Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Borsäure- und Boronsäureester von Kohlenhydraten

vorgelegt von
Moritz M. Reichvilser
Master of Science

aus
München

2010

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Absatz 3 der Promotionsordnung für die Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München vom 29. Januar 1998, in der Fassung der fünften Änderungssatzung vom 25. August 2005, von Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung
Diese Dissertation wurde selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet. Die benutzte Literatur sowie sonstige Hilfsquellen wurden vollständig angegeben.

München, den 16. August 2010

Moritz M. Reichvilser

Dissertation eingereicht am:	17. August 2010
Mündliche Prüfung am:	08. Oktober 2010

1. Gutachter:	Univ.-Prof. Dr. Peter Klüfers
2. Gutachter:	PD Dr. Hans-Christian Böttcher

Inhalt

Abbildungsverzeichnis **6**

Tabellenverzeichnis **8**

Konventionen **10**
Diole und Polyole . . . 11
Abkürzungen . . . 12
Formelzeichen . . . 13
Nummerierte Verbindungen . . . 14

1. Einleitung **15**
1.1. Borat-, Borsäure- und Boronsäureester von Polyolen . . . 17
1.2. Funktionale asymmetrische Netze . . . 19
1.3. Zielsetzung . . . 19

2. Ergebnisse **20**
2.1. Borsäureester . . . 20
2.1.1. Borsäureester einfacher Diole . . . 20
2.1.2. Borsäureester von Kohlenhydratmodellverbindungen . . . 24
2.1.3. Borsäureester von Methylglycosiden und Zuckeralkoholen . . . 26
2.1.4. Borsäureester von Aldopentosen . . . 30
2.1.5. Borsäureester von Aldohexosen . . . 31
2.1.6. NMR-Daten von Borsäureestern . . . 31
2.2. Boronsäureester . . . 34
2.2.1. Boronsäureester von Kohlenhydratmodellverbindungen . . . 34
2.2.2. Boronsäureester von Methylglycosiden und Zuckeralkoholen . . . 38
2.2.3. Boronsäureester der Aldopentosen . . . 43
2.2.4. Lösungsgleichgewichte bei Boronsäureestern von Aldopentosen . . . 51
2.2.5. Boronsäureester von Hexosen . . . 57
2.2.5.1. Aldohexosen . . . 57
2.2.5.2. Sorbose . . . 58
2.2.6. Di- und Triboronsäureester: Ausschnitte aus polymeren Strukturen 62
2.2.7. NMR-Daten von Boronsäureestern . . . 64
2.3. DFT-Rechnungen . . . 67
2.3.1. Strukturoptimierung . . . 67
2.3.2. NMR-Daten . . . 67
2.3.3. Gasphasenaciditäten . . . 67

3. Diskussion **70**
3.1. Gleichgewichte in Lösung . . . 70
3.2. Bindungsmuster . . . 71
3.3. Kovalente Netze . . . 73
3.4. Konformationsbereinigung von CIS-Werten . . . 74

4. Zusammenfassung **78**

5. Experimenteller Teil **80**
5.1. Analytische Methoden . . . 80
5.1.1. NMR-Spektroskopie . . . 80
5.1.2. Massenspektroskopie . . . 80
5.1.3. Röntgendiffraktometrie . . . 80
5.1.4. Weitere Methoden . . . 81
5.2. Edukte, Lösemittel und Reagenzien . . . 81
5.3. Borsäureester . . . 83
5.3.1. Borsäureester von Diolen . . . 83
5.3.1.1. Darstellung von B(OH)(1,2-EthdH$_{-2}$) (**1**) . . . 83
5.3.1.2. Darstellung von B(OH)(1,3-PrpdH$_{-2}$) (**2**) . . . 83
5.3.1.3. Darstellung von B(OH)(2,2-DmpdH$_{-2}$) (**3**) . . . 84
5.3.1.4. Darstellung von B(OH)(BcptdH$_{-2}$) (**4**) . . . 84
5.3.1.5. Darstellung von B(OH)(BchxdH$_{-2}$) (**5**) . . . 85
5.3.1.6. Darstellung von B(OH)(*cis*-1,2-CptdH$_{-2}$) (**6**) . . . 85
5.3.1.7. Darstellung von B(OH)(AnErytH$_{-2}$) (**7**) . . . 86
5.3.1.8. Darstellung von B(OH)(*cis*-1,2-ChxdH$_{-2}$) (**8**) . . . 86
5.3.1.9. Darstellung von B(OH)(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (**9**) . . . 87
5.3.2. Borsäureester von Kohlenhydraten und -derivaten . . . 88
5.3.2.1. Darstellung von B(OH)(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) (**10**) . . . 88
5.3.2.2. Darstellung von B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**11**) . . . 88
5.3.2.3. Darstellung von B(OH)(Me-β-D-Xyl*p*2,4H$_{-2}$) (**12**) . . . 89
5.3.2.4. Darstellung von B(OH)(Me-α-D-Glc*p*4,6H$_{-2}$) (**13**) . . . 90
5.3.2.5. Darstellung von B(OH)(Chx$_2$-D-Man-olH$_{-2}$) (**14**) . . . 90
5.3.2.6. Darstellung von B(OH)(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**15**) . . . 91
5.3.2.7. Darstellung von [B(OH)]$_2$(β-L-Ara*p*H$_{-4}$) (**17**) . . . 91
5.3.2.8. Darstellung von B(OH)(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$) (**18**) . . . 92
5.3.2.9. Darstellung von [B(OH)]$_2$(α-D-Glc*f*1,2;3,5H$_{-4}$) (**19**) . . . 92
5.3.2.10. Darstellung von [B(OH)]$_2$(α-L-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**20**) . . . 93
5.4. Boronsäureester . . . 94
5.4.1. Boronsäureester von Diolen . . . 94
5.4.1.1. Darstellung von PhB(AnErytH$_{-2}$) (**21**) . . . 94
5.4.1.2. Darstellung von CbPhB(AnErytH$_{-2}$) (**22**) . . . 94
5.4.1.3. Darstellung von PhB(*cis*-1,2-ChxdH$_{-2}$) (**23**) . . . 95
5.4.1.4. Darstellung von PhB(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (**24**) . . . 95
5.4.2. Boronsäureester von Methylglycosiden und Zuckeralkoholen . . . 96

5.4.2.1. Darstellung von PhB(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) (**25**) 96
5.4.2.2. Darstellung von PhB(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**26**) 96
5.4.2.3. Darstellung von (PhB)$_2$(Me-α-D-Man*p*H$_{-4}$) (**27**) 97
5.4.2.4. Darstellung von (PhB)$_3$(Gal-olH$_{-6}$) (**28**) 98
5.4.3. Boronsäureester von Aldopentosen 98
5.4.3.1. Darstellung von PhB(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**29**) 98
5.4.3.2. Darstellung von (PhB)$_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) (**33**) 99
5.4.3.3. Darstellung von (MeOPhB)$_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) (**34**) 100
5.4.3.4. Darstellung von (PhB)$_2$(α-D-Xyl*f*H$_{-4}$) (**35**) 100
5.4.3.5. Darstellung von PhB(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$) (**36**) 101
5.4.3.6. Darstellung von (NO$_2$PhB)$_2$(β-D-Lyx*f*H$_{-4}$) (**37**) 101
5.4.4. Boronsäureester von Hexosen 102
5.4.4.1. Darstellung von PhB(β-D-All*p*2,4H$_{-2}$) (**38**) 102
5.4.4.2. Darstellung von (PhB)$_2$(β-D-All*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**39**) 103
5.4.4.3. Darstellung von (PhB)$_2$(α-D-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**40**) . . . 103
5.4.4.4. Darstellung von (PhB)$_2$(α-L-Sor*f*2,3;4,6H$_{-4}$) (**41**) 104
5.4.5. Di- und Triboronsäureester 105
5.4.5.1. Darstellung von 1,4-BzB$_2$(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$)$_2$ (**42**) 105
5.4.5.2. Darstellung von 1,4-BzB$_2$(D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)$_2$ (**43**) 105
5.4.5.3. Darstellung von 1,4-BzB$_2$(D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$)$_2$ (**44**) 106
5.4.5.4. Darstellung von 1,4-BzB$_2$[PhB(α-D-Xyl*f*H$_{-4}$)]$_2$ (**45**) . . . 107
5.4.5.5. Darstellung von (1,4-BzB$_2$)$_2$(PhB)$_2$(AraH$_{-4}$)$_3$ (**46**) 108
5.4.5.6. Darstellung von (1,4-BzB$_2$)$_2$(PhB)$_2$(XylH$_{-4}$)$_3$ (**47**) 109
5.4.5.7. Darstellung von 1,3,5-BzB$_3$(AnErytH$_{-2}$)$_3$ (**48**) 110

A. Details der Röntgenstrukturanalysen **111**

B. Projektionen der Elementarzellen **117**

Quellen und Hilfsmittel **130**

Lebenslauf **136**

Abbildungsverzeichnis

1.1. Geometrische Porenstruktur aus Siliciumdioxid bei einem Vertreter der Gattung *Arachnoidiscus*. 16
1.2. Borat-, Borsäure- und Boronsäureester von 1,2-Ethandiol. 17

2.1. Borsäureester einfacher Diole. 21
2.2. Molekülstruktur von B(OH)(BcptdH$_{-2}$) (**4**). 21
2.3. Molekülstruktur von B(OH)(BchxdH$_{-2}$) (**5**). 22
2.4. Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von B(OH)(BchxdH$_{-2}$) (**5**). 23
2.5. Borsäureester von Kohlenhydratmodellverbindungen. 24
2.6. Molekülstruktur von B(OH)(AnErytH$_{-2}$) (**7**). 25
2.7. Borsäureester von Methylglycosiden und Zuckeralkoholen. 26
2.8. Molekülstruktur von B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**11**). 28
2.9. Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schichten in der Kristallstruktur von B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**11**). 28
2.10. Molekülstruktur von B(OH)(Chx$_2$-D-Man-olH$_{-2}$) (**14**). 29
2.11. Borsäureester von Aldopentosen. 30
2.12. Borsäureester von Aldohexosen. 31
2.13. Boronsäureester von Kohlenhydratmodellverbindungen. 34
2.14. Molekülstruktur von PhB(AnErytH$_{-2}$) (**21**). 35
2.15. Molekülstruktur von CbPhB(AnErytH$_{-2}$) (**22**). 36
2.16. Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von CbPhB(AnErytH$_{-2}$) (**22**). 36
2.17. Molekülstruktur von PhB(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (**24**). 37
2.18. Boronsäureester von Methylglycosiden und Zuckeralkoholen. 38
2.19. Molekülstruktur von PhB(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) (**25**). 40
2.20. Molekülstruktur von (PhB)$_2$(Me-α-D-Man*p*H$_{-4}$) (**27**). 41
2.21. Molekülstruktur von (PhB)$_3$(Gal-olH$_{-6}$) (**28**). 42
2.22. Boronsäureester von Aldopentosen. 43
2.23. Molekülstruktur von NO$_2$PhB(α-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**32**). 44
2.24. Molekülstruktur von (PhB)$_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) (**33**). 45
2.25. Molekülstruktur von (MeOPhB)$_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) (**34**). 46
2.26. Molekülstruktur von (PhB)$_2$(α-D-Xyl*f*H$_{-4}$) (**35**). 47
2.27. Molekülstruktur von (PhB)$_2$(α-D-Xyl*f*H$_{-4}$) (**35**) in Kristallen von *rac*-**35**. 48
2.28. Molekülstruktur von PhB(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$) (**36**). 49
2.29. Molekülstruktur von (NO$_2$PhB)$_2$(β-D-Lyx*f*H$_{-4}$) (**37**). 50

2.30. ^{13}C-NMR-Spektren der Produkte der Reaktionslösungen von Ribose mit Phenylboronsäuren. 53
2.31. ^{13}C-NMR-Spektren der Produkte der Reaktionslösungen von Arabinose mit Phenylboronsäuren. 54
2.32. ^{13}C-NMR-Spektren der Produkte der Reaktionslösungen von Xylose mit Phenylboronsäuren. 55
2.33. ^{13}C-NMR-Spektren der Produkte der Reaktionslösungen von Lyxose mit Phenylboronsäuren. 56
2.34. Boronsäureester von Hexosen. 57
2.35. Molekülstruktur von $(PhB)_2$(β-D-All*f*2,3;5,6H_{-4}) (**39**). 59
2.36. Molekülstruktur von $(PhB)_2$(α-D-Man*f*2,3;5,6H_{-4}) (**40**). 60
2.37. Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Dimere in der Kristallstruktur von *rac*-**40**. 61
2.38. Di- und Triboronsäureester. 63
2.39. Molekülstruktur von 1,4-BzB_2(*cis*-1,3-ChxdH_{-2})$_2$ (**42**). 64
2.40. Molekülstruktur von 1,3,5-BzB_3(AnErytH_{-2})$_3$ (**48**). 65
2.41. Zusammenhang zwischen berechneten Abschirmkonstanten und und experimentell gefundenen chemischen Verschiebungen. 68

3.1. Konformationsänderung bei der Veresterung cyclischer 1,3-Diole. 75

B.1. Projektion der Elementarzelle von B(OH)(BcptdH_{-2}) (**4**). 117
B.2. Projektion der Elementarzelle von B(OH)(BchxdH_{-2}) (**5**). 118
B.3. Projektion der Elementarzelle von B(OH)(AnErytH_{-2}) (**7**). 118
B.4. Projektion der Elementarzelle von B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H_{-2}) (**11**). . . . 119
B.5. Projektion der Elementarzelle von B(OH)(Chx$_2$-D-Man-olH_{-2}) (**14**). . . . 119
B.6. Projektion der Elementarzelle von PhB(AnErytH_{-2}) (**21**). 120
B.7. Projektion der Elementarzelle von CbPhB(AnErytH_{-2}) (**22**). 120
B.8. Projektion der Elementarzelle von PhB(*cis*-1,3-ChxdH_{-2}) (**24**). 121
B.9. Projektion der Elementarzelle von PhB(Me-β-D-Rib*f*2,3H_{-2}) (**25**). 121
B.10. Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_2$(Me-α-D-Man*p*H$_{-4}$) (**27**). 122
B.11. Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_3$(Gal-olH_{-6}) (**28**). 122
B.12. Projektion der Elementarzelle von NO_2PhB(α-D-Rib*p*2,4H_{-2}) · $NO_2PhB(OH)_2$ (**32** · $NO_2PhB(OH)_2$). 123
B.13. Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) (**33**). 123
B.14. Projektion der Elementarzelle von $(MeOPhB)_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) (**34**). . . . 124
B.15. Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_2$(α-D-Xyl*f*H$_{-4}$) (**35**). 125
B.16. Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_2$(α-*rac*-Xyl*f*H$_{-4}$) (*rac*-**35**). . . . 126
B.17. Projektion der Elementarzelle von PhB(α-D-Lyx*f*2,3H_{-2}) (**36**). 126
B.18. Projektion der Elementarzelle von $(NO_2PhB)_2$(β-D-Lyx*f*H$_{-4}$) (**37**). 127
B.19. Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_2$(β-D-All*f*2,3;5,6H_{-4}) (**39**). . . . 128
B.20. Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_2$(α-D-Man*f*2,3;5,6H_{-4}) (**40**). . . 128
B.21. Projektion der Elementarzelle von 1,4-BzB_2(*cis*-1,3-ChxdH_{-2})$_2$ (**42**). . . . 129
B.22. Projektion der Elementarzelle von 1,3,5-BzB_3(AnErytH_{-2})$_3$ (**48**). 129

Tabellenverzeichnis

2.1. Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von B(OH)(BcptdH$_{-2}$) (**4**). 22
2.2. Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von B(OH)(BchxdH$_{-2}$) (**5**). 22
2.3. Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von B(OH)(AnErytH$_{-2}$) (**7**). 25
2.4. Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**11**). 27
2.5. Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von B(OH)(Chx$_2$-D-Man-olH$_{-2}$) (**14**). 27
2.6. Berechnete und beobachtete ^{13}C-NMR-Daten dargestellter Borsäureester von Diolen und Kohlenhydratmodellsystemen. 32
2.7. Berechnete und beobachtete ^{13}C-NMR-Daten dargestellter Borsäureester von Glycosiden, Zuckeralkoholen und Glycosen. 33
2.8. Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von CbPhB(AnErytH$_{-2}$) (**22**). 36
2.9. Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von PhB(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) (**25**). 39
2.10. Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von NO$_2$PhB(α-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**32**). 45
2.11. Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von PhB(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$) (**36**). 49
2.12. Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von (PhB)$_2$(β-D-All*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**39**). 58
2.13. Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von (PhB)$_2$(α-*rac*-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (*rac*-**40**). 59
2.14. Berechnete und beobachtete ^{13}C-NMR-Daten dargestellter Boronsäureester von Kohlenhydratmodellverbindungen. 65
2.15. Berechnete und beobachtete ^{13}C-NMR-Daten dargestellter Boronsäureester von Methylglycosiden und Glycosen. 66
2.16. Berechnete Gasphasenaciditäten ausgewählter Oxosäuren der Nicht- und Halbmetalle. 69

3.1. Konformationsbereinigung der CIS-Werte von **9** und **24**. 76
3.2. Konformationsbereinigung der CIS-Werte von **11** und **26**. 76
3.3. Konformationsbereinigung der CIS-Werte von **12**. 77

A.1. Details der Röntgenstrukturanalysen von **4**, **5**, **7** und **11**. 111
A.2. Details der Röntgenstrukturanalysen von **14**, **21**, **22** und **24**. 112
A.3. Details der Röntgenstrukturanalysen von **25**, **27**, **28** und **32**. 113
A.4. Details der Röntgenstrukturanalysen von **33**, **34**, **35** und *rac*-**35**. 114
A.5. Details der Röntgenstrukturanalysen von **36**, **37**, **39** und **40**. 115
A.6. Details der Röntgenstrukturanalysen von **42** und **48**. 116

Konventionen

- Physikalische Einheiten und Einheitenvorsätze werden in Übereinstimmung mit den Regelungen des internationalen Einheitensystems (SI) verwendet.
- Im laufenden Text wird bei der Verwendung der Begriffe „^{11}B-NMR“ und „^{13}C-NMR“ die bei der Messung dieser Spektren routinemäßig durchgeführte Protonen-Breitbandentkopplung nicht explizit angegeben.
- Werte des *coordination induced shift* (CIS) eines Kerns X werden gemäß Gleichung 0.1 berechnet. Dabei wird die Lage eines NMR-Signals im Spektrum des Produkts relativ zur Lage des entsprechenden Signals im Edukt ermittelt. Positive Werte entsprechen einer Tieffeldverschiebung, negative Werte einer Hochfeldverschiebung.

$$\Delta\delta(\mathrm{X}) = \delta_{\mathrm{Produkt}}(\mathrm{X}) - \delta_{\mathrm{Edukt}}(\mathrm{X}) \tag{0.1}$$

- Kohlenstoffatome, die zwei Bindungen vom Boratom entfernt sind, werden als α-Kohlenstoffatome oder C_α bezeichnet. Entsprechend werden die weiter entfernten Atome bezeichnet, so dass sich die Konnektivität B–O–C_α–C_β ergibt.
- In Abbildungen zu Röntgenstrukturanalysen wird folgendes Farbschema verwendet: Kohlenstoff (schwarz), Wasserstoff (schwarz), Sauerstoff (rot), Bor (cyan), Stickstoff (dunkelblau). In Projektionen von Elementarzellen werden die Basisvektoren in folgenden Farben dargestellt: a (rot), b (grün), c (blau).

Diole und Polyole

Die Abkürzungen von Glycosen werden bei Bedarf zur genaueren Bezeichnung eines Isomers mit Stereodeskriptoren oder Modifikatoren für die Ringgröße (Furanose „*f*“ und Pyranose „*p*“) versehen.

All	Allose
AnEryt	Anhydroerythritol
Ara	Arabinose
Bchxd	1,1’-Bicyclohexyl-1,1’-diol
Bcptd	1,1’-Bicyclopentyl-1,1’-diol
Chxd	Cyclohexandiol
Cptd	Cyclopentandiol
Dmpd	Dimethylpropandiol
Ethd	Ethandiol
Gal	Galactose
Glc	Glucose
Lyx	Lyxose
Prpd	Propandiol
Rib	Ribose
Sor	Sorbose
Xyl	Xylose
Man	Mannose

Abkürzungen

A	Akzeptor (bei Wasserstoffbrückenbindungen)
Äq.	Äquivalente
Bz	Benzol
calc	*calculated* (berechnete Größen)
Cb	Carboxy-
CHN	CHN-Elementaranalytik
CIS	*coordination induced shift*
COF	*covalent organic framework* (kovalentes organisches Netz)
COSY	*correlation spectroscopy*
d	Dublett
D	Donor (bei Wasserstoffbrückenbindungen)
DCI	Direkteinlass, chemische Ionisation
DEI	Direkteinlass, Elektronenstoß-Ionisation
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
EZ	Elementarzelle
FAB	*fast atom bombardment*
FAN	funktionales asymmetrisches Netz
IR	Infrarot(-Spektroskopie)
MS	Massenspektroskopie
NMR	kernmagnetische Resonanz(spektroskopie)
obs	*observed* (beobachtete Größen)
ppm	*parts per million*
q	Quartett
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
WA	Wasserabscheider
XRD	Röntgendiffraktometrie

Formelzeichen

α, β, γ	Winkel zwischen den Basisvektoren der Elementarzelle
a, b, c	Kantenlängen der Elementarzelle
c	Volumenkonzentration der Stoffmenge
d	Abstand
δ	isotrope chemische Verschiebung
$\Delta\rho_{\mathrm{min/max}}$	minimale/maximale Restelektronendichte
F	Zahl der Elektronen je Elementarzelle (Strukturfaktor des Reflexes 0 0 0)
E_{H}	Hartree-Energie
J	Absolutwert der skalaren Kopplungskonstante
μ	Absorptionskoeffizient
m	Masse
M	molare Masse
n	Stoffmenge
ϱ_{calc}	aus kristallographischen Daten berechnete Raumdichte der Masse
r	Radius
R_{all}	konventioneller R-Wert (R_1, alle Reflexe)
R_{int}	interner R-Wert (symmetrieäquivalente Reflexe)
R_{obs}	konventioneller R-Wert (R_1, beobachtete Reflexe)
R_σ	mittleres $\sigma(I)/I$
σ	Abschirmkonstante (NMR)
T	Temperatur
$T_{\mathrm{min/max}}$	minimale/maximale Transmission
V	Volumen
w	Massenanteil
$\mathrm{w}R_{\mathrm{all}}$	gewichteter R-Wert (alle Reflexe in der Verfeinerung)
$\mathrm{w}R_{\mathrm{obs}}$	gewichteter R-Wert (beobachtete Reflexe)
S	Güteparamter (*goodness of fit*)
Z	Zahl der Formeleinheiten je Elementarzelle

Nummerierte Verbindungen

Verbindungen, die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden, sind mit einer Raute (⧫) gekennzeichnet.

1 B(OH)(1,2-EthdH$_{-2}$)
2 B(OH)(1,3-PrpdH$_{-2}$)
3 B(OH)(2,2-DmpdH$_{-2}$)
4 ⧫ B(OH)(BcptdH$_{-2}$)
5 ⧫ B(OH)(BchxdH$_{-2}$)
6 B(OH)(*cis*-1,2-CptdH$_{-2}$)
7 ⧫ B(OH)(AnErytH$_{-2}$)
8 B(OH)(*cis*-1,2-ChxdH$_{-2}$)
9 B(OH)(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$)
10 B(OH)(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$)
11 ⧫ B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)
12 B(OH)(Me-β-D-Xyl*p*2,4H$_{-2}$)
13 B(OH)(Me-α-D-Glc*p*4,6H$_{-2}$)
14 ⧫ B(OH)(Chx$_2$-D-Man-olH$_{-2}$)
15 B(OH)(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)
16 B(OH)(α-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)
17 [B(OH)]$_2$(β-L-Ara*p*H$_{-4}$)
18 B(OH)(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$)
19 [B(OH)]$_2$(α-D-Glc*f*1,2;3,5H$_{-4}$)
20 [B(OH)]$_2$(α-L-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$)
21 ⧫ PhB(AnErytH$_{-2}$)
22 ⧫ CbPhB(AnErytH$_{-2}$)
23 PhB(*cis*-1,2-ChxdH$_{-2}$)
24 ⧫ PhB(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$)
25 ⧫ PhB(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$)
26 PhB(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)
27 ⧫ (PhB)$_2$(Me-α-D-Man*p*H$_{-4}$)
28 ⧫ (PhB)$_3$(Gal-olH$_{-6}$)
29 PhB(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)
30 PhB(α-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)
31 NO$_2$PhB(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)
32 ⧫ NO$_2$PhB(α-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)
33 ⧫ (PhB)$_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$)
34 ⧫ (MeOPhB)$_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$)
35 ⧫ (PhB)$_2$(α-D-Xyl*f*H$_{-4}$)
36 ⧫ PhB(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$)
37 ⧫ (NO$_2$PhB)$_2$(β-D-Lyx*f*H$_{-4}$)
38 PhB(β-D-All*p*2,4H$_{-2}$)
39 ⧫ (PhB)$_2$(β-D-All*f*2,3;5,6H$_{-4}$)
40 ⧫ (PhB)$_2$(α-D-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$)
41 (PhB)$_2$(α-L-Sor*f*2,3;4,6H$_{-4}$)
42 ⧫ 1,4-BzB$_2$(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$)$_2$
43 1,4-BzB$_2$(D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)$_2$
44 1,4-BzB$_2$(D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$)$_2$
45 1,4-BzB$_2$[PhB(α-D-Xyl*f*H$_{-4}$)]$_2$
46 (1,4-BzB$_2$)$_2$(PhB)$_2$(AraH$_{-4}$)$_3$
47 (1,4-BzB$_2$)$_2$(PhB)$_2$(XylH$_{-4}$)$_3$
48 ⧫ 1,3,5-BzB$_3$(AnErytH$_{-2}$)$_3$

1. Einleitung

Ester der Oxosäuren von p-Block-Elementen mit Diolen und Polyolen sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen,[1–17] da hierbei wichtige Grundlagen zur Klärung interdisziplinärer Fragestellungen an den Grenzen zur Biologie und Medizin geschaffen werden. Bedeutendstes Beispiel dafür sind die Untersuchungen zur Biomineralisation und den Transportformen der Elemente im pflanzlichen und tierischen Organismus,[18–21] da detaillierte Kenntnisse hierüber zur Entwicklung neuer diagnostischer und therapeutischer Verfahren erfoderlich sind.

Obwohl zahlreiche Verbindungen der Elemente Bor,[5,7] Aluminium,[1] Gallium,[1] Kohlenstoff,[17] Silicium,[4,6,8,9,22] Germanium,[4,10] sowie Phosphor,[17] Arsen,[15–17] Antimon[2,17], Bismut[3,17], Selen[11,12] und Tellur[13,14] mit Diolen, Polyolen, Hydroxycarbonsäuren, Nucleosiden sowie geschützten und ungeschützten Kohlenhydraten dargestellt, im Lösungsgleichgewicht studiert und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse sowie spektroskopische Methoden charakterisert wurden, ist es bisher nicht möglich, zuverlässige Vorhersagen über die Bindungsstellen dieser Elemente an Biomoleküle oder die Stabilität und Inertheit dieser Verbindungen in physiologischen Medien in Abhängigkeit von Element, Oxidationsstufe, Koordinationsgeometrie und Bindungspartner zu treffen.

Insbesondere der Diol-Chemie der Halb- und Nichtmetalle des Periodensystems mangelt es bisher an einem einheitlichen Konzept der Reaktivität von Polyolen – zu denen auch die Glycosen und ihre Derivate zählen – mit Säurebildnern (Nichtmetalloxiden). So ist beispielsweise noch unverstanden, ob Stärke und Stabilität der Oxosäuren die Ausbildung definierter Bindungsmuster an polyfunktionellen Molekülen bedingen.

Das Silicium nimmt aufgrund seiner biologischen Relevanz eine herausragende Position in den zuvor erwähnten Untersuchungen ein. Proteine, die mit der Polykondensation der Kieselsäure assoziiert sind, wurden bereits beschrieben. Die Beteiligung eines Cofaktors, der die Polykondensation zu unterdrücken vermag, wird vermutet.[21] Verbindungen wie Kohlenhydrate, die reich an Hydroxygruppen sind, kommen als Substanzklasse dafür in Betracht. Die postulierten Transportspezies wären dann Kieselsäureester, deren gezielte Polykondensation es beispielsweise Kieselalgen der Gattung *Arachnoidiscus* ermöglicht, geometrische Strukturen (wie in Abbildung 1.1 auf der nächsten Seite) aus Siliciumdioxid auszubilden. Präparativ sind diese Verbindungen jedoch eben aufgrund der hohen Polykondensationstendenz von Silicatspezies kaum zugänglich.

Bor und Silicium stehen in einer engen Schrägbeziehung im Periodensystem. Die beiden in elementarem Zustand spröden Halbmetalle bilden mit Sauerstoff saure Oxide, aus denen die ähnlich starken Säuren Borsäure (H_3BO_3, $pK_S = 9.25$) und Kieselsäure (H_4SiO_4, $pK_S = 9.51$) durch Hydrolyse abgeleitet werden. Die Borsäure zeigt im Gegensatz zu ihrem Siliciumanalogon jedoch eine bedeutend geringere Neigung zur Polykondensation.[24]

Aufgrund der Schrägbeziehungen zwischen Bor und Silicium sollen die Kohlenhydrat-

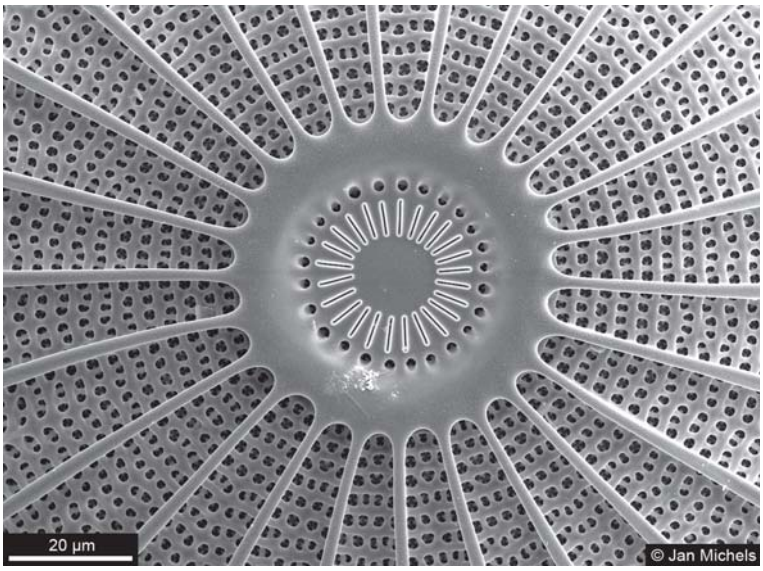


Abbildung 1.1.: Geometrische Porenstruktur bei einem Vertreter der Gattung *Arachnoidiscus*.[23]

derivate der Oxosäuren des Bors im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen. Falls, wie vermutet,[11] die Stärke der Oxosäure das entscheidende Kriterium für die ausgebildeten Bindungsmuster bei der Veresterung von Polyolen darstellt, sollten aus den Ergebnissen direkte Rückschlüsse auf die mit Silicium zu erwartenden Produkte möglich sein. In jedem Fall ist mit einem erheblichen Erkenntnisgewinn für die Grundlagenforschung im Bereich der Biomineralisation zu rechnen.

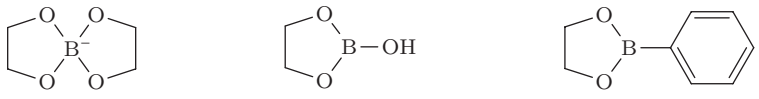


Abbildung 1.2.: Borat-, Borsäure- und Boronsäureester von 1,2-Ethandiol.

1.1. Borat-, Borsäure- und Boronsäureester von Polyolen

Im Folgenden wird ein kurzer Literaturüberblick über frühere Untersuchungen an Polyolderivaten von Boraten, Borsäure und Boronsäuren gegeben werden. Abbildung 1.2 zeigt Vertreter dieser Substanzklassen.

Boratester
Anionische Borsäureester von Polyolen, Aminoalkoholen, Hydroxycarbonsäuren und Kohlenhydraten sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, denen jedoch zur Erreichung der Koordinationszahl vier am Borzentrum zwangsläufig ein unphysiologisch hoher pH-Wert um 12 zu Grunde liegt.

Van Duin et al. führten grundlegende Untersuchungen zu den Stabilitäten und Existenzbereichen von Borsäureestern sowie Mono- und Bis(diolato)-boraten in wässriger Lösung durch.[25,26] Bell et al. bestimmten Bildungskonstanten der Boratester von *cis*-1,2-Cyclohexandiol, *cis*,*cis*-1,3,5-Cyclohexantriol sowie verschiedener Inosite.[27] Weissbach beschreibt das Diborat des *scyllo*-Inosits in der all-axialen Konformation.[28] Die strukturelle Charakterisierung durch Röntgenbeugung wurde später von Grainger durchgeführt.[29] Goto und Nagao beschreiben den Boratester des Dodekahydroxycyclohexans.[30] Lamandé et al. untersuchten Boratester von Hydroxycarbonsäuren in aprotischen Lösemitteln.[31] Bishop et al. führten Einkristallröntgenstrukturanalysen an Natriumsalzen der Boratester von Phenol, *trans*-1,2-Cyclohexandiol und Mandelsäure durch.[32]

Dawber et al. untersuchten durch Polarimetrie und NMR-Spektroskopie die Reaktion von Tetrahydroxidoborat mit zahlreichen Polyolen und Kohlenhydraten.[33] Noble und Taravel analysierten die Komplexbildung zwischen Borationen und Methylgluco-, -manno- und -galactopyranosid. Die Autoren identifizierten O4/O6 als Bindungsstellen im Glucosederivat, O2/O3 und O4/O6 im Mannopyranosid und O3/O4 sowie O4/O6 im Galactopyranosid.[34] Benner konnte durch Röntgenstrukturanalysen O4 und O6 als Boratbindungsstellen in Methylglucopyranosiden bestätigen.[35] Van den Berg et al. studierten Bindungsstellen und lokale Stabilitätskonstanten anionischer Borate zahlreicher Mono- und Disaccharide.[36] Green et al. untersuchten die Kinetik der Racemisierung chiraler Bis(diolato)-borate.[37]

Visi et al. berichteten über die Darstellung zwitterionischer Wirt-Gast-Systeme aus Boraten und Diaminoalkanen, die durch *molecular self-assembly* kristalline Strukturen mit kanalartigen Hohlräumen ausbilden.[38]

Neutrale Borsäureester
Über neutrale Borsäureester (mit Koordinationszahl drei am Borzentrum) von Kohlenhydraten ist nur wenig bekannt.

Rippere und La Mer berichteten über die Bildung flüchtiger Borsäureester bei der Umsetzung von Borsäure mit einfachen Diolen.[39] Kuribayashi veröffentlichte die Kristallstrukturanalyse eines solchen Esters von *meso*-2,4-Pentandiol.[40] Rossi und Pihala führten NMR-spektroskopische Untersuchungen zu den Konformationsgleichgewichten in 2-Hydroxy-1,3,2-dioxaborolanen und -dioxaborinanen, also neutralen Borsäureestern von 1,2- beziehungsweise 1,3-Diolen, durch.[41] Bachelier und Verchere untersuchten die Bildung neutraler Borsäureester aliphatischer 1,3-Diole durch Titrations- und Extraktionsstudien.[42]

Die Gruppe um Nöth beschrieb die Kristallstrukturen von Borsäureestern des Pinakols und 1,2-Dihydroxybenzols, sowie von Kondensationsprodukten dieser Verbindungen.[43] Auch andere Gruppen veröffentlichten Strukturdaten dieser Substanzen.[44–48] Die Strukturen von Triphenoxyborat,[49] einem zweikernigen Borsäureester mit drei Diolen[50] sowie eines Borsäureesters von Triethanolamin[51] sind ebenfalls bekannt.

Boronsäureester

Boronsäuren finden vielfältige Verwendung in der Chemie und angrenzenden Disziplinen. Sie werden unter anderem als Reagenzien in organischen Synthesen, als Katalysatoren, Enzyminhibitoren, affinitätsbasierte Adsorbentien, Rezeptoren für die Detektion von Glucose und anderen Sacchariden,[52–54] Neutroneneinfang-Medikamente in der Krebstherapie, als Biokonjugate und zur Proteinmarkierung verwendet.[55]

Vor 50 Jahren wurden die ersten Boronsäureester von Monosacchariden in der Literatur beschrieben.[56,57] Wolfrom und Solms stellten die Bis(phenylboronsäure)-ester der Aldopentosen sowie der 6-Deoxyhexosen Fucose und Rhamnose dar.[58] Die Verbindungen wurden lediglich durch Elementaranalysen charakterisiert und zeigten alle vollständige Hydrolyse in Gegenwart überschüssigen Wassers. Springsteen und Wang führten detaillierte Studien zu den Bindungskonstanten von Boronsäuren und Boronationen an Diole durch.[59]

Farkas beschrieb die Phenylboronsäureester eines Ribopyranosids und eines Psicosederivats.[60] Die Reaktionsprodukte von Phenylboronsäure mit D-Ribose, 2-Deoxy-D-ribose sowie einigen geschützen Derivaten davon wurden von Guseva et al. studiert.[61–63] Ferrier et al. untersuchten die Phenylboronsäureester von Methylpentosiden und die Eignung der Boronsäureester-Gruppe als Schutzgruppe in der Synthese von Disacchariden.[64–68] Dahlhoff und Köster berichteten über die Anwendungen der Ethylboronsäureester in der präparativen Kohlenhydratchemie.[69–73] Smoum et al. nahmen NMR-Signalzuordnungen für Butylboronsäureester von Glucose, Mannose sowie einigen Methylglycosiden vor.[74] Lorand und Edwards untersuchten die Bildung anionischer Phenylboronatester von Polyolen.[75]

Obwohl präzise Kenntnisse zur räumlichen Struktur der Boronsäureester von Kohlenhydraten für die Entwicklung hochselektiver Sonden unumgänglich erscheinen, wurden bisher nur wenige Anstrengungen unternommen, durch Einkristallröntgenstrukturanalysen belastbare Daten zu erhalten. Die einzigen Boronsäureester von Glycosen, deren Strukturen durch Röntgenbeugung aufgeklärt wurden, sind die Diester der D-Glucofuranose[76,77] und der D-Fructopyranose.[78] Darüberhinaus beschreibt Labisch die Strukturen der Phenylboronsäureester der Zuckeralkohole Erythrit und Threit.[79]

Im Bereich der Aldopentosen, die mit ihren vier freien Hydroxygruppen die kleinsten Vertreter der Monosaccharide darstellen, die als bifunktionelle Verknüfungsstellen in boronsäurebasierten Esternetzen dienen können, wurden bisher nur NMR-spektroskopische Untersuchungen an Substanzen durchgeführt, die in trockenen aprotischen Lösemitteln hergestellt wurden.[72,80,81] Diese Ergebnisse sind nicht zwingend auf wässrige Bedingungen übertragbar, unter denen die komplexen Gleichgewichte zwischen den Isomeren der Kohlenhydrate zum Tragen kommen.

1.2. Funktionale asymmetrische Netze

Ester von Arylboronsäuren mit aromatischen Diolen finden verbreitet als Basis für kovalente organische Netze (COF) Verwendung. Diese Verbindungen weisen neben hoher thermischer Stabilität die Fähigkeit zur Selbstreparatur auf.[82–85] In der Literatur finden dabei meist kondensierte oder andere starre aromatische Systeme mit vier oder mehr phenolischen Hydroxygruppen Verwendung, die bereits durch ihre Struktur die Geometrie des polymeren Produkts vorgeben.

Die Einführung von Chiralität in diese Netze eröffnet neue Anwendungsmöglichkeiten wie die heterogene asymmetrische Katalyse[86] oder die Trennung von Enantiomeren.[87] Viele Kohlenhydrate sind als chirale enantiomerenreine Polyole preiswert sowie in großer Menge und hoher Reinheit verfügbar. Sie zeichnen sich durch Biokompatibilität und das reichhaltige Repertoire an Derivatisierungsmethoden aus. Nichts liegt daher näher, als die Vertreter dieses natürlichen *chiral pool* auf ihre Eignung zur Darstellung funktionaler asymmetrischer Netze (FAN) zu untersuchen.

Über die Eignung aliphatischer und konformationell flexibler Polyole als Komponenten für den Aufbau kovalenter organischer Netze auf Basis von Boronsäureestern ist bisher wenig bekannt. Erste Versuche zur reversiblen Bildung linearer glycosidhaltiger Polymere in Lösung wurden zwar durchgeführt,[88,89] die strukturelle Charakterisierung dieser und ähnlicher – auch höherdimensionaler – Verbindungen im Festkörper steht jedoch noch aus.

1.3. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, die Kenntnisse auf dem Gebiet der Borsäure- und Boronsäureester von Kohlenhydraten auszubauen. Dazu sind neue Vertreter dieser Substanzklasse darzustellen, ihre Strukturen insbesondere durch Einkristallröntgenstrukturanalyse zu ermitteln, sowie die charakteristischen durch die Veresterung hervorgerufen Änderungen der chemischen Verschiebungen zu untersuchen. Es soll versucht werden, bevorzugte Strukturmotive und Bindungsstellen bei der Veresterung von Glycosen mit Bor(on)säuren herauszuarbeiten. Kohlenhydrate, die als geeignet für die Bildung kovalenter Netze erscheinen, sind zu identifizieren und in Modellversuchen auf ihre tatsächliche Eignung für diesen Zweck zu überprüfen.

2. Ergebnisse

2.1. Borsäureester

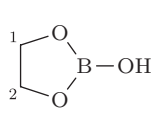
In einem ersten Schritt werden Borsäureester einfacher Diole und von Modellverbindungen für Kohlenhydrate dargestellt und charakterisiert, um einen Überblick über mögliche Bindungsmuster und Einblicke in die dazugehörigen charakteristischen NMR-Verschiebungen dieser Substanzklasse zu erhalten. Auch die bei der Veresterung auftretenden Signalverschiebungen gegenüber den Eduktsignalen werden untersucht. In Anlehnung an koordinationschemische Untersuchungen werden diese Verschiebungen als *coordination induced shift* (CIS) bezeichnet.

2.1.1. Borsäureester einfacher Diole

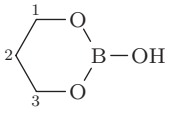
Bei den Umsetzungen von Borsäure mit äquimolaren Mengen der Diole 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,1'-Bicyclopentyldiol und 1,1'-Bicyclohexyldiol werden die Verbindungen B(OH)(1,2-EthdH$_{-2}$) (**1**), B(OH)(1,3-PrpdH$_{-2}$) (**2**), B(OH)(2,2-DmpdH$_{-2}$) (**3**), B(OH)(BcptdH$_{-2}$) (**4**) und B(OH)(BchxdH$_{-2}$) (**5**) erhalten, deren Strukturen Abbildung 2.1 auf der nächsten Seite zeigt. Bei **1** und **2** handelt es sich um farblose ölige Flüssigkeiten, die übrigen Verbindungen sind farblose Feststoffe.

Während die ^{13}C-NMR-Resonanzen in **1** nur um 1 ppm von der Signallage im freien Diol abweichen, zeigt sich bei den Produkten **2** und **3** der Umsetzungen mit den ebenfalls offenkettigen 1,3-Diolen ein anderes Bild. Hier kann für die Signale der β-ständigen C2-Postionen eine deutliche Hochfeldverschiebung beobachtet werden. Die Signale von C1 und C3 sind im Gegensatz dazu zu tieferem Feld verschoben, wenn auch in geringerem Ausmaß. Eine signifikante Tieffeldverschiebung erfahren die Signale der α-Kohlenstoffatome (C1) in den Estern **4** und **5** der Bicycloalkyldiole. Eine genauere, vergleichende Betrachtung der CIS-Werte erfolgt in Abschnitt 2.1.6 auf Seite 31.

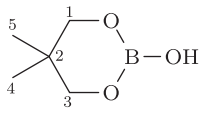
Die Ester **4** (Abbildung 2.2 auf der nächsten Seite) und **5** (Abbildung 2.3 auf Seite 22) der Bicycloalkyldiole können aus Chloroform in kristalliner Form erhalten werden. **4** kristallisiert mit zwei Molekülen je asymmetrischer Einheit in der zentrosymmetrischen triklinen Raumgruppe $P\,\overline{1}$. **5** liegt im Festkörper monoklin ($P\,2_1/c$) vor. In beiden Strukturen führen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (Tabellen 2.1 auf Seite 22 und 2.2 auf Seite 22) zur Ausbildung zentrosymmetrischer Dimere, die exemplarisch für **5** in Abbildung 2.4 auf Seite 23 dargestellt sind.



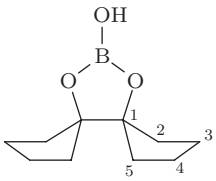
B(OH)(1,2-EthdH$_{-2}$)
(**1**)



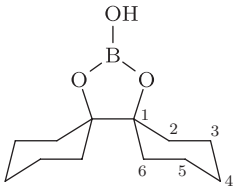
B(OH)(1,3-PrpdH$_{-2}$)
(**2**)



B(OH)(2,2-DmpdH$_{-2}$)
(**3**)



B(OH)(BcptdH$_{-2}$)
(**4**)



B(OH)(BchxdH$_{-2}$)
(**5**)

Abbildung 2.1.: Dargestellte Borsäureester einfacher Diole. Die Atomnummerierungen werden bei der Zuordnung von NMR-Signalen verwendet.

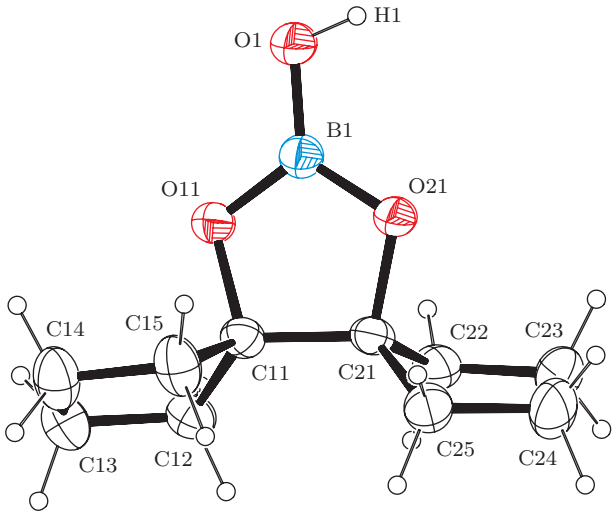


Abbildung 2.2.: Molekülstruktur von B(OH)(BcptdH$_{-2}$) in Kristallen von **4**. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O1–B1 1.3429(19), O11–B1 1.3681(18), O21–B1 1.3786(19), O1–B1–O11 121.80(13), O1–B1–O21 124.95(13), O11–B1–O21 113.25(12), O11–C11–C21–O21 24.64(12).

Tabelle 2.1.: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von B(OH)(BcptdH$_{-2}$) (**4**).

D	H	A	d_{DH}/Å	d_{HA}/Å	d_{DA}/Å	∠DHA
O1	H1	O21^{i}	0.84	1.93	2.7648(15)	173°
O2	H2	O31^{ii}	0.84	1.98	2.8218(15)	178°

^{i} $2-x, 1-y, -z$ ^{ii} $-x, -y, 1-z$

Tabelle 2.2.: Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von B(OH)(BchxdH$_{-2}$) (**5**).

D	H	A	d_{DH}/Å	d_{HA}/Å	d_{DA}/Å	∠DHA
O3	H3	O1^{i}	0.84	1.92	2.7566(17)	170°

^{i} $-x, 1-y, -z$

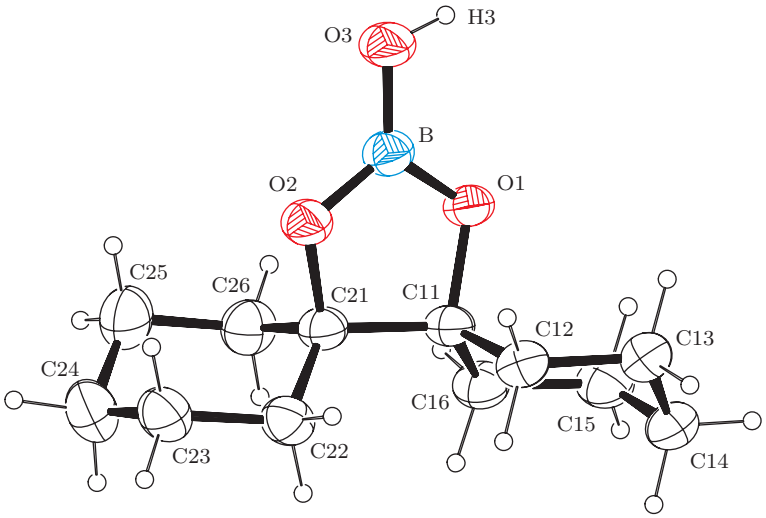


Abbildung 2.3.: Molekülstruktur von B(OH)(BchxdH$_{-2}$) in Kristallen von **5**. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O1–B 1.3830(19), O2–B 1.366(2), O3–B 1.3414(19), O3–B–O2 121.49(14), O3–B–O1 124.99(14), O2–B–O1 113.52(13), O1–C11–C21–O2 −30.41(12).

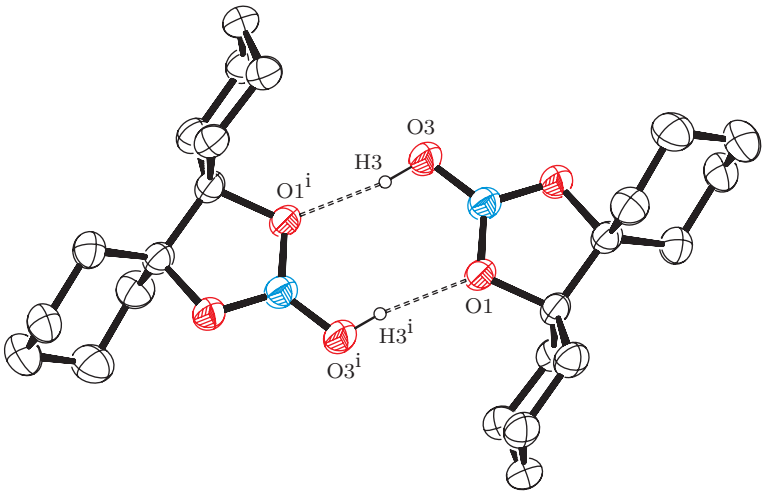
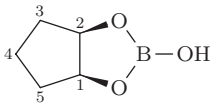
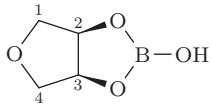


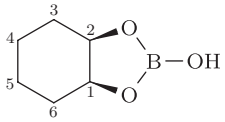
Abbildung 2.4.: Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete zentrosymmetrische Dimere in der Kristallstruktur von B(OH)(BchxdH$_{-2}$) (**5**). Symmetrieoperation: ^{i} $-x$, $1-y$, $-z$.



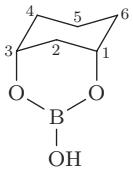
B(OH)(*cis*-1,2-CptdH$_{-2}$)
(**6**)



B(OH)(AnErytH$_{-2}$)
(**7**)



B(OH)(*cis*-1,2-ChxdH$_{-2}$)
(**8**)



B(OH)(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$)
(**9**)

Abbildung 2.5.: Dargestellte Borsäureester von Kohlenhydratmodellverbindungen. Die Atomnummerierungen werden bei der Zuordnung von NMR-Signalen verwendet.

2.1.2. Borsäureester von Kohlenhydratmodellverbindungen

Da die Glycosen mit ihren zahlreichen Substituenten an heterocyclischen Grundgerüsten sich deutlich von den zuvor untersuchten einfachen Diolen unterscheiden, werden in diesem Abschnitt die Borsäureester von *cis*-1,2-Cylopentandiol, Anhydroerythritol, *cis*-1,2-Cyclohexandiol und *cis*-1,3-Cyclohexandiol untersucht. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Verbindungen werden hier bei der Veresterung mit Borsäure anellierte Ringsysteme erhalten, die Strukturmotive in Estern von Kohlenhydraten darstellen können und deren charakteristische chemische Verschiebungen und CIS-Werte es zu ermitteln gilt.

Bei den Umsetzungen der Modellverbindungen mit Borsäure in Substanz oder in aprotischen Lösemitteln (Dioxan, THF, Cyclohexan) unter azeotroper Wasserentfernung werden die Verbindungen B(OH)(*cis*-1,2-CptdH$_{-2}$) (**6**), B(OH)(AnErytH$_{-2}$) (**7**), B(OH)(*cis*-1,2-ChxdH$_{-2}$) (**8**) und B(OH)(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (**9**) erhalten, deren Strukturformeln Abbildung 2.5 entnommen werden können.

Bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung (siehe Tabelle 2.6 auf Seite 32) fällt besonders auf, dass in den Verbindungen **6** und **7**, die als Modelle für Borsäureester furanoider Systeme dienen sollen, die Signale der C_α-Atome eine signifikante Tieffeldverschiebung erfahren. Ein CIS gleichen Vorzeichens – wenn auch deutlich geringeren Betrags – zeigt sich auch bei den C_β-Atomen. **8**, ein Modell für Boronsäureester pyranoider Systeme mit *cis*-1,2-Koordination, zeigt deutlich schwächer ausgeprägte CIS-Werte. Bei der 1,3-Bindung an diaxiale Sauerstoffatome eines sechsgliedrigen Rings (**9**) beobachtet man für das C_β-Atom (C2) eine drastische Hochfeldverschiebung, wohingegen die C_α-Signale keine signifikanten Verschiebungsänderungen aufweisen. Der hierbei zu berücksichtigende Einfluss konformativer Effekte wird in Abschnitt 3.4 auf Seite 74 diskutiert.

B(OH)(AnErytH$_{-2}$) (**7**) kann durch Sublimation bei etwa 150 °C und Umgebungsdruck in einkristalliner Form erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der azentrischen

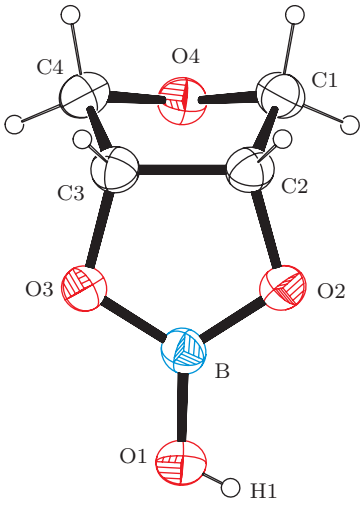


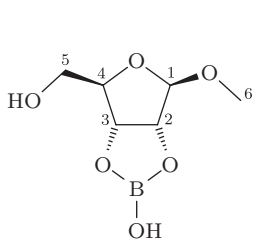
Abbildung 2.6.: Kristallstruktur von B(OH)(AnErytH$_{-2}$) (**7**). Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O1–B 1.346(4), O2–B 1.375(5), O3–B 1.373(5), O1–B–O3 121.7(3), O1–B–O2 124.2(3), O3–B–O2 114.0(3), O2–C2–C3–O3 0.8(4).

Tabelle 2.3.: Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von B(OH)(AnErytH$_{-2}$) (**7**).

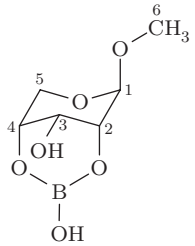
D	H	A	d_{DH}/Å	d_{HA}/Å	d_{DA}/Å	∠DHA
O1	H1	O4^{i}	0.84	1.95	2.780(3)	172°

^{i} $-1+y,\ 1-x,\ 1/4+z$

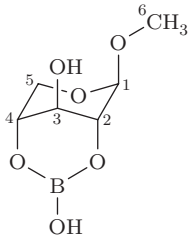
tetragonalen Raumgruppe $P\,4_3$. Die asymmetrische Einheit (Abbildung 2.6) umfasst ein vollständiges Molekül. Der furanoide Ring des Anhydroerythritols liegt in einer Briefumschlagkonformation (E_{O4}) vor. Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 2.3) führen zur Ausbildung unendlicher Ketten parallel zu den 4_3-Schraubenachsen [0 0 1].



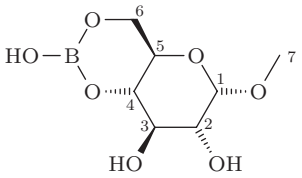
B(OH)(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$)
(**10**)



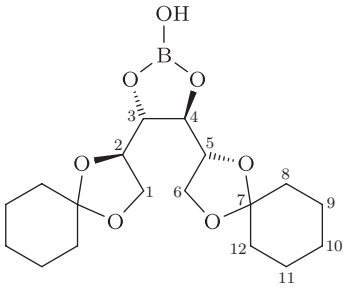
B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)
(**11**)



B(OH)(Me-β-D-Xyl*p*2,4H$_{-2}$)
(**12**)



B(OH)(Me-α-D-Glc*p*4,6H$_{-2}$)
(**13**)



B(OH)(Chx$_2$-D-Man-olH$_{-2}$)
(**14**)

Abbildung 2.7.: Dargestellte Borsäureester von Methylglycosiden und Zuckeralkoholen. Die Atomnummerierungen werden bei der Zuordnung von NMR-Signalen verwendet.

2.1.3. Borsäureester von Methylglycosiden und Zuckeralkoholen

Als Zwischenschritt zwischen den Untersuchungen an Kohlenhydratmodellsystemen und ungeschützten Kohlenhydraten werden Borsäureester O1-methylierter Aldosen (Methylglycoside) und von Zuckeralkoholen dargestellt und charakterisiert. Diese bieten zum Teil mehrere der bei den Diolen und Modellverbindungen beschriebenen Bindungsmöglichkeiten und sollen somit der Identifizierung bevorzugter Strukturmotive dienen, ohne jedoch im selben Schritt die Konstitutionsvielfalt der freien Glycosen einzuführen. Die Zuordnung von NMR-Signalen stützt sich auf die 2D-Untersuchungen der analogen Boronsäureester, die nahezu identische chemische Verschiebungen aufweisen, sowie auf DFT-Rechnungen.

Das Methyl-β-D-ribofuranosid bietet zwei mögliche Bindungsstellen für die Veresterung mit Borsäure: eine *cis*-1,2-Diolfunktion an O2/O3 sowie eine 1,3-Diolfunktion an O3/O5. Als alleiniges Produkt der Umsetzung mit einem Äquivalent H_3BO_3 in THF wird B(OH)(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) (**10**) erhalten. Wie in den zuvor untersuchten Modellverbindungen **6** und **7** erfahren die NMR-Signale der C_α-Atome eine deutliche Tieffeldverschiebung.

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen Borsäure mit Methyl-β-D-ribopyranosid in THF wird nach Entfernen des Lösemittels ein farbloser Feststoff erhalten. Die NMR-Spektren zeigen neben unverändertem Edukt die Signale eines Produkts, B(OH)(Me-β-

Tabelle 2.4.: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**11**).

D	H	A	d_{DH}/Å	d_{HA}/Å	d_{DA}/Å	∠DHA
O3	H3	O2^{i}	0.84	2.00	2.819(3)	164°
O6	H6	O3^{ii}	0.84	1.97	2.800(3)	168°

^{i} $2-x$, $1/2+y$, $1/2-z$ ^{ii} $1-x$, $-1/2+y$, $1/2-z$

Tabelle 2.5.: Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von B(OH)(Chx$_2$-D-Man-olH$_{-2}$) (**14**).

D	H	A	d_{DH}/Å	d_{HA}/Å	d_{DA}/Å	∠DHA
O7	H7	O5^{i}	0.84	1.98	2.805(7)	166°

^{i} $2-x$, y, $2-z$

D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**11**). Die ^{13}C-NMR-Signale der α-Kohlenstoffatome C2 und C4 erfahren gegenüber dem Edukt nur geringfügige Verschiebungen, das Signal des β-ständigen C3 hingegen ist, wie auch bei Modellverbindung **9** beobachtet, zu höherer Feldstärke verschoben. Die Verbindung kann aus Ether/Pentan in kristalliner Form erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 2.8 auf der nächsten Seite) belegt, dass die Pyranose in der $^{1}C_4$-Konformation vorliegt und die axialen Substituenten O2 und O4 von der Borsäure verestert werden. Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 2.4) verknüpfen die Moleküle im Kristall zu Schichten parallel zur kristallographischen (0 0 1)-Ebene (Abbildung 2.9 auf der nächsten Seite).

Bei Einsatz von Methyl-β-D-xylopyranosid wird unter den selben Reaktionsbedingungen neben unverändertem Edukt ebenfalls ein einziges Produkt, B(OH)(Me-β-D-Xyl*p*2,4H$_{-2}$) (**12**), NMR-spektroskopisch beobachtet. Darin liegen alle Substituenten des Pyranoserings in axialer Orientierung vor und das NMR-Signal des β-ständigen C3 erfährt auch hier eine signifikante Hochfeldverschiebung.

Das Methyl-α-D-glucopyranosid verfügt mit O2/O3 und O3/O4 über zwei *trans*-1,2- und mit O4/O6 über eine 1,3-Diolfunktion. Bei der Umsetzung mit einem oder zwei Äquivalenten Borsäure wird ausschließlich die Veresterung der letztgenannten Gruppe unter Ausbildung des sechsgliedrigen cylischen Borsäureesters B(OH)(Me-α-D-Glc*p*4,6H$_{-2}$) (**13**) beobachtet.

Der partiell geschützte Zuckeralkohol 1,2;5,6-Di-*O*-cyclohexyliden-D-mannitol bietet als Bindungsstelle lediglich eine 1,2-Diolfunktion am offenkettigen Gerüst. Das bei der Veresterung mit Borsäure erhaltene Produkt, B(OH)(Chx$_2$-D-Man-olH$_{-2}$) (**14**), kann aus Ether/Pentan in kristalliner Form erhalten werden. **14** (Abbildung 2.10 auf Seite 29) kristallisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe $C\,2$. Die Cyclohexylidengruppen weisen eine Fehlordnung auf. Die Moleküle werden durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 2.5) zu C_2-symmetrischen Dimeren verknüpft.

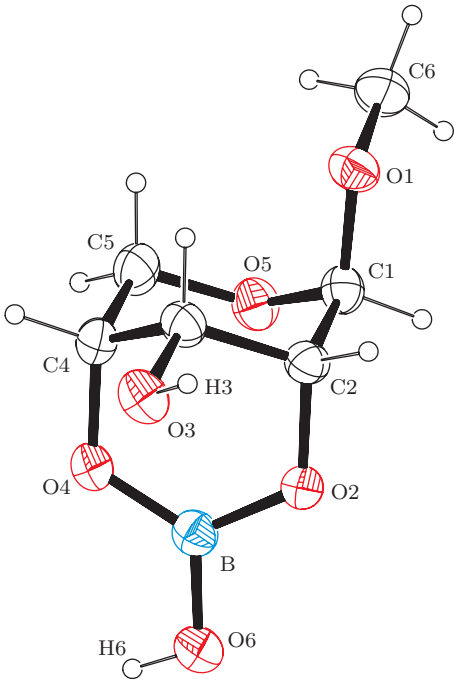


Abbildung 2.8.: Kristallstruktur von B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**11**). Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O2–B 1.387(3), O4–B 1.366(3), O6–B 1.344(3), O6–B–O4 121.6(2), O6–B–O2 115.1(2), O4–B–O2 123.3(2). Faltungsparameter: O5–C1–C2–C3–C4–C5 $Q = 0.583(3)$ Å, $\theta = 176.7(2)°$, $\phi = 4(4)°$.

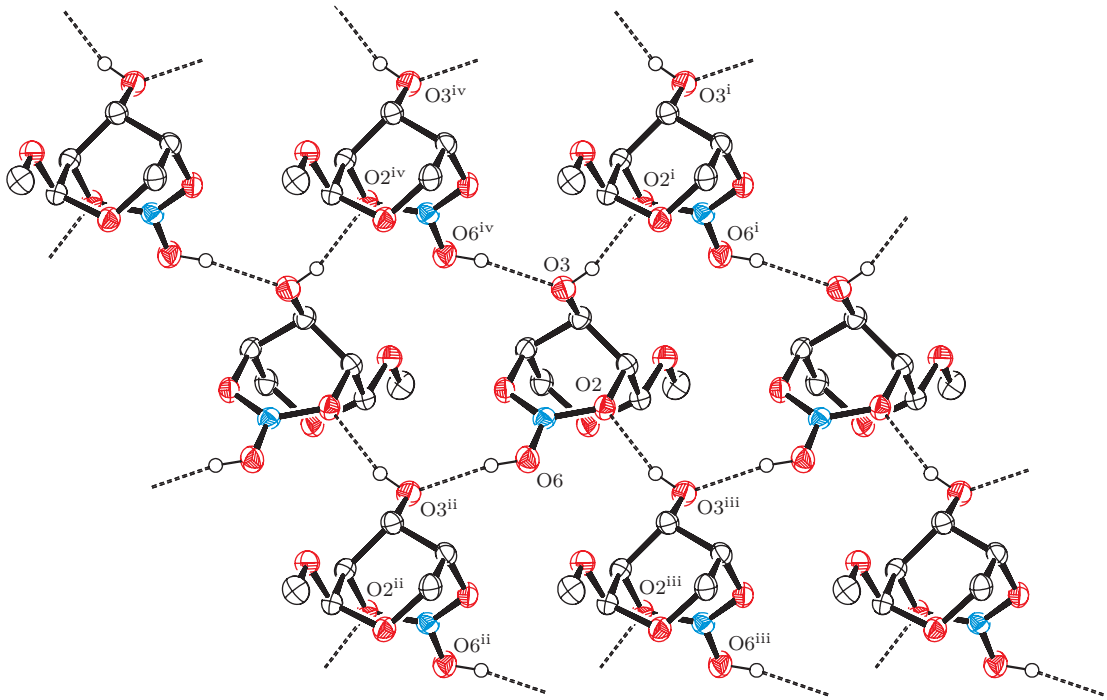


Abbildung 2.9.: Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Schichten parallel (0 0 1) in der Kristallstruktur von B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**11**). Symmetrieoperationen: $^{i}\,2-x,\ ^1/_2+y,\ ^1/_2-z$, $^{ii}\,1-x,\ -^1/_2+y,\ ^1/_2-z$, $^{iii}\,2-x,\ -^1/_2+y,\ ^1/_2-z$, $^{iv}\,1-x,\ ^1/_2+y,\ ^1/_2-z$.

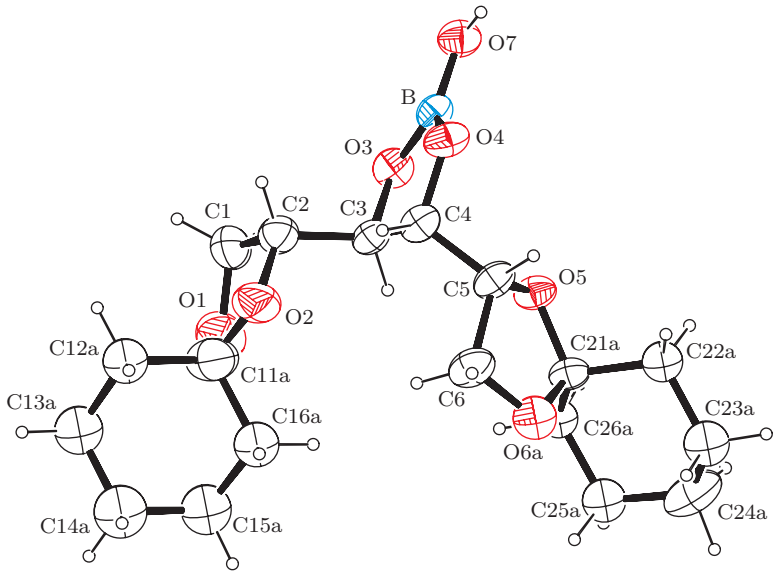
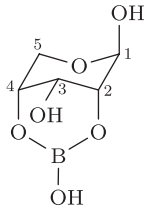
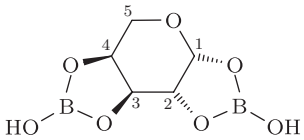


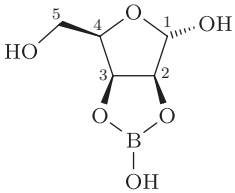
Abbildung 2.10.: Kristallstruktur von B(OH)(Chx$_2$-D-Man-olH$_{-2}$) (**14**). Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O3–B 1.392(8), O4–B 1.357(9), O7–B 1.335(8), O7–B–O4 124.1(6), O7–B–O3 122.6(6), O4–B–O3 113.3(6), O3–C3–C4–O4 15.4(6).



B(OH)(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)
(**15**)



[B(OH)]$_2$(β-L-Ara*p*H$_{-4}$)
(**17**)



B(OH)(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$)
(**18**)

Abbildung 2.11.: Dargestellte Borsäureester von Aldopentosen. Die Atomnummerierungen werden bei der Zuordnung von NMR-Signalen verwendet.

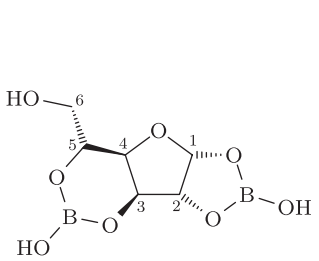
2.1.4. Borsäureester von Aldopentosen

Die Aldopentosen D-Ribose, L-Arabinose und D-Lyxose werden mit jeweils zwei Äquivalenten Borsäure in Dioxan zur Reaktion gebracht. Das gebildete Reaktionswasser wird azeotrop entfernt. In allen Fällen werden farblose Feststoffe erhalten, die zur Aufnahme von NMR-Spektren in DMSO gelöst werden. Die Zuordnung von NMR-Signalen stützt sich auch hier auf die 2D-Untersuchungen der analogen Boronsäureester. Die Kristallisation der Verbindungen gelang trotz zahlreicher Versuche nicht.

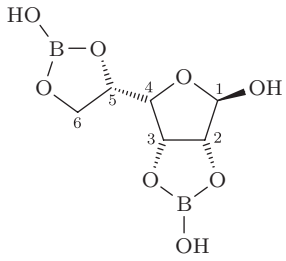
Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt im Fall der Ribose zwei Signalsätze pyranoider Produkte. Das Hauptprodukt ist B(OH)(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**15**), das Nebenprodukt entspricht dem α-Anomer (**16**) dieser Verbindung. Anzeichen für die Bildung eines Diesters wie etwa [B(OH)]$_2$(α-D-Rib*p*1,2;3,4H$_{-4}$), in dem alle Hydroxygruppen der Ribose verestert vorliegen, gibt es nicht. Wie in den zuvor beschriebenen Verbindungen mit diaxialen 1,3-Diolfunktionen erfährt das ^{13}C-NMR-Signal des β-ständigen C3 eine deutliche Hochfeldverschiebung.

Obwohl die eingesetzte L-Arabinose alle vier cyclischen Isomere des Zuckers enthält, ergibt die Umsetzung mit Borsäure im aprotischen Dioxan ein einziges Produkt, den Bis(borsäure)-ester [B(OH)]$_2$(β-L-Ara*p*H$_{-4}$) (**17**).

Hauptprodukt der Umsetzung von D-Lyxose mit einem und mit zwei Äquivalenten Borsäure ist jeweils der Ester B(OH)(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$) (**18**) der α-Furanose. Die ^{13}C-NMR-Spektren zeigen jedoch auch Signalsätze zweier pyranoider Nebenprodukte, die nicht eindeutig zugeordnet werden können.



$[B(OH)]_2(\alpha\text{-D-Glc}f1,2;3,5H_{-4})$
(**19**)



$[B(OH)]_2(\alpha\text{-L-Man}f2,3;5,6H_{-4})$
(**20**)

Abbildung 2.12.: Dargestellte Borsäureester von Aldohexosen. Die Atomnummerierungen werden bei der Zuordnung von NMR-Signalen verwendet.

2.1.5. Borsäureester von Aldohexosen

Nach dem gleichen Verfahren wie bei den Aldopentosen beschrieben, werden die Hexosen D-Glucose und L-Mannose mit Borsäure umgesetzt. Die ^{13}C-NMR-Spektren der 1:1-Umsetzungen zeigten in beiden Fällen noch die Anwesenheit unverbrauchten Edukts.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum des bei der Umsetzung von zwei Äquivalenten H_3BO_3 mit Glucose erhaltenen Feststoffs zeigt den Signalsatz eines furanoiden Hauptprodukts sowie intensitätsärmere Signale weiterer furanoider Spezies. Das Hauptprodukt kann als Bis(borsäure)-ester $[B(OH)]_2(\alpha\text{-D-Glc}f1,2;3,5H_{-4})$ (**19**) identifiziert werden, in dem sowohl eine *cis*-1,2- als auch eine 1,3-Diolfunktion verestert vorliegen.

Im Fall der Mannose wird das furanoide Hauptprodukt $[B(OH)]_2(\alpha\text{-L-Man}f2,3;5,6H_{-4})$ (**20**) neben geringen Mengen pyranoider Nebenprodukte erhalten. Beide Estergruppierungen leiten sich von 1,2-Diolfunktionen ab und die Hydroxygruppe am anomeren Zentrum bleibt unbeteiligt.

2.1.6. NMR-Daten von Borsäureestern

Einen Überblick über die ^{13}C-NMR-Daten der untersuchten Borsäureester geben die Tabellen 2.6 auf der nächsten Seite und 2.7 auf Seite 33. Die experimentell beobachteten chemischen Verschiebungen der C_α- und C_β-Atome sind darin den quantenchemisch berechneten Werten (siehe Abschnitt 2.3.2 auf Seite 67) gegenübergestellt. Für Verbindungen, bei denen auch die Signallagen des Edukts (beziehungsweise des entsprechenden Isomers) in DMSO-d_6 bekannt sind, ist auch der nach Gleichung 0.1 berechnete CIS-Wert ($\Delta\delta_{\mathrm{obs}}$) angegeben.

Den Estern von 1,2-Diolfunktionen gemein ist der positive CIS-Wert der C_α-Signale. Dieser ist besonders ausgeprägt (um +8 ppm), wenn sich die Hydroxygruppen an einem fünfgliedrigen Ring befinden (**4**, **5**, **6**, **7**, **10**). Der CIS der C_β-Signale ist in diesen Verbindungen betragsmäßig weniger stark ausgeprägt und von uneinheitlichem Vorzeichen.

Das umgekehrte Bild zeigt sich bei den Estern von 1,3-Diolen (**2**, **3**, **9**, **11**, **12**). Der signifikanteste CIS tritt dort bei demjenigen C_β auf, das sich zwischen den beiden α-Kohlenstoffatomen befindet. Es werden Werte zwischen −6 und −12 ppm, also deutliche

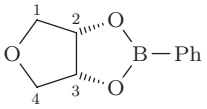
Tabelle 2.6.: Experimentell beobachtete (δ_{obs}) und quantenchemisch berechnete [δ_{calc}, PBE1PBE/6-311++G(2d,p)] ^{13}C-NMR-Resonanzen dargestellter Borsäureester von Diolen und Kohlenhydratmodellsystemen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in DMSO-d_6 durchgeführt. CIS-Werte ($\Delta\delta_{obs}$, siehe Gleichung 0.1) sind auf die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Kerne im Edukt bezogen (im gleichen Lösemittel gemessen). Die berechneten Abschirmkonstanten σ_{calc} wurden gemäß Gleichung 2.1 in chemische Verschiebungen umgerechnet.

Verbindung	$^{13}C_\alpha$				$^{13}C_\beta$			
		δ_{obs} / ppm	δ_{calc} / ppm	$\Delta\delta_{obs}$ / ppm		δ_{obs} / ppm	δ_{calc} / ppm	$\Delta\delta_{obs}$ / ppm
B(OH)(1,2-EthdH$_{-2}$) (**1**)	$C^{1,3}$	64.0	64.7	+1.2				
			64.7					
B(OH)(1,3-PrpdH$_{-2}$) (**2**)	$C^{1,3}$	61.8	62.3	+3.7	C^2	26.9	26.4	−8.9
			62.1					
B(OH)(2,2-DmpdH$_{-2}$) (**3**)	$C^{1,3}$	71.7	71.0	+4.3	C^2	31.4	33.0	−5.7
			71.1					
B(OH)(BcptdH$_{-2}$) (**4**)	C^1	91.4	93.5	+6.7	$C^{2,5}$	34.9	33.0	−0.2
			93.6				33.0	
							35.9	
							35.8	
B(OH)(BchxdH$_{-2}$) (**5**)	C^1	82.2	83.3	+8.1	$C^{2,6}$	31.6	32.7	+1.8
			83.1				30.9	
							32.5	
							30.7	
B(OH)(*cis*-1,2-CptdH$_{-2}$) (**6**)	$C^{1,2}$	79.9	80.7	+7.0	$C^{3,5}$	34.2	34.2	+3.7
			80.6				34.2	
B(OH)(AnErytH$_{-2}$) (**7**)	$C^{2,3}$	79.2	80.8	+8.6	$C^{1,4}$	74.0	72.8	+2.1
			80.7				72.9	
B(OH)(*cis*-1,2-ChxdH$_{-2}$) (**8**)	$C^{1,2}$	73.3	74.6	+3.6	$C^{3,6}$	28.5	30.1	−1.4
			75.0				28.3	
B(OH)(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (**9**)	$C^{1,3}$	66.1	67.5	−1.3	C^2	33.3	32.2	−12.1
			68.0		$C^{4,6}$	30.9	30.6	−3.9
							30.6	

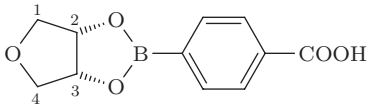
Hochfeldverschiebungen, beobachtet. In diesen Verbindungen ist der CIS der C_α-Signale betragsmäßig weniger stark ausgeprägt und von uneinheitlichem Vorzeichen.

Tabelle 2.7.: Experimentell beobachtete (δ_{obs}) und quantenchemisch berechnete [δ_{calc}, PBE1PBE/6-311++G(2d,p)] ^{13}C-NMR-Resonanzen dargestellter Borsäureester von Glycosiden, Zuckeralkoholen und Glycosen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in DMSO-d_6 durchgeführt. CIS-Werte ($\Delta\delta_{obs}$, siehe Gleichung 0.1 auf Seite 10) sind auf die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Kerne im Edukt bezogen (im gleichen Lösemittel gemessen). Die berechneten Abschirmkonstanten σ_{calc} wurden gemäß Gleichung 2.1 in chemische Verschiebungen umgerechnet.

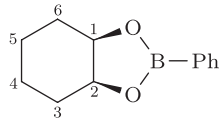
Verbindung	$^{13}C_\alpha$				$^{13}C_\beta$			
		δ_{obs} / ppm	δ_{calc} / ppm	$\Delta\delta_{obs}$ / ppm		δ_{obs} / ppm	δ_{calc} / ppm	$\Delta\delta_{obs}$ / ppm
B(OH)(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) (**10**)	C^2	83.3	84.9	+9.1	C^1	108.7	107.5	+0.6
	C^3	80.0	81.3	+9.1	C^4	87.7	87.4	+4.1
B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**11**)	C^2	70.3	70.9	−0.3	C^1	100.4	99.2	−1.3
	C^4	69.7	69.6	+1.3	C^5	63.4	63.0	−0.0
					C^3	60.9	62.0	−6.3
B(OH)(Me-β-D-Xyl*p*2,4H$_{-2}$) (**12**)	C^2	66.9	65.7	−6.3	C^1	100.2	98.6	−4.5
	C^4	67.9	68.8	−1.7	C^5	58.4	57.8	−7.3
					C^3	64.2	64.2	−12.3
B(OH)(Me-α-D-Glc*p*4,6H$_{-2}$) (**13**)	C^4	75.3	75.4		C^3	72.0	72.2	
	C^6	64.3	64.0		C^5	63.8	62.5	
B(OH)(Chx$_2$-D-Man-olH$_{-2}$) (**14**)	$C^{3,4}$	75.8		+5.7	$C^{2,5}$	76.9		+2.4
B(OH)(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**15**)	C^2	71.6	71.5		C^1	93.5	93.4	
	C^4	70.1	69.5		C^5	63.1	62.9	
					C^3	60.8	61.7	
B(OH)(α-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**16**)	C^2	72.9	72.4		C^1	94.3	92.8	
	C^4	68.6	68.0		C^5	66.1	65.5	
					C^3	64.7	65.7	
[B(OH)]$_2$(β-L-Ara*p*H$_{-4}$) (**17**)	C^1	94.9	95.2		C^5	60.1	58.9	
	C^2	70.7	71.3					
	$C^{3,4}$	69.9	71.1					
	$C^{3,4}$	69.8	70.7					
[B(OH)]$_2$(α-D-Glc*f*1,2;3,5H$_{-4}$) (**19**)	C^1	102.1	102.1		C^4	74.3	75.0	
	C^2	84.3	85.7		C^6	62.2	63.5	
	C^3	74.5	75.8					
	C^5	71.4	72.7					
[B(OH)]$_2$(α-L-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**20**)	C^2	83.8	84.1		C^1	100.9	101.1	
	C^3	78.2	80.1		C^4	80.4	80.1	
	C^5	72.5	74.5					
	C^6	65.5	64.6					



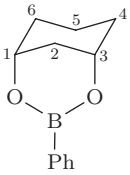
PhB(AnErytH$_{-2}$)
(**21**)



CbPhB(AnErytH$_{-2}$)
(**22**)



PhB(*cis*-1,2-ChxdH$_{-2}$)
(**23**)



PhB(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$)
(**24**)

Abbildung 2.13.: Dargestellte Boronsäureester von Kohlenhydratmodellverbindungen. Die Atomnummerierungen werden bei der Zuordnung von NMR-Signalen verwendet.

2.2. Boronsäureester

2.2.1. Boronsäureester von Kohlenhydratmodellverbindungen

Vor den Untersuchungen an Kohlenhydraten werden ausgewählte Modellverbindungen Reaktionen mit Boronsäuren unterzogen, um die charakteristischen Bindungsmuster, die an Kohlenhydraten möglich sind, isoliert studieren zu können. Insbesondere sollen hierbei die für die unterschiedlichen Bindungsmodi in Kohlenhydraten zu beobachtenden CIS-Werte der ^{13}C-NMR-Signale ohne den störenden Einfluss „überzähliger“ funktioneller Gruppen untersucht werden.

Anhydroerythritol dient als Modell für die *cis*-1,2-Koordination an furanoiden Systemen. Die Umsetzung mit äquimolaren Mengen Phenylboronsäure oder 4-Carboxyphenylboronsäure ergibt PhB(AnErytH$_{-2}$) (**21**) beziehungsweise CbPhB(AnErytH$_{-2}$) (**22**), jeweils als alleiniges Produkt. Beide Moleküle zeigen in Lösung je zwei ^{13}C-NMR-Resonanzen für die Atome des furanoiden Rings. Die Signale der C$_\alpha$-Atome sind gegenüber dem Edukt deutlich zu tieferen Feldstärken verschoben. Für eine genauere, vergleichende Betrachtung der CIS-Werte sei auf Abschnitt 2.2.7 auf Seite 64 verwiesen. Beide Verbindungen können aus Aceton/Wasser in kristalliner Form erhalten werden. **21** kristallisiert in der zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe $P\,n\,m\,a$, wobei die asymmetrische Einheit ein halbes Molekül umfasst. **22** kristallisiert ebenfalls zentrosymmetrisch, jedoch in der monoklinen Raumgruppe $P\,2_1/c$ mit einem vollständigen Molekül je asymmetrischer Einheit. Die Röntgenstrukturanalysen zeigen eine coplanare Ausrichtung der Dioxaborolan- und Phenylringe (siehe Abbildung 2.14 auf der nächsten Seite und 2.15 auf Seite 36). **21** weist im Festkörper kristallographische C_s-Symmetrie auf und in beiden Verbindungen nimmt der furanoide Ring eine Briefumschlagkonformation mit extraplanarem, nach der für Furanosen üblichen Betrachtungsweise unterhalb der Ebene liegendem Sauerstoffatom ein. Wasserstoffbrückenbindungen führen zur Ausbildung in-

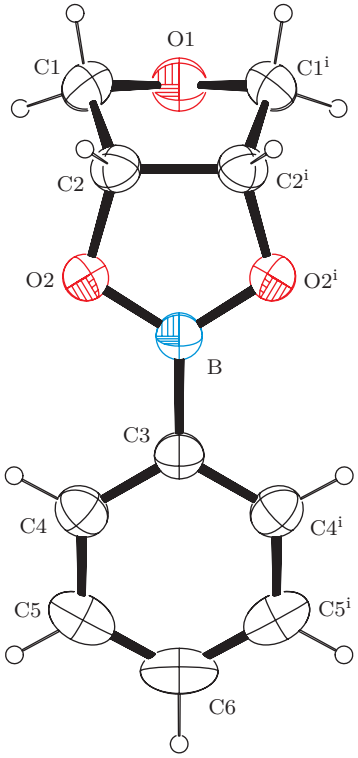


Abbildung 2.14.: Kristallstruktur von PhB(AnErytH$_{-2}$) (**21**). Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O2–B 1.3703(12), C3–B 1.545(2), O2–B–C3 123.28(7), O2–B–O2^{i} 113.41(14). Faltungsparameter: O1–C1–C2–C2^{i}–C1^{i} $Q_2 = 0.3974(13)$ Å, $\phi_2 = 360.00(19)°$, ^{O1}E. Symmetrieoperation: $^{i}\,x,\ 3/2 - y,\ z$.

versionssymmetrischer Carbonsäuredimere in der Struktur von **22** (siehe Tabelle 2.8 und Abbildung 2.16 auf der nächsten Seite).

Als Modellverbindungen für die bei pyranoiden Kohlenhydraten mit Boronsäuren mögliche Veresterung *cis*-1,2-ständiger sowie 1,3-diaxialer Dioleinheiten dienen die entsprechenden Cyclohexandiole. *cis*-1,2-Cyclohexandiol ergibt bei Umsetzung mit Phenylboronsäure als einziges Produkt PhB(*cis*-1,2-ChxdH$_{-2}$) (**23**). Auch hier zeigen die ^{13}C-NMR-Signale der C$_\alpha$-Atome eine Tieffeldverschiebung.

Im Falle der 1,3-Verbindung ist das Diol als *cis*/*trans*-Isomerengemisch im Handel erhältlich. Bei der 1:1-Umsetzung mit PhB(OH)$_2$ erhält man PhB(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (**24**) neben unverändertem *trans*-1,3-Cyclohexandiol sowie überschüssiger Boronsäure. Durch Kristallisation kann **24** in reiner Form erhalten werden. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt durch vier Signale im aliphatischen Bereich den Erhalt der zweizähligen Symmetrie der Modellverbindung. Das Signal des β-ständigen C2 ist gegenüber dem Edukt deutlich zu höheren Feldstärken verschoben. **24** kristallisiert mit einem vollständigen Molekül in der asymmetrischen Einheit in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $P\,2_1/c$ (Abbildung 2.17 auf Seite 37).

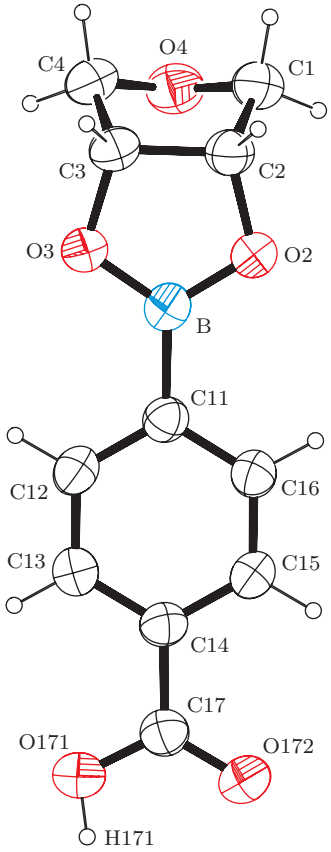


Abbildung 2.15.: Kristallstruktur von CbPhB(AnErytH$_{-2}$) (**22**). Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O2–B 1.367(3), O3–B 1.364(3), C11–B 1.549(4), O3–B–O2 113.6(2), O3–B–C11 123.8(2), O2–B–C11 122.5(3), O3–C3–C2–O2 −0.4(3). Faltungsparameter: O4–C1–C2–C3–C4 Q_2 = 0.401(3) Å, $\phi_2 = 180.8(5)°$, E_{O4}.

Tabelle 2.8.: Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von CbPhB(AnErytH$_{-2}$) (**22**).

D	H	A	d_{DH}/Å	d_{HA}/Å	d_{DA}/Å	∠DHA
O171	H171	O172^{i}	0.84	1.79	2.621(4)	171°

^{i} $-x$, $2-y$, $-z$

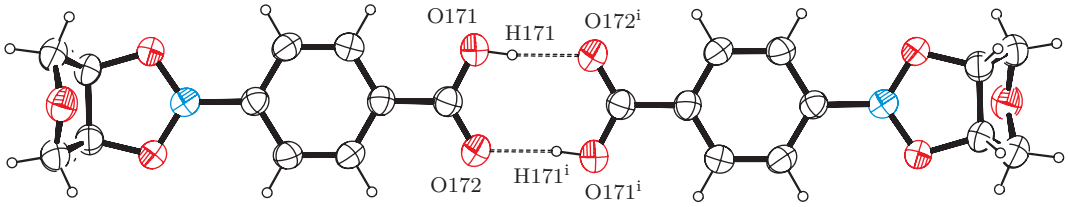


Abbildung 2.16.: Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Dimere in der Kristallstruktur von CbPhB(AnErytH$_{-2}$) (**22**). Symmetrieoperation: ^{i} $-x$, $2-y$, $-z$.

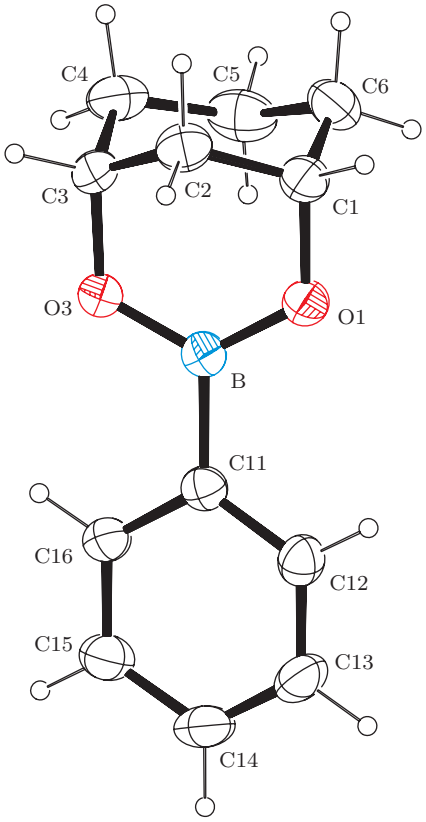
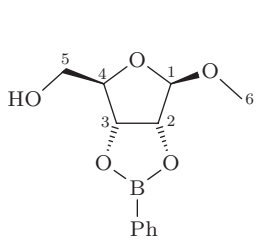
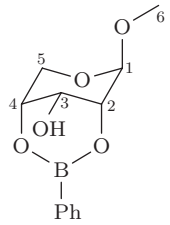


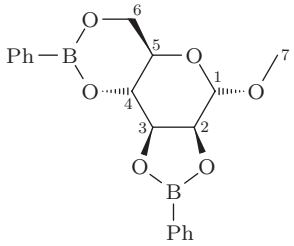
Abbildung 2.17.: Kristallstruktur von PhB(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (**24**). Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O1–B 1.3643(15), O3–B 1.3615(14), B–C11 1.5674(17), O3–B–O1 123.54(10), O3–B–C11 117.47(10), O1–B–C11 118.99(10).



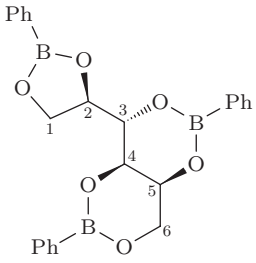
PhB(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$)
(**25**)



PhB(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)
(**26**)



(PhB)$_2$(Me-α-D-Man*p*H$_{-4}$)
(**27**)



(PhB)$_3$(Gal-olH$_{-6}$)
(**28**)

Abbildung 2.18.: Dargestellte Boronsäureester von Methylglycosiden und Zuckeralkoholen. Die Atomnummerierungen werden bei der Zuordnung von NMR-Signalen verwendet.

2.2.2. Boronsäureester von Methylglycosiden und Zuckeralkoholen

Als Zwischenschritt nach den Untersuchungen an Kohlenhydratmodellsystemen und vor ungeschützten Kohlenhydraten werden Boronsäureester O1-methylierter Aldosen (Methylglycoside) und von Zuckeralkoholen untersucht. Diese bieten mehr mögliche Bindungsstellen/-muster als die zuvor untersuchten Diole und sollen somit der Identifizierung bevorzugter Strukturmotive dienen, ohne jedoch im selben Schritt die Konstitutionsvielfalt der freien Glycosen zuzulassen.

Methyl-β-D-ribofuranosid bietet als mögliche Bindungsstellen eine *cis*-1,2-Dioleinheit an O2/O3 sowie eine 1,3-Dioleinheit an O3/O5. Bei der Umsetzung mit Phenylboronsäure wird ein farbloser Feststoff erhalten. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt sechs Signale im Aliphatenbereich. Die Zuordnung der Signale mittels 2D-NMR-Spektroskopie ergibt für die Signale von C2 und C3 Tieffeldverschiebungen von mehr als 10 ppm. Die Annahme einer Veresterung des Glycosids an O2 und O3 wird durch die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 2.19 auf Seite 40) bestätigt. PhB(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) (**25**) kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $P\,2_1\,2_1\,2_1$. Der Furanosering liegt in einer *twist*-Konformation vor. Die freien OH-Gruppen an C5 bilden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aus (Tabelle 2.9 auf der nächsten Seite), die die Moleküle zu unendlichen Ketten längs [1 0 0] verknüpfen.

Bei Methyl-β-D-ribopyranosid stehen *cis*-1,2-Bindungsstellen (O2/O3 sowie O3/O4) sowie eine diaxiale 1,3-Bindungsstelle (O2/O4) zur Verfügung. Bei der Reaktion mit

Tabelle 2.9.: Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von PhB(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) (**25**).

D	H	A	d_{DH}/Å	d_{HA}/Å	d_{DA}/Å	∠DHA
O5	H5	O5^{i}	0.84	1.94	2.744(3)	159°

^{i} $x - 1/2$, $3/2 - y$, $-z$

Phenylboronsäure wird als einziges Produkt PhB(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**26**) erhalten. Die Zuordnung der NMR-Signale gelingt durch 2D-Experimente. Das ^{13}C-NMR-Signal des β-ständigen C3 erfährt gegenüber der Lage im Spektrum des Edukts eine Hochfeldverschiebung. Auf den Anteil konformativer Effekte an den CIS-Werten wird in der Diskussion näher eingegangen.

Das Methyl-α-D-mannopyranosid bietet als Bindungsstellen eine *cis*-1,2-Diolfunktion an O2/O3 sowie eine 1,3-Diolfunktion an O4/O6. Die NMR-Spektren der Umsetzung mit einem Äquivalent Phenylboronsäure, als auch der mit zwei Äquivalenten, zeigen einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an unverbrauchtem Glycosid. Daneben zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum der 1:1-Umsetzung die Signalsätze zweier Produkte, von denen einer identisch mit dem einzigen Produktsignalsatz der 1:2-Umsetzung ist. Dieses Produkt kann durch Einkristallröntgenstrukturanalyse als (PhB)$_2$(Me-α-D-Man*p*H$_{-4}$) (**27**) identifiziert werden (Abbildung 2.20 auf Seite 41). Die Verbindung kristallisiert in der azentrischen monoklinen Raumgruppe $C\,2$. Der Pyranosering nimmt eine leicht verzerrte $^4C_1$-Sesselkonformation ein.

Bei der Umsetzung des Zuckeralkohols Galactitol mit drei Äquivalenten Phenylboronsäure wird ein in DMSO schwerlöslicher Feststoff erhalten. Das ^{13}C-NMR-Spektrum in Chloroform zeigt sechs Signale im Aliphatenbereich, was auf einen Verlust der zweizähligen Symmetrie des Kohlenstoffgerüsts im Vergleich zum freien Zuckeralkohol hindeutet. Aus Ether/Pentan können Kristalle der Verbindung (PhB)$_3$(Gal-olH$_{-6}$) (**28**) erhalten werden (Abbildung 2.21 auf Seite 42). Die Moleküle weisen neben zwei Dioxaborinanringen (abgeleitet von den 1,3-Diolfunktionen O3/O5 und O4/O6) einen Dioxaborolanring (abgeleitet von der 1,2-Diolfunktion O1/O2) auf. **28** kristallisiert in der zentrischen triklinen Raumgruppe $P\,\overline{1}$.

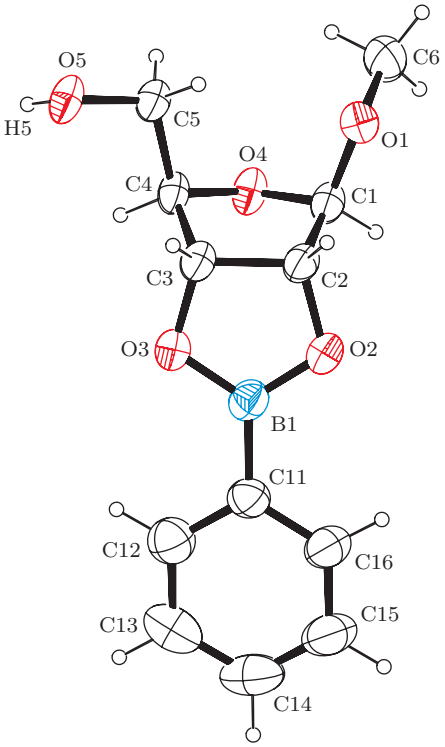


Abbildung 2.19.: Kristallstruktur von PhB(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) (**25**). Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O2–B1 1.366(4), O3–B1 1.374(4), C11–B1 1.547(5), O2–B1–O3 112.8(3), O2–B1–C11 123.2(3), O3–B1–C11 123.9(3), O2–C2–C3–O3 −4.9(3). Faltungsparameter: O4–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.318(3)$ Å, $\phi_2 = 169.8(6)°$, $^{C4}T_{O4}$.

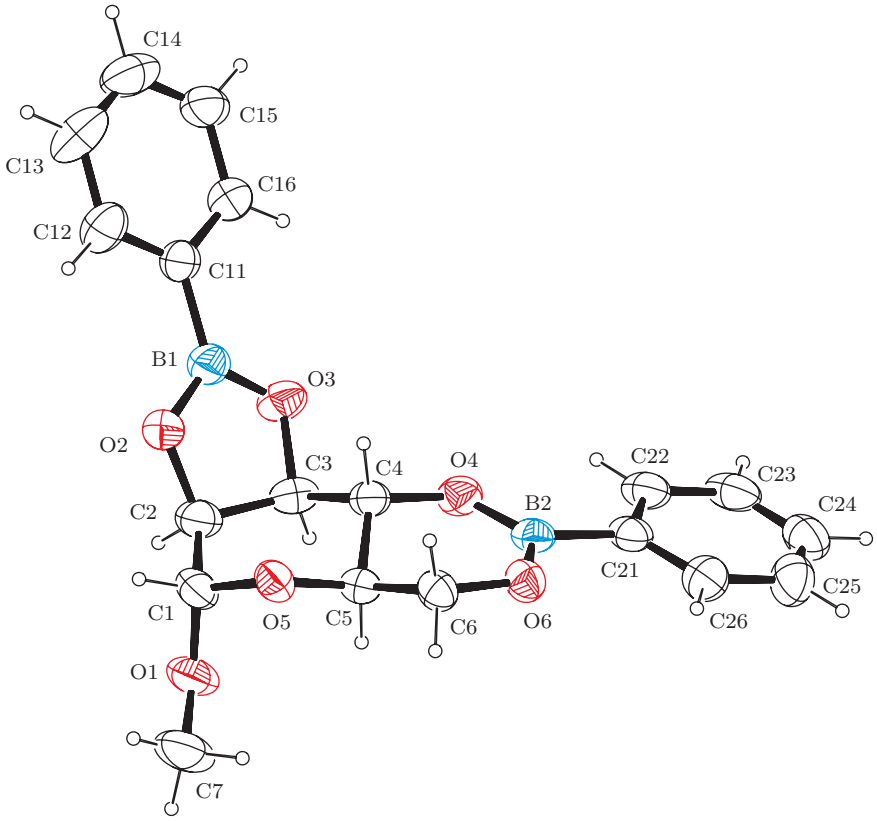


Abbildung 2.20.: Kristallstruktur von $(PhB)_2$(Me-α-D-Man$p$H$_{-4}$) (**27**). Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O2–B1 1.384(3), O3–B1 1.373(4), O4–C4 1.441(3), O6–B2 1.359(3), C11–B1 1.546(4), C21–B2 1.558(4), O3–B1–O2 112.6(2), O3–B1–C11 123.4(2), O2–B1–C11 124.0(3), O6–B2–O4 123.0(2), O6–B2–C21 117.9(2), O4–B2–C21 119.0(2), O2–C2–C3–O3 −28.7(3). Faltungsparameter: O5–C1–C2–C3–C4–C5 $Q = 0.535(3)$ Å, $\theta = 23.8(3)°$, $\phi = 304.0(7)°$.

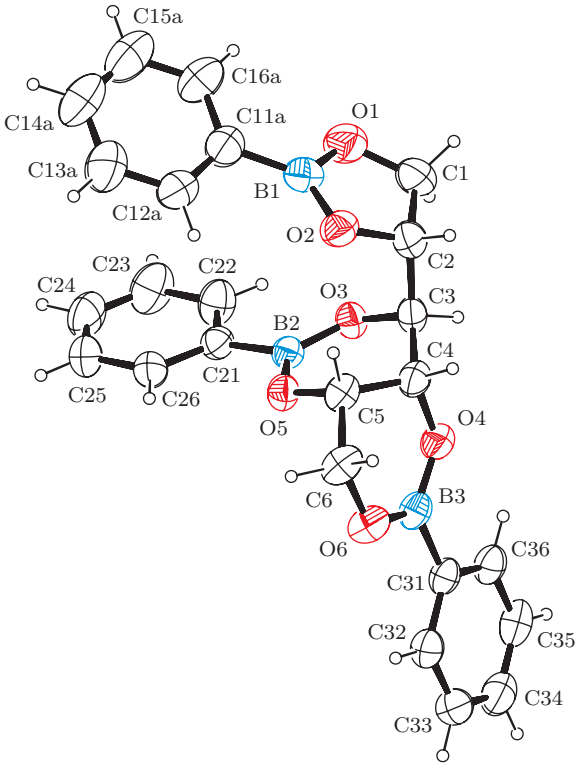


Abbildung 2.21.: Kristallstruktur von $(PhB)_3(Gal\text{-}olH_{-6})$ (**28**). Die Phenylgruppe an B1 (C11–C16) weist eine Fehlordnung auf. Auf die Darstellung der zweiten Komponente wurde verzichtet. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O1–B1 1.367(3), O2–B1 1.371(3), O3–B2 1.368(2), O4–B3 1.365(2), O5–B2 1.362(2), O6–B3 1.358(2), O1–B1–O2 113.18(18), O1–B1–C11a 121.4(3), O2–B1–C11a 125.3(3), O5–B2–O3 123.24(16), O5–B2–C21 118.19(16), O3–B2–C21 118.57(15), O6–B3–O4 123.13(17), O6–B3–C31 118.64(17), O4–B3–C31 118.23(16), O1–C1–C2–O2 -9.1(2). Faltungsparameter: B1–O1–C1–C2–O2 $Q_2 = 0.089(2)$ Å, $\phi_2 = 100.3(14)°$, E_{C2}; B2–O3–C3–C4–C5–O5 $Q = 0.4001(19)$ Å, $\theta = 42.9(3)°$, $\phi = 174.8(3)°$; B3–O4–C4–C5–C6–O6 $Q = 0.4186(19)$ Å, $\theta = 127.8(3)°$, $\phi = 357.2(3)°$.

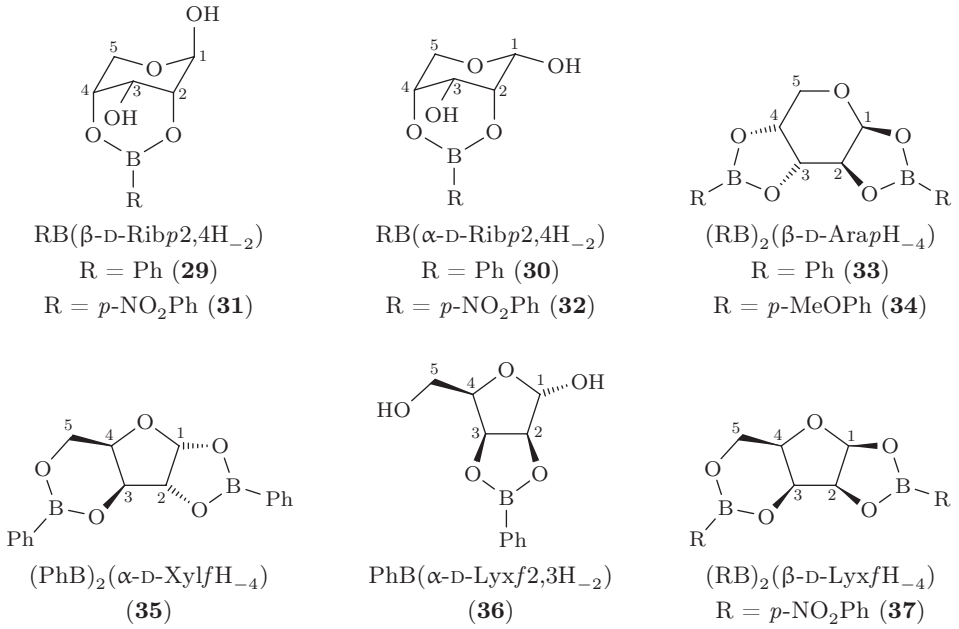


Abbildung 2.22.: Dargestellte Boronsäureester von Aldopentosen. Die Atomnummerierungen werden bei der Zuordnung von NMR-Signalen verwendet.

2.2.3. Boronsäureester der Aldopentosen

Die Aldopentosen D-Ribose, D-Arabinose, D-Xylose und D-Lyxose werden in wässrig-methanolischer Lösung mit ein und zwei Äquivalenten Phenylboronsäure umgesetzt, um die Bildung von Monoestern PhB(PentoseH$_{-2}$) und Diestern (PhB)$_2$(PentoseH$_{-4}$) zu untersuchen. Die wässrigen Lösungen der Kohlenhydrate werden zunächst bei Raumtemperatur gerührt, um die Einstellung der charakteristischen Gleichgewichtskonzentrationen zwischen den Anomeren sowie den Furanose- und Pyranoseformen zu ermöglichen. Da racemische Verbindungen erfahrungsgemäß häufig eine höhere Kristallisationstendenz aufweisen, werden die Versuche zum Teil auch mit 1:1-Gemischen der D- und L-Zucker durchgeführt. Einige Versuche werden auch unter Verwendung von 4-Nitrophenylboronsäure oder 4-Methoxyphenylboronsäure durchgeführt.

Ribose

Bei der Reaktion von Ribose mit einem Äquivalent Phenylboronsäure wird ein farbloser Feststoff erhalten. NMR-Spektren des in deuteriertem DMSO gelösten Rohprodukts zeigen die Signalsätze eines Haupt- und eines Nebenprodukts, die den beiden Anomeren von PhB(D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) zugeordnet werden können. Das Hauptprodukt **29** liegt in der β-, das Nebenprodukt **30** in der α-Form vor. Mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren sowie den zuvor vorgestellten Ergebnissen mit einfachen Diolen ist die Zuordnung der Bindungsstellen, O2 und O4, eindeutig möglich. Die ungewöhnlich niedrige chemische Verschiebung von C3 ist im Einklang mit DFT-Rechnungen und den bei der Modellverbindung **24** sowie den Borsäureestern **15** und **16** beobachteten spektroskopischen Daten. Die NMR-Spektren

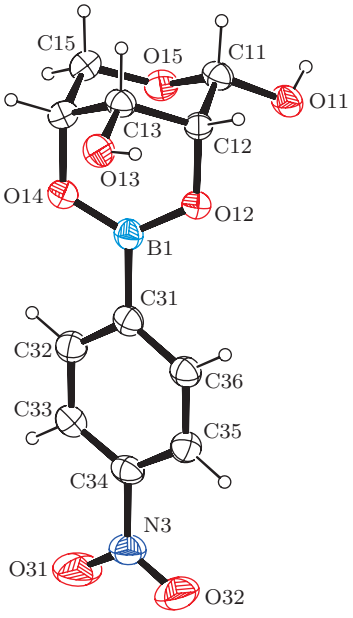


Abbildung 2.23.: Kristallstruktur von $NO_2PhB(\alpha\text{-D-Rib}p2,4H_{-2})$ (**32**) in Cokristallen mit 4-Nitrophenylboronsäure. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O12–B1 1.367(4), O14–B1 1.352(5), B1–C31 1.584(5), O14–B1–O12 124.7(3), O14–B1–C31 117.9(3), O12–B1–C31 117.4(3). Faltungsparameter: O15–C11–C12–C13–C14–C15 $Q = 0.605(4)$ Å, $\theta = 175.1(4)°$, $\phi = 348(5)°$.

des Produkts der Umsetzung mit zwei Äquivalenten der Boronsäure zeigen identische Signalsätze sowie Signale von nicht umgesetzter Säure. Ersetzt man die unsubstituierte Phenylboronsäure durch die 4-Nitro- und 4-Methoxyderivate, so bietet sich ein ähnliches Bild. Die Signallagen zeigen nur geringfügige Abweichungen voneinander und das Hauptprodukt ist stets das β-Anomer. Aus einem 1:2-Ansatz mit 4-Nitrophenylboronsäure gelingt die Kristallisation des Nebenprodukts, $NO_2PhB(\alpha\text{-D-Rib}p2,4H_{-2})$ (**32**), in Form eines 1:1 Cokristallisats mit der überschüssigen Boronsäure. Abbildung 2.23 zeigt die Struktur von **32**. Der pyranoide Ring liegt in der $^1C_4$-Konformation vor und die freien OH-Gruppen an C1 und C3 bilden intermolekulare Wasserstoffbrücken aus (Tabelle 2.10 auf der nächsten Seite).

Arabinose

Bei der Umsetzung von D-Arabinose mit zwei Äquivalenten Phenylboronsäure wird ein einziges Produkt erhalten, das auch Hauptprodukt der 1:1-Umsetzung ist. Die Zuordnung der NMR-Signale gelingt durch 2D-Experimente. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt den Signalsatz einer Pyranose sowie die Signale von zwei Phenylgruppen. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich bei dem Produkt um den Diester $(PhB)_2(\beta\text{-D-Ara}p\text{H}_{-4})$ (**33**) handelt (siehe Abbildung 2.24 auf der nächsten Seite). Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P\,2_1\,2_1\,2_1$. Die asymmetrische Einheit umfasst das abgebildete Molekül. Aus der Umsetzung mit zwei Äquivalenten 4-Methoxyphenylboronsäure kann die analoge Verbindung $(MeOPhB)_2(\beta\text{-D-Ara}p\text{H}_{-4})$ (**34**) isoliert werden (Abbildung 2.25 auf Seite 46), die in der monoklinen Raumgruppe $P\,2_1$ kristallisiert.

Xylose

Wie bei der Arabinose wird auch bei der 1:2 Umsetzung von D-Xylose mit Phenylboronsäure ein einziges Produkt erhalten, das auch Hauptprodukt der 1:1-Umsetzung ist. Die

Tabelle 2.10.: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von NO_2PhB(α-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**32**).

D	H	A	d_{DH}/Å	d_{HA}/Å	d_{DA}/Å	∠DHA
O11	H11	O23	0.84	2.00	2.692(4)	138°
O13	H13	O62	0.84	1.93	2.767(4)	172°
O21	H21	O13^{i}	0.84	2.07	2.676(4)	129°
O21	H21	O54^{ii}	0.84	2.27	2.988(5)	144°
O23	H23	O52^{iii}	0.84	1.94	2.761(4)	164°
O51	H51	O11	0.84	1.97	2.802(4)	173°
O52	H52	O15	0.84	1.97	2.781(3)	162°
O61	H61	O21^{iv}	0.84	1.99	2.820(4)	168°
O62	H62	O25^{iv}	0.84	1.99	2.789(4)	159°

^{i} $1+x$, y, $1+z$ ^{ii} $1+x$, $y-1$, z ^{iii} $1+x$, y, z ^{iv} x, y, $z-1$

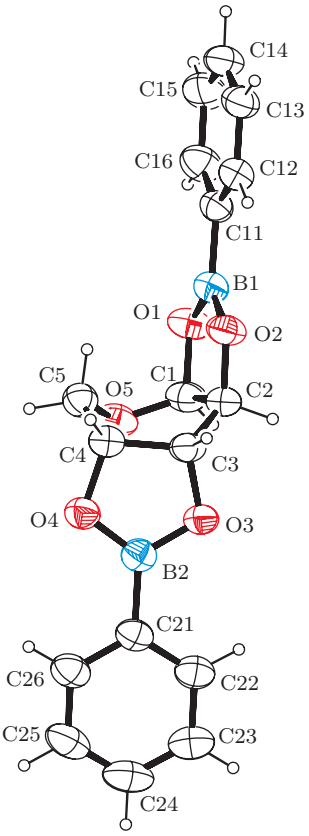


Abbildung 2.24.: Kristallstruktur von (PhB)$_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) (**33**). Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O1–B1 1.377(3), O2–B1 1.364(3), O3–B2 1.369(3), O4–B2 1.365(3), C11–B1 1.552(3), C21–B2 1.547(3), O2–B1–O1 113.04(19), O2–B1–C11 122.87(19), O1–B1–C11 124.09(19), O4–B2–O3 113.32(19), O4–B2–C21 124.5(2), O3–B2–C21 122.2(2), O1–C1–C2–O2 16.4(2), O3–C3–C4–O4 11.0(2). Faltungsparameter: O5–C1–C2–C3–C4–C5 $Q = 0.643(2)$ Å, $\theta = 100.16(18)°$, $\phi = 145.6(2)°$.

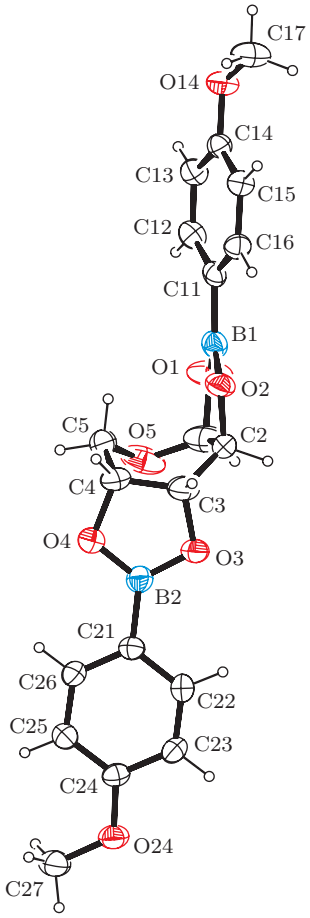


Abbildung 2.25.: Kristallstruktur von $(MeOPhB)_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) (**34**). Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O1–B1 1.363(4), O2–B1 1.377(4), O3–B2 1.372(4), O4–B2 1.359(4), B1–C11 1.545(4), B2–C21 1.540(4), O1–B1–O2 112.5(3), O1–B1–C11 124.2(3), O2–B1–C11 123.2(3), O4–B2–O3 112.3(3), O4–B2–C21 123.0(3), O3–B2–C21 124.5(3), O1–C1–C2–O2 15.8(3), O3–C3–C4–O4 13.7(3). Faltungsparameter: O5–C1–C2–C3–C4–C5 $Q = 0.655(3)$ Å, $\theta = 98.3(3)°$, $\phi = 149.5(3)°$.

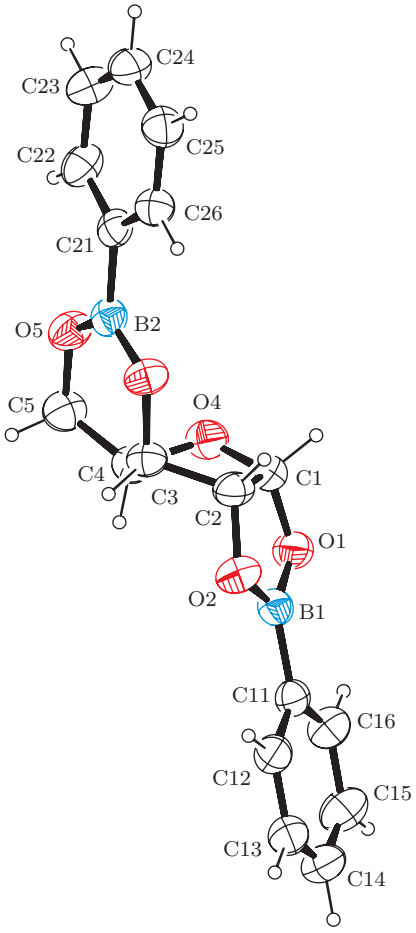


Abbildung 2.26.: Kristallstruktur von $(PhB)_2$(α-D-Xyl$f$H$_{-4}$) (**35**). Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O1–B1 1.364(4), O2–B1 1.382(4), O3–B2 1.370(4), O5–B2 1.351(4), C11–B1 1.537(4), C21–B2 1.563(5), O1–B1–O2 112.8(3), O1–B1–C11 124.1(3), O2–B1–C11 123.1(3), O5–B2–O3 123.5(3), O5–B2–C21 117.7(3), O3–B2–C21 118.7(3), O1–C1–C2–O2 −1.9(3). Faltungsparameter: O4–C1–C2–C3–C4 Q_2 = 0.379(3) Å, ϕ_2 = 320.7(5)°, E_{C4}.

NMR-Spektren zeigen Signale einer furanoiden Pentose sowie zweier unterscheidbarer Phenylgruppen. Durch 2D-NMR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse kann die Verbindung als $(PhB)_2$(α-D-Xyl$f$H$_{-4}$) (**35**) identifiziert werden. Abbildung 2.26 zeigt die Struktur der Moleküle im Kristall, Abbildung 2.27 auf der nächsten Seite die bei Verwendung von *rac*-Xylose erhaltene Struktur. **35** kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $P\,2_1\,2_1\,2_1$, *rac*-**35** in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $P\,2_1/c$. Der Furanosering liegt jeweils in der Briefumschlagkonformation E_{C4} vor.

Lyxose

Die NMR-Spektren der Umsetzung von D-Lyxose mit einem und zwei Äquivalenten Phenylboronsäure zeigen Signale eines furanoiden Hauptprodukts sowie mehrerer Nebenprodukte. Durch Röntgenstrukturanalyse kann PhB(α-D-Lyx$f$2,3H$_{-2}$) (**36**) als ein Produkt identifiziert werden (Abbildung 2.28 auf Seite 49), das in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $P\,2_1\,2_1\,2_1$ kristallisiert. Dabei wird das 1,2-Bindungsmuster realisiert, das auch bei Anhydroerythritol und Methyl-β-D-ribofuranosid beobachtet wird. Die Hydroxymethylgruppe weist eine Fehlordnung auf. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbin-

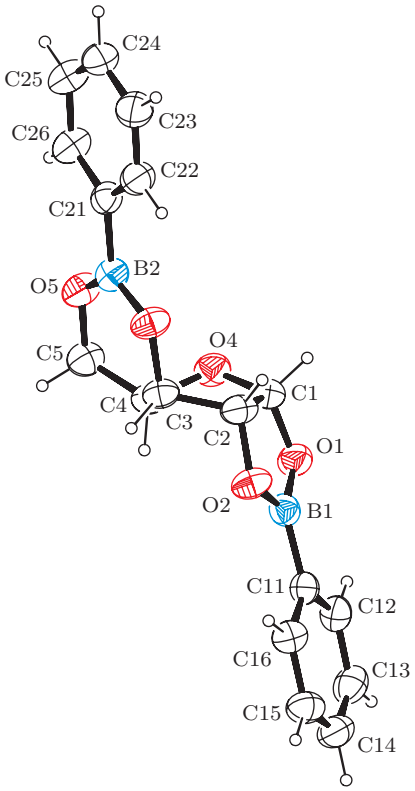


Abbildung 2.27.: Kristallstruktur von $(PhB)_2$(α-D-Xyl$f$H$_{-4}$) (**35**) in Kristallen von *rac*-**35**. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O1–B1 1.3673(17), O2–B1 1.3756(17), O3–B2 1.3672(16), O5–B2 1.3525(17), C11–B1 1.5388(18), C21–B2 1.5596(19), O1–B1–O2 112.96(11), O1–B1–C11 124.45(12), O2–B1–C11 122.54(11), O5–B2–O3 123.08(12), O5–B2–C21 118.58(11), O3–B2–C21 118.29(12), O1–C1–C2–O2 0.15(13). Faltungsparameter: O4–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.3752(15)$ Å, $\phi_2 = 325.0(2)°$, E_{C4}.

dungen (Tabelle 2.11 auf der nächsten Seite) verknüpfen die Moleküle zu Ketten entlang [0 1 0]. Durch ein ^{13}C-NMR-Spektrum gelöster Kristalle kann **36** als Hauptprodukt identifiziert werden. Die Zuordnung der NMR-Signale stützt sich auf 2D-Experimente. Die massenspektrometrische Untersuchung lässt vermuten, dass sich unter den Nebenprodukten auch Diester befinden. Diese Vermutung wird von den Ergebnissen der Umsetzung mit Nitrophenylboronsäure gestützt, da aus dem Ansatz mit zwei Äquivalenten dieser Säure Kristalle von $(NO_2PhB)_2$(β-D-Lyx$f$H$_{-4}$) (**37**) erhalten werden (Abbildung 2.29 auf Seite 50). In dieser Verbindung liegt die Lyxose in der β-Furanoseform vor, die am Isomerengleichgewicht des freien Zuckers in Wasser weniger als 0.6 % Anteil hat.[90] Der Furanosering nimmt eine *twist*-Konformation ($^{C3}T_{C4}$) ein. Auch **37** kristallisiert in der Raumgruppe $P\,2_1\,2_1\,2_1$.

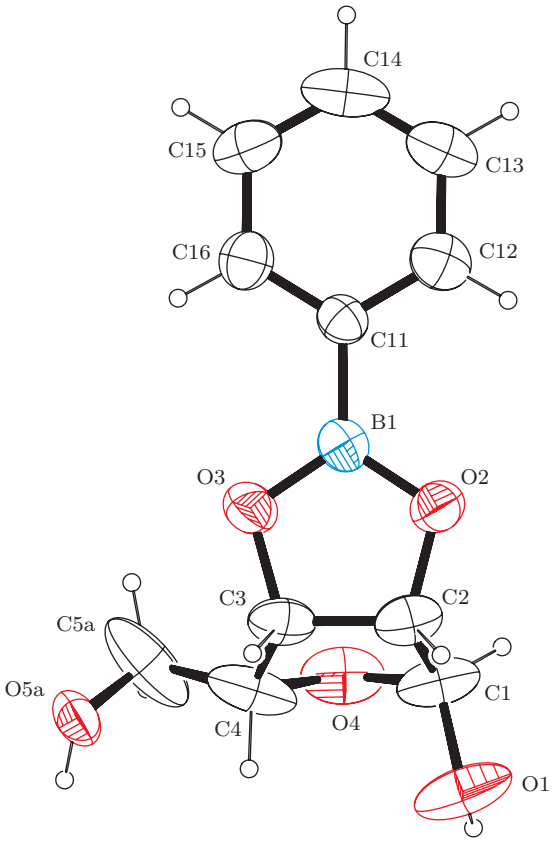


Abbildung 2.28.: Kristallstruktur von (PhB)(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$) (**36**). Die Hydroxymethylgruppe (C5–O5) weist eine Fehlordnung auf. Auf die Darstellung der zweiten Komponente wurde verzichtet. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O2–B1 1.373(6), O3–B1 1.368(6), B1–C11 1.541(7), O3–B1–O2 112.7(4), O3–B1–C11 123.7(5), O2–B1–C11 123.6(5), O2–C2–C3–O3 4.0(5). Faltungsparameter: O4–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.387(6)$ Å, $\phi_2 = 355.4(8)°$, ^{O4}E.

Tabelle 2.11.: Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von PhB(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$) (**36**).

D	H	A	d_{DH}/Å	d_{HA}/Å	d_{DA}/Å	∠DHA
O1	H1	O5a^{i}	0.84	1.91	2.738(7)	167°
O5a	H5a	O1^{ii}	0.84	2.59	3.420(8)	172°
O5b	H5b	O4^{iii}	0.84	2.11	2.761(8)	135°
O5b	H5b	O5b^{iii}	0.84	2.49	3.1840(18)	141°

^{i} $x, y-1, z$ ^{ii} $-x, y+1/2, 3/2-z$ ^{iii} $1-x, y+1/2, 3/2-z$

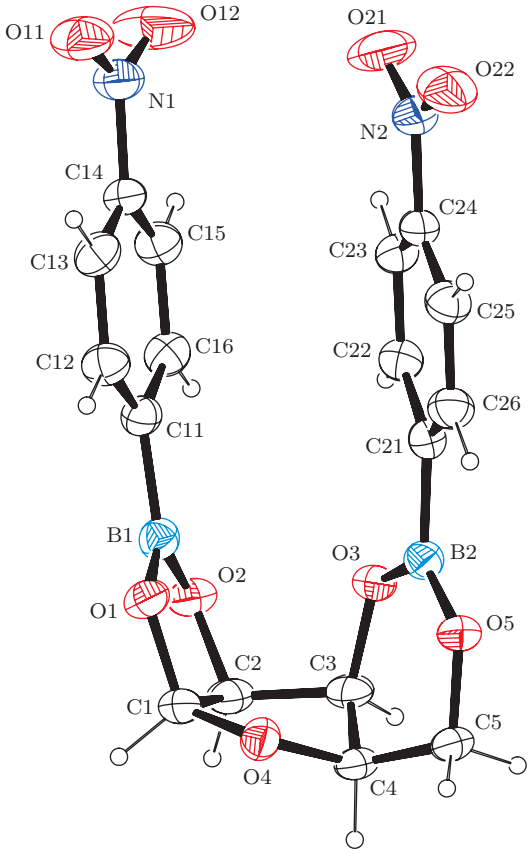


Abbildung 2.29.: Kristallstruktur von $(NO_2PhB)_2(\beta\text{-D-Lyx}f\text{H}_{-4})$ (**37**). Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O1–B1 1.370(4), O2–B1 1.377(4), O3–B2 1.372(4), O5–B2 1.350(3), C11–B1 1.565(4), C21–B2 1.570(4), O1–B1–O2 113.6(2), O1–B1–C11 122.7(2), O2–B1–C11 123.7(3), O5–B2–O3 124.8(2), O5–B2–C21 118.9(2), O3–B2–C21 116.0(2), O1–C1–C2–O2 −17.6(3). Faltungsparameter: O4–C1–C2–C3–C4 Q_2 = 0.385(3) Å, $\phi_2 = 296.1(4)°$, ${}^{C3}T_{C4}$.

2.2.4. Lösungsgleichgewichte bei Boronsäureestern von Aldopentosen

Durch elektronische Effekte von Substituenten kann die Acidität von Arylboronsäuren über einen größeren Bereich variiert werden.[55] Um einen möglichen Einfluss der Acidität der verwendeten Boronsäuren auf die Isomerenverteilung der Produkte zu ergründen, wird eine Versuchsreihe durchgeführt. Dabei wird in je einem Ansatz ein Äquivalent einer Aldopentose mit

(a) einem Äquivalent Phenylboronsäure,

(b) einem Äquivalent 4-Nitrophenylboronsäure,

(c) einem Äquivalent 4-Methoxyphenylboronsäure,

(d) zwei Äquivalenten Phenylboronsäure,

(e) zwei Äquivalenten 4-Nitrophenylboronsäure,

(f) zwei Äquivalenten 4-Methoxyphenylboronsäure und

(g) je einem Äquivalent 4-Nitrophenylboronsäure und 4-Methoxyphenylboronsäure

in DMSO bei Raumtemperatur umgesetzt und die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Der Nitrophenylboronsäure kommt dabei die Rolle der acideren Boronsäure zu, das Methoxyderivat weist gegenüber der unsubstituierten Phenylboronsäure eine etwas reduzierte Acidität auf (siehe dazu auch Abschnitt 2.3.3 auf Seite 67).

Die mit Ribose erhaltenen ^{13}C-NMR-Spektren (Abbildung 2.30 auf Seite 53) zeigen ein einheitliches Bild. In den Ansätzen a–f sind jeweils die Signalsätze zweier Produkte zu erkennen. Unabhängig von der gewählten Boronsäure und der Stöchiometrie ist das Hauptprodukt stets RB(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$), das Nebenprodukt ist das jeweilige α-Anomer. Das Spektrum des gemischten Ansatzes g zeigt keine neuen Signalsätze, sondern nur die bereits zuvor in den Ansätzen b, c, e und f beobachteten. Eine signifikante Ungleichverteilung zugunsten einer der beiden Boronsäuren ist nicht auszumachen.

Bei den Umsetzungen mit Arabinose zeigen die NMR-Spektren der 1:1-Ansätze a–c (Abbildung 2.31 auf Seite 54) die Signalsätze mehrerer Produkte neben den Signalen aller vier cyclischen Isomere überschüssigen Edukts. Im Wesentlichen werden stets zwei Produkte gebildet. Das Hauptprodukt im Falle der Phenylboronsäure (a) und des Methoxy-Derivats (c) ist jeweils der Ester RB(β-D-Ara*f*1,2H$_{-2}$), der nicht in Substanz isoliert werden kann. Auch bei der Reaktion mit Nitrophenylboronsäure stellt die analoge Verbindung eines der, etwa zu gleichen Teilen gebildeten, Produkte dar. Das zweite Produkt kann als Diester (RB)$_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) identifiziert werden, dessen Bildung den unvollständigen Verbrauch der Arabinose erklärt. Die Diester mit Phenyl- und Methoxypehnylboronsäure stimmen mit den zuvor beschriebenen und in Substanz isolierten Verbindungen **33** beziehungsweise **34** überein. Bei den Umsetzungen mit zwei Äquivalenten der Boronsäuren (d–f) zeigt sich ein ähnliches Bild. Die Intensitäten der Eduktsignale nehmen im Vergleich zu den vorherigen Versuchen ab. Der pyranoide Diester ist nun die

vorherrschende Spezies, wobei der furanoide Monoester insbesondere im Fall der substituierten Phenylboronsäuren noch starkes Gewicht hat.

Auf den ersten Blick unübersichtlich präsentieren sich die NMR-Spektren der 1:1-Umsetzungen mit Xylose (Abbildung 2.32 auf Seite 55), die noch signifikante Mengen der freien Glycose enthalten. Bei den Reaktionen mit Phenylboronsäure (a) und dem Methoxy-Derivat (c) sind zwei Hauptspezies, die dem furanoiden Diester $(RB)_2(\alpha\text{-D-Xyl}f\text{H}_{-4})$ sowie einem pyranoiden Produkt zugeordnet werden können, zu erkennen. Die quantenchemische Berechnung der chemischen Verschiebungen aller denkbaren Isomere ergibt, dass es sich bei der pyranoiden Spezies mit großer Wahrscheinlichkeit um $RB(\alpha\text{-D-Xyl}p2,4\text{H}_{-2})$ handelt. Im Ansatz mit Nitrophenylboronsäure (b) sind diese Produkte ebenfalls vertreten, hier ist jedoch das Pyranosederivat die Hauptspezies. In den Ansätzen mit zwei Äquivalenten der Boronsäuren (d–f) verlieren die Edukt-Signale deutlich an Intensität. Die Verteilung der beiden Hauptprodukte verschiebt sich in allen Fällen zu Gunsten des Furanose-Esters, am deutlichsten in der Reaktion mit der unsubstituierten Säure (d). Dies ist vereinbar mit der Vermutung, dass es sich bei dem pyranoiden Produkt um einen Monoester handelt.

Wieder etwas übersichtlicher präsentiert sich die Lage bei der Lyxose (Abbildung 2.33 auf Seite 56). Die Spektren a–c zeigen neben Signalen unverbrauchten Edukts jeweils die einer Hauptspezies $RB(\alpha\text{-D-Lyx}f2,3\text{H}_{-2})$ und einer vermutlich pyranoiden Nebenspezies. In den 1:2-Umsetzungen d–f nimmt der Anteil des furanoiden Produkts zu Lasten des überschüssigen Edukts zu. Bei d und f zeigen sich weitere Spezies von untergeordneter Bedeutung. Bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten der Nitrophenylboronsäure zeigen sich die Signale des furanoiden Hauptprodukts, insbesondere der Atome C2, C3 und C4, deutlich verbreitert. Überraschend aufgeräumt erscheint das Spektrum der gemischten Umsetzung g: die mit großem Abstand dominierende Spezies ist hier $\text{MeOPhB}(\alpha\text{-D-Lyx}f2,3\text{H}_{-2})$. Signalsätze von Estern der Nitrophenylboronsäure sind nur zu erahnen.

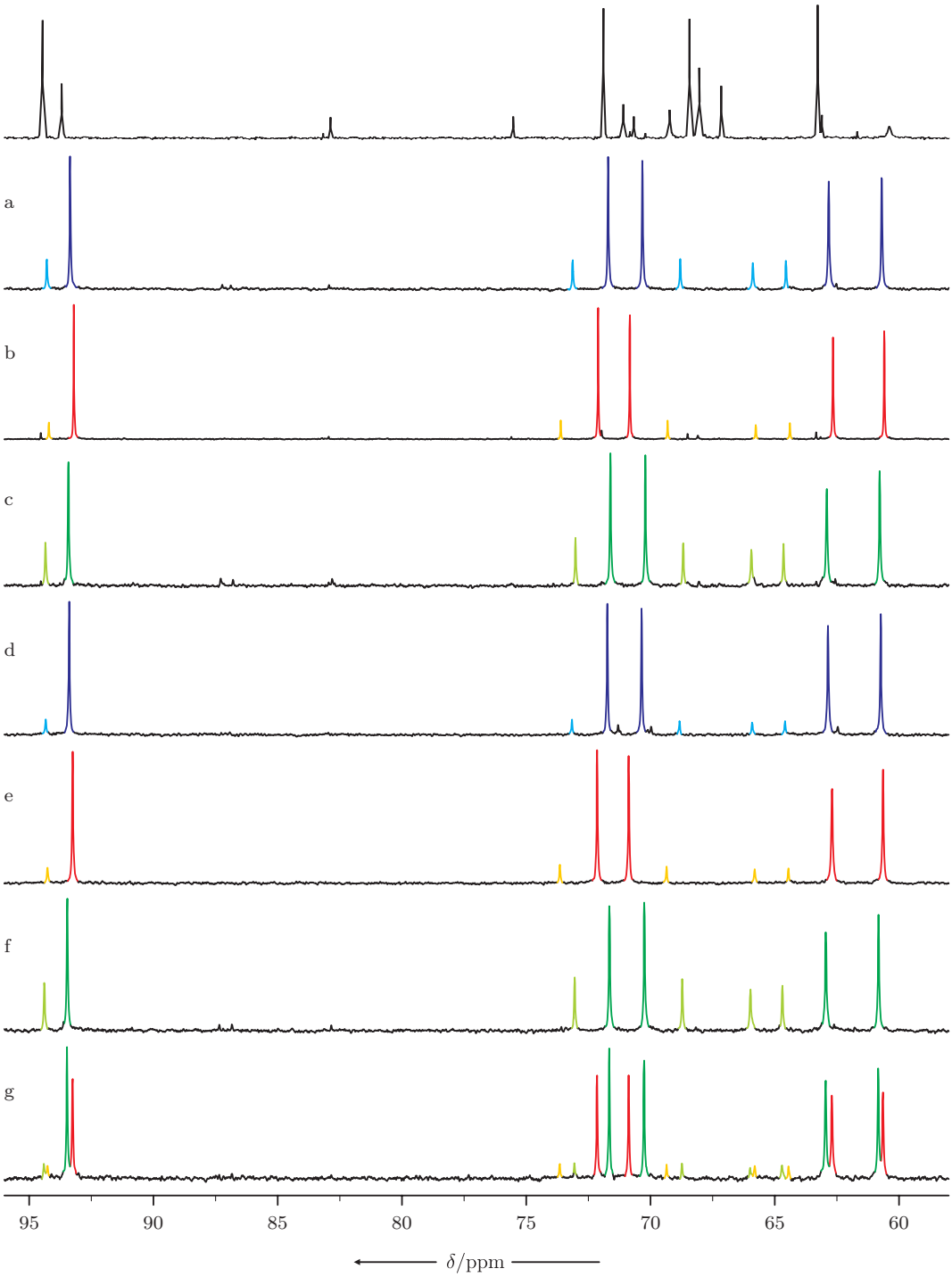


Abbildung 2.30.: ^{13}C-NMR-Spektren der Reaktionslösungen von Ribose (oben) mit (a) Phenylboronsäure (1 Äq.), (b) 4-Nitrophenylboronsäure (1 Äq.), (c) 4-Methoxyphenylboronsäure (1 Äq.), (d) Phenylboronsäure (2 Äq.), (e) 4-Nitrophenylboronsäure (2 Äq.), (f) 4-Methoxyphenylboronsäure (2 Äq.), (g) 4-Nitrophenylboronsäure und 4-Methoxyphenylboronsäure (je 1 Äq.) in DMSO-d_6. Isomere und Bindungsstellen: βp2,4, αp2,4, βp2,4, αp2,4, βp2,4, αp2,4.

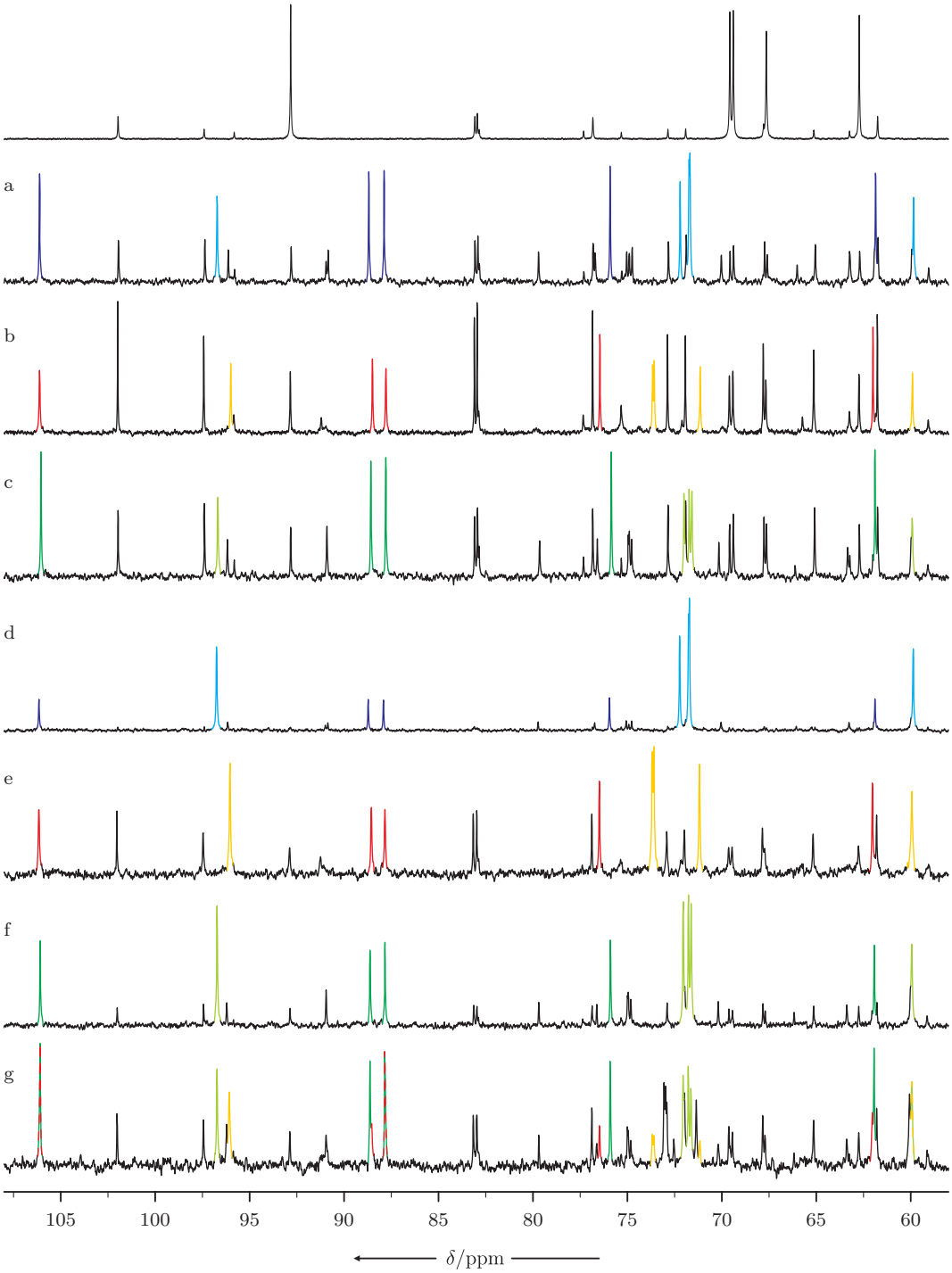


Abbildung 2.31.: ^{13}C-NMR-Spektren der Reaktionslösungen von Arabinose (oben) mit (a) Phenylboronsäure (1 Äq.), (b) 4-Nitrophenylboronsäure (1 Äq.), (c) 4-Methoxyphenylboronsäure (1 Äq.), (d) Phenylboronsäure (2 Äq.), (e) 4-Nitrophenylboronsäure (2 Äq.), (f) 4-Methoxyphenylboronsäure (2 Äq.), (g) 4-Nitrophenylboronsäure und 4-Methoxyphenylboronsäure (je 1 Äq.) in DMSO-d_6. Isomere und Bindungsstellen: βf1,2, βp1,2;3,4, βf1,2, βp1,2;3,4, βf1,2, βp1,2;3,4.

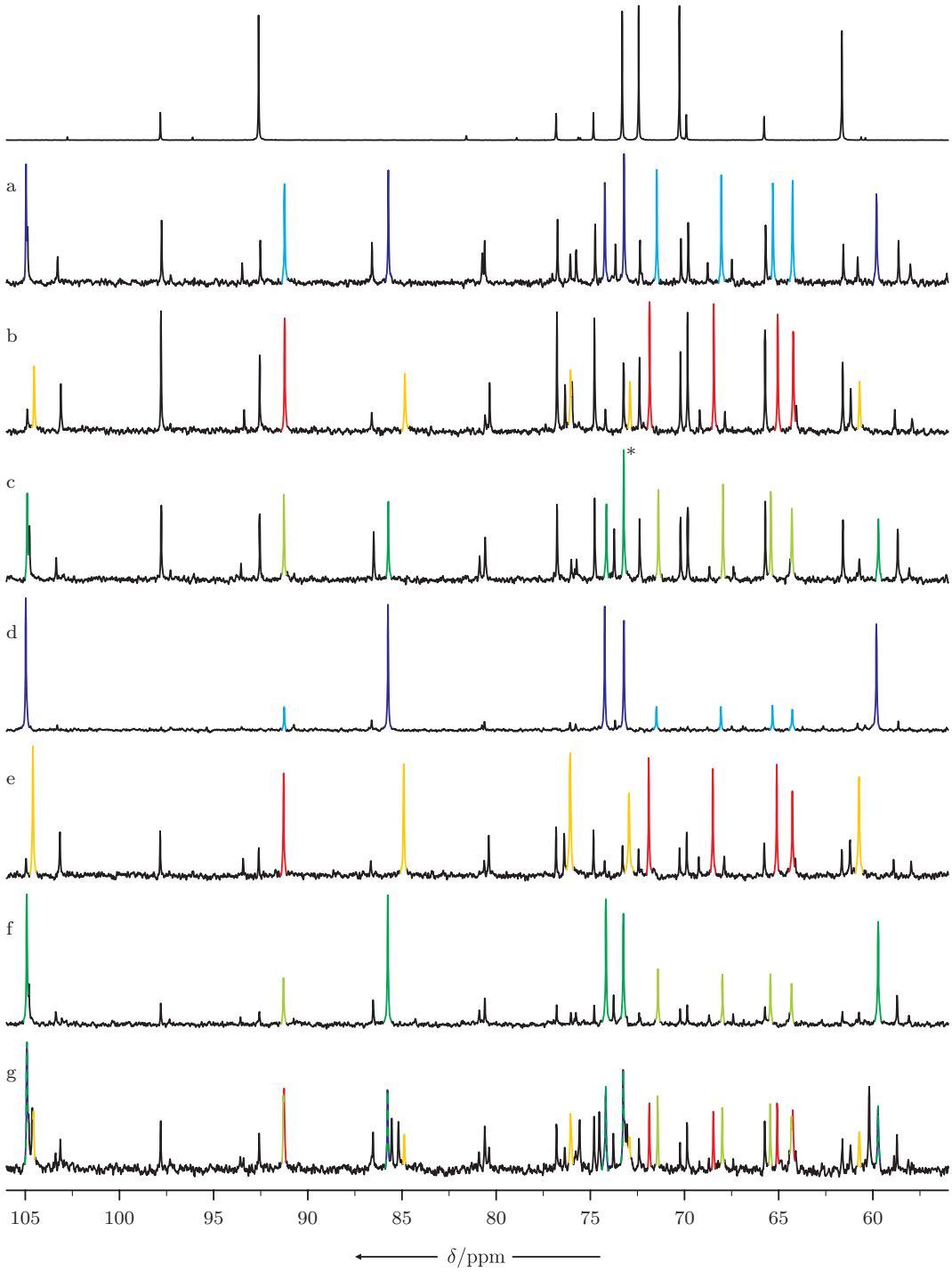


Abbildung 2.32.: ^{13}C-NMR-Spektren der Reaktionslösungen von Xylose (oben) mit (a) Phenylboronsäure (1 Äq.), (b) 4-Nitrophenylboronsäure (1 Äq.), (c) 4-Methoxyphenylboronsäure (1 Äq.), (d) Phenylboronsäure (2 Äq.), (e) 4-Nitrophenylboronsäure (2 Äq.), (f) 4-Methoxyphenylboronsäure (2 Äq.), (g) 4-Nitrophenylboronsäure und 4-Methoxyphenylboronsäure (je 1 Äq.) in DMSO-d_6. Isomere und Bindungsstellen: αf1,2;3,5, αp2,4, αp2,4, αf1,2;3,5, αf1,2;3,5, αp2,4. Die Überlagerung eines Edukt- und Produktsignals ist mit einem Asterisk (*) gekennzeichnet.

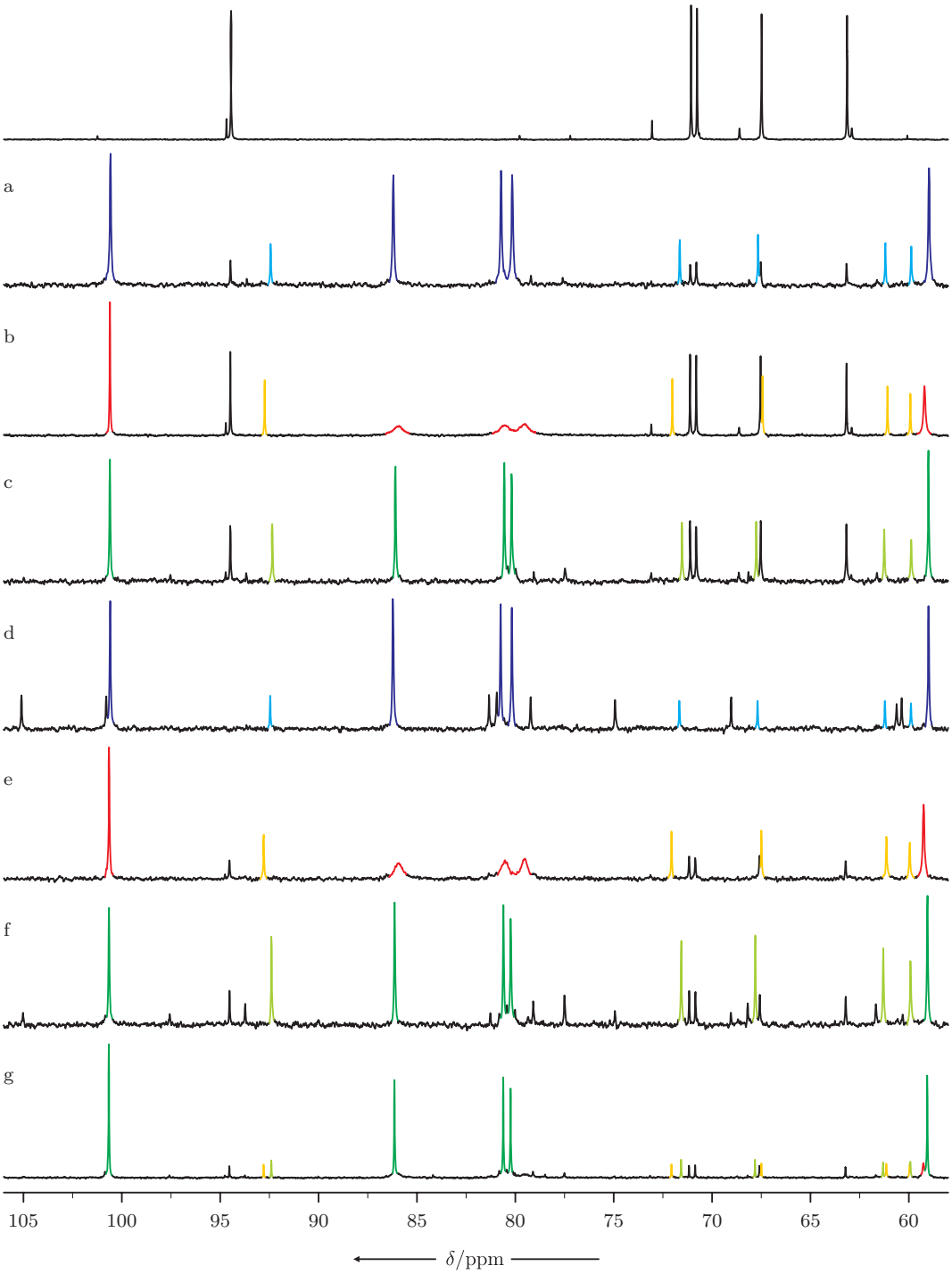
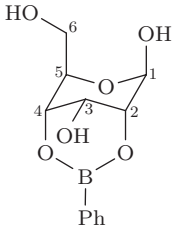
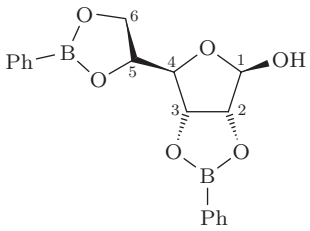


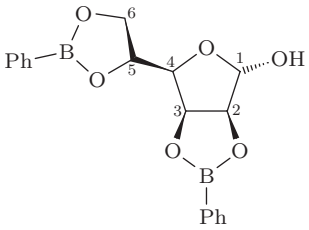
Abbildung 2.33.: ^{13}C-NMR-Spektren der Reaktionslösungen von Lyxose (oben) mit (a) Phenylboronsäure (1 Äq.), (b) 4-Nitrophenylboronsäure (1 Äq.), (c) 4-Methoxyphenylboronsäure (1 Äq.), (d) Phenylboronsäure (2 Äq.), (e) 4-Nitrophenylboronsäure (2 Äq.), (f) 4-Methoxyphenylboronsäure (2 Äq.), (g) 4-Nitrophenylboronsäure und 4-Methoxyphenylboronsäure (je 1 Äq.) in DMSO-d_6. Isomere und Bindungsstellen: $\alpha f2{,}3$, $\alpha f2{,}3$, $\alpha f2{,}3$. Die übrigen Spezies können nicht sicher identifziert werden.



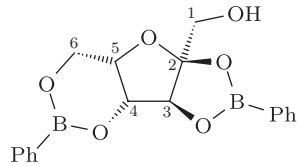
PhB(β-D-All*p*2,4H$_{-2}$)
(**38**)



(PhB)$_2$(β-D-All*f*2,3;5,6H$_{-4}$)
(**39**)



(PhB)$_2$(α-*rac*-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$)
(**40**)



(PhB)$_2$(α-L-Sor*f*2,3;4,6H$_{-4}$)
(**41**)

Abbildung 2.34.: Dargestellte Boronsäureester von Hexosen. Die Atomnummerierungen werden bei der Zuordnung von NMR-Signalen verwendet.

2.2.5. Boronsäureester von Hexosen

Die Hexosen verfügen über fünf veresterbare Hydroxylgruppen. Im Gegensatz zu den Pentosen bleibt daher bei der Bildung von Bis(boronsäure)-estern eine OH-Funktion frei, was zu einer größeren Produktvielfalt führen könnte.

2.2.5.1. Aldohexosen

Die Aldohexosen D-Allose, D-Mannose und D-Galactose werden jeweils mit einem und mit zwei Äquivalenten Phenylboronsäure in wässrig-methanolischer Lösung umgesetzt.

Während bei der Mannose und Galactose im ^{13}C-NMR-Spektrum des 1:1-Ansatzes eine Vielzahl von Spezies zu erkennen ist, zeigt sich bei der Allose die Bildung eines pyranoiden Hauptprodukts, dessen Signallagen unter Berücksichtigung der quantenchemisch berechneten Werte auf den Monoester PhB(β-D-All*p*2,4H$_{-2}$) (**38**) der β-D-Allopyranose schließen lassen, in dem das bei der Ribose beobachtete Strukturmotiv der 2,4-diaxialen Anordnung realisiert wird. Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen lassen ausschließen, dass es sich bei dem Produkt um einen der Ester PhB(α-D-All*p*1,3H$_{-2}$), PhB(α-D-All*p*2,4H$_{-2}$) oder PhB(β-D-All*p*4,6H$_{-2}$) handelt. Die Wiederholung der NMR-Experimente mit der selben Probe nach wenigen Stunden zeigt jedoch ein Produktgemisch, das auch Signale des Diesters **39** und der freien Allose aufweist.

Auch bei der Umsetzung von Galactose mit zwei Äquivalenten Phenylboronsäure kann kein einheitliches Produkt isoliert werden. Das Edukt wird bei der Reaktion jedoch voll-

Tabelle 2.12.: Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von $(PhB)_2$(β-D-All*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**39**).

D	H	A	d_{DH}/Å	d_{HA}/Å	d_{DA}/Å	∠DHA
O1	H1	O6^{i}	0.84	1.99	2.789(2)	158°

^{i} $1-x,\ y-1/2,\ 1-z$

ständig verbraucht. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt vier Produkte, wobei die (teilweise überlappenden) Signallagen der drei Hauptprodukte pyranoide Systeme vermuten lassen. Die vierte Spezies weist typische Verschiebungswerte einer Furanose auf.

Als alleiniges Produkt der 1:2-Umsetzung mit Allose wird der Diester $(PhB)_2$(β-D-All*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**39**) erhalten. Dabei werden für die im Furanose-Ring befindlichen C_α-Atome C2 und C3 CIS-Werte über 10 ppm, für C5 und C6 um 6 ppm, beobachtet. Die Zuordnung der NMR-Signale stützt sich auf 2D-Experimente. Die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 2.35 auf der nächsten Seite) bestätigt die NMR-spektroskopisch identifizierten Bindungsstellen und die Konfiguration am anomeren Zentrum. Die Furanose liegt in der E_{O4}-Konformation vor. **39** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P\,2_1$. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 2.12) verknüpfen die Moleküle zu Ketten entlang der Schraubenachsen [0 1 0].

Auch bei der Mannose wird mit zwei Äquivalenten der Boronsäure ein einziges Produkt, $(PhB)_2$(α-D-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**40**), erhalten. Wie im Fall der Allose liegt der Zucker darin als Furanose mit freiem O1 vor. Die NMR-Signale werden durch 2D-Experimente zugeordnet. Nachdem das NMR-Spektrum freier Mannose lediglich Signale der Pyranoseformen zeigt, können hier keine CIS-Werte angegeben werden. Aus dem analogen Ansatz mit racemischer Mannose können Kristalle erhalten werden. Abbildung 2.36 auf Seite 60 zeigt die ermittelte Struktur. Die Furanose liegt in der ^{O4}E-Konformation vor, so dass sich die Seitenkette an C4 in äquatorialer Position befindet. *rac*-**40** kristallisiert in der Raumgruppe $P\,\overline{1}$. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 2.13 auf der nächsten Seite) verknüpfen die Moleküle zu zentrosymmetrischen Dimeren (Abbildung 2.37 auf Seite 61).

2.2.5.2. Sorbose

Bei der Umsetzung der Ketohexose L-Sorbose mit einem Äquivalent Phenylboronsäure wird die Hexose nicht vollständig verbraucht und das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt die Bildung mehrerer Produkte an. Bei der 1:2-Umsetzung wird die Verbindung $(PhB)_2$(α-L-Sor*f*2,3;4,6H$_{-4}$) (**41**), die auch im äquimolaren Ansatz entsteht, als alleiniges Produkt erhalten. Darin liegen die *cis*-ständige 1,2-Diolfunktion O2/O3 und die 1,3-Diolfunktion O4/O6 verestert vor. Die Strukturermittlung stützt sich auf 2D-NMR-Daten.

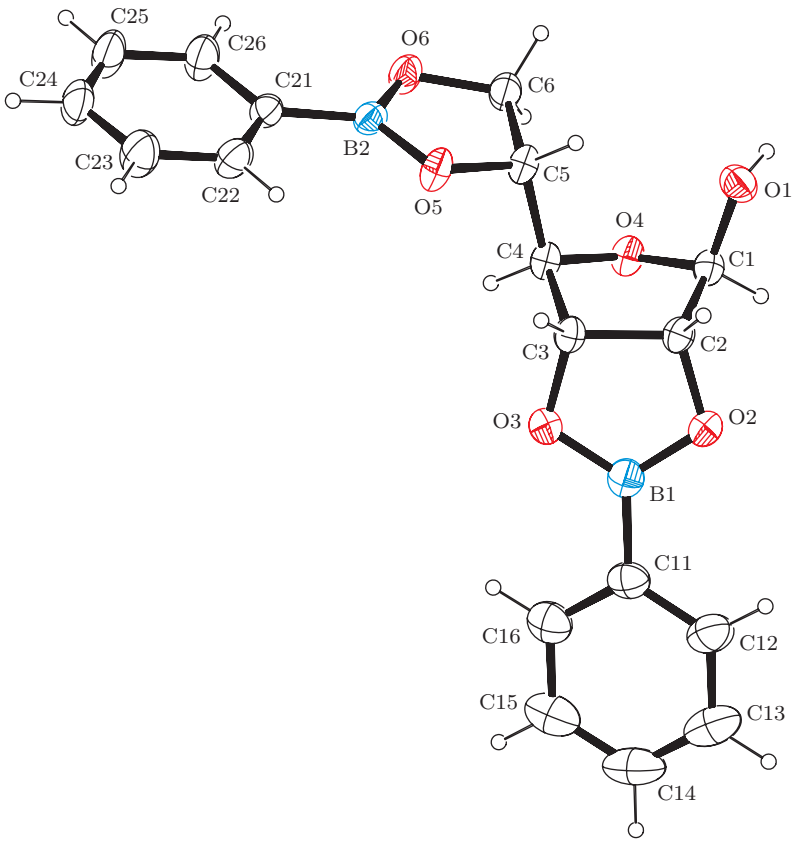


Abbildung 2.35.: Kristallstruktur von $(PhB)_2$(β-D-All*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**39**). Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O2–B1 1.372(3), O3–B1 1.371(3), O5–B2 1.363(3), O6–B2 1.377(3), C11–B1 1.541(3), C21–B2 1.543(3), O3–B1–O2 112.88(18), O3–B1–C11 124.19(19), O2–B1–C11 122.9(2), O5–B2–O6 112.58(18), O5–B2–C21 124.18(19), O6–B2–C21 123.23(19), O2–C2–C3–O3 −5.21(18), O5–C5–C6–O6 −9.64(19). Faltungsparameter: O4–C1–C2–C3–C4 Q_2 = 0.3280(19) Å, $\phi_2 = 171.6(4)°$, E_{O4}.

Tabelle 2.13.: Wasserstoffbrückenbindung in der Kristallstruktur von $(PhB)_2$(α-*rac*-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (*rac*-**40**).

D	H	A	d_{DH}/Å	d_{HA}/Å	d_{DA}/Å	∠DHA
O1	H1	O4^{i}	0.84	2.08	2.845(2)	151°

[i] $1-x$, $2-y$, $-z$

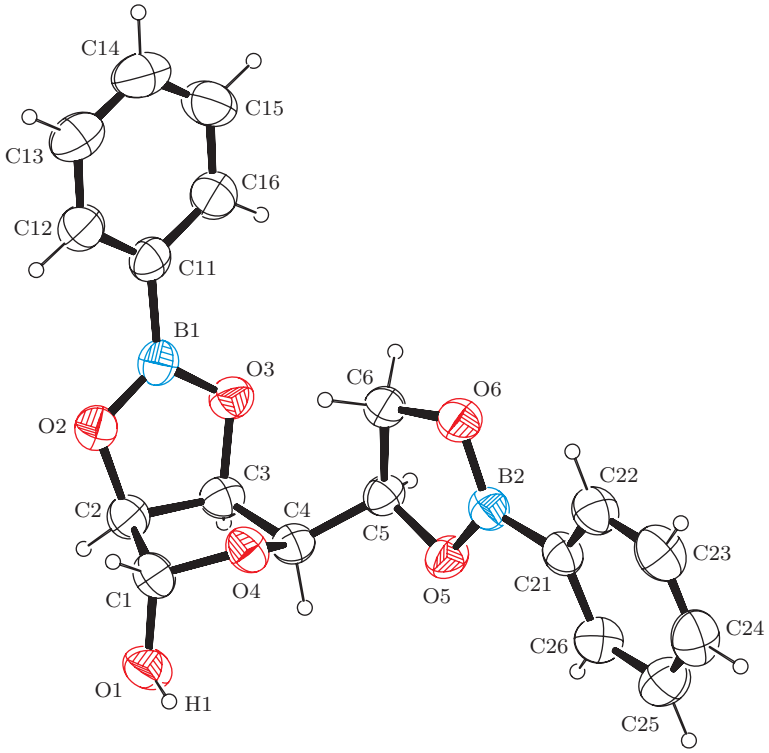


Abbildung 2.36.: Struktur von $(PhB)_2$(α-D-Man*f*2,3;5,6H_{-4}) in Kristallen von *rac*-**40**. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O2–B1 1.366(3), O3–B1 1.375(3), O5–B2 1.365(3), O6–B2 1.357(3), B1–C11 1.544(3), B2–C21 1.552(3), O2–B1–O3 113.62(19), O2–B1–C11 123.6(2), O3–B1–C11 122.7(2), O6–B2–O5 113.75(19), O6–B2–C21 124.52(18), O5–B2–C21 121.74(19), O2–C2–C3–O3 −3.65(19), O5–C5–C6–O6 10.6(2). Faltungsparameter: O4–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.388(2)$ Å, $\phi_2 = 3.1(3)°$, ^{O4}E.

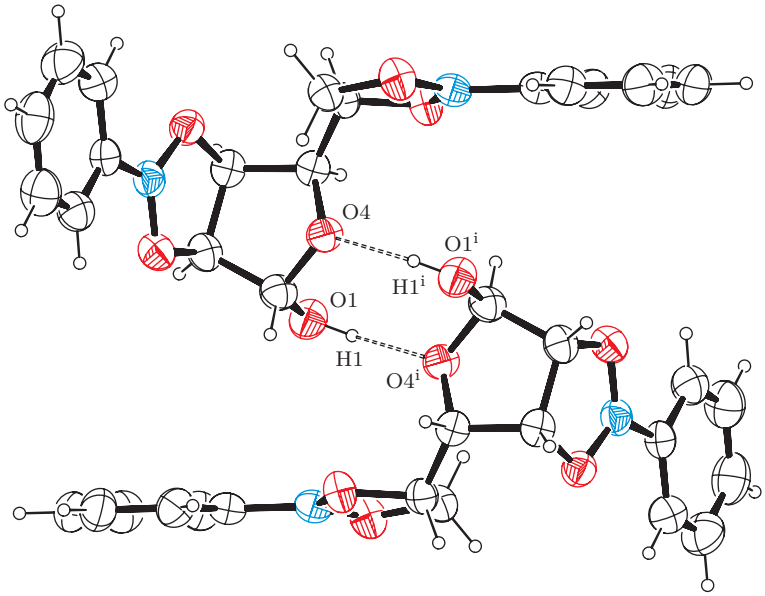


Abbildung 2.37.: Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Dimere in der Kristallstruktur von *rac*-**40**. Symmetrieoperation: ^{i} $1-x$, $2-y$, $-z$.

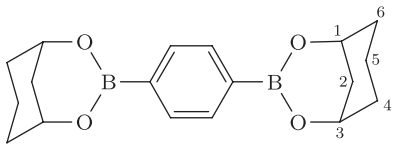
2.2.6. Di- und Triboronsäureester: Ausschnitte aus polymeren Strukturen

Nach den Untersuchungen monomerer Boronsäureester von Glycosen werden im Folgenden Versuche zur Darstellung größerer Bausteine unternommen, deren Strukturen Ausschnitte aus polymeren Netzen (COF) darstellen. Dabei kommen die difunktionale 1,4-Benzoldiboronsäure sowie die trifunktionale 1,3,5-Benzoltriboronsäure zum Einsatz. Abbildung 2.38 auf der nächsten Seite zeigt die in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen.

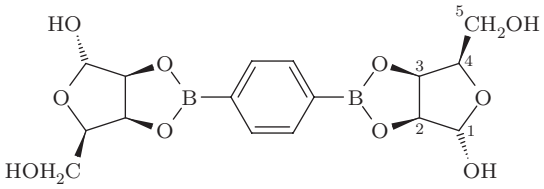
Die Eignung dieser Säuren zur Bildung von Bis- beziehungsweise Tris(diol)-estern soll exemplarisch an Modellverbindungen gezeigt werden. Die Umsetzung von 1,4-Benzoldiboronsäure mit 1,3-Cyclohexandiol ergibt ein einziges Produkt, 1,4-BzB_2(*cis*-1,3-$ChxdH_{-2}$)$_2$ (**42**). Die Verbindung kristallisiert in der zentrosymmetrischen monoklinen Raumgruppe $P\,2_1/c$. Das Zentrum des Aromaten fällt auf ein kristallographisches Inversionszentrum, so dass die asymmetrische Einheit lediglich ein halbes Molekül umfasst (siehe Abbildung 2.39 auf Seite 64). Für die 1,3,5-Benzoltriboronsäure wird exemplarisch die Umsetzung mit drei Äquivalenten Anhydroerythritol untersucht. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt lediglich zwei Signale im Aliphatenbereich. Die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 2.40 auf Seite 65) belegt, dass es sich beim Produkt um den Tris(diol)-ester 1,3,5-BzB_3($AnErytH_{-2}$)$_3$ (**48**) handelt, in dem alle drei Oxolanringe zur selben Seite des aromatischen Systems ausgerichtet sind. Dies ist vereinbar mit der Zahl der NMR-Signale. **48** kristallisiert in der azentrischen trigonalen Raumgruppe $R\,3\,m$. Die asymmetrische Einheit umfasst ein Sechstel des Moleküls.

Die Experimente belegen die Möglichkeit, alle Boronsäuregruppierungen der Di- und Triboronsäure zu verestern. Im nächsten Schritt wird die Diboronsäure mit den vier Aldopentosen jeweils im Verhältnis 1:2 umgesetzt, um die Bildung der Produkte 1,4-BzB_2($PentoseH_{-2}$)$_2$ zu untersuchen. Nachdem hierbei jedes Glycosemolekül auf ein Boronsäureäquivalent trifft, gleicht das Bild den zuvor beschriebenen 1:1-Umsetzungen mit Phenylboronsäure. Nur im Fall von Ribose und Lyxose werden einheitliche Produkte, 1,4-BzB_2(D-Rib*p*2,4H_{-2})$_2$ (**43**) und 1,4-BzB_2(D-Lyx*f*2,3H_{-2})$_2$ (**44**), erhalten. Die Signallagen im ^{13}C-NMR-Spektrum stimmen augrund der hohen Ähnlichkeit der chemischen Umgebung mit den bei **29** beziehungsweise **36** beobachteten Verschiebungen überein. Entsprechend werden bei den Umsetzungen mit Arabinose und Xylose unübersichtliche Spektren, wie in Abbildung 2.31 auf Seite 54(a) und 2.32 auf Seite 55(a), erhalten. Dies deutet auf die Realisierung verschiedener Bindungsmodi bei diesen Glycosen hin.

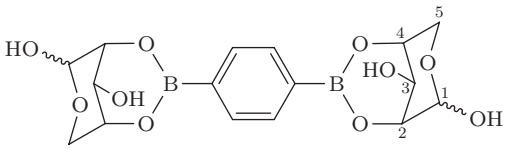
Um die Verhältnisse in einem linearen Esterpolymer realistischer nachzubilden, werden die soeben durchgeführten Versuche mit Arabinose und Xylose unter Zugabe zweier Äquivalente Phenylboronsäure wiederholt, so dass die Möglichkeit zur Terminierung der zuvor offenen Kettenenden besteht und dadurch womöglich die Ausbildung von Bindungsmustern wie bei den 1:2-Umsetzungen mit Phenylboronsäure begünstigt wird. Nur das Produkt der Umsetzung mit Xylose zeigt ein übersichtliches ^{13}C-NMR-Spektrum: die Signallagen stimmen sehr gut mit denen der bisher beschriebenen furanoiden Diester der Xylose überein und in Verbindung mit den massenspektrometrischen Befunden kann 1,4-BzB_2[PhB(α-D-Xyl*f*H_{-4})]$_2$ (**45**) als Produkt identifiziert werden.



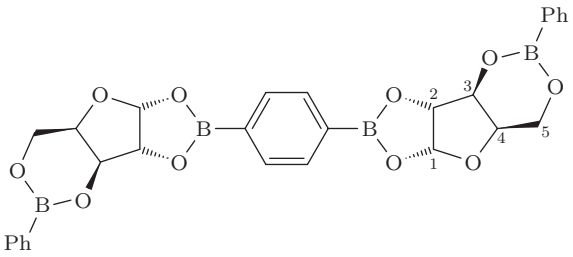
1,4-BzB_2(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$)$_2$ (**42**)



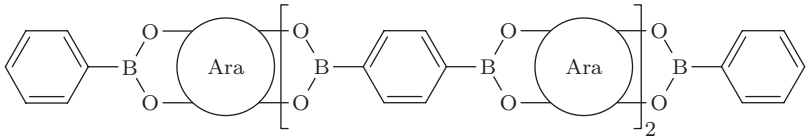
1,4-BzB_2(D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$)$_2$ (**44**)



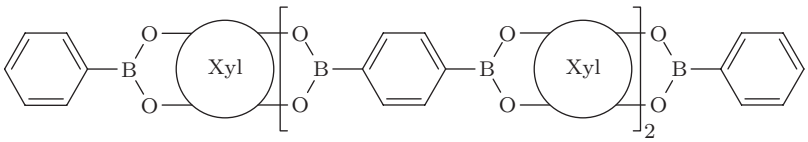
1,4-BzB_2(D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)$_2$ (**43**)



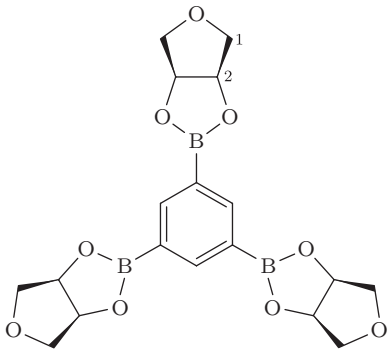
1,4-BzB_2[PhB(α-D-Xyl*f*H$_{-4}$)]$_2$ (**45**)



(1,4-BzB_2)$_2$(PhB)$_2$(AraH$_{-4}$)$_3$ (**46**)



(1,4-BzB_2)$_2$(PhB)$_2$(XylH$_{-4}$)$_3$ (**47**)



1,3,5-BzB_3(AnErytH$_{-2}$)$_3$ (**48**)

Abbildung 2.38.: Dargestellte Di- und Triboronsäureester. Die Atomnummerierungen werden bei der Zuordnung von NMR-Signalen verwendet.

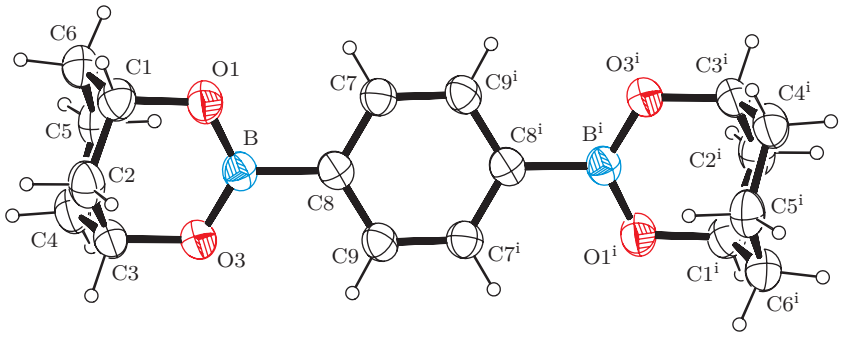


Abbildung 2.39.: Struktur von 1,4-BzB_2(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$)$_2$ in Kristallen von **42**. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O1–B 1.355(6), O3–B 1.354(6), C8–B 1.588(6), O3–B–O1 124.7(4), O3–B–C8 118.4(4), O1–B–C8 116.9(4). Symmetrieoperation: ^{i} $1-x$, $2-y$, $1-z$.

Gemäß der allgemeinen Formel PhB[(PentoseH$_{-4}$)BzB_2]$_n$(PentoseH$_{-4}$)PhB liegt den zuvor untersuchten Verbindungen die Stöchiometrie $2:n:n+1$ (Phenylboronsäure : Diboronsäure : Pentose) zu Grunde (mit $n = 0, 1$). Erhöht man n auf 2, so erhält man mit Arabinose und Xylose Verbindungen, die aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit nur noch der massenspektrometrischen Charakterisierung zugänglich sind. Sie zeigen Molekülionenpeaks, die den erwarteten Produkten (1,4-BzB_2)$_2$(PhB)$_2$(AraH$_{-4}$)$_3$ (**46**) und (1,4-BzB_2)$_2$(PhB)$_2$(XylH$_{-4}$)$_3$ (**47**) zuzuordnen sind.

2.2.7. NMR-Daten von Boronsäureestern

Einen Überblick über die ^{13}C-NMR-Daten der untersuchten Boronsäureester geben die Tabellen 2.14 auf der nächsten Seite und 2.15 auf Seite 66. Die experimentell beobachteten chemischen Verschiebungen der C_α- und C_β-Atome sind darin den quantenchemisch berechneten Werten (siehe Abschnitt 2.3.2 auf Seite 67) gegenübergestellt. Für Verbindungen, bei denen die Signallagen des Edukts (beziehungsweise des entsprechenden Isomers) in DMSO-d_6 bekannt sind, ist auch der nach Gleichung 0.1 berechnete CIS-Wert ($\Delta\delta_{obs}$) angegeben.

Wie bei den Estern der Borsäure beobachtet, werden auch in Boronsäureestern von 1,2-Diolfunktionen signifikante positive CIS-Wert bei den C_α-Signalen gefunden. Mit Werten zwischen 8 und 12 ppm ist er bei furanoiden Diolen (**21**, **22**, **25**, **36**, O2/O3 in **39** und **41**) am stärksten ausgeprägt. Bei pyranoiden (**23**, **33**, **34**) oder acyclischen (O5/O6 in **39**) Diolfunktionen werden lediglich Werte um 4 bis 5 ppm ermittelt. Der C_β-CIS zeigt auch hier eine schwächere Ausprägung und uneinheitliche Vorzeichen.

Bei den Estern von 1,3-Diolfunktionen können nur für **24** und **26** CIS-Werte angegeben werden, da bei den übrigen Verbindungen keine eindeutige Zuordnung der Eduktsignale möglich ist und/oder die entsprechenden Isomere nicht in der Lösung des freien Edukts beobachtet werden. Für diese beiden Verbindungen zeigt sich jedoch das gleiche Bild wie bei den analogen Borsäureestern: der signifikanteste CIS, eine Hochfeldverschiebung von 6 bis 12 ppm, tritt bei demjenigen C_β auf, das sich zwischen den beiden α-Kohlenstoffatomen befindet.

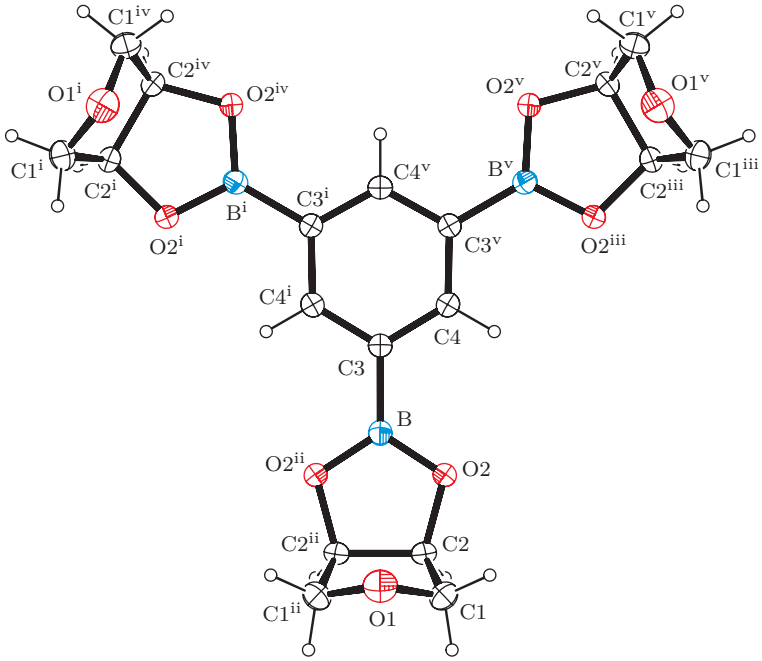


Abbildung 2.40.: Struktur von 1,3,5-$BzB_3(AnErytH_{-2})_3$ in Kristallen von **48**. Abstände (in Å) und Winkel (in Grad): O2–B 1.3697(18), C3–B 1.551(3), O2–B–O2^{ii} 113.6(2) 4, O2–B–C3 123.18(10). Symmetrieoperationen: ^{i} $-x+y$, $-x$, z, ^{ii} $-x+y$, y, z, ^{iii} $-y$, $-x$, z, ^{iv} x, $x-y$, z, ^{v} $-y$, $x-y$, z.

Tabelle 2.14.: Experimentell beobachtete (δ_{obs}) und quantenchemisch berechnete [δ_{calc}, PBE1PBE/6-311++G(2d,p)] ^{13}C-NMR-Resonanzen dargestellter Boronsäureester von Kohlenhydratmodellverbindungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in DMSO-d_6 durchgeführt. CIS-Werte ($\Delta\delta_{obs}$, siehe Gleichung 0.1 auf Seite 10) sind auf die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Kerne im Edukt bezogen (im gleichen Lösemittel gemessen). Die berechneten Abschirmkonstanten σ_{calc} wurden gemäß Gleichung 2.1 in chemische Verschiebungen umgerechnet.

Verbindung	$^{13}C_\alpha$				$^{13}C_\beta$			
		δ_{obs} ppm	δ_{calc} ppm	$\Delta\delta_{obs}$ ppm		δ_{obs} ppm	δ_{calc} ppm	$\Delta\delta_{obs}$ ppm
PhB($AnErytH_{-2}$) (**21**)	$C^{2,3}$	81.9	81.9	+11.3	$C^{1,4}$	74.8	72.9	+2.9
			81.9				72.9	
CbPhB($AnErytH_{-2}$) (**22**)	$C^{2,3}$	81.8	82.1	+11.2	$C^{1,4}$	73.8	72.9	+1.9
			82.1				72.8	
PhB(*cis*-1,2-$ChxdH_{-2}$) (**23**)	$C^{1,2}$	75.0	74.9	+5.3	$C^{3,6}$	28.0	28.2	−2.0
			75.2				30.6	
PhB(*cis*-1,3-$ChxdH_{-2}$) (**24**)	$C^{1,3}$	66.5	67.2	−1.0	C^{2}	33.2	32.6	−12.2
			67.2		$C^{4,6}$	30.6	30.7	−4.2
							30.8	

Tabelle 2.15.: Experimentell beobachtete (δ_{obs}) und quantenchemisch berechnete [δ_{calc}, PBE1PBE/6-311++G(2d,p)] ^{13}C-NMR-Resonanzen dargestellter Boronsäureester von Methylglycosiden und Glycosen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur in DMSO-d_6 durchgeführt. CIS-Werte ($\Delta\delta_{obs}$, siehe Gleichung 0.1 auf Seite 10) sind auf die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Kerne im Edukt bezogen (im gleichen Lösemittel gemessen). Die berechneten Abschirmkonstanten σ_{calc} wurden gemäß Gleichung 2.1 in chemische Verschiebungen umgerechnet.

Verbindung	$^{13}C_\alpha$				$^{13}C_\beta$			
		δ_{obs} / ppm	δ_{calc} / ppm	$\Delta\delta_{obs}$ / ppm		δ_{obs} / ppm	δ_{calc} / ppm	$\Delta\delta_{obs}$ / ppm
PhB(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) (**25**)	C^2	85.6	86.0	+11.3	C^1	108.7	107.7	+0.6
	C^3	82.5	82.5	+11.5	C^4	87.7	87.6	+4.1
PhB(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**26**)	C^2	70.4	70.5	−0.2	C^1	100.2	99.2	−1.5
	C^4	70.0	68.9	+1.5	C^5	63.3	63.1	−0.2
					C^3	60.9	62.0	−6.5
PhB(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**29**)	C^2	71.7	70.8		C^1	93.3	93.6	
	C^4	70.3	69.1		C^5	62.8	62.9	
					C^3	60.6	61.7	
(PhB)$_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) (**33**)	C^1	96.7	96.1	+3.9	C^5	59.8	58.7	
	C^2	72.2	71.4					
	C^3	71.7	71.6					
	C^4	71.7	72.2					
(MeOPhB)$_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) (**34**)	C^1	96.6	95.9	+3.8	C^5	59.9	58.7	
	$C^{2,3,4}$	71.9	72.0					
	$C^{2,3,4}$	71.7	71.5					
	$C^{2,3,4}$	71.5	71.4					
(PhB)$_2$(α-D-Xyl*f*H$_{-4}$) (**35**)	C^1	104.9	104.3	+8.8	C^4	73.2	73.3	
	C^2	85.7	86.0					
	C^3	74.2	74.4					
	C^5	59.8	59.2					
PhB(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$) (**36**)	C^2	86.2	85.4	+9.0	C^1	100.5	101.1	−0.7
	C^3	80.7	81.6	+10.0	C^4	80.1	80.4	+0.3
(NO_2PhB)$_2$(β-D-Lyx*f*H$_{-4}$) (**37**)	C^1	104.9	104.2		C^4	73.9	73.5	
	C^2	80.9	81.5					
	C^3	69.9	68.8					
	C^5	60.8	59.8					
PhB(β-D-All*p*2,4H$_{-2}$) (**38**)	C^2	71.7	70.9		C^1	94.2	95.2	
	C^4	70.2	69.3		C^3	57.5	60.0	
					C^5	79.9	82.0	
(PhB)$_2$(β-D-All*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**39**)	C^2	86.6	86.3	+10.9	C^1	102.5	102.8	+1.3
	C^3	83.0	83.0	+10.4	C^4	87.5	89.2	+4.5
	C^5	76.4	76.0	+6.0				
	C^6	68.5	68.6	+5.7				
(PhB)$_2$(α-D-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**40**)	C^2	86.1	85.4		C^1	101.0	101.2	
	C^3	80.6	81.3		C^4	80.1	80.3	
	C^5	74.9	75.6					
	C^6	66.6	65.0					
(PhB)$_2$(α-L-Sor*f*2,3;4,6H$_{-4}$) (**41**)	C^2	114.8	113.2	+12.4	C^1	62.7	62.1	−1.1
	C^3	85.8	87.2	+9.7	C^5	74.1	74.2	−4.3
	C^4	74.6	75.4	−1.2				
	C^6	59.9	59.3	−0.5				

2.3. DFT-Rechnungen

Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen werden mit `Gaussian 03`[91] durchgeführt. `GaussView 4`[92] wird unterstützend eingesetzt.

2.3.1. Strukturoptimierung

Strukturoptimierungen werden auf dem Niveau B3LYP/6-31+G(2d,p) durchgeführt. Wo möglich werden Atomkoordinaten aus Einkristallröntgenstrukturanalysen als Ausgangsstrukturen verwendet. Für die optimierten Strukturen werden Frequenzanalysen durchgeführt um sicherzustellen, dass es sich um Minimumstrukturen handelt.

2.3.2. NMR-Daten

Ausgehend von den optimierten Strukturen werden magnetische Abschirmkonstanten auf dem Niveau PBE1PBE/6-311++G(2d,p) berechnet. Zur Untersuchung der Korrelation zwischen den berechneten Werten und experimentell gefundenen chemischen Verschiebungen werden lineare Regressionsanalysen durchgeführt.

Abbildung 2.41 auf der nächsten Seite zeigt die Korrelation zwischen den berechneten Abschirmkonstanten σ_{calc} und den beobachteten chemischen Verschiebung δ_{obs} der ^{13}C-Kerne in Borsäure- und Boronsäureestern. Es werden 212 Datenpunkte berücksichtigt. Die Korrelation wird durch folgenden linearen Zusammenhang beschrieben:

$$\frac{\delta_{\mathrm{obs}}(^{13}\mathrm{C})}{\mathrm{ppm}} = -0.954(3) \cdot \frac{\sigma_{\mathrm{calc}}(^{13}\mathrm{C})}{\mathrm{ppm}} + 177.5(4)\,. \tag{2.1}$$

2.3.3. Gasphasenaciditäten

Für ausgewählte Boronsäuren und weitere Oxosäuren der Nicht- und Halbmetalle werden auf hohem quantenchemischen Niveau Gasphasenaciditäten der ersten Deprotonierungsstufe berechnet, um eine Datenbasis für die Diskussion der Aciditätsabhängigkeit von Bindungsstellen und -mustern zu schaffen. Dazu werden auf G2MP2-Niveau die freien Enthalpien der Säure sowie des, durch einmalige Deprotonierung gebildeten, Anions berechnet und voneinander subtrahiert. Die so erhaltene freie Deprotonierungsenthalpie der Phenylboronsäure wird als Nullpunkt einer relativen Gasphasenaciditätsskala verwendet (siehe Tabelle 2.16 auf Seite 69).

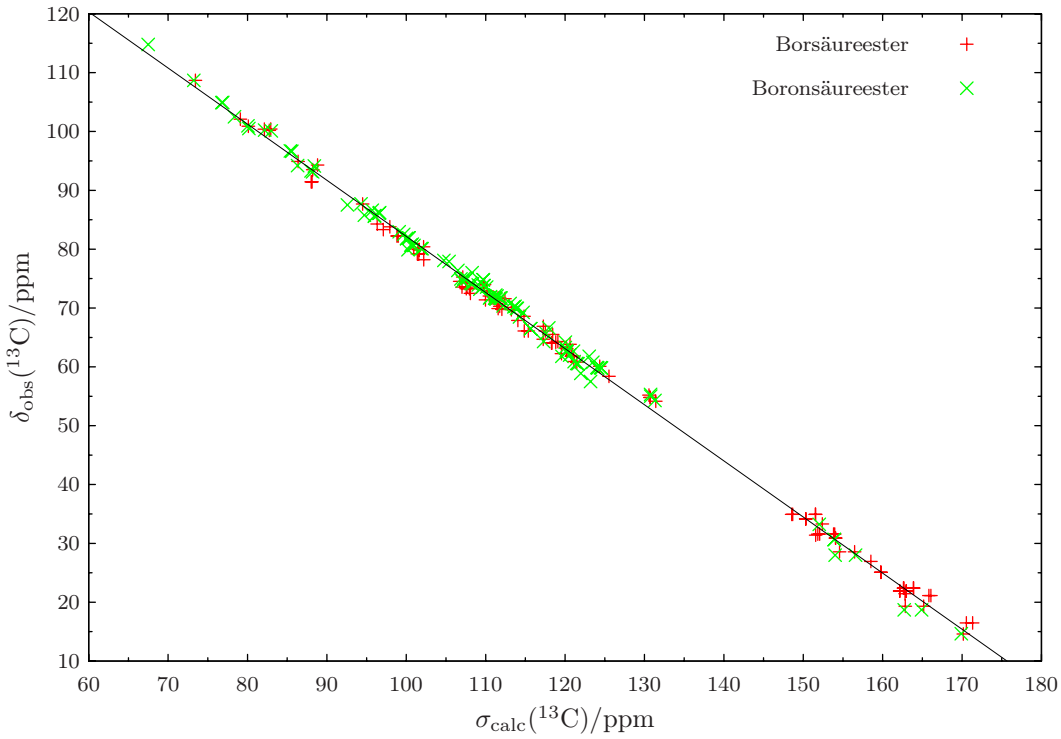


Abbildung 2.41.: Linearer Zusammenhang zwischen berechneten Abschirmkonstanten [σ_{calc}, PBE1PBE/6-311++G(2d,p)] und experimentell gefundenen ^{13}C-NMR-Verschiebungen (δ_{obs}).

Tabelle 2.16.: Berechnete Gasphasenaciditäten (G2MP2) ausgewählter Boronsäuren und weiterer Oxosäuren der Nicht- und Halbmetalle. ΔG gibt die in der Gasphase bei der Entfernung eines Protons auftretende Änderung der freien Enthalpie an. Je positiver dieser Wert ist, desto geringer ist die Acidität.

Verbindung	$G(H_2A)$	$G(HA^-)$	ΔG	ΔG_{rel}
	E_H	E_H	kJ mol^{-1}	kJ mol^{-1}
H_2O	−76.347 605	−75.726 222	1631.4	172.8
$B(OH)_3$	−252.188 437	−251.614 574	1506.7	48.1
2,4-$(MeO)_2PhB(OH)_2$	−636.311 526	−635.750 298	1473.5	14.9
$Si(OH)_4$	−592.253 041	−591.693 628	1468.7	10.1
4-$(Me_2N)PhB(OH)_2$	−541.314 012	−540.754 859	1468.1	9.5
4-$(MeO)PhB(OH)_2$	−521.958 845	−521.401 309	1463.8	5.2
$C(OH)_4$	−341.018 851	−340.462 115	1461.7	3.1
3-$(OH)PhB(OH)_2$	−482.745 558	−482.189 950	1458.7	0.1
$PhB(OH)_2$	−407.602 125	−407.046 572	1458.6	0.0
$As(OH)_5$	−2613.081 444	−2612.529 152	1450.0	−8.6
4-$PyB(OH)_2$	−423.641 908	−423.095 302	1435.1	−23.5
$PhAs(OH)_4$	−2768.524 272	−2767.982 160	1423.3	−35.3
4-$(NO_2)PhB(OH)_2$	−611.880 148	−611.341 164	1415.1	−43.5
$Se(OH)_4$	−2702.902 150	−2702.379 324	1372.7	−85.9
$SeO(OH)_2$	−2626.583 149	−2626.060 437	1372.4	−86.2
$PO(OH)_3$	−643.423 462	−642.901 047	1371.6	−87.0

3. Diskussion

3.1. Gleichgewichte in Lösung

Grundlage der Betrachtung von Gleichgewichten zwischen verschiedenen Boronsäureestern in Dimethylsulfoxid ist die Beobachtung, dass die Isomerisierung der Glycosen in diesem Lösemittel offensichtlich rasch erfolgt. Dies wird unter anderem dadurch belegt, dass bei der Umsetzung von Xylose oder Lyxose mit zwei Äquivalenten Boronsäure (Abbildungen 2.32 auf Seite 55 und 2.33 auf Seite 56) die Hauptprodukte Ester von Furanoseformen sind, denen in den Gleichgewichten der Eduktspezies nur untergeordnete Bedeutung zukommt (siehe Eduktspektren und Vergleichsdaten in Wasser[90]).

Da auch aus den Umsetzungen in Wasser/Methanol oft einheitliche Produkte erhalten werden, in denen die Glycosen bezogen auf die Isomerenverteilung im freien Edukt die Konstitution einer Minderspezies einnehmen, kann auch hier davon ausgegangen werden, dass sich die Furanose/Pyranose- und Anomerengleichgewichte auf der Zeitskala der Esterbildung rasch äquilibrieren. Art und Auftreten von Produktgemischen wird daher nicht durch die Isomerenverteilung in der eingesetzten Glycose bestimmt, sondern durch die thermodynamische Stabilität der Produkte und deren (Un-)Löslichkeit.

Polarität und Inertheit
Bei den Umsetzungen in wässrig-methanolischer Lösung fällt auf, dass beim Einengen der Reaktionslösungen, zum Beispiel bei den 1:2-Umsetzungen mit Arabinose und Xylose, oft einheitliche Feststoffe erhalten werden, die nach Auflösen in DMSO einen einzigen Signalsatz im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigen. Die vergleichbaren Ansätze zur Untersuchung der Lösungsgleichgewichte in DMSO zeigen hingegen Produktgemische. Da mit dem Entfernen des Lösemittels aus den Wasser/Methanol-Mischungen durch den geringeren Siedepunkt des Alkohols eine Zunahme der Polarität einhergeht, liegt die Vermutung nahe, dass dabei zunächst das schwerlöslichste (unpolarste) Produkt ausfällt. Die Reaktionen in Lösung besitzen offensichtlich eine so hohe Dynamik, dass die rasche Gleichgewichtseinstellung das Ausfällen eines einheitlichen Produkts ermöglicht. Zugleich müssen die dabei gebildeten Ester, insbesondere die Diester, eine gewisse kinetische Inertheit aufweisen, da die NMR-Spektren der in DMSO gelösten Produkte sonst keine einzelnen Signalsätze zeigen könnten. In der Tat wird bei der erneuten Vermessung etwa 7 Tage alter NMR-Proben von Diestern der Glycosen die einsetzende Einstellung des Lösungsgleichgewichts beobachtet, was für eine gewisse kinetische Inertheit spricht.

Hydrolysestabilität
Versetzt man Lösungen von Borsäure- oder Boronsäureestern in DMSO-d_6 mit überstöchiometrischen Mengen Wasser, so verschwinden die NMR-Signale der Verbindungen vollständig zu Gunsten der Signale der freien Edukte. Die Ester sind daher bezüglich der

Reaktion mit Wasser thermodynamisch instabil und kinetisch labil.

3.2. Bindungsmuster

Nachdem bei den untersuchten Reaktionen von Polyolen mit Borsäure und Phenylboronsäure stets identische, polyolspezifische Bindungsmuster beobachtet werden und der thematische Schwerpunkt dieser Arbeit auf Boronsäureestern liegt, wird im Folgenden nicht explizit auf die Borsäureester eingegangen. Die getroffenen Aussagen gelten dort analog. Um bevorzugte Bindungsmuster in Boronsäureestern von Glycosen zu ermitteln, ist es ratsam, besonderes Augenmerk auf jene Produkte zu legen, die noch über freie Hydroxygruppen verfügen und somit die klare Bevorzugung des realisierten Bindungsmusters gegenüber anderen denkbaren Motiven zeigen.

1,2- und 1,3-Motiv: fünfgliedrige oder sechsgliedrige Ester
Betrachtet man zunächst die Produkte der Umsetzungen mit Methylglycosiden, so fällt auf, dass beim Methyl-β-D-ribofuranosid die Veresterung ausschließlich über die *cis*-ständigen Hydroxygruppen an C2 und C3 erfolgt und der Bildung eines sechsgliedrigen Esters über O3 und O5 keine Bedeutung zukommt. Beim entsprechenden Pyranosederivat hingegen werden eben die *cis*-ständigen vicinalen Diolfunktionen O2/O3 und O3/O4 nicht in Anspruch genommen, sondern es kommt zur ausschließlichen Bindung über O2 und O4, was zur Ausbildung eines sechsgliedrigen Dioxaborinanrings und zur diaxialen Anordnung der Bindungsstellen führt.

Beim acyclischen Zuckeralkohol Galactitol wird im kristallinen Feststoff die Ausbildung zweier Sechsringe und eines Fünfrings beobachtet, es ist also eine Bevorzugung von 1,3-Diolfunktionen zu erkennen. Dies deckt sich auch mit den von Klüfers und Labisch beschriebenen Boronsäureestern der C_4-Zuckeralkohole Threitol und Erythritol.[79]

Die Veresterung *trans*-ständiger 1,2-Diolfunktionen wird weder an furanoiden noch an pyranoiden Systemen beobachet.

Aciditätsabhängigkeit der Bindungsmuster und (Nicht-)Beteiligung der anomeren Hydroxygruppe
Schwierig gestaltet sich die Überprüfung der früher geäußerten Vermutung,[11] dass Bindungsstellen- und -muster bei der Veresterung von Kohlenhydraten von den Aciditäten der Oxosäure und des Polyols abhängen könnten. Nachdem bei den Ansätzen in Wasser/Methanol durch die Schwerlöslichkeit der wenig polaren Boronsäureester zusätzlich Phasengleichgewichte zu berücksichtigen sind, müssen die Betrachtungen zu den Säure/Base-Eigenschaften auf die Ansätze zur Untersuchung der Lösungsgleichgewichte beschränkt werden.

Die Gasphasenaciditäten der eingesetzten Boronsäuren überspannen einen Bereich von knapp $50\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ (Tabelle 2.16 auf Seite 69) und dominieren daher über die Aciditätsspanne bei den Hydroxygruppen von Glycosen, die um $20\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ liegt.[93,94] Aus der Beobachtung, dass die NMR-Spektren der Reaktionslösungen der Umsetzungen von Ribose, Arabinose, Xylose und Lyxose mit der unsubstituierten Phenylboronsäure sowie dem Methoxy- und Nitroderivat keine signifikanten Variationen der Isomerenverteilung-

en zeigen, kann auf eine untergeordnete Bedeutung von Säure/Base-Gleichgewichten bei diesen Reaktionen geschlossen werden. Die Wahl der Boronsäureacidität zeigt im Fall der Ribose keinerlei Einfluss auf die Bindungsstellen. Bei Arabinose und Xylose können lediglich geringfügige Veränderungen der Signalintensitäten zu Gunsten des einen oder anderen Isomers ausgemacht werden, die jedoch auch auf unterschiedlichen Relaxationszeiten beruhen könnten. Nur bei der Lyxose zeigt sich eine Besonderheit: bietet man im Reaktionsgemisch die elektronenarme (saurere) Nitrophenylboronsäure und zugleich die elektronenreiche (basischere) Methoxyphenylboronsäure an, so wird ausschließlich letztere zur Veresterung herangezogen.

Auffällige Gemeinsamkeit der in Substanz isolierten Verbindungen ist die große Passivität von O1. So konnte in dieser Arbeit kein Monoester in Substanz isoliert werden, bei dem die Bindung unter Beteiligung der Hydroxygruppe am anomeren Zentrum erfolgt. Auch bei den Diestern der Aldohexosen Allose und Mannose zeigt sich dieses Phänomen. Eine Ausnahme stellt nur die Glucose dar, bei deren Diester die Bindung an O1 beobachtet wird.[76] Bei Einsatz der laut quantenchemischer Berechnungen (siehe Abschnitt 2.3.3 auf Seite 67) um $48\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ gegenüber $\mathrm{PhB(OH)_2}$ weniger sauren Borsäure und der um $44\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ saureren Nitrophenylboronsäure gibt es ebenfalls keine Anhaltspunkte für die Beteiligung von O1 in den Monoestern der Aldosen. Bei den Diestern der Ketohexosen Sorbose (**41**) und Fructose[78] nimmt die Hydroxygruppe am anomeren Zentrum (C2) jedoch an der Esterbindung teil. Diese Befunde stützen die zuvor geäußerte Vermutung, dass die Bindungsstellen nicht durch Säure-Base-Gleichgewichte bestimmt werden.

Furanose oder Pyranose

Bei den Aldosen und Ketosen, die zur Ausbildung pyranoider und furanoider Motive fähig sind, werden besonders häufig Furanoseformen beobachtet. Die Diester der Arabinose, Xylose und Glucose können hier jedoch nicht als Referenz herangezogen werden, da diese Glycosen nur in einem ihrer Isomere akzeptable Bindungsstellen für zwei Bor(on)säurefragmente anbieten. Von einer generellen Bevorzugung furanoider oder pyranoider Systeme kann keine Rede sein, da dies mit den Hauptprodukten der 1:1-Umsetzungen mit Ribose und Lyxose unvereinbar ist. Beide Glycosen bilden sowohl Pyranosen als auch Furanosen mit *cis*-1,2-ständigen Diolfunktionen. Das ausschließliche Auftreten des pyranoiden Esters **29** der Ribose und des furanoiden Esters **36** der Lyxose spricht daher gegen eine allgemeine Präferenz zur Veresterung von Furanosen oder Pyranosen.

Das diaxiale 2,4-Motiv bei Pyranosen

Bei den Umsetzungen mit Ribose fällt die bemerkenswerte Dominanz des diaxialen 2,4-Motivs ins Auge: obwohl, abgesehen von offenkettigen Spezies, mindestens zwei Diester vorstellbar sind [$(\mathrm{PhB})_2$(α-D-Rib*p*1,2;3,4$\mathrm{H_{-4}}$) und $(\mathrm{PhB})_2$(β-D-Rib*f*1,5;2,3$\mathrm{H_{-4}}$)] werden unter den gewählten Bedingungen auch mit einem Überschuss an Boronsäure ausschließlich die beiden Anomere von PhB(D-Rib*p*2,4$\mathrm{H_{-2}}$) gebildet, deren Struktur die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Säure nicht zulässt. Der in der Literatur beschriebene Diester $(\mathrm{PhB})_2$(β-D-Rib*f*1,5;2,3$\mathrm{H_{-4}}$) kann offenbar nur aus unpolaren Lösemitteln gewonnen werden.[61]

Wie bei Methyl-β-D-ribopyranosid und Ribose, wird auch beim Produkt der 1:1-Um-

setzung von Allose, die sich von der Ribose durch Anfügen einer Hydroxymethylgruppe an C5 ableitet, mit Phenylboronsäure das diaxiale 2,4-Motiv am pyranoiden System ausgebildet, dem daher offensichtlich eine besondere Stabilität zugeschrieben werden kann. Beachtung sollte auch die Tatsache finden, dass die Hauptprodukte **29** und **38** jeweils in der β-Konfiguration vorliegen, was besonders im Fall der Allose die Bedeutung des anomeren Effekts eindrucksvoll verdeutlicht: neben den Bindungsstellen O2 und O4 liegen auch C5 und O1 axial vor. Der anomere Effekt, also der energetische Gewinn durch die n-σ^*-Wechselwirkung, dominiert über die sterisch ungünstige all-axiale Anordnung.

Seltene Isomere

Bei der Veresterung von Glycosen mit Borsäure und Boronsäuren werden häufig Produkte erhalten, in denen die Zuckergerüste die Form seltener Isomere einnehmen. Insbesondere handelt es sich hierbei um die Anreicherung von Furanoseformen, die im Isomerengleichgewicht des freien Zuckers in wässriger Lösung meist eine untergeordnete Rolle spielen.[90,95]

Im Borsäureester **18** und Phenylboronsäureester **36** der Lyxose nimmt diese die α-Furanoseform ein, die in wässriger Lösung des freien Zuckers nur einen Anteil von 1.7 %[90] ausmacht. Gleichzeitig bleiben die Hydroxyfunktionen am anomeren Zentrum sowie an C5 frei, so dass hier weitere Derivatisierungen durchgeführt werden könnten. Im Nitrophenylboronsäureester **37** liegt ausschließlich die β-Lyxofuranoseform vor, der mit 0.6 % ein noch geringerer Anteil an der Isomerenverteilung zukommt. **37** ist neben einem Dimolybdat-Komplex[96,97] erst das zweite durch Röntgenstrukturanalyse gesicherte Derivat der β-Lyxofuranose.

Auch die in **35** beobachtete α-Xylofuranoseform zählt im freien Edukt mit weniger als 1 % Anteil als Minderspezies. Ebenso die β-Allofuranose (**39**, 5.30 %), die α-Mannofuranose (**40**, 0.64 %) sowie die α-Glucofuranose[76,77] (0.108 %).

Offenkettige Aldosen

Im Gegensatz zu jüngsten Ergebnissen von Heß[98] und Schulten[99] mit Boronsäureestern von Deoxyglycosen beziehungsweise Di-*tert*-butylsilylenestern von Glycosen konnten im Rahmen dieser Arbeit keinerlei Anhaltspunkte für die Bildung von Estern offenkettiger Aldosen gefunden werden.

3.3. Kovalente Netze

Generell kann davon ausgegangen werden, dass jene Glycosen für Studien zur Darstellung funktionaler asymmetrischer Netze besonders geeignet sind, welche in der Reaktion mit zwei Äquivalenten Phenylboronsäure einheitliche Produkte bilden. Durch gezielte Variation der Stöchiometrie der Umsetzungen von Aldopentosen mit Benzoldiboronsäure und Phenylboronsäure konnte die Möglichkeit zur Darstellung linearer oligomerer Boronsäureester aufgezeigt werden. Die geringe Löslichkeit der Verbindungen ermöglicht aber zum Teil nur noch die Charakterisierung durch Massenspektrometrie. Auch dies ist jedoch nur möglich, wenn die Verbindungen über eine hinreichende Flüchtigkeit verfügen, was meist gleichbedeutend mit der Abwesenheit freier OH-Funktionen ist.

Betrachtet man Ausschnitte aus oligomeren oder polymeren Strukturen, die auf Bis(bo-

ronsäure)-estern basieren (wie **46** und **47**), so gibt es für die verbrückende Glycose zwei mögliche Einbaurichtungen. In Bezug auf die Darstellung geordneter kristalliner Netze bleibt die Frage offen, ob es gelingen kann, die Einbaurichtung des Polyols zu steuern. Die Erkenntnisse aus den Versuchen zur Aciditätsabhängigkeit der Bindungsstellen von Boronsäuren an Kohlenhydraten lassen diese Möglichkeit der Steuerung unwahrscheinlich erscheinen. Ein realistischer Weg könnte jedoch die Modifikation der Boronsäurebausteine sein, so dass eine Orientierung der Glycose über sekundäre Wechselwirkungen, zum Beispiel Wasserstoffbrückenbindungen, besonders stabilisiert wird.

3.4. Konformationsbereinigung von CIS-Werten

Betrachtet man die cyclischen Borsäure- und Boronsäureester, die sich von 1,3-Diolfunktionen an sechsgliedrigen Ringen ableiten, so sticht die durchwegs dominierende Hochfeldverschiebung des ^{13}C-NMR-Signals von C_β ins Auge. Nachdem die zur Bildung dieser Ester erforderliche diaxiale Anordnung der Hydroxygruppen energetisch unvorteilhaft ist, kann davon ausgegangen werden, dass das freie Edukt nicht per se in der erforderlichen Konformation vorliegt. Am Beispiel des *cis*-1,3-Cyclohexandiols, des Methyl-β-D-ribopyranosids und des Methyl-β-D-xylopyranosids wird im Folgenden das Ausmaß dieser Effekte untersucht. Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite zeigt für die drei Ausgangsverbindungen die Konformere mit maximaler Anzahl äquatorialer Substituenten, die für die Reaktion erforderlichen Konformere mit diaxialen Diolfunktionen, sowie die Strukturen der Reaktionsprodukte mit $RB(OH)_2$. Für die beiden Konformationen der Edukte werden jeweils die chemischen Verschiebungen in DMSO berechnet [PBE1PBE/6-311++G(2d,p)] und den experimentellen Werten sowie den Verschiebungen der Produkte gegenübergestellt. Anhand der Differenzen $\Delta\delta_{\text{calc}}$ zwischen den Signallagen der Eduktkonformere soll eine Konformationsbereinigung der CIS-Werte $\Delta\delta_{\text{obs}}$ vorgenommen werden.

Tabelle 3.1 auf Seite 76 enthält die Daten des *cis*-1,3-Cyclohexandiols sowie der Ester B(OH)(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (**9**) und PhB(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (**24**). Mit Ausnahme der Werte für C2 zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der beobachteten chemischen Verschiebungen des Edukts mit denen für das diäquatoriale Konformer berechneten Werte. Unter der Annahme, dass trotz der Abweichungen bei C2 die relativen Verschiebungswerte auf das Experiment übertragbar sind, reduzieren sich die CIS-Werte des C2-Signals in **9** und **24** von −12 ppm auf konformationsbereinigte −7 ppm. Der CIS der C5-Signale verschwindet durch die Korrektur nahezu vollständig.

Beim Methyl-β-D-ribopyranosid (Tabelle 3.2 auf Seite 76) liegt ein Sonderfall vor: den beobachteten Verschiebungen des Edukts kann keine der berechneten Grenzkonformationen zugeordnet werden, da hier in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den beiden Sesselkonformeren vorliegt.[100] Auf eine Korrektur der CIS-Werte von B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**11**) und PhB(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**26**) wird daher verzichtet.

Im Falle des Methyl-β-D-xylopyranosids (Tabelle 3.3 auf Seite 77) zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der beobachteten Signallagen des Edukts mit den für das $^4C_1$-Konformer (all-äquatorial) berechneten. Die Konformationsbereinigung der CIS-Werte von B(OH)(Me-β-D-Xyl*p*2,4H$_{-2}$) (**12**) zeigt, dass lediglich an C3 ein nennenswerter ko-

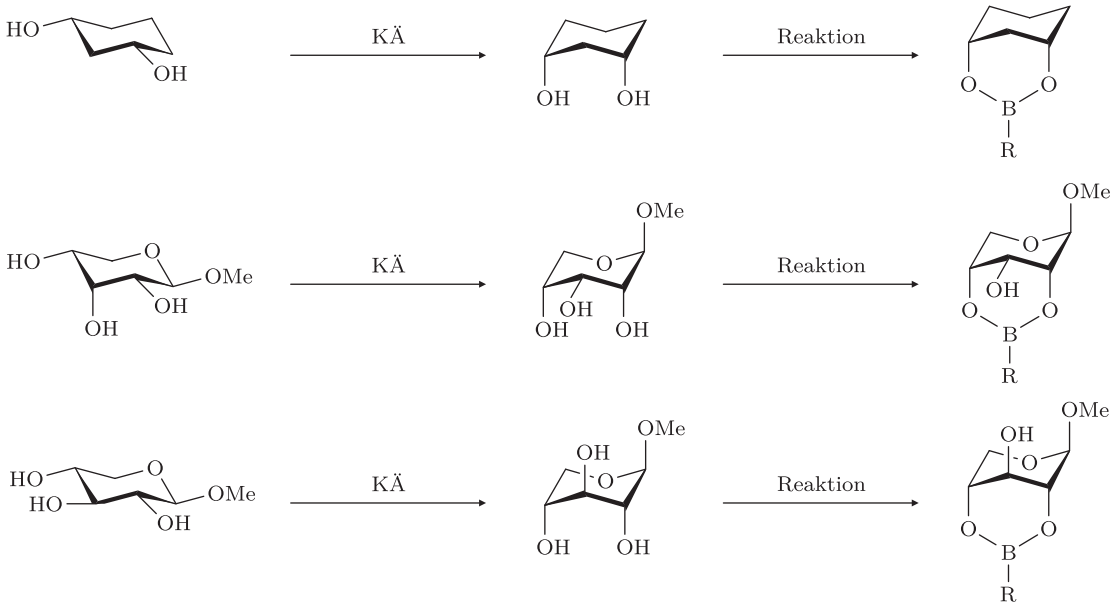


Abbildung 3.1.: Konformationsänderung (KÄ) bei der Veresterung cyclischer 1,3-Diole: *cis*-1,3-Cyclohexandiol (oben), Methyl-β-D-ribopyranosid (mitte), Methyl-β-D-xylopyranosid (unten). Die zur Bindung an diaxiale 1,3-Diolfunktionen erforderliche Konformation ist meist nicht mit der im Lösungsgleichgewicht vorherrschenden Konformation (links) identisch.

ordinationsbedingter Anteil von $-4.6\,\mathrm{ppm}$ verbleibt.

Tabelle 3.1.: Konformationsbereinigung der CIS-Werte von B(OH)(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (**9**) und PhB(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (**24**) anhand quantenchemisch berechneter (δ_{calc}, siehe Gleichung 0.1) chemischer Verschiebungen von Konformeren des *cis*-1,3-Cyclohexandiols. Experimentelle Werte (δ_{obs}) wurden in DMSO bestimmt. Alle Angaben in ppm.

		C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	OMe
cis-1,3-Chxd	δ_{calc}(äq/äq)	68.2	39.7	68.2	35.0	21.0	35.0
	δ_{calc}(ax/ax)	65.5	34.7	65.5	33.5	14.2	33.5
	$\Delta\delta_{calc}$	−2.7	−5.1	−2.7	−1.5	−6.8	−1.5
	δ_{obs}	67.5	45.5	67.5	34.8	20.6	34.8
9	δ_{obs}	66.1	33.3	66.1	30.9	14.6	30.9
	$\Delta\delta_{obs}$	−1.4	−12.2	−1.4	−3.9	−6.0	−3.9
	$\Delta\delta_{obs} - \Delta\delta_{calc}$	1.3	−7.1	1.3	−2.4	0.8	−2.4
24	δ_{obs}	66.5	33.2	66.5	30.6	14.6	30.6
	$\Delta\delta_{obs}$	−1.0	−12.3	−1.0	−4.2	−6.0	−4.2
	$\Delta\delta_{obs} - \Delta\delta_{calc}$	1.7	−7.2	1.7	−2.7	0.8	−2.7

Tabelle 3.2.: Konformationsbereinigung der CIS-Werte von B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**11**) und PhB(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**26**) anhand quantenchemisch berechneter (δ_{calc}, siehe Gleichung 0.1) chemischer Verschiebungen von Konformeren des Methyl-β-D-ribopyranosids. Experimentelle Werte (δ_{obs}) wurden in DMSO bestimmt. Alle Angaben in ppm.

		C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	OMe
Me-β-D-Rib*p*	$\delta_{calc}(^4C_1)$	99.0	69.9	71.0	67.3	62.5	54.3
	$\delta_{calc}(^1C_4)$	101.2	71.3	65.1	69.1	61.6	52.5
	$\Delta\delta_{calc}$	2.3	1.4	−5.9	1.8	−0.9	−1.8
	δ_{obs}	101.8	70.6	67.3	68.4	63.5	55.1
11	δ_{obs}	100.4	70.3	60.9	69.7	63.4	54.8
	$\Delta\delta_{obs}$	−1.4	−0.3	−6.4	1.3	−0.1	−0.3
26	δ_{obs}	100.2	70.4	60.9	70.0	63.3	55.0
	$\Delta\delta_{obs}$	−1.6	−0.2	−6.4	1.6	−0.2	−0.1

Tabelle 3.3.: Konformationsbereinigung der CIS-Werte von B(OH)(Me-β-D-Xyl*p*2,4H$_{-2}$) (**12**) anhand quantenchemisch berechneter (δ_{calc}, siehe Gleichung 0.1) chemischer Verschiebungen von Konformeren des Methyl-β-D-xylopyranosids. Experimentelle Werte (δ_{obs}) wurden in DMSO bestimmt. Alle Angaben in ppm.

		C^1	C^2	C^3	C^4	C^5	OMe
Me-β-D-Xyl*p*	$\delta_{\mathrm{calc}}(^4C_1)$	102.4	73.5	76.0	68.4	63.6	54.5
	$\delta_{\mathrm{calc}}(^1C_4)$	100.1	69.5	68.3	67.6	56.9	52.8
	$\Delta\delta_{\mathrm{calc}}$	−2.3	−4.0	−7.7	−0.8	−6.6	−1.7
	δ_{obs}	104.7	73.2	76.5	69.6	65.7	55.9
12	δ_{obs}	100.2	66.9	64.2	67.9	58.4	55.2
	$\Delta\delta_{\mathrm{obs}}$	−4.5	−6.3	−12.3	−1.7	−7.3	−0.7
	$\Delta\delta_{\mathrm{obs}} - \Delta\delta_{\mathrm{calc}}$	−2.2	−2.3	−4.6	−0.9	−0.7	+1.0

4. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Ester der Borsäure und von Arylboronsäuren mit Diolen, Methylglycosiden und Glycosen vorgestellt. Die Verbindungen werden durch NMR-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. DFT-Rechnungen werden unterstützend eingesetzt.

Borsäure wird in Substanz mit thermisch stabilen Diolen und Methylglycosiden umgesetzt. Dabei werden die Ester B(OH)(1,2-EthdH$_{-2}$) (**1**), B(OH)(1,3-PrpdH$_{-2}$) (**2**), B(OH)(2,2-DmpdH$_{-2}$) (**3**), B(OH)(BcptdH$_{-2}$) (**4**), B(OH)(BchxdH$_{-2}$) (**5**), B(OH)(*cis*-1,2-CptdH$_{-2}$) (**6**), B(OH)(AnErytH$_{-2}$) (**7**), B(OH)(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (**9**) und B(OH)(Me-β-D-Xyl*p*2,4H$_{-2}$) (**12**) erhalten. Hochschmelzende oder thermolabile Verbindungen werden in dipolar-aprotischen Medien mit Borsäure verestert. Dabei werden die Verbindungen B(OH)(*cis*-1,2-ChxdH$_{-2}$) (**8**), B(OH)(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) (**10**), B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**11**), B(OH)(Me-α-D-Glc*p*4,6H$_{-2}$) (**13**), B(OH)(Chx$_2$-D-Man-olH$_{-2}$) (**14**), B(OH)(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**15**), [B(OH)]$_2$(β-L-Ara*p*H$_{-4}$) (**17**), B(OH)(α-D-Lyx*f*-2,3H$_{-2}$) (**18**), [B(OH)]$_2$(α-D-Glc*f*1,2;3,5H$_{-4}$) (**19**) sowie [B(OH)]$_2$(α-L-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**20**) erhalten. An Kristallen von **4**, **5**, **7**, **11** und **14** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Arylboronsäuren werden in wässrig-methanolischer Lösung mit Di- und Polyolen umgesetzt. Dabei werden die Verbindungen PhB(AnErytH$_{-2}$) (**21**), CbPhB(AnErytH$_{-2}$) (**22**), PhB(*cis*-1,2-ChxdH$_{-2}$) (**23**), PhB(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (**24**), PhB(Me-β-D-Rib*f*2,3-H$_{-2}$) (**25**), PhB(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**26**), (PhB)$_2$(Me-α-D-Man*p*H$_{-4}$) (**27**), (PhB)$_3$(Gal-olH$_{-6}$) (**28**), PhB(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**29**), PhB(α-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**30**), NO$_2$PhB(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**31**), NO$_2$PhB(α-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**32**), (PhB)$_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) (**33**), (MeOPhB)$_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) (**34**), (PhB)$_2$(α-D-Xyl*f*H$_{-4}$) (**35**), PhB(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$) (**36**), (NO$_2$PhB)$_2$(β-D-Lyx*f*H$_{-4}$) (**37**), PhB(β-D-All*p*2,4H$_{-2}$) (**38**), (PhB)$_2$(β-D-All*f*-2,3;5,6H$_{-4}$) (**39**), (PhB)$_2$(α-D-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**40**), (PhB)$_2$(α-L-Sor*f*2,3;4,6H$_{-4}$) (**41**), 1,4-BzB$_2$(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$)$_2$ (**42**), 1,4-BzB$_2$(D-Rib*p*2,4H$_{-2}$)$_2$ (**43**), 1,4-BzB$_2$(D-Lyx*f*-2,3H$_{-2}$)$_2$ (**44**), 1,4-BzB$_2$[PhB(α-D-Xyl*f*H$_{-4}$)]$_2$ (**45**), (1,4-BzB$_2$)$_2$(PhB)$_2$(AraH$_{-4}$)$_3$ (**46**), (1,4-BzB$_2$)$_2$(PhB)$_2$(XylH$_{-4}$)$_3$ (**47**) und 1,3,5-BzB$_3$(AnErytH$_{-2}$)$_3$ (**48**) erhalten. An Kristallen von **21**, **22**, **24**, **25**, **27**, **28**, **32**, **33**, **34**, **35**, **36**, **37**, **39**, **40**, **42** und **48** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Während die Borsäureester nicht in wässrigem Medium dargestellt werden können, gelingt dies bei den Arylboronsäureestern aufgrund deren geringer Polarität und kinetischen Inertheit. Hydrolysebeständig zeigen sich Vertreter beider Stoffklassen jedoch nicht.

Signifikanten Unterschieden (insgesamt 92 kJ mol^{-1}) in der Acidität der eingesetzte Bor- und Boronsäuren zum Trotz werden meist identische Bindungsmuster an einem Polyol bevorzugt. Weder an pyranoiden noch an furanoiden Systemen wird die Veresterung *trans*-ständiger vicinaler Hydroxygruppen beobachtet. In Furanosen reagieren vornehm-

lich *cis*-1,2-Diolfunktionen sowie exocyclische Hydroxygruppen. In Pyranosen tritt neben der Veresterung *cis*-vicinaler Hydroxygruppen eine bemerkenswerte Tendenz zur Veresterung 1,3-diaxialer Diolfunktionen zu Tage (**11**, **12**, **15**, **26**, **29**, **30**, **31**, **32**, **38**), die bei den Xylo- und Allopyranosederivaten **12** und **38** vier beziehungsweise fünf axiale Substituenten am Sechsring erzwingt. Die Hydroxygruppe am anomeren Zentrum einer Glycose bleibt nimmt in den meisten Fällen nicht an der Reaktion teil.

Die ^{13}C-NMR-Signale eines Polyols erfahren bei der Veresterung mit Bor- und Boronsäuren eine Verschiebung (CIS). Charakteristisch für 1,2-Diolfunktionen ist eine Tieffeldverschiebung (bei C1 und C2) bis zu 12 ppm, bei 1,3-Diolen eine Hochfeldverschiebung (bei C2) ebenfalls bis zu 12 ppm. Durch DFT-Rechnungen kann jedoch gezeigt werden, dass in letzterem Fall ein Großteil der Verschiebung nicht durch die Veresterung selbst – sondern durch Konformationsänderungen dabei – hervorgerufen wird.

Die Eignung von Glycosen zur Bildung oligomerer Boronsäureester, die Ausschnitte aus funktionalen Netzen darstellen, wird am Beispiel von Xylose und Arabionse belegt und verdeutlicht.

5. Experimenteller Teil

5.1. Analytische Methoden

5.1.1. NMR-Spektroskopie

Kernmagnetische Resonanzspektren wurden mit NMR-Spektrometern des Typs *JEOL Eclipse 270*, *JEOL Eclipse 400* und *JEOL EX-400* aufgenommen. Das deuterierte Lösemittel (^{13}C-NMR) oder die darin enthaltenen Spuren der undeuterierten Verbindung (^{1}H-NMR) dienten als interner sekundärer Standard für die Referenzierung der isotropen chemischen Verschiebung δ. Die Referenzwerte wurden der Literatur[101] entnommen. $BF_3 \cdot Et_2O$ in $CDCl_3$ diente als externer primärer Standard für die Referenzierung von ^{11}B-NMR-Spektren.

5.1.2. Massenspektroskopie

Massenspektren wurden mit einem Spektrometer des Typs *JEOL JMS-700* aufgenommen. Bei einigen Verbindungen, insbesondere bei Estern mit freien Hydroxygruppen, gelang es auch mit verschiedensten Messmethoden (EI, CI, FAB) nicht, verwertbare Spektren zu erhalten.

5.1.3. Röntgendiffraktometrie

Messungen wurden auf Einkristall-Diffraktometern des Typs *Bruker-Nonius Kappa CCD* und *Oxford XCalibur 3* durchgeführt. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programmpaket `SHELX-97`[102]. Idealisierte Positionen von Wasserstoffatomen wurden mit den von `SHELXL` zur Verfügung gestellten Methoden ermittelt. Wo möglich und aufgrund der Datensatzqualität sinnvoll wurde die Verfeinerunge als rotierende Gruppe unter Minimierung der Restdichten vorgenommen (AFIX 137 und 147). Die Temperaturfaktoren der H-Atome wurden bei Anbindung an ein Kohlenstoffatom (Sauerstoffatom) auf das 1.2-fache (1.5-fache) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors dieses Atoms festgelegt.

Da die untersuchten Kristalle bei der verwendeten Mo-K_α-Strahlung keine signifikante anomale Dispersion aufweisen, wurden bei der Verfeinerung die Intensitäten der Friedel-Paare stets gemittelt. Bei azentrischen Raumgruppen wurde die absolute Struktur in Übereinstimmung mit der bekannten Stereochemie des jeweiligen Edukts gewählt.

Die Visualisierung der Strukturen erfolgte mit Hilfe von `ORTEP 3`[103] (Strukturabbildungen) und `PovRay`[104]. Bei allen Abbildungen handelt es sich um Parallelprojektionen. Sofern nicht anders angegeben repräsentieren thermische Ellipsoide eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen wurden mit

PLATON[105] analysiert und auf unerkannte höhere Symmetrie überprüft. Faltungsparameter nach Cremer und Pople[106] wurden ebenfalls mit PLATON berechnet. Die Lage der Symmetrieelemente in den Elementarzellen wurde der Literatur[107] entnommen.

5.1.4. Weitere Methoden

Infrarot-Spektren wurden mit einem *Jasco FT/IR 460 Plus* Spektrometer mit einer *PIKE MIRacle* ATR-Einheit in Substanz gemessen.

CHN-Elementaranalysen wurden im mikro-analytischen Laboratorium des Departments mit einem *Elementar Vario EL* Analysator durchgeführt.

5.2. Edukte, Lösemittel und Reagenzien

Hersteller und, sofern von diesem angegeben, Spezifikationen der verwendeten Chemikalien können der nachstehenden Liste entnommen werden.

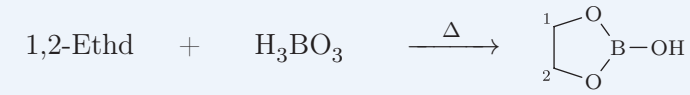
Aceton	Acros	99.97 %
D-Allose	TCI	> 98 %
Anhydroerythritol	Aldrich	95 %
D-Arabinose	Fluka	$\geqslant 99$ %
L-Arabinose	Fluka	$\geqslant 99$ %
1,4-Benzoldiboronsäure	TCI	keine Spezifikationen
1,3,5-Benzoltriboronsäure	AK Knochel	keine Spezifikationen
1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol	AK Klüfers	Literaturvorschrift[108]
1,1'-Bicyclopentyl-1,1'-diol	Aldrich	97 %
Borsäure	Fluka	$\geqslant 99.5$ %
4-Carboxyphenylboronsäure	Aldrich	keine Spezifikationen
Chloroform-*d*	Aldrich	99.8 Atom-% D
Cyclohexan	Acros	99.5 %
cis-1,2-Cyclohexandiol	Acros	99 %
1,3-Cyclohexandiol	Acros	98 %
cis-1,2-Cyclopentandiol	Aldrich	98 %
Dichlormethan	Acros	99.8 %
1,2;5,6-Di-*O*-cyclohexyliden-D-mannitol	Fluka	$\geqslant 98$ %
Diethylether	Fluka	100.0 %
2,2-Dimethylpropan-1,3-diol	Fluka	$\geqslant 98.0$ %
Dimethylsulfoxid-d_6	Aldrich	99.8 Atom-% D
Dioxan	Fluka	$\geqslant 99.5$ %
1,2-Ethandiol	Fluka	$\geqslant 99.5$ %

Galactitol (auch Dulcit)	Fluka	$\geqslant 99\,\%$
D-Galactose	Fluka	$\geqslant 99\,\%$
D-Glucose	Fluka	$\geqslant 99.5\,\%$
D-Lyxose	Acros Organics	$\geqslant 99\,\%$
L-Lyxose	Fluka	$\geqslant 99\,\%$
D-Mannose	Fluka	$\geqslant 99\,\%$
L-Mannose	Glycon	$99.7\,\%$
Methanol	Fluka	$\geqslant 99.5\,\%$
Methanol-d_4	Aldrich	99.8 Atom-% D
4-Methoxyphenylboronsäure	ABCR	$98\,\%$
Methyl-α-D-glucopyranosid	Sigma	$\geqslant 99\,\%$
Methyl-α-D-mannopyranosid	Fluka	$\geqslant 99.0\,\%$
Methyl-β-D-ribofuranosid	AK Klüfers	Literaturvorschrift [109]
Methyl-β-D-ribopyranosid	Glycon	$99.1\,\%$
Methyl-β-D-xylopyranosid	TCI	$> 96\,\%$
4-Nitrophenylboronsäure	ABCR	$98\,\%$
Pentan	Fluka	$\geqslant 98.0\,\%$
Phenylboronsäure	Acros	$\geqslant 98\,\%$
1,3-Propandiol	Fluka	$\geqslant 97.0\,\%$
D-Ribose	Senn Chemicals	keine Spezifikationen
L-Ribose	ABCR	$98\,\%$
L-Sorbose	Fluka	$\geqslant 98.0\,\%$
Tetrahydrofuran	Fluka	$\geqslant 99.5\,\%$
D-Xylose	ABCR	keine Spezifikationen
L-Xylose	Fluka	$> 99\,\%$

5.3. Borsäureester

5.3.1. Borsäureester von Diolen

5.3.1.1. Darstellung von B(OH)(1,2-EthdH$_{-2}$) (1)

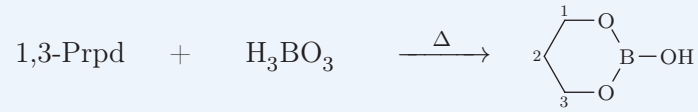


$C_2H_6O_2$	H_3BO_3	$C_2H_5BO_3$
62.07 g mol^{-1}	61.83 g mol^{-1}	87.87 g mol^{-1}

Eine Suspension von Borsäure (1.24 g, 20 mmol) in 1,2-Ethandiol (1.24 g, 20 mmol) wird in einem Reagenzglas erwärmt (Ölbad, 120 °C). Dabei entsteht unter anfänglichem Aufschäumen eine klare farblose niedrigviskose Flüssigkeit. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird das Reagenzglas noch 5 min im Ölbad belassen und dann herausgenommen. Man erhält eine klare farblose Flüssigkeit (1.71 g, 19.5 mmol, 97 %).

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 64.5 ($C^{1,2}$).
^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 4.04 (s).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 22.7.

5.3.1.2. Darstellung von B(OH)(1,3-PrpdH$_{-2}$) (2)

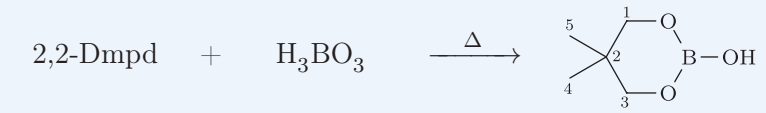


$C_3H_8O_2$	H_3BO_3	$C_3H_7BO_3$
76.09 g mol^{-1}	61.83 g mol^{-1}	101.90 g mol^{-1}

Eine Suspension von Borsäure (0.62 g, 10 mmol) in 1,3-Propandiol (0.76 g, 10 mmol) wird in einem Reagenzglas erwärmt (Ölbad, 120 °C). Dabei entsteht unter anfänglichem Aufschäumen eine klare farblose niedrigviskose Flüssigkeit. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird das Reagenzglas noch 5 min im Ölbad belassen und dann herausgenommen. Man erhält eine klare farblose Flüssigkeit (0.977 g, 9.59 mmol, 96 %).

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 61.8 ($C^{1,3}$), 26.9 (C^2).
^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.15 (s, 1 H; BOH), 3.88 (t, $J_{H,H} = 5.4$ Hz, 4 H; C^1H_2, C^3H_2), 1.79 (qn, $J_{H,H} = 5.4$ Hz, 2 H; C^2H_2).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 18.0.
MS (DCI$^+$) m/z: 103 ([M + H]$^+$), 187 (Dimer, [2 M−H_2O + H]$^+$), 245 ([2 M + Diol−2 H_2O + H]$^+$).

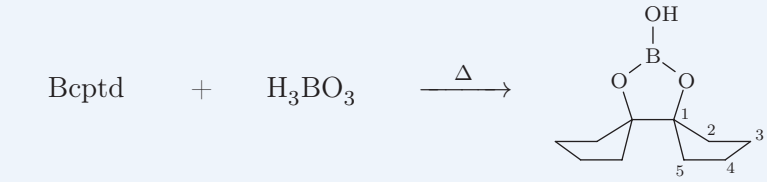
5.3.1.3. Darstellung von B(OH)(2,2-DmpdH$_{-2}$) (3)



Ein Gemenge von Borsäure (2.08 g, 20.0 mmol) und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (1.24 g, 20.0 mmol) wird in einer Reibschale fein pulversiert und anschließend in einem Reagenzglas erwärmt (Ölbad, 120 °C). Dabei entsteht unter anfänglichem Aufschäumen eine klare farblose niedrigviskose Flüssigkeit. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird das Reagenzglas noch 5 min im Ölbad belassen und dann herausgenommen. Man erhält einen farblosen Feststoff (2.41 g, 18.5 mmol, 93 %).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 71.7 ($C^{1,3}$), 31.4 (C^{2}), 21.1 ($C^{4,5}$).
^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.23 (s, 1 H; BOH), 3.54–3.53 (m, 4 H; C^1H_2, C^3H_2), 0.89–0.87 (m, 6 H; C^4H_3, C^5H_3).
^{11}B{^{1}H}-NMR (128 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 19.0.
IR $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3203, 2967, 2876, 2258, 1737, 1648, 1593, 1550, 1476, 1438, 1415, 1383, 1332, 1293, 1252, 1228, 1141, 1051, 991, 902, 811, 752, 656.

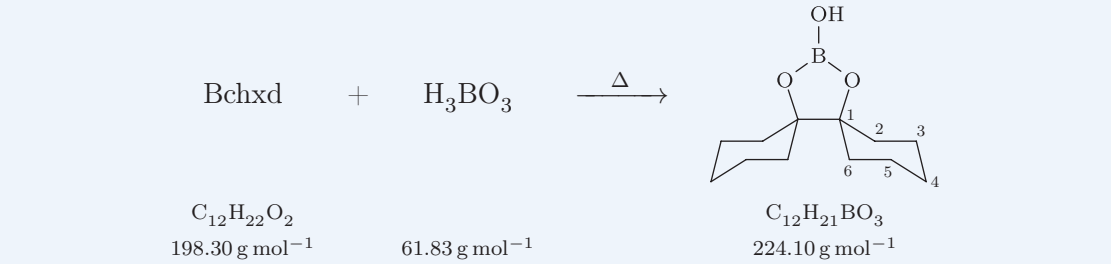
5.3.1.4. Darstellung von B(OH)(BcptdH$_{-2}$) (4)



Ein Gemenge von Borsäure (0.31 g, 5.0 mmol) und 1,1'-Bicyclopentyl-1,1'-diol (0.85 g, 5.0 mmol) wird in einer Reibschale fein pulversiert und anschließend in einem Reagenzglas erwärmt (Ölbad, 120 °C). Dabei entsteht unter anfänglichem Aufschäumen eine klare farblose niedrigviskose Flüssigkeit. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird das Reagenzglas noch 5 min im Ölbad belassen und dann herausgenommen. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.962 g, 4.91 mmol, 98 %).

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 91.4 (C^{1}), 34.9 ($C^{2,5}$), 22.4 ($C^{3,4}$).
^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.97 (s; BOH), 1.72–1.57 (m; CH).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 21.9.
MS (DCI$^+$) m/z: 197.2 ($[M+H]^+$).
CHN berechnet für $C_{10}H_{17}BO_3$: C 61.26 %, H 8.74 %; gefunden: C 61.18 %, H 8.69 %.

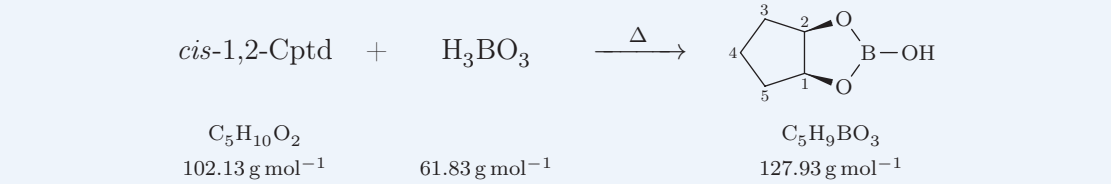
5.3.1.5. Darstellung von B(OH)(BchxdH$_{-2}$) (5)



Ein Gemenge von Borsäure (0.31 g, 5.0 mmol) und 1,1'-Bicyclohexyl-1,1'-diol (0.99 g, 5.0 mmol) wird in einer Reibschale fein pulversiert und anschließend in einem Reagenzglas erwärmt (Ölbad, 120 °C). Dabei entsteht unter anfänglichem Aufschäumen eine klare farblose niedrigviskose Flüssigkeit. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird das Reagenzglas noch 5 min im Ölbad belassen und dann herausgenommen. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.09 g, 4.86 mmol, 97 %).

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 82.2 (C^1), 31.6 (C^{2,6}), 25.1 (C^4), 21.9 (C^{3,5}).
^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.98 (s; BOH), 1.67–1.04 (m; CH).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 21.8.
MS (DCI$^+$) m/z: 225.2 ([M + H]$^+$).

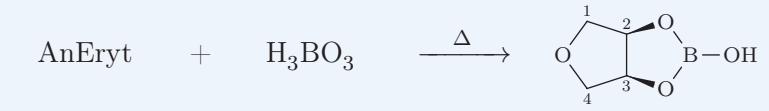
5.3.1.6. Darstellung von B(OH)(*cis*-1,2-CptdH$_{-2}$) (6)



Ein Gemenge von Borsäure (0.618 g, 10.0 mmol) und *cis*-1,2-Cyclopentandiol (1.02 g, 10.0 mmol) wird in einem Reagenzglas erwärmt (Ölbad, 120 °C). Dabei entsteht unter anfänglichem Aufschäumen eine klare farblose niedrigviskose Flüssigkeit. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird das Reagenzglas noch 5 min im Ölbad belassen und dann herausgenommen. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.22 g, 9.53 mmol, 95 %).

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 79.9 (C^{1,2}), 34.2 (C^{3,5}), 21.5 (C^4).
^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.99 (s, 1 H; BOH), 4.71–4.66 (m, 2 H; C^{1}H, C^{2}H), 1.75–1.64 (m, 2 H), 1.59–1.47 (m, 4 H).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 22.4.
MS (DCI$^+$) m/z: 129 ([M + H]$^+$).

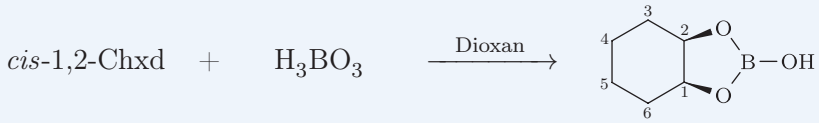
5.3.1.7. Darstellung von B(OH)(AnErytH$_{-2}$) (7)



Eine Suspension von fein gepulverter Borsäure (0.618 g, 10.0 mmol) in Anhydroerythritol (1.04 g, 10.0 mmol) wird in einem Reagenzglas erwärmt (Ölbad, 120 °C). Dabei entsteht unter anfänglichem Aufschäumen eine klare farblose niedrigviskose Flüssigkeit. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird das Reagenzglas noch 5 min im Ölbad belassen und dann herausgenommen. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.14 g, 8.78 mmol, 88 %).

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 79.2 (C^{2,3}), 74.0 (C^{1,4}).
^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 8.20 (s, 1 H; BOH), 4.83–4.78 (m, 2 H; C^{2}H, C^{3}H), 3.85–3.78 (m, 2 H; C^{1}H, C^{4}H), 3.40–3.30 (m, 2 H; C^{1}H′, C^{4}H′).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 22.4.
MS (DCI$^+$) m/z: 131 ([M + H]$^+$).
HRMS (DEI$^+$) m/z berechnet für $C_4H_7O_4B$ [M]$^+$: 130.0432; gefunden: 130.0426.
CHN berechnet für $C_4H_7BO_4$: C 36.98 %, H 5.43 %; gefunden: C 36.83 %, H 5.34 %.
IR $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3257, 2991, 1512, 1447, 1418, 1394, 1370, 1204, 1106, 1050, 889, 820, 787, 726, 685, 659.

5.3.1.8. Darstellung von B(OH)(*cis*-1,2-ChxdH$_{-2}$) (8)

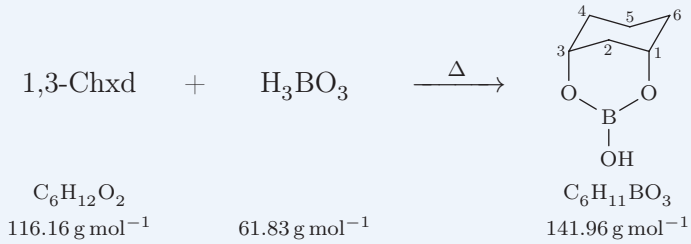


In einem Schlenk-Kolben (100 mL) wird eine Suspension von Borsäure (0.17 g, 2.8 mmol) und *cis*-1,2-Cyclohexandiol (0.32 g, 2.8 mmol) in Dioxan (25 mL) am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt (Ölbad, 115 °C). Nach 3 h wird das Lösemittel weitgehend abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die erhaltene farblose Suspension im Hochvakuum weiter von Lösemittel befreit. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.49 g), der noch Reste von Dioxan enthält.

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 73.3 (C^{1,2}), 28.5 (C^{3,6}), 19.3 (C^{4,5}).
^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 8.13 (s; BOH), 4.25–4.18 (m, 2 H; C^{1}H, C^{2}H), 1.78–1.64 (m, 2 H), 1.60–1.48 (m, 2 H), 1.47–1.35 (m, 2 H), 1.34–1.20 (m, 2 H).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 22.5.
MS (DCI$^+$) m/z: 143.1 ([M + H]$^+$).

IR $\tilde{\nu}/\mathrm{cm}^{-1}$: 3203, 2936, 2848, 2259, 1738, 1444, 1402, 1350, 1326, 1192, 1076, 991, 775, 653.

5.3.1.9. Darstellung von B(OH)(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (9)

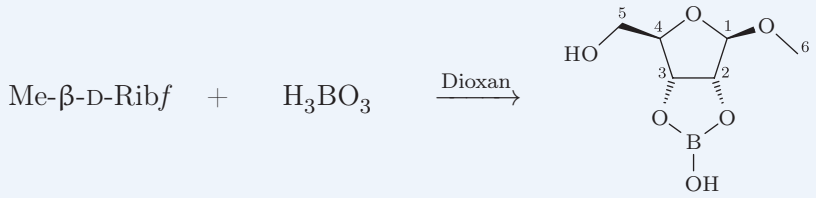


Ein Gemenge von fein gepulverter Borsäure (0.062 g, 1.0 mmol) und *cis*/*trans*-1,3-Cyclohexandiol (0.116 g, 1.00 mmol) wird in einer Reibschale fein pulversiert und anschließend in einem Reagenzglas erwärmt (Ölbad, 120 °C). Dabei entsteht unter anfänglichem Aufschäumen eine klare farblose niedrigviskose Flüssigkeit. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird das Reagenzglas noch 5 min im Ölbad belassen und dann herausgenommen. Man erhält einen farblosen Feststoff, der noch überschüssige Borsäure und unverbrauchtes *trans*-1,3-Cyclohexandiol enthält.

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 66.1 ($C^{1,3}$), 33.3 (C^{2}), 30.9 ($C^{4,6}$), 14.6 (C^{5}).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 18.4.

5.3.2. Borsäureester von Kohlenhydraten und -derivaten

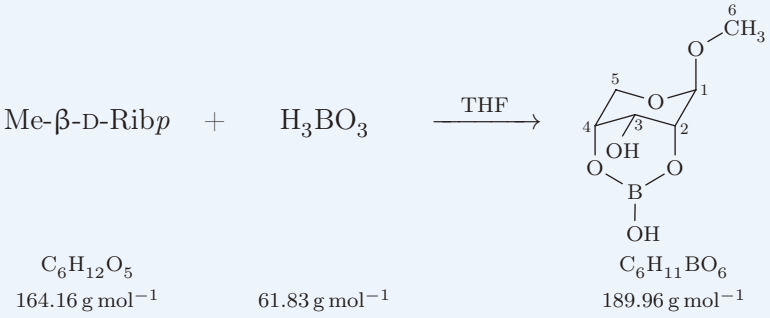
5.3.2.1. Darstellung von B(OH)(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) (10)



In einem Schlenk-Kolben (100 mL) wird eine Suspension von fein gepulverter Borsäure (0.927 g, 15.0 mmol) und Methyl-β-D-ribofuranosid (2.46 g, 15.0 mmol) in Dioxan (50 mL) am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt (Ölbad, 115 °C). Nach 3 h wird das Lösemittel weitgehend abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird im Hochvakuum weiter Lösemittel entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff (3.17 g), der noch Reste von Dioxan enthält.

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 108.7 (C^1), 87.7 (C^4), 83.3 (C^2), 80.0 (C^3), 61.9 (C^5), 54.1 (C^6).
^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 8.47 (s, 1 H; BOH), 4.88–4.82 (m, 2 H), 4.75–4.71 (m, 1 H), 4.63–4.59 (m, 1 H), 4.03–3.96 (m, 1 H), 3.45–3.27 (m, 2 H), 3.22 (s, 3 H; C^6H_3).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 22.4.
MS (DCI$^+$) m/z: 191 ([M + H]$^+$).
IR $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3422, 2958, 2852, 2358, 1521, 1483, 1440, 1372, 1219, 1194, 1104, 1079, 1043, 1002, 870, 829, 771, 653.

5.3.2.2. Darstellung von B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (11)

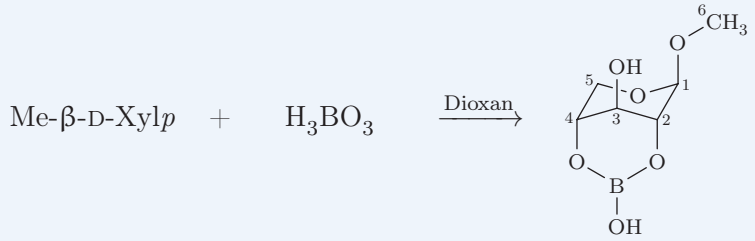


In einem Schlenk-Kolben (100 mL) wird eine Suspension von fein gepulverter Borsäure (0.371 g, 6.00 mmol) und Methyl-β-D-ribopyranosid (0.985 g, 6.00 mmol) in Tetrahydrofuran (50 mL) am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt (Ölbad, 70 °C). Nach 2.5 h wird das Lösemittel weitgehend abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird

im Hochvakuum weiter Lösemittel entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.23 g), der noch Reste von THF enthält.

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 100.4 (C^1), 70.3 (C^2), 69.7 (C^4), 63.4 (C^5), 60.9 (C^3), 54.8 (C^6).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.35 (s, 1 H; BOH), 5.30 (s, 1 H; C^3OH), 4.63 (d, $J_{H,H}$ = 2.2 Hz, 1 H; C^1H), 3.87–3.84 (m, 1 H; C^4H), 3.78–3.76 (m, 1 H; C^3H), 3.76–3.74 (dd, $J_{H,H}$ = 4.4 Hz, $J_{H,H}$ = 2.2 Hz, 1 H; C^2H), 3.65–3.52 (m, 2 H; C^5H_2), 3.30 (s, 3 H; C^6H_3).
^{11}B{^{1}H}-NMR (128 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 20.6.
MS (DCI^+) m/z: 191 ($[M+H]^+$).
CHN berechnet für $C_6H_{11}BO_6$: C 37.94 %, H 5.84 %; gefunden: C 37.95 %, H 5.83 %.
IR $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3389, 2967, 2361, 2343, 1421, 1399, 1310, 1228, 1179, 1124, 1091, 1052, 977, 933, 837, 821, 792, 761, 669, 650.

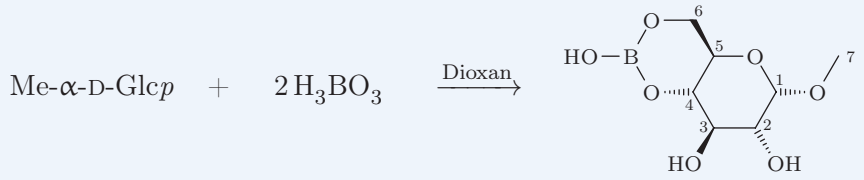
5.3.2.3. Darstellung von B(OH)(Me-β-D-Xyl*p*2,4H$_{-2}$) (12)



Ein Gemenge von Borsäure (0.31 g, 5.0 mmol) und Methyl-β-D-xylopyranosid (0.82 g, 5.0 mmol) wird in einer Reibschale fein pulversiert und anschließend in einem Reagenzglas erwärmt (Ölbad, 120 °C). Dabei entsteht unter anfänglichem Aufschäumen eine klare farblose Schmelze. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird das Reagenzglas noch 10 min im Ölbad belassen und dann herausgenommen. Man erhält einen farblosen glasartigen Feststoff (0.935 g, 4.92 mmol, 98 %).

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 100.2 (C^1), 67.9 (C^4), 66.9 (C^2), 64.2 (C^3), 58.4 (C^5), 55.2 (C^6),
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 18.1.
MS (DCI^+) m/z: 191 ($[M+H]^+$).
IR $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3215, 2930, 1751, 1683, 1331, 1255, 1113, 1044, 866, 821, 758, 717, 651.

5.3.2.4. Darstellung von B(OH)(Me-α-D-Glc*p*4,6H$_{-2}$) (13)

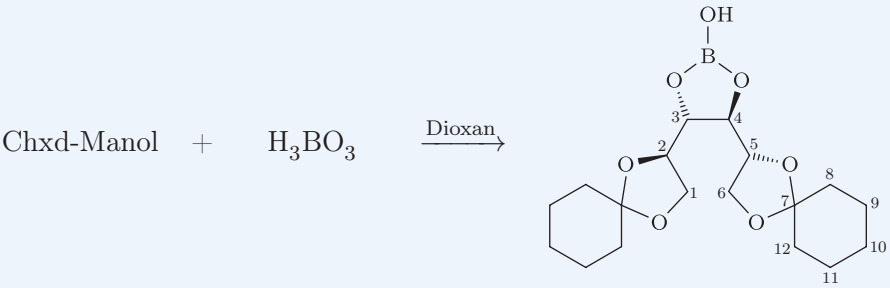


$C_7H_{14}O_6$	$2\,H_3BO_3$	$C_7H_{13}BO_7$
194.18 g mol^{-1}	61.83 g mol^{-1}	219.98 g mol^{-1}

In einem Schlenk-Kolben (100 mL) wird eine Suspension von Borsäure (1.24 g, 20.0 mmol) und Methyl-α-D-glucopyranosid (1.94 g, 10.0 mmol) in Dioxan (50 mL) am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt (Ölbad, 115 °C). Nach 3.5 h wird das Lösemittel weitgehend abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird im Hochvakuum weiter Lösemittel entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff (3.31 g), der noch Reste von Dioxan enthält.

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 100.4 (C^1), 75.3 (C^4), 72.0 (C^3), 71.6 (C^2), 64.3 (C^6), 63.8 (C^5), 54.8 (C^7).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 18.7.
MS (DCI$^+$) m/z: 221 ([M + H]$^+$).
IR $\tilde{\nu}$/cm^{-1} (Intensität): 3401, 2905, 2363, 1734, 1590, 1353, 1255, 1117, 1043, 889, 870, 804, 745, 649.

5.3.2.5. Darstellung von B(OH)(Chx$_2$-D-Man-olH$_{-2}$) (14)

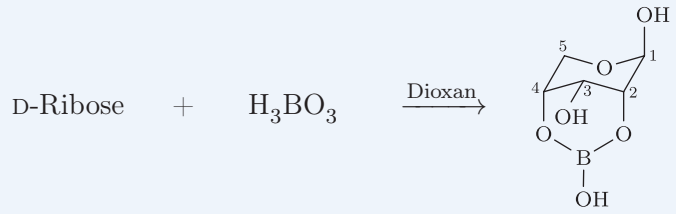


$C_{18}H_{30}O_6$	H_3BO_3	$C_{18}H_{29}BO_7$
342.43 g mol^{-1}	61.83 g mol^{-1}	368.23 g mol^{-1}

In einem Schlenk-Kolben (100 mL) wird eine Suspension von fein gepulverter Borsäure (0.309 g, 5.00 mmol) und 1,2;5,6-Di-*O*-cyclohexyliden-D-mannitol (1.71 g, 5.00 mmol) in Dioxan (50 mL) am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt (Ölbad, 115 °C). Nach 9 h wird das Lösemittel weitgehend abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird im Hochvakuum weiter Lösemittel entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.97 g), der noch Reste von Dioxan enthält.

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 109.3 (C^{7}), 76.9 ($C^{2,5}$), 75.8 ($C^{3,4}$), 64.8 ($C^{1,6}$), 35.7/33.9 ($C^{8,9}$), 24.0 (C^{12}), 23.6/23.3 ($C^{10,11}$).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 19.0.
MS (DCI$^+$) m/z: 369 ($[M+H]^+$).
HRMS (DEI$^+$) m/z berechnet für $C_{18}H_{29}BO_7$ $[M]^+$: 368.2006; gefunden: 368.2007.
CHN berechnet für $C_{18}H_{29}BO_7$: C 58.71 %, H 7.94 %; gefunden: C 58.67 %, H 7.96 %.

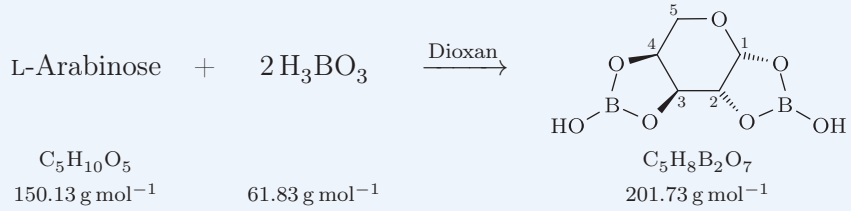
5.3.2.6. Darstellung von B(OH)(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (15)



In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Suspension von Borsäure (0.618 g, 10.0 mmol) und D-Ribose (1.50 g, 10.0 mmol) in Dioxan (10 mL) zum Sieden erhitzt (Ölbad, 115 °C). Nach 5 h wird das Lösemittel weitgehend abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die erhaltene farblose Suspension im Hochvakuum weiter von Lösemittel befreit. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.81 g), der noch Reste von Dioxan enthält.

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 93.5 (C^{1}), 71.6 (C^{2}), 70.1 (C^{4}), 63.1 (C^{5}), 60.8 (C^{3}). Nebenprodukt B(OH)(α-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**16**): 94.3 (C^{1}), 72.9 (C^{2}), 68.6 (C^{4}), 66.1 (C^{5}), 64.7 (C^{3}).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 16.4.
IR $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3361, 2935, 1734, 1594, 1374, 1313, 1115, 1044, 869, 650, 617.

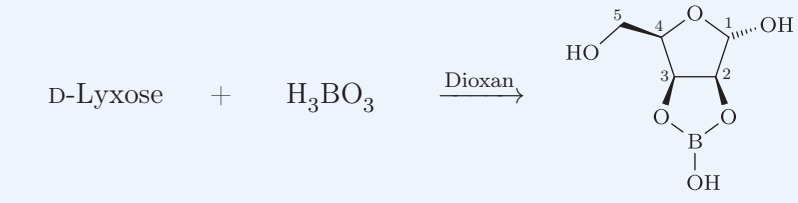
5.3.2.7. Darstellung von [B(OH)]$_2$(β-L-Ara*p*H$_{-4}$) (17)



In einem Schlenk-Kolben (100 mL) wird eine Suspension von Borsäure (1.24 g, 20.0 mmol) und L-Arabinose (1.50 g, 10.0 mmol) in Dioxan (50 mL) am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt (Ölbad, 115 °C). Nach 8 h wird das Lösemittel weitgehend abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird im Hochvakuum weiter Lösemittel entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff (2.84 g), der noch Reste von Dioxan enthält.

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 94.9 (C^1), 70.7 (C^2), 69.9 ($C^{3,4}$), 69.8 ($C^{3,4}$), 60.1 (C^5).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 5.61 (d, $J_{H,H}$ = 5.8 Hz, 1 H; C^1H), 4.62 (dd, $J_{H,H}$ = 8.3 Hz, $J_{H,H}$ = 1.7 Hz, 1 H; C^3H), 4.46–4.40 (m, 2 H; C^2H, C^4H), 4.79 (dd, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, $J_{H,H}$ = 1.5 Hz, 1 H; C^4H), 3.59–3.55 (m, 2 H; C^5H_2).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 21.9
IR $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3329, 2939, 2361, 1734, 1595, 1344, 1231, 1048, 988, 908, 867, 676.

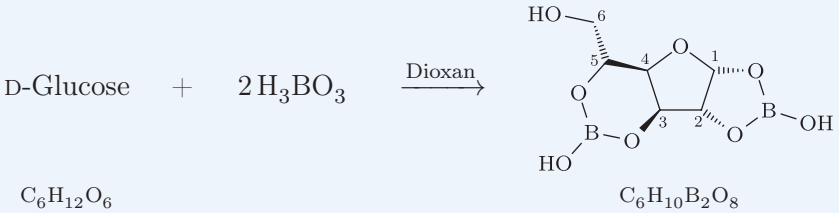
5.3.2.8. Darstellung von B(OH)(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$) (18)



In einem Schlenk-Kolben (100 mL) wird eine Suspension von fein gepulverter Borsäure (0.618 g, 10.0 mmol) und D-Lyxose (1.50 g, 10.0 mmol) in Dioxan (50 mL) am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt (Ölbad, 115 °C). Nach 3 h wird das Lösemittel weitgehend abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird im Hochvakuum weiter Lösemittel entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.84 g), der noch Reste von Dioxan enthält.

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 100.6 (C^1), 84.1 (C^2), 80.0 (C^4), 78.4 (C^3), 59.0 (C^5). Nebenprodukt: 92.9 (C^1), 71.5, 68.0, 61.2, 59.6.
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 18.1

5.3.2.9. Darstellung von [B(OH)]$_2$(α-D-Glc*f*1,2;3,5H$_{-4}$) (19)

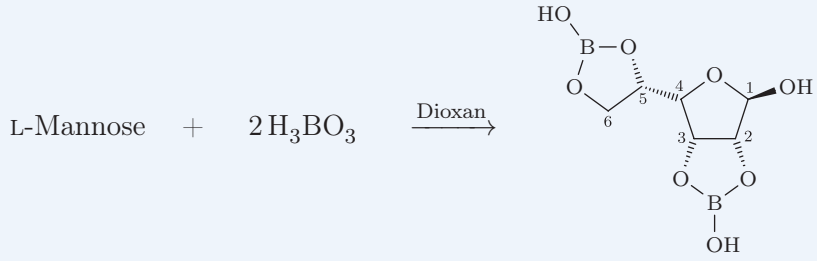


In einem Schlenk-Kolben (100 mL) wird eine Suspension von fein gepulverter Borsäure (0.618 g, 10.0 mmol) und D-Glucose (0.901 g, 5.00 mmol) in Dioxan (50 mL) am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt (Ölbad, 115 °C). Nach 8 h wird das Lösemittel weitgehend abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird im Hochvakuum weiter Lösemit-

tel entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.14 g, 4.92 mmol, 98 %).

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 102.1 (C^1), 84.3 (C^2), 74.5 (C^3), 74.3 (C^4), 71.4 (C^5), 62.2 (C^6).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 18.0.
IR $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3333, 2942, 2363, 1734, 1595, 1412, 1356, 1231, 1013, 908, 868, 644, 617.

5.3.2.10. Darstellung von [B(OH)]$_2$(α-L-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (20)



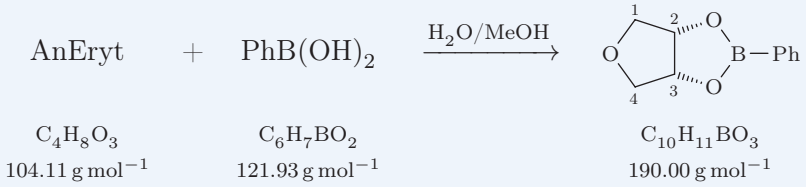
In einem Schlenk-Kolben (100 mL) wird eine Suspension von fein gepulverter Borsäure (0.618 g, 10.0 mmol) und L-Mannose (0.901 g, 5.00 mmol) in Dioxan (50 mL) am Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt (Ölbad, 115 °C). Dabei erhält man zunächst eine klare Lösung, aus der nach 6 h ein farbloser Feststoff ausfällt. Nach 8 h wird das Lösemittel weitgehend abdestilliert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird im Hochvakuum weiter Lösemittel entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.31 g), der noch Reste von Dioxan enthält.

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 100.9 (C^1), 83.8 (C^2), 80.4 (C^4), 78.2 (C^3), 72.5 (C^5), 65.5 (C^6).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 5.18 (s, 1 H; C^1H), 4.83 (dd, $J_{H,H}$ = 6.1 Hz, $J_{H,H}$ = 4.1 Hz, 1 H; C^3H), 4.57–4.47 (m, 1 H; C^5H) 4.51 (d, $J_{H,H}$ = 6.1 Hz, 1 H; C^2H), 4.15–4.06 (m, 2 H; C^4H, C^6H), 3.91 (dd, $J_{H,H}$ = 8.9 Hz, $J_{H,H}$ = 6.5 Hz, 1 H; C^6H′).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 19.9.
IR $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3326, 2941, 2362, 1734, 1595, 1346, 1217, 1047, 988, 908, 868, 669, 616, 609.

5.4. Boronsäureester

5.4.1. Boronsäureester von Diolen

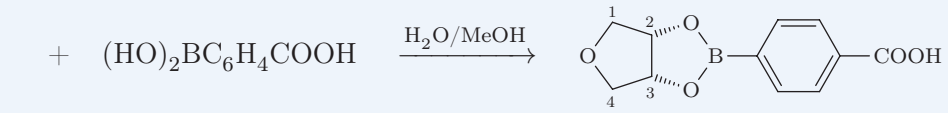
5.4.1.1. Darstellung von PhB(AnErytH$_{-2}$) (21)



In einem Rundkolben (25 mL) wird Anhydroerythritol (0.208 g, 2.00 mmol) in Wasser (2 mL) vorgelegt und anschließend eine Lösung von Phenylboronsäure (0.244 g, 2.00 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben. Nach 30 min Rühren wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Dies gelingt jedoch nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.42 g).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 135.0, 131.7, 128.0, 81.9 (C^2, C^3), 74.8 (C^1, C^4).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 7.81–7.78 (m, 2 H; $C^{ar}H$), 7.50–7.46 (m, 1 H; $C^{ar}H$), 7.40–7.36 (m, 2 H; $C^{ar}H$), 5.10–5.07 (m, 2 H; C^2H, C^3H), 4.18–4.15 (m, 2 H; C^1H, C^4H), 3.59–3.52 (m, 2 H; C^1H', C^4H').
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 30.9.
MS (DEI$^+$) m/z (relative Intensität): 190 (62, $[M]^+$) , 189 (19), 160 (60), 159 (100), 158 (22), 147 (58), 146 (22), 105 (46), 104 (43), 103 (15), 91 (19), 79 (14), 44 (13).
CHN berechnet für $C_{10}H_{11}BO_3$: C 63.21 %, H 5.84 %; gefunden: C 63.54 %, H 5.66 %.

5.4.1.2. Darstellung von CbPhB(AnErytH$_{-2}$) (22)

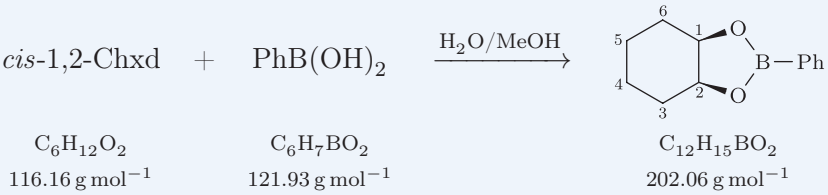


In einem Rundkolben (25 mL) wird Anhydroerythritol (0.104 g, 1.00 mmol) in Wasser (1 mL) vorgelegt und anschließend eine Lösung von 4-Carboxyphenylboronsäure (0.166 g, 1.00 mmol) in Methanol (3 mL) zugegeben. Dabei bildet sich eine farblose Suspension, die nach 30 min Rühren im Hochvakuum vom Lösemittel befreit wird. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.22 g, 0.94 mmol, 94 %).

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 167.1, 134.6, 133.4, 128.6, 81.8 (C^2, C^3), 73.8 (C^1, C^4).
^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.98–7.79 (m, AA′BB′, 4 H; $C^{ar}H$), 5.20–5.14

(m, 2 H; C^2H, C^3H), 4.00–3.96 (m, 2 H; C^1H, C^4H), 3.54–3.44 (m, 2 H; C^1H', C^4H').
$^{11}B\{^1H\}$-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 32.0.

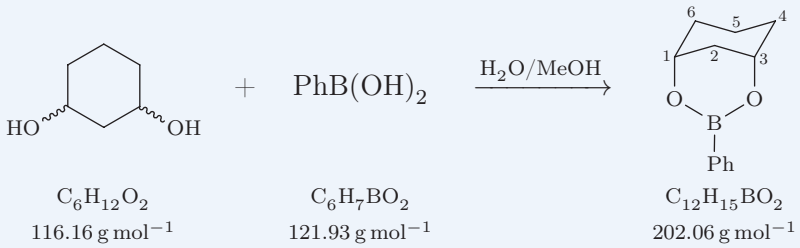
5.4.1.3. Darstellung von PhB(*cis*-1,2-ChxdH$_{-2}$) (23)



In einem Rundkolben (25 mL) wird eine Lösung von *cis*-1,2-Cyclohexandiol (0.116 g, 1.00 mmol) in Wasser (2 mL) vorgelegt und anschließend eine Lösung von Phenylboronsäure (0.122 g, 1.00 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben. Dabei bildet sich eine farblose Suspension, die nach 30 min Rühren im Hochvakuum vom Lösemittel befreit wird. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.184 g, 0.911 mmol, 91 %).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 134.5, 131.5, 127.9, 75.0 ($C^{1,2}$), 28.0 ($C^{3,6}$), 18.7 ($C^{4,5}$).
^1H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.74–7.70 (m, 2 H; $C^{ar}H$), 7.54–7.48 (m, 1 H; $C^{ar}H$), 7.43–7.39 (m, 2 H; $C^{ar}H$), 4.58–4.51 (m, 2 H; C^1H, C^2H), 1.90–1.79 (m, 2 H), 1.71–1.60 (m, 2 H), 1.52–1.40 (m, 2 H), 1.40–1.29 (m, 2 H).
$^{11}B\{^1H\}$-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 32.4.

5.4.1.4. Darstellung von PhB(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) (24)



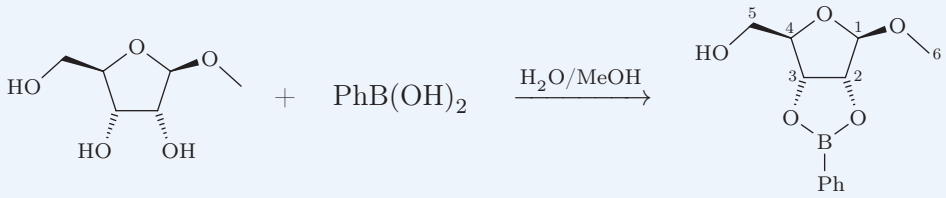
In einem Rundkolben (25 mL) wird *cis*/*trans*-1,3-Cyclohexandiol (0.580 g, 5.00 mmol) in Wasser (6 mL) gelöst und anschließend mit einer Lösung von Phenylboronsäure (0.609 g, 5.00 mmol) in Methanol (6 mL) versetzt. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der abgetrennt und im Hochvakuum vom Lösemittel befreit wird. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.402 g, 1.99 mmol, 40 % bezogen auf die gesamte Diolmenge).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 133.6, 130.6, 127.5, 66.5 ($C^{1,3}$), 33.2 (C^2), 30.6 ($C^{4,6}$), 14.6 (C^5).
$^{11}B\{^1H\}$-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 26.9.

MS (DEI$^+$) m/z (relative Intensität): 202 (44, [M]$^+$), 201 (11), 160 (11), 159 (100), 105 (25), 104 (16), 98 (12), 41 (12).

5.4.2. Boronsäureester von Methylglycosiden und Zuckeralkoholen

5.4.2.1. Darstellung von PhB(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) (25)

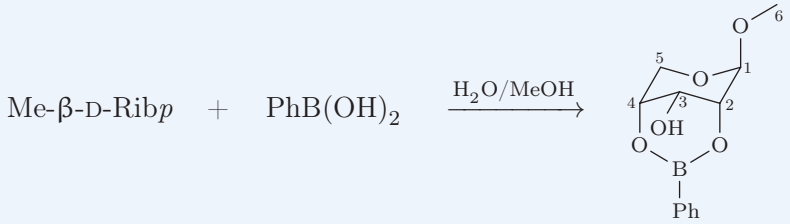


$C_6H_{12}O_5$ 164.16 g mol^{-1} | $C_6H_7BO_2$ 121.93 g mol^{-1} | $C_{12}H_{15}BO_5$ 250.06 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von Methyl-β-D-ribofuranosid (0.820 g, 5.00 mmol) in Methanol (30 mL) vorgelegt und anschließend eine Lösung von Phenylboronsäure (0.610 g, 5.00 mmol) in Methanol (15 mL) zugegeben. Nach 30 min Rühren wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Dies gelingt jedoch nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.325 g).

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 134.6, 132.0, 128.1, 108.7 (C^1), 87.7 (C^4), 85.6 (C^2), 82.5 (C^3), 62.0 (C^5), 54.3 (C^6).
^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.75–7.69 (m, 2 H; C^{ar}H), 7.59–7.49 (m, 1 H; C^{ar}H), 7.46–7.38 (m, 2 H; C^{ar}H), 5.10–4.91 (m, 4 H), 4.16 (dd, $J_{H,H}$ = 9.1 Hz, $J_{H,H}$ = 5.8 Hz, 1 H), 3.53–3.40 (m, 1 H), 3.27 (s, 3 H; C^{6}H$_3$).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 28.7.
MS (DEI$^+$) m/z: 250 ([M]$^+$), 219, 190, 189, 172, 161, 160, 159, 158, 147, 146, 117, 105, 104, 103, 91, 45, 43.

5.4.2.2. Darstellung von PhB(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (26)



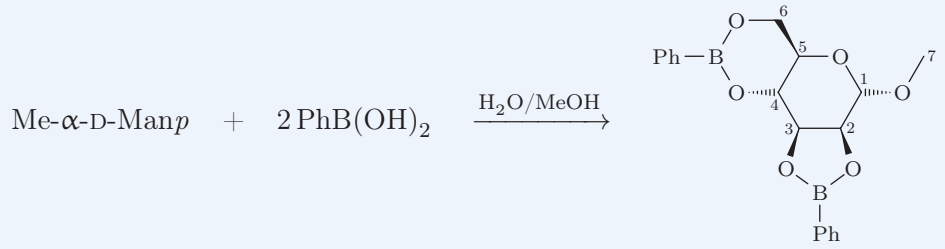
$C_6H_{12}O_5$ 164.16 g mol^{-1} | $C_6H_7BO_2$ 121.93 g mol^{-1} | $C_{12}H_{15}BO_5$ 250.06 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von Methyl-β-D-ribopyranosid (1.64 g, 10.0 mmol) in Wasser (25 mL) vorgelegt und anschließend eine Lösung von Phenylboron-

säure (1.22 g, 10.0 mmol) in Methanol (25 mL) zugegeben. Nach 30 min Rühren wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Dies gelingt jedoch nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (2.62 g).

^{13}C{^{1}H}-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 133.6, 130.7, 127.5, 100.2 (C^1), 70.4, 70.0, 63.3, 60.9, 55.0.
^{1}H-NMR (270 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.75–7.69 (m, 2 H; $C^{ar}H$), 7.44–7.31 (m, 3 H; $C^{ar}H$), 5.46 (d, $J_{H,H} = 3.3$ Hz, 1 H; C^3OH), 4.77 (d, $J_{H,H} = 2.1$ Hz, 1 H; C^1H), 4.13–4.09 (m, 1 H), 4.02–3.96 (m, 2 H), 3.76 (d, $J_{H,H} = 12$ Hz, 1 H), 3.68 (dd, $J_{H,H} = 12.0$ Hz, $J_{H,H} = 2.5$ Hz, 1 H), 3.35 (s, 3 H; C^6H_3).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 27.2.
MS (DCI$^+$) m/z: 251 ($[M + H]^+$).
IR $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3235, 1739, 1599, 1440, 1406, 1358, 1331, 1313, 1219, 1195, 1153, 1128, 1098, 1062, 1019, 1002, 972, 919, 829, 778, 766, 699, 668.

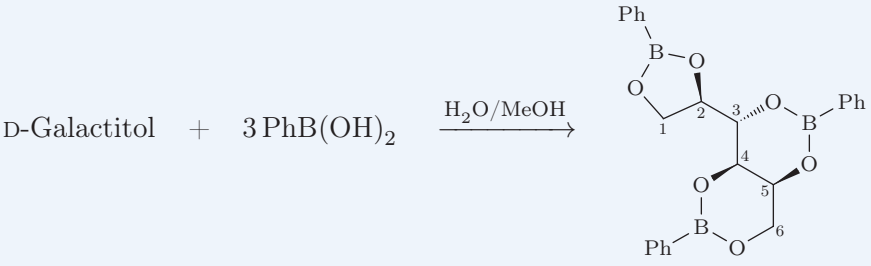
5.4.2.3. Darstellung von (PhB)$_2$(Me-α-D-Man*p*H$_{-4}$) (27)



In einem Rundkolben (100 mL) wird Methyl-α-D-mannopyranosid (0.970 g, 5.00 mmol) in Wasser (20 mL) und Methanol (20 mL) gelöst und anschließend mit einer Lösung von Phenylboronsäure (1.22 g, 10.0 mmol) in Methanol (15 mL) versetzt. Nach 30 min Rühren wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Dies gelingt jedoch nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (2.36 g).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 135.3, 134.3, 132.1, 131.2, 128.0, 127.7, 100.1 (C^1), 78.1 (C^2), 77.9 (C^3), 76.0 (C^4), 64.2 (C^6), 61.8 (C^5), 55.3 (C^7).
MS (DEI$^+$) m/z: 366 (0.9, $[M]^+$), 335 (0.6), 312 (0.9), 280 (5.8), 248 (1.5), 220 (1.7), 206 (9.3), 202 (9.7), 160 (77), 146 (100), 120 (15), 117 (14), 105 (25), 104 (17), 91 (11), 74 (44), 71 (11), 60 (81), 57 (15).

5.4.2.4. Darstellung von (PhB)$_3$(Gal-olH$_{-6}$) (28)

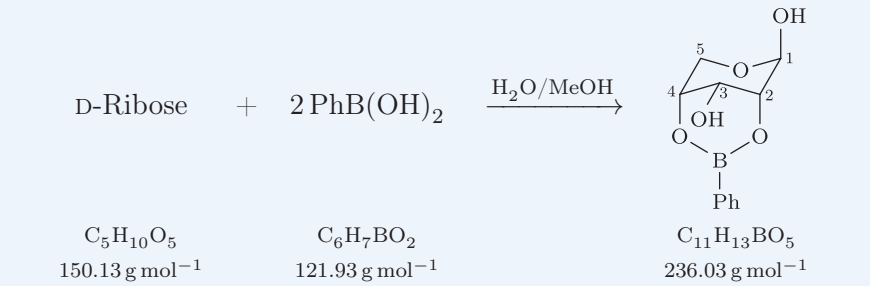


In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von D-Galactitol (0.911 g, 5.00 mmol) in Wasser (20 mL) vorgelegt und 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Phenylboronsäure (1.83 g, 15.0 mmol) in Methanol (10 mL) zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Dies gelingt jedoch nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (2.74 g).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 134.8, 134.0, 133.5, 131.7, 131.1, 131.0, 127.8, 127.7, 127.4, 77.3, 75.1, 69.3, 68.0, 65.7, 65.2.
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, $CDCl_3$) δ/ppm: 26.8.
MS (DCI^+) m/z: 441 ($[M+H]^+$).
IR $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 3246, 2923, 1739, 1602, 1439, 1365, 1346, 1296, 1234, 1204, 1106, 1092, 1027, 870, 764, 748, 698, 659.

5.4.3. Boronsäureester von Aldopentosen

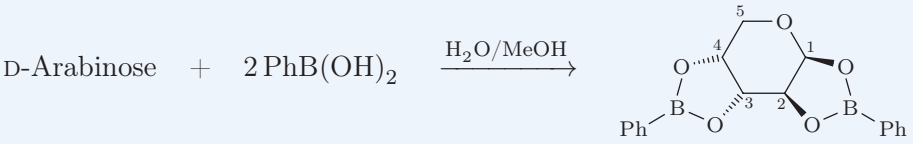
5.4.3.1. Darstellung von PhB(β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (29)



In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von D-Ribose (1.50 g, 10.0 mmol) in Wasser (25 mL) vorgelegt und 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Phenylboronsäure (2.44 g, 20.0 mmol) in Methanol (25 mL) zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Dies gelingt jedoch nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (2.62 g), der neben zwei Produkten noch freie Boronsäure enthält.

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 134.1, 130.0, 127.3, 93.3 (C^1), 71.7 (C^2), 70.3 (C^4), 62.8 (C^5), 60.6 (C^3). Nebenprodukt PhB(α-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) (**30**): 133.8, 130.5, 127.4, 94.3 (C^1), 73.1 (C^2), 68.8 (C^4), 65.9 (C^5), 64.5 (C^3).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.80–7.76 (m, 2 H; $C^{ar}H$), 7.46–7.29 (m, 3 H; $C^{ar}H$), 6.83 (d, $J_{H,H}$ = 4.3 Hz, 1 H; C^1OH), 5.38 (d, $J_{H,H}$ = 3.3 Hz, 1 H; C^3OH), 5.09–5.05 (m, 1 H; C^1H), 4.10–4.04 (m, 2 H; C^3H, C^4H), 3.95–3.89 (m, 2 H; C^2H, C^5H), 3.61 (dd, $J_{H,H}$ = 12.0 Hz, $J_{H,H}$ = 2.5 Hz, 1 H; C^1H).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 29.5.
HRMS (DEI$^+$) m/z berechnet für $C_{11}H_{14}BO_5$ $[M+H]^+$: 237.0934; gefunden: 237.0945.
CHN berechnet für $C_{11}H_{13}BO_5$: C 55.98 %, H 5.55 %; gefunden: C 55.90 %, H 5.19 %.

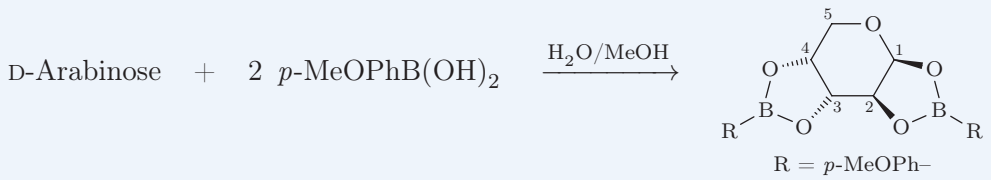
5.4.3.2. Darstellung von (PhB)$_2$(β-D-Ara*p*H$_{-4}$) (33)



In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von D-Arabinose (0.751 g, 5.00 mmol) in Wasser (15 mL) vorgelegt und 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Phenylboronsäure (1.22 g, 10.0 mmol) in Methanol (10 mL) zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Dies gelingt jedoch nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.99 g).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 134.6, 134.1, 131.9, 130.0, 128.1, 127.3, 96.7 (C^1), 72.2 (C^2), 71.72 ($C^{3,4}$), 71.66 ($C^{3,4}$), 59.8 (C^5).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.80–7.29 (m, 10 H; $C^{ar}H$), 5.96 (d, $J_{H,H}$ = 6.0 Hz, 1 H; C^1H), 5.10 (dd, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, $J_{H,H}$ = 2.4 Hz, 1 H; C^3H), 4.86 (dd, $J_{H,H}$ = 6.0 Hz, $J_{H,H}$ = 2.4 Hz, 1 H; C^2H), 4.79 (dd, $J_{H,H}$ = 8.6 Hz, $J_{H,H}$ = 1.5 Hz, 1 H; C^4H), 3.77–3.57 (m, 2 H; C^5H_2).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 27.6.
HRMS (DEI$^+$) m/z berechnet für $C_{17}H_{16}B_2O_5$ $[M]^+$: 322.1184; gefunden: 322.1183.
CHN berechnet für $C_{17}H_{16}B_2O_5$: C 63.42 %, H 5.01 %; gefunden: C 63.71 %, H 5.01 %.
IR $\tilde{\nu}$/cm^{-1}: 1739, 1602, 1440, 1404, 1385, 1362, 1394, 1340, 1306, 1286, 1218, 1077, 1064, 1027, 973, 957, 899, 794, 763, 701, 687, 658.

5.4.3.3. Darstellung von $(MeOPhB)_2(\beta\text{-D-Ara}p\mathbf{H}_{-4})$ (34)

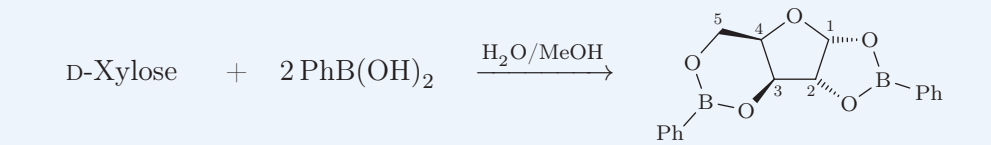


$C_5H_{10}O_5$	$C_7H_9BO_3$	$C_{19}H_{20}B_2O_7$
150.13 g mol^{-1}	151.96 g mol^{-1}	381.98 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (50 mL) wird eine Lösung von D-Arabinose (0.150 g, 1.00 mmol) in Wasser (3 mL) vorgelegt und 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 4-Methoxyphenylboronsäure (0.304 g, 2.00 mmol) in Methanol (4 mL) zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren wird das Lösemittel im Hochvakuum entfernt. Dies gelingt jedoch nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.441 g).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 162.5, 162.2, 136.7, 136.5, 113.8, 113.7, 96.6 (C^1), 71.9 ($C^{2,3,4}$), 71.7 ($C^{2,3,4}$), 71.5 ($C^{2,3,4}$), 59.9 (C^5).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 5.95 (d, $J_{H,H}$ = 6.1 Hz, 1 H; C^1H), 5.06 (dd, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, $J_{H,H}$ = 2.3 Hz, 1 H; C^3H), 4.83 (dd, $J_{H,H}$ = 6.1 Hz, $J_{H,H}$ = 2.3 Hz, 1 H; C^2H), 4.76 (dd, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, $J_{H,H}$ = 1.5 Hz, 1 H; C^4H), 3.80 (s, 3 H; OMe), 3.79 (s, 3 H; OMe), 3.80–3.77 (m, 1 H; C^5H), 3.56 (dd, $J_{H,H}$ = 14.0 Hz, $J_{H,H}$ = 1.8 Hz, 1 H; C^5H').
^{11}B{^{1}H}-NMR (128 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 30.8.

5.4.3.4. Darstellung von $(PhB)_2(\alpha\text{-D-Xyl}f\mathbf{H}_{-4})$ (35)



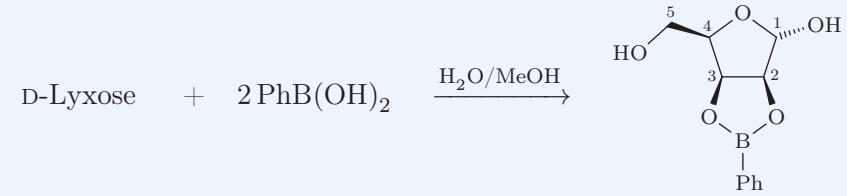
$C_5H_{10}O_5$	$C_6H_7BO_2$	$C_{17}H_{16}B_2O_5$
150.13 g mol^{-1}	121.93 g mol^{-1}	321.93 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von D-Xylose (0.751 g, 5.00 mmol) in Wasser (15 mL) vorgelegt und 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Phenylboronsäure (1.22 g, 10.0 mmol) in Methanol (10 mL) zugegeben und weitere 30 min gerührt. Dabei bildet sich eine farblose Suspension. Das Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum gelingt nixht vollständig. Man erhält man einen farblosen Feststoff (1.94 g).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 134.6, 133.5, 131.9, 131.0, 128.0, 127.6, 104.9 (C^1), 85.7 (C^2), 74.2 (C^3), 73.2 (C^4), 59.8 (C^5).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.76–7.32 (m, 10 H; $C^{ar}H$), 6.29 (d, $J_{H,H}$ = 4.1 Hz, 1 H; C^1H), 5.03 (d, $J_{H,H}$ = 4.1 Hz, 1 H; C^2H), 4.72 (d, $J_{H,H}$ = 2.8 Hz, 1 H; C^3H), 4.46 (d, $J_{H,H}$ = 1.9 Hz, 1 H; C^4H), 4.36–4.25 (m, 2 H; C^5H_2).

^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 27.8.
HRMS (DEI$^+$) m/z berechnet für $C_{17}H_{16}B_2O_5$ $[M]^+$: 322.1184; gefunden: 322.1189.
CHN berechnet für $C_{17}H_{16}B_2O_5$: C 63.42 %, H 5.01 %; gefunden: C 63.24 %, H 4.84 %.

5.4.3.5. Darstellung von PhB(α-D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$) (36)

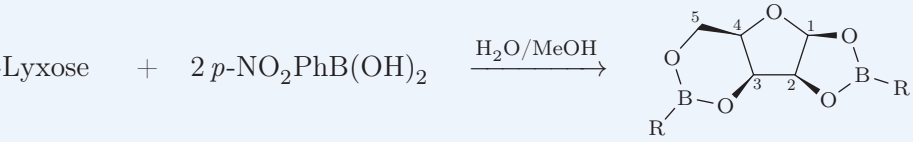


$C_5H_{10}O_5$	$C_6H_7BO_2$	$C_{11}H_{13}BO_5$
150.13 g mol^{-1}	121.93 g mol^{-1}	236.03 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von D-Lyxose (0.751 g, 5.00 mmol) in Wasser (25 mL) vorgelegt und 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Phenylboronsäure (1.22 g, 10.00 mmol) in Methanol (25 mL) zugegeben und weitere 1.5 h gerührt. Das Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum gelint nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.94 g), der noch freie Boronsäure enthält.

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 134.5, 131.8, 128.0, 100.5 (C^1), 86.2 (C^2), 80.7 (C^3), 80.1 (C^4), 58.9 (C^5).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.71–7.67 (m, 2 H; $C^{ar}H$), 7.55–7.51 (m, 1 H; $C^{ar}H$), 7.43–7.39 (m, 2 H; $C^{ar}H$), 6.59 (d, $J_{H,H}$ = 4.3 Hz, 1 H; C^1OH), 5.25 (d, $J_{H,H}$ = 4.3 Hz, 1 H; C^1H), 5.09 (dd, $J_{H,H}$ = 6.1 Hz, $J_{H,H}$ = 4.0 Hz, 1 H; C^3H), 4.82–4.80 (m, 2 H; C^5OH, C^2H), 4.18–4.14 (m, 1 H; C^4H), 3.78–3.72 (m, 1 H; C^5H), 3.56–3.50 (m, 1 H; C^5H).
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 28.8.
HRMS (DEI$^+$) m/z berechnet für $C_{11}H_{14}BO_5$ $[M+H]^+$: 237.0934; gefunden: 237.0933.
CHN berechnet für $C_{11}H_{13}BO_5$: C 55.98 %, H 5.55 %; gefunden: C 56.06 %, H 5.29 %.

5.4.3.6. Darstellung von (NO$_2$PhB)$_2$(β-D-Lyx*f*H$_{-4}$) (37)



$C_5H_{10}O_5$	$C_6H_6BNO_4$	$C_{17}H_{14}B_2N_2O_9$
150.13 g mol^{-1}	166.93 g mol^{-1}	411.92 g mol^{-1}

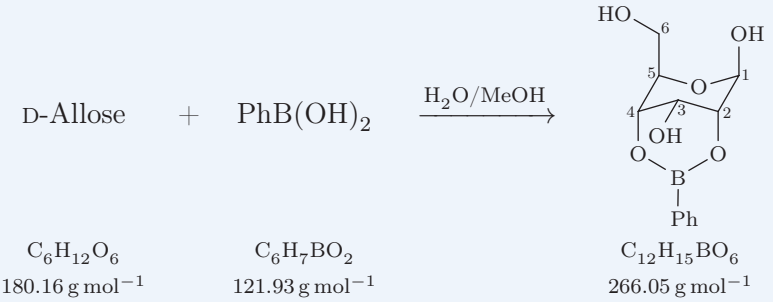
In einem Rundkolben (50 mL) wird eine Lösung von D-Lyxose (0.150 g, 1.00 mmol) in Wasser (3 mL) vorgelegt und 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 4-Nitro-

phenylboronsäure (0.334 g, 2.00 mmol) in Methanol (5 mL) zugegeben und weitere 30 min gerührt. Dabei bildet sich eine farblose Suspension. Das Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum gelingt nur unvollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.499 g).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 149.5, 148.3, 134.4, 134.3, 122.0, 121.7, 104.9 (C^1), 80.9 (C^2), 73.9 (C^4), 69.9 (C^3), 60.8 (C^5).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.94 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 2 H; $C^{ar}H$), 7.83 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 2 H; $C^{ar}H$), 7.67 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 2 H; $C^{ar}H$), 7.50 (d, $J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 2 H; $C^{ar}H$), 5.96 (d, $J_{H,H}$ = 5.0 Hz, 1 H; C^1H), 5.14–5.10 (m, 1 H; C^3H), 4.66 (dd, $J_{H,H}$ = 4.8 Hz, $J_{H,H}$ = 3.7 Hz, 1 H; C^3H), 4.33 (dd, $J_{H,H}$ = 5.2 Hz, $J_{H,H}$ = 2.5 Hz, 1 H; C^4H), 4.25 (dd, $J_{H,H}$ = 12.6 Hz, $J_{H,H}$ = 2.5 Hz, 1 H; C^5H), 4.14 (dd, $J_{H,H}$ = 12.6 Hz, $J_{H,H}$ = 2.5 Hz, 1 H; C^5H').
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 24.0.

5.4.4. Boronsäureester von Hexosen

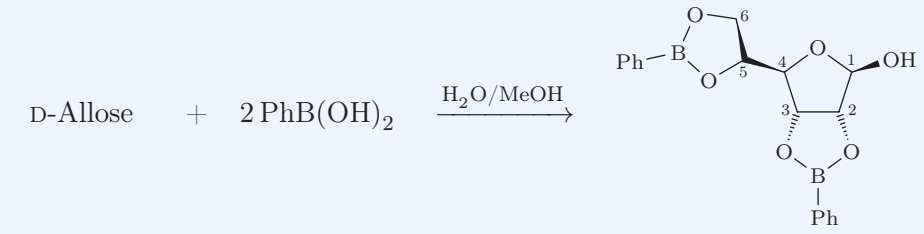
5.4.4.1. Darstellung von PhB(β-D-All*p*2,4H$_{-2}$) (38)



In einem Rundkolben (10 mL) wird eine Lösung von D-Allose (0.090 g, 0.50 mmol) in Wasser (2 mL) vorgelegt und 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Phenylboronsäure (0.061 g, 0.50 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben und weitere 1.5 h gerührt. Das Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum gelingt nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff.

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 133.6, 130.7, 127.6, 94.2 (C^1), 79.9 (C^5), 71.7 (C^2), 70.2 (C^4), 61.8 (C^6), 57.5 (C^3).
^{11}B{^{1}H}-NMR (128 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 27.2.

5.4.4.2. Darstellung von (PhB)$_2$(β-D-All*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (39)

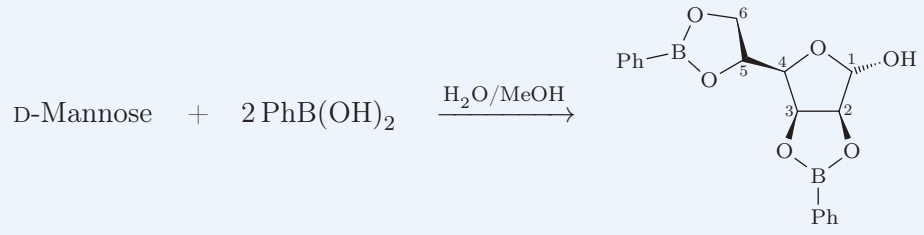


$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_7BO_2$	$C_{18}H_{18}B_2O_6$
180.16 g mol^{-1}	121.93 g mol^{-1}	351.95 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (10 mL) wird eine Lösung von D-Allose (0.090 g, 0.50 mmol) in Wasser (2 mL) vorgelegt und 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Phenylboronsäure (0.122 g, 1.00 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben und weitere 1.5 h gerührt. Das Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum gelingt nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff.

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 134.61, 134.58, 131.9, 131.7, 128.1, 128.0, 102.5 (C^1), 87.5 (C^4), 86.6 (C^2), 83.0 (C^3), 76.4 (C^5), 68.5 (C^6).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.80–7.29 (m; C^{ar}H), 6.98 (d, $J_{H,H}$ = 4.1 Hz, 1 H; C^{1}OH), 5.38 (d, $J_{H,H}$ = 3.9 Hz, 1 H; C^{1}H), 5.30 (d, $J_{H,H}$ = 6.6 Hz, 1 H; C^{3}H), 4.97 (d, $J_{H,H}$ = 6.6 Hz, 1 H; C^{2}H), 4.69 (dt, $J_{H,H}$ = 9.7 Hz, $J_{H,H}$ = 7.3 Hz, 1 H; C^{5}H), 4.41 (t, $J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1 H; C^{6}H), 4.27 (dd, $J_{H,H}$ = 9.1 Hz, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 1 H; C^{6}H′), 4.15 (d, $J_{H,H}$ = 9.9 Hz, 1 H; C^{4}H).
^{11}B{^{1}H}-NMR (128 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 29.9.
MS (DEI$^+$) m/z (relative Intensität): 352 (6, [M]$^+$), 312 (26), 311 (18), 205 (28), 160 (12), 159 (100), 158 (24), 147 (41), 146 (22), 105 (22), 104 (24), 91 (16).

5.4.4.3. Darstellung von (PhB)$_2$(α-D-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (40)

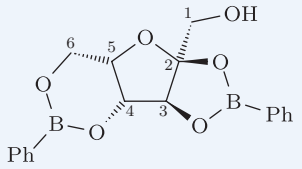


$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_7BO_2$	$C_{18}H_{18}B_2O_6$
180.16 g mol^{-1}	121.93 g mol^{-1}	351.95 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von D-Mannose (0.900 g, 5.00 mmol) in Wasser (20 mL) vorgelegt und 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Phenylboronsäure (1.22 g, 10.0 mmol) in Methanol (10 mL) zugegeben und weitere 30 min gerührt. Das Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum gelingt nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.87 g).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 134.6, 134.5, 132.0, 131.7, 128.1, 128.0, 101.0 (C^1), 86.1 (C^2), 80.6 (C^3), 80.1 (C^4), 74.9 (C^5), 66.6 (C^6).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.74–7.68 (m, 4 H; $C^{ar}H$), 7.57–7.49 (m, 2 H; $C^{ar}H$), 7.44–7.39 (m, 4 H; $C^{ar}H$), 6.79 (d, $J_{H,H}$ = 4.1 Hz, 1 H; C^1OH), 5.36 (d, $J_{H,H}$ = 4.4 Hz, 1 H; C^1H), 5.26 (dd, $J_{H,H}$ = 6.3 Hz, $J_{H,H}$ = 4.1 Hz, 1 H; C^3H), 5.04 (ddd, 1 H; C^5H), 4.88 (d, $J_{H,H}$ = 6.1 Hz, 1 H; C^2H), 4.49 (t, 1 H; C^4H), 4.40 (t, 1 H; C^6H), 4.11 (dd, $J_{H,H}$ = 8.8 Hz, $J_{H,H}$ = 6.9 Hz, 1 H; C^6H').
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 28.7.
MS (DEI$^+$) m/z (relative Intensität): 352 (20, $[M]^+$), 205 (10), 160 (14), 159 (100), 158 (22), 147 (57), 146 (31), 105 (21), 104 (18), 91 (17), 73 (14).
HRMS (DEI$^+$) m/z berechnet für $C_{18}H_{18}B_2O_6$ $[M]^+$: 352.1289; gefunden: 352.1282.

5.4.4.4. Darstellung von (PhB)$_2$(α-L-Sor*f*2,3;4,6H$_{-4}$) (41)



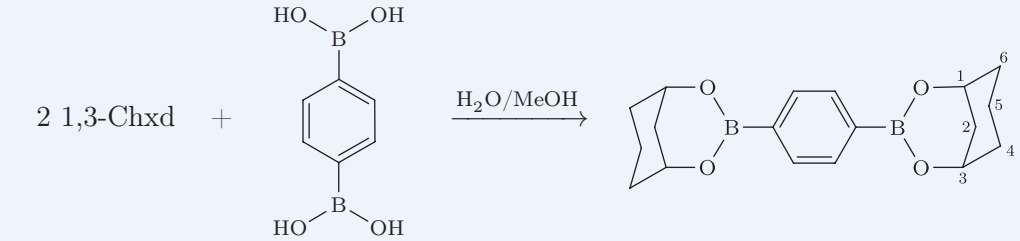
$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_7BO_2$	$C_{18}H_{18}B_2O_6$
180.16 g mol^{-1}	121.93 g mol^{-1}	351.95 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von L-Sorbose (0.900 g, 5.00 mmol) in Wasser (20 mL) vorgelegt und 1 h gerührt. Anschließend wird eine Lösung von Phenylboronsäure (1.22 g, 10.0 mmol) in Methanol (10 mL) zugegeben und weitere 30 min gerührt. Das Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum gelingt nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (1.94 g).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 134.8, 133.5, 132.1, 131.0, 128.0, 127.7, 114.8 (C^2), 85.8 (C^3), 74.6 (C^4), 74.1 (C^5), 62.7 (C^1), 59.9 (C^6).
^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 7.81–7.75 (m, 3 H; $C^{ar}H$), 7.75–7.71 (m, 2 H; $C^{ar}H$), 7.47–7.42 (m, 3 H; $C^{ar}H$), 7.40–7.36 (m, 2 H; $C^{ar}H$), 5.36–5.30 (m, 1 H; C^1OH), 4.89 (s, 1 H; C^3H), 4.73 (d, $J_{H,H}$ = 2.5 Hz, 1 H; C^4H), 4.54–4.51 (m, 1 H; C^5H), 4.32 (dd, $J_{H,H}$ = 13.2 Hz, $J_{H,H}$ = 1.9 Hz, 1 H; C^6H), 4.24 (d, $J_{H,H}$ = 12.9 Hz, 1 H; C^6H'), 3.74 (dd, $J_{H,H}$ = 11.7 Hz, $J_{H,H}$ = 4.3 Hz, 1 H; C^1H), 3.40–3.33 (m, 1 H; C^1H').
^{11}B{^{1}H}-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 28.4.
MS (DEI$^+$) m/z (relative Intensität): 352 (86, $[M]^+$), 321 (66), 159 (100), 105 (34).

5.4.5. Di- und Triboronsäureester

5.4.5.1. Darstellung von 1,4-BzB_2(*cis*-1,3-$ChxdH_{-2}$)$_2$ (42)

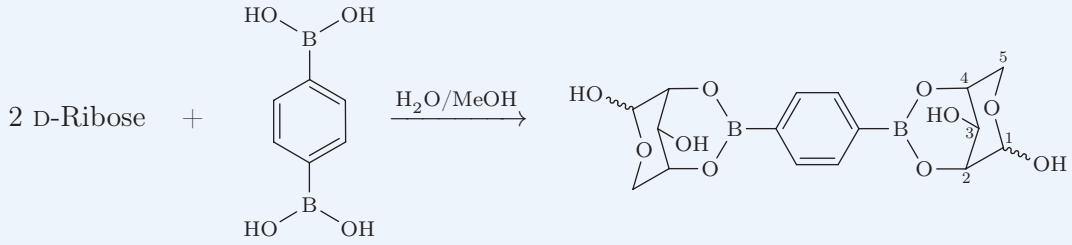


$C_6H_{12}O_2$ 116.16 g mol^{-1} | $C_6H_8B_2O_4$ 165.75 g mol^{-1} | $C_{18}H_{24}B_2O_4$ 326.00 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (100 mL) wird *cis*/*trans*-1,3-Cyclohexandiol (0.116 g, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 1,4-Benzoldiboronsäure (0.083 g, 0.50 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben und 30 min gerührt. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abgetrennt und mit Wasser (3 mL) gewaschen wird. Nach Trocknung im Hochvakuum erhält man einen farblosen Feststoff (0.066 g, 0.20 mmol, 40 % bezogen auf die gesamte Diolmenge), der sich in Chloroform und DMSO nicht merklich löst.

MS (DEI$^+$) m/z (relative Intensität): 326 (100, [M]$^+$), 283 (81), 229 (8), 185 (9), 120 (13).

5.4.5.2. Darstellung von 1,4-BzB_2(D-Rib*p*2,4H_{-2})$_2$ (43)



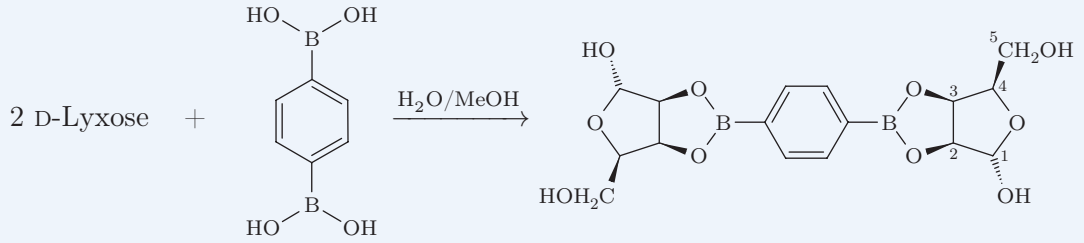
$C_5H_{10}O_5$ 150.05 g mol^{-1} | $C_6H_8B_2O_4$ 165.75 g mol^{-1} | $C_{16}H_{20}B_2O_{10}$ 393.95 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von D-Ribose (0.150 g, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) vorgelegt und 30 min gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 1,4-Benzoldiboronsäure (0.083 g, 0.50 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben und weitere 30 min gerührt. Das Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum gelingt nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.21 g).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 132.7, 132.6, 94.3 ($C^{1\alpha}$), 93.3 ($C^{1\beta}$), 73.1 ($C^{2\alpha}$), 71.7 ($C^{2\beta}$), 70.3 ($C^{4\beta}$), 68.8 ($C^{4\alpha}$), 65.8 ($C^{5\alpha}$), 64.5 ($C^{3\alpha}$), 62.8 ($C^{5\beta}$), 60.6 ($C^{3\beta}$) (Anomerenverhältnis $\alpha : \beta \approx 1 : 4$).

MS (DEI$^+$) m/z (relative Intensität): 394 (0.4, [M]$^+$), 166 (89), 165 (43), 104 (89), 103 (25), 89 (11), 78 (100), 77 (38), 73 (43), 61 (12), 60 (19), 52 (11), 51 (25), 50 (14), 45 (43), 44 (15), 43 (18), 31 (10).

5.4.5.3. Darstellung von 1,4-BzB$_2$(D-Lyx*f*2,3H$_{-2}$)$_2$ (44)

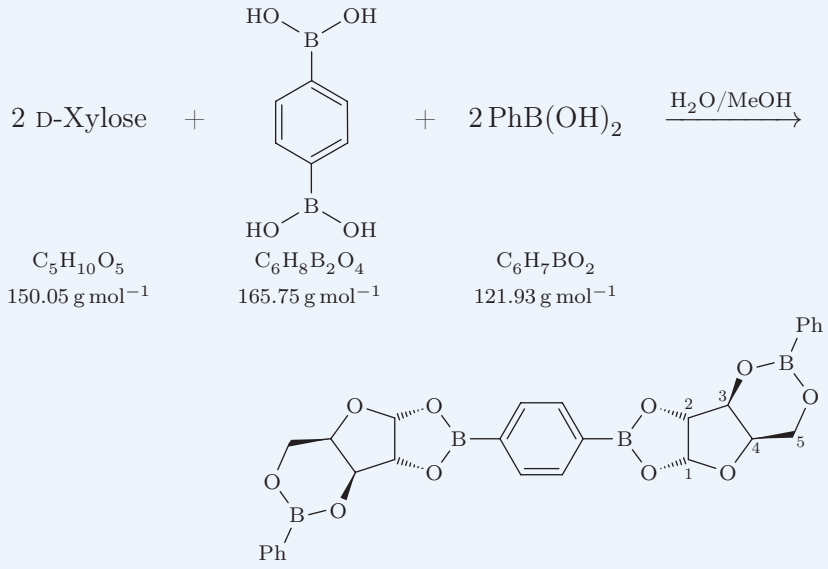


$C_5H_{10}O_5$ — 150.05 g mol^{-1} | $C_6H_8B_2O_4$ — 165.75 g mol^{-1} | $C_{16}H_{20}B_2O_{10}$ — 393.95 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von D-Lyxose (0.150 g, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) vorgelegt und 30 min gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 1,4-Benzoldiboronsäure (0.083 g, 0.50 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben und weitere 30 min gerührt. Das Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum gelingt nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.23 g).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 133.9, 133.5, 133.4, 133.0, 100.5 (C^1), 86.24/86.17 (C^2), 80.8/80.7 (C^3), 80.1 (C^4), 58.9 (C^5).

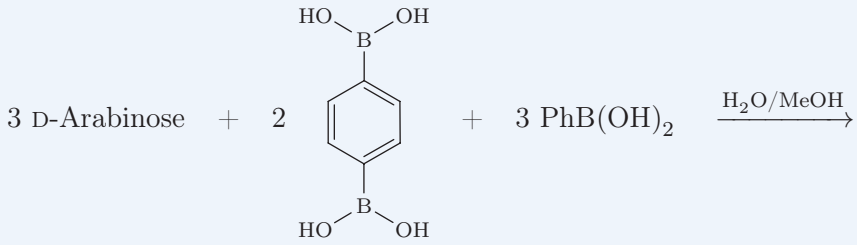
5.4.5.4. Darstellung von 1,4-BzB_2[PhB(α-D-Xyl$f$$H_{-4}$)]$_2$ (45)

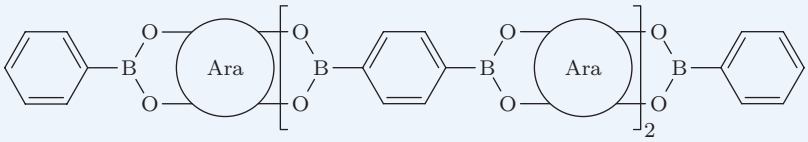


In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von D-Xylose (0.150 g, 1.00 mmol) in Wasser (5 mL) vorgelegt und 30 min gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 1,4-Benzoldiboronsäure (0.083 g, 0.50 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben. Nach weiteren 30 min wird eine Lösung von Phenylboronsäure (0.122 g, 1.00 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben. Das Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum gelingt nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.30 g).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 135.2, 134.1, 133.6, 128.6, 128.2, 105.5 (C^1), 86.3 (C^2), 74.8 (C^3), 73.8 (C^4), 60.4 (C^5).
MS (DEI$^+$) m/z (relative Intensität): 566 (100, $[M]^+$), 565 (83), 564 (29), 403 (24), 402 (16), 322 (39), 321 (19), 172 (29), 166 (37), 165 (18), 159 (76), 158 (19), 147 (28), 146 (34), 78 (33), 77 (15).

5.4.5.5. Darstellung von $(1,4\text{-}BzB_2)_2(PhB)_2(AraH_{-4})_3$ (46)



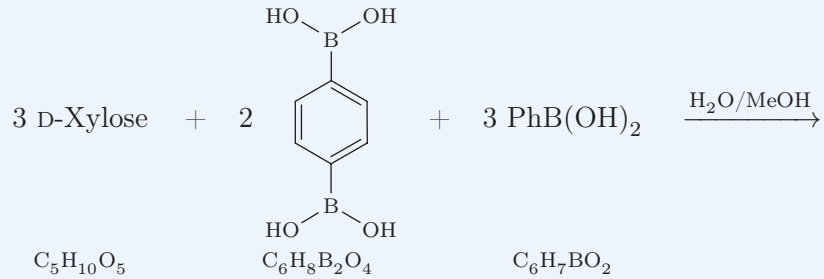


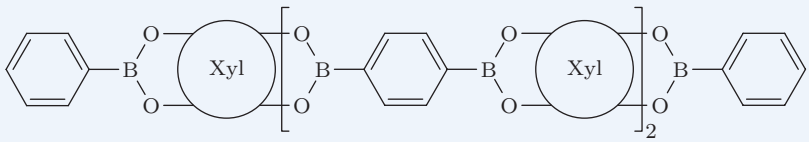
$C_{39}H_{36}B_6O_{15}$
809.56 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von D-Arabinose (0.225 g, 1.50 mmol) in Wasser (5 mL) vorgelegt und 30 min gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 1,4-Benzoldiboronsäure (0.166 g, 1.00 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben. Nach weiteren 30 min wird eine Lösung von Phenylboronsäure (0.122 g, 1.00 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben. Das Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum gelingt nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.45 g).

MS (DEI$^+$) m/z (relative Intensität): 810 (0.07), 809 (0.07, $[M]^+$), 642 (0.06), 641 (0.05), 566 (10), 565 (8), 322 (32), 321 (15), 172 (28), 160 (17), 159 (40), 147 (25), 146 (100), 145 (24), 105 (19), 104 (12), 96 (10), 78 (13), 43 (29).

5.4.5.6. Darstellung von $(1,4\text{-}BzB_2)_2(PhB)_2(XylH_{-4})_3$ (47)



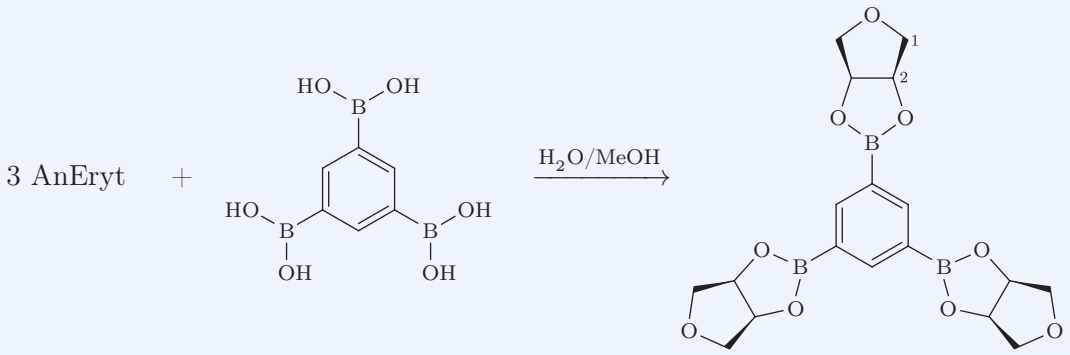


$C_{39}H_{36}B_6O_{15}$
809.56 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (100 mL) wird eine Lösung von D-Xylose (0.225 g, 1.50 mmol) in Wasser (5 mL) vorgelegt und 30 min gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 1,4-Benzoldiboronsäure (0.166 g, 1.00 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben. Nach weiteren 30 min wird eine Lösung von Phenylboronsäure (0.122 g, 1.00 mmol) in Methanol (2 mL) zugegeben. Das Entfernen des Lösemittels im Hochvakuum gelingt nicht vollständig. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.43 g).

MS (DEI$^+$) m/z (relative Intensität): 810 (0.35), 809 (0.39, [M]$^+$), 808 (0.25), 642 (0.35), 641 (0.28), 567 (27), 566 (94), 565 (78), 564 (28), 403 (20), 402 (13), 390 (11), 323 (12), 322 (65), 321 (30), 172 (36), 166 (39), 165 (19), 160 (17), 159 (100), 158 (25), 148 (14), 147 (45), 146 (53), 145 (12), 122 (10), 105 (35), 104 (55), 103 (17), 91 (21), 78 (53), 77 (21), 73 (11), 51 (13), 45 (16), 43 (20), 31 (10).

5.4.5.7. Darstellung von 1,3,5-$BzB_3(AnErytH_{-2})_3$ (48)



$C_4H_8O_3$
104.10 g mol^{-1}

$C_6H_9B_3O_6$
209.57 g mol^{-1}

$C_{18}H_{21}B_3O_9$
413.79 g mol^{-1}

In einem Rundkolben (10 mL) wird eine Lösung von Anhydroerythritol (0.156 g, 1.50 mmol) in Wasser (1 mL) vorgelegt. Anschließend wird eine Lösung von 1,3,5-Benzoltriboronsäure (0.105 g, 0.500 mmol) in Methanol (5 mL) zugegeben und 30 min gerührt. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abgetrennt und mit Wasser (3 mL) gewaschen wird. Das Lösemittels wird im Hochvakuum entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff (0.157 g, 0.379 mmol, 76 %).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (67.9 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 143.8, 81.8 (C^2), 73.8 (C^1).
$^{11}B\{^1H\}$-NMR (86.7 MHz, DMSO-d_6) δ/ppm: 30.9.
MS (DEI^+) m/z (relative Intensität): 414 (100, $[M]^+$), 413 (67), 412 (16), 383 (15), 371 (34), 370 (24), 69 (16).

A. Details der Röntgenstrukturanalysen

Tabelle A.1.: Details der Röntgenstrukturanalysen von **4**, **5**, **7** und **11**.

	4	**5**	**7**	**11**
Datensatz	mn103	ln713	ln493	mn114
Summenformel	$C_{10}H_{17}BO_3$	$C_{12}H_{21}BO_3$	$C_4H_7BO_4$	$C_6H_{11}BO_6$
$M/(\mathrm{g\,mol^{-1}})$	196.05	224.10	129.91	189.96
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Habitus	Block	Plättchen	Stab	Block
Größe ($\mathrm{mm^3}$)	$0.32 \times 0.21 \times 0.20$	$0.25 \times 0.08 \times 0.04$	$0.19 \times 0.07 \times 0.05$	$0.14 \times 0.10 \times 0.07$
T/K	200(2)	200(2)	200(2)	200(2)
$\lambda/\text{Å}$	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Kristallsystem	triklin	monoklin	tetragonal	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\,\overline{1}$	$P\,2_1/c$	$P\,4_3$	$P\,2_1\,2_1\,2_1$
$a/\text{Å}$	6.4815(2)	9.6806(3)	6.1168(2)	6.2382(5)
$b/\text{Å}$	12.1198(3)	12.7751(3)	6.1168(2)	9.2818(8)
$c/\text{Å}$	13.7281(3)	12.5558(4)	15.1008(5)	13.8306(10)
$\alpha/°$	91.402(2)	90	90	90
$\beta/°$	95.016(2)	126.324(2)	90	90
$\gamma/°$	103.8410(10)	90	90	90
$V/\text{Å}$	1041.93(5)	1251.05(7)	565.00(3)	800.82(11)
Z	4	4	4	4
$\varrho_{\mathrm{calc}}/(\mathrm{g\,cm^{-3}})$	1.250	1.190	1.527	1.576
$\mu/\mathrm{mm^{-1}}$	0.088	0.082	0.132	0.139
gemessene Reflexe	9111	5478	4135	5007
$\theta/°$	3.25–27.54	3.19–27.47	3.33–27.34	3.58–24.91
Indizierungsbereich	$-8 \leqslant h \leqslant 8$	$-12 \leqslant h \leqslant 12$	$-7 \leqslant h \leqslant 7$	$-7 \leqslant h \leqslant 7$
	$-15 \leqslant k \leqslant 15$	$-15 \leqslant k \leqslant 16$	$-7 \leqslant k \leqslant 7$	$-11 \leqslant k \leqslant 11$
	$-17 \leqslant l \leqslant 17$	$-16 \leqslant l \leqslant 16$	$-19 \leqslant l \leqslant 18$	$-16 \leqslant l \leqslant 16$
unabhängige Reflexe	4805	2864	659	839
beobachtete Reflexe[a]	3584	2068	613	736
R_{int}	0.0215	0.0193	0.0390	0.0738
R_σ	0.0341	0.0301	0.0213	0.0357
Reflexe in Verfeinerung	4805	2864	659	839
Parameter	255	147	85	121
Restraints	0	0	1	0
Wichtung	0.0562, 0.2718	0.0812, 0.2269	0.0601, 0.0296	0.0400, 0.0946
R_{all} (R_{obs})	0.0666 (0.0457)	0.0702 (0.0481)	0.0390 (0.0344)	0.0390 (0.0314)
wR_{all} (wR_{obs})	0.1236 (0.1110)	0.1489 (0.1335)	0.0877 (0.0842)	0.0741 (0.0708)
S	1.048	1.047	1.094	1.065
max. shift/esd	0.000	0.000	0.000	0.000
$\Delta\rho_{\mathrm{min/max}}/(e\text{Å}^{-3})$	−0.285, 0.316	−0.228, 0.230	−0.190, 0.215	−0.195, 0.145

[a] $I > 2\sigma(I)$

Tabelle A.2.: Details der Röntgenstrukturanalysen von **14**, **21**, **22** und **24**.

	14	**21**	**22**	**24**
Datensatz	nn029	ln462	mn003	nn414
Summenformel	$C_{18}H_{29}BO_7$	$C_{10}H_{11}BO_3$	$C_{11}H_{11}BO_5$	$C_{12}H_{15}BO_2$
$M/(\mathrm{g\,mol^{-1}})$	368.22	190.00	234.01	202.05
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Habitus	Block	Stab	Plättchen	Block
Größe ($\mathrm{mm^3}$)	$0.19 \times 0.12 \times 0.06$	$0.40 \times 0.23 \times 0.16$	$0.20 \times 0.10 \times 0.04$	$0.20 \times 0.14 \times 0.10$
T/K	200(2)	200	200(2)	200(2)
λ/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C\,2$	$P\,n\,m\,a$	$P\,2_1/c$	$P\,2_1/c$
a/Å	24.8998(16)	19.7040(6)	13.2515(8)	11.6962(3)
b/Å	5.7357(4)	10.6310(4)	4.3131(3)	8.6878(3)
c/Å	16.3105(10)	4.4711(2)	22.5748(13)	11.6530(3)
α/°	90	90	90	90
β/°	125.086(4)	90	124.117(4)	114.492(2)
γ/°	90	90	90	90
V/Å	1906.2(2)	936.58(6)	1068.20(12)	1077.56(5)
Z	4	4	4	4
$\varrho_{\mathrm{calc}}/(\mathrm{g\,cm^{-3}})$	1.283	1.347	1.455	1.245
$\mu/\mathrm{mm^{-1}}$	0.096	0.097	0.113	0.081
gemessene Reflexe	6371	6713	6731	8761
θ/°	3.14–24.97	2.82–27.49	3.57–25.00	3.51–27.48
Indizierungsbereich	$-29 \leqslant h \leqslant 29$	$-25 \leqslant h \leqslant 25$	$-15 \leqslant h \leqslant 15$	$-15 \leqslant h \leqslant 15$
	$-6 \leqslant k \leqslant 6$	$-13 \leqslant k \leqslant 13$	$-5 \leqslant k \leqslant 5$	$-11 \leqslant k \leqslant 11$
	$-19 \leqslant l \leqslant 19$	$-5 \leqslant l \leqslant 5$	$-26 \leqslant l \leqslant 26$	$-15 \leqslant l \leqslant 15$
unabhängige Reflexe	1858	1121	1866	2455
beobachtete Reflexe[a]	1274	921	1100	2036
R_{int}	0.0551	0.0303	0.0737	0.0252
R_σ	0.0454	0.0191	0.0563	0.0216
Reflexe in Verfeinerung	1858	1121	1866	2455
Parameter	220	71	156	136
Restraints	28	0	0	0
Wichtung	0.1005, 2.8240	0.0587, 0.1646	0.0901, 0.0000	0.0570, 0.2259
R_{all} (R_{obs})	0.1018 (0.0683)	0.0470 (0.0374)	0.1082 (0.0565)	0.0485 (0.0403)
wR_{all} (wR_{obs})	0.2013 (0.1788)	0.1086 (0.1014)	0.1553 (0.1335)	0.1192 (0.1133)
S	1.065	1.057	0.959	1.093
max. shift/esd	0.000	0.000	0.000	0.000
$\Delta\rho_{\mathrm{min/max}}/(e\mathrm{Å}^{-3})$	−0.238, 0.590	−0.164, 0.241	−0.237, 0.238	−0.174, 0.238

[a] $I > 2\sigma(I)$

Tabelle A.3.: Details der Röntgenstrukturanalysen von **25**, **27**, **28** und **32**.

	25	**27**	**28**	**32**
Datensatz	nn419	nn410	nn159	on008
Summenformel	$C_{12}H_{15}BO_5$	$C_{19}H_{20}B_2O_6$	$C_{24}H_{23}B_3O_6$	$C_{17}H_{18}B_2N_2O_{11}$
$M/(\mathrm{g\,mol^{-1}})$	250.05	365.97	439.85	447.95
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Habitus	Block	Stab	Plättchen	Block
Größe ($\mathrm{mm^3}$)	$0.30 \times 0.09 \times 0.06$	$0.35 \times 0.12 \times 0.07$	$0.25 \times 0.17 \times 0.05$	$0.26 \times 0.23 \times 0.20$
T/K	200(2)	200(2)	200	173(2)
λ/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\,2_1\,2_1\,2_1$	$C\,2$	$P\,\overline{1}$	$P\,1$
a/Å	4.55820(10)	23.1310(6)	6.1372(2)	6.5839(5)
b/Å	13.3381(4)	4.9797(2)	8.9473(3)	12.1937(9)
c/Å	20.6215(5)	16.7042(5)	21.5487(6)	13.7347(9)
α/°	90	90	94.1560(15)	114.473(4)
β/°	90	107.4043(17)	97.5108(18)	92.913(4)
γ/°	90	90	104.3172(16)	100.835(4)
V/Å	1253.74(6)	1835.99(10)	1129.90(6)	975.42(12)
Z	4	4	2	2
$\varrho_{\mathrm{calc}}/(\mathrm{g\,cm^{-3}})$	1.325	1.324	1.293	1.525
$\mu/\mathrm{mm^{-1}}$	0.101	0.096	0.089	0.126
gemessene Reflexe	8086	5838	7521	6371
θ/°	3.33–25.02	3.53–24.97	3.20–25.00	3.18–25.27
Indizierungsbereich	$-5 \leqslant h \leqslant 5$	$-27 \leqslant h \leqslant 27$	$-7 \leqslant h \leqslant 7$	$-7 \leqslant h \leqslant 7$
	$-15 \leqslant k \leqslant 15$	$-5 \leqslant k \leqslant 5$	$-10 \leqslant k \leqslant 10$	$-14 \leqslant k \leqslant 14$
	$-24 \leqslant l \leqslant 24$	$-19 \leqslant l \leqslant 19$	$-25 \leqslant l \leqslant 25$	$-16 \leqslant l \leqslant 16$
unabhängige Reflexe	1338	1797	3981	3475
beobachtete Reflexe[a]	1239	1607	2915	2927
R_{int}	0.0339	0.0297	0.0240	0.0284
R_σ	0.0197	0.0248	0.0334	0.0409
Reflexe in Verfeinerung	1338	1797	3981	3475
Parameter	166	246	330	577
Restraints	0	1	96	3
Wichtung	0.0272, 0.5632	0.0555, 0.4498	0.0527, 0.2422	0.0704, 0.0889
R_{all} (R_{obs})	0.0372 (0.0338)	0.0370 (0.0327)	0.0649 (0.0433)	0.0538 (0.0416)
wR_{all} (wR_{obs})	0.0986 (0.0968)	0.0946 (0.0914)	0.1226 (0.1106)	0.1114 (0.1026)
S	1.276	1.061	1.085	1.024
max. shift/esd	0.000	0.000	0.000	0.000
$\Delta\rho_{\mathrm{min/max}}/(e\mathrm{Å}^{-3})$	−0.136, 0.137	−0.136, 0.124	−0.155, 0.167	−0.209, 0.187

[a] $I > 2\sigma(I)$

Tabelle A.4.: Details der Röntgenstrukturanalysen von **33**, **34**, **35** und *rac*-**35**.

	33	**34**	**35**	*rac*-**35**
Datensatz	nn147	oo017	nn422	nn195
Summenformel	$C_{17}H_{16}B_2O_5$	$C_{19}H_{20}B_2O_7$	$C_{17}H_{16}B_2O_5$	$C_{17}H_{16}B_2O_5$
$M/(\mathrm{g\,mol^{-1}})$	321.92	381.97	321.92	321.92
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Habitus	Plättchen	Plättchen	Stab	Stab
Größe ($\mathrm{mm^3}$)	$0.15 \times 0.11 \times 0.04$	$0.47 \times 0.34 \times 0.10$	$0.28 \times 0.13 \times 0.05$	$0.26 \times 0.06 \times 0.04$
T/K	200(2)	173(2)	200(2)	200(2)
λ/Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Diffraktometer	KappaCCD	Oxford XCalibur 3	KappaCCD	KappaCCD
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P\,2_1\,2_1\,2_1$	$P\,2_1$	$P\,2_1\,2_1\,2_1$	$P\,2_1/c$
a/Å	9.3280(3)	6.4038(14)	5.09670(10)	16.8525(4)
b/Å	10.1307(3)	7.2902(7)	16.5143(5)	5.05010(10)
c/Å	17.0563(5)	20.0481(17)	18.6847(5)	21.4143(4)
α/°	90	90	90	90
β/°	90	98.050(12)	90	121.1100(10)
γ/°	90	90	90	90
V/Å	1611.81(8)	926.7(2)	1572.66(7)	1560.38(6)
Z	4	2	4	4
$\varrho_{\mathrm{calc}}/(\mathrm{g\,cm^{-3}})$	1.327	1.369	1.360	1.370
$\mu/\mathrm{mm^{-1}}$	0.095	0.102	0.097	0.098
Absorptionskorrektur		multi-scan		
T_{min}, T_{max}		0.83708, 1.00000		
gemessene Reflexe	12762	6457	9913	12183
θ/°	3.20–27.48	4.25–26.28	3.50–25.04	3.63–27.49
Indizierungsbereich	$-12 \leqslant h \leqslant 12$	$-5 \leqslant h \leqslant 7$	$-5 \leqslant h \leqslant 6$	$-21 \leqslant h \leqslant 21$
	$-12 \leqslant k \leqslant 13$	$-9 \leqslant k \leqslant 8$	$-19 \leqslant k \leqslant 19$	$-6 \leqslant k \leqslant 6$
	$-22 \leqslant l \leqslant 22$	$-24 \leqslant l \leqslant 21$	$-21 \leqslant l \leqslant 22$	$-26 \leqslant l \leqslant 27$
unabhängige Reflexe	2107	2003	1631	3576
beobachtete Reflexe[a]	1578	1528	1498	2842
R_{int}	0.0519	0.0284	0.0388	0.0304
R_σ	0.0291	0.0379	0.0231	0.0329
Reflexe in Verfeinerung	2107	2003	1631	3576
Parameter	218	255	217	217
Restraints	0	1	0	0
Wichtung	0.0647, 0.0000	0.0575, 0.0000	0.0843, 0.2692	0.0527, 0.2612
R_{all} (R_{obs})	0.0591 (0.0370)	0.0562 (0.0401)	0.0478 (0.0436)	0.0526 (0.0411)
wR_{all} (wR_{obs})	0.1019 (0.0921)	0.0965 (0.0920)	0.1310 (0.1272)	0.1135 (0.1054)
S	1.061	0.991	1.140	1.043
max. shift/esd	0.000	0.000	0.000	0.001
$\Delta\rho_{\mathrm{min/max}}/(e\mathrm{Å}^{-3})$	−0.198, 0.201	−0.162, 0.441	−0.193, 0.166	−0.240, 0.152

[a] $I > 2\sigma(I)$

Tabelle A.5.: Details der Röntgenstrukturanalysen von **36**, **37**, **39** und **40**.

	36	**37**	**39**	**40**
Datensatz	nn213	on015	oo088	nn381
Summenformel	$C_{11}H_{13}BO_5$	$C_{17}H_{14}B_2N_2O_9$	$C_{18}H_{18}B_2O_6$	$C_{18}H_{18}B_2O_6$
$M/(\mathrm{g\,mol^{-1}})$	236.02	411.92	351.94	351.94
Farbe	farblos	farblos	farblos	farblos
Habitus	Plättchen	Plättchen	Plättchen	Plättchen
Größe ($\mathrm{mm^3}$)	$0.06 \times 0.04 \times 0.01$	$0.30 \times 0.10 \times 0.03$	$0.27 \times 0.24 \times 0.05$	$0.38 \times 0.14 \times 0.05$
T/K	200	173(2)	173(2)	200(2)
λ/Å	0.71073	0.71073	0.7107	0.71073
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	Oxford XCalibur 3	KappaCCD
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\,2_1\,2_1\,2_1$	$P\,2_1\,2_1\,2_1$	$P\,2_1$	$P\,\overline{1}$
a/Å	4.5593(3)	8.5672(3)	4.5267(7)	6.3278(4)
b/Å	6.3236(7)	11.8401(3)	12.535(3)	9.5894(8)
c/Å	37.906(4)	17.5654(6)	14.978(6)	14.5982(10)
α/°	90	90	90	80.436(3)
β/°	90	90	96.96(2)	84.108(4)
γ/°	90	90	90	87.631(4)
V/Å	1092.88(18)	1781.77(10)	843.6(4)	868.62(11)
Z	4	4	2	2
$\varrho_{\mathrm{calc}}/(\mathrm{g\,cm^{-3}})$	1.434	1.536	1.385	1.346
$\mu/\mathrm{mm^{-1}}$	0.111	0.123	0.101	0.098
Absorptionskorrektur			multi-scan	
T_{min}, T_{max}			0.98922, 1.00000	
gemessene Reflexe	3486	11446	6452	5727
θ/°	3.60–25.04	3.16–24.98	4.24–26.31	3.24–25.11
Indizierungsbereich	$-3 \leqslant h \leqslant 4$	$-10 \leqslant h \leqslant 10$	$-5 \leqslant h \leqslant 5$	$-7 \leqslant h \leqslant 7$
	$-6 \leqslant k \leqslant 6$	$-14 \leqslant k \leqslant 14$	$-15 \leqslant k \leqslant 15$	$-11 \leqslant k \leqslant 11$
	$-41 \leqslant l \leqslant 31$	$-20 \leqslant l \leqslant 20$	$-18 \leqslant l \leqslant 17$	$-17 \leqslant l \leqslant 17$
unabhängige Reflexe	993	1801	1805	3083
beobachtete Reflexe[a]	708	1640	1460	2235
R_{int}	0.0459	0.0457	0.0271	0.0340
R_σ	0.0539	0.0303	0.0348	0.0459
Reflexe in Verfeinerung	993	1801	1805	3083
Parameter	167	271	236	237
Restraints	0	0	1	0
Wichtung	0.0569, 0.4398	0.0475, 0.3200	0.0335, 0.0000	0.0493, 0.2596
R_{all} (R_{obs})	0.0881 (0.0534)	0.0390 (0.0341)	0.0370 (0.0273)	0.0668 (0.0436)
$\mathrm{w}R_{\mathrm{all}}$ ($\mathrm{w}R_{\mathrm{obs}}$)	0.1286 (0.1129)	0.0867 (0.0836)	0.0571 (0.0553)	0.1244 (0.1124)
S	1.088	1.117	0.920	1.082
max. shift/esd	0.000	0.000	0.000	0.000
$\Delta\rho_{\mathrm{min/max}}/(e\mathrm{Å}^{-3})$	−0.215, 0.237	−0.159, 0.147	−0.147, 0.114	−0.159, 0.176

[a] $I > 2\sigma(I)$

Tabelle A.6.: Details der Röntgenstrukturanalysen von **42** und **48**.

	42	**48**
Datensatz	nn425	nn405
Summenformel	$C_{18}H_{24}B_2O_4$	$C_{18}H_{21}B_3O_9$
M/(g mol^{-1})	325.99	413.78
Farbe	farblos	farblos
Habitus	Stab	Block
Größe (mm^3)	0.21 × 0.06 × 0.05	0.25 × 0.20 × 0.18
T/K	200(2)	200(2)
λ/Å	0.71073	0.71073
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Kristallsystem	monoklin	trigonal
Raumgruppe	$P\,2_1/c$	$R\,3\,m$
a/Å	6.2291(5)	17.7541(5)
b/Å	14.9103(12)	17.7541(5)
c/Å	10.3034(8)	5.3559(2)
α/°	90	90
β/°	120.255(5)	90
γ/°	90	120
V/Å	826.61(11)	1462.04(8)
Z	2	3
ϱ_{calc}/(g cm^{-3})	1.310	1.410
μ/mm^{-1}	0.088	0.109
gemessene Reflexe	5231	4111
θ/°	3.56–24.99	3.98–27.42
Indizierungsbereich	$-6 \leqslant h \leqslant 7$	$-22 \leqslant h \leqslant 22$
	$-17 \leqslant k \leqslant 17$	$-22 \leqslant k \leqslant 22$
	$-12 \leqslant l \leqslant 12$	$-6 \leqslant l \leqslant 6$
unabhängige Reflexe	1457	403
beobachtete Reflexe[a]	1199	400
R_{int}	0.0522	0.0197
R_σ	0.0344	0.0102
Reflexe in Verfeinerung	1457	403
Parameter	109	52
Restraints	0	1
Wichtung	0.1096, 1.8670	0.0461, 0.6223
R_{all} (R_{obs})	0.1058 (0.0939)	0.0259 (0.0258)
wR_{all} (wR_{obs})	0.2810 (0.2757)	0.0743 (0.0742)
S	1.196	1.147
max. shift/esd	0.000	0.000
$\Delta\rho_{\mathrm{min/max}}$/($e$Å^{-3})	−0.234, 0.524	−0.206, 0.232

[a] $I > 2\sigma(I)$

B. Projektionen der Elementarzellen

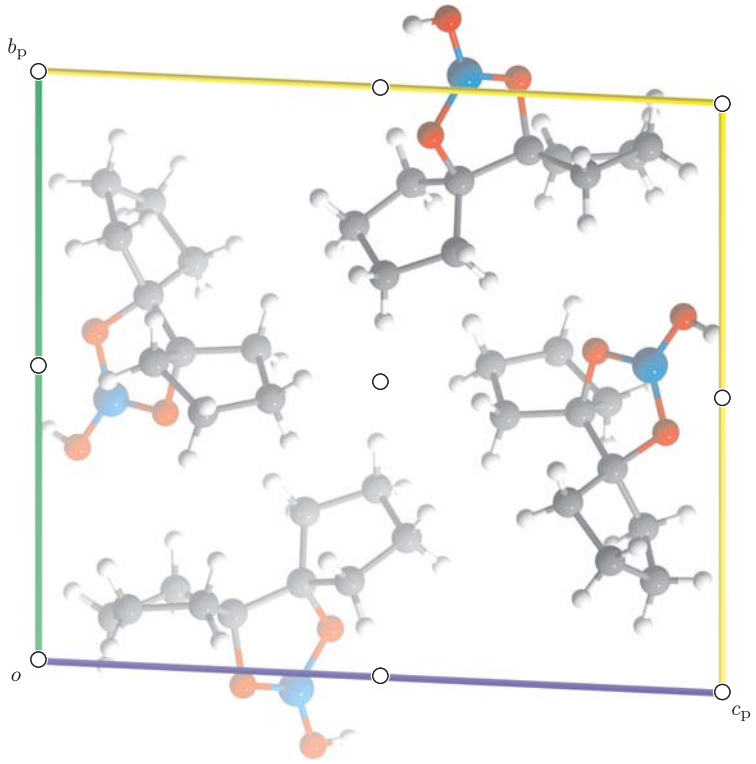


Abbildung B.1.: Projektion der Elementarzelle von B(OH)(BcptdH$_{-2}$) in Kristallen von **4** entlang [1 0 0].

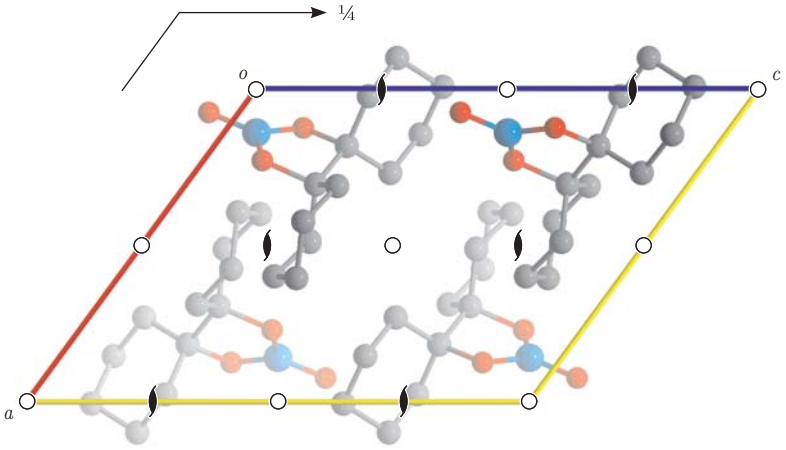


Abbildung B.2.: Projektion der Elementarzelle von B(OH)(BchxdH$_{-2}$) in Kristallen von **5** entlang [0 1 0].

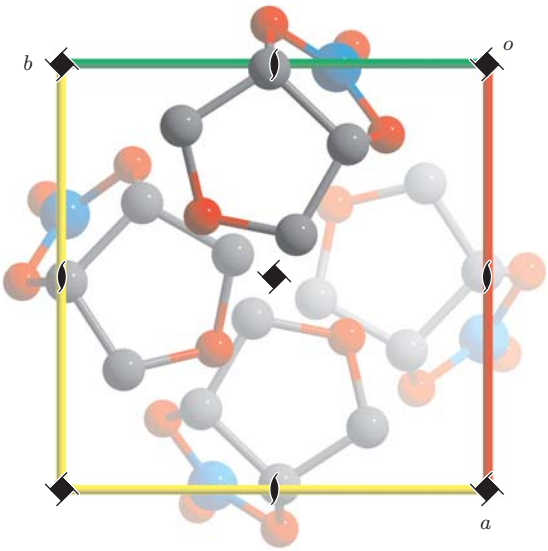


Abbildung B.3.: Projektion der Elementarzelle von B(OH)(AnErytH$_{-2}$) in Kristallen von **7** entlang [0 0 1].

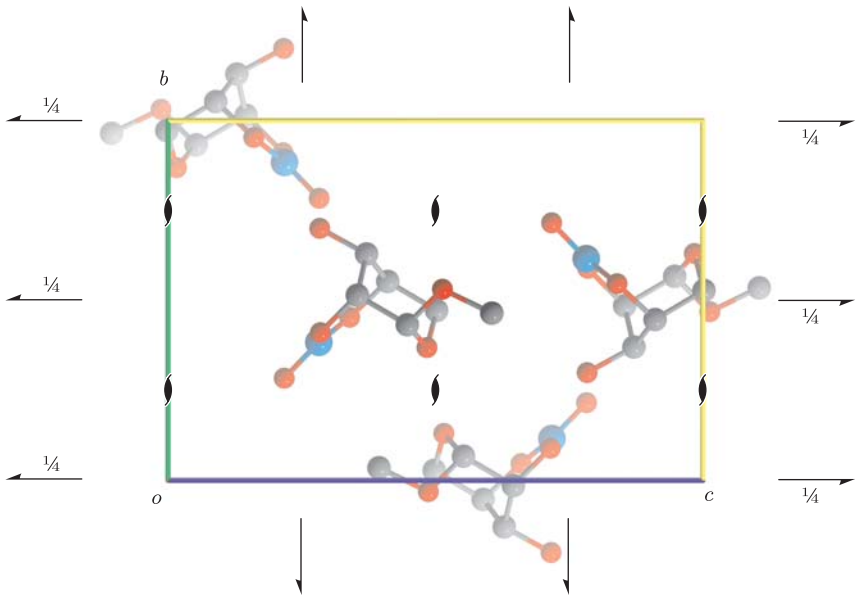


Abbildung B.4.: Projektion der Elementarzelle von B(OH)(Me-β-D-Rib*p*2,4H$_{-2}$) in Kristallen von **11** entlang [1 0 0].

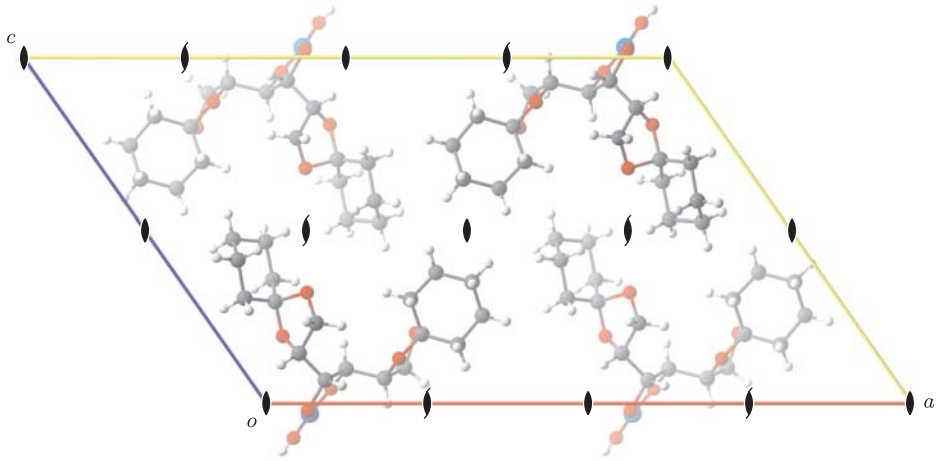


Abbildung B.5.: Projektion der Elementarzelle von B(OH)(Chx$_2$-D-Man-olH$_{-2}$) in Kristallen von **14** entlang [0 1 0].

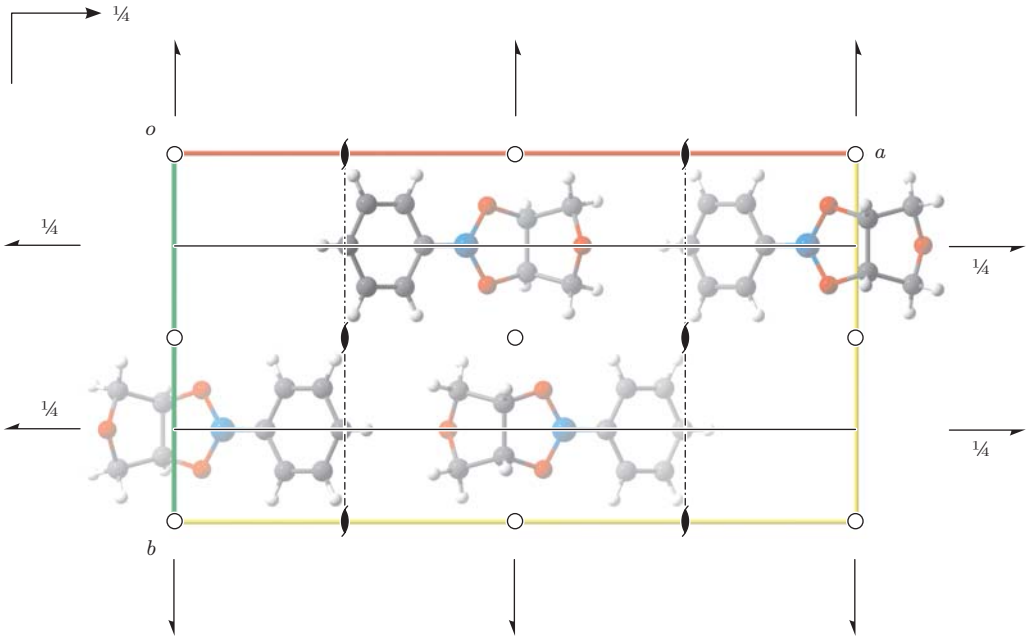


Abbildung B.6.: Projektion der Elementarzelle von PhB(AnErytH$_{-2}$) in Kristallen von **21** entlang [0 0 1].

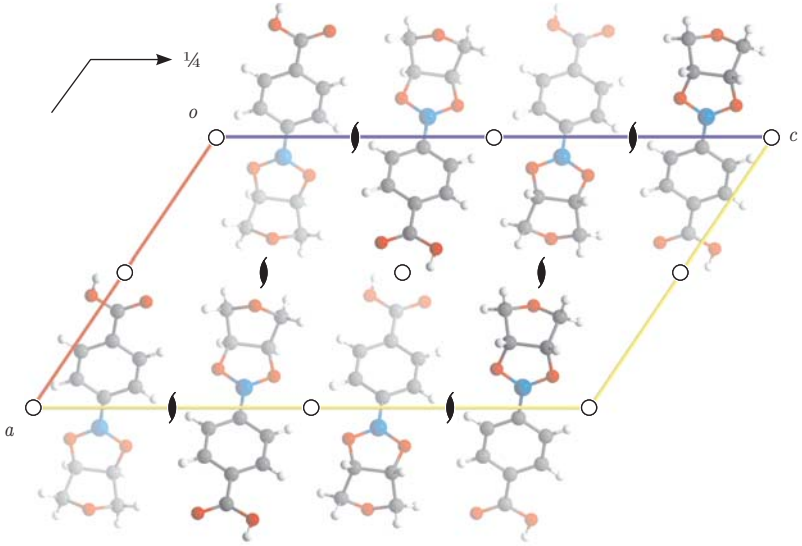


Abbildung B.7.: Projektion der Elementarzelle von CbPhB(AnErytH$_{-2}$) in Kristallen von **22** entlang [0 1 0].

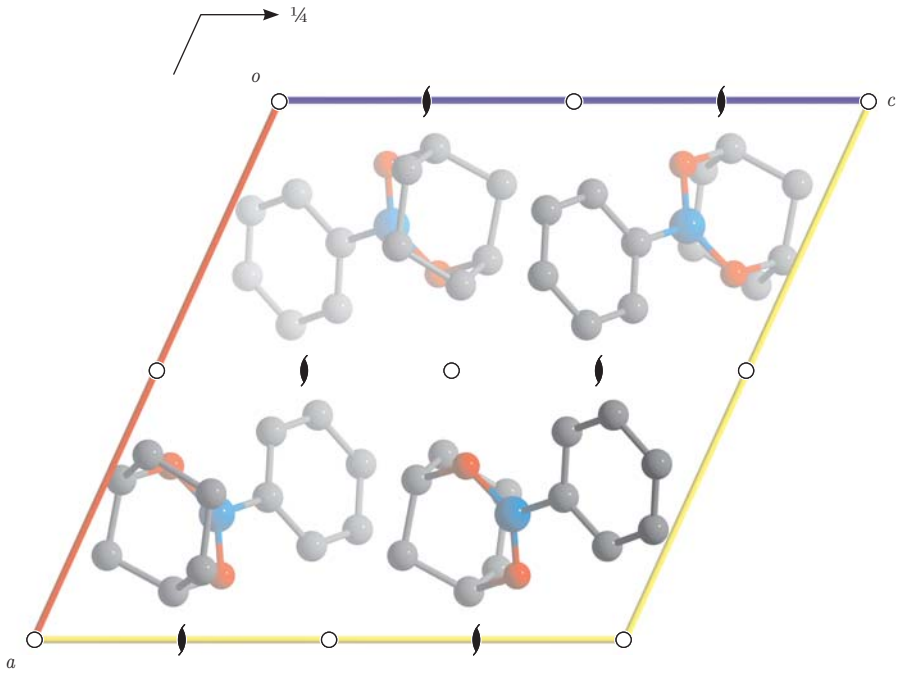


Abbildung B.8.: Projektion der Elementarzelle von PhB(*cis*-1,3-ChxdH$_{-2}$) in Kristallen von **24** entlang [0 1 0].

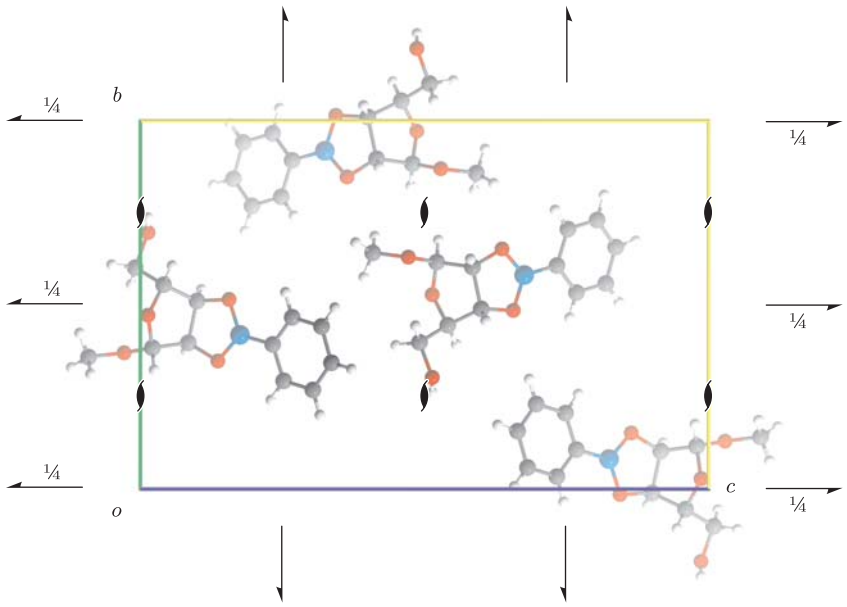


Abbildung B.9.: Projektion der Elementarzelle von PhB(Me-β-D-Rib*f*2,3H$_{-2}$) in Kristallen von **25** entlang [1 0 0].

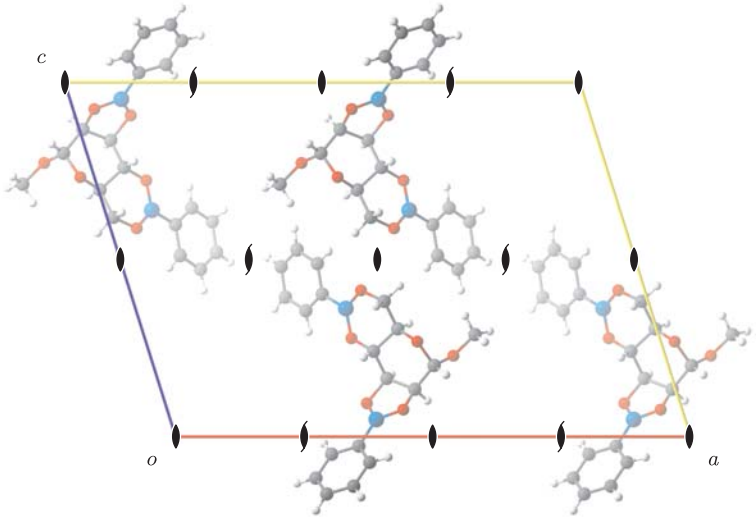


Abbildung B.10.: Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_2$(Me-α-D-Man*p*H$_{-4}$) in Kristallen von **27** entlang [0 1 0].

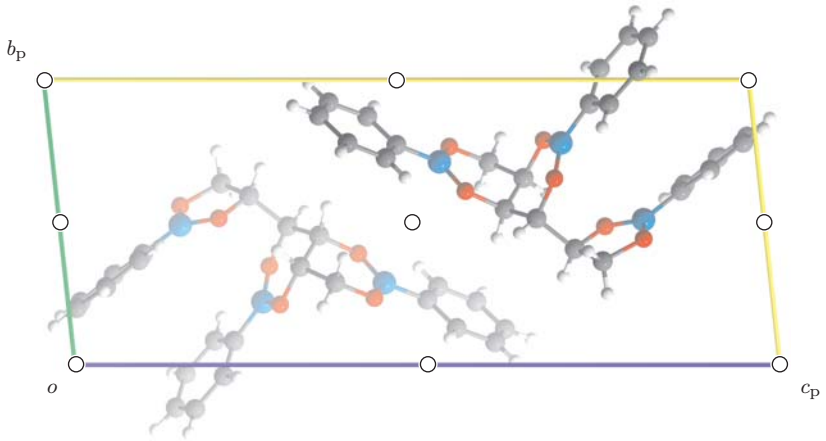


Abbildung B.11.: Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_3$(Gal-olH$_{-6}$) in Kristallen von **28** entlang [1 0 0].

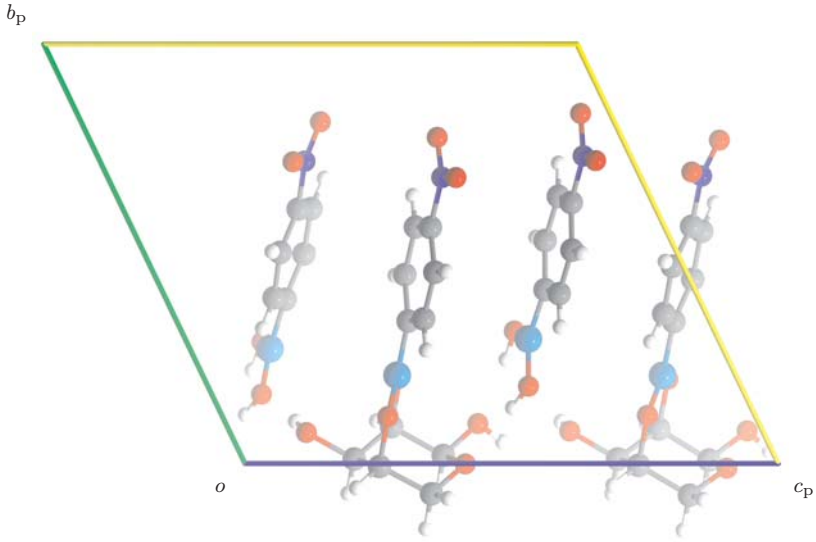


Abbildung B.12.: Projektion der Elementarzelle von $NO_2PhB(\alpha\text{-D-Rib}p2,4H_{-2}) \cdot NO_2PhB(OH)_2$ (**32** $\cdot NO_2PhB(OH)_2$) entlang [1 0 0].

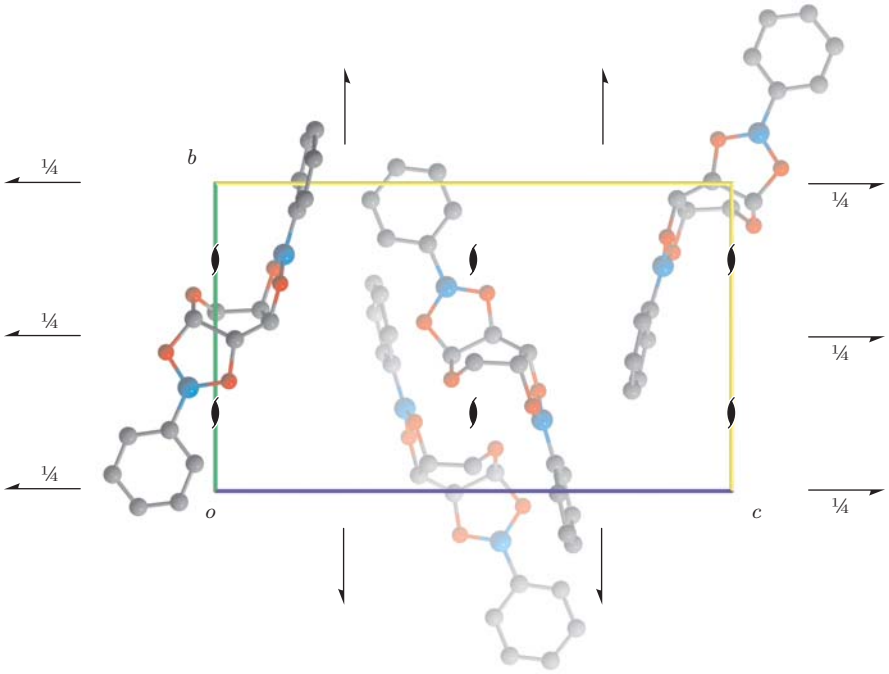


Abbildung B.13.: Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_2(\beta\text{-D-Ara}p\text{H}_{-4})$ (**33**) entlang [1 0 0].

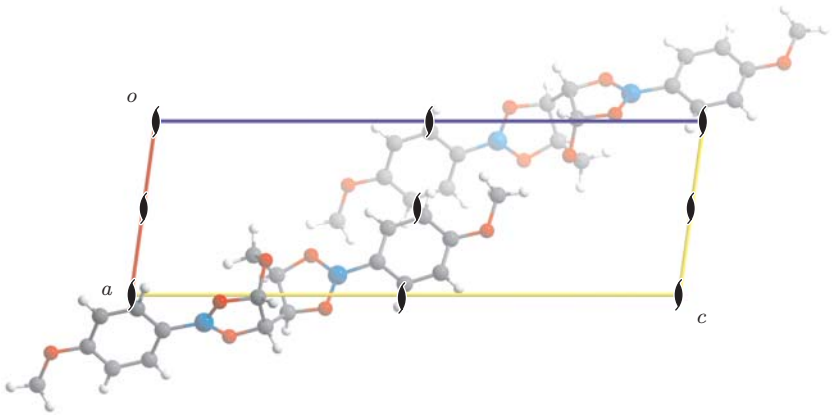


Abbildung B.14.: Projektion der Elementarzelle von $(MeOPhB)_2$(β-D-Ara*p*H_{-4}) (**34**) entlang [0 1 0].

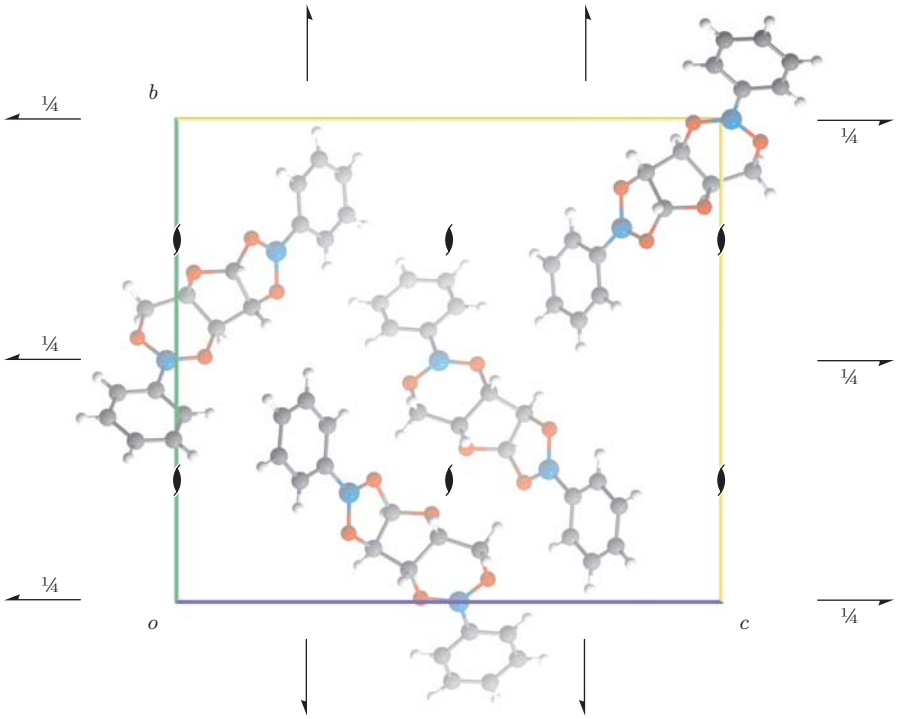


Abbildung B.15.: Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_2(\alpha\text{-D-Xyl}f\text{H}_{-4})$ (**35**) entlang [1 0 0].

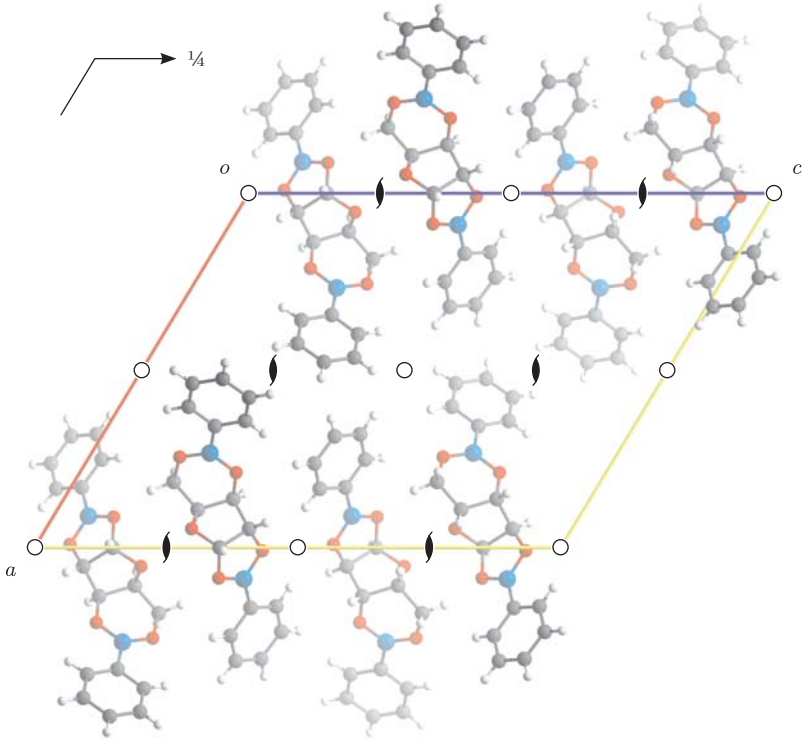


Abbildung B.16.: Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_2$(α-D-Xyl*f*H_{-4}) (*rac*-**35**) entlang [0 1 0].

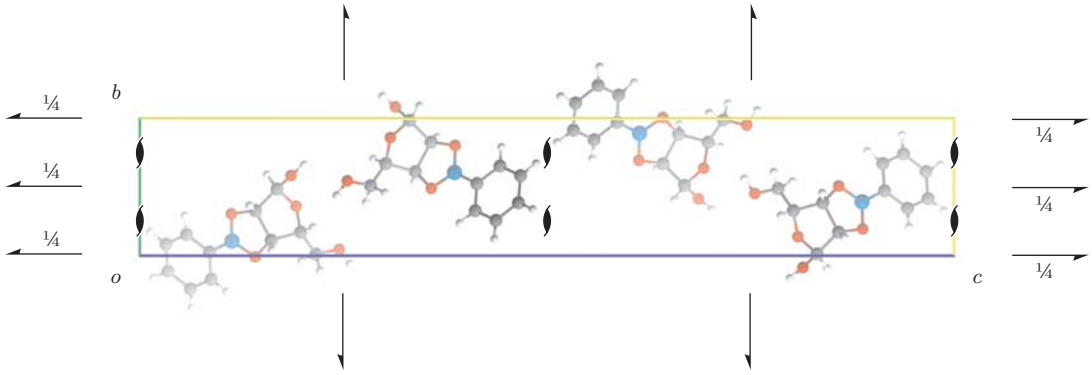


Abbildung B.17.: Projektion der Elementarzelle von PhB(α-D-Lyx*f*2,3H_{-2}) (**36**) entlang [1 0 0].

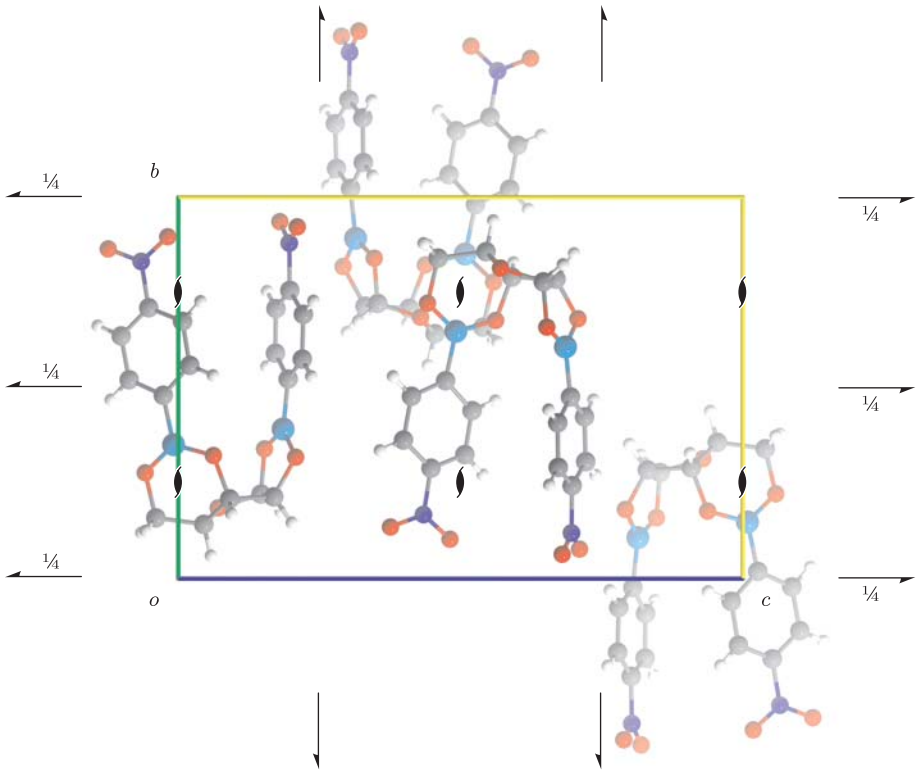


Abbildung B.18.: Projektion der Elementarzelle von $(NO_2PhB)_2$(β-D-Lyx*f*H$_{-4}$) (**37**) entlang [1 0 0].

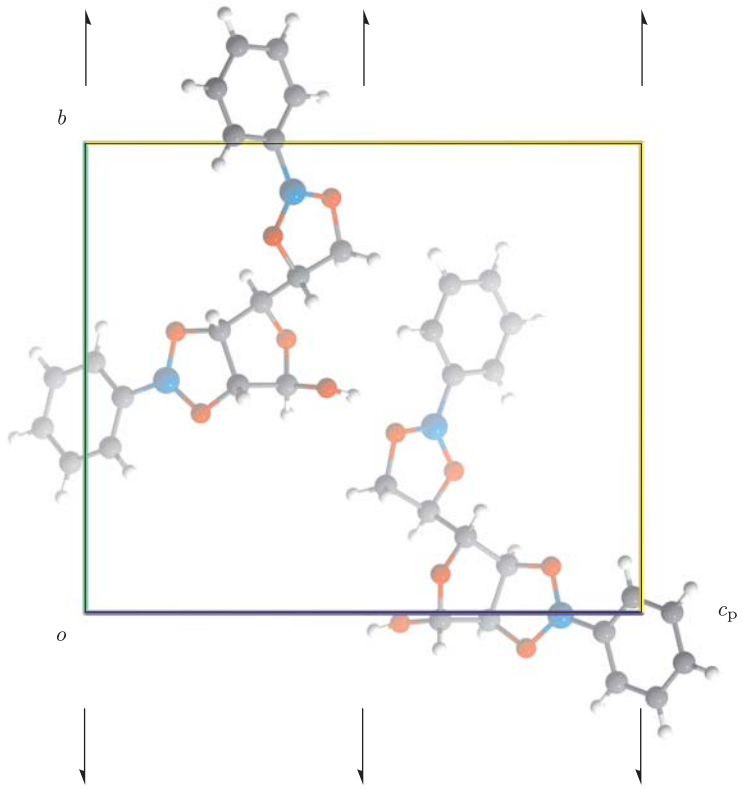


Abbildung B.19.: Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_2$(β-D-All*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**39**) entlang [1 0 0].

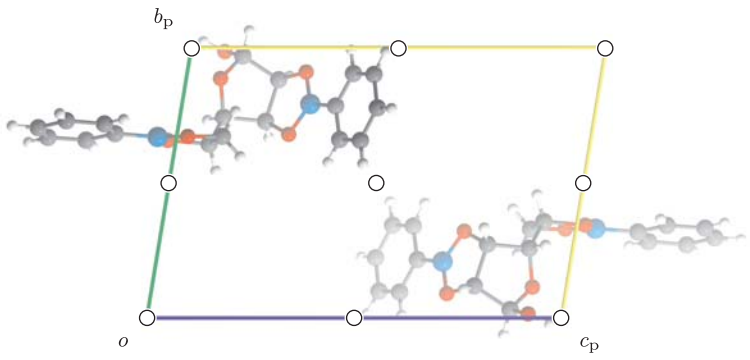


Abbildung B.20.: Projektion der Elementarzelle von $(PhB)_2$(α-D-Man*f*2,3;5,6H$_{-4}$) (**40**) entlang [1 0 0].

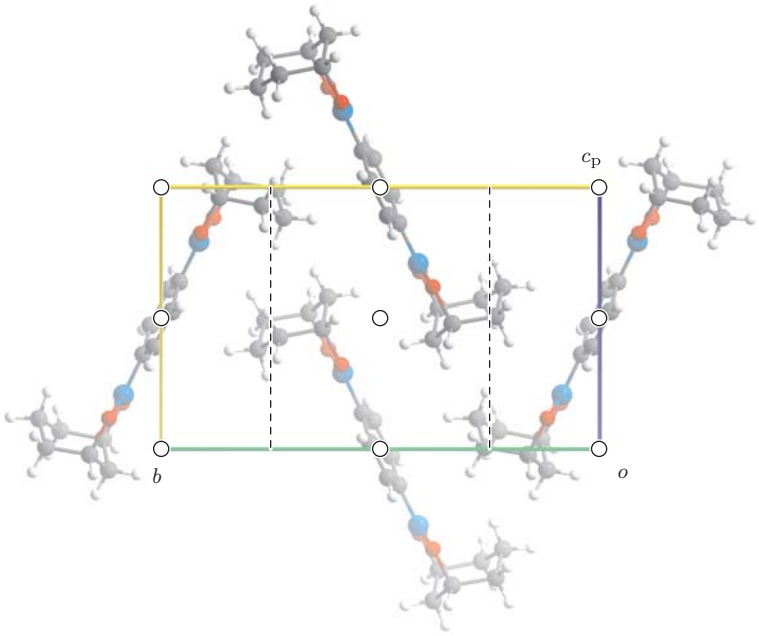


Abbildung B.21.: Projektion der Elementarzelle von 1,4-BzB_2(*cis*-1,3-$ChxdH_{-2})_2$ (**42**) entlang [1 0 0].

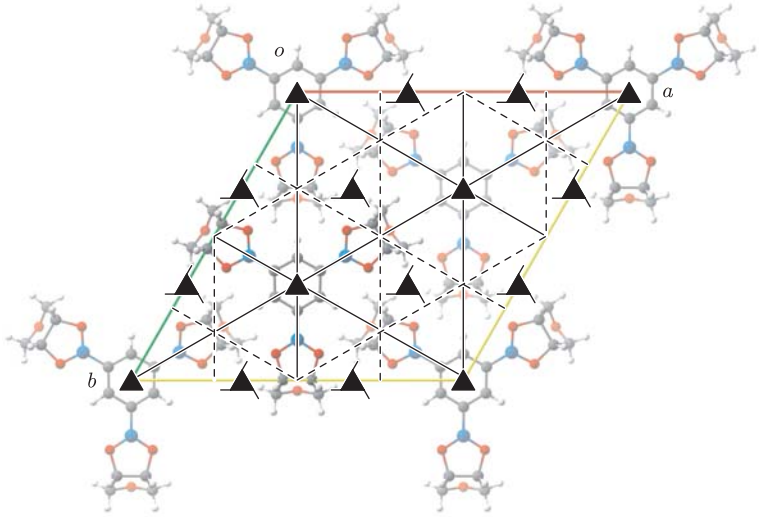


Abbildung B.22.: Projektion der Elementarzelle von 1,3,5-BzB_3($AnErytH_{-2})_3$ (**48**) entlang [0 0 1].

Quellen und Hilfsmittel

[1] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2647–2649.

[2] P. Klüfers, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1496–1498.

[3] P. Klüfers, P. Mayer, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *54*, 583–586.

[4] K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 541–543.

[5] K. Benner, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2000**, *327*, 287–292.

[6] K. Benner, P. Klüfers, M. Vogt, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1088–1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1058–1062.

[7] P. Klüfers, O. Labisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1441–1445.

[8] P. Klüfers, F. Kopp, M. Vogt, *Chem.–Eur. J.* **2004**, *10*, 4538–4545.

[9] X. Kästele, P. Klüfers, F. Kopp, J. Schuhmacher, M. Vogt, *Chem.–Eur. J.* **2005**, *11*, 6326–6346.

[10] P. Klüfers, C. Vogler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 908–912.

[11] P. Klüfers, M. M. Reichvilser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 384–396.

[12] R. Betz, M. Pfister, M. M. Reichvilser, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1393–1396.

[13] F. W. Roeßner, *Alkylendioxy-λ^6-tellane*, Master-Arbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2008**.

[14] R. Betz, M. Stapel, M. Pfister, F. W. Roeßner, M. M. Reichvilser, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2391–2396.

[15] R. Betz, P. Klüfers, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 925–935.

[16] R. Betz, M. M. Reichvilser, E. Schumi, C. Miller, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1204–1208.

[17] R. Betz, unveröffentlichte Forschungsergebnisse.

[18] C. T. G. Knight, S. D. Kinrade, *A primer on the aqueous chemistry of silicon.* In *Studies in Plant Science*, Band 8, 57–84; Elsevier Science B.V., **2001**.

[19] N. Poulsen, M. Sumper, N. Kröger, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2003**, *100*, 12075–12080.

[20] W. E. Müller, A. Krasko, G. L. Pennec, H. C. Schröder, *Microsc. Res. Tech.* **2003**, *62*, 368–377.

[21] M. Sumper, N. Kröger, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2059–2065.

[22] J. E. Schulten, *Silicium-Bindungsstellen an* D-*Ribose,* D-*Glucose und -Derivaten*, Master-Arbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2009**.

[23] I. Rechenberg, I. Santibáñez-Koref, *Filigrane Leichtbauwerke nach dem Vorbild von Kieselalgen*, Technische Universität Berlin, Referat für Presse und Information, Medieninformation Nr. 166/2008.

[24] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 102. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.

[25] M. Van Duin, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom, H. Van Bekkum, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2901–2911.

[26] M. Van Duin, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom, H. Van Bekkum, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3411–3421.

[27] C. F. Bell, R. D. Beauchamp, E. L. Short, *Carbohydr. Res.* **1986**, *147*, 191–203.

[28] A. Weissbach, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 329–330.

[29] C. T. Grainger, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1981**, *37*, 563–568.

[30] T. Goto, M. Nagao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, *47*, 246.

[31] L. Lamandé, D. Boyer, A. Munoz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 1–29.

[32] M. Bishop, S. G. Bott, A. R. Barron, *Dalton Trans.* **2000**, 3100–3105.

[33] J. G. Dawber, S. I. E. Green, J. C. Dawber, S. Gabrail, *Faraday Trans.* **1988**, *84*, 41–56.

[34] O. Noble, F. R. Taravel, *Carbohydr. Res.* **1988**, *184*, 236–243.

[35] K. Benner, P. Klüfers, O. Labisch, *Carbohydr. Res.* **2007**, *342*, 2801–2806.

[36] R. van den Berg, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Carbohydr. Res.* **1994**, *253*, 1–12.

[37] S. Green, A. Nelson, S. Warriner, B. Whittaker, *Perkin Trans.* **2000**, 4403–4408.

[38] M. Z. Visi, C. B. Knobler, J. J. Owen, M. I. Khan, D. M. Schubert, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 538–545.

[39] R. E. Rippere, V. K. La Mer, *J. Phys. Chem.* **1943**, *47*, 204–234.

[40] S. Kuribayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1045–1048.

[41] K. Rossi, K. Pihlaja, *Acta Chem. Scand.* **1985**, *39B*, 671–683.

[42] N. Bachelier, J.-F. Verchere, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2009–2017.

[43] A. Lang, J. Knizek, H. Nöth, S. Schur, M. Thomann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 901–907.

[44] S. A. Westcott, H. P. Blom, T. B. Marder, R. T. Baker, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2175–2182.

[45] W. Clegg, A. J. Scott, C. Dai, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, L. J. Farrugia, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 2545–2547.

[46] V. Montiel-Palma, M. Lumbierres, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5624–5625.

[47] D. J. Harrison, N. C. Tam, C. M. Vogels, R. F. Langler, R. T. Baker, A. Decken, S. A. Westcott, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8493–8496.

[48] S. Hawkeswood, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2005**, 2182–2187.

[49] I. M. Malkowsky, R. Fröhlich, U. Griesbach, H. Pütter, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 1690–1697.

[50] V. J. Heintz, W. A. Freeman, T. A. Keiderling, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2319–2324.

[51] Z. Taira, K. Osaki, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 509–512.

[52] T. D. James, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2038–2050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1910–1922.

[53] T. James, S. Shinkai, *Top. Curr. Chem.* **2002**, *218*, 159–200.

[54] H. Fang, G. Kaur, B. Wang, *J. Fluoresc.* **2004**, *14*, 481–489.

[55] P. D. G. Hall, *Structure, Properties, and Preparation of Boronic Acid Derivatives. Overview of Their Reactions and Applications.* In *Boronic Acids*, 1–99; P. D. G. Hall (Hrsg.); **2006**.

[56] H. G. Kuivila, A. H. Keough, E. J. Soboczenski, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 780–783.

[57] J. M. Sugihara, C. M. Bowman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2443–2446.

[58] M. I. Wolfrom, J. Solms, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 815–816.

[59] G. Springsteen, B. Wang, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5291–5300.

[60] J. Farkas, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1966**, *31*, 1535–1543.

[61] A. S. Guseva, S. G. Verenikina, S. F. Dymova, A. M. Yurkevich, *Zh. Obshch. Khim.* **1974**, *44*, 2327–2331.

[62] A. S. Guseva, I. P. Rudakova, S. G. Verenikina, A. M. Yurkevich, *Zh. Obshch. Khim.* **1974**, *44*, 1187–1193.

[63] M. G. Edelev, T. M. Filippova, V. N. Robos, I. K. Shmyrev, A. S. Guseva, S. G. Verenikina, A. M. Yurkevich, *Zh. Obshch. Khim.* **1974**, *44*, 2321–2327.

[64] R. J. Ferrier, D. Prasad, A. Rudowski, I. Sangster, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3330–3334.

[65] R. J. Ferrier, A. J. Hannaford, W. G. Overend, B. C. Smith, *Carbohydr. Res.* **1965**, *1*, 38–43.

[66] R. J. Ferrier, D. Prasad, R. A., *J. Chem. Soc.* **1965**, 858–863.

[67] R. J. Ferrier, D. Prasad, *J. Chem. Soc.* **1965**, 7429–7432.

[68] R. J. Ferrier, D. Prasad, *J. Chem. Soc.* **1965**, 7425–7428.

[69] R. Köster, W. V. Dahlhoff, *Applications of Ethylboron Compounds in Carbohydrate Chemistry.* In *ACS Symposium Series*, Band 39, 1–21; H. S. El Khadem (Hrsg.); American Chemical Society, Washington, D. C., **1977**.

[70] W. V. Dahlhoff, R. Köster, *Heterocycles* **1982**, *18*, 421–449.

[71] W. V. Dahlhoff, W. Fenzl, R. Köster, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, *1990*, 807–810.

[72] W. V. Dahlhoff, G. Schroth, B. Gabor, R. Köster, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1990**, *45*, 547–551.

[73] W. V. Dahlhoff, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, *1990*, 1093–1096.

[74] R. Smoum, A. Rubinstein, M. Srebnik, *Magn. Reson. Chem.* **2003**, *41*, 1015–1020.

[75] J. P. Lorand, J. O. Edwards, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 769–774.

[76] S. P. Draffin, P. J. Duggan, G. D. Fallon, E. M. Tyndall, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, o1733–o1735.

[77] S. K. Chandran, A. Nangia, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 581–585.

[78] S. P. Draffin, P. J. Duggan, G. D. Fallon, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, *60*, o1520–o1522.

[79] P. Klüfers, O. Labisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1441–1445.

[80] P. J. Wood, I. R. Siddiqui, *Carbohydr. Res.* **1974**, *33*, 97–104.

[81] B. E. Stacey, B. Tierney, *Carbohydr. Res.* **1976**, *49*, 129–140.

[82] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166–1170.

[83] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Cote, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2007**, *316*, 268–272.

[84] N. Fujita, S. Shinkai, T. James, *Chem.–Asian J.* **2008**, *3*, 1076–1091.

[85] K. Severin, *Dalton Trans.* **2009**, 5254–5264.

[86] H. Ngo, W. Lin, *Top. Catal.* **2005**, *34*, 85–92.

[87] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* **2000**, *404*, 982–986.

[88] M. Mikami, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **1995**, 153–154.

[89] I. Nakazawa, S. Suda, M. Masuda, M. Asai, T. Shimizu, *Chem. Commun.* **2000**, 881–882.

[90] K. N. Drew, J. Zajicek, G. Bondo, B. Bose, A. S. Serianni, *Carbohydr. Res.* **1998**, *307*, 199–209.

[91] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.

[92] R. Dennington II, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W. L. Hovell, R. Gilliland, *GaussView, Version 4.1.2*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2006**.

[93] B. Mulroney, J. B. Peel, J. C. Traeger, *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 544–553.

[94] J.-Y. Salpin, J. Tortajada, *J. Mass Spectrom.* **2004**, *39*, 930–941.

[95] Y. Zhu, J. Zajicek, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 6244–6251.

[96] G. E. Taylor, J. M. Waters, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1277–1278.

[97] T. Allscher, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 539–540.

[98] D. Heß, unveröffentlichte Forschungsergebnisse.

[99] J. E. Schulten, unveröffentlichte Forschungsergebnisse.

[100] K. Bock, H. Thøgersen, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in the Study of Mono- and Oligosaccharides.* In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Band 13; **1983**.

[101] H. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.

[102] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.

[103] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.

[104] *Persistence of Vision Raytracer*, `http://www.povray.org/`.

[105] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, es wurde stets die zum Zeitpunkt der Strukturverfeinerung aktuelle Version verwendet.

[106] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.

[107] T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Volume A, Space-Group Symmetry*; 5. Auflage, Springer, Berlin, **2002**.

[108] E. J. Corey, R. L. Danheiser, S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 260–265.

[109] R. Barker, H. G. Fletcher, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4605–4609.

Moritz M. Reichvilser

Allgemeine Daten

Geburtsjahr	1982
Geburtsort	München
Staatsangehörigkeit	deutsch

Berufserfahrung

2007 bis 2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter
	Ludwig-Maximilians-Universität, Department Chemie
2004 – 2006	Studentische Hilfskraft
	Ludwig-Maximilians-Universität, Department Chemie

Akademische Laufbahn

2007 – 2010	Forschungsarbeiten zur Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. Peter Klüfers
2005 – 2007	Studium der Chemie (Master-Studiengang)
	Ludwig-Maximilians Universität, München
2002 – 2005	Studium der Chemie und Biochemie (Bachelor-Studiengang)
	Ludwig-Maximilians Universität, München

Wissenschaftliche Veröffentlichungen
Zum Teil wurde mit alphabetischer Autorenreihenfolge veröffentlicht.

- M. M. Reichvilser, C. Heinzl, P. Klüfers, *Carbohydrate Research* **2010**, *345*, 498–502.
- R. Betz, M. M. Reichvilser, E. Schumi, C. Miller, P. Klüfers, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, *635*, 1204–1208.
- R. Betz, M. Stapel, M. Pfister, F. W. Roeßner, M. M. Reichvilser, P. Klüfers, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2008**, *634*, 2391–2396.
- R. Betz, M. Pfister, M. M. Reichvilser, P. Klüfers, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2008**, *634*, 1393–1396.
- R. Betz, P. Klüfers, M. M. Reichvilser, F. W. Roeßner, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2008**, *634*, 696–700.
- P. Klüfers, M. M. Reichvilser, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, *2008*, 384–396.

In *Acta Crystallographica* veröffentlichte Röntgenstrukturanalysen:

- M. M. Reichvilser, F. W. Roessner, P. Klüfers, *Acta Crystallographica Section E* **2009**, *65*, o33.
- M. M. Reichvilser, T. Ossiander, P. Klüfers, P. Mayer, *Acta Crystallographica Section E* **2008**, *64*, o2500.
- R. Betz, P. Klüfers, M. M. Reichvilser, *Acta Crystallographica Section E* **2008**, *64*, o354.
- R. Betz, P. Klüfers, M. M. Reichvilser, *Acta Crystallographica Section E* **2007**, *63*, o3890.
- R. Betz, P. Klüfers, M. M. Reichvilser, *Acta Crystallographica Section E* **2007**, *63*, o3769.
- R. Betz, P. Klüfers, M. M. Reichvilser, *Acta Crystallographica Section E* **2007**, *63*, o3558.