

Ring-Ketten-Isomerie bei *N*-(2-Hydroxyalkyl)nitronen, I

Substituierte Benzaldehyd-nitrone

Wolfgang Kliegel* und Harald Becker

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Beethovenstr. 55, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 24. August 1976

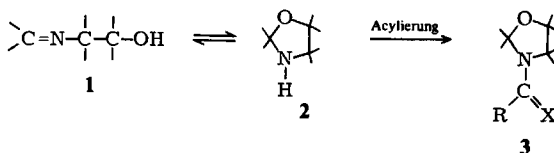
Die Ring-Ketten-Umlagerung von *N*-(2-Hydroxyalkyl)nitronen **9**, die man aus substituierten Benzaldehyden erhält, wird mit Hilfe von Reaktionen untersucht, bei denen die *B,N*-Betain-Borchelate **16** aus der offenkettigen Nitron-Form, die Acylderivate **21** und **23** von beiden Isomeren und die Oxidationsprodukte der cyclischen *N*-Hydroxyoxazolidin-Form **10** gebildet werden.

Ring-Chain Isomerism of *N*-(2-Hydroxyalkyl)nitrones, I

Nitrones of Substituted Benzaldehydes

The ring-chain transformation of *N*-(2-hydroxyalkyl)nitrones **9**, obtained from substituted benzaldehydes, is studied by reactions forming the *B,N*-betaine type boron chelates **16** from the open-chain nitron form, the acyl derivatives **21** and **23** from both isomers, and the oxidation products from the cyclic *N*-hydroxyoxazolidine form **10**.

Es ist bekannt¹⁻³, daß die Kondensationsprodukte aus 2-Aminoalkoholen und Carbonyl-Verbindungen sowohl als offene („Ketten“-)Isomere **1** als auch in cyclischer („Ring“-)Form **2** existieren und in Lösung oder Gasphase⁴ einem dynamischen Gleichgewicht unterliegen, das in erweitertem Verständnis reversibler Umlagerungen⁵ auch als „Ring-Ketten-Tautomerie“ bezeichnet wird⁶⁻⁹.



¹) E. D. Bergmann, Chem. Rev. 53, 309 (1953).

²) J. V. Paukstelis und R. M. Hammaker, Tetrahedron Lett. 1968, 3557.

³) J. V. Paukstelis und L. L. Lambing, Tetrahedron Lett. 1970, 299.

⁴) M. E. Rennekamp, J. V. Paukstelis und R. G. Cooks, Tetrahedron 27, 4407 (1971).

⁵) H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 642, Verlag Chemie, Weinheim 1960.

⁶) G. S. Hammond in Steric Effects in Organic Chemistry, S. 460, Wiley & Sons, New York 1956.

⁷) P. R. Jones, Chem. Rev. 63, 461 (1963).

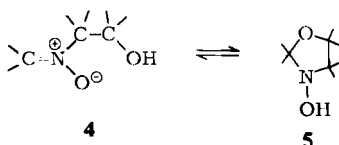
⁸) A. I. Kol'tsov und G. M. Kheifets, Russ. Chem. Rev. 41, 452 (1972).

⁹) ^{9a}) R. E. Valters, Russ. Chem. Rev. 42, 464 (1973). — ^{9b}) R. E. Valters, ebenda 43, 665 (1974).

Schon *Bergmann* und Mitarbb.^{1, 10)} hatten beobachtet, daß aromatische und α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen mehr zur Bildung der offenkettigen Azomethin-Form **1** neigen, obgleich die Einführung von Alkyl-Substituenten im Kohlenstoffgerüst des 2-Aminoalkohols diesem Effekt entgegengerichtet ist und selbst bei Schiffbasen von aromatischen Aldehyden die Oxazolidin-Form **2** begünstigt.

So konnte bei einer Reihe substituierter Benzaldehyd-Derivate das Tautomeren-Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ sowohl in Lösung NMR-spektroskopisch^{2, 3)} als auch in der Gasphase massenspektrometrisch⁴⁾ nachgewiesen werden. Die Ringform **2** wurde außerdem durch Acylierungs-Reaktionen mit Säurehalogenid¹¹⁾, Säureanhydrid¹²⁾ oder Isocycansäure- und Isothiocycansäureestern¹³⁾ in die *N*-acylierten Oxazolidine **3** übergeführt.

Diese Befunde veranlaßten uns zur näheren Untersuchung der *N*-Oxide dieses Azomethin-Typs, der Nitrone **4** bzw. *N*-Hydroxyoxazolidine **5**, die ebenfalls in einer Ring-Ketten-Isomeriebeziehung zueinander stehen können, wie sich schon aus NMR-spektroskopischen Beobachtungen an einem Ketonitron¹⁴⁾ und einem *N*-Hydroxyoxazolidin¹⁵⁾ schließen läßt.



Besonders gut zugänglich sind die sehr stabilen Nitrone von aromatischen Aldehyden¹⁶⁻¹⁹⁾. So untersuchten wir zunächst die *N*-(2-Hydroxyalkyl)nitrone des Benzaldehyds und seiner Derivate.

C-Aryl-*N*-(2-hydroxyalkyl)nitrone

Da durch Substitution am 2-Aminoethanol-System^{1, 10)} und auch durch Variation der aromatischen Aldehyd-Komponente³⁾ ein unterschiedliches Isomerisierungs-Verhalten bei Azomethinen (**1**) erreicht werden kann, sollte diese Beeinflussung auch bei den entsprechenden *N*-Oxiden studiert werden. Deshalb wurde eine größere Anzahl verschieden substituierter *C*-Arylnitrone synthetisiert.

Bereits *Kanao*²⁰⁾ hatte 1929 auf dem Weg über einen Nitroalkohol **8** und das Hydroxylamin **7** durch Kondensation mit einigen Aldehyden Nitrone vom Typ **9**, die noch als Oxaziridine formuliert wurden²¹⁾, erhalten.

¹⁰⁾ E. D. *Bergmann*, E. *Zimkin* und S. *Pinchas*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **71**, 168 (1952).

¹¹⁾ M. *Businelli*, *Farmaco*, *Ed. Sci.* **10**, 127 (1955).

¹²⁾ G. *Sunagawa* und N. *Yoshida*, *Yakugaku Zasshi* **82**, 835 (1962) [*C. A.* **58**, 5649 (1963)].

¹³⁾ G. G. *King*, J. S. *Babiec* und J. V. *Karabinos*, *J. Heterocycl. Chem.* **5**, 587 (1968).

¹⁴⁾ W. *Kliegel*, *Liebigs Ann. Chem.* **733**, 192 (1970).

¹⁵⁾ T. D. *Lee* und J. F. W. *Keana*, *J. Org. Chem.* **40**, 3145 (1975).

¹⁶⁾ J. *Hamer* und A. *Macaluso*, *Chem. Rev.* **64**, 473 (1964).

¹⁷⁾ M. *Lamchen* und G. R. *Delpierre*, *Quart. Rev. (London)* **19**, 329 (1965).

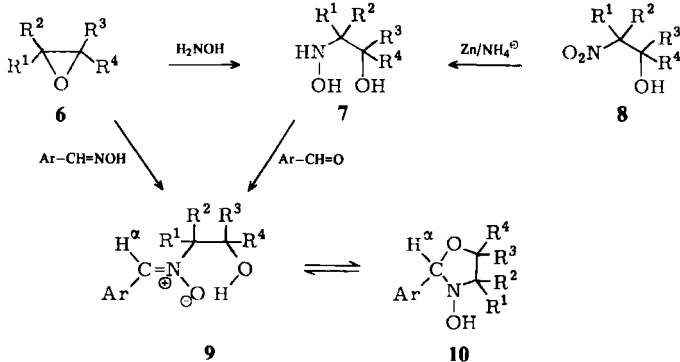
¹⁸⁾ W. *Rundel* in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/4, S. 315, Thieme, Stuttgart 1968.

¹⁹⁾ H. *Stamm* in *Methodicum Chemicum*, Bd. 6, S. 337, Thieme, Stuttgart 1974.

²⁰⁾ S. *Kanao*, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **49**, 26 (1929) [*C.* **1929**/I, 2410].

²¹⁾ W. N. *Nagai* und S. *Kanao*, *Liebigs Ann. Chem.* **470**, 157 (1929).

20 Jahre später beschrieb *Allais*²²⁾ diesen Reaktionsweg zu **9** nochmals, verwendete aber neben der damals üblichen „Iso...oxim“-Nomenklatur bereits die korrekte Azomethin-*N*-oxid-Formulierung für die Nitron-Funktion. Ein analoges Darstellungsverfahren wurde wegen der guten Zugänglichkeit der Nitroalkohole **8**, der eindeutigen Struktur der Reduktionsprodukte **7** und der praktisch quantitativ verlaufenden Kondensation zu **9** auch von uns bevorzugt angewendet. Daneben nutzten wir als weitere Synthesemöglichkeiten die Hydroxylaminolyse von Epoxiden mit anschließender Kondensation der Alkylierungsprodukte mit dem Aldehyd (**6** → **7** → **9**)²³⁾ sowie die direkte Alkylierung von Oximen mit Epoxiden (**6** → **9**)¹⁴⁾.



	Ar	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		Ar	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
9-1	C ₆ H ₅	H	H	H	H	9-22		CH ₃	CH ₃	H	H
9-2	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	H	9-23	2-HOC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	H
9-3	C ₆ H ₅	H	H	CH ₃	H	9-24	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	H
9-4	C ₆ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	H	9-25	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	H	H	-(CH ₂) ₅ -	
9-5	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	H	9-26	2-ClC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	H
9-6	C ₆ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	H	9-27	2-ClC ₆ H ₄	H	H	-(CH ₂) ₅ -	
9-7	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	9-28	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	H
9-8	C ₆ H ₅	H	H	-(CH ₂) ₅ -		9-29	4-ClC ₆ H ₄	H	H	-(CH ₂) ₅ -	
9-9	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	H	9-30	2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	CH ₃	H	H
9-10	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	H	9-31	2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	H	-(CH ₂) ₅ -	
9-11	C ₆ H ₅	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	9-32	2-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	H
9-12	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	H	9-33	2-NO ₂ C ₆ H ₄	H	H	-(CH ₂) ₅ -	
9-13	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	H	H	9-34	3-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	H
9-14	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	-(CH ₂) ₅ -		9-35	3-NO ₂ C ₆ H ₄	H	H	-(CH ₂) ₅ -	
9-15	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	H	9-36	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	H	H	H
9-16	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	9-37	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	H	-(CH ₂) ₅ -	
9-17	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H	9-38	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	H
9-18	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₅	H	9-39	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
9-19	2-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	-(CH ₂) ₅ -		9-40	4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	H
9-20	2-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃	H	H	9-41	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	H	C ₆ H ₅	H
9-21		CH ₃	CH ₃	H	H						

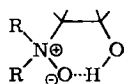
²²⁾ M. A. *Allais*, Bull. Soc. Chim. Fr., Mém. 1949, 536.

²³⁾ W. *Kliegel*, Chem. Ber. 102, 1776 (1969).

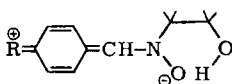
Die Patentliteratur²⁴⁾ erwähnt außerdem noch die Alkylierung aromatischer Aldoxime mit 2-Halogenethanolen, ein Verfahren, das für die *N*-Alkylierung von aliphatischen Aldoximen bereits eingesetzt wurde²⁵⁾.

In den IR-Spektren von **9** lassen sich die C=N-Valenzschwingungen der Nitron-Funktionen^{16, 26)} zwischen 1550 und 1600 cm⁻¹ nicht immer sicher von den ν_{16} -Ringstrettschwingungen²⁷⁾ der Arylreste unterscheiden und können deshalb nicht in allen Fällen zum unzweifelhaften Nachweis der Nitron-Struktur herangezogen werden.

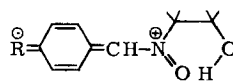
Im OH-Valenzschwingungsbereich zeigen langwellig verschobene etwas verbreiterte Banden sowohl in Lösungsmittel- als auch in KBr-Spektren inter- und wahrscheinlich auch intramolekulare Assoziation über Wasserstoffbrücken an²⁸⁻³¹⁾. Durch die Möglichkeit zum sechsgliedrigen H-Brücken-Chelat ist die intramolekulare Assoziation ohnehin begünstigt^{32, 33)} und bei den vorteilhaften sterischen Verhältnissen an einer *N*-Oxid-Funktion besonders leicht möglich. Die Chelatisierung bei **9** ist jedoch erheblich schwächer als bei vergleichbaren *N*-Oxiden **11**, die unter gleichen Bedingungen breitere Banden bei noch niedrigeren Frequenzen hervorrufen, begründet durch eine höhere Basizität³⁴⁻³⁶⁾. Das gleiche Bild ergibt sich bei den ¹H-NMR-Spektren, bei denen die OH-Signale in vergleichsweise hohem Feld um $\tau = 5.5$ ppm (gegenüber ≈ 1.5 ppm bei **11**³⁴⁻³⁶⁾ ebenfalls auf einen nur schwächer ausgeprägten Chelat-Effekt schließen lassen²⁸⁻³¹⁾.



11



12



13

Die Frequenz der OH-Schwingung von **9** ist deutlich von der Aryl-Substitution abhängig und weist auf die unterschiedliche Basizität der Nitron-Funktion in den einzelnen Derivaten hin³⁷⁾. Bei Korrelation der Werte (Tab. 1) mit σ^+ -Konstanten ergibt sich eine annähernd lineare Beziehung mit der Gleichung $\nu = \nu_0 + \rho_\nu \cdot \sigma^+$, aus der sich für ρ_ν die Werte 55.3 (KBr-Preßling) und 19.0 (CHCl₃) errechnen³⁸⁾. Die Basizitäts-Abnahme am

²⁴⁾ *Abic Ltd.* (Erf. R. R. G. Haber und E. Schoenberger), S. Afr. Pat. 7200244 (11. 8. 72) [C. A. 78, 136044k (1973)].

²⁵⁾ G. Kh. Kamaj, A. D. Nikolaeva und V. S. Perekhodko, Zh. Org. Khim. 5, 244 (1969) [C. A. 70, 105901t (1969)].

²⁶⁾ H. Shindo und B. Umezawa, Chem. Pharm. Bull. 10, 492 (1962).

²⁷⁾ A. R. Katritzky und R. D. Topsom, Angew. Chem. 82, 106 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 87 (1970).

²⁸⁾ D. H. Williams und J. Fleming, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 2. Aufl., McGraw-Hill, London 1973, und dort zit. Literatur.

²⁹⁾ Lit.³⁾, dort S. 666.

³⁰⁾ D. Hadzi, Hydrogen Bonding, Pergamon Press, New York 1959.

³¹⁾ G. C. Pimentel und A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, W. H. Freeman, New York 1960.

³²⁾ M. St. C. Flett, Spectrochim. Acta 10, 21 (1957).

³³⁾ M. Tichý, Adv. Org. Chem. 5, 115 (1965).

³⁴⁾ W. Kliegel, Z. Chem. 9, 112 (1969).

³⁵⁾ W. Kliegel, Liebigs Ann. Chem. 763, 61 (1972).

³⁶⁾ W. Kliegel, unveröffentl. Ergebnisse.

³⁷⁾ V. A. Bren', E. A. Medyantseva, I. M. Andreeva und V. I. Minkin, J. Org. Chem. USSR 9, 790 (1973), haben substituentenabhängige Basizitätsunterschiede für *N*-Methylnitron aromatischer Aldehyde durch pK_a -Messungen festgestellt und mit σ^+ -Substituenten-Konstanten in Beziehung gesetzt.

³⁸⁾ Berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate; siehe dazu auch L. L. Ingraham, J. Corse, G. F. Bailey und F. Stitt, J. Am. Chem. Soc. 74, 2297 (1952).

Nitron-Sauerstoff, verbunden mit der Bandenverschiebung nach höheren Frequenzen, beruht zum Teil auf Mesomerie-Effekten, die sich für die *p*-substituierten Derivate mit den ausgewählten Grenzstrukturen 12 und 13 beschreiben lassen und durch UV-Messungen^{39, 40)} und Dipolmoment-Bestimmungen⁴¹⁾ bestätigt sind.

Tab. 1. Wellenzahlen der OH-Schwingungen von substituierten Benzaldehyd-nitronen 9

	Ar	KBr	$\nu_{(O-H)} \text{ cm}^{-1}$ CHCl ₃ ^{a)}
9-24	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	3080	3350
9-15	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	3130	3360
9-12	4-CH ₃ C ₆ H ₄	3160	3370
9-5	C ₆ H ₅	3170	3370
9-28	4-ClC ₆ H ₄	3180	3380
9-34	3-NO ₂ C ₆ H ₄	3200	3390
9-38	4-NO ₂ C ₆ H ₄	3230	3400

^{a)} 0.01 – 0.05 M Lösungen.

Wichtigstes Merkmal der ¹H-NMR-Spektren von 9 sind die Verschiebungswerte der Aldehydprotonen H^a um $\tau = 2.5$ ppm, die für C-Arylnitronen typisch sind^{36, 41–45)} und eine klare Zuordnung zur offenkettigen Struktur 9 gestatten. Für entsprechende H^a-Protonen in den cyclischen Isomeren 10 wären Resonanzen im Bereich der Methinprotonen von *O,N*-Acetalen zwischen 4 und 6 ppm zu erwarten²⁸⁾, wie Messungen bei Oxazolidinen^{2, 13, 46–48)} und die weiter unten beschriebenen Verbindungen 23 zeigen.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren (60 MHz, CDCl₃, τ -Werte, ppm) von *p*-substituierten Benzaldehyd-nitronen 9

	Ar	OH	H ^a	H ^{3,5} J = 9 Hz	H ^{2,6}	CH ₂	C(CH ₃) ₂	4-RC ₆ H ₄
9-24	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	5.65 s ^{a)}	2.65 s	3.27 d	1.80 d	6.21 s	8.47 s	6.97 s
9-15	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	5.17 s ^{a)}	2.53 s	3.03 d	1.71 d	6.25 s	8.47 s	6.19 s
9-5	C ₆ H ₅ ^{b)}	5.79 s ^{a)}	2.56 s ^{c)}	2.6 m ^{d)}	1.8 m	6.26 s	8.43 s	2.6 m ^{d)}
9-38	4-NO ₂ C ₆ H ₄	6.51 t ^{e)}	2.28 s	1.72 d	1.30 d	6.13 d ^{e)}	8.37 s	—

^{a)} Verbreitertes Signal.

^{b)} 100-MHz-Spektrum.

^{c)} Teilweise vom Ar-Multipllett verdeckt.

^{d)} Schwerpunkt eines 3H-Multipletts für H^{3,4,5}.

^{e)} J = 6 Hz.

³⁹⁾ O. H. Wheeler und P. H. Gore, J. Am. Chem. Soc. **78**, 3363 (1956).

⁴⁰⁾ T. Kubota, M. Yamakawa und Y. Mori, Bull. Chem. Soc. Jpn. **36**, 1552 (1963).

⁴¹⁾ V. I. Minkin, E. A. Medyantseva, I. M. Andreeva und G. V. Gorshkova, J. Org. Chem. USSR **9**, 148 (1973).

⁴²⁾ H. Hjedts, K. P. Hansen und B. Jerslev, Acta Chem. Scand. **19**, 2166 (1965).

⁴³⁾ K. Koyano und H. Suzuki, Tetrahedron Lett. **1968**, 1859.

⁴⁴⁾ K. Koyano und H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **42**, 3306 (1969).

⁴⁵⁾ N. E. Alexandrou und A. G. Vargolis, Org. Magn. Reson. **3**, 293 (1971).

⁴⁶⁾ R. M. Srivastava, K. Weissman und L. B. Clapp, J. Heterocycl. Chem. **4**, 114 (1967).

⁴⁷⁾ A. Le Rouzik und M. Kerfanto, C. R. Acad. Sci., Ser. C **276**, 531 (1973).

⁴⁸⁾ J. Devillers, D. H. Giao und J. Navech, C. R. Acad. Sci., Ser. C **277**, 1067 (1973).

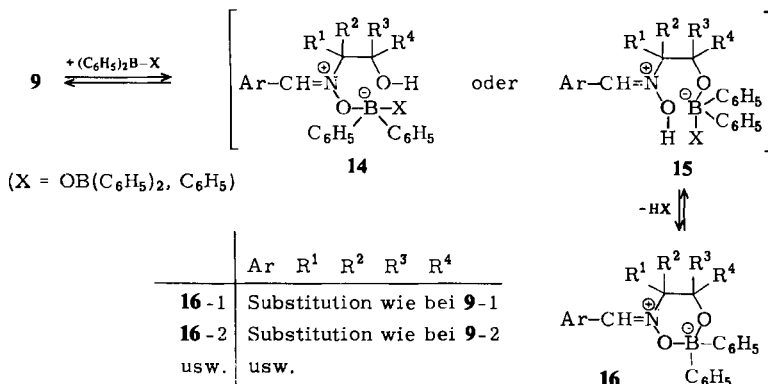
Ring-Isomere **10** konnten in keinem Fall, auch nicht bei Anhäufung von Substituenten am 2-Hydroxyalkyl-Rest oder Variation der Benzaldehydkomponente, entdeckt werden. Ein Gleichgewicht $9 \rightleftharpoons 10$ ist damit aber noch nicht auszuschließen^{9b)}, da es möglicherweise so weit auf die Seite des Nitrons **9** verlagert ist, daß die Konzentration von **10** jeweils unter der Empfindlichkeitsgrenze der angewandten NMR-Meßmethode⁸⁾ liegt.

Beim Vergleich der Verschiebungswerte einiger *p*-substituierter Derivate (Tab. 2) läßt sich ein Arylsubstituenten-Effekt auf die Protonenresonanz nur in geringem Maße bei den H²-Methinprotonen und bei den 3,5-Arylprotonen feststellen. Eine grobe Korrelation nach $\tau = \tau_0 + \rho_\tau \cdot \sigma_p$ ergibt für H² $\rho_\tau = -0.2$ und für H^{3,5} $\rho_\tau = -1.0$ ³⁸⁾.

Eine *E/Z*-Isomerie⁴⁹⁻⁵¹⁾ der Nitrone **9** wurde nicht beobachtet. Man kann annehmen, daß **9** wie andere Nitrone in der thermodynamisch begünstigten *Z*-Form vorliegt, die bei Aldonitronen als bevorzugte Konfiguration gefunden wurde^{16, 19, 50)}.

Diphenylbor-Chelate

N-(2-Hydroxyalkyl)nitrone vom Typ **9** bilden, wie bereits vorläufig mitgeteilt⁵²⁾, mit Diphenylborinsäureanhydrid [Oxybis(diphenylboran), X = OB(C₆H₅)₂] gut kristallisierende Chelate mit einer *B,N*-Betain-Struktur **16**.



Das hypothetische⁵³⁾ Primäraddukt **14** oder **15** konnte bei dieser Reaktion, wie schon bei anderen Umsetzungen dieser Art^{34, 35, 57, 58)}, nicht gefaßt werden, auch nicht beim Einsatz von Triphenylboran (X = Ph). Vielmehr kommt es durch das Angebot des zweiten Sauerstoff-Liganden zur spontanen, praktisch quantitativen Chelatbildung, die als ein

⁴⁹⁾ T. S. Dobashi, M. H. Goodrow und E. J. Grubbs, J. Org. Chem. **38**, 4440 (1973).

⁵⁰⁾ J. Bjørger, D. R. Boyd und D. C. Neill, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 478.

⁵¹⁾ W. B. Jennings, D. R. Boyd und L. C. Waring, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 610.

⁵²⁾ W. Kliegel, Tetrahedron Lett. **1969**, 223.

⁵³⁾ Nitrone addieren Borverbindungen mit leerem p_z-Orbital zu *B,N*-Betainen⁵⁴⁻⁵⁶⁾.

⁵⁴⁾ W. Kliegel, Organomet. Chem. Rev., Sect. A **8**, 153 (1972).

⁵⁵⁾ W. Kliegel, Chem.-Ztg. **100**, 236 (1976), und dort zit. Literatur.

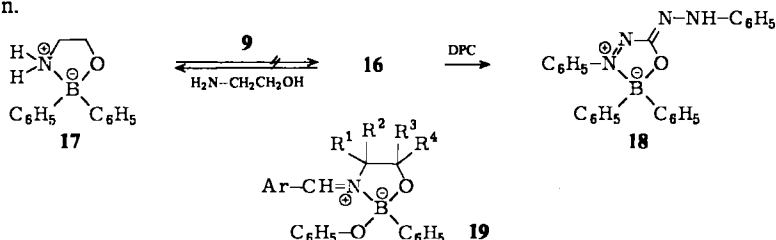
⁵⁶⁾ P. Paetzold, G. Weber, R. Reinards, H. Fenrich und K. H. Sockel, Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2476, Westdeutscher Verlag, Opladen 1976; P. Paetzold, P. Bohm, A. Richter und E. Scholl, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 754 (1976).

⁵⁷⁾ W. Kliegel, Angew. Chem. **80**, 614 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 626 (1968).

⁵⁸⁾ W. Kliegel, Liebigs Ann. Chem. **721**, 231 (1969).

weiterer Nachweis der offenkettigen Nitron-Struktur **9** und auch als indirekter Nachweis der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung⁵⁹⁾ gelten kann. Einige der Nitrobenzaldehyd-nitronen gaben jedoch geringere Ausbeuten an wenig stabilen Bor-Chelaten oder zerfielen beim Versuch der Umkristallisation bzw. Umfällung und gaben **9** zurück. Diese verminderte Ligandenqualität bei den Nitro-Derivaten läßt sich zwanglos mit der erwähnten Basizitätsabschwächung durch $-I$ - und $-M$ -Substituenten deuten⁶⁰⁾.

Daß die Chelatbindungen in **16** ohnehin nicht sehr fest sind, läßt sich auch aus anderen Befunden schließen. Obwohl die Substanzen in kristallinem Zustand sehr stabil und auch bei Raumtemperatur unter Luftsauerstoff und -feuchtigkeit jahrelang haltbar sind⁶³⁾, können sie in Lösung durch konkurrierende Liganden leicht zersetzt werden. So läßt sich der Diphenylboryl-Rest aus **16-5** leicht auf 2-Aminoethanol übertragen. In ethanolischer Lösung bildet sich sofort das bekannte Chelat **17**⁶⁴⁾. Die hohe Geschwindigkeit, mit der diese Umchelatisierung abläuft, ist schon daran erkennbar, daß sich das in Ethanol schwer lösliche **16-5** bei der Zugabe der äquimolaren Menge 2-Aminoethanol ohne Erwärmen sofort auflöst. Aus dieser Lösung kristallisiert **17** quantitativ aus. Die Leichtlöslichkeit von **17** gegenüber **16-5** schließt einen bloßen Löslichkeitseffekt aus und zeigt, daß diese Verdrängungsreaktion auf unterschiedlichen Chelatbildungs-Konstanten beruht⁶⁵⁾. Dementsprechend konnte durch Umsetzung der Nitronen **9** mit **17** kein Borchelat **16** gewonnen werden.



16 reagiert auch mit Diphenylcarbazon (DPC) schneller als **17** oder andere Diphenylbor-Chelate^{34-36, 57, 58)} zum tiefblauen Komplex **18**⁶⁶⁾, der ebenso wie **17** ein Nachweis der intakten Diphenylbor-Gruppe ist⁶⁷⁾ und damit ein Benzolboronsäure-Derivat **19**, das durch Redox-Umlagerung³⁵⁾ von **16** entstanden sein könnte, ausschließt⁶⁸⁾.

⁵⁹⁾ ^{59a)} E. Hohaas und F. Umland, Chem. Ber. **102**, 4025 (1969). — ^{59b)} F. Umland und E. Hohaas, Forschungsber. Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2538, Westdeutscher Verlag, Opladen 1976.

⁶⁰⁾ Zusammenhänge zwischen Basizität und Chelat-Stabilität, auf die bereits von Calvin⁶¹⁾ hingewiesen wurde, sind allgemein bekannt⁶²⁾.

⁶¹⁾ M. Calvin und K. W. Wilson, J. Am. Chem. Soc. **67**, 2003 (1945).

⁶²⁾ A. E. Martell und M. Calvin, Die Chemie der Metallchelate-Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1958; F. Umland, Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern, Akademische Verlagsges., Frankfurt 1971.

⁶³⁾ Die ältesten Substanzproben des Typs **16** lagern bereits seit 10 Jahren unter Normalbedingungen und sind unverändert spektroskopisch rein.

⁶⁴⁾ S. J. Rettig und J. Trotter, Can. J. Chem. **51**, 1288 (1973).

⁶⁵⁾ Die Bestimmung dieser Chelatbildungs-Konstanten erfolgt in anderem Zusammenhang³⁶⁾.

⁶⁶⁾ D. Thierig und F. Umland, Z. Anal. Chem. **215**, 24 (1966).

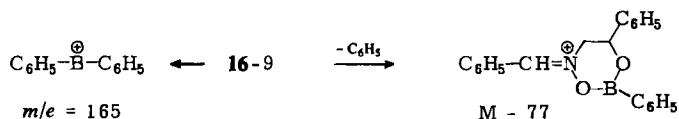
⁶⁷⁾ ^{67a)} R. Neu, Z. Anal. Chem. **142**, 335 (1954); **176**, 343 (1960). — ^{67b)} H. J. Roth und B. Miller, Arch. Pharm. (Weinheim) **297**, 524 (1964).

⁶⁸⁾ In den genannten Austauschreaktionen wechselt jeweils das Diphenylborenum-Ion $\text{Ph}_2\text{B}^\oplus$, das als „Pseudometall“-Kation⁶⁹⁾ das „chelatisierte“ Proton in **9** unter Bildung von **16** ersetzt, den zweizähligen Liganden.

⁶⁹⁾ L. H. Toporcer, R. E. Dessy und S. I. E. Green, Inorg. Chem. **4**, 1649 (1965).

Eine „gelockerte“ Chelat-Struktur wird auch durch die osmometrischen Werte bei den Molekülmasse-Bestimmungen von **16** in polaren Lösungsmitteln⁷⁰⁾ angedeutet. Die leicht streuenden Meßwerte zeigen regelmäßig etwa nur die Hälfte der berechneten Molekülmasse. Dies läßt auf starke Wechselwirkungen mit Solvens-Molekülen schließen, die möglicherweise eine Dissoziation des Chelats bewirken, indem sie als konkurrierende Liganden die Solvataion⁷¹⁾ des Diphenylboreonium-Ions übernehmen⁷²⁾.

Die Innersalz-Struktur von **16** bot auch wenig Aussicht, einen genügend hohen Dampfdruck für die massenspektrometrische Bestimmung der Molekülmasse zu erreichen⁷⁶⁾. Versuche mit **16-9** ergaben ein Spektrum, in dem das Molekül-Ion nur mit sehr geringer Intensität auftritt und nicht sicher identifiziert werden kann. Wichtigste Bruchstücke sind das $(M - 77)^+$ -Ion mit der größten Masse und höchsten Intensität, sowie ein $(m/e = 165)$ -Fragment, das nach erkennbarem Isotopenmuster zumindest hauptsächlich einem Diphenylboreonium-Ion zuzuordnen ist⁷⁷⁾.



⁷⁰⁾ Wegen Schwerlöslichkeit von **16** in fast allen Lösungsmitteln wurden die dampfdruckosmetr. Mikrobestimmungen meist in DMF, selten in Chloroform durchgeführt.

^{71a)} J. M. Davidson und C. M. French, J. Chem. Soc. 1958, 114. — ^{71b)} D. R. Armstrong und P. G. Perkins, J. Chem. Soc. A 1966, 1026. — ^{71c)} R. B. Moodie, B. Ellul und T. M. Connor, Chem. Ind. (London) 1966, 767. — ^{71d)} J. Y. Ahmed und C. D. Schmulbach, Inorg. Chem. 8, 1411 (1969). — ^{71e)} O. P. Shitov, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovskii und S. S. Novikov, Russ. Chem. Rev. 39, 905 (1970).

⁷²⁾ Eine signifikante Ionenbeweglichkeit in Lösung konnte jedoch nicht festgestellt werden: Die spezifische Leitfähigkeit K_0 von gereinigtem trockenem DMF wurde bei 0.001 M Lösungen von **16-7** nur geringfügig erhöht, während 1:1-Elektrolyte wie NaBPh₄ oder But₂NH⁺BF₄⁻ unter gleichen Bedingungen eine Erhöhung von K_0 um den Faktor 10,4 bzw. 36,5 bewirkten. Anomale osmotische Effekte auf Grund der Innersalz-Struktur, wie sie bei „Betain“ und „Taurin“ beobachtet⁷³⁾ und auch als „scheinbare Dissoziation“⁷⁴⁾ bezeichnet worden sind, können deshalb nicht ausgeschlossen werden. Andererseits ist aber geringe Leitfähigkeit, wie schon von Ley⁷⁵⁾ bemerkt wurde, ein Charakteristikum bestimmter Chelate⁶²⁾.

⁷³⁾ A. Reyckler, Bull. Soc. Chim. Belg. 32, 247 (1923) [C. 1923/III, 430].

⁷⁴⁾ Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. III/1, S. 368, Thieme, Stuttgart 1955.

⁷⁵⁾ H. Ley, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 10, 954 (1904); Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 354 (1909).

⁷⁶⁾ G. Spiteller, Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen, S. 19, Verlag Chemie, Weinheim 1966.

⁷⁷⁾ Boreonium-Ionen zählen in der MS von Bor-Verbindungen zu den „prominenten“ Bruchstücken^{78, 79)}. Das Diphenylboreonium-Ion tritt bei allen bislang untersuchten Diphenylbor-Derivaten zumindest in geringer Menge auf^{36, 59b, 80)}.

⁷⁸⁾ Spectroscopic Methods in Organometallic Chemistry (Herausgeber W. O. George), S. 114, Butterworths, London 1970.

⁷⁹⁾ R. H. Cragg und A. F. Weston, J. Organomet. Chem. 67, 161 (1974).

⁸⁰⁾ E. Hohaus und W. Riepe, Z. Naturforsch., Teil B 29, 663 (1974); 31, 324 (1976).

⁸¹⁾ Literatur dazu siehe Lit.³⁵⁾, dort Anm. ¹²⁾ und ¹³⁾.

⁸²⁾ H. Nöth und W. Kliegel, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁸³⁾ Bis über 2000 Hz breite Linien lassen kaum exakte Verschiebungswerte erkennen und legen nahe, daß auch hier Ligandenaustausch-Vorgänge⁸⁴⁾ eine Rolle spielen. Außerdem könnten Solvations-Effekte Symmetrieverzerrungen am Bortetraeder und damit Linienverbreiterung verursachen. Siehe dazu Lit.⁸⁴⁾, dort S. 26. — Da phenylsubstituierte Borane im allgemeinen breitere Signale erzeugen⁸⁵⁾, ist eine sichere Interpretation dieses Phänomens zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich.

Ein weiteres Indiz für eine lockere Chelat-Struktur bieten die ^{11}B -NMR-Spektren, die bezüglich der Signalbreiten zum Teil erheblich von den Spektren anderer tetrakoordinierter Bor-Verbindungen⁸¹⁾, auch vom Chelat-Typ⁸²⁾, abweichen (Tab. 3)⁸³⁾.

Tab. 3. ^{11}B -NMR (32.1 MHz, DMSO, δ in ppm, bezogen auf BF_3OEt_2) einiger Diphenylbor-Chelate 16

16-1	-13.3 ± 3 (sehr breit)
16-2	-6.5 ± 2 (breit)
16-4	-8.0 ± 2 (breit)
16-5	-6.6 ± 2 (breit)
16-6	-8.0 ± 2 (sehr breit)
16-7	$[-4.9 \text{ und } -30.2 (>2000 \text{ Hz breit})^{\text{a})}]$
16-10	$[-11 \pm 8 \text{ und } -39 \pm 5 (\approx 2000 \text{ Hz breit})^{\text{a})}]$

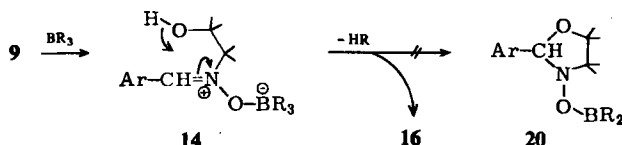
^{a)} Evtl. zwei Signale für verschieden gebundene Boratome.

Die ^1H -NMR-Spektren von 16 weisen gegenüber 9 außer zusätzlichen Phenylmultipletts und dem Fehlen von OH-Signalen keine wesentlichen Änderungen auf. Bemerkenswert ist jedoch, daß die beiden geminalen Methylgruppen bei Chelatringen wie 16-15 und 16-24 als Singulett registriert werden und damit wie bei den Ausgangsnitronen 9-15 und 9-24 eine magnetische Durchschnitts-Äquivalenz zeigen.

Aus den IR-Spektren von 16 ergibt sich eine deutliche Verschiebung der $\text{C}=\text{N}$ -Absorption, die bei 9 zwischen 1550 und 1600 cm^{-1} oft mit der ν_{16} -Ringstrettschwingung zusammenfällt, nach höheren Frequenzen zwischen 1610 und 1640 cm^{-1} , in den Absorptionsbereich von Iminium-Ionen⁸⁶⁾. Diese Tendenz der Frequenzverschiebung wurde auch von Umland und Mitarbb.⁸⁷⁾ beim Einbau von Bor in Azomethin-Chelatbildner beobachtet.

Acylierung

Da Lewis-Säuren durch Addition an die Nitron-Funktion bekanntlich⁵⁵⁾ die Elektrophilie des Nitron-Kohlenstoffs steigern, könnte sich dies bei 9 zugunsten der Isomerisierung zur Ringform 10 auswirken. Solche Cyclisierungen des Primäradduktes 14 zu 20 wurden nicht beobachtet und sind wegen der Möglichkeit zur Chelatbildung (16) auch nicht unbedingt zu erwarten.



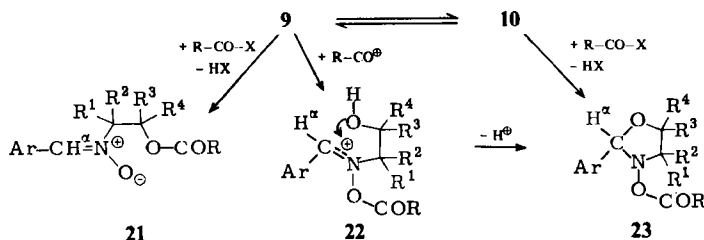
Bei der Acylierung von 9 mit Carbonsäuren sollte aber dieser Reaktionsweg über 22 zu 23 neben der Bildung offenkettiger Ester 21 möglich sein. Es muß weiterhin in Betracht gezogen werden, daß das spektroskopisch nicht nachgewiesene Ringtautomere 10 direkt zu 23 acyliert und damit dem Gleichgewicht entzogen werden kann.

⁸⁴⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford 1965.

⁸⁵⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966).

⁸⁶⁾ ^{86a)} P. A. S. Smith, The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, Vol. 1, S. 294, W. A. Benjamin, New York 1965. — ^{86b)} G. Opitz, H. Hellmann und H. W. Schubert, Liebigs Ann. Chem. 623, 117 (1953). — ^{86c)} C. Sandorfy in The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, S. 37, Interscience, London 1970.

⁸⁷⁾ F. Umland, B. K. Poddar und H. Stegemeyer, Z. Anal. Chem. 216, 125 (1966).



R	X	Ar	R	R ¹ = R ²	R ³ = R ⁴
C ₆ H ₅	Cl	21 / 23a C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	H
4-NO ₂ C ₆ H ₄	Cl	b C ₆ H ₅	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃	H
CH ₃	O-COCH ₃	c C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
		d 4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH ₃	H
		e 4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH ₃	H

Für die Acylierung mit Carbonsäurehalogenid bzw. -anhydrid wurden 9-5 (Ar = C₆H₅), 9-15 (Ar = 4-CH₃OC₆H₄) und 9-38 (Ar = 4-NO₂C₆H₄) ausgewählt, um einen Überblick über Substituenten-Effekte zu bekommen.

Sowohl von 9-5 als auch von 9-15 wurden nur cyclische Acylderivate vom Typ 23, meist quantitativ, erhalten.

Die Benzoylierung von 9-38 ergab neben 50% 23e auch noch 50% des offenkettigen Esters 21e, der sich wie 21a auch auf anderem Wege darstellen läßt (siehe unten, Abschnitt „Oxidation“).

In den IR-Spektren von 23 fehlen OH- und C=N-Valenzschwingungsbanden. Die Banden um 1750 cm⁻¹ entsprechen der C=O-Absorption *O*-acylierter Hydroxylamine^{88, 89)}.

Auch die ¹H-NMR-Spektren korrespondieren mit der Konstitution 23. Die Verschiebungswerte der H^α-Methinprotonen stimmen mit den Befunden für *O,N*-Acetale²⁸⁾, insbesondere für Oxazolidine^{2, 13, 46-48)}, überein. Die durchschnittliche magnetische Äquivalenz der geminalen Methylgruppen in 9-5, -15, -38 ist nach der Cyclisierung aufgehoben. Es erscheinen zwei 3H-Singulets mit einer Verschiebungsdifferenz von 0.2 ppm.

21 ist IR-spektroskopisch durch die Carbonsäureester-Bande um 1720 cm⁻¹ und die C=N-Absorption charakterisiert. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen ebenfalls die erwarteten Daten für die offenkettige Nitron-Struktur (siehe spektroskopische Gegenüberstellung von 21 und 23, Tab. 4). Der Fragmentierungsunterschied in den MS von 21 und 23 wurde analog bei der Untersuchung der Oxazolidin-Imin-Tautomerie⁴⁾ postuliert.

Daß bei dem 4-Nitrobenzaldehyd-nitron 9-38 auch die Alkoholfunktion acyliert wird, ist wohl auf die verringerte Elektronendichte am Nitron-Sauerstoff, die sich auch als abgeschwächte Basizität³⁷⁾ und verminderte Nucleophilie bei der Bor-Chelat-Bildung äußert, zurückzuführen.

⁸⁸⁾ G. Zinner, Arch. Pharm. (Weinheim) 293, 657 (1960).

⁸⁹⁾ P. A. S. Smith, The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, Vol. 2, S. 68, W. A. Benjamin, New York 1966.

Tab. 4. Vergleich spektroskopischer Daten von 21 und 23

		21		23	
		a	e	a	e
IR (KBr) cm ⁻¹	$\nu_{C=N}$	1563	1565	—	—
	$\nu_{C=O}$	1725	1715	1750	1755
¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) $\tau^a)$	N=CH ^a	2.5 ^{b)}	2.22 ^{b)}	—	—
	N-CH ^a -O	—	—	3.93	3.85
	-CH ₂ -	5.20	5.33	6.02	5.93
	C $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$	8.17	8.27	8.54 8.73	8.47 8.73
MS ^{c)} m/e (%)	(M - CH ₃) [⊕]	keine	—	keine	327(0.1)
	(M - Ar) [⊕]	Messung	—	Messung	220(12)
	C ₆ H ₅ CO [⊕]	—	(100)	—	(100)

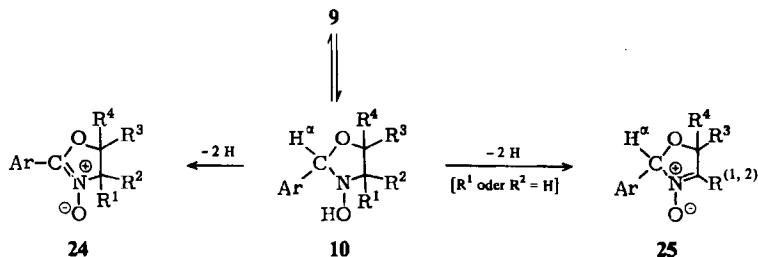
^{a)} Alle Signale sind Singulett.

^{b)} Teilweise durch Arylprotonensignale verdeckt.

^{c)} 140°C (21e); 110°C (23e).

Oxidation

N-Hydroxy-dialkylamine mit α -ständigem Wasserstoff können zu entsprechenden Nitronen dehydriert werden¹⁶⁻¹⁹). Bei dem Ringautomeren 10 ist diese Möglichkeit erstens durch den Methin-(H ^{α})-Wasserstoff und zweitens dann gegeben, wenn R¹ oder R² oder beide Wasserstoff sind.



2-Oxazolin-*N*-oxide vom Typ 24, die funktionell keine Nitronen, sondern eher cyclische *N*-Alkylhydroximsäureester sind, scheinen bislang nicht bekannt zu sein. Ein 2-Alkyl-Derivat wurde kürzlich bei der Oxidation eines 2-Oxazolins isoliert und als wenig stabiles „Nitron“ beschrieben⁹⁰). Die 3-Oxazolin-*N*-oxide 25 sind dagegen als stabile Oxidationsprodukte von 2-Aryl-3-oxazolinen gefaßt worden⁹¹) und sind auch funktionell als Nitronen zu betrachten.

a) 2-Oxazolin-*N*-oxide

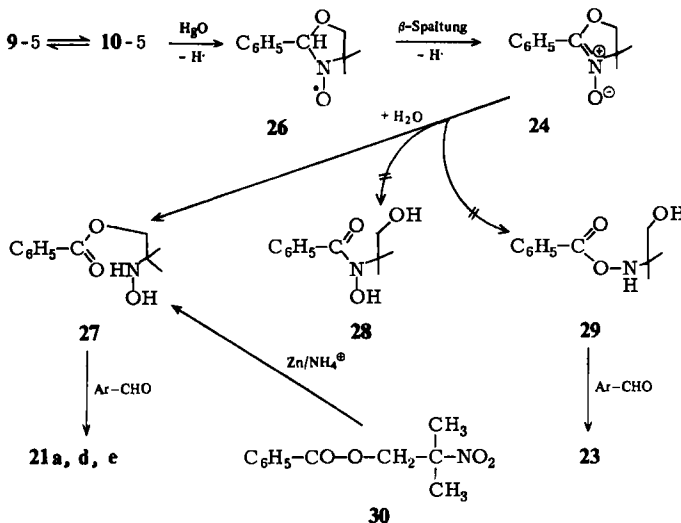
Für eine Oxidation zum Typ 24 wählten wir Nitronen mit R¹ = R² = CH₃ und, um einen Überblick über Substituenteneffekte zu erhalten, mit Ar = C₆H₅ (9-5), 4-CH₃OC₆H₄ (9-15) und 4-NO₂C₆H₄ (9-38) aus. Bei der Reaktion mit Quecksilber(II)-oxid unter den üblichen Bedingungen der Nitronbildung^{18,19}) erhielten wir in allen Fällen die Ausgangssubstanzen quantitativ zurück. 9-15 und 9-38 waren auch bei längeren Reaktionszeiten sowie durch Versuche mit Wasserstoffperoxid oder Persäure nicht zu oxidieren, da sich konjugative Effekte offenbar zuungunsten der Ringform 10 auswirken. Lediglich

⁹⁰⁾ J. F. W. Keana und T. D. Lee, J. Am. Chem. Soc. 97, 1273 (1975). *Ergänzung bei der Korr.* (4. 4. 77): S. auch T. D. Lee und J. F. W. Keana, J. Org. Chem. 41, 3237 (1976).

⁹¹⁾ G. R. Hansen und R. L. Boyd, J. Heterocycl. Chem. 7, 911 (1970).

9-5 hatte sich nach dreimonatiger Reaktion mit HgO in Benzol zu einem grünblauen Öl umgewandelt, aus dem eine farblose Substanz kristallisierte, deren Elementaranalyse eine 2-Oxazolin-*N*-oxid-Struktur **24** ausschloß. Der Mehrgehalt von einem Molekül H₂O legte ein Hydrolyseprodukt nahe, für das die Strukturen **27** und **28** sowie, aus sterischen Gründen^{92, 93}, auch das Umlagerungsprodukt **29** in Frage kamen.

Das IR-Spektrum mit einer C=O-Absorption bei 1720 cm⁻¹ (aromat. Carbonsäureester²⁸), die Bildung eines Hydrochlorids, dessen IR-Spektrum keine Verschiebung der C=O-Bande zeigt⁹⁴, sowie die Farbreaktion mit Triphenyltetrazoliumchlorid⁹⁵ deuten auf die Struktur **27**, die wir zusätzlich durch die Identität mit dem Reduktionsprodukt aus der Nitroverbindung **30**⁹⁶ und durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden zu **21** beweisen konnten. **29** hätte bei dieser Kondensation zu **23** geführt, und **28** wird durch die ausbleibende Farbreaktion mit FeCl₃⁹⁷ und IR-Spektrum⁹⁸ ausgeschlossen.



9-5 wird vermutlich über das ringtautomere 10-5 zum Aminyloxid **26** oxidiert, in einer Reaktionsfolge, die der nucleophilen Alkohol-Addition an Nitrone mit anschließender Aminyloxid-Bildung⁹⁹ entspricht¹⁰⁰. Der zweite Reaktionsschritt dürfte zum Typ

⁹²) G. Zinner, Arch. Pharm. (Weinheim) **296**, 57 (1963), und dort zit. Literatur.

⁹³) H. G. Aurich und J. Trösken, Chem. Ber. **106**, 3483 (1973).

⁹⁴) Die Hydrochlorid-Bildung von *O*-Acylhydroxylaminen bewirkt eine Verschiebung der C=O-Bande um etwa 35 cm⁻¹ zu höheren Frequenzen^{88, 92}.

⁹⁵) Die TTC-Reaktion ist zum Nachweis der Reduktionswirkung von Hydroxylaminen gut geeignet; siehe G. Zinner und W. Kliegel, Arch. Pharm. (Weinheim) **299**, 166 (1966), dort Anm.¹⁴.

⁹⁶) W. Kliegel und B. Enders, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁹⁷) G. Zinner und E. U. Ketz, Pharm. Ztg. **121**, 910 (1976), und dort zit. Literatur.

⁹⁸) Die strukturverwandte *N*-*tert*-Butylbenzohydroxamsäure⁹³) absorbiert bei 1600 cm⁻¹.

⁹⁹) ^{99a}) A. L. Bluhm und J. Weinstein, J. Org. Chem. **37**, 1748 (1972). — ^{99b}) H. G. Aurich und W. Weiss, Fortsch. Chem. Forsch. **59**, 65 (1975).

¹⁰⁰) Der Radikal-Mechanismus wird auch durch die grünblaue Färbung des Reaktionsgemisches und des isolierten Rohproduktes nahegelegt. Möglicherweise sind auch Nitroso-Verbindungen, die über Aminyloxid-Radikale gebildet werden können, wie an strukturverwandten Hydroxylaminen gezeigt wurde¹⁰¹), als Nebenprodukte an der Färbung beteiligt.

¹⁰¹) S. Ozaki, H. Sayo und M. Masui, Chem. Pharm. Bull. **19**, 2389 (1971).

der Aminyloxid-Folgereaktionen mit β -Spaltung^{99b)} gehören. Ob dieser Weg von **26** zunächst zu **24** führt, das anschließend zu **27** hydrolysiert wird, oder ob andere Zwischenstufen eine Rolle spielen, kann zur Zeit nicht angegeben werden. Die von *Keana* und *Lee*⁹⁰⁾ beobachtete „Hydratisierung“ eines 2-Oxazolin-*N*-oxids, deren Endprodukt analog zu **27** formuliert wird, spricht dafür.

b) 3-Oxazolin-*N*-oxide

Um bei der Oxidation von **9/10** zu **25** zu kommen, muß wenigstens einer der beiden Substituenten R^1 oder $R^2 = H$ sein. Versuche mit **9-2** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) verliefen jedoch ergebnislos. Die Ausgangsverbindung wurde nach Behandlung mit HgO , PbO_2 oder 3-Chlorperoxybenzoesäure praktisch quantitativ zurückerhalten. Erst bei **9-10** ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$) resultierte nach vierwöchiger Reaktion mit HgO eine kristalline Substanz mit der Elementarzusammensetzung und den spektroskopischen Merkmalen für **25**. Offensichtlich begünstigt die Konjugation der Phenylgruppe mit der entstehenden endocyclischen Nitron-Funktion die Bildung von **25**.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **25a** ($Ar = R^1 = C_6H_5$, $R^3 = R^4 = H$) zeigt außer den Phenyl-Multipletts nur eine etwas verbreiterte Linie bei $\tau = 3.65$, die dem Methin- H^α zuzuordnen ist, sowie ein Dublett¹⁰²⁾ bei 4.46 für die Methylenprotonen. Ein Isomeres **24** würde eine $CHCH_2$ -Gruppierung wie das Ausgangs-Nitron **9-10** aufweisen und kann wegen des Fehlens der ABX-Aufspaltung der betreffenden Signale ausgeschlossen werden.

Im IR-Spektrum findet sich keine Absorption im OH-Valenzschwingungsbereich, und die $C=N$ -Bande der cyclischen Nitrongruppierung um 1600 cm^{-1} wird von den ν_{16} -Ringstretschwingungen der Phenylreste überdeckt.

Alle Daten entsprechen den Befunden für die durch Oxidation von 3-Oxazolinen dargestellten⁹¹⁾ *N*-Oxide.

Für die ¹¹B-NMR-Messungen und Diskussion der Spektren danken wir *H. Nöth*, Institut für Anorgan. Chemie der Universität München, für Aufnahme der ¹H-NMR- und Massenspektren dem *Institut für Organische Chemie der Techn. Universität Braunschweig* sowie dem Institut der *Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH*, Stöckheim, für Rechenhilfe *R. Stoffel*, für eine Unterstützung dieser Arbeit der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Linström-Block, nicht korrigiert. – Molekülmassen: Dampfdruck-Osmometer Knauer. – Leitfähigkeiten: Freye-Meßgerät ($1-10^9\ \Omega$), WTW-Meßzelle. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Infrared Spectrometer Mod. 700 und Leitz-Unicam Gitter-IR-Spektrometer SP 200 G. – ¹H-NMR-Spektren: Varian HA-60, T-60, HA-100, EM 360 und Bruker HFX-90 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Massenspektren: Gerät MS 30 (AEI), 70 eV.

Reduktion von 8 zu 7: Durch Reduktion mit Zinkstaub und NH_4Cl nach Lit.^{103, 104)} wurden aus den entsprechenden 2-Nitroalkanolen **8** die folgenden Verbindungen **7** dargestellt und als Salze bzw. Basen isoliert:

¹⁰²⁾ Es handelt sich evtl. um ein schlecht aufgelöstes Quartett.

¹⁰³⁾ *J. Keck*, in *Methodicum Chemicum*, Bd. 6, S. 53, Thieme, Stuttgart 1974.

¹⁰⁴⁾ *B. Zeeh* und *H. Metzger* in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/1, S. 1138, Thieme, Stuttgart 1971.

¹⁰⁵⁾ *H. K. Kim*, *R. E. Bambury* und *H. K. Yaktin*, *J. Med. Chem.* **14**, 301 (1971).

2-(Hydroxyamino)ethanol¹⁰⁵⁾ als Hydrochlorid (öliges Rohprodukt).

2-Hydroxyamino-1-propanol¹⁰⁵⁾ als Hydrochlorid (öliges Rohprodukt).

2-Hydroxyamino-2-methyl-1-propanol wird nach Lit. in schlechten Ausbeuten als öliges Hydrochlorid¹⁰⁵⁾ und als „nicht stabile“ Base mit Schmp. 50–52°C¹⁰¹⁾ erhalten. Die Verbindung wurde von uns durch Extraktion aus dem Reduktions-Ansatz mit Chloroform in 70proz. Ausb. als reine farblose, sehr beständige (unter Kühlung jahrelang haltbare!) Substanz mit Schmp. 66–68°C (aus Methylenchlorid/Petrolether) isoliert. Löslichkeit: Sehr gut in Wasser, Ethanol, Methanol, gut in Chloroform, Methylenchlorid, schwer in Ether, Petrolether.

$C_4H_{11}NO_2$ (105.1) Ber. C 45.70 H 10.55 N 13.32 Gef. C 45.55 H 10.38 N 13.28

Oxalat: Schmp. 170°C (aus Ethanol).

$C_{10}H_{24}N_2O_8$ (300.3) Ber. C 40.00 H 8.06 N 9.33 Gef. C 39.82 H 7.90 N 9.28

3-Hydroxyamino-2-butanol als Hydrochlorid (öliges Rohprodukt). Die Verbindung wurde als Nitron(9-4)-Derivat analysiert (siehe unten, Methode B).

3-Hydroxyamino-3-methyl-2-butanol wurde durch Chloroform-Extraktion aus dem Reduktionsansatz mit 55% Ausb. als farblose Base mit Schmp. 60–63°C (aus Chloroform/Ether) gewonnen.

$C_5H_{13}NO_2$ (119.2) Ber. C 50.40 H 11.00 N 11.75 Gef. C 49.98 H 10.65 N 11.69

2-Hydroxyamino-1-butanol¹⁰⁵⁾ als Hydrochlorid (öliges Rohprodukt).

1-(Hydroxyaminomethyl)cyclohexanol, als Oxalat beschrieben¹⁰⁵⁾, wurde mit Methylenchlorid aus dem Reduktions-Ansatz extrahiert. Farblose Kristalle, unter Kühlung sehr beständig. Ausb. 40–60%. Schmp. 88–90°C (aus Benzol/Petrolether). Gut löslich in Wasser, Methanol, Ethanol, Chloroform, Methylenchlorid, löslich in Benzol, schwer löslich in Petrolether, Ether. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.64 (s, OH, NHOH), 7.06 (s, CH₂), 8.48 (m, [CH₂]₅).

$C_7H_{15}NO_2$ (145.2) Ber. C 57.90 H 10.41 N 9.65 Gef. C 58.17 H 10.37 N 9.57

2-Hydroxyamino-1-phenyl-1-propanol als Base, Schmp. 78°C²¹⁾.

2-Hydroxyamino-1-phenylethanol als Base, Schmp. 90°C²²⁾. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): τ = 2.65 (m, C₆H₅), 4.13 (s, OH, NHOH), 5.12 (t, X, CH), 6.75 (q, AB, CH₂).

Addition von Epoxiden 6 an Hydroxylamin: Nach Lit.²³⁾ mit angegebener Reaktionszeit wurden folgende Verbindungen 7 dargestellt:

1-Hydroxyamino-2-propanol wurde nach 6 Tagen Reaktionszeit als basisches Rohprodukt mit Benzaldehyd zum Nitron 9-3 umgesetzt (Methode A) und als solches Derivat analysiert.

1-Hydroxyamino-2-butanol, nach 6 Tagen Reaktionszeit, als basisches Rohprodukt mit Benzaldehyd zum Nitron 9-6 umgesetzt und analysiert.

2-Hydroxyamino-2-phenylethanol²³⁾, als Base, Schmp. 125°C. – ¹H-NMR (CD₃OD): τ = 2.65 (m, C₆H₅), 5.20 (s, OH, NHOH), 5.90 (q, X, CH), 6.30 (m, AB, CH₂); (DMSO) τ = 2.65 (m, C₆H₅), 4.90 (s, breit, OH, NHOH), 6.02 (q, X, CH), 6.45 (m, AB, CH₂).

Allgemeine Vorschriften zur Darstellung von 9

A. Äquimolare Mengen von 7 und einem arom. Aldehyd werden in wenig Ethanol gelöst und 1 Tag bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Einengen der Lösung und Kühlung kristallisiert 9 aus.

B. Eine Lösung äquimolarer Mengen von 7 · HCl und einem arom. Aldehyd in wenig Ethanol wird mit einer wäßr. Lösung von 1 Moläquiv. Natriumacetat 1–2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen der Lösung kristallisiert 9 beim Abkühlen aus.

C. Nach Lit.¹⁴⁾.

Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tab. 5.

Tab. 5. Physikalische Daten, Ausbeuten und Elementaranalysen der Verbindungen 9

	Schmp. (°C) (aus)	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N	Mol.-Masse (osmometr. in)
9-1	110–112 (CHCl ₃ /Pentan)	80	C ₉ H ₁₁ NO ₂ (165.2)	Ber. 65.44 6.71 8.48 Gef. 65.53 6.74 8.50	160 ± 5 (CHCl ₃)
9-2	140–141 (Benzol/Ethanol)	70	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ (179.2)	Ber. 67.02 7.31 7.82 Gef. 67.53 7.27 7.92	
9-3	75–76 (Benzol/Pentan)	33	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₃ (300.4)	Ber. 67.98 6.71 9.33 Gef. 68.42 6.71 9.21	
9-4	152–153 (Benzol/Ethanol)	70	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ (193.3)	Ber. 68.37 7.82 7.25 Gef. 68.42 7.60 7.22	192 ± 5 (CHCl ₃)
9-5	76–77 (Benzol/Pentan)	75	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂ (193.3)	Ber. 68.37 7.82 7.25 Gef. 68.57 7.73 7.23	190 ± 5 (CHCl ₃)
9-6	105–106 ¹⁴⁾ (Benzol/Pentan)	40			
9-7	82–83 ¹⁴⁾ (Benzol)	55			
9-8	148–150 (Ethanol)	90	C ₁₄ H ₁₉ NO (233.3)	Ber. 72.02 8.21 6.00 Gef. 72.35 8.07 6.01	
9-9	166–168 ^{14, 23)} (Ethanol)				
9-10	113–114 ²³⁾ (Ethanol/Ether)				
9-11	140 ²¹⁾ (Ethanol)				
9-12	95–96 (CH ₂ Cl ₂ /Pentan)	83	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂ (207.3)	Ber. 69.53 8.26 6.75 Gef. 69.80 8.06 6.83	
9-13	151–152 (Benzol/Ethanol)	30	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃ (195.2)	Ber. 61.52 6.71 7.17 Gef. 61.29 6.75 7.11	
9-14	112–114 (Ethanol)	95	C ₁₅ H ₁₉ NO ₃ (263.3)	Ber. 68.41 8.03 5.32 Gef. 68.02 8.21 5.59	
9-15	102–104 (Ethanol)	85	C ₁₃ H ₁₇ NO ₃ (223.3)	Ber. 64.55 7.67 6.27 Gef. 64.63 7.87 6.31	

Tab. 5 (Fortsetzung)

	Schmp. (°C) (aus)	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N	Mol.-Masse (osmometr. in)
9-16	89–90 (Benzol)	85	C ₁₃ H ₁₀ NO ₃ (237.3)	Ber. 65.79 8.07 5.90 Gef. 65.88 7.87 5.92	
9-17	107–108 (Benzol)	95	C ₁₁ H ₁₇ NO ₃ (271.3)	Ber. 70.83 6.31 5.16 Gef. 70.85 6.39 4.84	
9-18	154–155 (Ethanol)	75	C ₁₆ H ₁₇ NO ₃ (271.3)	Ber. 70.83 6.31 5.16 Gef. 71.05 6.10 5.05	
9-19	133–134 (Benzol)	95	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃ (263.3)	Ber. 68.42 8.03 5.31 Gef. 68.52 7.81 5.23	
9-20	123–125 (Ethanol)	85	C ₁₃ H ₁₇ NO ₃ (223.3)	Ber. 64.55 7.67 6.27 Gef. 64.03 7.58 6.69	220 ± 5 (CHCl ₃)
9-21	117–119 (Benzol)	90	C ₁₃ H ₁₅ NO ₄ (237.3)	Ber. 60.74 6.37 5.90 Gef. 60.60 6.44 5.97	
9-22	208–210 (Ethanol)	95	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄ (239.3)	Ber. 60.23 7.16 5.85 Gef. 60.66 7.14 5.89	
9-23	63–65 (Ethanol)	85	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ (209.2)	Ber. 63.14 7.22 6.96 Gef. 62.87 7.22 6.96	
9-24	122–123 (Benzol)	85	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ (236.3)	Ber. 66.07 8.53 11.85 Gef. 66.68 8.38 11.77	
9-25	164–166 (Benzol)	95	C ₁₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ (276.4)	Ber. 69.53 8.75 10.14 Gef. 70.00 8.95 10.31	226 ± 3 (CHCl ₃)
9-26	88–90 (Benzol)	90	C ₁₁ H ₁₄ ClNO ₂ (227.7)	Ber. 58.02 6.19 6.15 Gef. 57.68 6.10 5.94	
9-27	104–106 (Ethanol)	95	C ₁₄ H ₁₈ ClNO ₂ (267.7)	Ber. 62.80 6.77 5.23 Gef. 62.38 6.67 4.98	
9-28	109–111 (Ethanol)	95	C ₁₁ H ₁₄ ClNO ₂ (227.7)	Ber. 58.02 6.19 6.15 Gef. 58.04 6.15 6.30	
9-29	95–96 (Ethanol)	95	C ₁₄ H ₁₈ ClNO ₂ (267.7)	Ber. 62.80 6.77 5.23 Gef. 62.41 6.70 5.28	270 ± 5 (CHCl ₃)
9-30	98–101 (Ethanol)	75	C ₁₁ H ₁₃ Cl ₂ NO ₂ (262.1)	Ber. 50.39 4.99 5.34 Gef. 50.40 4.92 5.46	
9-31	139–140 (Benzol)	95	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ NO ₂ (302.2)	Ber. 55.64 5.67 4.63 Gef. 55.90 5.52 4.66	

Tab. 5 (Fortsetzung)

	Schmp. (°C) (aus)	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H N	Mol.-Masse (osmometr. in)
9-32	83–85 (Ethanol)	75	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₄ (238.2)	Ber. 55.45 5.92 11.75 Gef. 55.57 5.89 11.49	
9-33	104–105 (Benzol)	95	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₄ (278.3)	Ber. 60.42 6.51 10.06 Gef. 60.31 6.39 10.03	
9-34	141–143 (Ethanol)	90	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₄ (238.2)	Ber. 55.45 5.92 11.75 Gef. 55.92 6.06 11.62	
9-35	102 (Benzol)	95	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄ (278.3)	Ber. 60.42 6.51 10.06 Gef. 60.79 6.23 10.24	
9-36	151–152 (Benzo)/Ethanol)	50	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₄ (210.2)	Ber. 51.43 4.79 13.33 Gef. 50.99 5.03 13.36	
9-37	100–101 (Benzol)	70	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₄ (278.3)	Ber. 60.42 6.51 10.06 Gef. 60.18 6.32 9.83	
9-38	145–147 (Benzol)	90	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₄ (238.2)	Ber. 55.45 5.92 11.75 Gef. 55.72 6.15 11.95	
9-39	117–119 (CH ₂ Cl ₂ /Ethanol)	100	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₄ (252.3)	Ber. 57.13 6.39 11.10 Gef. 57.49 6.32 10.95	
9-40	151–152 (Benzol)	100	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₄ (286.3)	Ber. 62.93 4.92 9.78 Gef. 63.38 4.91 9.66	
9-41	157–159 (Benzol)	100	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ (286.3)	Ber. 62.93 4.92 9.78 Gef. 62.72 4.94 9.66	

a) ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.83 (m, arom. H^{2,6}), 2.6 (m, arom. H^{3,4,5}), 2.60 (s, CH = N), 5.60 (s, breit, OH), 6.04 (s, CH₂CH₂).

b) Kristallisierte als Addukt mit Benzaldoxim, das als Nebenprodukt auf dem Reaktionsweg 6 → 7 → 9 durch Verunreinigung von 7 mit Hydroxylamin entstanden war und bei der Bildung des Chelates 16-3 wieder abgetrennt wurde. Die Struktur dieses Adduktes ist noch nicht geklärt.

c) ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.80 (m, arom. H^{2,6}), 2.6 (m, arom. H^{3,4,5}), 2.56 (s, CH = N), 5.79 (s, breit, OH), 6.26 (s, CH₂), 8.43 (s, CH₃). Siehe auch Tab. 2.

d) ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.9 (m, arom. H^{2,6}), 2.8 (m, arom. H^{3,4,5}), 2.68 (s, CH = N), 5.62 (s, breit, OH), 6.35 (m, NCHCH₂O), 8.45 (m, CCH₂C), 9.29 (t, CH₃).

e) ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.8 (m, arom. H^{2,6}), 2.6 (m, arom. H^{3,4,5}, CH = N), 4.67 (q, X, CH), 5.95 (m, AB, CH₂).

f) ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.8 (m, arom. H^{2,6}), 2.6 (m, arom. H^{3,4,5}, CH = N), 4.88, 5.45, 6.15 (q, q^o), q, CHCH₂), 5.85 (s, breit, OH).

g) ¹H-NMR siehe Tab. 2.

h) ¹H-NMR siehe Tab. 2.

i) ¹H-NMR siehe Tab. 2.

Tab. 6. Physikalische Daten, Ausbeuten und Elementaranalysen der Verbindungen 16

...	2,2-diphenyl-1,3-dioxa-4-azonia-2-boratacyclohexan	Schmp. (°C) (aus)	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	B	N	Mol.- Masse ^{a)}	IR ^{b)} (C=N)
16-1	4-Benzyliden-... ^{e)}	176-178 (Ethanol)	90	C ₂₁ H ₃₀ BNO ₂ (329.2)	Ber. 76.62 Gef. 76.51	6.12 5.91	3.29 3.30	4.26 4.26		1645
16-2	4-Benzyliden-5-methyl-...	164-166 (Ethanol)	90	C ₂₂ H ₃₂ BNO ₂ (343.2)	Ber. 76.98 Gef. 76.50	6.46 6.12	3.15 3.25	4.08 4.08	150 ± 10 (DMF)	1635
16-3	4-Benzyliden-6-methyl-...	173-174 (Ethanol)	95	C ₂₂ H ₃₂ BNO ₂ (343.2)	Ber. 76.98 Gef. 76.86	6.46 6.50	3.15 3.31	4.08 4.17	145 ± 8 (DMF)	1640
16-4	4-Benzyliden-5,6-dimethyl-...	174 (Ethanol)	100	C ₂₃ H ₃₄ BNO ₂ (357.3)	Ber. 77.32 Gef. 77.28	6.77 6.66		3.92 4.01		1640
16-5	4-Benzyliden-5,5-dimethyl-...	192-194 (Ethanol)	100	C ₂₃ H ₃₄ BNO ₂ (357.3)	Ber. 77.32 Gef. 76.99	6.77 6.80	3.03 3.15	3.92 4.00		1630
16-6	4-Benzyliden-6-ethyl-...	171-173 (Ethanol)	95	C ₂₃ H ₃₄ BNO ₂ (357.3)	Ber. 77.32 Gef. 77.67	6.77 6.59	3.03 3.18	3.92 3.88	149 ± 10 (DMF)	1640
16-7	4-Benzyliden-5-ethyl-...	165-167 (Ethanol)	100	C ₂₃ H ₃₄ BNO ₂ (357.3)	Ber. 77.32 Gef. 77.79	6.77 6.73	3.03 3.13	3.92 3.82		1635
16-8	4-Benzyliden-6,6-pentamethylen-...	178 (Ethanol)	100	C ₂₄ H ₃₈ BNO ₂ (397.3)	Ber. 78.60 Gef. 78.73	7.10 7.12		3.53 3.44		1635
19-9	4-Benzyliden-6-phenyl-...	179-180 ^{b)} (Ethanol)	75	C ₂₇ H ₃₄ BNO ₂ (405.3)	Ber. 80.01 Gef. 80.13	5.97 5.93		3.64 3.49	200 ± 8 (CHCl ₃)	1640
16-10	4-Benzyliden-5-phenyl-...	178-180 (Ethanol)	65	C ₂₇ H ₃₄ BNO ₂ (405.3)	Ber. 80.01 Gef. 80.00	5.97 6.13	2.67 2.80	3.64 3.47		1625
16-11	4-Benzyliden-5-methyl-6-phenyl-...	183-184 (Ethanol)	80	C ₂₈ H ₃₆ BNO ₂ (419.3)	Ber. 80.20 Gef. 80.41	6.25 6.36		3.34 3.28	200 ± 10 (CHCl ₃)	1630
16-12	5,5-Dimethyl-4-(4-methylbenzyliden)-...	186 (Benzol)/Ethanol)	100	C ₂₄ H ₃₂ BNO ₂ (371.3)	Ber. 77.63 Gef. 77.71	7.05 7.16		3.77 3.82		1630
16-13	4-(4-Methoxybenzyliden)-...	175-176 (Ethanol)	90	C ₂₂ H ₂₂ BNO ₃ (359.2)	Ber. 73.55 Gef. 73.53	6.17 6.23		3.89 3.94		1635
16-14	(4-Methoxybenzyliden)-6,6-penta- methylen-...	165-166 (Benzol)	90	C ₂₇ H ₃₀ BNO ₃ (427.4)	Ber. 75.88 Gef. 76.29	7.07 7.02	2.53 2.70	3.27 3.21		1640
16-15	4-(4-Methoxybenzyliden)-5,5-di- methyl-... ^{e)}	185-186 (Ethanol)	80	C ₂₄ H ₃₂ BNO ₃ (387.3)	Ber. 74.42 Gef. 74.35	6.76 6.84		3.61 3.61	166 ± 10 (DMF)	1620
16-16	4-(4-Methoxybenzyliden)-5,5,6-tri- methyl-...	189-190 (Ethanol)	100	C ₂₅ H ₃₄ BNO ₃ (401.3)	Ber. 74.82 Gef. 74.66	7.03 7.05		3.49 3.44		1605

Tab. 6 (Fortsetzung)

...	...	Schmp. (°C) (aus)	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	Mol.- Masse ^{a)}	IR ^{b)} (C=N)
16-17	4-(4-Methoxybenzyliden)-5-phenyl-... boratacyclohexan	170–171 (Ethanol)	100	C ₂₈ H ₂₆ BN ₃ (435.3)	Ber. 77.25 Gef. 76.91	6.02 6.05	2.48 2.55	3.21 3.12	1620
16-18	4-(4-Methoxybenzyliden)-6-phenyl-...	189–190 (Ethanol)	100	C ₂₈ H ₂₆ BN ₃ (435.3)	Ber. 77.25 Gef. 77.76	6.02 6.08	3.21 3.14		1630
19-19	4-(2-Methoxybenzyliden)-6,6-penta- methylen-...	181–182 (Benzol/Ethanol)	95	C ₂₇ H ₃₀ BN ₃ (427.4)	Ber. 75.88 Gef. 75.70	7.07 7.24	3.27 3.01		1620
16-20	4-(2-Methoxybenzyliden)-5,5-di- methyl-...	156–157 (Benzol)	90	C ₂₄ H ₂₆ BN ₃ (387.3)	Ber. 74.42 Gef. 74.35	6.76 6.92	3.61 3.47		1620
16-21	4-(1,3-Benzodioxol-5-ylmethyl)- 5,5-dimethyl-...	181–182 (Benzol/Ethanol)	85	C ₂₄ H ₂₄ BN ₄ (401.3)	Ber. 71.83 Gef. 71.57	6.02 5.85	2.70 2.82	3.49 3.27	1620
16-22	4-(4-Hydroxy-3-methoxybenzyliden)- 5,5-dimethyl-...	187 (Benzol/Ethanol)	100	C ₂₄ H ₂₆ BN ₄ (403.3)	Ber. 71.47 Gef. 71.15	6.49 6.70	3.47 3.52		1630
16-23	4-(2-Hydroxybenzyliden)-5,5-di- methyl-...	153 (Benzol)	100	C ₂₃ H ₂₄ BN ₃ (373.3)	Ber. 74.00 Gef. 73.99	6.48 6.45	3.75 3.65		1640
16-24	4-(4-Dimethylamino benzyliden)- 5,5-dimethyl-...	203–204 (Benzol/Ethanol)	100	C ₂₃ H ₃₀ BN ₂ O ₂ (401.3)	Ber. 74.81 Gef. 75.35	7.53 7.52	6.98 6.92	188 ± 10 (DMF)	1610
16-25	4-(4-Dimethylamino benzyliden)- 6,6-pentamethylen-...	188–189 (Ethanol)	100	C ₂₈ H ₃₃ BN ₂ O ₂ (440.4)	Ber. 76.36 Gef. 76.00	7.55 7.55	2.45 2.50	6.36 6.30	1640
16-26	4-(2-Chlorbenzyliden)-5,5-di- methyl-...	182–184 (Ethanol)	70	C ₂₃ H ₂₃ BClNO ₂ (391.7)	Ber. 70.52 Gef. 70.48	5.91 5.74	2.76 2.85	3.57 3.47	1620
16-27	4-(2-Chlorbenzyliden)-6,6-penta- methylen-...	186 (Ethanol)	100	C ₂₆ H ₂₇ BClNO ₂ (431.7)	Ber. 72.32 Gef. 72.39	6.30 6.59	3.24 2.91		1620
16-28	4-(4-Chlorbenzyliden)-5,5-di- methyl-...	175–176 (Isopropylalkohol)	90	C ₂₃ H ₂₃ BClNO ₂ (391.7)	Ber. 70.52 Gef. 70.69	5.91 6.16	3.57 3.28	210 ± 10 (DMF)	1620
16-29	4-(4-Chlorbenzyliden)-6,6-penta- methylen-...	169–170 (Benzol/Pentan)	90	C ₂₆ H ₂₇ BClNO ₂ (431.8)	Ber. 72.32 Gef. 72.31	6.30 6.27	3.24 3.27		1620
16-30	4-(2,6-Dichlorbenzyliden)-5,5-di- methyl-...	158–159 (Benzol/Pentan)	80	C ₂₃ H ₂₂ Cl ₂ NO ₂ (426.2)	Ber. 64.82 Gef. 65.35	5.20 5.25	3.28 3.26		1620
16-31	4-(2,6-Dichlorbenzyliden)-6,6- pentamethylen-...	163–164 (Benzol/Pentan)	80	C ₂₆ H ₂₆ Cl ₂ NO ₂ (466.2)	Ber. 66.98 Gef. 66.76	5.62 5.68	3.00 2.94		1620

Tab. 6 (Fortsetzung)

...	2,2-diphenyl-1,3-dioxo-4-azonia-2-boratacyclohexan	Schmp. (°C) (aus)	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	B	N	Mol.- Masse ^{b)}	IR ^{b)} (C=N)
16-32	5,5-Dimethyl-4-(2-nitrobenzyliden)-...	178-179 (Benzol/Ethanol)	100	C ₂₃ H ₂₃ BN ₂ O ₄ (402.3)	Ber. 68.67 Gef. 68.35	5.76 5.73	2.69 2.81	6.96 6.67	168 ± 10 (DMF)	1640
16-33	4-(2-Nitrobenzyliden)-6,6-penta- methylen-...	143-144 (Ethanol)	75 ^{a)}	C ₂₆ H ₂₇ BN ₂ O ₄ (442.3)	Ber. 70.60 Gef. 70.37	6.15 6.19		6.33 6.55	162 ± 10 (DMF)	1650
16-34	5,5-Dimethyl-4-(3-nitrobenzyliden)-...	190-192 (Ethanol)	75 ^{b)}	C ₂₃ H ₂₃ BN ₂ O ₄ (402.3)	Ber. 68.67 Gef. 68.29	5.76 5.61	5.76 5.61	6.96 6.79	174 ± 10 (DMF)	1620
16-35	4-(3-Nitrobenzyliden)-6,6-penta- methylen-...	165-166 (Ethanol)	23 ¹⁾	C ₂₃ H ₁₉ BN ₂ O ₄ (442.3)	Ber. 70.60 Gef. 70.30	6.15 5.91		6.33 6.59	175 ± 10 (DMF)	1620
16-36	4-(4-Nitrobenzyliden)-...	163-164 (Benzol)	43 ¹⁾	C ₂₁ H ₁₉ BN ₂ O ₄ (374.2)	Ber. 67.40 Gef. 62.22	5.11 5.12		7.48 7.70		1640
16-37	4-(4-Nitrobenzyliden)-6,6-penta- methylen-...	169-171 (Ethanol)	93	C ₂₆ H ₂₇ BN ₂ O ₄ (442.3)	Ber. 70.60 Gef. 69.85	6.15 6.16	2.45 2.55	6.33 6.47	190 ± 10 (DMF)	1620
16-38	5,5-Dimethyl-4-(4-nitrobenzyliden)-...	179-180 (Ethanol)	100	C ₂₃ H ₂₃ BN ₂ O ₄ (402.3)	Ber. 68.67 Gef. 68.07	5.76 5.90	2.69 2.80	6.96 6.85	174 ± 10 (DMF)	1610
16-39	5,5,6-Trimethyl-4-(4-nitrobenzyliden)-...	179-180 (Benzol)	100	C ₂₃ H ₂₃ BN ₂ O ₄ (390.2)	Ber. 67.71 Gef. 67.32	5.49 6.01	2.77 2.85	7.17 7.12	178 ± 10 (DMF)	1620
16-40	4-(4-Nitrobenzyliden)-5-phenyl-...	168-173 ^{k)}	30 ^{k)}	C ₂₇ H ₂₃ BN ₂ O ₄ ^{k)} (450.3)						1610
16-41	4-(4-Nitrobenzyliden)-6-phenyl-...	178-185 ^{l)}	40 ¹⁾	C ₂₇ H ₂₃ BN ₂ O ₄ (450.3)	Ber. 72.01 Gef. 71.82	5.14 5.35		6.22 5.94		1640

^{a)} Dampfdruck-osmometrisch im angegebenen Lösungsmittel.

^{b)} KBr-Preßling (cm⁻¹).

¹⁾ ¹H-NMR (DMSO): τ = 1.6-3.2 (m, C₆H₅, CH=N), 6.2 (m, CH₂CH₂).

^{d)} Bei vorgeheiztem Schmelzblock: 185-186°C.

^{e)} ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.80 (d, H^{2,6} von C₆H₄), 2.40 (s, CH=N), 3.00 (d, H^{3,5} von C₆H₄, J = 10 Hz), 2.5-2.9 (m, C₆H₅), 6.16 (s, CH₂), 8.40 (s, C(CH₃)₂).

^{f)} ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.79 (d, J = 9 Hz, H^{2,6} von C₆H₄), 2.47 (s, CH=N), 2.3-2.9 (m, C₆H₅), 3.22 (d, J = 9 Hz, H^{3,5} von C₆H₄), 6.12 (s, CH₂), 6.89 (s, (CH₃)₂N), 8.40 (s, C(CH₃)₂).

^{g)} Daneben erhält man 25% 9-33.

^{h)} Neben 25% 9-34.

ⁱ⁾ Neben 75% 9-35.

^{j)} Neben 50% 9-36.

^{k)} Neben 70% 9-40. Schmelzintervall des Rohprodukts. Analyse zeigt ein Gemisch von 9-40 und 16-40.

^{l)} Neben 55% 9-41. Schmelzintervall und Analyse des Rohprodukts.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 16: Die Lösung von 2 mmol **9** und a) 1.0 mmol Oxybisdiphenylboran (Diphenylborinsäureanhydrid) oder b) 2.0 mmol Triphenylboran in 5–10 ml Ethanol wird bis zum Sieden erwärmt. **16** kristallisiert bereits während des Erwärms oder nach Abkühlung und Einengen der Lösung aus. Umkristallisation erfolgt aus den genannten Lösungsmitteln, ist aber nicht erforderlich, wenn klare filtrierte Lösungen der reinen Ausgangsstoffe gemischt werden und damit verhindert wird, daß bei spontaner Kristallisation ungelöstes **9** eingeschlossen wird.

Die Farbreaktion mit Diphenylcarbazon^{67, 68)} wird in Methanol oder Ethanol ausgeführt und führt in allen Fällen zur sofortigen Tiefblau-Färbung der Lösung. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tab. 6.

Umchelatisierung von 16-5 mit 2-Aminoethanol: 357 mg (1.0 mmol) **16-5**, in 5 ml Ethanol suspendiert, gehen nach Zugabe von 61 mg (1.0 mmol) 2-Aminoethanol bei Raumtemp. schnell in Lösung. Nach Zufügen von etwas Wasser und Abkühlung kristallisieren 225 mg (100%) Diphenylbor-(2-aminoethanolat) (**17**) aus. Schmp. 191–193°C. Nach IR identisch mit authent. Substanzprobe⁶⁴.

Allgemeine Vorschrift zur Acylierung von 9 mit Carbonsäurechloriden: Zu 1.0 mmol **9** und 1.0 mmol Triethylamin in 20 ml wasserfreiem Benzol wird eine Lösung von 1.0 mmol des Säurechlorids in 5 ml Benzol getropft. Nach 2stdg. Rühren bei 50°C wird das ausgefallene Triethylamin-hydrochlorid abgetrennt und die zurückbleibende Lösung i. Vak. eingeengt. Der ölige Rückstand wird mit Ether und/oder Petrolether zur Kristallisation gebracht.

3-Benzoyloxy-4,4-dimethyl-2-phenyloxazolidin (23a): Aus **9-5** und Benzoylchlorid. Ausb. 100%. Schmp. 104–106°C (aus Benzol). – IR (KBr): 1750 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.1–2.9 (m, C₆H₅), 3.93 (s, H²), 6.02 (s, CH₂), 8.54 (s, CH₃), 8.73 (s, CH₃).

C₁₈H₁₉NO₃ (297.4) Ber. C 72.71 H 6.44 N 4.71 Gef. C 72.67 H 6.42 N 4.64

4,4-Dimethyl-3-(4-nitrobenzoyloxy)-2-phenyloxazolidin (23b): Aus **9-5** und 4-Nitrobenzoylchlorid. Ausb. 100%. Schmp. 124–126°C (aus Benzol/Petrolether). – IR (KBr): 1745 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.93 (q, AB, J = 9 Hz, C₆H₄NO₂), 2.2–2.8 (m, C₆H₅), 3.87 (s, H²), 5.97 (s, CH₂), 8.47 (s, CH₃), 8.67 (s, CH₃).

C₁₈H₁₈N₂O₅ (342.4) Ber. C 63.15 H 5.29 N 8.18 Gef. C 63.05 H 5.10 N 8.20

3-Benzoyloxy-2-(4-methoxyphenyl)-4,4-dimethyloxazolidin (23d): Aus **9-15** und Benzoylchlorid. Ausb. 65%. Schmp. 79–80°C (aus Benzol). – IR (KBr): 1740 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.1–3.3 (m, C₆H₅, C₆H₄), 4.00 (s, H²), 6.04 (s, CH₂), 6.27 (s, OCH₃), 8.50 (s, CH₃), 8.70 (s, CH₃).

C₁₉H₂₁NO₄ (327.4) Ber. C 69.71 H 6.46 N 4.28 Gef. C 70.08 H 6.31 N 4.40

Acylierung von 9-38 mit Benzoylchlorid: Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift. Der ölige Rückstand wird in Ether aufgenommen und die Lösung bis zur Trübung mit Petrolether versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert zunächst 1-Benzoyloxy-2-methyl-N-(4-nitrobenzyliden)-2-propanamin-N-oxid (**21e**) aus. Ausb. 50%. Schmp. 126–128°C (aus Benzol/Petrolether). – IR (KBr): 1565 (C=N), 1715 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.61 (q, AB, J = 9 Hz, C₆H₄NO₂), 2.0–2.7 (m, C₆H₅), 2.22 (s, N=CH), 5.33 (s, CH₂), 8.27 (s, C(CH₃)₂).

C₁₈H₁₈N₂O₅ (342.4) Ber. C 63.15 H 5.29 N 8.18 Gef. C 63.45 H 5.33 N 8.42

Aus der Mutterlauge von **21e** kristallisiert bei weiterer Kühlung 3-Benzoyloxy-4,4-dimethyl-2-(4-nitrophenyl)oxazolidin (**23e**). Ausb. 48%. Schmp. 120–122°C (aus Benzol). – IR (KBr): 1755 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.88 (q, AB, J = 9 Hz, C₆H₄NO₂), 2.0–2.7 (m, C₆H₅), 3.85 (s, H²), 5.93 (s, CH₂), 8.47 (s, CH₃), 8.73 (s, CH₃).

C₁₈H₁₈N₂O₅ (342.4) Ber. C 63.15 H 5.29 N 8.18 Gef. C 63.03 H 5.27 N 8.17

3-Acetoxy-4,4-dimethyl-2-phenyloxazolidin (23c): 2.0 mmol 9-5 werden in 10 ml Acetanhydrid 10 min rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Anhydrid-Überschuß i. Vak. abdestilliert. Aus dem Rückstand kristallisiert die farblose Substanz. Ausb. 180 mg (38%). Schmp. 43–46°C (aus Benzol/Petrolether). – IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.4\text{--}2.8$ (m, C_6H_5), 4.07 (s, H^2), 6.09 (s, CH_2), 8.26 (s, COCH_3), 8.55 (s, CH_3), 8.73 (s, CH_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_3$ (235.3) Ber. C 66.36 H 7.28 N 5.95 Gef. C 66.64 H 7.27 N 5.86

Oxidations-Versuche mit 9-15 und 9-38

A. 0.22 g (1.0 mmol) 9-15 in 20 ml Benzol werden mit 2.0 g HgO 3 Monate unter gelegentlichem Schütteln bei Raumtemp. aufbewahrt. Die rötliche Farbe der Suspension geht während dieser Zeit in eine grünlich-rote Mischfärbung über. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. eingengt. Dabei kristallisieren 0.20 g (90%) 9-15 aus.

B. 0.22 g (1.0 mmol) 9-15 in 20 ml Chloroform werden mit 2.0 g HgO 8 h zum Sieden erhitzt. Die rötliche Farbe bleibt bestehen. Aus der filtrierten Lösung kristallisieren nach Abdestillieren von Chloroform 0.22 g (100%) 9-15.

C. Eine Lösung von 0.22 g (1.0 mmol) 9-15 in 20 ml Ethanol wird mit 3.0 mmol Wasserstoffperoxid (30proz. wäbr. Lösung) 100 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Der Peroxid-Überschuß wird mit einigen Tropfen Katalase-Lösung (techn.) entfernt und das Ethanol abdestilliert. Dabei kristallisieren 0.20 g (90%) 9-15 aus.

D. 0.22 g (1.0 mmol) 9-15 und 0.34 g (2.0 mmol) 3-Chlorperoxybenzoesäure werden in 20 ml Ether 2 h zum Sieden erwärmt. Die Lösung wird anschließend mit 5proz. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Dabei kristallisieren 0.17 g (75%) 9-15 aus.

E. 0.23 g (1.0 mmol) 9-38 werden mit HgO wie unter A behandelt. Bei der Aufarbeitung werden 0.21 g (90%) 9-38 zurückerhalten.

Oxidation von 9-5 mit Quecksilber(II)-oxid: 5.79 g (30 mmol) 9-5 in 50 ml Benzol werden mit 7.0 g HgO 3 Monate unter gelegentlichem Umschütteln aufbewahrt. Dabei geht die rötliche Farbe der Suspension allmählich in eine schwarzgrüne Farbe über. Die filtrierte Lösung wird i. Vak. vom Benzol befreit. Aus dem grünblauen Öl kristallisiert sehr langsam eine farblose Substanz, die im Tüpfeltest mit FeCl_3 ⁹⁴ negativ und mit TTC⁹⁵ in 3 N NaOH positiv reagiert: (2-Hydroxyamino-2-methylpropyl)-benzoat (27). Ausb. 2.83 g (45%). Schmp. 110–111°C (aus Benzol), identisch mit dem Reduktionsprodukt aus (2-Methyl-2-nitropropyl)-benzoat (30)⁹⁶. – IR (KBr): 1720 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (209.3) Ber. C 63.14 H 7.23 N 6.69 Gef. C 63.03 H 7.44 N 6.92

27-Hydrochlorid: Eine Lösung des grünblauen Öls (aus der vorstehend beschriebenen Umsetzung) in wasserfreiem Benzol wird mit trockenem HCl gesättigt und anschließend i. Vak. eingedampft. Dabei fällt 27 · HCl aus. Ausb. 4.40 g (60%). Schmp. 170–172°C. – IR (KBr): 1720 cm^{-1} (C=O).

$[\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}_3]\text{Cl}$ (245.7) Ber. C 53.77 H 6.56 N 5.70 Gef. C 53.80 H 6.54 N 5.44

Umsetzung von 27 mit aromatischen Aldehyden: Äquimolare Mengen von 27 und einem aromat. Aldehyd werden in wenig Ethanol gelöst und 1 Tag bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Eindampfen der Lösung und Kühlung kristallisiert 21a, d oder e aus.

1-Benzoyloxy-N-benzyliden-2-methyl-2-propanamin-N-oxid (21a): Mit Benzaldehyd. Ausb. 90%, Schmp. 92–93°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1563 (C=N), 1725 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 1.5\text{--}2.7$ (m, C_6H_5), 2.5 (s, $\text{CH}=\text{N}$), 5.20 (s, CH_2), 8.17 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (297.4) Ber. C 72.71 H 6.44 N 4.71 Gef. C 72.54 H 6.40 N 4.62

1-Benzoyloxy-N-(4-methoxybenzyliden)-2-methyl-2-propanamin-N-oxid (21d): Mit 4-Methoxybenzaldehyd. Ausb. 80%. Schmp. 91°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1562 (C=N), 1715 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ (327.4) Ber. C 69.71 H 6.46 N 4.28 Gef. C 69.55 H 6.51 N 4.38

1-Benzoyloxy-2-methyl-N-(4-nitrobenzyliden)-2-propanamin-N-oxid (21e): Mit 4-Nitrobenzaldehyd. Ausb. 90%, Schmp. 126°C (aus Benzol/Petrolether), identisch mit dem Produkt aus der Benzoylierung von 9-38.

Oxidations-Versuche mit 9-2: 9-2 wird wie 9-15 mit HgO behandelt (Methode A). Dabei erhält man 95% 9-2 zurück. Bei der analogen Umsetzung (nach A) mit PbO₂ werden 98% 9-2, mit 3-Chlorperoxybenzoesäure (nach D) 80% 9-2 zurückerhalten.

2,4-Diphenyl-3-oxazolin-N-oxid (25, Ar = R^(1,2) = C₆H₅, R³ = R⁴ = H): 2.41 g (10 mmol) 9-10 in 50 ml Benzol werden mit 4 g HgO 4 Wochen bei Raumtemp. gerührt. Die rötliche Farbe der Suspension geht dabei langsam in eine schwarzgrüne Färbung über. Nach Filtrieren wird das verbleibende Öl mit Chloroform/Cyclohexan zur Kristallisation gebracht. Schmp. 100–102°C (aus Benzol/Pentan), Ausb. 1.00 g (42%). — ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 1.6–2.7 (m, C₆H₅), 3.65 (s, breit, evtl. m?, H^a), 4.46 (d⁽¹⁰²⁾, CH₂).

C₁₅H₁₃NO₂ (239.3) Ber. C 75.29 H 5.42 N 5.85 Gef. C 75.68 H 5.24 N 5.80

[379/76]