mit 10% Benzol), $[\alpha]_D^{20} = +15.9^\circ$ ($c = 1.0$, Aceton).

NMR (CDCl₃): Weitgehend analog **1a**, wobei die Vinylgruppen von Boronsäure- und Aminteil zusammenfallen. Zusätzlich finden sich Protonensignale bei δ 1.24 ppm (t, $J = 7$ Hz, 2H von CH₂-B<), 2.70 (t, $J = 7$ Hz, Ar-CH₂-C-B), 2.78 (t, $J = 7$ Hz, Ar-CH₂-C-N) und 3.43 (t, $J = 7$ Hz, CH₂-N).

C₂₈H₂₆BNO₃ (375.3) Ber. C 73.61 H 6.98 B 2.88 N 3.73
Gef. C 73.75 H 7.09 B 2.24 N 3.49
Mol.-Masse 375 (MS)

D-Glycerinsäure-(p-vinylanilid)-2,3-O-[2-(p-vinylphenyl)äthylboronat] (**8**): Darstellung analog **1a** aus **4a** und **10d** in einer Ausb. von 57%, Schmp. 79–80°C (aus Petroläther (60 bis 90°C)), $[\alpha]_D^{20} = +37.2^\circ$ ($c = 1.0$, Aceton).

NMR (CDCl₃): Weitgehend analog **1a**, zusätzlich finden sich δ 1.30 ppm (t, $J = 7$ Hz, CH₂-B<) und 2.78 (t, $J = 7$ Hz, Ar-CH₂).

C₂₁H₂₂BNO₃ (347.2) Ber. C 72.64 H 6.38 B 3.12 N 4.03
Gef. C 72.35 H 6.30 B 3.21 N 4.19
Mol.-Masse 347 (MS)

D-Glycerinsäure-n-octylester (**12b**): 10g (0.095 mol) *D*-Glycerinsäure wurden mit 900 ml *n*-Octanol und 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure 1 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen setzte man 0.5 g trockenes Kaliumacetat zu, destillierte i. Wasserstrahlvak. das überschüssige *n*-Octanol ab und erhielt dann i. Hochvak. 13 g (62%) vom Sdp. 102 bis 104°C/0.01 Torr. Dieses Produkt war durch Destillation nur schwer von Resten von *n*-Octanol zu befreien, was durch Chromatographie über SiO₂ mit dem Laufmittel Benzol/Aceton/Petroläther (60–90°C) = 12:8:3 gelang. $[\alpha]_D^{20} = +18.8^\circ$ ($c = 1.1$, Dioxan), Lit.¹⁷⁾: Sdp. 181–183°C/13 Torr, $[\alpha]_D^{20} = +10.2^\circ$. Der nach l. c.¹⁷⁾ im Bombenrohr bei 145–155°C hergestellte Ester dürfte noch erhebliche Mengen an *n*-Octanol enthalten haben.

C₁₁H₂₂O₄ (218.3) Ber. C 60.52 H 10.16 Gef. C 60.44 H 10.15

³¹⁾ T. Bersin, Angew. Chem. **53**, 266 (1940).

2,3-O-Isopropyliden-D-glycerinsäure-benzylester (2b): 14.4 g (0.09 mol) *2,3-O-Isopropyliden-D-glycerinsäure-methylester (2a)* und 14 g (0.077 mol) Benzylalkohol (frisch destilliert) wurden mit 0.4 g (0.002 mol) Aluminiumisopropylat³¹⁾ unter Rühren bei 12 Torr 9 h auf 70°C und 4 h auf 90°C erhitzt. Dabei wurde durch eine Kapillare ein CO₂-freier Luftstrom in die Lösung gezogen. Anschließend destillierte man den Reaktionsansatz i. Vak., wobei man 16.1 g (68%) **2b** vom Sdp. 100–103°C/0.01 Torr erhielt. Reste von Benzylalkohol wurden durch Chromatographie an Kieselgel mit dem Laufmittel Benzol/Aceton/Petroläther (12:8:3) entfernt. $[\alpha]_D^{20} = +14.1^\circ$ ($c = 1.2$, Dioxan).

NMR (CDCl₃): δ 1.34 und 1.46 ppm (2s, 6H der Isopropylidengruppe); 3 Glycerinsäureprotonen, ABM-Spektrum [δ_A 3.98, δ_B 4.16, $J_{AB} = 9$ Hz, $J_{AM} = J_{BM} = 6$ Hz, δ_M 4.51 (t)]; 5.07 (s, Benzyl-CH₂); 7.20 (s, 5 Aromatenprotonen).

C₁₃H₁₆O₄ (236.3) Ber. C 66.09 H 6.83 Gef. C 66.16 H 6.66

2,3-O-Isopropyliden-D-glycerinsäure-p-nitrobenzylester (2c): 10 g (0.065 mol) *p*-Nitrobenzylalkohol und 7 g (0.044 mol) **2a** wurden zunächst durch Erwärmen auf 100°C homogenisiert. Nach Zugabe von 0.4 g (0.002 mol) Aluminiumisopropylat wurde, wie bei **2b** beschrieben, i. Vak. 1 h auf 110°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt kristallisierte man aus Methanol/Wasser, wobei man 9.2 g (55%) in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 62.5°C, $[\alpha]_D^{20} = +8.5^\circ$ ($c = 0.8$, Dioxan), erhielt.

NMR (CDCl₃): Analog **2b**, lediglich statt 5H im Aromatenbereich 4H als A₂B₂-Spektrum (δ_A 7.45, δ_B 8.09 ppm, $J_{AB} = 9$ Hz).

C₁₃H₁₅NO₆ (281.3) Ber. C 55.52 H 5.37 N 4.98 Gef. C 55.67 H 5.32 N 5.28

Entsprechend wurde der *2,3-O-Isopropyliden-DL-glycerinsäure-p-nitrobenzylester (2d)* vom Schmp. 68°C hergestellt.

D-Glycerinsäure-benzylester (12c): 16 g (0.068 mol) *2,3-O-Isopropyliden-D-glycerinsäure-benzylester (2b)* wurden bei 50°C mit 15 g Amberlyst 15 in 350 ml Dioxan mit 1% Wasser, wie bei **4a** beschrieben, 8 h hydrolysiert. Zur Reinigung von geringen Mengen freier Glycerinsäure wurde über Kieselgel mit dem Lösungsmittel Benzol/Aceton/Petroläther (60–90°C) = 12:8:3 filtriert. Ausb. 9.5 g (70%) eines Öls, das bei –10°C fest wurde. $[\alpha]_D^{20} = +18.0^\circ$ ($c = 1.2$, Dioxan).

NMR (CDCl₃): Entsprechend **2b**, es fehlten jedoch die Isopropylidenprotonen.

C₁₀H₁₂O₄ (196.2) Ber. C 61.22 H 6.16 Gef. C 60.73 H 6.01

D-Glycerinsäure-p-nitrobenzylester (12d): Durch Hydrolyse von **2c**, wie beim Benzylester **12c** beschrieben, erhielt man in 84proz. Ausb. rhombische Kristalle (aus Benzol/Aceton/Petroläther 12:8:3) von **12d** mit Schmp. 57°C, $[\alpha]_D^{20} = +29.2^\circ$ ($c = 1.0$, Dioxan).

NMR (DMSO) zeigte die erwarteten Protonenverhältnisse.

C₁₀H₁₁NO₆ (241.2) Ber. C 49.80 H 4.59 N 5.81 Gef. C 49.59 H 4.94 N 5.50

Analog wurde der *DL-Glycerinsäure-p-nitrobenzylester (12e)* vom Schmp. 61°C dargestellt.

D-Glycerinsäure-methylester-2,3-O-(p-vinylphenylboronat) (11a): 7 g (0.058 mol) *D*-Glycerinsäure-methylester (**12a**) wurden mit 8.6 g (0.058 mol) *p*-Vinylphenylboronsäure in gleicher Weise wie bei **1a** in das Phenylboronat übergeführt. Reinigung durch Destillation bei 5×10^{-5} Torr, Sdp. 109–112°C. Ausb. 8.4 g (63%), $[\alpha]_D^{20} = +58.7^\circ$ ($c = 1.1$, Dioxan).

NMR (CDCl₃): δ 3.70 ppm (s, 3H von CO₂CH₃); 3 Glycerinsäureprotonen, ABM-Spektrum [δ_A 4.25, δ_B 4.48, $J_{AB} = 8.5$ Hz, $J_{AM} = J_{BM} = 7.5$ Hz, $\delta_M = 4.92$ (t)]; 3H der Vinylgruppe, AMX-Spektrum [δ_A 5.22, $J_{AM} = 1.5$ Hz, $J_{AX} = 10.5$ Hz, δ_M 5.70, $J_{MX} = 17.5$ Hz, $\delta_X = 6.65$ (q)]; 4H des Aromaten, A₂B₂-Spektrum (δ_A 7.72, δ_B 7.31, $J_{AB} = 8.0$ Hz).

C₁₂H₁₃BO₄ (232.1) Ber. C 62.11 H 5.65 B 4.66 Gef. C 61.93 H 5.78 B 4.56

Entsprechend wurde *D*-Glycerinsäure-methylester-2,3-*O*-phenylboronat (**11e**) aus Phenylboronsäure und **12a** hergestellt. Sdp. 150°C/1.5 Torr, $[\alpha]_D^{20} = +65^\circ$ ($c = 1.2$, Dioxan).

D-Glycerinsäure-*n*-octylester-2,3-*O*-(*p*-vinylphenylboronat) (**11b**): *D*-Glycerinsäure-*n*-octylester (**12b**) und *p*-Vinylphenylboronsäure wurden umgesetzt wie bei **11a** beschrieben. Ausb. an **11b** 65%, Sdp. 130°C/10⁻⁴ Torr, $[\alpha]_D^{20} = +43.2^\circ$ ($c = 1.0$, Dioxan).

NMR (CDCl₃): Analog **11a**, anstelle der 3H der Methylgruppe des Esters treten 17 H des Octylesters auf (δ 0.7–1.7 ppm, m, 15H; δ 3.7–4.2, m, 2H von CH₂–O).

C₁₉H₂₇BO₄ (330.2) Ber. C 69.11 H 8.24 B 3.27 O 19.38
Gef. C 68.86 H 8.37 B 3.31 O 19.36

D-Glycerinsäure-benzylester-2,3-*O*-(*p*-vinylphenylboronat) (**11c**): Darstellung analog **11a**. Aufarbeitung durch Kristallisation aus Petroläther (60–90°C). Ausb. 80%, farblose Plättchen vom Schmp. 40°C, $[\alpha]_D^{20} = +55.7^\circ$ ($c = 1.2$, Dioxan).

NMR (CDCl₃): Analog **11a**, anstelle der 3H des Methyl- 7H des Benzylrestes (δ 5.10 ppm, s, CH₂; δ 7.20, s, 5H des Aromaten).

C₁₈H₁₇BO₄ (308.2) Ber. C 70.16 H 5.56 B 3.51 Gef. C 69.92 H 5.51 B 3.25

D-Glycerinsäure-*p*-nitrobenzylester-2,3-*O*-(*p*-vinylphenylboronat) (**11d**): Darstellung analog **11a**. Kristallisation aus Benzol/Petroläther (60–90°C) = 1:9 ergab zu 86% farblose Nadeln vom Schmp. 99–103°C, $[\alpha]_D^{20} = +46.5^\circ$ ($c = 1.1$, Dioxan).

NMR (CDCl₃): Analog **11a**, anstelle der 3H des Methyl- 6H des *p*-Nitrobenzylrestes (δ 5.24 ppm, s, CH₂, 4H des Aromaten als A₂B₂-Spektrum, δ_A 7.41, δ_B 8.06, $J_{AB} = 8.5$ Hz).

C₁₈H₁₆BNO₃ (353.2) Ber. C 61.22 H 4.57 B 3.06 N 3.97
Gef. C 60.84 H 4.53 B 3.51 N 4.00

[179/74]