

Nachweis innermolekularer Beweglichkeit durch NMR-Spektroskopie, XXX¹⁾

Simultane Beobachtung dreier reversibler Austauschprozesse im Diphenylborinsäure-diethanolaminester — eine ¹H- und ¹³C-DNMR-spektroskopische Untersuchung

Horst Kessler* und Gottfried Zimmermann

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.,
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70, und

Harald Fietze und Hans Möhrle*

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf 1, und
Institut für Pharmazie der FU Berlin,
Königin-Luise-Str. 2 und 4, D-1000 Berlin 33*

Eingegangen am 2. November 1977

Drei verschiedenartige Austauschprozesse sind in der Titelverbindung **1**, die einen 5-gliedrigen 1,3,2-Oxazaborolidin-Chelatring enthält, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch nachweisbar. Die entsprechenden freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Signalformen bestimmt: A) Der Austausch der Protonen von Hydroxy- und Aminogruppe erfordert eine nur aus dem ¹H-Spektrum abschätzbare freie Aktivierungsenthalpie von 13.7 ± 0.5 kcal/mol. B) Die Stickstoffinversion kann an ¹H-Signalen der Ethylengruppen und an ¹³C-Signalen der Phenylringe verfolgt werden (Barriere 12.6 ± 0.3 kcal/mol). C) Der Ligandenaustausch, d. h. die Öffnung des Oxazaborolidinrings und der Ringschluß mit der Hydroxyethylgruppe, wurde an ¹H- und ¹³C-Signalen der Ethylengruppen ausgewertet (Barriere 14.7 ± 0.3 kcal/mol). Die Interpretation der kinetischen Daten führt zu dem Schluß, daß die BN-Bindungsspaltung für die beobachtete Barriere der Stickstoffinversion verantwortlich ist.

Detection of Intramolecular Mobility by NMR Spectroscopy, XXX¹⁾

Simultaneous Observation of Three Reversible Exchange Processes in Diphenylborinic Acid Diethanolamine Ester — A ¹H and ¹³C DNMR Spectroscopic Investigation

Three different exchange processes are observed by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy in the title compound **1**, which contains a five-membered chelate ring. The corresponding free enthalpies of activation (ΔG^\ddagger) were determined by line shape studies at different temperatures: A) The exchange of the protons of the amino and hydroxy group, which is only observable in the ¹H NMR spectra, requires a free enthalpy of activation of 13.7 ± 0.5 kcal/mol. B) The nitrogen inversion barrier was determined from the ¹H NMR signals of the ethylene groups as well as the ¹³C NMR signals of the phenyl rings (barrier 12.6 ± 0.3 kcal/mol). C) The barrier of the ligand exchange — opening of the 1,3,2-oxazaborolidine ring and ring closure of the hydroxyethyl group — was determined from the ¹H and ¹³C NMR signals of the ethylene groups (barrier 14.7 ± 0.3 kcal/mol). The interpretation of the kinetic data leads to the conclusion that the BN bond cleavage is responsible for the observed nitrogen inversion rate.

¹⁾ XXIX. Mittel.: H. Kessler und G. Zimmermann, Chem. Ber. 110, 2306 (1977).

Einleitung

Aus pharmazeutisch-chemischer Sicht sind stabile, wasserlösliche Borverbindungen nicht nur wegen ihrer verschiedensten biologischen Wirkungen, sondern auch für die Entwicklung einer neuartigen Tumor-Therapie von Interesse²⁾. Die Chemie der Organoborverbindungen hat in den letzten Jahren dank verfeinerter und neu eingeführter Synthesemethoden einen großen Aufschwung erlebt, wobei bessere Möglichkeiten der spektroskopischen Identifizierung, vor allem die NMR-Spektroskopie, wesentlich dazu beigetragen haben³⁻⁶⁾.

Die DNMR-Spektroskopie, d. h. die Auswertung der temperaturabhängigen NMR-Linienform im Hinblick auf die Austauschgeschwindigkeit eines molekularen Systems im dynamischen Gleichgewicht, wird erfolgreich zur Bestimmung von Aktivierungsbarrieren angewandt. Wir berichten hier über die temperaturabhängigen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Diphenylborinsäure-diethanolaminesters (**1**) und deren kinetische Auswertung.

Meßergebnisse

1. ¹H-NMR-Spektren

Bei 30°C weist das ¹H-NMR-Spektrum einer gesättigten Lösung der Titelverbindung **1** in CD₂Cl₂ neben den scharfen Multipllett-Linien der Phenylring-Protonen bei 7.1 bis 7.5 ppm nur zwei breite, unstrukturierte Banden der aliphatischen Protonen bei 2.7 und 3.7 ppm auf (siehe Abb. 1). Als Ursache für das Fehlen von NH- und OH-Signalen wird ein (temperaturabhängiger) schneller Austausch der Protonen zwischen den beiden Positionen angenommen (Prozeß A, siehe unten). Beim Abkühlen wird der Prozeß verlangsamt, und zwei neue Signale können beobachtet werden: das NH-Signal erscheint konstant bei 4.9 ppm, das schmalere OH-Signal wandert mit einem Verschiebungsgradienten von -3.4×10^{-2} ppm/grad zu tiefem Feld. Oberhalb Raumtemperatur zeigen die schnell austauschenden NH,OH-Protonen im höhersiedenden Lösungsmittel C₂D₂Cl₄ ein Signal mit mittlerem Verschiebungsgradienten. Die Annahme des Prozesses A wird also durch die temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren bestätigt.

Die beiden breiten Signale der Methylenprotonen zwischen 2 und 4 ppm weisen schon im 30°C-Spektrum darauf hin, daß Prozeß A nicht der einzige dynamische Vorgang im Molekül ist. Wenig unterhalb Raumtemperatur gehen die Signale in vier Peaks gleicher Intensität über, die bei weiterem Abkühlen unter -14°C nochmals in breite, teils stark überlagerte Signale aufspalten. Die Entwicklung der Signalformen ist in Abb. 1 durch unterbrochene Linien angedeutet. Die Spektren zeigen, daß die vier stark koppelnden NCH₂-Protonen (1.7–3.0 ppm), die unterhalb -14°C magnetisch nicht äquivalent sind, durch einen Austauschprozeß (Prozeß B) im Bereich um 0°C als zwei Paare äquivalenter Protonen erscheinen. Oberhalb Raumtemperatur führt ein weiterer Austausch (Prozeß C) zur Äquivalenz aller vier NCH₂-Protonen. Bei den OCH₂-Protonensignalen (3.0–4.2 ppm) machen sich die gleichen Prozesse bemerkbar. Allerdings bewirkt der Austauschprozeß B hier schon bei ca. -35°C die Koaleszenz des einen, wohl nur gering

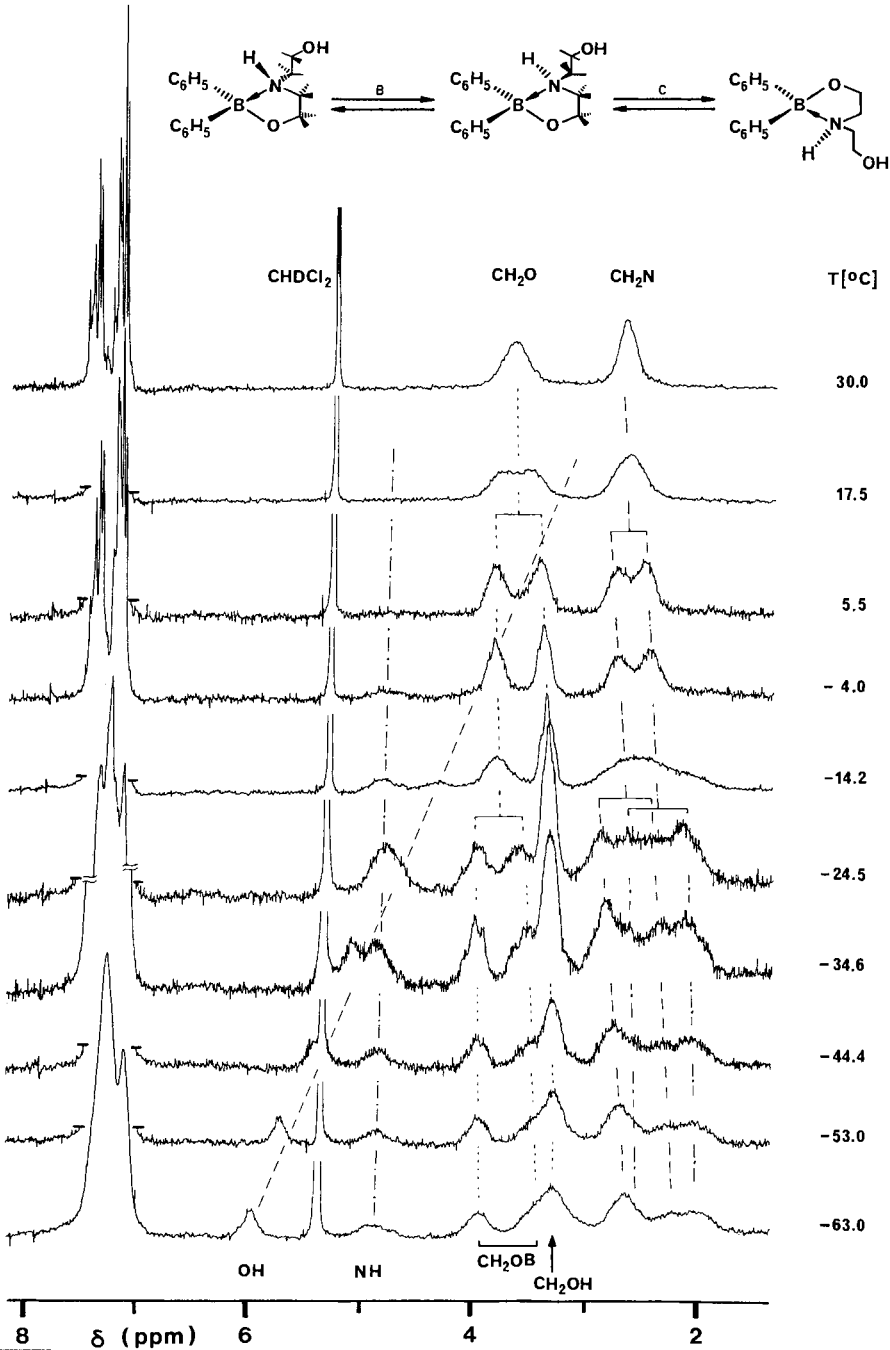
²⁾ W. Kliegel, *Pharmazie* **27**, 1 (1972).

³⁾ H. Steinberg und A. L. McCloskey (Herausg.), *Progress in Boron Chemistry*, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford 1964.

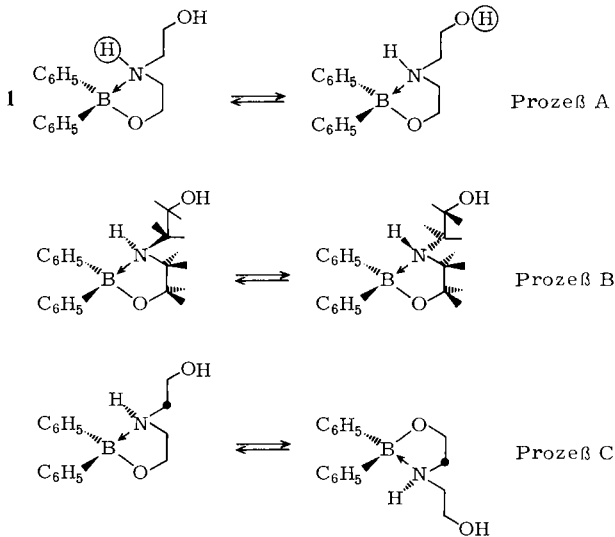
⁴⁾ R. J. Brotherton und H. Steinberg (Herausg.), *Progress in Boron Chemistry*, Bd. 3, Pergamon Press, Oxford 1970.

⁵⁾ Gmelin Handbuch der Anorg. Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 22, Borverbindungen, Teil 4, Springer Verlag, Berlin 1975.

⁶⁾ S. Lit.⁵⁾, Bd. 37, Borverbindungen, Teil 10.


 Abb. 1. 90-MHz-¹H-FT-NMR-Spektren von 1 in CD₂Cl₂ bei verschiedenen Temperaturen

aufgespaltenen Signalpaares bei 3.3 ppm, während das andere Paar (wie oben) erst bei ca. -14°C koalesziert.



Der Austauschprozeß B ist als Konfigurationsumkehr am (quartären) N-Atom zu deuten: die diastereotopen geminalen Protonen werden äquivalent, wenn das C_1 -symmetrische Molekül durch die schnelle N-Inversion scheinbar C_s -Symmetrie bekommt.

(Die Spiegelebene ist die Oxazaborolidin-Ringebene, in der Darstellung die Papierebene.) Die Koaleszenzen um -14°C (s. Abb. 1) sind durch das Schnellwerden des N-Inversionsprozesses erklärbar. Die vierfache Koordination am Stickstoff verhindert seine Inversion; der beobachtete Vorgang hat daher seine Ursache in einer vorherigen Bindungsspaltung mit nachfolgender Inversion des dreibindigen Stickstoffatoms (siehe unten).

Durch den Prozeß C werden die NCH_2 - bzw. die OCH_2 -Protonen von Oxazaborolidin-Ring und Hydroxyethyl-Kette ineinander übergeführt. Die vermutlich protonenkatalysierte Öffnung der B—O-Bindung und die anschließende Neubildung eines Oxazaborolidin-Ringes mit dem vorher freien Ethanolaminrest (formal ein Ligandenaustausch) kann die beobachteten Signalkoaleszenzen erklären.

Die Verlangsamung des Prozesses B im Sinne der NMR-Zeit-Skala läßt Veränderungen für die Signale der Phenylringprotonen erwarten, die auch beobachtet werden. Eine quantitative Auswertung dieser Linienformänderung ist hier, wie auch bei den Signalen der stark koppelnden aliphatischen Protonen, nicht möglich, weil die Spinsysteme im Tieftemperaturfall zu komplex und größtenteils nicht aufgelöst sind⁷⁾. In solchen Fällen ist die ^{13}C -NMR-Spektroskopie besonders geeignet, quantitative Resultate zu liefern^{1, 8, 9)}.

⁷⁾ Die Ergebnisse von Näherungsverfahren zur Auswertung der ^1H -NMR-Spektren sind weiter unten aufgeführt.

⁸⁾ R. Bicker, H. Kessler und W. Ott, Chem. Ber. **108**, 3151 (1975).

⁹⁾ Eine Übersicht findet sich bei B. E. Mann, Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **11**, 95 (1977).

2. ^{13}C -NMR-Spektren

Bei 35°C ergeben die aliphatischen C-Atome im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** drei breite Signale mit dem Intensitäts-Verhältnis 1:1:2 (s. Abb. 2).

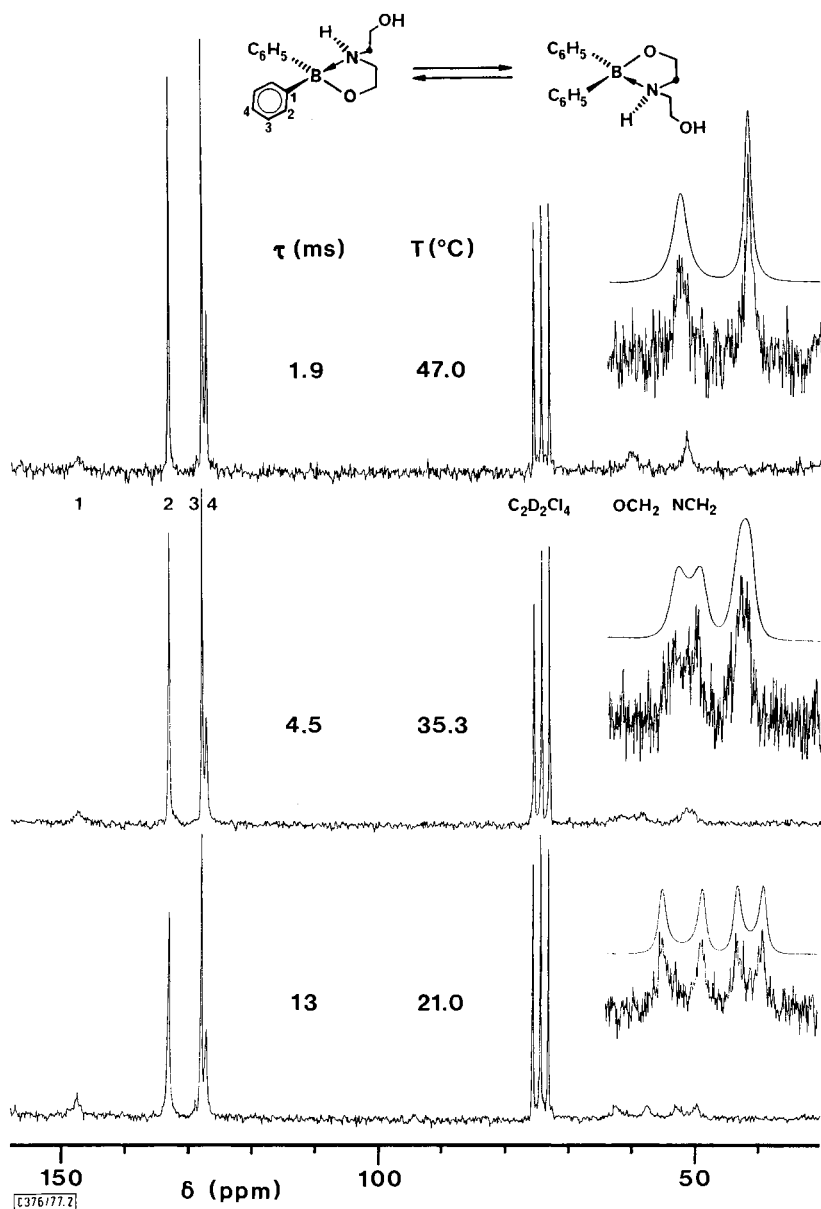


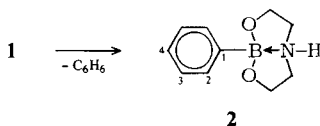
Abb. 2. 22.63-MHz- ^{13}C -FT-NMR-Spektren von **1** in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ bei verschiedenen Temperaturen und Simulation der Linienform für den Ligandenaustausch

Die vier Signale im Aromatenbereich weisen darauf hin, daß das Molekül scheinbare C_s -Symmetrie besitzt, weil der N-Inversionsprozeß B, der die diastereotopen Phenylring-C-Atome ineinander überführt, in diesem Temperaturbereich schnell ist. Dagegen ist der Ligandenaustausch C noch so langsam, daß die NCH_2 -Signale gerade koaleszieren und die OCH_2 -Signale noch getrennt erscheinen. Bei 21 °C sind vier Signale zwischen 50 und 63 ppm erkennbar, die paarweise koaleszieren. Der aufgrund der Protonenspektren postulierte Ligandenaustausch bewirkt also auch im ^{13}C -NMR-Spektrum die erwarteten Linienveränderungen. Auf die Signale des Phenylrings hat dieser Prozeß keinen Einfluß, denn die Spiegelebene des Moleküls bleibt dabei erhalten. Die Simulation der Methylensignale ist in Abb. 2 ebenfalls gezeigt. Aus den angegebenen τ, T -Wertepaaren wurde nach Eyring die Barriere berechnet. Sie beträgt

$$\Delta G^* = 14.7 \pm 0.3 \text{ kcal/mol (Ligandenaustausch)}$$

Für die Linienverbreiterung des zum Boratom α -ständigen, quartären C-Atoms, die bei höherer Temperatur oft im völligen Ausbleiben des Signals gipfelt, ist die Quadrupolrelaxation der Borkerne verantwortlich, die, mit steigender Temperatur abnehmend, eine zunehmende Kopplung der benachbarten Kernspins erlaubt, während bei tiefen Temperaturen diese Kopplung ausgemittelt ist und eine scharfe ^{13}C -Linie für jede Kernsorte gemessen werden kann.

Bei längerem Erhitzen in $C_2D_2Cl_4$ wird irreversibel ein Phenylrest von der Hydroxyethylgruppe unter Bildung der bekannten ¹⁰⁾ Phenylborsäureverbindung **2** verdrängt. Diese Reaktion wird auch bei ähnlichen Systemen beobachtet ^{11,12)}.



Die Verlangsamung der N-Inversion macht sich in den Tieftemperaturspektren von **1** durch die Aufspaltung der Signale aller aromatischen C-Atome bemerkbar. Die Simulation der am weitesten aufgespaltenen Signale für C-2 ist in Abb. 3 mit aufgeführt.

Daraus ergibt sich eine Barriere von

$$\Delta G^* = 12.6 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$$

für die N-Inversion (Prozeß B). Eine grobe Abschätzung der Aktivierungsbarrieren ist auch aus den 1H -NMR-Spektren möglich. Hierbei wurden die k -Werte bei den Koaleszenztemperaturen unter Berücksichtigung der Signaleigenbreite ¹³⁾ der Berechnung zugrunde gelegt. Die Gegenüberstellung in Tab. 1 zeigt eine befriedigende Übereinstimmung der 1H - und ^{13}C -Resultate.

¹⁰⁾ H. Weidmann und H. K. Zimmerman, Liebigs Ann. Chem. **619**, 28 (1958); **620**, 4 (1959).

¹¹⁾ W. Kliegel und E. Ahlenstiel, Chem. Ber. **109**, 3547 (1976), und dort zitierte Literatur.

¹²⁾ E. Clauß, Dissertation, FU Berlin 1973.

¹³⁾ H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuss und R. Mecke, Spectrochim. Acta **22**, 623 (1966).

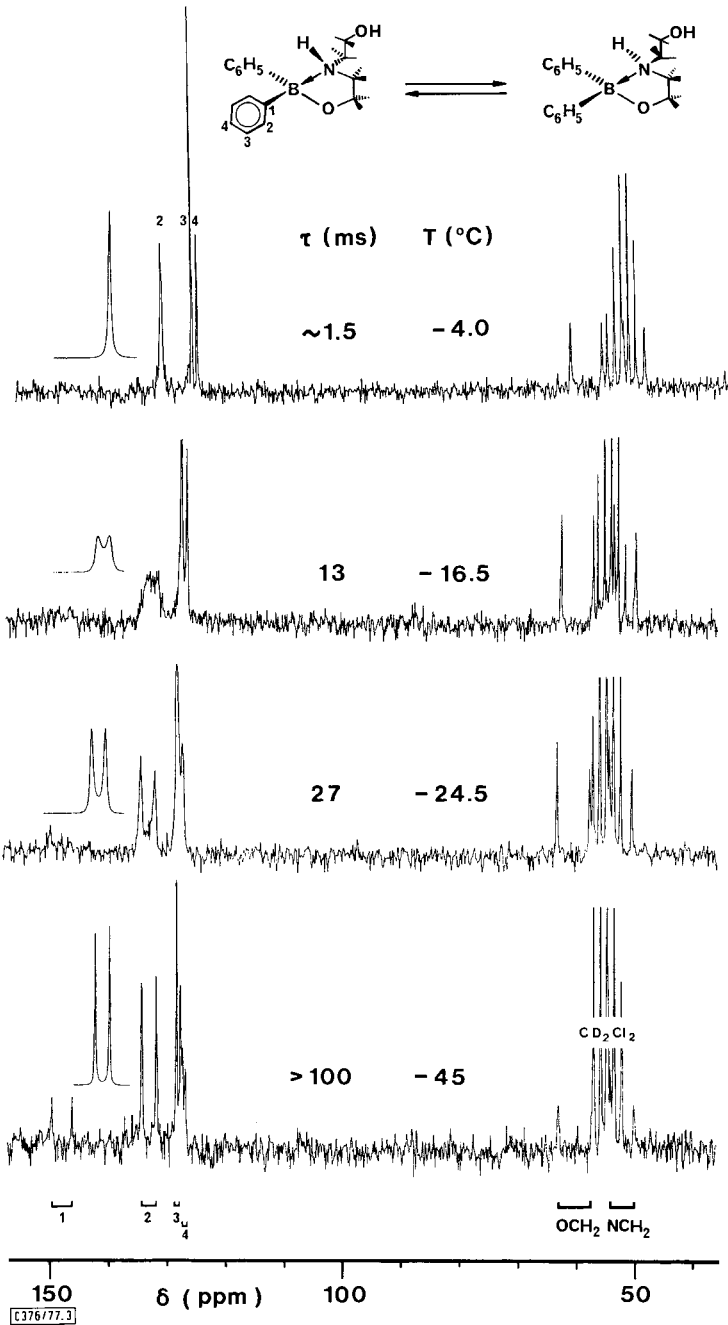


Abb. 3. 22.63-MHz- ^{13}C -FT-NMR-Spektren von **1** in CD_2Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen und Simulation der Linienform für den Austausch von C-2 und C-2'

Tab. 1. Freie Aktivierungsenthalpien der Austauschprozesse in **1** aus ^1H - und ^{13}C -DNMR-Daten

Prozeß	Kern	Austausch	$b_E^{a)}$ [Hz]	$\Delta\nu$ [Hz]	$T^{b)}$ [K]	k [s $^{-1}$]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	
A (H-Aus- tausch)	^1H	NH, OH	10	100 – 155 ^{c)}	280 – 300 ^{c)}	290	13.7 ± 0.5	
B (N-Inver- sion)	^1H	CHH'OB	19	39 ± 2	256 ± 3	60	12.8	
	^1H	CHH'N (Ring)	19	46 ± 4	258 ± 2	76	12.8	
	^{13}C	C-2 in C ₆ H ₅	1.5	56	256.7	77	12.6 ± 0.3	
C (Liganden- austausch)	^1H	CH ₂ O	13	39 ± 2	291 ± 3	64	14.6	
	^1H	CH ₂ N	18	26 ± 2	284 ± 3	35	14.6	
	^{13}C	{	OCH ₂	1.5	118	308.5	222	14.7 ± 0.3
			NCH ₂	1.5	84			

a) Halbwertsbreite der Linie ohne Austausch. Dieser Wert enthält neben der Linienbreite auch die Kopplungen!

b) Koaleszenztemperatur bei Auswertung der ^1H -Spektren bzw. Temperatur der ^{13}C -Linienformanalyse.

c) Wegen des starken Temperaturgradienten des OH-Signals und der relativ großen Breite des NH-Signals mußten erhebliche Unsicherheiten in Kauf genommen werden.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von **1** und **2**

Nr.	T [°C]	C-1 [<i>ipso</i>]	C-2 [<i>ortho</i>]	C-3 [<i>meta</i>]	C-4 [<i>para</i>]	OCH ₂	NCH ₂
1	–48.5 ^{a)}	149.3	134.0	128.1	127.1	62.7	53.8
		145.8	131.5	127.4	126.7	56.9 ^{c)}	49.7
	–4 ^{a)}	d)	132.8	127.7	126.8	62.7	53.5
						57.3	50.0
	+21 ^{b)}	147.0	132.6	127.4	126.6	62.0	52.8
					57.3	49.6	
	+47 ^{b)}	146.6	132.6	127.3	126.7	59.7	51.1
2	+30 ^{b)}	143.0	132.4	127.5	127.6	63.3	51.4

a) In CD₂Cl₂;

b) In C₂D₂Cl₄;

c) Koindiziert mit dem CD₂Cl₂-Signal;

d) Signal nicht erkennbar.

Diskussion

Die temperaturabhängigen NMR-Spektren lassen in **1** den Ablauf von drei verschiedenen Prozessen erkennen. Die Barriere der Stickstoffinversion ist gegenüber freien sekundären Aminen¹⁴⁾ durch die vierfache Koordination deutlich erhöht. Dieser Effekt ist bei Protonierung¹⁵⁾ und Komplexbildung¹⁶⁾ von Aminen lange bekannt. Für die Inversion muß entweder die B–N- oder die B–H-Bindung gespalten werden. Vergleicht man die beobachteten Barrieren für die Prozesse A und B, so erkennt man, daß

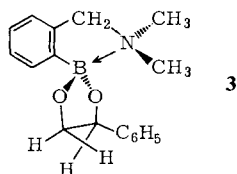
¹⁴⁾ H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970); J. M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 312 (1970); J. B. Lambert, *Top. Stereochem.* **6**, 19 (1971).

¹⁵⁾ M. Saunders und F. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1882 (1963); J. J. Delpuech, *Org. Magn. Reson.* **2**, 91 (1970), und dort zitierte Literatur.

¹⁶⁾ D. A. Buckingham, L. G. Marzilli und A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 825 (1967); P. Haake und P. C. Turley, *ebenda* **90**, 2293 (1968); T. P. Pitner und R. B. Martin, *ebenda* **93**, 4400 (1971).

die N-Inversion schneller als der H-Austausch ist. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen berechnet man bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der ΔG^\ddagger -Werte innerhalb dieses engen Temperaturbereiches von ca. 30°C, daß pro Protonenaustausch 2–25 N-Inversionen stattfinden. Da der Austausch eines vom N abgelösten Protons mit den Protonen der OH-Gruppe schnell sein muß, kann der Protonentransfer nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der N-Inversion sein. Folglich sollte die B–N-Bindungsspaltung geschwindigkeitsbestimmend für die N-Inversion sein.

Die hier gezogenen Schlußfolgerungen können anhand bekannter Barrieren der B–N-Bindungsspaltung diskutiert werden. Die Aktivierungsenergie E_a für diese Reaktion wurde im Trimethylamin-Trimethylboran-Addukt zu 17.5 kcal/mol bestimmt¹⁷⁾. Aus der Abbildung in Lit.¹⁷⁾ bestimmt man eine Geschwindigkeitskonstante von $k_{250} = 468 \text{ s}^{-1}$ bei 250 K. Der aus unseren Daten bestimmte Wert von $k_{250} = 49 \text{ s}^{-1}$ zeigt eine deutliche Verlangsamung an. In *N,N*-Dimethylanilin-Phenylbordichlorid läßt sich aus der Literatur¹⁸⁾ ein oberer Grenzwert für die B–N-Bindungsspaltung von $k_{250} < 0.88 \text{ s}^{-1}$ ermitteln¹⁹⁾. Vernachlässigt man einmal die unterschiedliche Amin-Substitution, so könnte die erschwerte B–N-Bindungsspaltung auf den Ersatz eines C-Substituenten durch das elektroneγαivere Halogen zurückzuführen sein²⁰⁾. Entsprechend ist wohl auch die O-Substitution am Bor für die im Vergleich zum Trimethylbor-Trimethylamin-Addukt höhere Barriere der B–N-Bindungsspaltung in **1** verantwortlich. *Mannschreck* et al. fanden kürzlich in **3** einen Wert für die freie Aktivierungsenthalpie der N-Inversion von ca. 12.5 kcal/mol bei –28°C²¹⁾, der mit unseren Befunden in guter Übereinstimmung steht.



Für die Barriere des Ligandenaustausches der O-Substituenten fehlen unseres Wissens vergleichbare Literaturwerte, wenn man von den Untersuchungen von Bortrifluorid-Komplexen mit Ethern²²⁾ und Alkoholen²³⁾ absieht. Für den Ligandenaustausch käme entweder ein S_N1 -Mechanismus (vorgelagerte Spaltung der B–O- oder B–N-Bindung) oder auch eine S_N2 -artige Substitution am Bor in Frage. Unsere Ergebnisse lassen keine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten zu. Auch aus der Literatur²⁴⁾ ergeben sich keine eindeutigen Anhaltspunkte für eine Beantwortung dieser Frage.

¹⁷⁾ A. H. Cowley und J. L. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2911 (1969).

¹⁸⁾ J. R. Blackborow und M. N. S. Hill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 411.

¹⁹⁾ Der in Lit.¹⁸⁾ beobachtete Prozeß ist die Dissoziation der B–Cl-Bindung. Die B–N-Bindung wird unter diesen Bedingungen noch nicht gespalten.

²⁰⁾ In Bortrichlorid-Addukten steigt die Energie der B–Cl-Bindungsspaltung noch weiter an: J. R. Blackborow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2139; *J. Magn. Reson.* **18**, 107 (1975).

²¹⁾ A. Mannschreck, T. Burgermeister und H. Henschel, unveröffentlicht. Wir danken Herrn Prof. Mannschreck für die Mitteilung seiner Ergebnisse.

²²⁾ S. Brownstein, A. M. Eastham und G. A. Latremouille, *J. Phys. Chem.* **67**, 1028 (1963); A. C. Rutenberg und A. A. Palko, ebenda **69**, 527 (1965); A. Fratiello, G. A. Vidulich und R. E. Schuster, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 93 (1974), und dort zitierte Literatur.

²³⁾ P. Diehl, *Helv. Phys. Acta* **31**, 685 (1958).

²⁴⁾ Vgl. z. B. D. E. Walmsley, W. L. Budde und M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3150 (1971).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die hier beschriebenen NMR-Untersuchungen keinen Zweifel an dem Vorliegen eines 1,3,2-Oxazaborolidinringes, der in ähnlichen Verbindungen schon des öfteren bewiesen wurde²⁵⁾, in **1** zulassen. Die energetische Reihenfolge der beobachteten Prozesse ist: B–N-Bindungsspaltung < OH–NH-Austausch < B–O-Bindungsspaltung. Der Befund einer im Vergleich zur B–O-Bindung leichteren Spaltung der B–N-Bindung scheint vernünftig, da die Aminogruppe im Vergleich zum Alkoholat die bessere Abgangsgruppe repräsentiert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachbeihilfen. Die Rechnungen wurden am *Hochschulrechenzentrum der Universität Frankfurt am Main* durchgeführt.

Experimenteller Teil

2,2-Diphenyl-1-oxa-3-azonia-2-borata-3-cyclopentanethanol (**1**): 525 mg (5.00 mmol) 2,2'-Iminobisethanol und 865 mg (2.50 mmol) Tetraphenyldiboroxid wurden in 40 bzw. 10 ml Methanol gelöst und die vereinigten Lösungen 1 h im Wasserbad bei 70–80°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Ether aufgenommen und ebenso behandelt: gelblich-weiße Kristalle (aus Methanol/Ether mit Petrolether 40°C), Ausb. 1.25 g (93%), Schmp. 142°C (Linström; unkorrt.). – IR (KBr; Perkin-Elmer-Spektralphotometer 237): 3325 (ν OH), 3125 cm⁻¹ (ν NH). – Massenspektrum (Felddesorption; Varian-Massenspektrometer CH-7 A mit EI/FD/FI-Ionenquelle bei 200°C): *m/e* = 269 (M⁺).

C₁₆H₂₀BNO₂ (269.2) Ber. C 71.40 H 7.49 N 5.20 Gef. C 71.32 H 7.49 N 5.22

Tetraphenyldiboroxid wurde nach Neu²⁶⁾, modifiziert nach^{12, 27)}, hergestellt.

Zur Aufnahme der Spektren wurden die Substanzen in Dideuteriodichlormethan (CEA, France) bzw. in 1,2-Dideuterio-1,1,2,2-tetrachlorethan (Merck, Darmstadt) bis fast zur Sättigung bei Raumtemperatur gelöst. Die Trocknung erfolgte durch ca. 1-stündiges Stehenlassen der Lösung mit ungefähr dem halben Lösungsvolumen aktiviertem Molekularsieb (3 Å, Merck, Darmstadt). Die Lösung wurde in das NMR-Röhrchen pipettiert und durch Einfetten der Verschlusskappe gegen Luftfeuchtigkeit abgedichtet. Pipette und Röhrchen waren vorher bei 180°C ausgeheizt worden.

Die Messungen erfolgten alle nach dem FT-Verfahren an einem HX-90-NMR-Spektrometer der Firma Bruker-Physik, Karlsruhe, wie in ref. 1 beschrieben. Die ¹H-NMR-Spektren von **1** wurden in 5 mm-Röhrchen mit TMS als innerem Standard aufgenommen. Die Spektrenbreite betrug 1200 Hz bei 8 K Datenpunkten. Für die ¹³C-NMR-Spektren mit 4000 Hz Spektrenbreite resultiert bei 4 K Speicherplätzen eine Auflösung von 2 Hz (0.1 ppm) pro Adresse. 25000 bis 70000 Pulse waren für jedes ¹³C-Spektrum erforderlich. Die Pulswinkel betragen ca. 15° (¹H: 1.2 μs, ¹³C: 3 μs). Die ¹³C-NMR-Daten (bezogen auf internes TMS) sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

²⁵⁾ Vgl. z. B. S. J. Rettig und J. Trotter, *Can. J. Chem.* **51**, 1288 (1973); *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 2139 (1974).

²⁶⁾ R. Neu, *Chem. Ber.* **87**, 802 (1954).

²⁷⁾ H. Möhrle und E. Clauß, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **306**, 721 (1973).