

Borchelate von *N*-substituierten Hydroxamsäuren

Wolfgang Kliegel* und Dierk Nanninga

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

Eingegangen am 22. November 1982

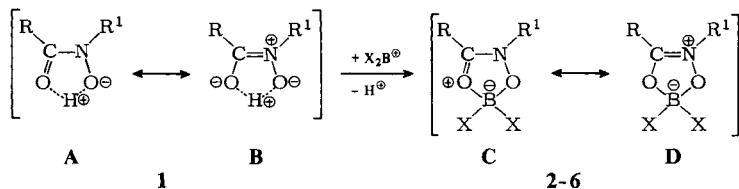
Es werden Borchelate **2–6** aus *N*-Alkyl- bzw. *N*-Arylhydroxamsäuren **1** und verschiedenen Borverbindungen, die für eine Chelatbildung mit zweizähligen Liganden geeignet sind, dargestellt. Die spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit der cyclischen B,N-Betainstruktur von **2–6** und reflektieren sowohl die Lewis-Acidität der chelatisierten Borenium-Ionen als auch das Ausmaß der Elektronendelokalisierung in den Hydroxamat-Liganden.

Boron Chelates of *N*-Substituted Hydroxamic Acids

Boron chelates **2–6** are synthesized from *N*-alkyl- or *N*-arylhydroxamic acids **1** and various boron compounds that are capable of being chelated by bidentate ligands. The spectroscopic data correspond to the cyclic B,N-betaine structure of **2–6** and reflect the Lewis acidity of the chelated borenium ions as well as the extent of electron delocalization in the hydroxamate ligands.

Im Verlauf unserer Untersuchungen der B,N-Betainstruktur von Hydroxamsäure-Borchelaten^{1–3)} haben wir verschiedene Borchelate von *N*-alkylierten bzw. *N*-arylierten Hydroxamsäuren dargestellt. Die ersten Verbindungen dieses Typs waren von *Umland* und Mitarbb. mit dem Diphenylborchelate⁴⁾ und dem Difluorborchelate⁵⁾ der *N*-Phenylbenzohydroxamsäure vorgestellt worden. Eine massenspektrometrische Charakterisierung beider Verbindungen folgte später⁶⁾. In neueren Arbeiten wurden dann ein Difluorborchelate²⁾ und ein Diphenylborchelate³⁾ der *N*-Methylacetohydroxamsäure jeweils mit Röntgenstrukturanalyse beschrieben und weiterhin einige Difluorborchelate als Kontrollsynthone für Photocyclisierungen⁷⁾ und für die Gewinnung spektroskopischer Vergleichsdaten beim Studium protonierter Hydroxamsäuren^{8–10)} eingesetzt.

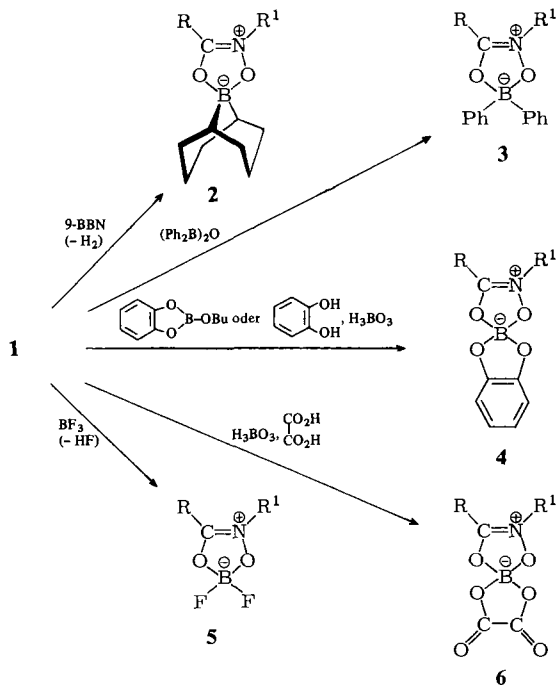
Die Borchelate **2–6**, in denen das Proton der *N*-substituierten Hydroxamsäure **1** durch ein Borenium-Ion (X_2B^+) ersetzt ist, lassen sich am zutreffendsten mit der Grenzformulierung **D** charakterisieren, da nach den röntgenkristallographischen Befunden^{2,3)} die B,N-Betainform **D** die Bindungszustände des Resonanzhybrids ($C \leftrightarrow D$) am besten wiedergibt.



Monzyk und *Crumbliss*¹¹⁾ haben an Eisen(III)-hydroxamaten gezeigt, daß die Komplexstabilität wesentlich durch die Elektronendonorfähigkeit des *N*-Substituenten (R^1) beeinflusst wird, wobei sowohl induktive als auch Resonanz-Effekte die Delokalisie-

rung der freien Elektronen des Stickstoffs in die C=O-Funktion hinein eine Resonanzform wie **B** begünstigen. Eine Untersuchung der Stabilität von Hydroxamat-Anionen in Abhängigkeit von der *C*- und *N*-Substitution bestätigte diesen Befund¹²⁾.

In der vorliegenden Arbeit werden an Borchelaten von *N*-substituierten Hydroxamsäuren die Variationsmöglichkeiten bei der Acylkomponente (R – CO), dem *N*-Substi-



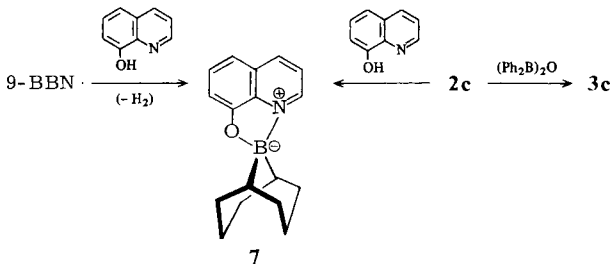
	R	R ¹		R	R ¹		R	R ¹
1,3a	CH ₃	CH ₃	2a	CH ₃	CH ₃	5a	CH ₃	CH ₃
b	C ₆ H ₅	CH ₃	b	C ₆ H ₅	CH ₃	b	C ₆ H ₅	CH ₃
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
d	CH ₃	C ₆ H ₅	-----			d	CH ₃	2-C ₃ H ₇
e	CH ₃	C ₃ H ₇	4a	CH ₃	CH ₃	e	C ₆ H ₅	2-C ₃ H ₇
f	CH ₃	2-C ₃ H ₇	b	C ₆ H ₅	CH ₃	-----		
g	C ₆ H ₅	C ₃ H ₇	c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	6a	CH ₃	CH ₃
h	C ₆ H ₅	2-C ₃ H ₇	d	CH ₃	C ₆ H ₅	b	C ₆ H ₅	CH ₃
i	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	e	C ₆ H ₅	2-C ₃ H ₇	c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
j	C ₆ H ₅	2-C ₅ H ₉ O ^{*)}	f	C ₆ H ₅	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁			
k	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	g	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅			
l	C ₆ H ₅	4-ClC ₆ H ₄						
m	4-ClC ₆ H ₄	CH ₃						
n	4-NO ₂ C ₆ H ₄	CH ₃						
o	4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅						



tuenten (R^1) und den Liganden (X) am Bor an einer Reihe von Beispielen gezeigt. Außer *N*-Alkylhydroxamsäuren, bei denen der induktive Effekt der Alkylgruppe (R^1) eine Stabilisierung der Resonanzform **B** erwarten läßt^{11,12}, wurden auch *N*-Arylderivate eingesetzt, bei denen der Arylrest (R^1) in das Resonanzsystem der Hydroxamatfunktion einbezogen ist. Letzteres gilt auch für die aromatischen Carbohydroxamsäuren ($R = \text{Aryl}$). Die Substituenten am Bor wurden im Hinblick auf eine unterschiedliche Akzeptorstärke der jeweiligen Borkomponente ausgewählt und lieferten Beispiele für Alkyl-, Aryl-, Aryloxy-, Halogen- und Acyloxy-Liganden.

Synthesen und Umchelatisierungen

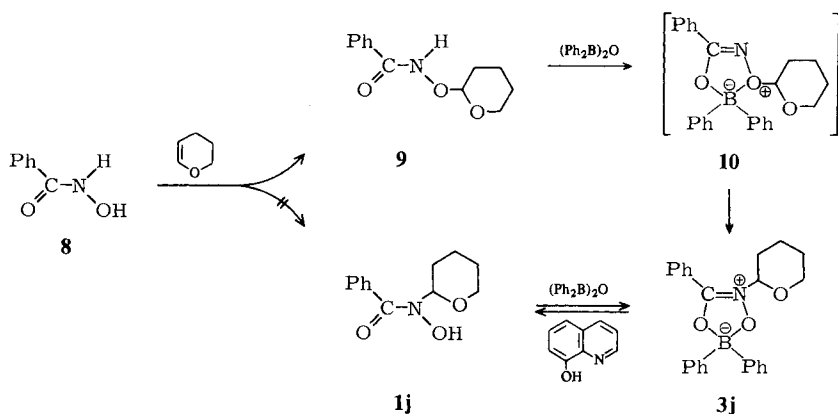
Als relativ stabile Dialkylbor-Komponente diente das starre 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-Ringgerüst. Die entsprechenden 1,5-Cyclooctandiyborchelate **2** wurden durch Umsetzung der Hydroxamsäuren **1** mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN) dargestellt. Bei dieser Reaktion, die unter Freisetzung von molekularem Wasserstoff abläuft, wurde trotz des eingesetzten Überschusses an 9-BBN keine Reduktion oder Hydroborierung der Hydroxamsäuren festgestellt. Die Ausbeute an **2c** war sogar nahezu quantitativ. Die kristallisierten Verbindungen **2** erwiesen sich als so hydrolyse- und oxidationsstabil, daß sie auch längere Zeit an der Luft unzersetzt aufbewahrt werden konnten. Ein Angriff von Wasser oder Sauerstoff auf die B–C-Bindungen wird hier offensichtlich durch ausreichend feste Koordination aller vier Liganden verhindert, obwohl Alkylreste am Bor keine besonders ausgeprägten Akzeptoreigenschaften der Borkomponente erwarten lassen^{13,14}. In Lösung zerfallen die Verbindungen **2** allerdings ziemlich rasch. Der Nachweis, daß bei der Chelatbildung weder das 9-BBN-Ringgerüst oxidiert noch die Hydroxamsäure reduziert worden war, wurde durch Umchelatisierung von **2c** einerseits mit 8-Hydroxychinolin zum 1,5-Cyclooctandiyborchelate **7** und andererseits mit Oxybis(diphenylboran) zum Diphenylborchelate **3c** erbracht. Das in der Literatur¹⁵ ohne genauere Angaben bereits erwähnte Chelat **7** wurde aus 9-BBN und 8-Hydroxychinolin gewonnen und näher charakterisiert¹⁶.



Die Diphenylborchelate **3** wurden, wie bereits für **3a** beschrieben³, durch Umsetzung der *N*-substituierten Hydroxamsäuren **1** mit einer äquivalenten Menge Oxybis(diphenylboran) in hohen Ausbeuten und häufig sofort analysenrein gewonnen. Deutliche Unterschiede in der Reaktivität der verschiedenen Hydroxamsäuren gegenüber dem Diphenylbor-Reagens ließen sich dabei nicht erkennen. Lediglich *N*-*tert*-Butylpivalohydroxamsäure (**1**, $R = R^1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$) führte nicht zu dem entsprechenden Borchelate, da sich die für eine Chelatbildung erforderliche *Z*-Form des Hydroxamat-Anions auf

Grund sterischer Wechselwirkung der beiden *tert*-Butylgruppen nicht einstellen kann, wie schon das Ausbleiben der Eisen(III)-Farbreaktion zeigt¹⁷⁾.

Das Diphenylborchelate **3j** wurde, da ein Syntheseverfahren für *N*-(Tetrahydro-2-pyranyl)benzohydroxamsäure (**1j**) bisher nicht bekannt war, auf einem anderen Weg erhalten. Beim Versuch, die Hydroxamsäure **1j** durch Addition von Dihydropyran an Benzohydroxamsäure (**8**) darzustellen, entstand nicht die *N*-alkylierte Hydroxamsäure **1j**, sondern das *O*-Alkylderivat **9**, das auch durch Benzoylierung von *O*-(Tetrahydro-2-pyranyl)hydroxylamin zugänglich ist¹⁸⁾. Diese *O*-Alkylhydroxamsäure **9** lagerte bei der Umsetzung mit Oxybis(diphenylboran), möglicherweise unter intermediärer Bildung eines instabilen *O*-Alkylhydroxamsäurechelats **10**, zum stabilen *N*-Alkylhydroxamsäurechelate **3j** um. Die Acetalstruktur in **10** dürfte dabei die Wanderung des Tetrahydro-2-pyranylrestes vom Oxonium-Sauerstoff zum Stickstoff der Hydroxamsäuregruppe begünstigen.



Mit Hilfe von 8-Hydroxychinolin wurde das Diphenylborenum-Ion aus dem Chelate **3j** entfernt. Bei dieser Umchelatisierung wurde neben dem bereits länger bekannten^{19a,20)} Diphenylborchelate des 8-Hydroxychinolins die bislang noch nicht beschriebene *N*-(Tetrahydro-2-pyranyl)benzohydroxamsäure (**1j**) gewonnen, die sich mit Oxybis(diphenylboran) wieder in das Diphenylborchelate **3j** zurückführen ließ. Die *N*-alkylierte Hydroxamsäure **1j** unterscheidet sich von dem *O*-Alkylisomeren **9** durch spektroskopische Daten und eine sofort auftretende Eisen(III)-Farbreaktion, die bei **9** nur verzögert einsetzt und vermutlich mit einer Umlagerung zu **1j** unter dem Einfluß der sauren FeCl_3 -Reagenslösung gekoppelt ist.

Die Reaktion der Diphenylborchelate **3** mit Diphenylcarbazon lieferte den Nachweis der intakten Diphenylbor-Gruppierung, die mit Diphenylcarbazon ein tiefblaues Chelate bildet¹⁹⁾. Dabei reagieren die Acetohydroxamate (**3**, $\text{R} = \text{CH}_3$) sofort, während die Blaufärbung bei der Prüfung der Arylcarbohydroxamate (**3**, $\text{R} = \text{Aryl}$) allmählich auftritt. Möglicherweise ist dies ein Hinweis auf eine größere Komplexstabilität der *C*-Arylderivate. Bereits früher ist gezeigt worden⁴⁾, daß sich ein Benzohydroxamsäurederivat wie **3c** durch Umchelatisierung von (2-Aminoethoxy)diphenylboran, das ebenfalls Chelatestruktur besitzt²¹⁾, darstellen läßt.

Durch Umsetzung der Hydroxamsäuren **1** mit 2-Butoxy-1,3,2-benzodioxaborol wurden die Catecholaboratkomplexe **4** erhalten, die auch in einer Dreikomponenten-Kondensation von **1**, Borsäure und Brenzcatechin entstehen.

Die literaturanalog⁵⁾ aus *N*-substituierten Hydroxamsäuren (**1**) und Trifluorboran in Ether darstellbaren Difluorborchelate **5** bilden sich unter Abspaltung von Fluorwasserstoff und fallen als farblose Kristalle in hohen Ausbeuten an.

Oxalatoborchelate vom Typ **6** wurden durch Kondensation von Hydroxamsäure **1**, Borsäure und Oxalsäure in siedendem Benzol unter kontinuierlicher Entfernung des entstehenden Wassers gewonnen. Alternativ bewährte sich auch das Zusammenschmelzen von Oxal- und Borsäure vor der Zugabe zu einer Lösung von **1** in Benzol. Bei der Reaktion des Chelats **6a** mit Oxybis(diphenylboran) wurde die Oxalatobor-Komponente nahezu quantitativ gegen Diphenylbor ausgetauscht und das entsprechende Diphenylborchelate **3a** isoliert.

Die Borchelate **2–6** kristallisieren als farblose Substanzen, wenn man von einigen gelblichen Nitroarylderivaten absieht, und schmelzen meist unter Zersetzung bei Temperaturen zwischen 91 °C (**5a**) und 255 °C (**4a**). Bei dampfdruckosmometrischen Molarbestimmungen ließ sich eine partielle bis vollständige Dissoziation der untersuchten Borchelate in stark polaren Lösungsmitteln feststellen, ein Phänomen, das auch bei anderen Borchelaten beobachtet worden ist²²⁾.

Spektroskopische Eigenschaften

In den IR-Spektren der Borchelate **2–6** sind die O–H-Valenzschwingungsbanden der Hydroxamsäuren verschwunden, während sich die C=N⁺-Banden²³⁾ meist bei veränderten Frequenzen wiederfinden. So bewirkt die Chelatbildung bei den *N*-Arylderivaten in vielen Fällen eine Rotverschiebung dieser Bande, wie sie bereits bei den Difluorborchelaten von *N*-Arylhydroxamsäuren registriert wurde¹⁰⁾ und ganz allgemein die Chelatbildung von *N*-Arylhydroxamsäuren mit Metallen kennzeichnet²⁴⁾. Im Gegensatz dazu verursacht die Borchelatbildung bei den *N*-Alkylhydroxamsäuren in der Regel eine Verschiebung der C=N⁺-Bande zu höheren Frequenzen. Dieser Effekt entspricht dem IR-spektroskopischen Verhalten von C=N-Gruppen in Iminen, Imidssäuren und Derivaten bei der Protonierung bzw. Quartärisierung²⁵⁾ und wird auch bei der Bildung anderer Borchelate vom B,N-Betain-Typ mit einer Iminiumsalzstruktur beobachtet²²⁾.

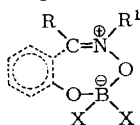
Tab. 1. IR-Absorptionsbanden (C=N⁺-Streckschwingung) von Borchelaten **2–6** und deren freien Liganden **1**^{a)}

	R	R ¹	freier	Borchelat-Typ				
			Ligand 1	2	3	4	5	6
a	CH ₃	CH ₃	1630 ^{b)}	1640	1645	1660	1675	1680
b	C ₆ H ₅	CH ₃	1600 ^{b)}	1610	1620	1630	1630	1645
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1625 ^{b)}	1590 ^{c)}	1595 ^{c)}	1600 ^{c)}	1605 ^{c,d)}	1610 ^{c)}
d	CH ₃	C ₆ H ₅	1620 ^{b)}	–	1605 ^{c)}	1600 ^{c)}	–	–

a) KBr-Preßling bzw. Film, Wellenzahlen in cm⁻¹. – b) Bande verbreitert. – c) Zuordnung wegen Überlagerung mit Aromatenschwingungen unsicher. – d) Nach Lit.¹⁰⁾ 1600 cm⁻¹.

Der Vergleich der $C=N^+$ -Bandenlage bei Borchelaten **2–6** zeigt eine Zunahme der Absorptionsfrequenz in der Reihe $2 < 3 < 4 < 5 < 6$ (Tab. 1). Diese Frequenzsteigerung, die bei den *N*-Alkylderivaten deutlich und bei den *N*-Arylderivaten kaum ausgeprägt ist, reflektiert den zunehmenden Iminiumsalz-Charakter und damit die steigende Lewis-Acidität bzw. Elektrophilie der Borenium-Ionen in der Reihe Dialkylbor⁺ < Diphenylbor⁺ < Catecholabor⁺ < Difluorbor⁺ < Oxalatorbor⁺. Die über die Difluorborchelate hinausgehende $C=N^+$ -Frequenzverschiebung bei den Oxalatorborchelaten **6** bestätigt die außergewöhnlich hohe Acidität der Oxalatorbor-Gruppierung, die vermutlich auf der eingeschränkten π -Rückbindung vom Acylsauerstoff zum Bor beruht und schon von *Paetzold* und Mitarbb.^{26,27)} registriert wurde.

Eine ähnliche Tendenz bei der Zunahme der $C=N^+$ -Absorptionsfrequenz tritt auch bei vergleichbaren Borchelaten von *N*-Alkylsalicylaldonitronen (**11**, R = H, R¹ = Alkyl), die als *ortho*-Phenylloge von entsprechenden Hydroxamsäure-Borchelaten angesehen werden können, in Erscheinung²⁸⁾.

**11**

In gleicher Weise besitzen auch die Borchelate von *N*-Arylsalicylaldonitronen (**11**, R = H, R¹ = Aryl) wie die Borchelate der *N*-Arylhydroxamsäuren (**2–6**, R¹ = Aryl) jeweils längerwellige $C=N^+$ -Absorptionen als die *N*-Alkylderivate, was in beiden Fällen auf die Erweiterung des Resonanzsystems durch die *N*-Aryl-Substituenten hindeutet²⁸⁾. Auch eine *C*-Aryl-Substitution in den Hydroxamsäurekomponenten von **2–6** (R = Aryl) bedingt eine Vergrößerung des Resonanzsystems und beeinträchtigt damit den Iminiumsalzcharakter der Borchelate. Ein Vergleich der Acetohydroxamate **2a–6a** mit den Benzohydroxamaten **2b–6b** zeigt diesen Einfluß der *C*-Phenylgruppe auf die $C=N^+$ -Banden, die sich in jeweils längerwelligem Bereich finden. Noch größere Wellenlängen haben die $C=N^+$ -Schwingungen bei zusätzlicher *N*-Phenyl-Substitution in den Derivaten **2c–6c** (siehe Tab. 1). Zusammenhänge zwischen $C=N^+$ -Schwingungsfrequenzen und Acidität der Hydroxamsäurekomponenten in den Borchelaten lassen sich auch beim Vergleich der thermodynamischen Daten ($\Delta H_a/\Delta S_a$) für die Dissoziation der betreffenden Hydroxamsäuren in wäßriger Lösung¹²⁾ mit den Unterschieden in der $C=N^+$ -Absorption bei den Borchelaten erkennen. Die Substitutionsreihenfolge **a–b–c–d** (Tab. 1) entspricht bei den $C=N^+$ -Absorptionen der Borchelate der Reihenfolge, die bei der Berechnung der ΔH_a - und ΔS_a -Werte für die freien Liganden in wäßriger Lösung ermittelt wurde¹²⁾.

Die Oxalatorborchelate **6** besitzen sämtlich ein charakteristisches Bandendublett bei 1785 und $\approx 1820\text{ cm}^{-1}$, das durch die Oxalylgruppierung verursacht wird und ähnlich auch bei anderen Oxalatorboratkomplexen vorgefunden wird^{27,29)}.

In den ¹H-NMR-Spektren von **2–6** ist das Verschwinden des Tieffeld-Signals für das OH-Proton der jeweiligen Hydroxamsäure **1** das auffälligste Kennzeichen der Chelatbildung. Bei *N*-Methylderivaten (R¹ = CH₃) finden sich die Resonanzsignale der *N*-Methylprotonen in den Spektren der Borchelate geringfügig zu kleineren Feldstärken verschoben im Vergleich zu den freien Liganden. Die Verschiebungswerte liegen in dem

bereits für einige Difluorborchelate^{2,9)} und ein Diphenylborchelat³⁾ mitgeteilten Bereich zwischen $\delta = 3.4$ und 3.7 ppm, entsprechend den Werten bei protonierten *N*-Methylhydroxamsäuren in der *Z*-Form⁹⁾ sowie anderen *N*-Methyliminiumsalzen^{25c,d)} oder auch bei *N*-Methylnitronen³⁰⁾. Die stärkere Entschirmung der *N*-Methylprotonen durch positive Ladungsdichte am Stickstoff steht im Einklang mit der Tieffeld-Verschiebung, die auch bei der Salzbildung an *O*-alkylierten Amidfunktionen beobachtet wird^{25d)}.

Die massenspektrometrische Analyse verschiedener Borchelate **2–5** zeigt ein unterschiedliches Fragmentierungsverhalten. So liefert das Cyclooctandiyloborchelat **2a** ein intaktes Molekül-Ion mit 38% relativer Intensität und ein *N*-Methylacetonitrilium-Ion ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{NCH}_3^+$) aus der Hydroxamsäurekomponente des Chelats als Basispeak. Die Verbindung **3a** verhält sich typisch für ein Diphenylborchelat, wie bereits an **3c** gezeigt worden ist⁶⁾: Als prominentestes Bruchstück wird ein $(\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5)^+$ -Ion registriert, das zugleich Basispeak und Fragment höchster Massenzahl darstellt, während ein Molekül-Ion nicht nachweisbar ist. Dagegen weisen die Massenspektren des Catecholatorborchelats **4a** und des Difluorborchelats **5a** jeweils ein Molekül-Ion mit mittlerer bis geringerer Intensität auf. Das Fragmentierungsmuster von **5a** bestätigt auch den Befund von *Hohaus* und *Riepe*⁶⁾, daß bei Difluorborchelaten im allgemeinen ein Molekül-Ion gefunden wird und daß wie bei **5c**⁶⁾ neben M^+ ein $(\text{M} - \text{F})^+$ -Bruchstück auftritt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Unterstützung, dem *Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig* und der *Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH* in Braunschweig-Stöckheim für die Aufnahme von NMR- und Massenspektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Linström-Block, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Leitz-Unicam SP 200 G und Hilger & Watts Infragraph H 1200. – ¹H-NMR-Spektren: Varian HA 60, XL 100 und EM 390. – Massenspektren: Varian MAT CH-7. – Elementaranalysen: C–H–N–O Elemental Analyzer Erba 1102 und 1104; Bor- und Chlor-Bestimmungen nach oxidativem „Schöniger-Aufschluß“ titrimetrisch. – Siedebereich des angewendeten Petrolethers 35–75°C.

N-Substituierte Hydroxamsäuren **1**

Nach Literaturangaben wurden synthetisiert: **1a**³¹⁾, **1b**³²⁾, **1c**³³⁾, **1d**³⁴⁾, **1j**³⁵⁾, **1k**³⁶⁾, **1l**³⁷⁾, **1n**³⁸⁾, **1o**³⁸⁾ und *N*-*tert*-Butylpivalohydroxamsäure (**1**, R = R¹ = *t*-C₄H₉)¹⁷⁾.

¹H-NMR-Spektrum von **1b** (CDCl₃/TMS): $\delta = 2.90, 3.36$ (d + s im Verhältnis 1:3, NCH₃), 7.3–8.2 (m, C₆H₅), 9.05 (s, verbreitert, austauschbar, OH) [Lit.¹²⁾ 2.87 und 3.32 (s + s, NCH₃)].

N-Propylacetohydroxamsäure (**1e**): Eine Suspension von 22.3 g (0.20 mol) *N*-Propylhydroxylamin-hydrochlorid in 300 ml Dioxan wird unter Rühren und Eiskühlung mit 40.5 g (0.4 mol) Triethylamin versetzt. Dann tropft man eine Lösung von 15.7 g (0.20 mol) Acetylchlorid in 40 ml Ether zu, trennt den Niederschlag ab und wäscht ihn mehrmals mit wasserfreiem Dioxan aus. Das Filtrat und die Waschlösungen werden i. Vak. eingeengt, die öligen Rückstände in Ether aufgenommen und die Etherlösung mit 3 N NaOH extrahiert. Der Extrakt wird mit 6 N H₂SO₄ angesäuert und mehrfach mit Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen (Na₂SO₄) und Eindampfen der Etherlösungen erhält man ein schwach braun gefärbtes Öl. Ausb. 18.1 g (77%), n_D^{20} 1.4462⁴¹⁾. – IR (Film): 3100 (breit, OH), 1620 cm⁻¹ (C=O/C=N⁺). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 0.86$

(t, $J = 7$ Hz, C–C–CH₃), 1.43–1.95 (m, C–CH₂–C), 2.10 (s, COCH₃), 3.56 (t, $J = 7$ Hz, NCH₂), 8.0 (sehr breit, austauschbar, OH). – Farbreaktion mit FeCl₃: rotbraun. – Die weitere analytische Charakterisierung erfolgte über das Diphenylborchelate **3e**.

N-Isopropylacetohydroxamsäure (**1f**): Zu einer eisgekühlten Suspension von 22.3 g (0.20 mol) *N*-Isopropylhydroxylamin-hydrochlorid in 200 ml Tetrahydrofuran werden zuerst 40.5 g (0.4 mol) Triethylamin und dann unter heftigem Rühren 15.7 g (0.20 mol) Acetylchlorid in 100 ml Ether getropft. Bis zur Erwärmung auf Raumtemp. wird nachgerührt, der Niederschlag abgetrennt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wird in Wasser aufgenommen, die Lösung mit verd. Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Ether 8 h kontinuierlich im Perforator extrahiert. Der über MgSO₄ getrocknete Etherextrakt ergibt nach Einengen ein öliges Rohprodukt, das in der Kälte allmählich durchkristallisiert. Ausb. 15.6 g (67%), Schmp. 35–42°C (aus Ether/Petrolether). – IR (KBr): 2750 (sehr breit, OH), 1600 cm⁻¹ (sehr breit, C=O/C=N⁺) [Lit.³⁹ 3330 (OH), 1670–1640 cm⁻¹ (C=O)]. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/TMS): $\delta = 1.06$ (d, $J = 7$ Hz, (CH₃)₂C), 1.98 (s, COCH₃), 4.26–4.77 (m, NCH), 9.20 (s, breit, austauschbar, OH) [Lit.³⁹ (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.12$ (d, $J = 7$ Hz, 6H), 1.96 (s, 3H)]. – Farbreaktion mit FeCl₃: rot.

C₅H₁₁NO₂ (117.2) Ber. C 51.26 H 9.46 N 11.96 Gef. C 51.00 H 9.36 N 11.83

N-Propylbenzohydroxamsäure (**1g**): Eine Suspension von 11.2 g (0.10 mol) *N*-Propylhydroxylamin-hydrochlorid in 200 ml Ether wird mit einer Lösung von 16.8 g (0.20 mol) NaHCO₃ in 50 ml Wasser versetzt. Nach Beendigung der heftigen Gasentwicklung tropft man zu der eisgekühlten Lösung unter Rühren 14.1 g (0.10 mol) Benzoylchlorid in 50 ml Ether. Bis zur Erwärmung auf Raumtemp. wird nachgerührt, danach werden die Ether- und Wasserphasen getrennt, und die Wasserphase wird mit 100 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Eindampfen der vereinigten getrockneten (MgSO₄) Etherlösungen erhält man ein kristallisiertes Rohprodukt. Ausb. 11.6 g (65%), Schmp. 55–57°C (aus Chloroform/Cyclohexan). – IR (KBr): 2900 (breit, OH), 1590, 1565 cm⁻¹ (C=O/C=N⁺). – Farbreaktion mit FeCl₃: rot.

C₁₀H₁₃NO₂ (179.2) Ber. C 67.02 H 7.31 N 7.81 Gef. C 67.01 H 7.34 N 7.60

N-Isopropylbenzohydroxamsäure (**1h**): Die Darstellung erfolgt analog **1g** aus 11.2 g (0.10 mol) *N*-Isopropylhydroxylamin-hydrochlorid und 14.1 g (0.10 mol) Benzoylchlorid. Ausb. 10.7 g (60%), Schmp. 100–102°C (aus Chloroform/Cyclohexan). – IR (KBr): 3140 (breit, OH), 1580, 1570 cm⁻¹ (C=O/C=N⁺). – Farbreaktion mit FeCl₃: rot.

C₁₀H₁₃NO₂ (179.2) Ber. C 67.02 H 7.31 N 7.81 Gef. C 66.99 H 7.28 N 7.76

N-(Tetrahydro-2-pyranyl)benzohydroxamsäure (**1j**): 4.45 g (11.5 mmol) des Diphenylborchelats **3j** (siehe unten) und 1.67 g (11.5 mmol) 8-Hydroxychinolin werden in wenig Ethanol 30 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen lassen sich 3.55 g (100%) 8-(Diphenylboryloxy)chinolin^{19a,20} (Schmp. 203–204°C) abfiltrieren. Nach Einengen des Filtrats i. Vak. wird der ölige Rückstand mit Ether zur Kristallisation gebracht. Ausb. 2.08 g (82%), Schmp. 114°C (aus Tetrahydrofuran/Petrolether). – IR (KBr): 3200 (breit, OH), 1618 cm⁻¹ (breit, C=O/C=N⁺). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 1.33$ –2.43 (m, Pyranyl-CH₂-3,4,5), 3.45 und 4.05 (m + m, OCH₂), 5.05 (m, NCHO), 7.37–7.76 (m, C₆H₅), 8.26 (breit, austauschbar, OH). – Farbreaktion mit FeCl₃: rotviolett.

C₁₂H₁₅NO₃ (221.3) Ber. C 65.14 H 6.83 N 6.33 Gef. C 65.23 H 6.86 N 6.75

O-(Tetrahydro-2-pyranyl)benzohydroxamsäure (**9**)

Methode a: 2.3 g (20 mmol) *O*-(Tetrahydro-2-pyranyl)hydroxylamin^{18,40} werden mit 2.8 g (20 mmol) Benzoylchlorid und 1.1 g (10 mmol) Natriumcarbonat in einem Wasser/Chloroform-Gemisch zur Reaktion gebracht. Nach 15 min heftigem Rühren wird die Chloroform-Phase abge-

trennt und über Mg_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man farblose Kristalle. Ausb. 3.1 g (60%).

Methode b: 4.1 g (30 mmol) Benzohydroxamsäure in 20 ml Tetrahydrofuran + 20 ml Benzol werden mit 2.5 g (30 mmol) 3,4-Dihydro-2H-pyran und einigen Kristallen *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Neutralisation mit festem Kaliumcarbonat wird Wasser zugegeben. Dabei fallen farblose Kristalle aus, die mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Ausb. 3.0 g (45%). Die Substanz ist nach IR und Schmp. mit der nach Methode a gewonnenen Substanz identisch. Schmp. 150 °C (aus Tetrahydrofuran/Petrolether) (Lit.¹⁸⁾ 150 °C). – IR (KBr): 3180 (NH), 1623 cm^{-1} (C=O/C=N⁺). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.4–1.9 (m, Pyranyl-CH₂-3,4,5), 3.60 und 4.02 (m + m, OCH₂), 5.12 (m, OCHO), 7.27–7.87 (m, C₆H₅), 9.70 (s, austauschbar, NH). – Farbreaktion mit FeCl₃: Nach einigen min färbt sich verdünnte FeCl₃-Lösung rotviolett.

C₁₂H₁₅NO₃ (221.3) Ber. C 65.14 H 6.83 N 6.33 Gef. C 65.10 H 6.84 N 6.24

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4,5-disubstituierten 2,2-(1,5-Cyclooctandiyl)-1,3-dioxa-4-azonia-2-borata-4-cyclopenten = 4',5'-disubstituierten Spiro[9-boratabicyclo[3.3.1]nonan-9,2'-[1,3]dioxo[4]azonia[2]borata[4]cyclopenten] (2): Zu 3.0 mmol einer *N*-substituierten Hydroxamsäure **1** in 20 ml Benzol oder Ethanol werden 0.74 g (6.0 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan gegeben. Beim Erwärmen der Lösung setzt eine meist heftige Gasentwicklung ein, die innerhalb weniger min beendet ist. Durch Einengen und Abkühlen der Lösung erhält man eine kristallisierte Substanz. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tab. 2.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4,5-disubstituierten 2,2-Diphenyl-1,3-dioxa-4-azonia-2-borata-4-cyclopenten (3): 2.0 mmol einer *N*-substituierten Hydroxamsäure **1** werden mit 0.35 g (1.0 mmol) Oxybis(diphenylboran) in wenig Ethanol bis zum Sieden erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert eine meist farblose Substanz. Ausnahmen: **3n** (gelbliche Kristalle), **3o** (grüngelbliche Kristalle). Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tab. 2.

Darstellung von 3j aus 9: 0.44 g (2.0 mmol) **9** werden in 30 ml Benzol mit 0.35 g (1.0 mmol) Oxybis(diphenylboran) unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Nach 30 min läßt man die Lösung abkühlen und versetzt mit Petrolether bis zur Kristallisation. Ausb. 0.48 g (62%). Nach Schmp. und IR identisch mit der nach der allgemeinen Vorschrift dargestellten Verbindung **3j**.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4,5-disubstituierten 2,2-(1,2-Phenylendioxy)-1,3-dioxa-4-azonia-2-borata-4-cyclopenten = 4,5-disubstituierten 1',3'-Dihydrospiro[1,3-dioxa-4-azonia-2-borata-4-cyclopenten-2,2'-[1,3]dioxo[2]borata[2H]indenen] (4): 1.0 mmol einer *N*-substituierten Hydroxamsäure **1** wird in möglichst wenig wasserfreiem Benzol gelöst, mit 0.20 g (1.0 mmol) 2-Butoxy-1,3,2-benzodioxaborol versetzt und einige min zum Sieden erhitzt. Bereits während des Siedens oder beim Abkühlen der Lösung kristallisiert eine farblose Substanz. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tab. 2.

Darstellung von 4c mit Borsäure und Brenzcatechin: Eine Mischung von 1.07 g (5.0 mmol) **1c**, 0.31 g (5.0 mmol) Borsäure und 0.55 g (5.0 mmol) Brenzcatechin wird mit 100 ml Benzol versetzt und 1.5 h unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Nach Einengen der Lösung auf etwa 20 ml und Abkühlen kristallisieren 1.65 g (99%) **4c**, das aus Benzol umkristallisiert und an der Ölpumpe i. Vak. getrocknet wird; nach Schmp. und IR identisch mit der nach der allgemeinen Vorschrift erhaltenen Verbindung.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4,5-disubstituierten 2,2-Difluor-1,3-dioxa-4-azonia-2-borata-4-cyclopenten (5): Analog Lit.⁹ werden 2.0 mmol einer *N*-substituierten Hydroxamsäure **1** in wenig wasserfreiem Ether mit 0.59 g (4.0 mmol) Diethylether-Trifluorboran versetzt

Tab. 2. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen der Verbindungen 2 – 6

	...1,3-dioxa-4-azonia-2-borata-4-cyclopenten	% Ausb.	Schmp. (°C) (Krist. aus)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	B/Cl	IR ^{a)} (C=N ⁺)
2a	2,2-(1,5-Cyclooctandiyloxy)-4,5-dimethyl-... ^{b)}	55	163 (Benzol/Petrolether)	C ₁₁ H ₂₀ BNO ₂ (209.1)	Ber. 63.19 Gef. 62.90	9.64 9.82	6.70 6.55		1640
2b	2,2-(1,5-Cyclooctandiyloxy)-4-methyl-5-phenyl-... ^{c)}	50	135 (Benzol/Hexan)	C ₁₆ H ₂₂ BNO ₂ (271.2)	Ber. 70.87 Gef. 70.92	8.18 8.26	5.17 5.11	B: 3.99 4.16	1610
2c	2,2-(1,5-Cyclooctandiyloxy)-4,5-diphenyl-... ^{d)}	90	127 – 131 (Benzol)	C ₂₁ H ₂₄ BNO ₂ (333.2)	Ber. 75.69 Gef. 75.82	7.26 7.18	4.20 4.11	B: 3.24 3.05	1590 ^{e)}
3a	4,5-Dimethyl-2,2-diphenyl-... ^{f)}	87	212 – 214 ^{f)} (Aceton/CHCl ₃)						1645
3b	4-Methyl-2,2,5-triphenyl-... ^{g)}	71	113 – 115 (Ethanol)	C ₂₀ H ₁₈ BNO ₂ (315.2)	Ber. 76.22 Gef. 76.26	5.76 5.62	4.44 4.30		1620
3c	2,2,4,5-Tetraphenyl-... ^{h)}	87	153 ^{h)} (Ethanol)						1595 ^{e)}
3d	5-Methyl-2,2,4-triphenyl-... ⁱ⁾	95	118 (Ethanol)	C ₂₀ H ₁₈ BNO ₂ (315.2)	Ber. 76.22 Gef. 76.40	5.76 5.75	4.44 4.45	B: 3.43 3.45	1610
3e	5-Methyl-2,2-diphenyl-4-propyl-... ^{j)}	81	103 – 105 (Ethanol)	C ₁₇ H ₂₀ BNO ₂ (281.2)	Ber. 72.62 Gef. 72.19	7.17 7.35	4.98 4.90		1635
3f	4-Isopropyl-5-methyl-2,2-diphenyl-... ^{k)}	86	158 – 159 (Ethanol)	C ₁₇ H ₂₀ BNO ₂ (281.2)	Ber. 72.62 Gef. 72.71	7.17 7.25	4.98 4.94		1625
3g	2,2,5-Triphenyl-4-propyl-... ^{l)}	91	90 – 91 (Ethanol)	C ₂₂ H ₂₂ BNO ₂ (343.2)	Ber. 76.99 Gef. 76.83	6.46 6.33	4.08 4.03		1610
3h	4-Isopropyl-2,2,5-triphenyl-... ^{m)}	100	130 – 131 (Ethanol)	C ₂₂ H ₂₂ BNO ₂ (343.2)	Ber. 76.99 Gef. 77.01	6.46 6.30	4.08 3.96		1605 ^{e)}
3i	4-Cyclohexyl-2,2,5-triphenyl-... ⁿ⁾	86	146 – 148 (Ethanol)	C ₂₅ H ₂₆ BNO ₂ (383.3)	Ber. 78.34 Gef. 77.90	6.84 6.81	3.65 3.89		1615
3j	2,2,5-Triphenyl-4-(tetrahydro-2-pyranyl)-... ^{o)}	82	156 – 157 (Benzol/Petrolether)	C ₂₄ H ₂₄ BNO ₃ (385.3)	Ber. 74.82 Gef. 74.63	6.28 6.32	3.64 3.53	B: 2.81 2.89	1590 ^{e)}

Tab. 2 (Fortsetzung)

		% Ausb.	Schmp. (°C) (Krist. aus)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	B/Cl	IR ^{a)} (C=N ⁺)
3k	...1,3-dioxa-4-azonia-2-borata-4-cyclopenten	97	139 – 140 (Ethanol)	C ₂₅ H ₂₂ BN ₂ O ₂ (391.3)	Ber. 79.81 Gef. 79.87	5.67 5.62	3.58 3.49		1615
3l	4-(4-Chlorphenyl)-2,2,5-tri-phenyl-...	90	156 (THF/Petrolether)	C ₂₅ H ₁₉ BClNO ₂ (411.7)	Ber. 72.94 Gef. 73.00	4.65 4.66	3.40 3.22	Cl: 8.61 8.54	1600 ^{e)}
3m	5-(4-Chlorphenyl)-4-methyl-2,2-diphenyl-...	93	173 (THF/Petrolether)	C ₂₀ H ₁₇ BClNO ₂ (349.6)	Ber. 68.71 Gef. 68.56	4.90 4.85	4.01 3.73	Cl: 10.14 10.11	1610
3n	4-Methyl-5-(4-nitrophenyl)-2,2-diphenyl-...	71	125 (Ethanol)	C ₂₀ H ₁₇ BN ₂ O ₄ (360.2)	Ber. 66.70 Gef. 66.68	4.76 4.85	7.78 7.54	B: 3.00 3.18	1620
3o	5-(4-Nitrophenyl)-2,2,4-tri-phenyl-...	96	188 (Ethanol)	C ₂₅ H ₁₉ BN ₂ O ₄ (422.3)	Ber. 71.11 Gef. 70.98	4.54 4.54	6.63 6.30	B: 2.56 2.63	1605 ^{e)}
4a	4,5-Dimethyl-2,2-(1,2-phenylen-dioxy)-... ^{k)}	89	255 (CHCl ₃ /Cyclohexan)	C ₉ H ₁₀ BN ₂ O ₄ (207.0)	Ber. 52.22 Gef. 52.04	4.87 4.99	6.77 6.81		1660
4b	4-Methyl-5-phenyl-2,2-(1,2-phenylenedioxy)-... ^{l)}	83	148 (Benzol/Hexan)	C ₁₄ H ₁₂ BN ₂ O ₄ (269.1)	Ber. 62.50 Gef. 62.25	4.50 4.58	5.21 4.43		1630
4c	4,5-Diphenyl-2,2-(1,2-phenylen-dioxy)-...	59	178 – 179 (Benzol)	C ₁₉ H ₁₄ BN ₂ O ₄ (331.1)	Ber. 68.92 Gef. 69.01	4.26 4.29	4.23 3.92		1590 ^{e)}
4d	5-Methyl-4-phenyl-2,2-(1,2-phenylenedioxy)-...	74	172 – 173 (CHCl ₃ /Cyclohexan)	C ₁₄ H ₁₂ BN ₂ O ₄ (269.1)	Ber. 62.50 Gef. 62.28	4.50 4.11	5.21 4.84		1600 ^{e)}
4e	4-Isopropyl-5-phenyl-2,2-(1,2-phenylenedioxy)-... ^{m)}	100	153 (Benzol)	C ₂₂ H ₂₂ BN ₂ O ₄ ^{nm)} (375.2)	Ber. 70.42 Gef. 70.63	5.91 6.01	3.73 3.74		1610
4f	4-Cyclohexyl-5-phenyl-2,2-(1,2-phenylenedioxy)-...	83	169 – 171 (CHCl ₃ /Cyclohexan)	C ₁₉ H ₂₀ BN ₂ O ₄ (337.2)	Ber. 67.68 Gef. 67.84	5.98 6.04	4.15 3.96		1610
4g	4-Benzyl-5-phenyl-2,2-(1,2-phenylenedioxy)-...	90	139 – 140 (Benzol)	C ₂₀ H ₁₆ BN ₂ O ₄ (345.2)	Ber. 69.60 Gef. 70.11	4.67 4.80	4.06 3.74		1610

Tab. 2 (Fortsetzung)

	...1,3-dioxa-4-azonia-2-borata-4-cyclopenten	% Ausb.	Schmp. (°C) (Krist. aus)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N B/Cl	IR ^{a)} (C=N ⁺)
5a	2,2-Difluor-4,5-dimethyl-...	77	91 ⁿ⁾	C ₈ H ₈ BF ₂ NO ₂ (199,0)	Ber. 48.29 4.05 7.04 Gef. 48.20 4.28 6.82	1675 ⁿ⁾
5b	2,2-Difluor-4-methyl-5-phenyl-...	76	110–113 (Chlorbenzol)			1630
5c	2,2-Difluor-4,5-diphenyl-...	73	148 ^{q)}			1610
5d	2,2-Difluor-4-isopropyl-5-methyl-...	71	91–93 (CHCl ₃ /Cyclohexan)	C ₅ H ₁₀ BF ₂ NO ₂ (165,0)	Ber. 36.41 6.11 8.94 Gef. 36.42 5.85 8.42	B: 6.55 6.38
5e	2,2-Difluor-4-isopropyl-5-phenyl-...	85	118–120 (CHCl ₃ /Cyclohexan)	C ₁₀ H ₁₂ BF ₂ NO ₂ (227,0)	Ber. 52.91 5.33 6.17 Gef. 52.75 5.55 6.20	1615
6a	4,5-Dimethyl-2,2-oxalylidoxo-...	41 ^{r)}	210 (THF/Petrolether)	C ₃ H ₆ BNO ₆ (186,9)	Ber. 32.13 3.24 7.49 Gef. 32.10 3.22 7.35	B: 5.78 5.95
6b	4-Methyl-2,2-oxalylidoxo-5-phenyl-...	20 ^{u)}	191–194 (CHCl ₃ /Ethanol)	C ₁₀ H ₈ BNO ₆ (249,0)	Ber. 48.24 3.24 5.63 Gef. 48.03 3.25 5.59	B: 4.35 4.46
6c	2,2-Oxalylidoxo-4,5-diphenyl-...	92 ^{u)}	189–190 (THF/Petrolether)	C ₁₅ H ₁₀ BNO ₆ (311,1)	Ber. 57.92 3.24 4.50 Gef. 58.02 3.36 4.35	B: 3.48 3.81

a) KBr-Preßling (cm⁻¹). – b) ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 0.57 (m, B[CH₂]₂), 1.3–2.0 (m, 2 × [CH₂]₃), 2.21 (s, CCH₃), 3.43 (s, NCH₃). – MS (70 eV): m/e = 209 (38%, M⁺), 194 (1.5, M – CH₃), 180 (2, M – CH₂), 166 (9, M – CH₂CO), 152 (13, M – CH₂CON), 140 (5), 126 (49), 113 (14), 100 (62), 82 (37), 74 (28), 67 (52), 56 (100, CH₃CNCH₃), 43 (52). – c) ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 0.73 (m, B[CH₂]₂), 1.3–2.1 (m, 2 × [CH₂]₃), 3.63 (s, NCH₃), 7.45–7.75 (m, C₆H₅). – d) ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 0.86 (m, B[CH₂]₂), 1.3–2.6 (m, 2 × [CH₂]₃), 7.3–7.9 (m, 2 × C₆H₅). – e) Überlagerung mit Aromaten-C=C-Banden; Zuordnung unsicher. – f) ¹H-NMR, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse siehe Lit.³⁾. – Molmasse (dampfdruckosmetr. in DMF): 155 ± 2; in CHCl₃: 208 ± 10. – MS (70 eV): m/e = 176 (100%, M – C₆H₅), 154 (7), 77 (12), 56 (40, CH₃CNCH₃), 51 (10), 43 (12). – g) ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 3.60 (s, CH₃), 7.1–7.7 (m, 3 × C₆H₅). – h) Molmasse (dampfdruckosmetr. in DMF): 177 ± 2. – i) Lit.⁴⁾ Schmp. 153°C. – j) ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.2–1.9 (m, Pyranyl-CH₂-3,4), 2.0–2.5 (m, Pyranyl-CH₂-5), 3.50–3.78 und 4.08–4.29 (2 m, OCH₂), 5.00–5.16 (m, NCHO), 7.06–8.00 (m, 3 × C₆H₅). – k) Molmasse (dampfdruckosmetr. in DMF): 88 ± 1; in CHCl₃: 134 ± 15. – MS (70 eV): m/e = 244 (36%, Artefakt?), 207 (70, M⁺), 165 (10), 136 (38), 108 (14), 43 (100, CH₃CO). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 2.35 (s, CCH₃), 3.59 (s, NCH₃), 6.80 (s, C₆H₅). – l) ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 3.80 (s, CH₃), 6.83 (s, C₆H₅), 7.45–7.75 (m, C₆H₅). – m) Kristallisiert mit 1 mol Benzol: C₁₆H₁₆BNO₄ + C₆H₆. – n) Molmasse (dampfdruckosmetr. in DMF): 58 ± 1; in CHCl₃: 133 ± 11. – MS (70 eV): m/e = 137 (3%, M⁺), 118 (10, M – F), 94 (<1), 69 (<0.5), 43 (100, CH₃CO). – ¹H-NMR-Spektrum, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse siehe Lit.²⁾. – o) ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 3.77 (s, CH₃), 7.45–7.80 (m, C₆H₅). – p) Molmasse (dampfdruckosmetr. in DMF): 177 ± 2. – q) Lit.⁵⁾ Schmp. 148°C. – r) Nach Methode b. – s) Oxalyl-C=O: 1830 und 1735 cm⁻¹. – t) ¹H₂NMR (D₂O/DMF/TMS): δ = 3.87 (s, CH₃), 7.45–8.05 (m, C₆H₅). – u) Nach Methode a. – v) Oxalyl-C=O: 1820 und 1785 cm⁻¹. – w) Oxalyl-C=O: 1825 und 1785 cm⁻¹.

und 20–30 min zum Sieden erhitzt. Bereits während des Siedens fällt die kristallisierte Substanz aus. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tab. 2.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4,5-disubstituierten 2,2-Oxalyldioxy-1,3-dioxa-4-azonia-2-borata-4-cyclopentenonen = 2,3-disubstituierten 1,4,6,9-Tetraoxa-2-azonia-5-borataspiro[4.4]non-2-en-7,8-dionen (6)

Methode a: Eine fein pulverisierte Mischung von 2.0 mmol einer *N*-substituierten Hydroxamsäure **1**, 0.13 g (2.0 mmol) Borsäure und 0.26 g (2.0 mmol) Oxalsäure-dihydrat wird in 80 ml Benzol suspendiert und 6 h unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Nach teilweisem Abdestillieren des Lösungsmittels und Zugabe von Petrolether erhält man ein Kristallinat, das mehrmals umkristallisiert wird.

Methode b: Eine Mischung von 0.62 g (10 mmol) Borsäure und 1.26 g (10 mmol) Oxalsäure-dihydrat wird zusammengeschmolzen und anschließend mit 10 mmol einer *N*-substituierten Hydroxamsäure **1** versetzt. Nach Zugabe von 80 ml Benzol wird 1 h unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Ein Teil der Substanz bleibt dabei ungelöst. Nach Abdestillieren des Benzols wird der resultierende feste Rückstand mehrmals mit wasserfreiem Ethylacetat heiß extrahiert. Nach Einengen der Ethylacetat-Lösungen erhält man eine kristallisierende Substanz. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tab. 2.

2,2-(1,5-Cyclooctandiyl)-1,2-dihydro-1-oxa-2a-azonia-2-borataacenaphthylen = Spiro[9-boratabicyclo[3.3.1]nonan-9,2'-[2H][1]oxa[2a]azonia[2]borataacenaphthylen (7): Die Lösung von 0.73 g (5.0 mmol) 8-Hydroxychinolin und 0.61 g (5.0 mmol) 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan in 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird vorsichtig erwärmt. Im Verlauf einer exothermen Reaktion wird molekularer Wasserstoff freigesetzt, und es kommt zur Abscheidung von Kristallen. Nach Kühlung und Zusatz von Petrolether erhält man 0.80 g (60%) einer gelbgrün gefärbten Substanz. Schmp. 235–240 °C (aus Tetrahydrofuran/Petrolether). – IR (KBr): 1610, 1580 cm⁻¹ (C=N⁺/C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 0.72 (m, B[CH₂]₂), 1.5–2.4 (m, 2 × [CH₂]₃), 7.00–7.70 (m, Chinolin-3-, -4-, -5-, -6-H), 8.30 (d, *J* = 8 Hz, Chinolin-7-H), 8.77 (d, *J* = 6 Hz, Chinolin-2-H).

C₁₇H₂₀BNO (265.1) Ber. C 77.01 H 7.60 B 4.08 N 5.28

Gef. C 77.05 H 7.59 B 4.33 N 5.27 Molmasse 265 (MS, 150 °C/70 eV)

Umchelatisierung von 2c mit Oxybis(diphenylboran): Die Lösung von 0.33 g (1.0 mmol) **2c** und 0.18 g (0.50 mmol) Oxybis(diphenylboran) in wenig Ethanol wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen erhält man 0.30 g (83%) einer Substanz, die nach Schmp. und IR mit **3c** identisch ist.

Umchelatisierung von 2c mit 8-Hydroxychinolin: 0.33 g (1.0 mmol) **2c** werden mit 0.15 g (1.0 mmol) 8-Hydroxychinolin in 20 ml Ethanol 30 min zum Sieden erhitzt. Dabei fällt eine gelbgrüne Substanz aus, die nach Abkühlen der Lösung abfiltriert und aus Tetrahydrofuran/Petrolether umkristallisiert wird. Ausb. 0.21 g (79%). Die Substanz ist nach Schmp. und IR mit **7** identisch.

Umsetzung der Diphenylborchelate 3 mit Diphenylcarbazon (DPC)¹⁹⁾: Die Lösung einer Probe von **3** in Ethanol oder Methanol wird mit einigen Kristallen DPC versetzt. Acetohydroxamate (**3**, R = CH₃) geben sofort, Benzohydroxamate (**3**, R = C₆H₅ oder Aryl) nach einiger Zeit eine intensive Blaufärbung der Lösung.

Umchelatisierung von 6a mit Oxybis(diphenylboran): Eine Lösung von 0.38 g (2.0 mmol) **6a** und 0.35 g (1.0 mmol) Oxybis(diphenylboran) in Ethanol wird 15 min zum Sieden erhitzt. Nach Einengen erhält man 0.45 g (89%) einer farblosen Substanz, die nach Schmp. und IR mit **3a** identisch ist.

¹⁾ W. Kliegel, Organomet. Chem. Rev., Sect. A **8**, 153 (1972).

²⁾ S. J. Rettig, J. Trotter, W. Kliegel und D. Nanninga, Can. J. Chem. **55**, 1 (1977).

- 3) S. J. Rettig, J. Trotter, W. Kliegel und D. Nanninga, *Can. J. Chem.* **56**, 1676 (1978).
- 4) F. Umland und C. Schleyerbach, *Angew. Chem.* **77**, 169 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 151 (1965).
- 5) F. Umland, E. Hohaus und K. Brodte, *Chem. Ber.* **106**, 2427 (1973).
- 6) E. Hohaus und W. Riepe, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 324 (1976).
- 7) S. Prabhakar, A. M. Lobo und M. R. Travares, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 884.
- 8) A. M. Lobo, S. Prabhakar und M. T. C. Fonseca, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3167.
- 9) A. M. Lobo, S. Prabhakar, M. R. Travares und H. S. Rzepa, *Tetrahedron Lett.* **22**, 3007 (1981).
- 10) D. Mukhopadhyay, B. Sur und R. G. Bhattacharyya, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 607 (1981).
- 11) B. Monzyk und A. L. Crumbliss, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6203 (1979).
- 12) B. Monzyk und A. L. Crumbliss, *J. Org. Chem.* **45**, 4670 (1980).
- 13) M. F. Lappert in E. L. Muetterties, *The Chemistry of Boron and its Compounds*, S. 518 ff., John Wiley & Sons, New York 1967.
- 14) M. Graßberger, *Organische Borverbindungen*, S. 2 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- 15) A. G. Buyanovskaya und M. A. Volodina, *Zh. Anal. Khim.* **35**, 2106 (1980); engl.: *J. Anal. Chem. USSR* **35**, 1353 (1980).
- 16) Synthese und Analyse der Verbindung 7 unter Mitarbeit von E. Ahlenstiel.
- 17) H. G. Aurich und J. Trösken, *Chem. Ber.* **106**, 3483 (1973).
- 18) R. N. Warrener und E. N. Cain, *Angew. Chem.* **78**, 491 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 511 (1966).
- 19) 19a) R. Neu, *Z. Anal. Chem.* **142**, 335 (1954). – 19b) R. Neu, *Z. Anal. Chem.* **176**, 343 (1960).
- 20) D. Thierig und F. Umland, *Z. Anal. Chem.* **215**, 24 (1966).
- 21) S. J. Rettig und J. Trotter, *Can. J. Chem.* **51**, 1288 (1973).
- 22) 22a) W. Kliegel und H. Becker, *Chem. Ber.* **110**, 2067 (1977). – 22b) W. Kliegel, B. Enders und H. Becker, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 1712. – 22c) W. Kliegel, B. Enders und H. Becker, *Chem. Ber.* **116**, 27 (1983).
- 23) Das Schwingungsgebilde der Hydroxamsäuregruppe erlaubt auf Grund der $C=O/C=N^+$ -Valenzschwingungswechselwirkung keine eindeutige Zuordnung der Absorptionsfrequenz zu einem bestimmten Oszillator. Bei den Verbindungen 2–6 soll wegen des überwiegenden Beitrags der B,N-Betainform **D** am Resonanzhybrid ($C \leftrightarrow D$) in Vereinfachung nur von $C=N^+$ -Absorptionsbanden gesprochen werden.
- 24) 24a) Y. K. Agrawal und J. P. Shukla, *J. Indian Chem. Soc.* **51**, 373 (1974). – 24b) S. P. Bag und S. Lahiri, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 1611 (1976). – 24c) M. K. Das und M. Nath, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 889 (1982).
- 25) 25a) P. A. S. Smith, *The Chemistry of Open-Chain Nitrogen Compounds*, Vol. 1, S. 294, W. A. Benjamin, Inc., New York 1965. – 25b) C. Sandorfy in *The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond* (Hrsg. S. Patai), S. 1 ff., John Wiley & Sons, New York 1970. – 25c) R. Merényi in *Iminium Salts in Organic Chemistry*, Part 1 (Hrsg. H. Böhme und H. G. Viehe), S. 23 ff., John Wiley & Sons, New York 1976. – 25d) W. Kantlehner in *Iminium Salts in Organic Chemistry*, Part 2 (Hrsg. H. Böhme und H. G. Viehe), S. 181 ff., John Wiley & Sons, New York 1979.
- 26) P. I. Paetzold, W. Scheibnitz und E. Scholl, *Z. Naturforsch., Teil B* **26**, 646 (1971).
- 27) P. I. Paetzold, P. Böhm, A. Richter und E. Scholl, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 754 (1976).
- 28) W. Kliegel und D. Nanninga, *J. Organomet. Chem.* **243**, 373 (1983).
- 29) E. Bessler und J. Weidlein, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1020 (1982).
- 30) Siehe dazu Lit. 2).
- 31) O. Exner, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **16**, 266 (1951).
- 32) R. E. Plapinger, *J. Org. Chem.* **24**, 802 (1959).
- 33) E. Müller und H. Lindemann, *Angew. Chem.* **46**, 681 (1933).
- 34) A. K. Majumdar, *N-Benzoylphenylhydroxylamine and its Analogues*, S. 39, Pergamon Press, Oxford 1972.
- 35) H. E. Baumgarten, E. Staklis und E. M. Miller, *J. Org. Chem.* **30**, 1203 (1965).
- 36) O. Exner, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **25**, 2530 (1960).
- 37) M. Dessolin und M. Laloi-Diard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 2946.
- 38) O. Neunhoeffter und R. Gottschlich, *Liebigs Ann. Chem.* **736**, 100 (1970).
- 39) B. Ganem, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1951.
- 40) 40a) T. Oguri, T. Shioiri und S. J. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* **23**, 171 (1973). – 40b) T. Kolas und A. Chimiak, *Rocz. Chem.* **50**, 367 (1976).
- 41) Eine Destillation wurde wegen der Gefahr von Umcyclierungsreaktionen vermieden. Siehe dazu W. B. Anker, D. B. Bigley, R. F. Hudson und J. C. Thurman, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4539.