

Alfred Dornow und Klaus Fischer

Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen, XXXIV¹⁾

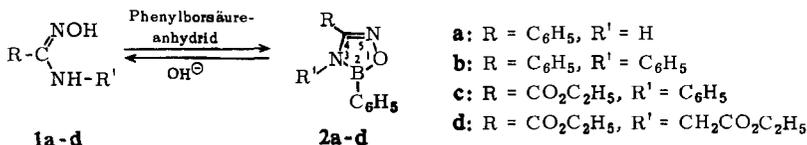
Über einige Reaktionen von Amidoximen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 20. Mai 1965)

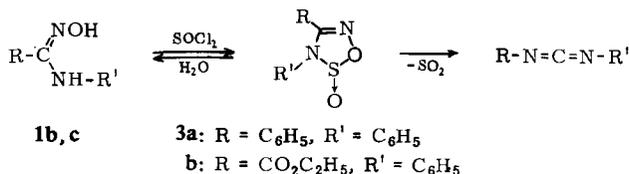
Aus Amidoximen und Phenylborsäureanhydrid entstehen 1.3.5.2-Oxadiazaborole. *N*-Substituierte Amidoxime reagieren mit Thionylchlorid unter Bildung von 1.2.3.5-Oxathiadiazol-2-oxiden. Phenylldichlorphosphin reduziert Amidoxime und Oxime zu Amidin- bzw. Iminhydrochloriden.

Die Amidoxime **1a–d** setzen sich mit Phenylborsäureanhydrid zu den bisher nicht bekannten 1.3.5.2-Oxadiazaborolen **2a–d** um, die thermisch recht stabil sind, in alkalischer Lösung jedoch in die entsprechenden Amidoxime zurückverwandelt werden.



Die Ringspaltung von **2d** erfolgt schon in siedendem Wasser, wobei gleichzeitig eine Estergruppe verseift wird. Die so entstandene Säure ging mit Phenylborsäureanhydrid bisher nicht die erwartete Ringschlußreaktion ein.

Ebenso wie Phenylborsäureanhydrid ist auch Thionylchlorid geeignet, mit substituierten Amidoximen (**1b,c**) cyclische Verbindungen zu bilden. Es entstehen 1.2.3.5-Oxathiadiazol-*S*-oxide (**3a,b**).



3a wurde erstmals von *Rajagopalan* und *Daeniker*²⁾ aus Benzonitriloxid und Sulphenylanilin hergestellt.

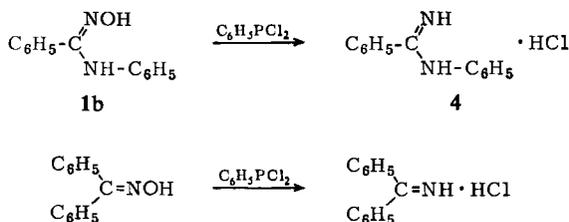
Die *S*-Oxide werden thermisch unter Schwefeldioxidabspaltung in Carbodiimide umgewandelt; mit Wasser bilden sich die Amidoxime zurück.

¹⁾ XXXIII. Mitteil.: *A. Dornow* und *D. Wille*, Chem. Ber. **98**, 1505 (1965).

²⁾ *P. Rajagopalan* und *H. U. Daeniker*, Angew. Chem. **75**, 91 (1962).

Die Reaktion der Verbindungen **1b,c** mit Thionylchlorid zu den Heterocyclen **3a** und **3b** und deren Umwandlung bei höherer Temperatur ist mit dem Lossenschen Abbau verwandt, bei dem Hydroxamsäuren mit Thionylchlorid³⁾ bzw. Hydroxamsäuren oder deren Salze thermisch⁴⁾ in *Isocyanate* übergeführt werden. Analog entstehen, wie oben erwähnt, aus Amidoximen die entsprechenden *Carbodiimide* über die hier isolierbaren Zwischenverbindungen **3**. Es wäre deshalb denkbar, daß sich auch aus Hydroxamsäuren und Thionylchlorid zunächst ringförmige Verbindungen — Dioxathiazol-S-oxide — als Zwischenprodukte bilden, die durch Schwefeldioxid-abspaltung dann Isocyanate ergeben.

Bei der Umsetzung von Amidoximen mit Phenyldichlorphosphin in siedendem Benzol tritt kein Ringschluß ein. Die Phosphorverbindung wirkt lediglich reduzierend; so bildet sich z. B. aus **1b** das Amidinhydrochlorid **4**. Die Oximgruppe ist also in die Iminogruppe übergegangen. Ebenso ist aus Benzophenonoxim bei der Einwirkung von Phenyldichlorphosphin das Hydrochlorid des Benzophenonimins zu gewinnen.



Außerdem findet bei dieser Umsetzung eine Beckmannsche Umlagerung statt; es konnte Benzanilid isoliert werden.

Phosphortrichlorid bewirkt, wie erwartet, als Folge einer Beckmannschen Umlagerung die Bildung von *N,N'*-Diphenyl-harnstoff aus dem Amidoxim **1b**.

Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen am Rhein, und der *Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt*, Frankfurt (Main), danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1) *2,4-Diphenyl-2,3-dihydro-1,3,5,2-oxadiazaborol (2a)*: 1.4 g *Benzamid-oxim (1a)* (10 mMol) wurden in 50 ccm Benzol mit 1.2 g *Phenylborsäureanhydrid* (3.0 mMol) 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das entstandene Wasser wurde azeotrop abdestilliert. Beim Abkühlen fiel **2a** in Form farbloser Kristalle aus. Ausb. 2.1 g (93%), Schmp. 161–163° (Benzol), schwer löslich in Wasser, Petroläther und Äther, löslich in Alkoholen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BN}_2\text{O}$ (222.1) Ber. C 70.31 H 4.99 N 12.62 Gef. C 70.50 H 4.97 N 12.66

Unter gleichen Reaktionsbedingungen entstanden aus den Amidoximen **1b–d** die Oxadiazaborole **2b–d**, die aus Benzol bzw. Benzol/Petroläther umkristallisiert wurden. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

³⁾ R. Marquis, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **143**, 1163 (1906).

⁴⁾ W. Lossen, Liebigs Ann. Chem. **175**, 313 (1875).

1.3.5.2-Oxadiazaborole 2b—d

-2.3-dihydro- 1.3.5.2-oxadiazaborol	Schmp. (% Ausb.)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
			C	H	N
2.3.4-Triphenyl- (2b)	235—237° (87)	C ₁₉ H ₁₅ BN ₂ O (298.2)	Ber. 76.53 Gef. 76.60	5.07 5.12	9.39 9.41
2.3-Diphenyl-4-äthoxy- carbonyl- (2c)	106—107° (78)	C ₁₆ H ₁₅ BN ₂ O ₃ (294.1)	Ber. 65.33 Gef. 65.21	5.14 5.26	9.53 9.72
3-Äthoxycarbonylmethyl- 2-phenyl-4-äthoxy- carbonyl- (2d)	69—71° (76)	C ₁₄ H ₁₇ BN ₂ O ₅ (304.1)	Ber. 55.29 Gef. 55.42	5.63 5.63	9.21 9.48

In den IR-Spektren⁵⁾ von **2a—d** sind die Banden der Ausgangsmaterialien (z. B. **1a** oder **1b**) im Bereich von 3500—2700/cm nicht mehr vorhanden. **2a** zeigt eine NH-Valenz-Bande bei 3425/cm, die im Spektrum von **1a** nicht deutlich hervortritt.

2) *Hydrolyse von 2d*: 0.3 g **2d** wurden 30 Min. in 5 ccm Wasser auf 70° erwärmt. Anschließend wurde die Lösung auf die Hälfte eingedampft, wobei eine saure Substanz auskristallisierte.

C₆H₁₀N₂O₅ (190.2) Ber. C 37.90 H 5.30 Gef. C 37.93 H 5.33

3) *3-Phenyl-4-äthoxycarbonyl-3H-1.2.3.5-oxathiadiazol-2-oxid (3b)*: Zu 10.4 g *Anilino-oximino-essigsäure-äthylester (1c)* (50.0 mMol) in 100 ccm siedendem Benzol gab man tropfenweise innerhalb von 20 Min. 6.55 g *Thionylchlorid* (50.0 mMol) in 25 ccm Benzol und erhitze noch 10 Min. zum Sieden, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelte. Dann wurde die Lösung von entstandenen Schmierungen abgegossen, i. Vak. eingedampft, der Rückstand zunächst aus absol. Äthanol umkristallisiert, dann bei Raumtemperatur in Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt. Ausb. 9.0 g (71%), Schmp. 57—58°.

C₁₀H₁₀N₂O₄S (254.2) Ber. C 47.25 H 3.97 N 11.02 Gef. C 47.12 H 4.01 N 11.09

Die Reaktion ist auch bei Raumtemp. durchführbar (20 Stdn., Aufarbeitung wie oben).

4) *3.4-Diphenyl-3H-1.2.3.5-oxathiadiazol-2-oxid (3a)*: 2.1 g *Benzanilid-oxim (1b)* (10 mMol) wurden in 50 ccm siedendem Benzol suspendiert, tropfenweise mit 2.4 g *Thionylchlorid* (20 mMol) in 50 ccm Benzol versetzt und wie vorher behandelt. Ausb. 1.5 g (58%), Schmp. 74—76° (Benzol/Petroläther). Misch-Schmp. mit der von *Rajagopalan* und *Daeniker*²⁾ gewonnenen Substanz ohne Depression.

Thermische Zersetzung von 3b: Erhitzte man **3b** bei 4 Torr, so trat bei 120° Schwefel-dioxidabspaltung ein. Es destillierte ein stechend riechendes Öl ab, das bei erneuter Destillation verharzte. Das Destillat ergab mit Wasser eine geringe Menge *1-Phenyl-3-äthoxy-carbonyl-harnstoff*.

5) *N-Phenyl-benzamidin-hydrochlorid (4)*: a) 3.0 g **1b** (14 mMol) wurden in 40 ccm absol. Benzol suspendiert und mit 2.6 g *Phenyldichlorphosphin* (14 mMol) in 20 ccm absol. Benzol versetzt. Während des 3stdg. Erhitzens unter Rückfluß entwickelte sich Chlorwasserstoff. Es schied sich 1.6 g Kristalle (48%) ab. Zers.-P. 227—229° (Äthanol oder verd. Salzsäure).

b) 3.0 g **1b** (14 mMol), in 40 ccm absol. Benzol suspendiert, wurden mit 5.2 g *Phenyldichlorphosphin* (28 mMol) in 30 ccm absol. Benzol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Ausb. 1.65 g (50%), Zers.-P. 224—227°.

⁵⁾ Die IR-Spektren (KBr) wurden mit einem Leitz-IR-Spektrographen aufgenommen, den die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* zur Verfügung gestellt hat. Wir danken für diese wertvolle Unterstützung.

6) *Benzophenonimin-hydrochlorid*: 1.6 g *Benzophenonoxim* (8.0 mMol) in 20 ccm Benzol wurden mit 1.5 g *Phenyldichlorphosphin* (8.0 mMol) in 20 ccm Benzol 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das ausgeschiedene *Benzophenonimin-hydrochlorid* wurde nach dem Erkalten abgesaugt. Ausb. 0.8 g (45%), Zers.-P. 295–300°.

Das benzol. Filtrat wurde zur Hälfte eingedampft und mit Äther versetzt, wobei ein Substanzgemisch auskristallisierte. Behandelte man dieses mit Wasser, so blieb *Benzanilid* zurück. Ausb. 0.3 g (17%), Schmp. 157–159°.

7) *N.N'-Diphenyl-harnstoff*: 2.1 g **1b** (10 mMol) in 50 ccm Benzol wurden unter Wasserkühlung mit 1.4 g PCl_3 (10 mMol) in 20 ccm Benzol versetzt. Nach 24 Stdn. bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bis zur Hälfte abdestilliert. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. 1.1 g (52%), Schmp. 235–238°.

[236/65]