

## Über die Bildung und Stabilität von Borsäureestern mehrwertiger Alkohole in wäßriger Lösung

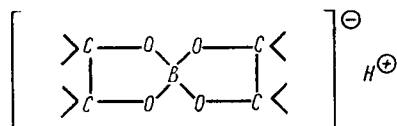
Von F. FISCHER und S. LOCHNER

Mit 10 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Die Hydrolyseempfindlichkeit der Borsäureester einerseits und die Bildung von Borsäureestern aus mehrwertigen Alkoholen und Borsäure in wäßriger Lösung andererseits sind zwei gegeneinander stehende Beobachtungen, deren scheinbarer Widerspruch durch den Nachweis geklärt wird, daß der Borsäureester ein Mol Wasser unter Bildung einer stabilen Estersäure mit vierbindigem Bor koordinativ zu binden vermag. Die konformativen Voraussetzungen für die Bildung cyclischer Borsäureester und für die Wasseranlagerung werden erörtert.

Aus den bisher vorliegenden Veröffentlichungen über Borsäureester geht hervor, daß die Borsäureester ein- und mehrwertiger Alkohole sehr leicht hydrolysierbar sind<sup>1)</sup>. Dem steht gegenüber, daß die Aciditätserhöhung, die Borsäure in wäßriger Lösung durch mehrwertige Alkohole erfährt, der Bildung von Borsäureestern zugeschrieben wird<sup>2)3)</sup>. Dabei sollen Mono- und Didiolborsäureester auftreten, und besonders letztere die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit verursachen (Formelbild 1). Allerdings erscheint die



Formelbild 1

Existenz von Didiolborsäureestern fraglich, nachdem die Tatsache feststeht, daß z. B. Dibrenzkatechinborat-Ionen in wäßriger Lösung in bedeutendem

<sup>1)</sup> Zusammenfassung der Literatur bis 1955 von H. F. LAPPERT, Chem. Reviews **56**, 959 (1956).

<sup>2)</sup> P. H. HERMANS, Z. physik. Chem. **113**, 373 (1924).

<sup>3)</sup> P. H. HERMANS, Z. anorg. allg. Chem. **142**, 83 und 399 (1925).

Tabelle 1

Vergleich der Leitfähigkeitsänderungen, die durch mehrwertige Alkohole bei Borsäure und Phenylborsäure hervorgerufen werden

Nr.	Mehrwertiger Alkohol	$\Delta\kappa_{BS}$ a)	$\Delta\kappa_{PhBS}$ a)	$\Delta\kappa_{BS}$ b) zum Vergleich
1	cis-Cyclohexandiol-1,2	- 1,0	- 1,2	- 6,2 (H)
2	Phenylglykol	- 1,0	- 1,0	-
3	Propandiol-1,2	- 0,9	- 0,8	- 0,7 (H)
4	Glycerin	- 0,7	- 0,8	+ 9 (B); + 11,9 (H)
5	Pinakon-hexahydrat	- 0,6	- 0,9	- 4 (B)
6	cis-Cyclopentandiol-1,2	+ 4,1	+ 1,6	+ 149 (H)
7	Brenzkatechin	+ 13,4	+ 14,6	+ 516 (B)
8	Mannit	+ 25,1	+ 5,2	+ 685 (B)

a) Lösungsmittel: Wasser/Äthanol (50 Vol-%); c = 0,1 Mol/l; t = 25 °C }  $\Delta\kappa \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$   
 b) Lösungsmittel: Wasser; c = 0,5 normal; t = 25 °C

Umfange in Monobrenzkatechinborat-Ionen und freies Brenzkatechin zerfallen<sup>4)</sup>).

Deshalb war zunächst zu prüfen, ob ausschließlich Didiolborsäureester für die Leitfähigkeitsänderung ( $\Delta\kappa$ ), die mehrwertige Alkohole bei wäßrigen Borsäurelösungen bewirken, verantwortlich sind. Zu diesem Zweck wurden die  $\Delta\kappa$ -Werte der Borsäure (BS) verglichen mit denen der Phenylborsäure (PhBS). Ein solcher Vergleich ist insofern aufschlußreich, als die Phenylborsäure keine Didiolverbindung bilden kann. Man sollte demnach  $\Delta\kappa_{PhBS}$ -Werte erwarten, die in der Größenordnung der  $\Delta\kappa_{BS}$ -Werte liegen, die in Gegenwart solcher Alkohole auftreten, die infolge ihres Unvermögens, Didiolverbindungen zu bilden, eine geringe oder keine Leitfähigkeitserhöhung ergeben. Das ist aber nicht der Fall; die  $\Delta\kappa_{PhBS}$ -Werte sind auch da deutlich erhöht, wo positive  $\Delta\kappa_{BS}$ -Werte vorliegen. Daraus kann man schließen, daß eine starke Leitfähigkeitserhöhung nicht unbedingt auf die Bildung einer Didiolverbindung zurückgeführt werden muß.

In der Tab. 1 sind zum Vergleich die  $\Delta\kappa_{BS}$ -Werte von BOESEKEN (B) und HERMANS (H) angeführt<sup>2)3)5)</sup>. Die auffallend große Differenz der von den genannten Autoren in wäßriger und der von uns in verdünnt alkoholischer Lösung gefundenen  $\Delta\kappa_{BS}$ -Werte legt die Vermutung nahe, daß die Leitfähigkeitserhöhung vom Wassergehalt des Lösungsmittels abhängt. In der Tat läßt sich nachweisen, daß mit abnehmendem Wassergehalt des Lösungsmittels auch die Leitfähigkeit absinkt. Eine solche Lösungsmittelreihe ist in Tab. 2 zusammengestellt. Da Brenzkatechin, Mannit und Borsäure selbst

<sup>4)</sup> H. SCHÄFER, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 127 (1942).

<sup>5)</sup> J. BOESEKEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2612 (1913).

Tabelle 2

Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit vom Wassergehalt des Lösungsmittels bei Gemischen von Borsäure mit mehrwertigen Alkoholen und beim Brenzkatechinphenylborsäureester

Lösungsmittel c = 0,1 Mol/l t = 25 °C	Brenzkatechin/ Borsäure $\kappa \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Mannit/Borsäure $\kappa \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	Brenzkatechin- phenylborsäure- ester $\kappa \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Wasser	91,4	100,0	181,3
Wasser/Äthanol 25 Vol.-%	36,9	52,9	56,1
Wasser/Äthanol 50 Vol.-%	16,1	27,3	16,5
Wasser/Äthanol 75 Vol.-%	8,2	13,0	5,8
Äthanol	1,9	1,9 a)	0,8

a) gesättigte Lösung mit Bodenkörper

Tabelle 3

Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit vom Wassergehalt des Lösungsmittels bei Einzelverbindungen  
 $\kappa \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

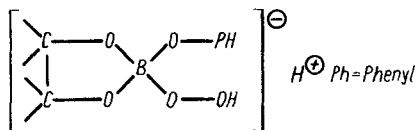
Lösungsmittel c = 0,1 Mol/l t = 25 °C	Brenzkatechin	Mannit	Borsäure
Wasser	4,5	2,6	4,4
Wasser/Äthanol 25 Vol.-%	2,8	2,3	2,6
Wasser/Äthanol 50 Vol.-%	1,6	1,1	1,2
Wasser/Äthanol 75 Vol.-%	1,1	0,8	0,8
Äthanol	0,7	1,4 (?) a)	0,4

a) gesättigte Lösung mit Bodenkörper

bei abnehmendem Wassergehalt des Lösungsmittels nur eine geringe Änderung der Leitfähigkeit aufweisen, kann ein etwaiger Einfluß von dieser Seite her ausgeschlossen werden. In Tab. 3 sind die jeweiligen  $\kappa$ -Werte dieser Substanzen in entsprechenden Lösungsmittelgemischen zu finden. Die grafische Darstellung in Abb. 1 gibt noch einmal eine anschauliche Zusammenfassung dieser interessanten Befunde.

Nach all dem ist für die Leitfähigkeitserhöhung eine Estersäure des in Formelbild 2 wiedergegebenen Typs mit hoher Wahrscheinlichkeit verantwortlich zu machen. Wenn das richtig ist, so müssen auf anderem Wege dargestellte cyclische Phenylborsäureester in wasserhaltigen Lösungsmitteln die gleichen Werte für die spezifische Leitfähigkeit zeigen, wie die entsprechenden Gemische von mehrwertigen Alkoholen mit Phenylborsäure. Auch das kann an verschiedenen, in Tab. 4 zusammengefaßten Beispielen nachgewiesen

werden: Die Werte sind für Gemisch und Ester gleicher Größenordnung. Die geringen Differenzen haben in Anbetracht des maximalen Fehlers der Methode bis zu  $\pm 10\%$ , je nach der Größe des zu messenden Widerstandes, keine grundsätzliche Bedeutung.



Formelbild 2

Die Stabilisierung der cyclischen Phenylborsäureester durch die Anlagerung von Wasser ist bemerkenswert groß: z. B. zeigt der Brenzkatechinphenylborsäureester in einem Wasser-Alkohol-Gemisch (50 Vol.-%) als

Lösungsmittel auch nach längerem Erhitzen keine Änderung der spezifischen Leitfähigkeit (Tab. 5).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Monodiolborsäureester durch Anlagerung von Wasser als Verbindungen des vierbindigen Bors eine beträchtliche Stabilisierung erfahren und auf Grund ihres gleichzeitig auftretenden sauren Charakters eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit verursachen.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse können die in Tab. 1 wiedergegebenen  $\Delta\kappa_{BS}$ - und  $\Delta\kappa_{PhBS}$ -Werte der ersten beiden Spalten konformationsanalytisch ausgewertet werden. Man kann deutlich drei Gruppen unterscheiden:

1. cis-Cyclohexandiol-1, 2 (Nr. 1) und die aliphatischen 1, 2-Dihydroxyverbindungen (Nr. 2–5) ergeben sowohl in Gegenwart von Borsäure als auch von Phenylborsäure den gleichen  $\Delta\kappa$ -Wert um  $-1 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Hier wird die Konformation vorwiegend vom Cyclohexanring (OH in e, a-Stellung) bzw. von den OH-Funk-

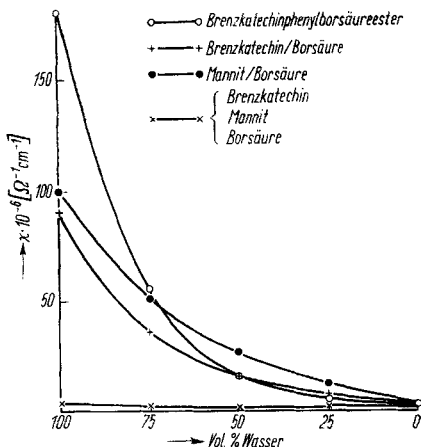


Abb. 1. Ein Vergleich der Kurven des Brenzkatechinphenylborsäureesters und des Gemisches Brenzkatechin/Borsäure, die bis zu 50 Vol.-% Wasser noch etwa identisch sind, mit zunehmendem Wassergehalt aber stark divergieren, weist darauf hin, daß die Monodiolverbindung eher für eine Leitfähigkeitserhöhung verantwortlich ist als die Didiolverbindung: Nur bei dem Gemisch Brenzkatechin/Borsäure ist ein Gleichgewicht Monodiol  $\rightleftharpoons$  Didiolverbindung möglich. Infolgedessen wird die höhere Wasserkonzentration nicht in dem Maße zur Wirkung kommen wie bei dem Brenzkatechinphenylborsäureester

tionen (OH in der gestaffelten Form) bestimmt. In beiden Fällen ist die Bildung des ebenen 5-Ringesters der Borsäure sowie der Phenylborsäure erschwert (Formelbild 3).

Tabelle 4  
Vergleich der spezifischen Leitfähigkeit von Gemischen und Verbindungen mehrwertiger Alkohole mit Phenylborsäure  
 $\kappa \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

Polyalkohol	im Gemisch mit Phenylborsäure	verestert mit Phenylborsäure
Pinakon	2,2	1,8 a)
Brenzkatechin	15,9	14,6 a)
cis-Indandiol-1,2	6,3	4,2 a)
Mannit	7,3	9,4 a)
cis-Cyclopentandiol-1,2	4,5	2,7 b)

Lösungsmittel: Wasser/Äthanol (65 Vol.-%);  $c = 0,1 \text{ Mol/l}$ ;  
 $t = 60^\circ \text{C}$

Darstellung a) vgl. Lit. Zit. 6)

b) vgl. Beschreibung der Versuche

Tabelle 5  
Hitzebeständigkeit des Brenzkatechinphenylborsäureesters mit koordinativ gebundenem Wasser  
 $\kappa \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$

	$\kappa_1$	$\kappa_2$
Brenzkatechin-PhBS Gemisch	17,5	—
Brenzkatechin-PhBS Verbindung	16,5	16,4

$\kappa_1$  unmittelbar nach dem Lösen bei  $25^\circ \text{C}$  gemessen

$\kappa_2$  nach dem Lösen 60 Minuten auf  $75^\circ \text{C}$  erhitzt, schnell auf  $25^\circ \text{C}$  abgekühlt und gemessen

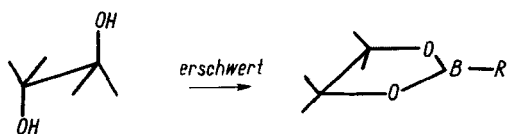
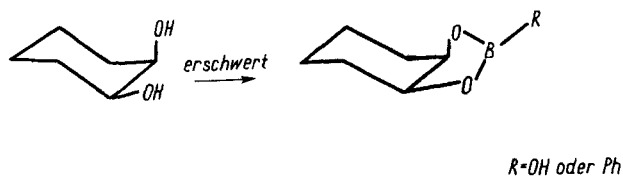
Lösungsmittel Wasser/Äthanol (50 Vol.-%);  $c = 0,1 \text{ Mol/l}$ .

2. cis-Cyclopentandiol-1,2 (Nr. 6) und Mannit (Nr. 8) zeigen in Gegenwart von Borsäure größere  $\Delta\kappa$ -Werte als in Gegenwart von Phenylborsäure. Außerdem liegen die  $\Delta\kappa$ -Werte beider Säuren beim Mannit höher als beim cis-Cyclopentandiol. Allgemein ist die Leitfähigkeitserhöhung der Substanzen dieser Gruppe größer als die der Gruppe 1.

Im cis-Cyclopentandiol-1,2 liegen die OH-Funktionen in einer Ebene. Dadurch ist die Bildung eines cyclischen Borsäure- bzw. Phenylborsäure-

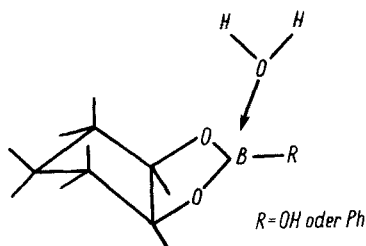
6) H. G. KUIVILA, A. H. KEOUGH u. E. J. SOBOCZENSKI, J. org. Chem. **19**, 780 (1954).

esters begünstigt (Formelbild 4). Die Anlagerung von einem Mol Wasser ist von der am wenigsten gehinderten Seite her (Formelbild 4) jedoch leichter am Borsäureester als am Phenylborsäureester möglich, da bei ersterem die

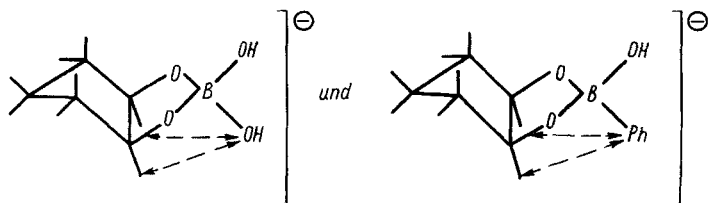


Formelbild 3

1,3-Hinderung der entstehenden Estersäure geringer ist als bei letzterem (Formelbild 5). Diese unterschiedliche 1,3-Hinderung, die durch die Anellierung zweier 5-Ringe zu einem relativ starren System noch an Einfluß gewinnt, drückt sich in den verschiedenen  $\Delta\alpha$ -Werten für den Borsäureester (+ 4,1) und für den Phenylborsäureester (+ 1,6) aus.



Formelbild 4

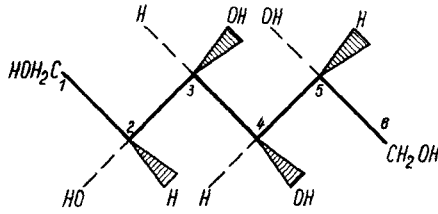


Formelbild 5

Im Falle des Zuckeralkohols Mannit stehen nach den Untersuchungen von SCHWARZ über die Perjodatoxydation an Hexiten<sup>7)</sup> die Hydroxylfunk-

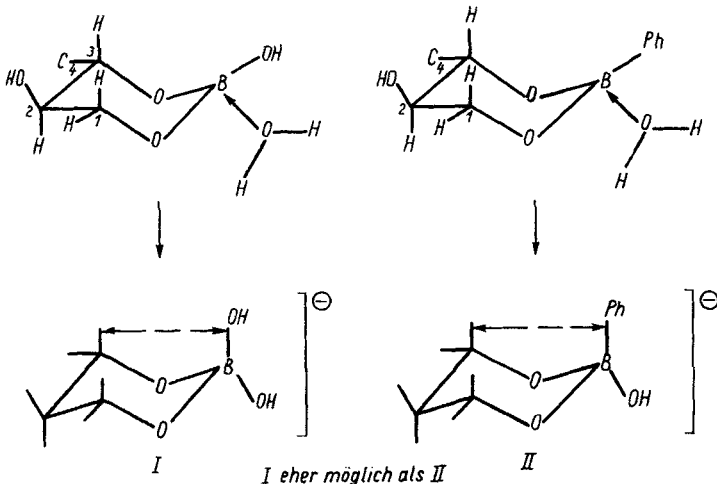
<sup>7)</sup> J. C. P. SCHWARZ, *J. chem. Soc. (London)* **1957**, 276.

tionen am C—3 und C—4 in einer für die cis-Cyclisierung günstigen Nahestellung (Formelbild 6). An dieser Stelle wird also die Bildung der cyclischen Borsäure- bzw. Phenylborsäureester bevorzugt einsetzen. Weiterhin besteht



Formelbild 6

noch die Möglichkeit eines Ringschlusses zwischen den Hydroxylfunktionen am C—1/C—2 und C—5/C—6 (jeweils unter Bildung eines 5-Ringes) sowie am C—1/C—3 und C—4/C—6 (jeweils unter Bildung eines 6-Ringes). Die ersten beiden Möglichkeiten brauchen entsprechend den Erfahrungen, die mit den Substanzen der Gruppe 1 gemacht worden sind, nicht berücksichtigt zu werden. Wohl aber müssen die möglichen 6-Ring-Ester in den Kreis der Betrachtung einbezogen werden. Allerdings ist hier eine Wasseranlagerung wegen der im 6-Ring stark ausgeprägten 1,3-Hinderung nur bei den cyclischen Borsäureestern zu erwarten (Formelbild 7). Die  $\Delta\kappa$ -Werte spiegeln

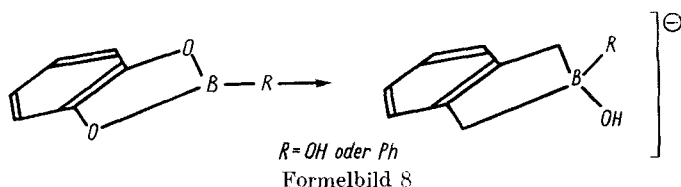


Formelbild 7

also die konformativen Verhältnisse eindeutig wider: Würde allein die vom C—3 und C—4 ausgehende 5-Ring-Estersäure für die Leitfähigkeitserhöhung ausschlaggebend sein, dann müßten die  $\Delta\kappa$ -Werte des Borsäure- und des

Phenylborsäurederivates des Mannits etwa gleich sein. Denn Unterschiede in der Wasseranlagerung infolge 1,3-Hinderung dürften hier wegen fehlender Verknüpfung mit einem starren Ringsystem, wie es beim *cis*-Cyclopentandiol-1,2 vorliegt, nicht in Erscheinung treten. So findet man zwar den  $\Delta\kappa$ -Wert des Phenylborsäurederivates des Mannits in der Größenordnung des Borsäurederivates des *cis*-Cyclopentandiols-1,2 (+ 5,2), die  $\Delta\kappa$ -Werte des Borsäurederivates des Mannit liegen jedoch erheblich höher (+ 25,1). Daraus kann man folgern, daß in diesem Fall auch 6-Ring-Estersäuren, von C—1/C—3 bzw. C—4/C—6 ausgehend, auftreten<sup>8)</sup>.

3. Brenzkatechin (Nr. 7) ergibt mit Borsäure sowie mit Phenylborsäure etwa in gleicher Weise eine erhebliche Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Da in diesem Fall jede Möglichkeit einer 1,3-Hinderung bei der Anlagerung von Wasser an den mit dem Phenylring anellierten cyclischen Borsäure- bzw. Phenylborsäureester ausgeschlossen ist, tritt der in den vorhergehenden Beispielen beobachtete, durch die verschiedene Raumerfüllung von OH und Phenyl verursachte Unterschied in der Bildung der Estersäure nicht auf (Formelbild 8). Der hier gefundene  $\Delta\kappa_{BS}$ -Wert ist größer als der des



*cis*-Cyclopentandiols-1,2. Das ist darauf zurückzuführen, daß bei letzterem die 1,3-Hinderung sich auch auf die OH-Gruppe auswirkt. Dagegen ist der  $\Delta\kappa_{BS}$ -Wert kleiner als der des Mannits. Das hat seine Ursache darin, daß im vorliegenden Beispiel nur ein OH-Gruppen-Paar beteiligt ist, im Mannit jedoch, wie gezeigt, mehrere.

Die vorstehend mitgeteilten Befunde decken sich völlig mit denen, die in entsprechenden oder analogen 1,2-Dihydroxyverbindungen bei Gleichgewichts- und kinetischen Messungen der *cis*-Cyclisierung mit Aceton gemacht worden sind<sup>9) 10)</sup>.

Eine weitere Stütze finden unsere Beobachtungen in der Bildung von hydrolysebeständigen Boroxazolidinen, die nur dann auftreten, wenn die konformativen Verhältnisse eine Koordinative N→B-Bindung zulassen<sup>11)</sup> (Formelbild 9).

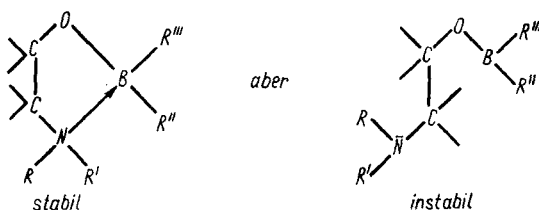
<sup>8)</sup> vgl. A. B. FOSTER, *Adv. Carbohydrate Chem.* **12**, 81 (1957).

<sup>9)</sup> S. A. BARKER, E. J. BOURN u. D. H. WHIFFEN, *J. chem. Soc. (London)* **1952**, 3865.

<sup>10)</sup> F. FISCHER u. R. SCHIENE, *J. prakt. Chem.* [4] **22**, 39 (1963).

<sup>11)</sup> H. WEIDMANN u. H. K. ZIMMERMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **619**, 28 (1958).





Formelbild 9

### Beschreibung der Versuche

#### 1. Methodik der Leitfähigkeitsmessung und Fehlerberechnung

In einer Meßapparatur für Widerstände von  $10^2$  bis  $10^6 \Omega$  werden 6 bis 10 Widerstandsmessungen je Substanz durchgeführt. Der höchste und tiefste Wert dieser Messungen wird nicht berücksichtigt und aus den übrigen Werten der Mittelwert  $R_m$  errechnet. Die größten Abweichungen von diesem Mittelwert nach oben und unten, die ihre Ursache in meßmethodischen Gegebenheiten haben, setzt man als maximale  $\pm$ -Fehler in Rechnung und drückt sie in  $\%R_m$  aus. Der maximale Fehler beträgt je nach Größe des zu messenden Widerstandes bis zu  $\pm 10\%$ .

Die spezifische Leitfähigkeit ergibt sich aus

$$\kappa = \frac{C}{R} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1},$$

wobei C die Widerstandskapazität der Zelle ist. Sie beträgt im vorliegenden Fall bei einer Meßtemperatur von  $25^\circ\text{C}$

$$C_{25^\circ} = 0,0898 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Die Leitfähigkeitsänderung  $\Delta\kappa$  wird nach BOESEKEN<sup>5)</sup> aus der Beziehung

$$\Delta\kappa = \kappa_{S/A} - (\kappa_S + \kappa_A)$$

ermittelt, wobei  $\kappa_{S/A}$  die spezifische Leitfähigkeit der Mischung Borsäure/mehrwertiger Alkohol,  $\kappa_S$  die der Borsäure allein und  $\kappa_A$  die des mehrwertigen Alkohols allein ist.

Meßtechnische Einzelheiten sind aus der Diplomarbeit von S. LOCHNER, Jena 1960, zu entnehmen.

#### 2. cis-Cyclopentandiol-1,2-phenylborsäureester

2,04 g (0,02 mol) cis-Cyclopentandiol-1,2 und 2,44 g (0,02 Mol) Phenylborsäure<sup>12)</sup> werden unter leichtem Erwärmen in 50proz. Äthanol geschüttelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die Lösung läßt man über Nacht in einem Wasserbad bei  $25^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$  stehen. Danach ist die Verbindung sehr rein auskristallisiert. Nach Umkristallisieren aus 50proz. Äthanol, Waschen mit Eiswasser und Trocknen über  $\text{CaCl}_2$  erhält man farblos glänzende, flache Spieße vom Schmp.  $47^\circ\text{C}$ , die in Äthanol und Äther löslich, in Wasser unlöslich sind; Ausbeute 1,6 g (43% d. Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{B}$  (188,05) ber.: C 70,26; H 6,97; B 5,75; gef.: C 70,48; H 7,20; B 5,50.

In der Literatur<sup>13)</sup> wird der cis-Cyclopentandiol-1,2-phenylborsäureester als eine bei  $80\text{--}82^\circ\text{C}$  (1 mm Hg) siedende und bei  $15\text{--}17^\circ\text{C}$  schmelzende Substanz beschrieben.

<sup>12)</sup> F. R. BEAN u. J. R. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4415 (1932).

<sup>13)</sup> J. M. SUGIHARA u. C. M. BOWMAN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2443 (1958).

Tharandt, Institut für Pflanzenchemie und Holzforschung der Technischen Universität Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juni 1963.