

Borylierung von Aminosäuren mit einem Amino-imino-boran

Gilbert Geisberger und Heinrich Nöth*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 3. November 1989

Key Words: *N*-Boryl amino acid esters / *N,N*-Dimethyl amino acid boryl esters / *N*-Boryl amino acid boryl esters / 1,3,2-Oxazaborolidin-5-on derivatives

Contributions to the Chemistry of Boron, 202¹⁾. – Borylation of Amino Acids by an Amino-imino-borane

Reactions of (*tert*-butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane (**3**) with amino acid esters or *N,N*-dimethyl amino acids lead to the *N*-borylated products **5** and boryl esters **11**, respectively. Amino acids and **3** yield the *O,N*-bis-boryl compounds **13** and/or 1,3,2-oxazaborolidin-5-ones **14**, depending on the size of the organyl substituent R at the α -carbon atom of the amino acid. Increasing the bulk of this group favours the

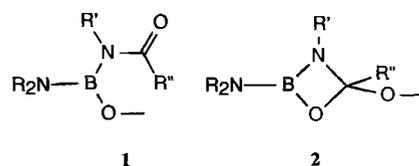
formation of **14** with elimination of *tert*-butylamine. The five-membered OBNCC ring of **14** is planar according to an X-ray structure analysis of **14e**. (2,6-Diisopropylphenylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane reacts with amino acids similar to **3**, but tetramethylpiperidine is eliminated on ring formation to produce **20**. *N*-Monoalkyl amino acids and **3** predominantly give oxazaborolidin-5-ones.

Die Strahlentherapie von Carcinomen mit langsamen Neutronen erfordert trotz des hohen Absorptionsquerschnitts von ¹⁰B nicht nur ¹⁰B-angereicherte Bor-Verbindungen, sondern zugleich auch einen hohen ¹⁰B-Gehalt in den Tumorzellen bei möglichst geringer ¹⁰B-Konzentration im gesunden Gewebe²⁾. Hierzu sind nichttoxische Bor-Verbindungen erforderlich, die sich spezifisch in maligne Zellen transportieren und dort anreichern lassen^{3,4)}. Dies ist entweder mit site-selektiver Anreicherung der ¹⁰B-markierten Bor-Verbindung oder durch den Einsatz borylierter tumorspezifischer Antikörper möglich. Eine Strategie besteht darin, polyedrische Borane an tumorspezifische Antikörper-Proteine zu binden, z. B. *p*-Isothiocyanato-1,2-dicarba-closo-dodecaboran(12)⁴⁾. Eine weitere, ungesättigte Bor-haltige Gruppe, die ebenfalls rasch mit protonenaktiven Verbindungen reagiert, ist die BN-Dreifachbindung von Iminoboranen RB≡NR'⁵⁾. Gelingt es, Iminoborane zu synthetisieren, die polyedrische Boran-Gruppen enthalten, dann stünde ein weiteres Bor-reiches Reagens zur Anbindung an Antikörper zur Verfügung. Unter diesem Aspekt untersuchen wir die Reaktivität von Amino-imino-boranen gegenüber biogenen Aminen⁶⁾. Wir berichten hier über die Einwirkung von Amino-imino-boranen auf Aminosäuren und einige ihrer Derivate.

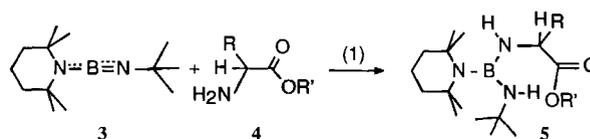
Reaktionen mit L-Aminosäureestern

Aminosäuren stellen, auch wenn sie zwitterionisch vorliegen, zwei protonenaktive Gruppen für die Reaktion mit Amino-imino-boranen zur Verfügung, die NH₂- und die OH-Funktion. Um die zu erwartenden konkurrierenden Reaktionen übersichtlicher zu machen, wurde zunächst das Verhalten von Aminosäureestern untersucht, da bekannt ist, daß Carbonsäureester RC(O)OR' im allgemeinen nicht mit

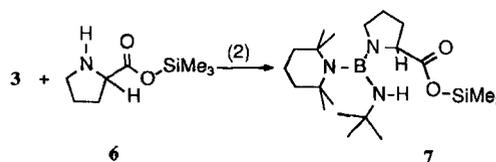
Amino-imino-boranen unter Übertragung der RO-Funktion auf das Bor-Atom zu **1** oder unter Cycloaddition zu einem Oxazaboretidin **2**⁷⁾ reagieren⁸⁾.



Das leicht zugängliche Amino-imino-boran **3**⁹⁾ addiert sich an die L-Aminosäureester **4** gemäß Gl. (1) etwa ebenso schnell zu den Trisaminoboranen **5** wie sterisch vergleichbare primäre Amine¹⁰⁾. Als sekundäres Amin reagiert das L-Prolin-Derivat **6** unter analogen Bedingungen etwa um den Faktor 10 langsamer als die Verbindungen **4**. In sehr



R	H	Me	CHMe ₂	CH ₂ CHMe ₂
R'	Et	Et	Me	Et
	4a	4b	4c	4d
	5a	5b	5c	5d



guter Ausbeute entsteht der *N*-monoborylierte Prolin-trimethylsilylester **7**.

$\delta^{11}\text{B}$ weist die Verbindungen **5** und **7** (siehe Tab. 1) als typische Tris(amino)borane aus¹¹⁾. Gelöst in C_6D_6 werden wesentlich breitere Resonanzsignale beobachtet als in Hexan. Typisch für die Verbindungen **5** ist die Entschirmung des α -Protons¹²⁾ der Aminosäurekomponente um ca. 1 ppm

durch die Borylierung; alle anderen Protonenresonanzen bleiben von der Borylierung praktisch unbeeinflusst.

Obleich die NH-Protonenresonanzen in den Verbindungen **5** im Vergleich zu den Estern **4** breiter sind, ist die HNCH-Kopplung noch beobachtbar. Für das Glycinerster-Derivat **5a** beträgt $^3J(\text{HNCH})$ nur 6.5 Hz, freier Drehbarkeit entsprechend¹³⁾. Mit zunehmendem Raumbedarf der

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Charakterisierung der borylierten Aminosäurederivate **5**, **7** und **11**, der diborylierten Aminosäuren **13** sowie der Oxazaborolidin-5-one **14**, **15**, **17**^{a)}. ^{13}C -NMR-Spektren in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$

	$\delta^{11}\text{B}$ (h 1/2) ^{b)}	$\delta^1\text{H}$ H2-4	H6,7	CMe ₃	NH	NH ^{c)}	H α	R	OR'/NMe ₂	LM	$^3J(\text{H,H})$ (Hz)
5a	26.2 (130)	1.2-1.5	1.20 1.13	1.20	2.54	2.93	3.95d	-	3.95q 0.96t	C_6D_6	6.6 (H α , NH')
5b	26.2 (130)	1.3-1.6	1.22 1.19	1.22	2.54	2.93d	4.58dq	1.32d	3.98q 0.97t	C_6D_6	11.7 (H α , NH')
5c	26.2 (100)	1.3-1.6	1.25	1.25	2.54	3.30d	4.39dq	1.91d 1.05 0.98	se 3.36	C_6D_6	7.1 (H α , H β) 12.5 (H α , NH')
5d	25.8 (150)	1.3-1.6	1.25	1.22	2.50	2.98d	4.43dt	0.9- 1.5	3.99q 0.98t	C_6D_6	4.2 (H α , H β) 5.6 (H, H) 12.4 (H α , NH')
7	28.1	1.0-1.8	1.32 1.19 1.16	1.28	2.51	-	4.59m	2.9- 3.4 3.9m	0.21	CDCl_3	-
11a	26.0 (125)	1.0-1.6	1.26	1.14	3.23	-	3.10	-	2.29	C_6D_6	-
11b	25.9 (130)	1.1-1.6	1.33	1.19	3.44	-	3.32	1.34d	2.44	C_6D_6	7.3 (H, H)
11c	25.0 (120)	1.2-1.6	1.33	1.25	3.21	-	2.84d	2.38dq 1.04d 1.01d	2.45	C_6D_6	10.5 (H α , H)
11d	25.8 (140)	1.1-1.6	1.30	1.19	3.56	-	3.35t	1.74m 1.5 m 0.91d	-	C_6D_6	7.1 (H α , H) 6.1 (H, H)
13a	27.4	1.0-1.5	1.19 ^{d)}	1.31 ^{d)}	2.55	3.07	4.15d	-	-	C_6D_6	5.9 (H α , NH')
13b	26.3 27.0 25.0	1.1-1.6	1.18 1.21 1.29	1.20 1.22 ^{d)}	3.26 2.51 3.96	3.1d	4.58dq	1.34d	-	C_6D_6	11.5 (H α , NH')
13c	25.0 (290)*	1.0-1.6	1.24	1.31	2.52 2.25	3.20d	4.32dd	1.0- 1.9m ^{e)}	-	C_6D_6	7.1 (H, H) 11.6 (H α , NH')
13d	25.7 (400)*	1.0-1.6	1.31 1.26	1.22	2.54	3.04d	4.59m	1.0- 1.9 m	-	C_6D_6	11.8 (H α , NH')
13g	25.3 (550)*	1.0-1.6	1.13 1.16	1.22	2.53 4.81	2.99d	4.81m	3.30 3.07 7.03- 7.35	-	C_6D_6	11.7 (H α , NH')
14b	27.4 (120)*	1.0-1.4	1.27 1.26	-	2.32	-	3.40d	1.36d	-	C_6D_6	1.7 (H α , NH')
14c	27.4 (120)	1.0-1.5	1.27 1.25	-	2.30	-	3.36dd	1.93dq 1.11d 1.08d	-	C_6D_6	6.8 (H α , H) 1.7 (H α , NH')
14d	27.0	1.1-1.5	1.28	-	2.78	-	3.57dt	1.4- 1.7 0.80d 0.74d	-	C_6D_6	3.7 (H α , H) 6.8 (H, Me) 1.7 (H α , NH')
14e	27.4 (140)	1.0-1.5	1.28 1.26	-	2.52	-	4.39dd	1.2- 1.5 0.77d 0.80t	-	C_6D_6	5.1 (H α , H) 5.6 (H, H) 1.7 (H α , NH')
14f	27.0 (220)	1.0-1.5	1.29 1.26 1.09	-	2.61	-	3.18d	0.89s	-	C_6D_6	3.2 (H α , H) 5.9 (H β , H γ) 6.6 (H γ , H δ) 2.0 (H α , NH')
14h	29.3 (140)	1.0-1.5	-	-	-	-	3.03s	2.11	-	C_6D_6	-
17h	25.2 (100)	-	-	1.14	2.0	-	2.90s	1.80	-	C_6D_6	-
17i	25.4	-	-	1.18	2.3	-	3.54d	1.90dq 1.07 0.83d	-	CDCl_3	-

^{a)} s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, se = Septett. — ^{b)} Halbhöhenbreiten gemessen in Hexan; in Benzol-Lösung bestimmte sind mit einem Stern versehen. — ^{c)} NH-Protonen der Aminosäure-Komponente. — ^{d)} Zuordnung nicht sicher. — ^{e)} Überlagerung mit Signalen für H2-4.

Tab. 1 (Fortsetzung)

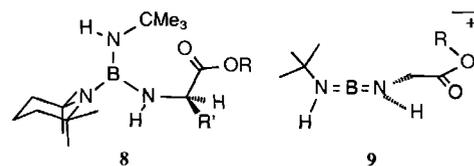
	$\delta^{13}\text{C}$ C1,5	C2,4	C6,7	C3	CMe ₃	CMe ₃	CO ₂	C α^a	C β^a	C γ^a	R'
5a	51.0	41.4	33.3	19.1	47.7	32.3	173.5	45.5	-	-	60.1 CH ₂ Me 14.2 CH ₂ Me
5b	50.7	41.5	34.4,33.4 28.2	19.1	47.7	32.3	176.3	51.0	22.6	-	60.0 CH ₂ Me 14.3 CH ₂ Me 60.2 Me
5c	51.2	41.7	34.6,33.1 28.2	19.2	47.7	32.4	175.1	50.6	34.4	19.9	59.8 CH ₂ 14.4 Me
5d	51.1	41.7	34.4,33.5 28.6	19.2	47.7	32.4	175.7	53.9	46.9	25.6	59.8 CH ₂ 14.4 Me
7	50.9	41.5	29.7,28.5							24.2,22.1	-0.3 SiMe ₃
	49.8	41.3	33.3,32.6	18.8	47.0	33.4	177.7	63.6	37.4	30.1	
	49.0	18.6	29.1,28.7							51.1	
11a	51.6	38.3	32.0	16.9	48.9	32.3	168.8	62.0	-	-	44.9 NMe ₂
11b	51.7	38.8	32.2	17.5	49.0	32.4	171.9	63.8	14.6	-	41.5 NMe ₂
11c	51.1	39.3	32.4	20.7	49.2	31.7	171.8	76.3	32.1	19.7	41.8 NMe ₂
11d	51.5	38.8	32.0 28.3 31.9	17.5	48.9	32.3	171.7	66.2	38.4	18.7 25.0 23.8 21.8	41.5 NMe ₂
13a ^{c)}	51.6	41.4	32.2	19.2	49.0	32.4	172.2	47.8	-	-	
	51.0	38.6	33.4,28.4	16.9	47.7	32.4					
13b	52.2	39.1	34.5,34.0	19.2	49.0	32.4	175.1	51.2	20.8	-	
	51.1	41.7	32.3,28.5	18.1	47.7	32.0					
	50.7	41.4									
13c	51.1	40.1	34.6,34.0	19.7	49.3	32.6	175.2	62.0	30.9	19.5	
	51.3	39.3	33.1,28.8	18.5	47.8					19.3	
			31.6								
13d	51.2	41.9	34.6-	19.3	46.7	32.6 ^{b)}	-	56.0	39.4	23.1	
		39.9	28.5	18.8	49.2	32.5 ^{b)}				22.1 21.6	
13g	51.3	41.9	34.7	19.3	49.3	32.5	175.0	58.2	42.1	128.5	
	51.2	41.6	34.1	18.9	47.9					130.7	
	51.0	39.4	28.5							138.0	
13h	51.8	41.3	32.3,29.0	19.3	49.6	33.4	170.6	58.3		39.2 NMe	
	51.6	38.3	32.2	17.0	49.0	32.4 ^{b)}					
14b	52.7	39.8	31.9,31.8	16.4	-		176.8	52.0	22.9	-	-
14c ^{c)}	52.7	39.8	32.0	16.5	-		175.3	61.7	32.1	18.2	-
										16.5	
14d	52.8	39.8	32.1	16.5	-		176.7	54.9	43.9	25.0	22.9 C δ 1 22.2 C δ 2
			32.0								11.9 C δ
14e	52.8	40.0	32.1	16.5	-		175.2	61.1	39.2	24.6	
			32.0							15.0	
14f	52.8	40.0	32.3	16.6	-		174.6	65.4	34.8	25.5	-
			32.0								
14g	51.4	39.9	30.8	18.2	-		173.1	52.8	-	-	31.6 NMe
17h	-	-	-	-	48.7	32.3	173.0	52.3	-	18.3	29.9 NMe
17i	-	-	-	-	49.6	32.7	176.0	64.1	28.0 ^{b)}	16.0	49.8 NC α 27.3 NC β

^{a)} Atomfolge der R'-Gruppe. — ^{b)} Zuordnung nicht sicher. — ^{c)} Weitere NMR-Daten: **13a**: $\delta^{15}\text{N}$ [$^1\text{J}(\text{NH})$] = -263.5 [-77.8], -274.1 [-79.8], NHCMe₃ der N-Borylgruppen, -313.9 [-81.2] NH des Glycin-Teils, **14c**: -316.5 [-92.2]; $\delta^{17}\text{O}$: **14c** (in [D₈]Toluol) bei 80°C: 363.5 (C=O), 218.5 (COB).

Gruppe R nimmt der Betrag dieser Kopplung auf 12 Hz zu. Mittels der Karplus-Gleichung läßt sich daraus der Torsionswinkel für diese Gruppe zu $\approx 180^\circ$ abschätzen. Die daraus folgende *anti*-Konformation ist somit sterischen Ursprungs.

Gehinderte Rotation um die BN-Bindung der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Gruppe (tmp) liegt bei allen Verbindungen **5** und **7** vor, erkennbar am Auftreten von bis zu vier ¹³C-NMR-Signalen für die Methyl-Gruppen dieses Aminorestes, sowie von zwei Signalen für die C-Atompaare C-1,5 und C-2,4 (in **5c**, **5d** und **7**). Bei höherer Temperatur koaleszieren diese Signale. Die für **5a**, **5b** und **5d** bestimmte Koaleszenztemperatur führt mittels der Eyring-Gleichung¹³⁾ zu den Aktivierungsenergien $\Delta G^\ddagger = 67.1$, 66.7 und 68.7 kJ/mol, die man innerhalb der Meßfehler als gleich groß anzusehen hat. Die Rotationsbarrieren der Verbindungen **5** sind damit mit der für tmpB(CMe₃)₂ ($\Delta G^\ddagger = 62.3$ kJ/mol)

bestimmten¹⁴⁾ vergleichbar. Somit liegen die Verbindungen **5** in Lösung bevorzugt in der Konformation **8** vor.

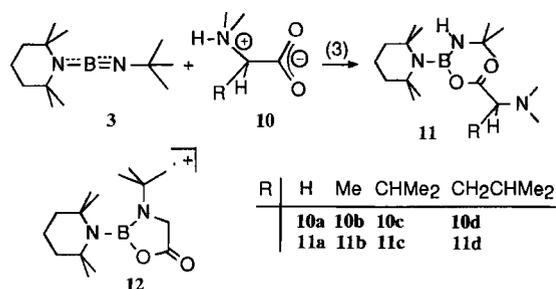


Ebensowenig wie die Borylierung die Protonenresonanzen der Verbindungen **4** — vom α -H-Atom abgesehen — beeinflusst, verändert sie die Lagen ihrer Banden im IR-Spektrum. νNH findet sich meist unaufgespalten um 3450 cm^{-1} als scharfe Bande. Die Säureamid-Bande bei 1735 cm^{-1} verschiebt sich — überraschend — im Vergleich mit den Estern **4**¹⁵⁾ praktisch nicht. In der Folge breiter und intensiver Banden in Bereich $1420\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ liegt νBN_3 .

Von anderen Verbindungen des Typs $\text{tmpB}(\text{NHCMe}_3)(\text{NHR}')$ unterscheiden sich **5a–d** im Massenspektrum¹⁶⁾ dadurch, daß als Basispeak stets das Ion $(\text{M-tmp})^+$, das über das Ion $(\text{M} - \text{Me})^+$ entsteht, auftritt. Verständlich wird dies durch die hohe Stabilität des Borinium-Ions **9**. Gemeinsam ist allen massenspektrometrischen Fragmentierungen von **5** der Verlust eines Methyl- bzw. RO-Radikals aus dem Molekül-Ion.

Reaktionen mit *N,N*-Dimethylaminosäuren

Im Gegensatz zu den Verbindungen **5** lösen sich die *N,N*-Dimethylaminosäuren **10** in apolaren Solvenzien kaum. Trotz heterogener Reaktionsbedingungen setzen sie sich aber mit **3** rasch um. Da die borylierten Produkte **11** sehr gut in Kohlenwasserstoffen löslich sind, ist die vollständige Umsetzung durch Bildung einer klaren Lösung leicht zu erkennen (< 2 h bei 20°C). Da unter diesen Bedingungen nie ein Säureüberschuß vorliegt, unterbleibt die sonst bei der Umsetzung von **3** mit Carbonsäuren schnell ablaufende BN-Spaltung, die zu Tetracarboxylatoboraten $[\text{B}(\text{OC}(\text{O})\text{R}_4)]^-$ führt¹⁰⁾.



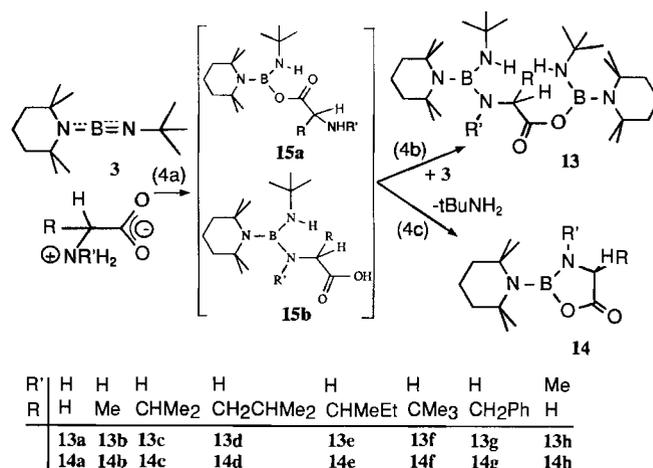
In den Acyloxy-diaminoboranen **11** sind die Bor-Kerne geringfügig besser abgeschirmt als in den Tris(amino)boranen **5**; dies ist auf Grund des Übergangs vom Strukturelement BN_3 in **5** zum Strukturelement BN_2O in **11** trotz des elektronenziehenden Acyl-Restes zu erwarten¹¹⁾. Da bei der *O*-Borylierung diese um eine Bindung weiter entfernt vom α -H-Atom der Aminosäure als bei der *N*-Borylierung erfolgt, wird in den Verbindungen **11** die Protonenresonanz auch des α -Protons im Vergleich mit den entsprechenden **10**-Verbindungen kaum verändert. Rotationshinderung um die BN-Achse der tmp-Gruppe tritt bei Meßtemperatur erst ab der Valin-Verbindung **11c** auf.

Da die CO-Valenzschwingung der Acyloxyborane **11** zwischen 1720 und 1740 cm^{-1} liegt – sie ist bei **11d** in zwei Banden aufgespalten – und damit den Estern entspricht, koordiniert die Carbonylgruppe nicht an das Bor-Atom, in Übereinstimmung mit den ¹¹B-NMR-Daten.

Im Gegensatz zu den Massenspektren von **5** zeichnen sich die der Verbindungen **11** außer durch den Molekülpeak ($\approx 10\%$ rel. Intensität) durch das $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ -Fragment als Basispeak aus. Charakteristisch ist ferner der Verlust von Dimethylamin aus M^+ unter Bildung des Oxazaborolidinon-Radikalkations **12** ($m/z = 280$, 38% relative Intensität, korrektes ^{10,11}B-Isotopenmuster).

Reaktionen mit einfachen Aminosäuren

Nach den beschriebenen Ergebnissen sollten bei der Einwirkung von **3** auf Aminosäuren $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{CO}_2\text{H}$ *O,N*-diborylierte Aminosäuren entstehen. Eine selektive *O*- bzw. *N*-Monoborylierung wäre nur bei stark unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Tatsächlich entstehen auch meist zwei Produkte in Hexan, jedoch nicht die *N,O*-Isomeren. Vielmehr fallen neben den diborylierten Aminosäuren **13** die 1,3,2-Oxazaborolidin-5-on-Derivate **14** an. Beide Verbindungstypen entstehen vermutlich über die in Gl. (4) formulierte gemeinsame Zwischenstufe **15**, nämlich eine *O*- bzw. *N*-monoborylierte Aminosäure, für die sich bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktionen allerdings keine Hinweise finden und die somit nur in geringer Konzentration auftreten. Als wahrscheinlichere Zwischenstufe sehen wir aus thermodynamischen Gründen **15a** an, da die Bildung einer BO-Bindung um etwa 125 kJ/mol gegenüber einer BN-Bindung begünstigt ist^{17,18)} und die *O*-Borylierung bei *N*-substituierten Carbonsäureamiden dominiert^{1,19)}.



Auch wenn man einen bis zu zwanzigfachen Überschuß an Glycin und Dichlormethan als polares Lösungsmittel einsetzt, läßt sich kein **15** ¹H- oder ¹³C-NMR-spektroskopisch nachweisen. Die bei der Umsetzung von Carbonsäuren mit **3** beobachteten Tetraacyloxyborate $[\text{B}(\text{OC}(\text{O})\text{R})_4]^-$ ²⁰⁾ findet man bei Umsetzungen nach Gl. (4) nicht; Grund hierfür dürfte sein, daß in Lösung stets ein **3**-Überschuß vorliegt, die Borat-Bildung aber eine hinreichend große Konzentration an Carbonsäure fordert.

Die Oxazaborolidinone **14** sind in Hexan sehr viel schlechter löslich als die diborylierten Aminosäuren **13**, so daß beide Produkte durch fraktionierende Kristallisation voneinander getrennt werden können.

Ersichtlicher Weise kommt es bei den beschriebenen Reaktionen (4) danach zur Konkurrenz zwischen einer intramolekularen Abspaltung von *tert*-Butylamin aus **15** und einer zweiten Borylierung der Aminosäure durch das Aminimino-boran. Beide Reaktionen erfolgen rascher als die heterogen ablaufende Monoborylierung.

Die Produktverteilung **13/14** wird, wie die Daten der Tab. 2 zeigen, sterisch kontrolliert. Zunehmender Raumanspruch

der Organylgruppe R der Aminosäure behindert die doppelte Borylierung und begünstigt die intramolekulare Transaminierung. Im Zuge dieses Reaktionskanals muß die Amino-Gruppe von **15a**, wie bei Transaminierungen nachgewiesen, am Bor-Atom angreifen. Der Transfer eines Protons gemäß der postulierten Reaktionsfolge (4) erfolgt, wohl sterisch bedingt, zur *tert*-Butylamino-Gruppe, obgleich die Abspaltung von Tetramethylpiperidin zu einer stärkeren sterischen Entlastung führen würde.

Tab. 2. ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Produktverteilung (in mol-%) der borylierten Aminosäuren **13**, **14** und **17**

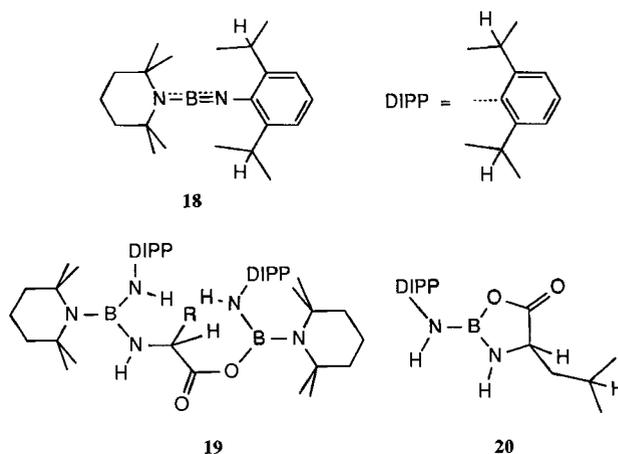
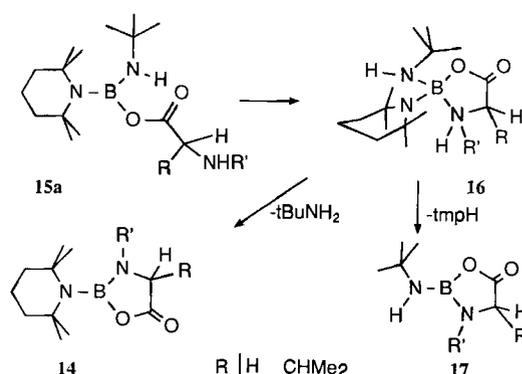
Aminosäure	R' R	13	14	17
Glycin	H H	100	-	-
L-Alanin	H Me	50	50	-
L-Valin	H CHMe ₂	20	80	-
L-Leucin	H CH ₂ CHMe ₂	35	65	-
L-Isoleucin	H CHMeCH ₂ Me	5	95	-
DL- <i>tert</i> -Leucin	H CMe ₃	0	100	-
N-Methylglycin	Me H	40	30	30
N-Isobutylvalin	¹ Bu H	0	0	100

Die Doppelborylierung der Aminosäuren wird durch Einführung einer Organylgruppe an den Stickstoff zurückgedrängt; dies entspricht der sehr viel langsameren Reaktion eines sekundärenamins mit **3** im Vergleich mit primären Aminen¹⁸. So wird Sarkosin nur zu 40% diboryliert. Neben dem Oxazaborolidinon-Derivat **14h** fällt nur noch **17h** an. Dieser Verbindungstyp wird zum alleinigen Produkt **17i** bei der sehr langsamen Umsetzung von **3** mit *N*-Isobutylvalin. In diesem Fall verläuft die intramolekulare Transaminierung so langsam, daß die monoborylierte Zwischenstufe vom Typ **16** (R' = CH₂CHMe₂) ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch nachweisbar wird. Die durch den Aminosäure-*N*-Substituenten hervorgerufene sterische Überfrachtung in **16** wird in diesem Falle durch Abspaltung von Tetramethylpiperidin zu **17i** besser entlastet als durch Abgabe von *tert*-Butylamin.

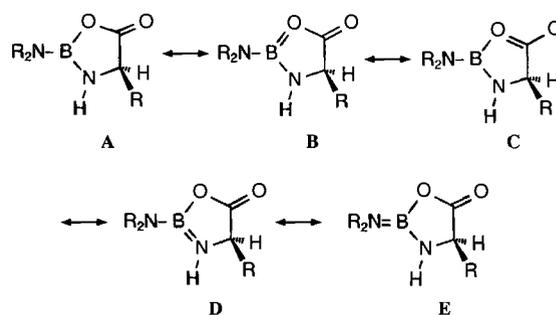
Wählt man als Amino-imino-boran-Komponente die Verbindung **18**, dann erfordert die Umsetzung mit Glycin zum diborylierten Glycin **19** bei Raumtemperatur 70 Stunden. Mit *L*-Isoleucin reagiert **18** bei Raumtemperatur nicht. Nach acht Stunden in siedendem Dichlormethan liegt das Oxazaborolidinon-Derivat **20** vor. Daß bei der intramolekularen Transaminierung im Gegensatz zur Reaktion mit **3** tmpH eliminiert wird, dürfte auf den größeren Raumanspruch der 2,6-Diisopropylphenyl-Gruppe zurückgehen, so daß durch Eliminierung von tmpH anstelle von 2,6-Diisopropylanilin das System eine stärkere Entlastung erfährt, als wenn das Anilin-Derivat abgespalten würde. Hinzu kommt der Basizitätsunterschied zwischen tmp⁻ und Ar'NH⁻.

NMR-Spektren

Die vorgeschlagenen Strukturen werden durch die NMR-Spektren, deren Daten sich in Tab. 1 finden, bestätigt. Acyldiaminoborane und Triaminoborane sind durch sehr ähnliche ¹¹B-chemische Verschiebungen charakterisiert²¹. Deshalb sind die beiden ¹¹B-Resonanzen der beiden nicht-äquivalenten Bor-Kerne in den Verbindungen **13** üblicher-



weise nicht getrennt beobachtbar (bei 64.3 MHz Resonanzfrequenz). In zwei Fällen gelingt dies aber in Hexan-Lösung (statt Toluol). Die ¹¹B-NMR-Signale der Oxazaborolidinone **14** liegen mit δ ≈ 27 um etwa 3 ppm bei tieferem Feld als andere Verbindungen mit einer BN₂O-Struktureinheit²¹. Grund dafür ist die Konkurrenz des Carbonyl-Kohlenstoffs um das p-Elektronenpaar des benachbarten Sauerstoffs entsprechend der Grenzstruktur C der Resonanzbeschreibung⁷⁾ dieses Systems.



In *L*-Valin vermag die ¹⁷O-Resonanz nicht zwischen den beiden O-Atomen der Carboxylgruppe zu unterscheiden: Man findet eine einzige Resonanz bei δ¹⁷O = 272.9²²). In Carbonsäureestern differenziert die ¹⁷O-Resonanz zwischen der Carbonyl- (δ¹⁷O = 357) und der Ester-Funktion (δ¹⁷O = 134)²³). Ebenfalls zwei ¹⁷O-Signale treten beim Einbinden des

L-Valins in das Oxazaborolidin-5-on **14e** auf ($\delta^{17}\text{O} = 363.5, 218.5$). Diese Resonanzen entsprechen jenen in 2-Ethyl-1,3,2-dioxaborolidin-4-on ($\delta^{17}\text{O} = 360, 222$)²⁴. Die Entschirmung des COB-Sauerstoffs in **14e** relativ zur Estergruppe (COC-Gruppe) ist auf den erheblichen Beitrag der Grenzstruktur **B** zum Grundzustand von **14e** zurückzuführen.

Die nahezu gleich langen BN-Bindungen in **14e** (s. w. u.) weisen auf die Bedeutung der Grenzstrukturen **D** und **E** hin. Für das Ring-NH-Proton belegt die mit -92.2 Hz große Kopplungskonstante $^1J(^1\text{H}^{15}\text{N})$ einen erheblichen s-Charakter der NH-Bindung. Er beträgt, abgeschätzt mit der Beziehung $^1J(^1\text{H}^{15}\text{N}) = -2.31 (\% s) + 6^{25}$, 42%.

Bei den diborylierten Aminosäuren werden nur sehr breite ^{17}O -Kernresonanzsignale beobachtet, die damit keine diagnostische Möglichkeiten bieten²⁶. Mittels eines DEPT-Experiments sind im Gegensatz zur ^{14}N -Kernresonanzmessung drei ^{15}N -NMR-Signale der Wasserstoffatome tragenden Aminogruppen meßbar, nicht jedoch die der tmp-Stickstoffe. Die gemessenen Kopplungskonstanten entsprechen denen in Aminoboranen²⁷ bzw. Borazinen²⁸. Mit der oben genannten Beziehung läßt sich der prozentuale s-Anteil in der N-H-Bindung zu $\approx 37\%$ ableiten; dies entspricht einer sp^2 -Hybridisierung dieser N-Atome.

Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Banden der diborylierten Aminosäuren liegen um 1730 cm^{-1} , in den Heterocyclen **14** jedoch um 1760 cm^{-1} . Diese Zunahme der CO-Frequenz ist nicht notwendigerweise ein Indiz für eine stärkere CO-Bindung, sondern kann durch bessere Kopplung mit der C-O-Bindung zustande kommen, wie dies auch bei Lactonen im Vergleich mit nichtcyclischen Verbindungen der Fall ist¹³.

Röntgenstrukturanalyse von **14e**

Obgleich die Oxazaborolidinon-Struktur der Verbindungen vom Typ **14** eindeutig aus Analyse und den spektroskopischen Daten hervorgeht, sollte die Röntgenstrukturanalyse einer Verbindung über die Ringkonformation Auskunft geben. Hierzu diente das in farblosen Quadern kristallisie-

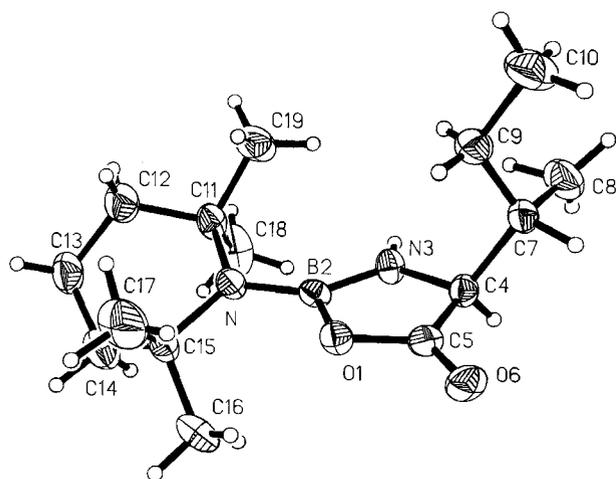


Abb. 1. Molekülstruktur des 1,2,3-Oxazaborolidin-5-ons **14e**. Die thermischen Ellipsoide des ORTEP-Plots entsprechen einer 30prozentigen Wahrscheinlichkeit

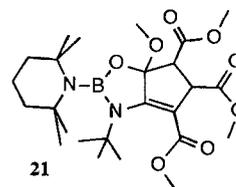
rende **14e**. Ausgewählte Strukturparameter enthält Tab. 3, Abb. 1 zeigt den ORTEP-Plot.

Wesentliches Strukturmerkmal ist ein praktisch planares Fünfring-System: 0.027 \AA beträgt die größte Abweichung eines Ringatoms von der Ausgleichsebene. Die Summe der Ringinnenwinkel beträgt 539.8° , unter Berücksichtigung der Standardabweichung entspricht dies hervorragend dem theoretischen 540° -Wert. BO- und BN-Bindungen sind vergleichbar lang. Die C_2N -Ebene des tmp-Substituenten steht zur BNOC_2 -Ebene in einem Winkel von 21° . Das erlaubt noch eine relativ starke exocyclische BN- π -Bindung, belegt durch den für ein BN_2O -System kurzen BN-Abstand von $1.419(5)\text{ \AA}$. Ungewöhnlich ist die Twist-Konformation der Tetramethylpiperidino-Gruppe, da diese bei den meisten (Tetramethylpiperidino)boranen eine Halbsessel- oder Sesselkonformation einnimmt²⁹. Bestätigt wird der aus dem ^1H -NMR-Spektrum abgeleitete H3-N3-C4-H4-Diederwinkel von $<60^\circ$: Er beträgt gemäß Röntgenstrukturanalyse 55.5° .

Tab. 3. Ausgewählte Strukturparameter von **14e**. Bindungslängen in \AA , Bindungswinkel in Grad. In Klammern stehen die Standardabweichungen

Bindungslängen (\AA)			
O1-B2	1.432(4)	O1-C5	1.347(4)
B2-N3	1.427(3)	C5-O6	1.213(4)
N3-C4	1.456(3)	C4-C7	1.548(4)
C4-C5	1.507(4)	B2-N	1.418(4)
C11-N	1.494(4)	C15-N	1.518(4)
Bindungswinkel (in°)			
O1-B2-N3	107.8(2)	N3-C4-C5	102.9(2)
N-B2-O1	120.9(3)	N3-C4-H4	105.7(22)
N-B2-N3	131.3(3)	C5-C4-H4	113.5(22)
B2-N3-C4	109.3(2)	O1-C5-C4	110.5(2)
B2-N3-H3	128.4(22)	O1-C5-O6	121.8(3)
C4-N3-H3	122.5(21)	C4-C5-O6	127.7(3)
B2-N-C11	120.7(3)	C11-N-C15	119.2(2)
B2-N-C15	119.6(2)	B2-O1-C5	109.3(2)

14e ist unseres Wissens das erste 1,3,2-Oxazaborolidin mit planarer Ringstruktur. Sie kann nicht zurückgeführt werden auf das sp^2 -hybridisierte Carbonyl-C-Atom, denn in dem Oxazaborolidin-Derivat **21**³⁰, das einen Fünfring mit Envelope-Konformation besitzt, liegt ebenfalls ein sp^2 - und sp^3 -hybridisiertes Ring-C-Atom vor. In **21** ragt das sp^2 -C-Atom aus der Ringebene heraus.



Der Ring-B-O-Abstand in **14e** ist relativ lang, desgleichen auch der C5-O1-Abstand im Vergleich mit Carbonsäureestern (1.312 \AA). Dies läßt sich mit einem Beitrag der Grenzstrukturen **D** und **E** beschreiben. Der CO-Abstand in der Carbonylgruppe entspricht dem von Ketonen und Aldehyden (1.215 \AA) und nicht dem von Carbonsäureestern

(1.233 Å). Hieraus folgt, daß der Beitrag der Grenzstruktur C nicht erheblich sein kann.

Wir danken für Unterstützung dieser Arbeit durch den *Fonds der Chemischen Industrie, die BASF-Aktiengesellschaft* und die *Chemmetall GmbH*. Bei der Durchführung der spektroskopischen Untersuchungen erfreuten wir uns der Mithilfe von Dr. B. Brellocks, Dipl.-Chem. St. Böck, Frau G. Hanatschek sowie Frau D. Ewald. Ihnen und dem *elementaranalytischen Labor* gilt ebenfalls unser Dank.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen erfolgten unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einer Stickstoff-Atmosphäre unter Einsatz der Schlenk-Technik oder im Vakuum. Die Amino-imino-borane erhielten wir nach Literaturvorschriften^{9,31}, desgleichen *N,N*-Bis(trimethylsilyl)glycin³², Prolin-(trimethylsilyl)ester³³, *N,N*-Dimethylaminosäuren und *N*-Isobutylvalin³⁴. Aminosäureester setzten wir aus den käuflichen Hydrochloriden frei³⁵. Alle Aminosäuren waren handelsübliche Präparate, wobei mit Ausnahme von D-Valin und D,L-*tert*-Leucin nur L-Aminosäuren zur Reaktion kamen. — Geräte: Jeol FX 90 Q (¹H, ¹³C), Bruker WP 200 (¹¹B, ¹³C), Bruker AC 200 (¹¹B, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁷O); Standards iTMS, eEt₂O—BF₃, NaNO₃, H₂¹⁷O. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 325; Nicolet R3-Vierkreisdiffraktometer. — SHELXTL-Programme (Version 4.0) zur Strukturlösung und Verfeinerung³⁶.

N-[(*tert*-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]aminosäureester (5): Zu einer Lösung von (*tert*-Butylimino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (3) in 15 ml Hexan tropft man bei 10°C unter Rühren die äquivalente Menge des Aminosäureesters, gelöst in 10 ml Hexan. Den Reaktionsfortschritt kontrolliert man ¹¹B-NMR-spektroskopisch. Ist kein 3 mehr nachweisbar ($\delta^{11}\text{B} = 4$), wird das Hexan i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert. Experimentelle Angaben zu den Verbindungen *N*-[(*tert*-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]glycin-ethylester (5a), -*L*-alanin-ethylester (5b), -*L*-valin-methylester (5c), -*L*-leucin-ethylester (5d) und -*L*-prolin-(trimethylsilyl)ester (7) enthält Tab. 4.

(*tert*-Butylamino)[2-(dimethylamino)acyloxy](2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane 11: Eine Suspension der *N,N*-Dimethylaminosäure wird mit der äquimolaren Menge 3 in 30 ml Hexan bei Raumtemperatur 2 h gerührt. Danach liegt eine schwach trübe oder klare Lösung vor. Es wird filtriert und das Hexan vom Filtrat i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende Öl läßt sich nicht unzersetzt destillieren. Nach den NMR-Spektren liegen aber praktisch reine Verbindungen 11 vor. Experimentelle Angaben enthält Tab. 4.

N-Borylaminosäure-borylester 13 und 2-(2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)-1,3,2-oxazaborolidin-5-one 14: Zur Suspension der Aminosäure in 10 ml Hexan tropft man unter Rühren rasch eine Lösung von 3 in 20 ml Hexan. Nicht umgesetzte Aminosäure wird nach 2 h abfiltriert und das Hexan von der Lösung i. Vak. entfernt. Den Rückstand digeriert man in 10 ml Hexan. Aus dem klaren Filtrat fällt beim Abkühlen auf -20°C 14 aus, eine zweite Fraktion nach

Tab. 4. Experimentelle Angaben zur Darstellung, physikalischen und analytischen Charakterisierung der Verbindungen 5, 7, 11, 13, 14 und 17

	3 g/mmol	A ^{a)} g/mmol	Rk-Zeit h	Sdp.°C/Torr Schmp.°C	Ausbeute g/%	Summenformel	C Ber./Gef.	H	N	Molmasse Ber./Gef. ^{b)}
5a	0.56	0.26	0.5	80/10 ⁻³	0.67	C ₁₇ H ₃₆ BN ₃ O ₂	62.77	11.15	12.92	325.3
	2.5	2.5			82		62.88	11.36	13.01	325
5b	0.56	0.29	0.5	100/10 ⁻²	0.51	C ₁₈ H ₃₈ BN ₃ O ₂	63.71	11.29	12.38	339.3
	2.5	2.5			60		63.82	11.66	12.97	339
5c	0.56	0.32	0.5	90/10 ⁻³	0.40	C ₁₉ H ₄₀ BN ₃ O ₂	64.58	11.41	11.89	353.4
	2.5	2.5			45		65.28	11.20	11.13	353
5d	0.56	0.40	0.5	90/10 ⁻²	0.61	C ₂₁ H ₄₄ BN ₃ O ₂	66.13	11.63	11.02	381.4
	2.5	2.5			66		65.47	10.37	10.96	-
7	0.44	0.37	6	120/10 ⁻²	0.41	C ₂₁ H ₄₄ BN ₃ O ₂ Si	61.60	10.83	10.26	409.5
	2.0	2.0			50		62.25	10.76	10.70	409
11a	0.56	0.26	2	- ^{c)}	0.63	C ₁₇ H ₃₆ BN ₃ O ₂	62.77	11.15	12.97	325.3
	2.5	2.5			73		63.97	12.11	12.95	325
11b	0.56	0.28	2	- ^{c)}	0.68	C ₁₈ H ₃₈ BN ₃ O ₂	63.71	11.29	12.38	339.3
	2.5	2.5			81		62.82	12.02	11.52	339
11c	0.09	0.12	1	- ^{c)}	0.18	C ₂₀ H ₄₂ BN ₃ O ₂	nur NMR-spektroskop. charakterisiert			
	0.8	0.8			61					
11d	0.08	0.10	1	- ^{c)}	0.12	C ₂₁ H ₄₄ BN ₃ O ₂				
	0.67	0.67			50					
13a	0.56	0.23	2	- ^{c)}	1.21	C ₂₈ H ₅₉ B ₂ N ₅ O ₂	64.75	11.45	13.48	519.4
	2.5	2.5			93		61.21	10.83	13.48	282 ^{d)}
13b	0.56	0.27	2	- ^{c)}	0.61 ^{e)}	C ₂₉ H ₆₁ B ₂ N ₅ O ₂				
	2.5	2.5			88					
13g	0.56	0.50	2	- ^{c)}	0.39	C ₃₅ H ₆₅ B ₂ N ₅ O ₂	68.97	10.75	-	609.6
	2.5	2.5			51		64.52	10.36	-	
13h	2.66	1.20	20	- ^{c)}	1.12	C ₂₉ H ₆₁ B ₂ N ₅ O ₂	65.29	11.53	13.13	533.5
	12.0	13.5			35		65.13	11.99	13.62	
14c	0.56	0.35	2	110	0.19	C ₁₄ H ₂₇ BN ₂ O ₂	63.17	10.22	10.52	266.2
	2.5	2.5			29		61.12	10.22	10.74	264
14d	0.56	0.39	2	110	0.38	C ₁₅ H ₂₉ BN ₂ O ₂	64.29	10.43	10.00	280.2
	2.5	2.5			55		63.79	10.96	9.99	278
14e	0.56	0.39	2	118	0.50	C ₁₅ H ₂₉ BN ₂ O ₂	64.29	10.43	10.00	280.2
	2.5	2.5			72		63.96	10.69	9.20	278
14f	0.41	0.24 ^{f)}	2	114	0.32	C ₁₅ H ₂₉ BN ₂ O ₂	64.29	10.43	10.43	280.2
	1.8	1.8			63		63.86	10.36	10.36	
17i	0.71	0.55	120	- ^{c)}	0.78	C ₁₃ H ₂₇ BN ₂ O ₂	61.43	10.71	11.02	254.2
	0.32	0.32			95		63.55	11.25	9.23	

^{a)} A = Aminosäure bzw. Aminosäurederivat. — ^{b)} Massenspektrometrische Bestimmung, gefundene Werte beziehen sich auf ¹H, ¹¹B, ¹²C, ¹⁴N, ¹⁶O; die Isotopenmuster entsprechen den berechneten. — ^{c)} Bei Vakuumdestillation zersetzliches Öl. — ^{d)} Massenhöchstes Fragment bei 70 eV. — ^{e)} Es liegt ein 13b/14b-Gemisch vor, das nicht in die Komponenten auftrennbar war. — ^{f)} D,L-H₂NCH(CMe₃)CO₂H.

Einengen auf etwa 5 ml. Die Verbindungen **13** bleiben in Lösung. Nach Entfernen von Hexan liegen sie als ölige Flüssigkeit vor, die sich nicht unzerstört destillieren lassen. Experimentelle Angaben finden sich in Tab. 4. Erhalten wurden die [(*tert*-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]ester von *N*-[(*tert*-Butylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]glycin (**13a**), *-L*-alanin (**13b**) und *-L*-valin (**13c**) sowie (*4S*)-4-Methyl- (**14b**), (*4R*)-4-Isopropyl- (**14c**), (*4S*)-4-Isobutyl- (**14d**), (*4S*)-4-*sec*-Butyl- (**14e**), (*4RS*)-4-*tert*-Butyl- (**14f**) und (*4S*)-4-Benzyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2-oxazaborolidin-5-on (**14g**) und (*4S*)-3-Isobutyl-2-(*tert*-butylamino)-4-isopropyl-1,3,2-oxazaborolidin-5-on (**17i**).

N-[(2,6-Diisopropylphenylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]glycin-[(2,6-diisopropylphenylamino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boryl]ester (**19**): Zu einer Suspension von 0.153 g Glycin (1.6 mmol) in 25 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren 0.47 g **18** (1.4 mmol), gelöst in 10 ml Dichlormethan. Nach 70 h zeigt das ¹¹B-NMR-Spektrum vollständige Umsetzung an. Ungelöstes Glycin wird abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand erwies sich als praktisch reines **19**. Ausb. 0.47 g (90%). — δ¹H (C₆D₆): 7.0, 6.9 (aromat. H), 4.0 (NH), 3.35 (H_α), 3.0 (NH), 3.48, 2.51 (CHMe₂), 1.4–0.9 übrige H. — δ¹¹B (CH₂Cl₂): 26.8. — δ¹³C (C₆D₆): 171.1 (CO₂), 146.5, 145.8, 136.8, 132.4, 126.3, 123.7, 123.4, 123.2, 119.0 (aromat. C), 52.8, 51.3 (C1,5), 46.2 (C_α), 42.1, 38.3 (C-2,4), 32.6, 22.7 (C-6,7), 16.1 (C-3), 28.6, 28.5, 28.3, 23.9, 22.7 (CHMe₂).

C₄₄H₇₃B₂N₅O₂ (727.7) Ber. C 72.62 H 10.39 N 9.62
Gef. C 72.05 H 9.94 N 9.24

(*4S*)-4-(*sec*-Butyl)-2-(2,6-diisopropylphenylamino)-1,3,2-oxazaborolidin-5-on (**20**): 24stdg. Rühren einer Suspension von 0.29 g *L*-Isoleucin (2.2 mmol) und 0.70 g **18** (2.2 mmol) in 20 ml Dichlormethan führt zu keiner Reaktion. Nach 8stdg. Erhitzen unter Rückfluß liegt eine klare Lösung vor. Im Vak. wird nun alles bis 50°C flüchtige entfernt; im Kondensat ist tmpH ¹H-NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Der Rückstand liefert aus 10 ml Hexan/Toluol (1:1) 0.58 g **20** (85%), Schmp. 82–86°C. — δ¹H (CDCl₃): 7.15 (m, H aromat.), 4.06 (NH-aromat.), 3.85 (dd, H_α), 3.37 (CHMe₂), 2.58 (NH), 1.7 (m, H_β), 1.5–1.3 (m), 1.19, 1.17 (CHMe₂), 0.9 (d, H_γ); ³J(NH/H_α) = 1.5, ³J(H_α/H_γ) = 3.4, ³J(H_α/H_β) = 6.8 Hz. — δ¹¹B (CDCl₃): 26.1. — δ¹³C (CDCl₃): 176.6 (CO₂), 145.9, 134.0, 126.5, 123.4, 122.7, 118.5 (aromat. C), 62.6 (C_α), 38.5 (C_β), 22.4 (C_{γ1}), 15.3 (C_{γ2}), 11.7 (C_δ), 23.9, 23.8, 23.6, 22.4 (CHMe₂).

C₁₈H₂₉BN₂O₂ (316.3) Ber. C 68.36 H 9.26 N 8.86
Gef. C 69.80 H 9.65 N 8.76
Molmasse Gef. 314 (MS, ¹¹B, [M – 2]⁺)

Röntgenstrukturanalyse von **14e**: C₁₅H₂₉BN₂O₂, *M_r* 280.20, farblose Quader aus Hexan, Einkristall: 0.35 × 0.3 × 0.50 mm, Elementarzelle: *a* = 11.508(4), *b* = 11.817(3), *c* = 12.777(4) Å, α = β = γ = 90°, *V* = 1737.5(9) Å³, Raumgruppe *P*2₁2₁1 (Nr. 19), *Z* = 4, *d_r* = 1.071 g/cm³, μ = 0.06 mm⁻¹. — Datensammlung: Meßgeschwindigkeit: 2.0–29.3°/min. ω-Abtastung, 2θ-Bereich: 2–47° in *h k +/- l*, Messung: Untergrund = 1.2°:1.2°, Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, 2797 Intensitäten, davon 2222 symmetrieunabhängig mit *I* ≤ 2.5σ(*I*), interne Konsistenz 0.0175. — Strukturlösung und Verfeinerung: Direkte Methoden, Block-Verfeinerung, Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome an C10, C12–C14, C17–C18 mit fixiertem CH-Abstand. *U_{iH}* fixiert auf 1.2-fachem Wert von *U_{iC}*, 205 Variable, GOOF 1.085, Δ/σ < 0.01, *Q_{max}* = 0.68 e/Å³, *R* = Σ|Δ*F_o*|/Σ|*F_o*| = 0.061, *R_w* = (Σ|Δ*F_o*|/√*w*)/Σ|*F_o*|/√*w* = 0.073 mit 1/*w* = σ²(*F*) + 0.0054(*F*)². Ortskoordinaten und *U_i* Werte stehen in Tab. 5.

Tab. 5. Ortsparameter (× 10⁴) und isotrope äquivalente Temperaturparameter (Å² × 10³) der Nichtwasserstoffatome von **14e**. *U_{eq}* ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten *U_{ij}*-Tensors

	x	y	z	U(eq)
O (1)	5257 (2)	11446 (2)	9085 (2)	47 (1)
B (2)	5502 (3)	10264 (3)	9175 (3)	40 (1)
N (3)	4955	9700	8319	45 (1)
C (4)	4342 (3)	10529 (3)	7681 (3)	46 (1)
C (5)	4634 (3)	11632 (3)	8209 (3)	45 (1)
O (6)	4377 (2)	12577 (2)	7926 (2)	59 (1)
C (7)	3011 (3)	10350 (3)	7582 (3)	51 (1)
C (8)	2754 (5)	9310 (6)	6933 (4)	81 (2)
C (9)	2421 (4)	10286 (4)	8641 (3)	61 (1)
C (10)	1103 (4)	10277 (5)	8630 (5)	93 (2)
N	6175 (2)	9837 (2)	10018 (2)	46 (1)
C (11)	6126 (3)	8615 (3)	10308 (3)	54 (1)
C (12)	6537 (5)	8467 (5)	11446 (3)	85 (2)
C (13)	7720 (4)	8930 (4)	11682 (4)	79 (2)
C (14)	8060 (4)	9907 (4)	10998 (4)	84 (2)
C (15)	7029 (4)	10611 (3)	10577 (3)	62 (1)
C (16)	7655 (5)	11403 (5)	9794 (5)	90 (2)
C (17)	6424 (3)	11329 (3)	11375 (2)	109 (2)
C (18)	6889 (3)	7906 (3)	9571 (2)	96 (2)
C (19)	4880 (3)	8182 (3)	10262 (2)	95 (2)

CAS-Registry-Nummern

3: 89201-97-8 / **4a**: 459-73-4 / **4b**: 3082-75-5 / **4c**: 4070-48-8 / **4d**: 2743-60-4 / **5a**: 124856-66-2 / **5b**: 124856-67-3 / **5c**: 124856-68-4 / **5d**: 124856-69-5 / **6**: 5269-62-5 / **7**: 124890-62-6 / **10a**: 1118-68-9 / **10b**: 2812-31-9 / **10c**: 2812-32-0 / **10d**: 2439-37-4 / **11a**: 124856-70-8 / **11b**: 124856-71-9 / **11c**: 124856-72-0 / **11d**: 124856-73-1 / **13a**: 124890-63-7 / **13b**: 124890-64-8 / **13c**: 124856-74-2 / **13d**: 124890-65-9 / **13g**: 124856-75-3 / **13h**: 124856-76-4 / **14b**: 124856-77-5 / **14c**: 124856-78-6 / **14d**: 124856-79-7 / **14e**: 124856-80-0 / **14f**: 124856-81-1 / **14g**: 124856-82-2 / **14h**: 124856-83-3 / **17h**: 124856-84-4 / **17i**: 124856-85-5 / **18**: 113748-54-2 / **19**: 124856-86-6 / **20**: 124856-87-7 / Glycin: 56-40-6 / *L*-Alanin: 56-41-7 / *L*-Valin: 72-18-4 / *L*-Leucin: 61-90-5 / *L*-Isoleucin: 73-32-5 / *DL*-*tert*-Leucin: 33105-81-6 / *N*-Methylglycin: 107-97-1 / *N*-Isobutylvalin: 40216-38-4

201. Mitteilung: G. Geisberger, K. Neukirchinger, H. Nöth, *Chem. Ber.* **123** (1990) 455.
- W. Kliegel, *Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie*, Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, New York 1980; D. Gabel, J. A. Coderre, *Spektrum Wissenschaften* **1989**, 46.
- H. R. Snyder, A. J. Reedy, W. J. Lennar, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 835.
- M. F. Hawthorne, E. A. Mizusawa, M. R. Thompson, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1911.
- P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **31** (1987) 123; H. Nöth, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37** (1988) 1603.
- ^{6a)} G. Geisberger, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1987. — ^{6b)} G. Geisberger, *Dissertation*, Univ. München, 1989.
- Hier (vgl. 2.) und im folgenden werden keine Formalladungen angegeben.
- Im Fall von Acetylendicarbonsäure-dimethylester erfolgt allerdings Cycloaddition mit der CO₂Me-Gruppe. 2 mol Ester und 1 mol **1** führen dabei zu einem Bicyclus: U. Wietelmann, *Dissertation*, Univ. München, 1986.
- H. Nöth, S. Weber, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1460.
- A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3759.
- ^{11a)} H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Bd. 14 der Reihe *NMR Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Hrsg.), Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York 1978. — ^{11b)} B. Wrackmeyer, *Annu. Rev. NMR Spectrosc.* **20** (1988) 61.
- S. D. Beare, W. H. Pirkle, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5150.
- M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- S. Weber, *Dissertation*, Univ. München, 1984.
- C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 300E, 1970.

- ¹⁶ A. Brandl, *Diplomarbeit*, Univ. München, 1984. Weitere Angaben zu den Massenspektren der Verbindungen **5** finden sich in Lit.^{6a)}.
- ¹⁷ A. Finch, P. J. Garner, *Progr. Boron Chem.* **3** (1977) 177.
- ¹⁸ H. A. Skinner, N. B. Smith, *J. Chem. Soc.* **1953**, 4025.
- ¹⁹ A. Brandl, G. Geisberger, H. Nöth, *Chem. Ber.* **122** (1989) 63.
- ²⁰ A. Brandl, H. Nöth, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3759.
- ²¹ Das BN_2O -Strukturelement führt zu einer etwas besseren Abschirmung des Bor-Kerns im Vergleich mit einem BN_3 -Strukturelement^{10a)}. Die O-gebundene Acylgruppe führt wegen ihres $-I$ -Effekts zu einer Entschirmung.
- ²² I. P. Gerathanassis, R. N. Huston, J. Lauterwein, *J. Magn. Reson.* **24** (1985) 659.
- ²³ J. P. Kintzinger, H. Marsmann, *Oxygen-17 and Silicon-27 NMR*, Band 17 der Reihe *NMR Basic Principles and Progress* (P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Hrsg.), Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York 1981.
- ²⁴ R. Köster, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2022.
- ²⁵ G. Binsch, J. B. Lambert, B. W. Roberts, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5564.
- ²⁶ Höhere Molmassen von Molekülen führen bei gleicher molarer Konzentration zu höherer Viskosität, damit zu längeren Korrelationszeiten und kürzerer Quadrupol-Relaxationszeit; W. G. Klemperer, *Angew. Chem.* **90** (1978) 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 246.
- ²⁷ B. Wrackmeyer, *J. Magn. Reson.* **66** (1986) 172.
- ²⁸ A. H. Cowley, J. R. Schweiger, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4179.
- ²⁹ E. Hanecker, *Dissertation*, Univ. München, 1986.
- ³⁰ U. Wietelmann, *Dissertation*, Univ. München, 1986.
- ³¹ P. Kölle, *Diplomarbeit*, Universität München, 1985.
- ³² H. Kricheldorf, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3353.
- ³³ K. Rühlmann, J. Hils, H. J. Graubmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 683.
- ³⁴ R. E. Bowman, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1342.
- ³⁵ R. W. Chambers, F. H. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 1524.
- ³⁶ G. M. Sheldrick, *An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Univ. Göttingen 1978; *SHELXTL User Manual*, Nicolet XRD Corp., Fremont/Cal. 1981.
- ³⁷ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54217, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[363/89]