

Zur Chemie von Haftgruppen, IV¹⁾

Über eine außerordentliche Erhöhung der Reaktivität von Arylboronsäuren durch Nachbargruppen

Manfred Lauer, Helmut Böhnke, Reiner Grotstollen, Mohammad Salehnia und Günter Wulff*

Institut für Organische Chemie II der Universität Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-4000 Düsseldorf 1

Eingegangen am 29. Dezember 1983

Zur späteren Verwendung als Haftgruppen in Polymeren wurden *ortho*-substituierte Phenylboronsäuren untersucht. Die Einführung verschiedener Aminomethyl-Gruppierungen ergab eine starke Beschleunigung für die Gleichgewichtseinstellung der Veresterung mit Diolen sowie der Umesterung solcher Ester. Die Geschwindigkeit der Umesterung wurde an geeigneten Systemen mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie abgeschätzt und war gegenüber der unsubstituierten Verbindung bis 10^8 mal beschleunigt. Die meisten Verbindungen zeigten eine starke B – N-Koordination, wie im ^{11}B -NMR-Spektrum erkennbar war. Jedoch konnte ein einfacher Zusammenhang zwischen B – N-Koordination und katalytischer Wirksamkeit der Nachbargruppe nicht festgestellt werden. Nachbargruppen mit Sauerstoff, Schwefel oder Fluor zeigten weder eine Beschleunigung der Veresterung oder Umesterung noch eine Koordination mit dem Bor.

On the Chemistry of Binding Sites, IV¹⁾

On an Unusual Increase in Reactivity of Arylboronic Acids by Neighbouring Groups

ortho-Substituted arylboronic acids were investigated for subsequent use as binding sites. The introduction of different aminomethyl groupings resulted in a strong acceleration of the adjustment of the equilibrium of the esterification with diols as well as the transesterification of such esters. The rate of the transesterification was investigated with suitable systems by dynamic NMR spectroscopy. According to an estimation the enhancement compared with the unsubstituted compound amounted to 8 orders of magnitude. Most of the compounds showed a strong B – N-coordination as was shown by ^{11}B NMR. There proved, however, to be no simple relation between B – N-coordination and the catalytic activity of the neighbouring groups. Neighbouring groups containing oxygen, sulfur, and fluorine showed no enhancement of esterification or transesterification and no coordination with the boron.

Die Reaktion von Boronsäuren (Aryl- oder Alkyldihydroxyboranen) mit Diolen²⁾ in wäßriger Lösung ist die Grundlage für die vielfach angewendete Chromatographie an Boronsäure-enthaltenden Polymeren³⁾. Im Gegensatz dazu wird die Chromatographie in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln seltener durchgeführt, wofür u. a. ein Grund die langsamere Gleichgewichtseinstellung und die damit verbundene Peakverbreiterung bei der Chromatographie sein dürfte^{4,5)}.

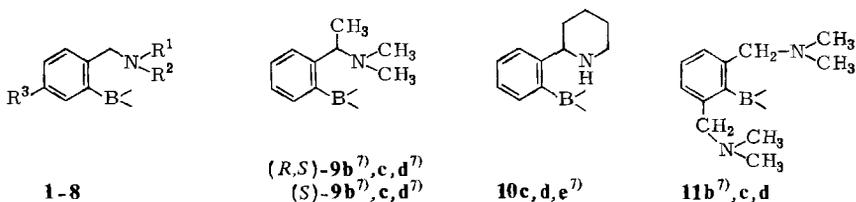
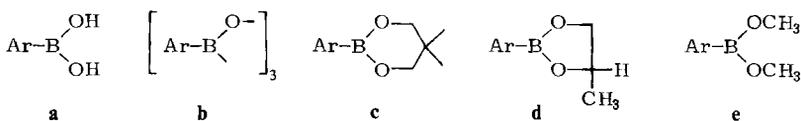
Bei unseren Arbeiten über enzym-analog gebaute Polymere⁶⁾ und bei der Entwicklung von Sorbentien für die chemoselektive Affinitätschromatographie^{1,5)} benötigten wir selektive Haftgruppen mit schneller Gleichgewichtseinstellung für nicht-wäßrige Systeme. Wir haben daher zunächst

an niedermolekularen Modellsubstanzen versucht, durch geeignete Nachbargruppenbeteiligung eine Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung zu erreichen. Im folgenden berichten wir über Ergebnisse unserer Untersuchungen an *ortho*-substituierten Phenylboronsäuren.

Bei der Auswahl geeigneter Nachbargruppen konnte auf die Beobachtungen zurückgegriffen werden, daß die Gleichgewichtseinstellung durch Zusatz von Piperidin sehr stark, wesentlich weniger jedoch durch Triethylamin beschleunigt wird⁵⁾. Da der *pK*-Wert beider Basen ähnlich ist, wurde die starke B–N-Koordination des Piperidins als Ursache angesehen. Gegenüber einer intermolekularen sollte eine intramolekulare B–N-Wechselwirkung wesentlich effektiver sein. Es wurden daher die in Schema 1 verzeichneten *ortho*-substituierten Phenylboronsäuren untersucht, in denen eine Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung zwischen Substituent und Boratom möglich erschien.

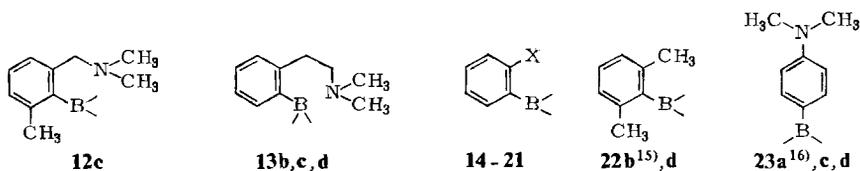
Schema 1

Verbindungstypen



	R ¹	R ²	R ³	Hergestellte Verbindungen
1	CH ₃	H	H	c , d
2	CH ₃	CH ₃	H	b ^{7,8)} , c , d ¹⁸⁾
3	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	b ⁷⁾ , c , d
4	CH ₃	CH ₃	N(CH ₃) ₂	b ⁷⁾ , c , d

	R ¹	R ²	R ³	Hergestellte Verbindungen
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	a , c , d
6			H	b , c , d
7	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	a , c , d
8	Ac	CH ₃	H	a ⁷⁾ , c , d



	X	Hergestellte Verbindungen
14	CH ₂ OCH ₃	b , c , d
15	CH ₂ SC ₂ H ₅	b , c , d
16	CF ₃	b ⁹⁾ , c , d
17	NO ₂	b ¹⁰⁾ , d

	X	Hergestellte Verbindungen
18	CHO	a ¹¹⁾ , c
19	H	b ¹²⁾ , c ¹⁷⁾ , d ¹⁷⁾
20	CH ₃	b ¹³⁾ , d ¹⁸⁾
21	OCH ₃	a ¹⁴⁾ , d

Die Synthese der Verbindungen

Die Ausgangsverbindungen **2b**^{7,8}, **8a**⁷, **16b**⁹, **17b**¹⁰, **18a**¹¹, **19b**¹², **20b**¹³, **21a**¹⁴, **22b**¹⁵ und **23a**¹⁶ wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. Die Synthese der Verbindungen **3b**, **4b**, (*R,S*)-**9b**, (*S*)-**9b**, **10e**, **11b** erfolgte einstufig durch *ortho*-Lithiierung der entsprechenden Benzylamine und Umsetzung mit Borsäure-trimethylester⁷. Die neuen Verbindungen **5a**, **6b**, **7a**, **14b**, **15b** wurden in Anlehnung an bekannte Verfahren⁸ in einem mehrstufigen Syntheseweg durch *N*-Bromsuccinimid-Bromierung eines geeignet substituierten *o*-Tolylboroxins zum Benzylbromid und nachfolgende Umsetzung mit dem entsprechenden Nucleophil hergestellt.

Zur Darstellung der β -(Dimethylamino)ethyl-Verbindung wurde 2-Brom-*N,N*-dimethyl- β -phenylethylamin¹⁹ nach Grignardierung und Umsetzung mit Borsäure-tri-*n*-butylester in das Boroxin **13b** übergeführt. Die Verbindungen **2** – **23** wurden entweder als Boronsäuren (**a**) oder als Boroxine (**b**) hergestellt und charakterisiert^{7,8,15}. Aus den Boroxinen (**b**) (bzw. Boronsäuren (**a**)) **2** – **23** ließen sich die cyclischen Ester **c** bzw. **d** durch Umsetzung mit äquivalenten Mengen an 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. an (*S*)-1,2-Propandiol erhalten.

Im Fall der Verbindungen **1c** und **1d** wurde als Ausgangsprodukt das 2,3-Dihydro-2-methyl-1*H*-2,1-benzazaborol-1-ol⁷ verwendet. 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol wurde als Diolkomponente gewählt, da es zum einen zwei primäre, äquivalente Hydroxylgruppen besitzt und zum anderen wegen des einfachen ¹H-NMR-Spektrums gut für dynamische NMR-Untersuchungen geeignet ist. (*S*)-1,2-Propandiol bildet cyclische 5-Ringester, deren Bildung sich aufgrund der unterschiedlichen optischen Rotation von Edukt und Produkt leicht polarimetrisch verfolgen läßt⁵.

Untersuchung der intramolekularen Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung am Bor

Zur Untersuchung der Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung zwischen Substituent und Bor benutzte man die ¹¹B-NMR-Spektroskopie, da die chemische Verschiebung im ¹¹B-NMR empfindlich auf den Hybridisierungsgrad am Bor reagiert. So ergeben sich z. B. für ein sp²-hybridisiertes Boratom in einem cyclischen Ester typische Signale bei 26 – 31 ppm (je nach Art des Ringes, bezogen auf BF₃ · (C₂H₅)₂O), die bei Koordination mit einem Donoratom und Umhybridisierung des Boratoms nach sp³ bis nach 3 – 10 ppm verschoben werden²⁰. Dazwischenliegende Werte können durch zwei verschiedene Effekte hervorgerufen werden^{18,21,22}:

1. Durch unterschiedliche Bindungsstärke der B – X-Bindung (Ausmaß des sp³-Charakters).

2. Durch ein schnelles Gleichgewicht zwischen sp³- und sp²-hybridisierten Borverbindungen, wobei lediglich ein austauschgemittelttes Signal im ¹¹B-Spektrum auftritt^{23,24}. Das Ausmaß beider Anteile läßt sich schwer abschätzen²⁵. Insgesamt nimmt die Wechselwirkung mit fallender Temperatur stark zu.

In Tab. 1 sind die Werte für die chemischen Verschiebungen im ¹¹B-NMR der cyclischen Ester **c** und **d** angegeben. Wie zu erwarten²⁰, zeigen Borolane (5gliedrige Ringe) eine systematische Verschiebung von 3 – 4 ppm im Vergleich zu den entsprechenden Borinanen (6gliedrige Ringe), doch ist die Tendenz der Verschiebungen in beiden Rei-

Tab. 1. B-N-Koordination und Geschwindigkeit des Esteraustauschs^{a)}

Substanz	¹¹ B-NMR		Koaleszenztemperaturen T_c in °C/ Δv in Hz		
	c	d	c (6-Ring) 5-CH ₃	d (5-Ring) 4(6)-CH ₂	d (5-Ring) 4-CH ₃
1	8.0	11.9	-2/11.4	0/12	+30
2	11.8	14.3	-45/13	-40/23	-10
3	11.6	13.9	-48/13.5	-45/18.5	-15
4	12.5	14.3	-57/12	-53/15	-25
5	20.5	n. b.	-37/10.5	-35/11	-20
6	19.4	15.4	-35/10.5	-30/17.4	-37
7	27.7	30.4	+18/11.6	+30/30.3	+20
8	26.8	31.5	120	120	120
(S)-9	10.5	13.6	+135 ± 20/13.2	+130 ± 20/11	+95
10	7.2	11.0	+68/9.6	+74/12	+95
11	13.9	14.6	>120	>120	>120
12	13.3	-	>120	>120	-
13	7.9	-	+6/11.9	n. b.	n. b.
14	27.3	32.2	>100	>100	-
15	27.5	31.0	>100	>100	-
16	27.4	31.2	-	-	-
17	-	31.1	-	-	-
18	27.5	-	>100	>100	-
19	-	31.0	>150	>150	-

a) ¹¹B-NMR in CDCl₃, bezogen auf externen Standard BF₃ · O(C₂H₅)₂. Koaleszenztemperaturen für die Umesterung entsprechend Gl. (3) und (2). Gemessen wurde die Koaleszenz im ¹H-NMR in [D₆]Aceton für die angegebenen Protonen des Esters c bzw. d. Weitere Einzelheiten siehe exp. Teil. - n. b. = nicht bestimmt.

hen im wesentlichen analog. Eine ausgeprägte Koordination zeigen nur N-haltige Nachbargruppen. Das Ausmaß der Koordination nimmt mit der Raumerfüllung der Substitution am Stickstoff stark ab (**1** (CH₂-NHCH₃) > **2** (CH₂-N(CH₃)₂) > **6** (CH₂-Piperidino) ≥ **5** (CH₂-NEt₂) > **7** (CH₂-N(*i*-Prop)₂), wobei im Diisopropylderivat **7** kaum noch eine B-N-Wechselwirkung bei Raumtemperatur erkennbar ist. Wie in anderen Fällen nachgewiesen²⁰⁾, spielt neben dem sterischen Einfluß auch die Elektronendichte am N eine erhebliche Rolle, wie die kaum nachweisbare Koordination im Amidderivat **8** im Vergleich mit dem sterisch ähnlichen Diethylderivat **5** zeigt. Schwach ist der Einfluß von zusätzlichen +M-Substituenten in *para*-Stellung zur Benzylgruppe (siehe **3** und **4**). Dagegen bewirkt überraschend eine α -ständige Methylgruppe (in **9**) eine Verstärkung der B-N-Wechselwirkung, wobei unklar bleibt, ob dies auf eine höhere Basizität am N oder auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Bei gleicher Diolkomponente erfolgt die B-N-Wechselwirkung in einem 6-Ring offenbar besser als in einem 5-Ring (vgl. **13c**: 7.9 ppm und **2c**: 11.8 ppm). Das Piperidin-Derivat **10c** zeigte die stärkste Verschiebung (7.2 ppm) aller hier synthetisierten Boronsäurederivate.

Außer im ¹¹B-NMR-Spektrum ließ sich das Ausmaß der Koordination am Bor auch im ¹H-NMR-Spektrum der Ester c erkennen (siehe auch Tab. 5 im experimentellen Teil). Der durch die Koordination verminderte -I-Effekt des Bors wirkte sich über das Sauerstoffatom hinweg auf die Methylenprotonen des Diolanteils aus, und man fand in Abhängigkeit von der Koordination bis zu 0,4 ppm Differenz in der Verschiebung²⁰⁾.

Weiterhin konnte ein durch die Koordination verringerter Elektronenbedarf am B auch am *ortho*-Wasserstoff im aromatischen System erkannt werden²⁷⁾, das vor allem bei den Boroxinen **b** weniger stark zu tieferen Feldern als in nichtkoordinierten Verbindungen verschoben ist (bis 1 ppm Verschiebung).

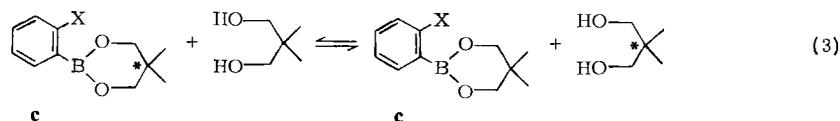
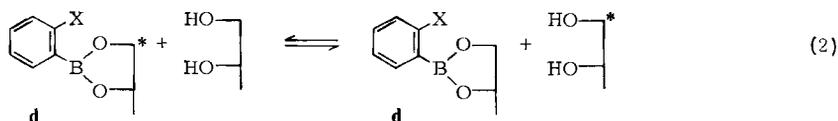
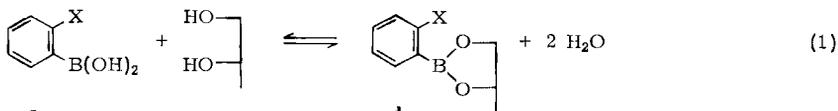
Diesen Ergebnissen zufolge müßte eigentlich die Mehrzahl der N-haltigen Verbindungen formelmäßig mit einer B–N-Bindung dargestellt werden, wie dies z. B. für **2** nach eingehender Untersuchung festgestellt wurde¹⁸⁾. Der Übersichtlichkeit halber wurde aber auf eine formelmäßige Wiedergabe der B–N-Bindung verzichtet.

Nachdem eine ausgeprägte B–N-Koordination beobachtet worden war, interessierte auch die mögliche Koordination mit anderen Lewis-Basen. Intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Bor und Sauerstoff, Schwefel oder Fluor konnten jedoch nicht beobachtet werden (siehe **14**–**18**). Offenbar ist die Wechselwirkungsenergie in diesen Fällen zu gering und kann durch die durch intramolekulare Anordnung hohe effektive Molarität (siehe z. B. 1. c.²⁸⁾) nicht kompensiert werden. Solche Wechselwirkungen sind allerdings bei ähnlichen Sauerstoff-, Schwefel- und Fluorverbindungen mit stärker Lewis-aciden Borverbindungen sogar intermolekular nachgewiesen²⁹⁾ oder im Fall von Boronsäureestern postuliert worden³⁰⁾. Auch die für Nitro-³¹⁾ und Aldehydgruppen^{29b,32)} beschriebene Koordination konnte in unseren Verbindungen nicht nachgewiesen werden³³⁾.

Untersuchung der Kinetik des Esteraustauschs

Zur Untersuchung der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung der Veresterungsreaktion (**1**) wurde zunächst eine bereits früher beschriebene Methode⁵⁾ benutzt, bei der die Bildung und die Hydrolyse der optisch aktiven Ester **d** polarimetrisch verfolgt wurde. Es traten bei dieser Untersuchungsmethode in einigen Fällen Schwierigkeiten auf.

Einmal war die Gleichgewichtseinstellung häufig so schnell, daß sie mit dieser Methodik nicht verfolgbar war. Bei langsameren Reaktionen zeigte sich eine Inhibitionsphase, man beobachtete neben der Veresterung eine ähnlich schnelle Umesterung sowie die reversible Bildung des Boroxins **b** aus der Boronsäure **a**. Die Auswertung dieser kinetischen Ergebnisse war somit stark erschwert.



Es wurde daher die Geschwindigkeit der eindeutiger verlaufenden Umesterungsreaktionen (2) und (3) gemessen und angenommen, daß wegen des ähnlichen Mechanismus von *Veresterung* und *Umesterung* die Effekte durch die Nachbargruppen parallel verlaufen.

Die langsameren Reaktionen einiger Verbindungen konnten gut durch Umesterung der optisch aktiven Ester **d** mit racemischem (*R,S*)-1,2-Propandiol polarimetrisch verfolgt werden (siehe Tab. 2). Alle Verbindungen wurden unter gleichen experimentellen Bedingungen untersucht, und es wurde als Vergleichswert jeweils die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Einstellung des Gleichgewichts angegeben.

Tab. 2. Geschwindigkeit des Esteraustauschs durch polarimetrische Untersuchung^{a)}

Substanz	Nachbargruppe X	Halbwertszeit $t_{1/2}$ [min]
(<i>S</i>)- 9d	-CH(CH ₃)-N(CH ₃) ₂	≈ 0.2
19d	H	1
16d	CF ₃	1
8d	CH ₂ -N(CH ₃)-COCH ₃	2
20d	CH ₃	5
21d	OCH ₃	18
15d	-CH ₂ SC ₂ H ₅	23
14d	-CH ₂ OCH ₃	33
23d	<i>p</i> -N(CH ₃) ₂	98

^{a)} Halbwertszeiten der Geschwindigkeit des Esteraustauschs der Ester **d** mit (*R,S*)-1,2-Propandiol entsprechend Gl (2). Die Geschwindigkeit wurde durch polarimetrische Messung ermittelt.

Für die Umesterung des Esters **19d** der unsubstituierten Phenylboronsäure erhielt man eine Halbwertszeit von etwa 1 min. *ortho*-Substituenten übten im wesentlichen entsprechend ihrer Raumerfüllung einen verlangsamenden Einfluß aus (H < CH₃ < OCH₃ < CH₂SC₂H₅ < CH₂OCH₃). Dieser Einfluß wurde bei der CF₃-Gruppe offenbar durch den -I-Effekt kompensiert, während ein +M-Effekt (siehe 4-(Dimethylamino)phenylboronsäureester **23d**) zu einer starken Verlangsamung führte. Im Fall der Verbindungen (*S*)-**9d** und **8d** mit N-haltigen Nachbargruppen wurde der verlangsamende sterische Einfluß z. T. durch einen Nachbargruppeneffekt durch den Stickstoff aufgehoben; sie esterten erheblich schneller um, als man aufgrund der sterischen Verhältnisse erwarten sollte.

Bei den meisten der neu synthetisierten Verbindungen mit N-haltigen Nachbargruppen wurde tatsächlich eine sehr starke Beschleunigung der Geschwindigkeit der *Umesterung* beobachtet, so daß eine polarimetrische Analyse nicht mehr möglich war. Für die Verfolgung der schnellen Kinetik der *Veresterung* von Boronsäuren in wäßriger Lösung war bei Untersuchungen von *Pizer*³⁴⁾ die Temperatursprung- und die Stopped-Flow-Methode herangezogen worden, die für unsere Zwecke beide nicht günstig waren. In einfacher Weise ließ sich die Kinetik der entarteten Umesterungen (2) und (3) mit Hilfe der dynamischen NMR-Spektroskopie untersuchen³⁵⁾. Bei einem schnellen Austausch nach Gl. (3) lag für die Protonen der Methylgruppen (wie auch für die der Methylengruppen) des Diols und des Esters **c** jeweils nur ein austauschgemittelttes Signal vor, das bei Temperaturniedrigung in die Signale der Einzelverbindungen (jeweils

Singulett) aufspaltete. Das gleiche galt für die CH_3 -Gruppe des 1,2-Propandiols und des Esters **d** nach Gl. (2), wobei Dubletts auftraten.

Während bei den häufig untersuchten intramolekularen, monomolekularen Prozessen aus der Koaleszenztemperatur und der Linienaufspaltung $\Delta\nu$ direkt die Geschwindigkeitskonstante des betreffenden Vorganges ermittelt werden kann, ist dies bei einem intermolekularen Austauschphänomen schwieriger³⁵⁾. Man beobachtet eine Konzentrationsabhängigkeit der Koaleszenztemperatur und benötigt zur Ermittlung von k die Kenntnis der Reaktionsordnung der Reaktionspartner. Für vergleichende Untersuchungen genügte es allerdings, die Verbindungen unter identischen Versuchsbedingungen zu vermessen (1:1 molares Verhältnis, 0,2 M in $[\text{D}_6]$ Aceton) und die Koaleszenztemperatur T_c zu ermitteln. T_c konnte dann in einer ersten groben Näherung als ein Maß für die Geschwindigkeit der Austauschreaktion herangezogen werden³⁶⁾.

In Tab. 1 sind die Koaleszenztemperaturen und die Linienaufspaltungen $\Delta\nu$ für die Umesterung der Ester **c** und **d** aufgeführt. Man erkennt, daß die Meßwerte für die 5- und 6gliedrigen Ester in ihrer Tendenz parallel gehen. Da die Meßwerte bei den Estern **c** wegen des Auftretens von Singulett genauere erhalten waren, werden nachfolgend vor allem diese diskutiert.

Man erhielt Koaleszenztemperaturen zwischen -57°C (**4c**) und $+135^\circ\text{C}$ ((**S**)-**9c**), wobei allerdings für die Umesterung der langsameren Verbindungen (die Ester von **8**, **11**, **12**, **14**–**21**, **22** und **23**) keine Koaleszenz erreicht werden konnte. Die Umesterung der Ester der unsubstituierten Phenylboronsäure war ebenfalls zu langsam, um bei dieser Methode bis 150°C (Acetonitril) noch Koaleszenz zu zeigen. Glücklicherweise überlappten die polarimetrische und die NMR-spektroskopische Untersuchungsmethode jedoch bei (**S**)-**9d**. Es war die schnellste Verbindung von Tab. 2 ($t_{1/2} = 0,2$ min) und zugleich die langsamste gerade noch meßbare in Tab. 1 ((**S**)-**9c**, $T_c = 135^\circ\text{C}$; (**S**)-**9d**, $T_c = 95^\circ\text{C}$). Damit können beide Gruppen von Daten verglichen werden.

Es ergab sich aus diesen orientierenden Untersuchungen zur Kinetik, daß durch Einführung einer *ortho*-ständigen Aminomethyl-Gruppierung eine außerordentlich große Beschleunigung des Esteraustauschs möglich ist. Nach einer Abschätzung^{37,38)} wird die Umesterung in **4c** und **2c** gegenüber der unsubstituierten Verbindung **19c** 10^7 - bis 10^8 -fach beschleunigt. Es handelt sich dabei also um einen ungewöhnlich großen Nachbargruppeneffekt.

Der Grund für diese starke Beschleunigung kann allerdings nicht mit einer B–N-Koordination erklärt werden, wie ein Vergleich der Koaleszenztemperaturen und ^{11}B -Verschiebungen (Tab. 1) ergibt³⁹⁾.

Während sich aus sterischen Gründen noch gut erklären läßt, daß **11c** und **12c** trotz guter B–N-Koordination nur langsam umestern, ist dies beim Diisopropyl-Derivat **7c** nicht möglich. Trotz einer sehr geringen oder nicht vorhandenen B–N-Koordination ist die Umesterung noch recht schnell, während die sterisch weniger anspruchsvolle *N*-Acetylgruppe in **8c** ohne B–N-Koordination nur noch langsam reagiert. Offensichtlich ist eine besonders starke B–N-Wechselwirkung, wie sie in **9c**, **10c** und **13c** vorliegt, für die Kinetik sogar recht ungünstig, da diese Verbindungen langsamer als z. B. **2c** umestern.

Es ist also durch Einführung geeigneter Nachbargruppen das ursprüngliche Ziel erreicht worden, Haftgruppen für Diole in organischen Lösungsmitteln mit sehr schneller

und reversibler Gleichgewichtseinstellung zu entwickeln. Weitere Untersuchungen sollen den Mechanismus dieser anchimeren Beschleunigung klären^{39a}).

Diese Arbeiten wurden durch den *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. *Mynott*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, und Herrn *Dölle*, Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf, für die Anfertigung der ¹¹B-NMR-Spektren; Herrn Dr. *Eckhard*, Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, für die Hochauflösungsmassenspektren. Frau Dr. *Dederichs* sind wir für die Überlassung von **18a** und **18c** und Frau *Karnuth* für ihre tüchtige Mitarbeit dankbar.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch Kofler-Weygand. – Optische Drehungen: Polarimeter 241 von Perkin-Elmer. – ¹H-NMR-Spektren: Varian-EM 390-Spektrometer (Tetramethylsilan interner Standard, $\delta = 0$, soweit nicht anders angegeben, in CDCl₃ als Lösungsmittel). – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Universität Düsseldorf oder Mikroanalytisches Laboratorium Dr.-F. Pascher, Bonn.

Darstellung der Boroxine b bzw. Boronsäuren a

2-[(Diethylamino)methyl]phenylboronsäure (5a): 3.0 g (5.08 mmol) 2,4,6-Tris[2-(brommethyl)phenyl]boroxin⁴⁰ in 120 ml wasserfreiem Toluol wurden mit 11.0 g (150 mmol) Diethylamin in 45 ml Toluol 15 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend noch 1 h auf 70°C erwärmt. Man filtrierte den Niederschlag ab, engte das Filtrat ein und trocknete den Rückstand i. Vak. Ausb. 2.1 g (67%), Schmp. 105–107°C. – ¹H-NMR: $\delta = 1.06$ (t, $J = 7.5$ Hz; 6H, CH₂CH₃), 2.74 (q, $J = 7.5$ Hz; 4H, CH₂CH₃), 3.72 (s; 2H, CH₂–N), 7.1–7.4 (m; 3H, arom. 3-, 4-, 5-H), 7.9–8.1 (m; 1H, arom. 6-H).

C₁₁H₁₈BNO₂ (207.1) Ber. C 63.80 H 8.76 N 6.76
Gef. C 63.85 H 8.78 N 6.50 Molmasse 207 (MS)

2-[(Diisopropylamino)methyl]phenylboronsäure (7a): Wie bei **5a** beschrieben, wurden 4.6 g (7.8 mmol) 2,4,6-Tris[2-(brommethyl)phenyl]boroxin mit 35 g (350 mmol) Diisopropylamin umgesetzt. Ausb. 3.8 g (69%), Schmp. 160°C (aus Benzol). – ¹H-NMR: $\delta = 1.11$ (d, $J = 7$ Hz; 12H, CH₃), 3.10 (sept; 2H, CH–N), 3.80 (s; 2H, CH₂–N), 7.1–7.3 (m; 3H, arom. 3-, 4-, 5-H), 7.8–8.0 (m; 1H, arom. 6-H).

C₁₃H₂₂BNO₂ (235.1) Ber. C 66.41 H 9.43 N 5.96
Gef. C 66.20 H 9.11 N 6.04 Molmasse 235 (MS)

2,4,6-Tris[2-(piperidinomethyl)phenyl]boroxin (6b): Wie bei **5a** beschrieben, setzte man 4.0 g (6.8 mmol) 2,4,6-Tris[2-(brommethyl)phenyl]boroxin mit 4.4 g (52 mmol) Piperidin in 80 ml Benzol um. Ausb. 2.9 g (71%), Schmp. 196–197°C (aus Toluol). – ¹H-NMR: $\delta = 1.35$ –1.8 (m; 6H, CCH₂C im Piperidinring), 2.55–2.85 (m; 4H, NCH₂C im Piperidinring), 3.90 (s; 2H, N–CH₂–Arom.), 7.05–7.35 (m; 3H, arom. 3-, 4-, 5-H), 7.55–7.75 (m; 1H, arom. 6-H).

C₃₆H₄₈B₃N₃O₃ (603.2) Ber. C 71.68 H 8.02 N 6.97 Gef. C 72.01 H 8.11 N 6.85

2,4,6-Tris[2-(methoxymethyl)phenyl]boroxin (14b): 20.0 g (33.9 mmol) 2,4,6-Tris[2-(brommethyl)phenyl]boroxin in 400 ml wasserfreiem Methanol wurden mit 25.0 g (462 mmol) Natriummethylat 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen erhitzte man den Rückstand 30 min mit 200 ml Wasser unter Rückfluß und säuerte die abgekühlte Lösung leicht an. Nach 5maliger Extraktion mit je 100 ml Diethylether engte man die Etherphasen ein und trocknete das zurückbleibende hellgelbe Öl 5 d bei 60°C über P₄O₁₀ im Vakuumtrockenschrank. Unter Feuchtigkeitsaus-

schluß kristallisierte man aus *n*-Hexan. Ausb. 11.0 g (73%) vom Schmp. 70°C. Die Substanz ist stark hygroskopisch und daher schwer analysenrein zu erhalten. – ¹H-NMR: δ = 3.42 (s; 3H, OCH₃), 4.89 (s; 2H, CH₂), 7.3–7.5 (m; 3H, arom. 3-, 4-, 5-H), 7.9–8.0 (m; 1H, arom. 6-H).

C₂₄H₂₇B₃O₆ (443.9) Ber. C 64.94 H 6.13 Gef. C 63.42 H 6.20

2,4,6-Tris[2-[(ethylthio)methyl]phenyl]boroxin (15b): Zu einer Lösung von 70 ml Ethanthiol in 30 ml wasserfreiem Ethanol wurden bei 0°C unter N₂ 27.0 g (500 mmol) Natriummethylat gegeben. Nach dem Anwärmen der Suspension auf Raumtemp. gab man innerhalb von 45 min 25.0 g (42.4 mmol) 2,4,6-Tris[2-(brommethyl)phenyl]boroxin hinzu. Nach 2 h bei Raumtemp. entfernte man das Lösungsmittel i. Vak. Durch mehrfaches Abdestillieren mit Diethylether entfernte man Reste des Ethanthiols. Der Rückstand wurde 20 min mit 400 ml Wasser gerührt, die wäßrige Phase 4mal mit je 100 ml Chloroform extrahiert, anschließend mit halbkonz. Salzsäure angesäuert und nochmals 5mal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen wurden mit Wasser gewaschen und i. Vak. eingeengt. Das zurückbleibende Öl trocknete man 5 d bei 40°C über P₄O₁₀. Der gebildete Feststoff wurde mit *n*-Heptan digeriert und gereinigt. Ausb. 11.7 g (52%), Schmp. 54°C. – ¹H-NMR: δ = 1.15 (t; 3H, CH₃), 2.41 (q; 2H, CH₂CH₃), 4.18 (s; 2H, Ar–CH₂), 7.2–7.5 (m; 3H, arom. 3-, 4-, 5-H), 8.1–8.2 (m; 1H, arom. 6-H).

C₂₇H₃₃B₃S₃O₃ (534.2) Ber. C 60.71 H 6.23
Gef. C 59.86 H 6.34 Molmasse 534 (MS)

2,4,6-Tris[2-[2-(dimethylamino)ethyl]phenyl]boroxin (13b): Zur Synthese ging man vom 2-Bromtoluol aus, das mit *N*-Bromsuccinimid in das 2-Brombenzylbromid⁴¹⁾ übergeführt wurde. Umsetzung mit Cyanid ergab das 2-Brombenzylcyanid⁴²⁾, welches durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid/Aluminiumchlorid zum 2-Brom-β-phenylethylamin reagierte. Durch *Leuckart-Wallach*-Alkylierung erhielt man das 2-Brom-*N,N*-dimethyl-β-phenylethylamin¹⁹⁾. Hiervon setzte man 19.0 g (83.3 mmol) mit 2.1 g (86 mmol) aktiviertem Magnesium und 30 ml Tetrahydrofuran zur Grignard-Verbindung um. Anschließend kühlte man auf –60°C ab und tropfte in eine gleichfalls auf –60°C gekühlte Lösung von 20.0 g (86.9 mmol) Tri-*n*-butylborat in 100 ml Tetrahydrofuran. Man ließ über Nacht auf Raumtemp. erwärmen und hydrolysierte dann mit 150 ml Wasser. Das Lösungsmittel entfernte man i. Vak., das entstandene *n*-Butanol azeotrop durch mehrfaches Abdestillieren mit Wasser. Durch mehrfaches Abdestillieren mit Toluol überführte man in das Boroxin **13b**. Die Verbindung konnte nicht kristallin erhalten werden. Ausb. 6.2 g (43%). – ¹H-NMR: δ = 2.31 (s; 6H, N–CH₃), 3.13 (br. s; 4H, CH₂–CH₂), 7.05–7.82 (m; 4H, arom. H). C₃₀H₄₂¹¹B₃N₃O₃ Ber. 525.3505 Gef. 525.3522 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Ester: Äquimolare Mengen des entsprechenden Boroxins **b** oder der Boronsäure **a** mit (*S*)-1,2-Propandiol bzw. 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol werden mit Toluol unter Wasserabscheidung erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand destilliert oder kristallisiert. Die Daten sind in Tab. 3 und 4 zusammengefaßt.

2-[2-[(Dimethylamino)methyl]-6-methylphenyl]-5,5-dimethyl-1,3,2-dioxaborinan (12c): Wie bei **5a** beschrieben, setzte man 11.0 g (17.4 mmol) nicht gereinigtes 2,4,6-Tris[2-(brommethyl)-6-methylphenyl]boroxin¹⁵⁾ mit 50 ml Dimethylamin in 200 ml Benzol um. Das so erhaltene nicht gereinigte 2,4,6-Tris[2-[(dimethylamino)methyl]-6-methylphenyl]boroxin wurde analog einem Verfahren von *Lauer* und *Wulff*⁷⁾ als Methylester gereinigt. Der Methylester wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung der Ester mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol umgesetzt. Ausb. 4.0 g (30%). Die Daten des Produkts sind in Tab. 3 aufgeführt.

NMR-Spektroskopie

Die ¹¹B-NMR-Spektren wurden im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Düsseldorf und im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, gemessen.

Tab. 3. Neu synthetisierte Ester des 2,2-Dimethyl-1,3-propanediols

	-1,3,2-dioxaborinan	Ausb. [%]	Schmp.[°C] (Sdp.[°C]/Torr)	Summenformel (Molmasse)	MS (<i>m/e</i>)	Analysen C H N
1c	5,5-Dimethyl-2-[2-(methylamino)methyl]-phenyl]-	84	136 – 137	C ₁₃ H ₂₀ BNO ₂ (233.1)	233	Ber. 66.98 8.65 6.01 Gef. 67.07 8.61 6.27
2c	2-[2-(Dimethylamino)methyl]phenyl]-5,5-dimethyl-	76	101 – 102	C ₁₄ H ₂₂ BNO ₂ (247.1)	247	Ber. 68.04 8.97 5.67 Gef. 68.09 9.08 5.68
3c	2-[2-(Dimethylamino)methyl]-5-methoxyphenyl]-5,5-dimethyl-	71	103 – 104 (130/0.1)	C ₁₅ H ₂₄ BNO ₃ (277.2)	277	Ber. 65.00 8.73 5.05 Gef. 65.04 8.89 4.87
4c	2-[5-(Dimethylamino)-2-(dimethylamino)methyl]phenyl]-5,5-dimethyl-	67	100 – 101 (108/0.02)	C ₁₆ H ₂₇ BNO ₂ (290.2)	290	Ber. 66.22 9.38 9.65 Gef. 66.44 9.66 9.66
5c	2-[2-(Diethylamino)methyl]phenyl]-5,5-dimethyl-	79	(105 – 110/0.1)	C ₁₅ H ₂₆ BNO ₂ (275.2)	275	Ber. 69.83 9.52 5.09 Gef. 69.70 9.84 4.85
6c	5,5-Dimethyl-2-[2-(piperidinomethyl)phenyl]-	87	42 (105/0.1)	C ₁₇ H ₂₆ BNO ₂ (287.2)	287	Ber. 71.09 9.12 4.88 Gef. 71.22 9.22 4.91
7c	2-[2-(Diisopropylamino)methyl]phenyl]-5,5-dimethyl-	70	(150 – 152/0.1)	C ₁₈ H ₃₀ ¹¹ BNO ₂	303	Ber. 303.2370 Gef. 303.2395 (MS)
8c	2-[2-(Acetyl(methylamino)methyl]phenyl]-5,5-dimethyl-	80	(130 – 140/0.1)	C ₁₅ H ₂₂ BNO ₃ (275.2)	275	Ber. 65.48 8.06 5.09 Gef. 65.44 8.13 5.06
(S)-9c	2-[2-(1S)-1-(Dimethylamino)ethyl]phenyl]-5,5-dimethyl-	82	79	C ₁₅ H ₂₄ BNO ₂ (261.2)	261	Ber. 68.98 9.26 5.36 Gef. 69.01 9.55 5.14
(R,S)-9c	2-[2-(1R,S)-1-(Dimethylamino)ethyl]phenyl]-5,5-dimethyl-	70	96 – 97	C ₁₅ H ₂₄ BNO ₂ (261.2)	261	Ber. 68.98 9.26 5.36 Gef. 69.00 9.40 5.57
10c	5,5-Dimethyl-2-[2-(2-piperidyl)phenyl]-	81	185	C ₁₆ H ₂₄ BNO ₂ (273.2)	273	Ber. 70.35 8.86 5.13 Gef. 70.44 8.86 5.19
11c	2-[2,6-Bis[(dimethylamino)methyl]phenyl]-5,5-dimethyl-	80	65 – 67 (110/0.1)	C ₁₇ H ₂₀ BNO ₂ (304.2)	261	Ber. 67.11 9.61 9.21 Gef. 66.90 9.67 8.92
12c	2-[2-(Dimethylamino)methyl]-6-methylphenyl]-5,5-dimethyl-	s. exp. Teil	(103 – 104/0.05)	C ₁₅ H ₂₄ BNO ₂ (261.2)	261	Ber. 68.98 9.26 5.36 Gef. 68.88 9.55 5.42
13c	2-[2-(2-(Dimethylamino)ethyl]phenyl]-5,5-dimethyl-	60	108 – 109	C ₁₅ H ₂₄ BNO ₂ (261.2)	261	Ber. 68.98 9.26 5.36 Gef. 68.93 9.18 5.37
14c	2-[2-(2-(Methoxymethyl)phenyl]-5,5-dimethyl-	82	(106/0.01)	C ₁₃ H ₁₉ BO ₃ (234.1)	234	Ber. 66.70 8.18 Gef. 66.64 8.08

Tab. 3 (Fortsetzung)

	-1,3,2-dioxaborolan	Ausb. [%]	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/Torr)	Summenformel (Molmasse)	MS (m/e)	Analysen C H N
15c	2-[2-(Ethylthio)methyl]phenyl]-5,5-dimethyl-	78	(136/0.01)	C ₁₄ H ₂₁ BO ₂ S (264.2)	264	Ber. 63.65 8.01 Gef. 63.83 8.20
16c	5,5-Dimethyl-2-[2-(trifluormethyl)phenyl]-	73	(83/0.2)	C ₁₂ H ₁₄ BF ₃ O ₂ (258.1)	258	Ber. 55.85 5.47 Gef. 55.95 5.46
18c	2-(2-Formylphenyl)-5,5-dimethyl-	88	(93 - 94/0.02)	C ₁₂ H ₁₅ BO ₃ (218.1)	218	Ber. 66.10 6.93 Gef. 66.19 7.10
23c	2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-5,5-dimethyl-	45	155	C ₁₃ H ₂₀ BNO ₂ (233.1)	233	Ber. 66.98 8.65 6.01 Gef. 66.95 8.58 6.08

Tab. 4. Neu synthetisierte Ester des (S)-1,2-Propandiols

	-1,3,2-dioxaborolan	Ausb. [%]	[M] ₃₆₅ ^{a)}	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/Torr)	Summenformel (Molmasse)	MS (m/e)	Analysen C H N B
1d	(4S)-4-Methyl-2-[2-(methylamino)methyl]phenyl]-	72	+126	133	C ₁₁ H ₁₆ BNO ₂ (205.1)	205	Ber. 64.43 7.86 6.83 5.27 Gef. 64.56 7.89 6.85 5.27
3d	2-[2-(Dimethylamino)methyl]-5-methoxyphenyl)-(4S)-4-methyl-	75	+102	(125/0.1)	C ₁₃ H ₂₀ BNO ₃ (249.1)	249	Ber. 62.68 8.09 5.62 Gef. 62.46 8.06 5.42
4d	2-[5-(Dimethylamino)-2-(dimethylamino)methyl]phenyl)-(4S)-4-methyl-	70	+143	(126/0.04)	C ₁₄ H ₂₃ ¹¹ BN ₂ O ₂	262	Ber. 262.1853 Gef. 262.1854 (MS)
5d	2-[2-(Diethylamino)methyl]phenyl)-(4S)-4-methyl-	84	+109	(95 - 100/0.1)	C ₁₁ H ₂₂ BNO ₂ (247.2)	247	Ber. 68.04 8.47 5.67 Gef. 67.98 9.28 5.47
6d	(4S)-4-Methyl-2-[2-(piperidinomethyl)phenyl]-	70	+105	(100 - 102/0.1)	C ₁₁ H ₂₂ BNO ₂ (259.2)	259	Ber. 69.52 8.56 5.40 Gef. 69.63 8.77 5.17
7d	2-[2-[(Diisopropylamino)methyl]phenyl)-(4S)-4-methyl-	83	+176	(130/0.1)	C ₁₆ H ₂₆ BNO ₂ (275.2)	275	Ber. 69.83 9.52 5.09 Gef. 69.56 9.76 4.80
8d	2-[2-[(Acetyl)methylamino)methyl]phenyl)-(4S)-4-methyl-	80	+101	(132 - 135/0.05)	C ₁₃ H ₁₈ BNO ₃ (247.1)	247	Ber. 63.19 7.34 5.67 Gef. 63.35 7.16 5.45
(S)-9d	2-[2-[(1S)-1-(Dimethylamino)ethyl]phenyl)-(4S)-4-methyl-	80	+181	(110/0.05)	C ₁₃ H ₂₀ BNO ₂ (233.1)	233	Ber. 66.98 8.65 6.01 Gef. 66.67 8.79 5.76
(R,S)-9d	2-[2-[(1R,S)-1-(Dimethylamino)ethyl]phenyl)-(4S)-4-methyl-	89	+122	(110/0.05)	C ₁₃ H ₂₀ BNO ₂ (233.1)	233	Ber. 66.98 8.65 6.01 Gef. 66.51 8.78 6.30

Tab. 4 (Fortsetzung)

	-1,3,2-dioxaborolan	Ausb. [%]	$[M]_{365}^{20a)}$	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/Torr)	Summenformel (Molmasse)	MS (m/e)	C	H	N	Analysen
10d	(4S)-4-Methyl-2-[2-(2-piperidyl)-phenyl]-	76	+134	167-168	$C_{14}H_{20}BNO_2$ (245.1)	245	Ber. 68.60 Gef. 68.36	8.22 8.22	5.71 5.53	5.71 5.53
11d	2-[2,6-Bis[(dimethylamino)methyl]-phenyl]-(4S)-4-methyl-	73	+172	32-33.5 (112/0.01)	$C_{15}H_{25}BN_2O_2$ (276.2)	276	Ber. 65.22 Gef. 65.06	9.14 9.37	10.14 9.99	10.14 9.99
13d	2-[2-(2-Dimethylamino)ethyl]phenyl]-(4S)-4-methyl-	62		171	$C_{13}H_{20}BNO_2$ (233.1)		Ber. 233.1587 Gef. 233.1589 (MS)			
14d	2-[2-(Methoxymethyl)phenyl]-(4S)-4-methyl-	81	+121	(104/0.2)	$C_{11}H_{15}BO_3$ (206.1)		Ber. 64.12 Gef. 63.82	7.34 7.45		
15d	2-[2-[(Ethylthio)methyl]phenyl]-(4S)-4-methyl-	72	+89	(118/0.2)	$C_{12}H_{17}BO_2S$ (236.1)	236	Ber. 61.04 Gef. 61.22	7.26 7.25		
16d	(4S)-4-Methyl-2-[2-(trifluormethyl)-phenyl]-	83	+88	(71/0.4)	$C_{10}H_{10}BF_3O_2$ (230.0)	230	Ber. 52.22 Gef. 52.07	4.38 4.37		
17d	(4S)-4-Methyl-2-(2-nitrophenyl)-	72	+24 (546) Dn	(97/0.01)	$C_9H_{10}BNO_4$ (207.0)		Ber. 52.22 Gef. 52.00	4.87 4.97	6.77 6.65	6.77 6.65
21d	2-(2-Methoxyphenyl)-(4S)-4-methyl-	77	+158	(61/0.07)	$C_{10}H_{13}BO_3$ (192.0)	192	Ber. 62.55 Gef. 62.59	6.82 6.69		
22d	2-(2,6-Dimethylphenyl)-(4S)-4-methyl-	70	+60	(62-64/0.01-0.02)	$C_{11}H_{15}BO_2$ (190.1)	190	Ber. 69.52 Gef. 69.62	7.96 7.96		
23d	2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-(4S)-4-methyl-	40	+155	96 (92/0.2)	$C_{11}H_{16}BNO_2$ (205.1)	205	Ber. 64.43 Gef. 64.52	7.86 7.83	6.83 6.86	6.83 6.86

a) Molare Drehungen $[M]_{365}^{20}$ in Acetonitril ($c \approx 0.02$ mol/l) bei 365 nm; in einem Fall (**17d**) in Dioxan bei 546 nm.

Tab. 5. ¹H-NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen^{a)}

Verb.	a	b	ortho-H im Aromaten		d	5,5-(CH ₃) ₂ in c	4,6-CH ₂ in c	NCH ₃ in c	CH ₂ -phenyl in c	4-CH ₃ in d
1	/	/	≈7.5		≈7.4	0.97	3.49	2.37	3.61	1.18
2	/	/	7.55-7.7		7.42-7.6	1.06	3.62	2.55	3.77	1.29
3	/	/	7.13		≈7.0	1.04	3.64	2.55	3.71	1.29
4	/	/	n. z.		≈7.0	1.03	3.61	2.52	3.80	1.30
5	7.9-8.1	/	≈7.5		≈7.6	1.05	3.65	-	3.87	1.33
6	/	/	7.31-7.5b)		7.35-7.55	1.02b)	3.67b)	-	3.58b)	1.30
7	7.8-8.0	/	≈7.6		≈7.65	1.06	3.74	-	3.87	1.37
8	≈7.65	/	≈7.5		≈7.8b)	0.99	3.49	2.89; 2.94 (Z,E)	3.62	1.37b)
(S)-9	/	/	7.5-7.75		7.5	1.04	3.59	3.42	4.15 (1H)	n. z.
10	/	/	/		7.4-7.5	0.98	3.45	-	-	1.15
11	/	-	-		-	1.10	3.45	2.35	3.65	1.33
13	/	≈7.8	7.63-7.77		≈7.9	1.09	3.70	2.47	3.03	1.38
14	/	7.9-8.0	7.6-7.73b)		7.68-7.83b)	1.02b)	3.76b)	-	4.63b)	1.35b)
15	/	8.1-8.2	7.63-7.77b)		7.67-7.80b)	1.01b)	3.75b)	-	4.00b)	1.39b)
16	/	8.1-8.4	≈7.77b)		≈7.9b)	1.03b)	3.78b)	-	-	1.41b)
17	/	8.1-8.2c)	/		≈8.5b)	/	/	/	/	1.39b)
18	7.9b)	/	7.80		7.80	1.09	3.79	/	10.46 (CHO)	/
19	/	8.25	7.8		7.85	1.00	3.80	-	-	1.35
20	/	8.2	/		7.65	/	/	/	/	1.33
21	7.95	/	/		7.76	/	/	/	/	1.39
22	/	-	/		-	/	/	/	/	1.35
23	7.25	/	7.57		7.68	0.98	3.67	2.92	/	1.40

a) Die Spektren (90 MHz) wurden, wenn nicht anders vermerkt, in CDCl₃ gemessen: b) in [D₆]Aceton, c) in [D₆]Aceton/D₂O (1:1), n. z. = nicht zugeordnet; / = nicht gemessen; - = nicht vorhanden.

^1H -NMR-spektroskopische Messungen führte man mit dem Varian EM 390 durch. Die Temperatureichung erfolgte mit Methanol bei tieferen Temperaturen und mit Ethylenglycol bei höherer Temperatur nach den Angaben des Geräteherstellers.

Koaleszenztemperaturen für die Umesterung von **c** und **d** wurden für alle Verbindungen unter Standardbedingungen bestimmt. Dazu stellte man 0.2 M Lösungen der Ester **c** und **d** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ her und brachte die Konzentrationen an (*S*)-1,2-Propandiol bzw. 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol ebenfalls auf 0.2 M. Durch mehrere Messungen in der Nähe des Koaleszenzpunktes bestimmte man T_c . Im Fall der Umesterung von **c** ließ sich die Bestimmung in einer Probe auf $\pm 1^\circ\text{C}$, im Falle von **d** auf $\pm 5^\circ\text{C}$ genau durchführen. Bei der Durchführung der Messungen wurde aus Zeitgründen auf mögliche höhere Genauigkeit verzichtet. Fehlermöglichkeiten lagen in der Reproduzierbarkeit der Temperaturmessung, der Einwaage der Substanzen und in unterschiedlichen Temperaturequilibrationszeiten. Insgesamt dürften die angegebenen T_c -Werte im Fall von **c** höchstens einen Fehler von $\pm 5^\circ\text{C}$, im Fall von **d** von $\pm 10^\circ\text{C}$ aufweisen.

Polarimetrische Messungen

5 ml einer 0.02 M Lösung des Esters **d** in trockenem Acetonitril wurden mit 4 μl (*R,S*)-1,2-Propandiol versetzt (etwa 0.01 M) und die Mischung in einer 5-ml-Küvette von 10 cm Länge unter Feuchtigkeitsausschluß in ihrer optischen Drehung verfolgt. Benutzt wurde das Perkin-Elmer-Polarimeter 241 bei 365 nm, wobei die Änderung auf einem Schreiber registriert wurde.

Als Beispiel sei die Umesterung von **20d** beschrieben: $[\alpha]_{365}^{20} = 7.38$, Anfangswert $\alpha = 0.394$, Endwert $\alpha = 0.318$, Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung $t_{1/2} = 5$ min.

- 1) III. Mitteil.: G. Wulff, Pure Appl. Chem. **54**, 2093 (1982).
- 2) Übersicht siehe z. B.: R. J. Ferrier, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. **35**, 31 (1978).
- 3) ^{3a)} H. Carlsohn und M. Hartmann, Acta Polym. **30**, 420 (1979). – ^{3b)} W. Kliegel, Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie, Springer Verlag, Berlin 1980. – ^{3c)} Amicon Corp., Boronate Ligands in Biochemical Separation, Amicon Corporation, Danvers 1981.
- 4) G. Wulff und W. Vesper, J. Chromatogr. **167**, 171 (1978); M. Glad, S. Ohlson, L. Hansson, M. Mansson und K. Mosbach, ebenda **200**, 254 (1980).
- 5) G. Wulff, W. Dederichs, R. Grotstollen und C. Jupe, in T. C. J. Gribnau, J. Visser, R. J. F. Nivard (Hrsg.), Affinity Chromatography and Related Techniques, S. 207, Elsevier Scientific Publishing Comp., Amsterdam 1982.
- 6) Siehe z. B.: G. Wulff, R. Kemmerer, J. Vietmeier und H.-G. Poll, Nouv. J. Chim. **6**, 681 (1982), und dort zitierte frühere Arbeiten.
- 7) M. Lauer und G. Wulff, J. Organomet. Chem. **256**, 1 (1983).
- 8) R. T. Hawkins und H. R. Snyder, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3863 (1960).
- 9) L. Santucci, L. Tavoletti und D. Montalbano, J. Org. Chem. **27**, 2257 (1962).
- 10) W. Seaman und J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **53**, 711 (1931).
- 11) M. J. S. Dewar und R. C. Dougherty, J. Am. Chem. Soc. **86**, 433 (1964).
- 12) M. Washburn, E. Levens, Ch. F. Albright und F. A. Billig, Org. Synth., Coll. Vol. IV, S. 68 (1963).
- 13) W. König und W. Scharnbeck, J. Prakt. Chem. **236**, 153 (1930).
- 14) C. A. Eggers und S. F. A. Kettle, Inorg. Chem. **6**, 160 (1967).
- 15) R. T. Hawkins, W. J. Lennarz und H. R. Snyder, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3053 (1960).
- 16) H. A. Staab und B. Meissner, Liebigs Ann. Chem. **753**, 80 (1971).
- 17) R. A. Bowie und O. C. Musgrave, J. Chem. Soc. **1963**, 3945.
- 18) T. Burgemeister, R. Grobe-Einsler, R. Grotstollen, A. Mannschreck und G. Wulff, Chem. Ber. **114**, 3403 (1981).
- 19) Sahyun Laboratories (Erf. M. Sahyun und J. A. Faust), US-Pat. 3089826 (14. Mai 1963) [Chem. Abstr. **59**, 12705h (1963)].
- 20) Eine Übersicht geben: H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Springer Verlag, Berlin 1978.
- 21) M. Phillip und M. L. Bender, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **68**, 478 (1971).
- 22) V. S. Bogdanov, V. G. Kiselev, A. D. Naumov, L. S. Vasiliev, V. P. Dmitrikov, V. A. Dorokhov und B. M. Mikhailov, J. Gen. Chem. USSR **42**, 1539 (1972).

- 23) R. Contreras, C. Garcia, T. Mancilla und B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **246**, 213 (1983).
- 24) Vor kurzem wurde erstmalig die Aufspaltung eines B–N-kooordinierten und nicht koordinierten ^{11}B in der ^{11}B -NMR-Spektroskopie beschrieben. Siehe: M. Yalpani und R. Boese, *Chem. Ber.* **116**, 3347 (1983).
- 25) Manche Autoren berücksichtigen in ihrer Diskussion vereinfachend lediglich die Bindungsstärke (siehe z. B. R. Csuk, H. Hönlig und C. Romanin, *Monatsh. Chem.* **113**, 1025 (1982)).
- 26) Zur Korrelation von ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten siehe z. B.: P. N. Gates, E. J. Mc Lauchlan und E. F. Mooney, *Spectrochim. Acta* **21**, 1445 (1965).
- 27) Vgl. auch: O. Exner und R. Bose, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **39**, 2234 (1974).
- 28) A. J. Kirby, *Adv. Phys. Org. Chem.* **17**, 183 (1980).
- 29) 29a) V. G. Tsvetkov, V. N. Alyasov, Yu. A. Aleksandrov, V. P. Maslennikov, N. V. Balkshina und B. I. Kozyrkin, *J. Gen. Chem. USSR* **49**, 2124 (1979). – 29b) B. M. Mikhailov, T. K. Baryshnikova und A. S. Shaskov, *J. Organomet. Chem.* **219**, 301 (1981). – 29c) Siehe auch A. Pelter und K. Smith, in: D. H. R. Barton und W. Ollis (Hrsg.), *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. III, S. 687, Pergamon Press, Oxford 1979.
- 30) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 569 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 555 (1982).
- 31) B. Betman, G. E. K. Branch und D. L. Yabroff, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1865 (1934); R. Hemming und D. G. Johnston, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 314; W. Kliegel und E. Ahlenstiel, *Chem. Ber.* **110**, 1623 (1977).
- 32) S. J. Rettig und J. Trotter, *Can. J. Chem.* **54**, 1168 (1976).
- 33) Untersuchungen mit anderen O-, S- oder N-haltigen Nachbargruppen ergaben ähnliche Ergebnisse. U. W. Gerwarth, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 1408 (1977).
- 34) L. Babcock und R. Pizer, *Inorg. Chem.* **19**, 56 (1980), und frühere dort zitierte Literatur.
- 35) Übersichten zur dynamischen NMR-Spektroskopie intermolekularer Austauschvorgänge siehe z. B.: 35a) L. M. Jackman, *Dynamic nuclear magnetic resonance*, Academic Press 1975. – 35b) A. Steigel, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, *NMR 15: Dynamic NMR Spectroscopy*, Springer Verlag 1978. – 35c) J. Sandstroem, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press 1982. – 35d) G. Binsch und H. Kessler, *Angew. Chem.* **92**, 445 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 411 (1980).
- 36) Für einige ausgewählte Verbindungen wird z. Z. eine genauere Auswertung mit Hilfe der Linienformanalyse^{35d)} durchgeführt, bei der auch die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante ermittelt werden soll.
- 37) Zur Abschätzung der Reaktionsbeschleunigung wurden zunächst die Verbindungen **4c** ($T_c = -57^\circ\text{C}$) und (**S**)-**9c** ($T_c = +135^\circ\text{C}$) verglichen. Da in beiden Fällen, wie in allen anderen auch, genau gleiche Konzentrationen verwendet wurden, ließ sich aus T_c eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung bei der Koaleszenztemperatur ($k_c = \frac{\pi \cdot \Delta\nu}{\sqrt{2}}$) und daraus die freie Aktivierungsenthalpie bei dieser Temperatur ($\Delta G^\ddagger = 0.01914 \cdot T_c \left[\log \frac{T_c}{k_c} + 10.32 \right]$) zu 46.4 kJ/mol bzw. 89.5 kJ/mol berechnen. Um die Geschwindigkeit bei gleicher Temperatur zu vergleichen, wird ΔS^\ddagger als von vergleichbarer Größenordnung angenommen³⁸⁾ und k bei 300 K jeweils nach der Eyringschen Gleichung ausgerechnet. Es ergab sich ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von $3 \cdot 10^7$. Da der unsubstituierte Phenylboronsäureester **19d** etwa 5mal langsamer als (**S**)-**9d** ist, resultiert insgesamt eine mehr als 10^8 -fache Reaktionsbeschleunigung. Entsprechend ergibt sich eine Reaktionsbeschleunigung von $5 \cdot 10^7$ zwischen **19c** und **2c**.
- 38) H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 219 (1970).
- 39) In der Literatur wird als Folge der B–N-Koordination meist eine erhöhte Hydrolysestabilität gefunden, jedoch bezieht sich die Stabilität hier durchweg auf die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts und nicht auf die Kinetik des Austauschs. Siehe z. B.: R. Clement und M. Francois, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **265**, 923 (1967); A. Jończyk, B. Serafin und H. Rutkowska, *Rocz. Chem.* **45**, 1793 (1971).
- 39a) G. Wulff, M. Lauer und H. Böhnke, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 40) H. R. Snyder, A. J. Reedy und W. J. Lennarz, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 835 (1958).
- 41) J. Kenner und J. Wilson, *J. Chem. Soc.*, **1927**, 1108.
- 42) S. Opolski, L. Czaporowski und J. Zacharski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49**, 2283 (1916).