

Polyol-Metall-Komplexe. 44¹⁾

Phenylboronsäureester der C₄-Zuckeralkohole Erythrit und L-Threit

Peter Klüfers* und Oliver Labisch

München, Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 2003.

Professor Heinrich Nöth zum 75. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Phenylboronsäure reagiert mit Erythrit (Eryt) und L-Threit (L-Thre) zu den kristallinen Estern (PhB)₂(ErytH₄-O^{1,3},O^{2,4}) (**1a**) and (PhB)₂(L-ThreH₄-O^{1,3},O^{2,4}) (**2a**). Das C₁-symmetrische **1a** hat nach Dichtefunktionalrechnungen ähnliche Stabilität wie das entsprechende O^{1,2},O^{3,4}-Chelatfünfringisomer. In Lö-

sung werden NMR-spektroskopisch dementsprechend beide Isomere beobachtet. Der Energieunterschied zwischen dem C₂-symmetrischen **2a** und dem entsprechenden Chelatfünfring-Isomer ist dagegen größer, so dass **2a** die deutlich dominierende Lösungsspezies ist.

Polyol Metal Complexes. 44¹⁾

Phenylboronic Acid Esters of the C₄ Sugar Alcohols Erythritol and L-Threitol

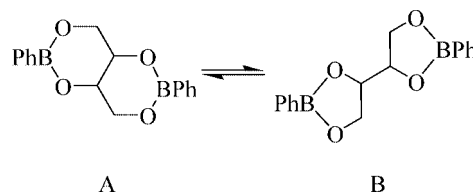
Abstract. Phenylboronic acid forms the crystalline esters (PhB)₂(ErytH₄-O^{1,3},O^{2,4}) (**1a**) and (PhB)₂(L-ThreH₄-O^{1,3},O^{2,4}) (**2a**) on reaction with erythritol (Eryt) or L-threitol (L-Thre). C₁-symmetric **1a** is of about the same stability as the respective O^{1,2},O^{3,4} chelate-five-ring isomer in terms of DFT energies. Hence both the five- and the six-ring chelate is observed in solution by

NMR spectroscopy. C₂-Symmetric **2a** is more stable than the respective chelate-five-ring isomer and is hence the major solution species.

Keywords: Phenylboronic acid esters; Erythritol; Threitol; Carbohydrates; Boron complexes

Einleitung

Phenylboronsäure und ihre arylsubstituierten Derivate werden aufgrund ihrer Komplexbildungstendenz mit 1,2- und 1,3-Diolfunktionen in der Kohlenhydratchemie eingesetzt. Trotzdem scheinen die Regeln der Komplexbildung unklar zu sein. So finden auf der einen Seite *Norrild* und *Eggert* mit der Keto-hexose L-Fruktose sowohl in wässrigem wie auch in nichtwässrigem Medium bei verschiedenen Molverhältnissen zahlreiche isomere Boronsäureester [1]. Auf der anderen Seite beschreiben *Shinkai* et al. die Chelatsechsringstruktur (Schema 1, A) eines zweikernigen Esters des C₄-Zuckeralkohols L-Threit mit einer substituierten Phenylboronsäure als einzigem Isomer [2], zitieren jedoch nicht die schon seit längerem bekannte Strukturbestimmung von *Gupta* et al. an einem Tris-ester des nahe verwandten L-Mannits, in dem Chelatfünfring (Schema 1, B) gefunden wurden [3]. Um Phenylboronsäure und deren



Schema 1 Phenylboronsäureester mit Chelatsechs- (A) und -fünfringen (B) am Beispiel eines Tetraol-bis-esters.

Derivate als Reagens zur Unterstützung der Metallkomplexierung von Kohlenhydraten nutzen zu können, haben wir die beiden Bis-Diole Erythrit und L-Threit untersucht. In dieser Arbeit berichten wir über NMR-spektroskopische Versuche, Kristallstrukturanalysen und DFT-Rechnungen an den Phenylboronsäureestern dieser beiden prototypischen Polyole, die auch als Strukturfragmente in höheren Polyolen deren Komplexchemie bestimmen [4]. Ziel der Arbeit ist es, zum uneinheitlichen Bild, dass sich derzeit in der Literatur bietet, klärend beizutragen: Ist nun Isomerenvielfalt typisch für Boronsäure-polyolester oder gibt es klare Regeln für deren Aufbau?

Kristallstrukturen

Bei der Reaktion von Phenylboronsäure und Erythrit (Molverhältnis 2:1) in Wasser/Methanol bildet sich sofort ein

* Prof. Dr. Peter Klüfers
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13
D-81377 München, Germany
E-mail: kluef@cup.uni-muenchen.de

¹⁾ Teil 43 siehe: P. Klüfers, G. Kramer, H. Piotrowski, J. Senker, *Z. Naturforsch.* **2002**, *57b*, 1446–1453.

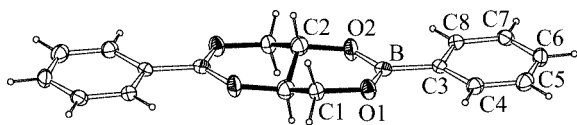


Abbildung 1 Struktur der C_1 -symmetrischen $(\text{PhB})_2(\text{EryH}_{-4}\text{-}O^{1,3},O^{2,4})$ -Moleküle in Kristallen von **1a**. Abstände/Å und Winkel/ $^\circ$ (Standardabweichung der letzten Dezimalstelle) [Werte der B3LYP/6-31+G(d,p)-Rechnung]:

B-O1 1.363(4) [1.374], B-O2 1.377(4) [1.380], B-C3 1.563(4) [1.560], O1-C1 1.445(3) [1.430], O2-C2 1.447(4) [1.420], C1-C2ⁱ 1.520(4) [1.520], C2-C2ⁱ 1.482(6) [1.520]; B-O1-C1 120.4(2) [122.1], B-O2-C2 119.6(2) [119.0], O1-B-O2 122.3(3) [121.8]; Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, 1 - y, 1 - z.

farbloser Niederschlag, der aus Dichlormethan umkristallisiert werden kann. Es wird stets ein Gemisch aus besser ausgebildeten Kristallen erhalten und solchen, die weder von der äußeren Gestalt noch vom Beugungsbild her für die Strukturanalyse geeignet sind. An den besser ausgebildeten Kristallen gelingt die Strukturbestimmung, auch wenn die Qualität der erhaltenen Beugungsdaten nicht hoch ist. Es ergibt sich die Formel $(\text{PhB})_2(\text{EryH}_{-4}\text{-}O^{1,3},O^{2,4})$ (**1a**). Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn das Eduktgemisch in siedendem Toluol unter azeotroper Wasserentfernung umgesetzt wird. Abbildung 1 zeigt den Aufbau der flachen, zentrosymmetrischen Moleküle. Es liegt ausschließlich der 1,3-Diolat-Bindungsmodus vor, bei dem die Boratome in Chelatsechsringe mit Halbsesselkonformation eingebaut sind. Die Strukturparameter – vor allem die Planarität des PhBO_2 -Molekülteils und die Bindungswinkel an den Sauerstoffatomen – sind im Einklang mit der Vorstellung von π -Wechselwirkungen zwischen dem Phenylrest, dem Boratom, und ebenfalls sp^2 -hybridisierten O-Atomen.

Auf die gleiche Weise wird mit L-Threit $(\text{PhB})_2(\text{L-ThreH}_{-4}\text{-}O^{1,3},O^{2,4})$ (**2a**) erhalten. Die Löslichkeit von **2a** ist in zahlreichen Lösungsmitteln sehr gering; hinreichend ist sie in Dichlormethan, aus dem auch die Kristallisation gelang. Die Proben bestehen aus nur einer Kristallsorte. Die Qualität der Kristalle für die Röntgenuntersuchung ist erheblich besser als bei **1a**. Abbildung 2 zeigt den Aufbau der C_2 -symmetrischen Moleküle. Auch hier bildet sich die Chelatsechsring-Variante mit 1,3-Diolato-Liganden aus. Der Aufbau der V-förmigen Moleküle entspricht dem des Bis(brommethyl)-Derivats [2].

Die Packung der Moleküle von **1a** im Kristall ist im Vergleich mit **2a** keineswegs besonders dicht, wie dies angesichts der flachen Molekülform vermutet werden könnte ($\rho_{1a} = 1.291$, $\rho_{2a} = 1.321 \text{ g cm}^{-3}$; man vergleiche auch die Schmelzpunkte: **1a**: 211, **2a**: 257 $^\circ\text{C}$). In beiden Kristallen besteht der hauptsächlich intermolekulare Kontakt in der üblichen nahezu orthogonalen Wechselwirkung von Phenylgruppen, die bei **1a** zu einem Fischgrätmuster führt.

DFT-Rechnungen

Das Ergebnis der Strukturanalysen legt die Vermutung nahe, dass die gefundenen Chelatsechsringformen bei dem

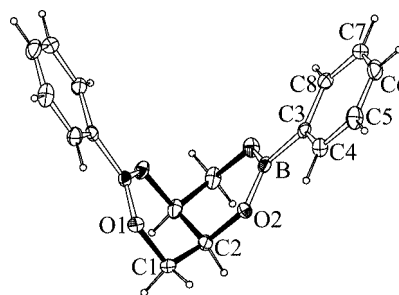


Abbildung 2 Struktur der C_2 -symmetrischen $(\text{PhB})_2(\text{L-ThreH}_{-4}\text{-}O^{1,3},O^{2,4})$ -Moleküle in Kristallen von **2a**. Die C_2 -Achse verläuft ungefähr senkrecht. Abstände/Å und Winkel/ $^\circ$ (Standardabweichung der letzten Dezimalstelle) [Werte der B3LYP/6-31+G(d,p)-Rechnung]:

B-O1ⁱ 1.365(2) [1.371], B-O2 1.362(3) [1.371], B-C3 1.558(2) [1.560], O1-C1 1.440(2) [1.420], O2-C2 1.438(2) [1.420], C1-C2 1.506(3) [1.520], C2-C2ⁱ 1.510(4) [1.530]; Bⁱ-O1-C1 119.15(16) [121.0], B-O2-C2 121.00(15) [121.5], O1ⁱ-B-O2 123.36(18) [121.7]; O1-C1-C2-O2 67.92(18) [73.5]; Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, y, -z.

kleinen Bor-Zentralatom stabiler sind als die bei anderen Zentralatomen üblichen Chelatfünfringe mit 1,2-Diolato-Liganden. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden die Energien sowohl der 1,3- als auch der 1,2-Isomeren berechnet. Hierzu wurde zuerst für die gefundenen Sechsringchelate **1a** und **2a** auf B3LYP/6-31+G(d,p)-Niveau geometrieoptimiert, wobei sich bei den metrischen Strukturparametern gute Übereinstimmung zwischen dem Beugungsexperiment und der Modellierung ergibt (Abbildungen 1 und 2). Anschließend wurden die Fünfringchelate $(\text{PhB})_2(\text{EryH}_{-4}\text{-}O^{1,2},O^{3,4})$ (**1b**) und $(\text{PhB})_2(\text{L-ThreH}_{-4}\text{-}O^{1,2},O^{3,4})$ (**2b**) unter der Annahme von C_1 -Symmetrie für **1b** und C_2 -Symmetrie für **2b** modelliert (Abbildung 3). Die erhaltenen Energiewerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Neben den B3LYP/6-31+G(d,p)-Werten sind gut übereinstimmende Ergebnisse von *single-point*-Rechnungen auf PBE1PBE/6-311+G(2d,p)-Niveau angegeben. Es zeigt sich, dass es entgegen der Erwartung keinen größeren Energieunterschied zwischen den jeweiligen Isomeren gibt. Vor allem für Erythrit liegen die erhaltenen Energiewerte nahe beieinander. Die bevorzugte Kristallisation der Sechsringchelate scheint demnach eher mit einer geringeren Löslichkeit dieser starrereren Moleküle zu tun zu haben als mit einer Bevorzugung im Lösungsgleichgewicht. Als Hilfe bei der demnach sinnvollen Suche nach Fünfringchelate-Lösungspezies wurden die ¹¹B- und ¹³C-NMR-Verschiebungen aller Isomere auf PBE1PBE/6-311+G(2d,p)-Niveau berechnet (Tabelle 2).

Lösungsspezies

¹¹B- und ¹³C-NMR-Lösungsspektren (CDCl_3) der Erythritboronate zeigen zwei Signalsätze, die sich den Isomeren **1a** und **1b** zuordnen lassen (Tabelle 2). Das Mengenverhältnis ist ca. 5:1 zugunsten des Fünfringchelats **1b**. Die ¹³C-Si-

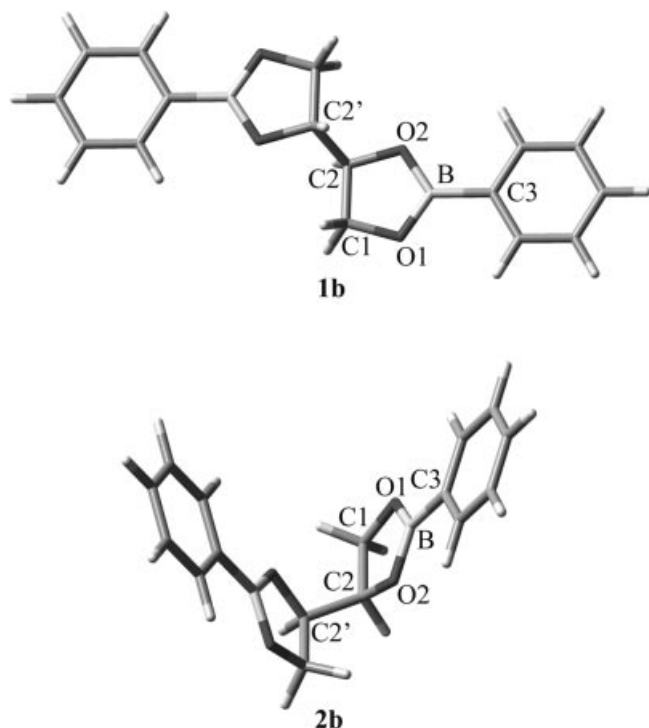


Abbildung 3 Oben: B3LYP/6-31+G(d,p)-optimierte Struktur des C₁-symmetrischen (PhB)₂(ErytH₋₄-O^{1,2},O^{3,4})-Moleküls **1b**. Abstände/Å und Winkel/°:

B-O1 1.374, B-O2 1.380, B-C3 1.550, O1-C1 1.430, O2-C2 1.440, C1-C2 1.550, C2-C2' 1.520; B-O1-C1 108.7, B-O2-C2 108.6, O1-B-O2 112.5; O1-C1-C2-O2 7.3.

Unten: B3LYP/6-31+G(d,p)-optimierte Struktur des C₂-symmetrischen (PhB)₂(L-ThreH₋₄-O^{1,2},O^{3,4})-Moleküls **2b**. Blick "von oben" in das V-förmige Molekül. Abstände/Å und Winkel/°:

B-O1 1.370, B-O2 1.380, B-C3 1.550, O1-C1 1.430, O2-C2 1.430, C1-C2 1.550, C2-C2' 1.520; B-O1-C1 108.6, B-O2-C2 108.6, O1-B-O2 112.8; O1-C1-C2-O2 1.9.

Tabelle 1 Relative Energiewerte der isomeren Tetraol-bis-borate. Das theoretische Niveau der tabellierten Werte ist: E₁: B3LYP/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p), E₂: PBE1PBE/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p). ZPE ist die Nullpunktsenergie, die in der letzten Spalte unskaliert zu E₁ addiert wurde. Alle Energiewerte sind in kJ mol⁻¹ tabelliert und beziehen sich auf das stabilste Isomer **2a**^{a)}.

	E ₁	E ₂	E ₁ + ZPE
(PhB) ₂ (ErytH ₋₄ -O ^{1,3} ,O ^{2,4}) 1a	4.5	6.0	4.6
(PhB) ₂ (ErytH ₋₄ -O ^{1,2} ,O ^{3,4}) 1b	7.9	9.9	6.4
(PhB) ₂ (L-ThreH ₋₄ -O ^{1,3} ,O ^{2,4}) 2a	0.0	0.0	0.0
(PhB) ₂ (L-ThreH ₋₄ -O ^{1,2} ,O ^{3,4}) 2b	11.3	10.7	9.8

^{a)} Man beachte, dass Erythrit unter den hier beschriebenen Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil ist, dass sich **1** also nicht in **2a** umwandelt. **2a** ist trotzdem als Bezugspunkt gewählt, um bei höheren Zuckeralkoholen *erythro*- und *threo*-Teilstrukturen miteinander vergleichen zu können. Bezogen auf **1a** als stabilstes Erythrit-Isomer sind die entsprechenden Werte für **1b**: E₁ = 3.4, E₂ = 3.9, E₁ + ZPE = 1.8 kJ mol⁻¹.

Tabelle 2 Beobachtete und berechnete ¹¹B- und ¹³C-NMR-Verschiebungen. Δδ_{exp} = δ_{Komplex} - δ_{freier Ligand}. freier Ligand: Tetraol in Wasser. Zum Vergleich: Phenylboronsäure: δ = 26.5 in Methanol.

		δ _{exp} /ppm	Δδ _{exp} /ppm	δ _{DFT} /ppm
1a	B	26.1		23.5
	C1	65.7	2.8	64.1
	C2	69.4	-2.8	68.1
1b	B	30.8		28.5
	C1	68.6	5.3	69.5
	C2	78.7	6.5	81.2
2a	B	25.6		23.7
	C1	65.0	2.1	64.2
	C2	66.0	-5.9	65.7
2b	B	29.2		28.4
	C1			66.1
	C2			77.3

gnale weisen bei **1b** die für Chelatfünfringe übliche Tieffeldverschiebung an koordinierende O-Atome gebundener C-Atome („Coordination Induced Shift“, CIS) auf. Die gefundenen Werte sind die für Bor-Zentralatome erwarteten [5]. Die ungewöhnliche Situation ineinander geschachtelter Chelatsechsringe führt für **1a** und **2a** zu einem abweichenden Verschiebungsmuster.

Die bei Versuchen mit L-Threit erhaltenen Feststoffe sind in polaren und unpolaren Solventien erheblich schlechter löslich als im Fall des Erythrits. Unter den geläufigen Lösungsmitteln gelang es nur mit Dichlormethan, nennenswerte Mengen zu lösen. In den ¹³C-NMR-Spektren erscheint nur der Signalsatz des Sechsringchelats **2a**. Im ¹¹B-Spektrum zeigt sich bei der berechneten Position ein schwaches Signal, das einer Menge von ca. 16 % des Isomers **2b** entspricht. Die Zuordnung ist jedoch zweifelhaft, da der korrespondierende ¹³C-NMR-Beleg fehlt. Auch das im folgenden Abschnitt beschriebene Schmelzverhalten von **2a** deutet nicht auf eine Bildung von **2b** hin.

Es liegen keine Daten vor, die Auskunft über die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung in Lösung geben. Für die Schmelze von **1** lässt sich dagegen schnelle Isomerisierung wahrscheinlich machen: Isolierte Kristalle von **1a** schmelzen bei 211 °C. Isolierter Feststoff der oben beschriebenen geringeren Kristallgüte schmilzt bei 197 °C. Wird das bei der Kristallzucht erhaltene Gemisch zerrieben und dann erhitzt, ergibt sich ein Schmelzbereich von 188–199 °C. Werden Schmelzen aller Art wieder abgekühlt und erneut erhitzt, der beträgt der Schmelzpunkt einheitlich 187 °C. Bei mehrfacher Wiederholung des Vorgangs bleibt es bei diesem Schmelzpunkt. Dass der deutlich höhere Schmelzpunkt des reinen Isomers **1a** bereits nach dem ersten Aufschmelzen auf den niedrigeren Wert des Gemisches sinkt, lässt auf eine ungehinderte Isomerisierung in der kurzen Zeit der Schmelze schließen. (Alle gefundenen Schmelzpunkte liegen erheblich höher als der von Bourne et al. publizierte Wert von 88 °C [6].) Das Schmelzverhalten von **2a**

dagegen ist das einer Reinsubstanz. Der Schmelzpunkt von 257 °C bleibt auch bei mehrmaligem Schmelzen und Erstarren gleich. Das Fehlen von Hinweisen auf **2b** als weiterer Komponente steht im Widerspruch zu einer massenspektrometrischen Untersuchung, bei der sowohl für Erythrit als auch für L-Threit Isomere gemischt zugeordnet wurden [7].

Fazit

Phenylboronsäure ist in der Lage, mit Tetraolen sowohl den 1,2- als auch den 1,3-Diolato-Bindungsmodus auszubilden. Die Energiedifferenz beider Formen ist bei Erythrit gering, bei Threit nur wenig größer. Berichte über zahlreiche isomere Boronsäureester vor allem bei den nicht konfigurationsstabilen Monosacchariden sind im Sinne eine Energiebetrachtung plausibel. Die Situation ist jedoch nicht immer unübersichtlich. Höhere Polyole, die beide Tetraol-Teilstrukturen enthalten, beachten offensichtlich die gefundene Stabilitätsabfolge *threo-O*^{1,3}, *O*^{2,4} > *erythro-O*^{1,3}, *O*^{2,4} > *erythro-O*^{1,2}, *O*^{3,4} > *threo-O*^{1,2}, *O*^{3,4}. So reagiert L-Mannit mit der doppeltmolaren Menge Phenylboronsäure im nicht-wässrigen Medium nicht mit seinem C1–C4-*erythro*-Fragment, sondern mit der *threo*-Teilstruktur der Atome C2–C5, so dass Derivatisierung 1,6-funktionalisierte Mannitderivate ergibt [8]. Neben der Stabilität wird die Art des isolierten Boronsäureesters von seiner Löslichkeit bestimmt. Diese hängt nicht nur von der Zahl der gebundenen Phenylbor-Fragmente ab – aus wässriger Lösung wird mit Phenylboronsäure und Mannit auch bei kleineren Molverhältnissen als 3:1 stets der hydrophobe Triester erhalten –, sondern auch von der Größe des gebildeten Chelatringes. Unterscheiden sich wie bei **1** und **2** die beiden Formen in der Starrheit der Moleküle, so ist es plausibel, dass Kristallisationsversuche bevorzugt die starren Varianten ergeben, für die eine geringere Löslichkeit zu erwarten ist.

Experimenteller Teil

1a: Eine Lösung von 0.503 g (4.13 mmol) Phenylboronsäure und 0.244 mg (1.94 mmol) Erythrit in 15 mL Toluol wird in einer Rückflussapparatur mit Wasserabscheider für 4 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung bis zur Trockne eingengt und das weiße Produkt aus CHCl₃/Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 0.337 g (1.15 mmol) **1a** (59.2 % der Theorie).

Elementaranalyse von C₁₆H₁₆B₂O₄ (M_r = 293.93): C 63.3 (ber.: 65.3), H 5.6 (5.5) %.

¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 134.2 (s, C4, C8), 131.4 (s, C6), 127.8 (s, C5, C7), 69.4 (s, C2), 65.7 ppm (s, C1). ¹¹B-NMR (CDCl₃) δ = 26.6 ppm. MS (70 eV): m/z = 294 (M⁺, 61 %), 160 (22 %), 147 (100 %), 91 (55 %).

Spektroskopische Daten von **1b:** ¹³C-NMR (CDCl₃) δ = 135.0 (s, C4, C8), 131.9 (s, C6), 128.0 (s, C5, C7), 78.7 (s, C2), 68.8 ppm (s, C1). ¹¹B-NMR (CDCl₃) δ = 30.8 ppm.

2a: Einer Lösung von 0.257 g (2.1 mmol) Phenylboronsäure in 2 mL Methanol wird langsam eine Lösung von 0.126 g (1.0 mmol) L-Threit in 2 mL H₂O zugetropft. Es fällt sofort ein voluminöser weißer Feststoff aus. Dieser wird filtriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und anschließend aus CH₂Cl₂ umkristallisiert. Ausbeute: 0.071 g (0.24 mmol) **2a** (24 % der Theorie).

Tabelle 3 Kristallographische Daten von **1a** und **2a**.

	1a	2a
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>C2</i>
<i>a</i> /Å	10.5020(12)	11.0365(3)
<i>b</i> /Å	6.9206(5)	6.3092(2)
<i>c</i> /Å	20.8048(16)	11.7468(4)
β/°	90	115.421(2)
<i>V</i> /Å ³	1512.1(2)	738.75(4)
<i>Z</i>	4	2
ρ/g cm ⁻³	1.29110(17)	1.32134(7)
μ/mm ⁻¹	0.089	0.091
Kristallgröße/mm	0.35 × 0.17 × 0.03	0.38 × 0.07 × 0.05
Temperatur/K	200(2)	200(2)
θ-Bereich/°	2.76–27.86	3.70–27.46
Reflexe für Metrik	4518	6483
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9120–0.9833	0.9939–0.9989
Reflexe gemessen	11377	6791
unabh. Reflexe	1792	1695
<i>R</i> _{int}	0.0207	0.0582
Mittelwert σ(<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.1298	0.0569
Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)	892	1319
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.1093, 0	0.0302, 0.2479
Parameter	100	100
restraints	0	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0716	0.0683
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.2121	0.0931
<i>S</i>	0.969	1.070
shifterror _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.713	0.172
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.297	-0.267

Elementaranalyse von C₁₆H₁₆B₂O₄ (M_r = 293.93): C 65.3 (ber. 65.4), H 5.5 (5.5) %.

¹³C-NMR (CH₂Cl₂) δ = 133.0 (s, C4, C8), 130.1 (s, C6), 126.7 (s, C5, C7), 66.0 (s, C2), 65.0 (s, C1). ¹¹B-NMR (CH₂Cl₂) δ = 25.5 ppm (s). MS (70 eV): m/z = 294 (M⁺, 98 %), 159 (58 %), 147 (100 %), 105 (31 %), 91 (20 %).

Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 98 ausgeführt. NMR-Spektren wurden auf einem Jeol-EX-400-Spektrometer aufgenommen. Für ¹¹B-Spektren wurde Bortrifluorid-Etherat als externer Standard verwendet. Für Mengenangaben aus Bor-Spektren wurden bei den überlagerten Signalen Lorentz-Funktionen angepasst (Origin 6.0). Für die Röntgenstrukturanalyse wurde bei **1a** ein Stoe-IPDS verwendet (MoKα, Graphitmonochromator, Feinokularröhre, Aufnahmeleistung: 2.75 kW), bei **2a** ein Nonius-Kappa CCD (Drehanode, Aufnahmeleistung 4.125 kW). Für die Strukturlösung und Verfeinerung wurden SHELXS und SHELXL eingesetzt. Weitere Einzelheiten der Strukturanalyse sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (UK) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-211717 (**1a**) und 211716 (**2a**) angefordert werden.

Diese Arbeit wurde vom Fond der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- [1] J. C. Norrild, H. Eggert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2583–2588.

- [2] T. Ishi-I, K. Nakahima, S. Shinkai, K. Araki, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8679–8686.
- [3] A. Gupta, A. Kirfel, G. Will, G. Wulff, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 637–641.
- [4] K. Benner, P. Klüfers, M. Vogt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1088–1093; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1058–1062.
- [5] K. Benner, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2000**, *327*, 287–292, und dort zitierte Literatur.
- [6] E. J. Bourne, E. M. Less, H. Weigel, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3798–3802.
- [7] C. G. Griffiths, I. R. McKinley, H. Weigel, *Carbohydr. Res.* **1979**, *72*, 35–42.
- [8] Vijaya Bhaskar K., P. J. Duggan, D. G. Humphrey, G. Y. Krippner, V. McCarl, D. A. Offermann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1098–1102.