

## Borchelate von Salicylaldoxim und Derivaten

Wolfgang Kliegel\* und Dierk Nanninga

Institut für Pharmazeutische Chemie, Technische Universität Braunschweig,  
D-3300 Braunschweig, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 15. September 1982. Angenommen 13. Oktober 1982)

### *Boron Chelates of Salicylaldoxime and Derivatives*

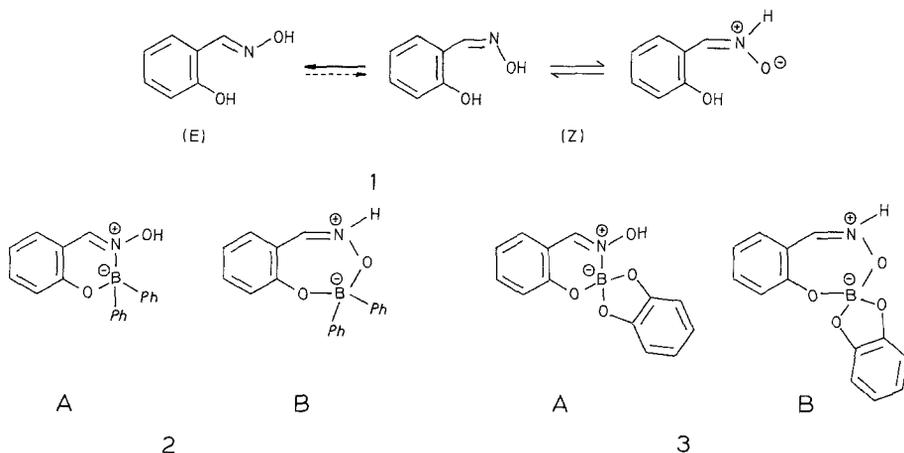
Formation and structure of boron chelates of salicylaldoxime are studied with O-alkyloximes and O-acyloximes of salicylaldehyde. The six-membered ring chelates thus obtained are synthesized also by alkylation resp. acylation of the preformed salicylaldoxime boron chelates. Thermolysis of the difluoroboron or diphenylboron chelates gives fluoroboronic resp. phenylboronic acid derivatives of salicylaldoxime that are isolated as dimeric compounds.

(*Keywords: Boron chelates; Salicylaldoxime boronates; Salicylaldoxime, O-alkyloxime and O-acyloxime; 2-Aminobenzaldoxim*)

### Einleitung

Im Jahre 1965 erschienen in der Literatur erstmals zwei Berichte über stabile Borchelate des Salicylaldoxims. *Umland* und *Schleyerbach*<sup>1</sup> formulierten das Reaktionsprodukt aus Salicylaldoxim (**1**) und Diphenylborinsäureanhydrid als Sechsringchelate **2A**, während *Balaban* et al.<sup>2</sup> für den Catecholboratkomplex des Salicylaldoxims eine sieben-gliedrig-cyclische B,N-Betainstruktur **3B** vorschlugen.

Die Sechsringstrukturen **2A** oder **3A** leiten sich vom (*E*)-Salicylaldoxim (**1**) ab, das schon von *Brady*<sup>3</sup> als bevorzugtes Sechsring-Wasserstoffbrückenchelate angesehen wurde und auch in der neueren Literatur<sup>4</sup> als die allein vorliegende Form der beiden Stereoisomeren diskutiert wird. Eine röntgenkristallographische Strukturanalyse des Salicylaldoxims<sup>5</sup> brachte den eindeutigen Beweis für die (*E*)-Form mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen Oximstickstoff und Phenolsauerstoff, die auch für die Struktur von 5-Chlorsalicylaldoxim<sup>6</sup> und 5-Methoxysalicylaldoxim<sup>7</sup> sowie für das Oxim von Pyridoxalphosphat<sup>8</sup> charakteristisch ist. Ein der (*E*)-Form entspre-

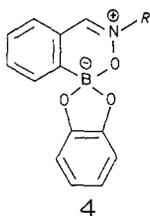


chendes Sechsring-Metallehelat mit Cu(II) wurde bereits von *Ephraim*<sup>9</sup> als Bis(salicylaldoximato)kupfer(II) formuliert. Auch *Cox et al.*<sup>10</sup> nahmen eine planare Sechsring-Chelatstruktur für Ni-, Pd- und Pt-Derivate unter Voraussetzung der (*E*)-Konfiguration des Salicylaldoxims an. Eine Reihe von Röntgenstrukturanalysen zeigte schließlich bei den Bis(salicylaldoximaten) von Ni(II)<sup>11</sup>, Cu(II)<sup>12</sup>, Pd(II)<sup>13</sup> und bei Bis(5-chlorsalicylaldoximato)kupfer(II)<sup>14</sup> die Beteiligung des Oximstickstoffs als Ligand bei der Chelatbildung.

Aus diesen Befunden könnte man auch für die Borchelate des Salicylaldoxims auf eine Sechsring-Chelatstruktur, wie sie bereits für das Diphenylborchelate (**2A**) formuliert<sup>1</sup> und durch spektroskopische<sup>15,16</sup> Hinweise wahrscheinlich gemacht wurde, schließen. Die Komplexbildung von Borsäure mit Salicylaldoxim in wäßriger Lösung<sup>17</sup> und die Synthese eines Di(2-thienyl)borchelats von Salicylaldoxim<sup>18</sup> wurden ohne nähere Strukturangaben beschrieben. *Rupani et al.*<sup>19</sup> und *Hohaus*<sup>20</sup> formulierten Borchelate des 2-Hydroxy-acetophenonoxims in Analogie zu den Chelaten des Salicylaldoxims als Sechsringe mit Oximstickstoff-Beteiligung und interpretierten die spektroskopischen Daten im Einklang mit dieser Struktur.

Für die Bildung von Siebenringen wie **2B** oder **3B** wäre eine Konfigurationsumkehr des (*E*)-Salicylaldoxims in die (*Z*)-Form während der Chelatisierungsreaktion erforderlich. Eine solche *cis/trans*-Isomerisierung erscheint unter den gegebenen Bedingungen durchaus diskutabel, da *E/Z*-Umlagerungen bei Aldoximen unter dem Einfluß von *Lewis*säuren wie BF<sub>3</sub> oder anderen Säuren<sup>21</sup> prinzipiell möglich sind<sup>22</sup>. Ebenso ist die Stabilisierung einer (*Z*)-Aldoximstruktur durch intramolekulare Komplexbildung in Boronsäurederivaten wie **4** (*R* = H)

bekannt<sup>23</sup>, hier allerdings in sterisch begünstigter Sechsring-Anordnung, die sich durch N-alkylierte Derivate von **4** ( $R = \text{Alkyl}$ ) nachweisen ließ<sup>24</sup>.



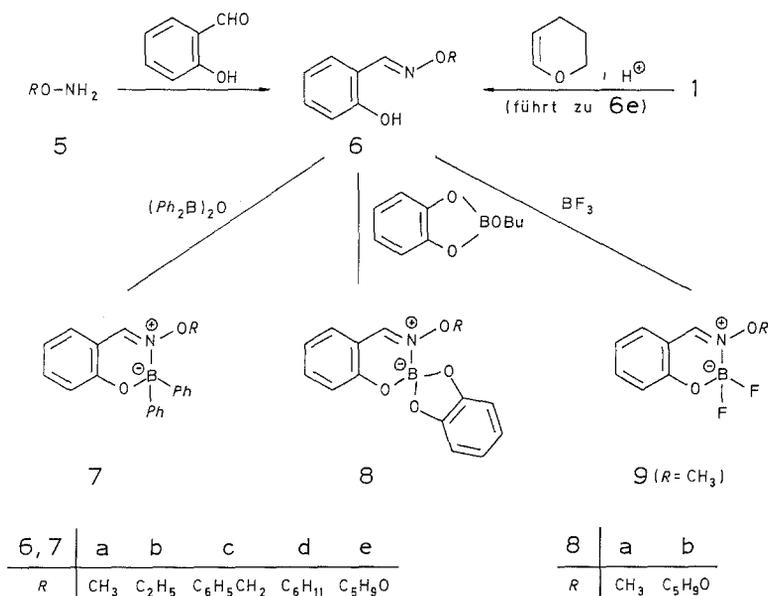
Obwohl bei Siebenringchelaten wie **2B** oder **3B**, deren Kalotten- oder Stabmodelle eine mit Ausnahme des O—B—O-Ringteils weitgehend planare Struktur zeigen, mit einer gewissen Ringspannung zu rechnen ist, konnten wir entsprechende Borchelate aus N-substituierten Salicylaldoximen (Nitronen) darstellen<sup>25</sup> und damit die Existenz derartiger Siebenringchelate belegen. Zum direkten Vergleich mit diesen Salicylaldonitron-Borchelaten haben wir in der vorliegenden Arbeit Borchelate der nitron-isomeren O-Alkyloxime des Salicylaldehyds untersucht. Zur weiteren Klärung von Voraussetzungen und Möglichkeiten zur Bildung von Sechs- und Siebenringchelaten des Salicylaldoxims und seiner Derivate wurden auch O-Acyloxime des Salicylaldehyds als Liganden eingesetzt und schließlich auch das Verhalten von Salicylaldoxim-Borchelaten gegenüber Alkylierungs- und Acylierungsmitteln überprüft.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. O-Alkyloxime des Salicylaldehyds

Die O-Alkyloxime **6** wurden nach üblichem Verfahren<sup>26,27</sup> durch Kondensation von Salicylaldehyd und entsprechenden Alkyloxyaminen **5** dargestellt. Die Verbindung **6e** ließ sich auch durch Addition von Dihydropyran an Salicylaldoxim (**1**) nach einer für Oximalkylierung beschriebenen Methode<sup>28</sup> gewinnen, wobei die Alkylierung nur am Oximsauerstoff stattfand. Eine N-Alkylierung zum isomeren Nitron, das auf anderem Wege zugänglich ist<sup>25</sup>, wurde nicht beobachtet und war bei einer (*E*)-Konfiguration von **1** auch nicht zu erwarten.

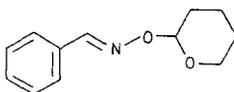
Durch Umsetzung von **6** mit Oxybis(diphenylboran) wurden die Diphenylborchelate **7** in hohen Ausbeuten erhalten. Die kristallisierten grün-gelblichen Substanzen schmelzen im Bereich um 125 °C und sind in polaren lipophilen Solventien relativ gut löslich.



In den IR-Spektren von **7** finden sich Absorptionsmaxima zwischen 1615 und 1627  $\text{cm}^{-1}$ , die auf C=N-Valenzschwingungen zurückzuführen sind und die gegenüber den entsprechenden Banden der O-Alkyloxime **6** eine nahezu unveränderte Lage einnehmen. Abweichend davon verursacht die Diphenylborchelatformung bei N-Alkyloximen (Nitronen) des Salicylaldehyds eine deutliche Verschiebung der C=N-Banden zu jeweils höheren Frequenzen<sup>25</sup>. Die Beteiligung der Phenolfunktion von **6** bei der Chelatbildung zu **7** wird durch das Fehlen der Absorption im O—H-Streckschwingungsbereich der IR-Spektren von **7** belegt.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **7a** ( $R = \text{CH}_3$ ) fällt eine Hochfeld-Verlagerung des  $\text{OCH}_3$ -Signals ( $\delta = 3,40$  ppm) gegenüber dem O-Methyloxim **6a** (3,97) auf. Ähnliches zeigt auch das Diphenylborchelate **7e** mit 4,40 für das O—CH—O-Signal gegenüber  $\delta = 5,40$  für das entsprechende Signal von **6e**\*. Hier kommt vermutlich eine verstärkte

\* Auch das zum Vergleich synthetisierte O-(2-Oxacyclohexyl)benzaloxim (**10**) gibt ein O—CH—O-Resonanzsignal mit einer chemischen Verschiebung um 5,4 ppm.



10

magnetische Abschirmung durch den Anisotropie-Effekt der Phenylringe der Diphenylborkomponente in **7** zur Geltung. Die chemische Verschiebung der N=CH-Signale der Ausgangsoxime **6** erfährt kaum eine Veränderung bei den Diphenylborchelaten **7**.

Weitere Beispiele für Borchelate dieses Typs sind die Catecholboratkomplexe (*o*-Phenylendioxyborchelate) **8**, die durch Reaktion von **6** mit 2-Butyloxy-1,3,2-benzodioxaborol zugänglich sind, oder das Difluorborchelat **9**, das aus **6a** und Trifluorboran dargestellt wurde.

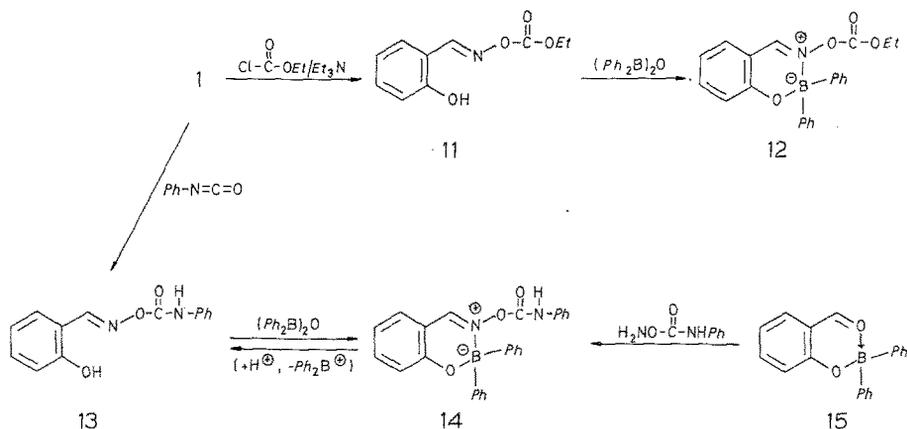
Auch in den IR-Spektren von **8** und **9** bleibt die C=N-Absorptionsfrequenz gegenüber den Ausgangsverbindungen **6** nahezu lagekonstant. Beim Vergleich der *O*-Methylderivate **7a**, **8a** und **9** findet man eine geringfügige Zunahme der C=N-Frequenz vom Diphenylborderivat **7a** ( $1615\text{ cm}^{-1}$ ) über das *o*-Phenylendioxyborderivat **8a** ( $1622\text{ cm}^{-1}$ ) zum Difluorborderivat **9** ( $1625\text{ cm}^{-1}$ ), womit sich die zunehmende Elektrophilie (*Lewisacidität*) der Borkomponente andeutet.

Die Formulierung der Borchelate **7**, **8** und **9** entspricht der von *Feigl* und *Bondi*<sup>27</sup> für das Kupferchelate von **6** ( $R = \text{CH}_3$ ) vorgeschlagenen Sechsringstruktur. Im Vergleich zu den Siebenring-Borchelaten der isomeren *N*-Alkyloxime (Nitrone)<sup>25</sup>\* zeichnen sich die Sechsring-Borchelate der *O*-Alkyloxime (**7**, **8**, **9**) auf Grund einer verminderten Donorfähigkeit (Basizität) der Oximgruppierung durch einen schwächer ausgeprägten Innersalzcharakter aus, der sich in relativ guter Löslichkeit auch in weniger polaren Solventien, in allgemein niedrigeren Schmelzpunkten sowie in dem geringen Einfluß der Chelatbildung auf die C=N-Absorption im IR äußert.

## 2. *O*-Acyloxime des Salicylaldehyds

Wie Oxime im allgemeinen<sup>29-31</sup> reagiert auch Salicylaldoxim mit Acylierungsreagentien am Oximsauerstoff zu *O*-Acyloximen<sup>32-37</sup>. *Cajar*<sup>34</sup>, der die Phenolfunktion des Salicylaldoxims acylieren wollte, schrieb der kristallisierten Substanz, die aus der erwärmten ethanolischen Lösung von Salicylaldoxim (**1**) und Chlorameisensäureethylester ausfiel, mit guten Argumenten die vermutliche Struktur **11** zu. Da Ausbeuteangaben und spektroskopische Daten für **11** nicht zur Verfügung standen, wiederholten wir die Umsetzung unter Zusatz von Triethylamin und erhielten in hoher Ausbeute das *O*-Acyloxim **11**, dessen Struktur durch die Bildung des Diphenylborchelats **12** nun auch präparativ abgesichert wurde. Trotz der durch die Acyloxygruppe abgeschwächten Basizität des Oximstickstoffs erhält man das gelbgrün gefärbte kristallisierende Chelat **12** in quantitativer Ausbeute.

\* Vgl. Formeln **16**, **17** und **18**.

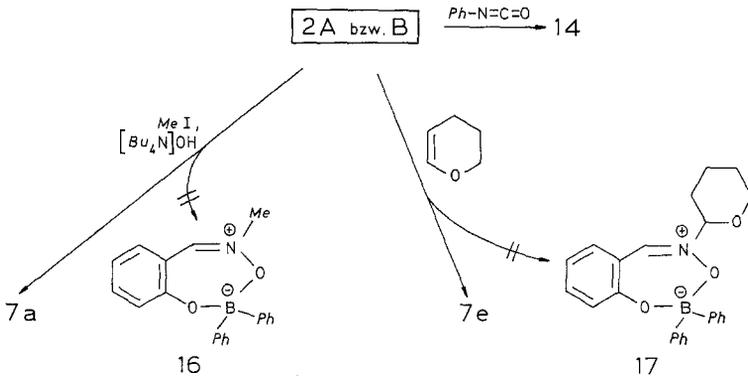


Auch das Phenylcarbamoxylderivat **13**, das durch Addition von Phenylisocyanat an Salicylaldoxim (**1**) zugänglich ist, besitzt die Eigenschaften eines zweizähligen Liganden und reagiert mit Oxybis(diphenylboran) zum Diphenylborchelate **14**. Die Verbindung **14** erwies sich als äußerst empfindliche Substanz, die nicht umkristallisiert werden konnte und sich auch bei Ausschluß von Luftfeuchtigkeit innerhalb weniger Tage zersetzte. Der Versuch zur Darstellung von **14** aus dem bereits bekannten<sup>1</sup> Salicylaldehyd-diphenylborchelate **15** und *O*-(Phenylcarbamoxy)-hydroxylamin<sup>38</sup> ergab neben dem Chelate **14** geringe Mengen des Liganden **13** und zeigt damit die herabgesetzte Chelatbildungsfähigkeit von **13** an.

### 3. Alkylierung und Acylierung von Salicylaldehyd-Borchelaten

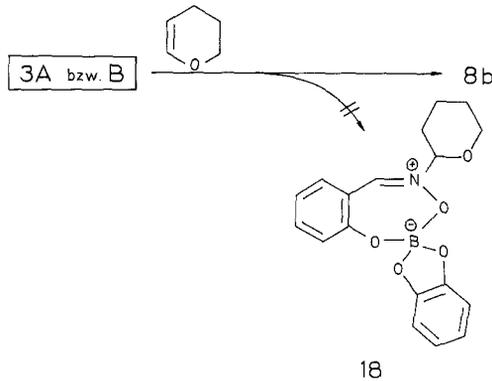
Eine direkte Alkylierung bzw. Acylierung der Salicylaldehyd-Borchelate **2** oder **3** sollte durch die Vergleichsmöglichkeit mit entsprechenden bereits definierten *O*- bzw. *N*-substituierten Derivaten Hinweise auf die Sechsring-(**A**) oder Siebenringstruktur (**B**) geben.

Die Alkylierung von **2** mit Methyljodid gelang in einem Methylenchlorid/Wasser Zweiphasensystem in Gegenwart von Tetrabutylammoniumhydroxid. In hoher Ausbeute wurde ein kristallisiertes Alkylierungsprodukt isoliert, das mit dem Diphenylborchelate **7a** identisch ist. Das isomere Nitronderivat **16**<sup>25</sup> wurde bei dieser Reaktion nicht erhalten. Desgleichen ergab die Addition von Dihydropyran an **2** mit oder ohne einen katalysierenden Zusatz von einigen Kristallen *p*-Toluolsulfonsäure jeweils das Sechsring-Borchelate **7e** und nicht das isomere Nitron-Borchelate **17**<sup>25</sup>.



Auch die Acylierung von **2** durch Addition von Phenylisocyanat in wasserfreiem Medium erfolgte am Oximsauerstoff und führte zum Sechsring-Borchelate **14**.

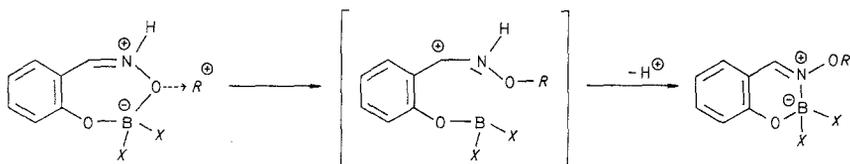
Bei der Addition von Dihydropyran an den Catecholboratkomplex **3** entstand ebenfalls nur das Sechsringchelate **8 b**. Ein Nitroderivat **18**<sup>25</sup> wurde nicht gefaßt.



Diese Befunde stützen die Vermutung, daß die verschiedenen Borchelate des Salicylaldoxims in Analogie zu den bereits genauer untersuchten Salicylaldoxim-Metallchelaten als Sechsringchelate mit einer N → B-Koordination vorliegen (Strukturtyp **A**). Auch die größere spektroskopische Ähnlichkeit der Salicylaldoxim-Borchelate mit den Borchelaten der O-Alkyloxime des Salicylaldehyds im Vergleich zu den Borchelaten der N-Alkyloxime (Nitrone)<sup>25</sup> spricht für die Sechsringstruktur **A**. Eine endgültige Klärung bleibt jedoch auch hier der

Röntgenstrukturanalyse vorbehalten, da unter dem Einfluß der elektrophilen Alkylierungs- und Acylierungsreagentien ( $R^+$ ) eine ringverengende Umlagerung von möglichen Siebenringchelaten wie **2B** oder **3B** unter Konfigurationsumkehr an der C=N-Bindung denkbar wäre (Schema 1).

Schema 1



#### 4. Salicylaldoxim-Borchelate und ihre Thermolyse

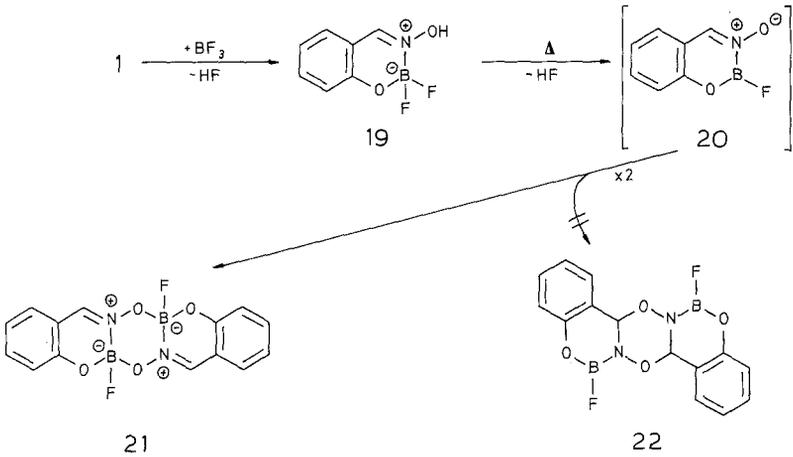
Für eine spektroskopische Analyse wurde neben dem Diphenylborchelate **2**<sup>1</sup> und dem Catecholboratkomplex **3**<sup>2</sup> auch das bisher nicht beschriebene Difluorborchelate **19** aus Salicylaldoxim und Trifluorboran dargestellt. Eine *Beckmann*-Umlagerung des Salicylaldoxims zum Salicyloylamid, wie sie unter Einwirkung eines Trifluorboran-Essigsäurekomplexes stattfindet<sup>39</sup>, wurde dabei nicht beobachtet.

Das IR-Spektrum von **19** weist eine C=N-Absorption bei 1665  $\text{cm}^{-1}$  auf, die gegenüber dem Catecholboratkomplex **3** (1655  $\text{cm}^{-1}$ , nach Lit.<sup>2</sup> 1660  $\text{cm}^{-1}$ ) und dem Diphenylborchelate **2** (1625  $\text{cm}^{-1}$ , nach Lit.<sup>16</sup> 1620  $\text{cm}^{-1}$ ) zu höheren Frequenzen verschoben ist. Die Zunahme der C=N-Valenzschwingungsfrequenz (**2** < **3** < **19**) demonstriert die Zunahme der *Lewisacidität* des jeweils beteiligten Boreniumions ( $Ph_2B^+ < C_6H_4-1,2-O_2B^+ < F_2B^+$ ) gegenüber dem zweizähligen Liganden.

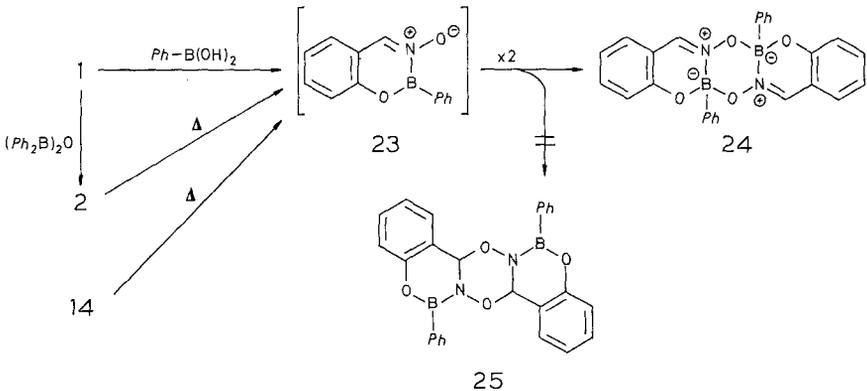
Im Massenspektrum von **19** fällt die für Difluorborchelate nicht ungewöhnliche<sup>40</sup> Intensität des Molekülions auf, das gleichzeitig als Basispeak registriert wird.

Eine Schmelzpunktbestimmung ist bei der Verbindung **19** durch ihre Thermolabilität erschwert. Ab  $\sim 95^\circ\text{C}$  beginnt sich die Substanz unter Abspaltung von Fluorwasserstoff in ein Monofluorboronat (**20**) umzuwandeln, das als Kondensationsprodukt von Fluorboronsäure und Salicylaldoxim aufzufassen ist. Isoliert wird jedoch nur das Dimere **21**, das auch bei längerem Rückflußerhitzen von **19** in Toluol entsteht. Da der Schmelzpunkt von **21** (317–318  $^\circ\text{C}$ ) erheblich höher liegt als die Zersetzungstemperatur von **19**, beobachtet man beim Erhitzen von **19**

über die Umwandlungstemperatur (zwischen 95 und 110 °C) hinaus eine erneute Verfestigung der bereits sinternden Substanz und ein klares Durchschmelzen ab ~ 285 °C.



Bei dem Diphenylborchelate **2** wurde ein analoges Verhalten beobachtet. Auch hier kristallisiert die klare Schmelze beim Überschreiten der Schmelztemperatur (157 °C) wieder durch ehe bei etwa 280 °C ein erneutes Schmelzen beginnt. Die unter Dephenylierung von **2** verlaufende Thermoreaktion führt zu dem Phenylboronat **23**, das sich als Dimeres **24** (Schmp. 307–308 °C) isolieren läßt und auch durch Kondensation von Salicylaldoxim (**1**) mit Phenylboronsäure synthetisiert werden kann.



Ähnlich reagiert auch das O-Acylderivat **14**, das sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in **23** umwandelt, das als Dimeres **24** identifiziert wird.

Die dimere Struktur von **24**, das auch bei längerem Erhitzen von Salicylaldoxim (**1**) mit Diphenylborinsäure erhalten wird<sup>41</sup>, wurde inzwischen durch eine röntgenkristallographische Analyse von *Rettig* und *Trotter*<sup>41</sup> unzweifelhaft nachgewiesen und entspricht der kürzlich von *Hohaus*<sup>20</sup> auch für das Pyrolyseprodukt des Diphenylborchelates von 2-Hydroxyacetophenonoxim angegebenen Formel.

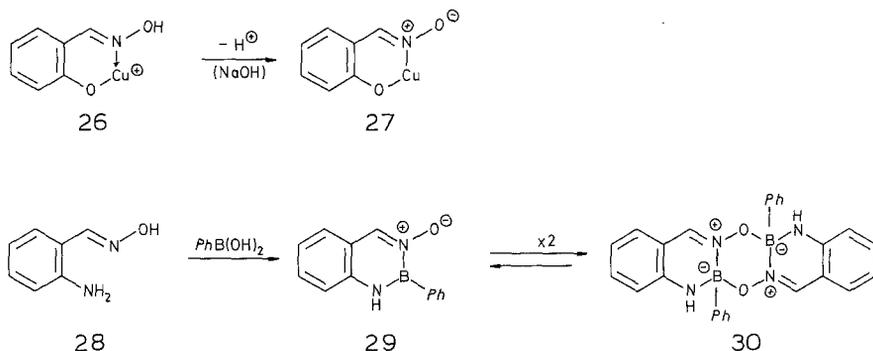
In den IR-Spektren von **21** und **24** fehlen erwartungsgemäß die Absorptionen für O—H-Streckschwingungen und im C=N-Absorptionsbereich finden sich Banden bei  $1640\text{ cm}^{-1}$  (**21**) und  $1632\text{ cm}^{-1}$  (**24**). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **24** bestätigt auch durch ein charakteristisches Signal bei 9.20 ppm im Bereich von Aldoxim-Methinprotonen die intakte N=CH-Gruppierung. Somit schließen auch die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten von **21** und **24** zusätzlich zu dem röntgenkristallographischen Befund für **24**<sup>41</sup> alternative Dimerisierungsprodukte wie **22** oder **25** aus, in denen sich O,N-Acetalstrukturen und keine Azomethingruppen vorfinden würden.

Der Versuch einer osmometrischen Molmasse-Bestimmung von **24** in Chloroform zeigte zwar eine partielle Dissoziation des Dimeren an, ergab aber immerhin einen Wert, der die Molmasse des Monomeren **23** übersteigt.

Die Massenspektren von **21** und **24** belegen ebenfalls eindeutig die dimere Struktur der Verbindungen, besitzen aber ein unterschiedliches Fragmentierungsmuster. Bei **21** tritt das Molekülion (Dimer) mit 75%, das Monomer ( $M/2$ )<sup>+</sup> mit 100% relativer Intensität (Basispeak) auf. Das Massenspektrum von **24** zeigt ein Molekülion nur mit 1% relativer Intensität und als Basispeak ein ( $M-77$ )<sup>+</sup>-Ion, das die auch für viele Diphenylborchelate charakteristische<sup>15,40</sup> Phenylrest-Abspaltung zum Basisfragment erkennen läßt.

Die Formulierung der nicht isolierbaren monomeren Boronate **20** und **23** entspricht der Struktur **27**, die *Feigl* und *Bondi*<sup>27</sup> bereits vor über 50 Jahren dem Kupferkomplex zugeschrieben hatten, der durch Deprotonierung eines Salicylaldoxim-Kupfer(II)chelates (**26**) erhalten worden war.

Eine ähnliche Formulierung (**29**) wählte auch *Yale*<sup>42</sup> in Korrektur früherer Strukturvorschläge<sup>43,44</sup> für ein Kondensationsprodukt aus 2-Aminobenzaloxim (**28**) und Phenylboronsäure. Die massenspektrometrische Analyse der nach *Yale*<sup>42</sup> dargestellten Verbindung deutet jedoch ebenfalls auf eine dimere Struktur **30**. Zwar wird auch hier das



Molekulation nur mit geringer Intensität ( $\sim 1\%$ ) registriert, aber ein  $(M-77)^+$ -Ion und andere Massen oberhalb von  $(M/2)$  zeigen unzweifelhaft ein Dimeres an, auf das die zu **24** azaloge Struktur **30** zutreffen dürfte.

### Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeit, dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig und der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH 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 H1200.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian HA 60, XL 100 und EM 390. Massenspektren: MS 9 von A. E. I. Manchester. Molmasse-Bestimmungen: Dampfdruckosmometer Knauer. Elementaranalysen: C—H—N-Elemental Analyzer Erba 1102 und 1104; Bor-Bestimmungen nach oxidativem *Schöniger*-Aufschluß tritrimetrisch. Petroleum vom Siedebereich  $35-75^\circ\text{C}$ .

#### *3-Hydroxy-2,2-diphenyl-1-oxa-3-azonia-2-borata-1,2-dihydronaphthalin (2A)*

Darstellung nach Lit.<sup>1</sup> aus Salicylaldoxim und Oxybis(diphenylboran). Ausb. 75%. Schmp.  $157^\circ\text{C}$  (Ethanol); Lit.<sup>1</sup> Schmp.  $157^\circ\text{C}$ . IR (KBr):  $3050$  (breit, O—H),  $1625\text{ cm}^{-1}$  (C=N); Lit.<sup>16</sup>  $3100$  (O—H),  $1620\text{ cm}^{-1}$  (C=N). IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $3270$  (breit, OH),  $1620\text{ cm}^{-1}$  (C=N).

#### *3-Hydroxy-2,2-(1,2-phenylendioxy)-1-oxa-3-azonia-2-borata-1,2-dihydronaphthalin (3A)*

Darstellung nach Lit.<sup>2</sup> aus Salicylaldoxim und 2-Butyloxy-1,3,2-benzodioxaborol<sup>45</sup>. Ausb. 92%. Schmp.  $224^\circ\text{C}$  (Benzol); Lit.<sup>2</sup>  $220^\circ\text{C}$ . IR (KBr):  $3070$  (breit, O—H),  $1655\text{ cm}^{-1}$  (C=N); Lit.<sup>2</sup>  $3160$ ,  $3110$ ,  $3080$ .,  $3060$  (O—H?),  $1660\text{ cm}^{-1}$  (C=N?).

IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 3420 (breit, O—H), 1620  $\text{cm}^{-1}$  (C=N).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO}-d_6/\text{TMS}$ ):  $\delta = 6,5\text{--}7,7$  (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$  und  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8,36 (s, N=CH), 9,7 (s, breit, austauschbar, OH).

*N-Salicyliden-methoxyamin (6a)*

Darstellung nach Lit.<sup>27</sup>. Sdp. 107 °C/14 Torr. Schmp. 28—30 °C. IR (KBr): 3500—2800 (sehr breit, O—H), 1622  $\text{cm}^{-1}$  (C=N).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 3,97$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 6,7—7,5 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8,17 (s, N=CH), 9,83 (s, austauschbar, OH).

*N-Salicyliden-ethoxyamin (6b)*

In eine gekühlte Mischung von 12,2 g (0,1 mol) Salicylaldehyd und 9,75 g (0,1 mol) Ethoxyamin-hydrochlorid in 100 ml Methanol werden portionsweise 8,4 g (0,1 mol) Natriumhydrogencarbonat eingetragen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird 30 min nachgerührt, ein Teil des Lösungsmittels im Vak. abdestilliert und der Rückstand mit einer Benzol/Ether-Mischung extrahiert. Nach dem Einengen des Extraktes i. Vak. verbleibt ein öliges Rückstand, der beim Abkühlen erstarrt (Schmp. um 10 °C). Ausb. 10,4 g (63%). Sdp. 112—115 °C/14 Torr. IR (Film): 3300—2800 (breit, O—H), 1622  $\text{cm}^{-1}$  (C=N).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1,26$  (t,  $\text{CH}_3$ ), 4,16 (q,  $\text{OCH}_2$ ), 6,7—7,5 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8,13 (s, N=CH), 9,85 (s, austauschbar, OH).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$  (165,2). Ber. C 65,43 H 6,71 N 8,48.  
Gef. C 65,23 H 6,50 N 8,52.

*N-Salicyliden-benzyloxyamin (6c)*

Darstellung nach Lit.<sup>26</sup>. Schmp. 62—63 °C (Ethanol). IR (KBr): 3200—2800 (breit, O—H), 1620  $\text{cm}^{-1}$  (C=N).

*N-Salicyliden-cyclohexyloxyamin (6d)*

1,15 g (10 mmol) Cyclohexyloxyamin<sup>46</sup> und 1,22 g (10 mmol) Salicylaldehyd werden in 50 ml Benzol 10 min zum Sieden erhitzt und ergeben nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein farbloses Öl, das in Petrolether zur Kristallisation gebracht wurde. Ausb. 0,47 g (21%). Schmp. 45—47 °C (aus Petrolether). IR (KBr): 3000 (breit, O—H), 1622  $\text{cm}^{-1}$  (C=N).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (219,3). Ber. C 71,20 H 7,81 N 6,39.  
Gef. C 71,28 H 7,97 N 6,39.

*N-Salicyliden-(2-oxacyclohexyloxy)amin (6e)*

Methode a)

1,17 g (10 mmol) (2-Oxacyclohexyloxy)amin<sup>47</sup> und 1,22 g (10 mmol) Salicylaldehyd werden in 50 ml Benzol 1 h am Wasserabscheider rückflußerhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols erhält man ein schwach grün gefärbtes öliges Rohprodukt, das im Vak. destilliert wird. Ausb. (roh) 2,10 g (95%).

Methode b)

2,75 g (20 mmol) Salicylaldoxim, 1,70 g (20 mmol) 2,3-Dihydro-4H-pyran und einige Kristalle *p*-Toluolsulfonsäure werden bis zur klaren Lösung mit Tetrahydrofuran gemischt und 18 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein dunkles Öl, das nach der Destillation im Vak. 3,05 g (72%) einer grünlichen Flüssigkeit ergibt.

Sdp. 100 °C/0.05 Torr. IR (Film): 3 200 (breit, O—H), 1 615  $\text{cm}^{-1}$  (C=N).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 1,4\text{--}2,1$  [m, 3,4,5-( $\text{CH}_2$ ) $_3$ ], 3,5—4,2 (m, O— $\text{CH}_2$ ), 5,40 (t, O—CH—O), 6,7—7,5 (m,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8,27 (s, N=CH); ein zweites N=CH-Singulett bei 8,23 und ein höherer Flächenintegralwert bei dem Aromatenprotonen-Multipllett zeigen eine Verunreinigung von **6e** mit ca. 35% Salicylaldoxim an. Die elementaranalytische Charakterisierung von **6e** erfolgte über die Derivate **7e** und **8b**.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 3-Alkyloxy-2,2-diphenyl-1-oxa-3-azonia-2-borata-1,2-dihydronaphthaline 7a—d*

Die Lösung eines *N*-Salicyliden-alkyloxyamins (**6a—d**) in dem angegebenen Lösungsmittel wird mit der halbmolaren Menge Oxybis(diphenylboran) bis zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der Reaktionslösung kristallisiert das jeweilige Diphenylborchelate (**7a—d**) als gelb-grünliche Substanz aus, die mit Diphenylcarbazon, einem Nachweisreagens für das Diphenylborenum-Ion<sup>48</sup>, eine tiefblaue Farbreaktion gibt. Lösungsmittel, Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen siehe Tabelle 1.

*2,2-Diphenyl-3-(2-oxacyclohexyloxy)-1-oxa-3-azonia-2-borata-1,2-dihydronaphthalin (7e)*

1,1 g (5 mmol) des nach Methode a) gewonnenen Rohproduktes **6e** werden in etwas Benzol gelöst und mit 0,88 g (2,5 mmol) Oxybis(diphenylboran) bis zum Sieden erhitzt. Die grünlich gefärbte Reaktionslösung wird i. Vak. eingengt und der ölige Rückstand mit Ether/Petrolether zur Kristallisation gebracht. Ausbeute, physikalische Daten und Elementaranalyse siehe Tabelle 1.

*3-Methoxy-2,2-(1,2-phenylendioxy)-1-oxa-3-azonia-2-borata-1,2-dihydronaphthalin (8a)*

0,30 g (2 mmol) **6a** und 0,39 g (2 mmol) 2-Butyloxy-1,3,2-benzodioxaborol werden in wasserfreiem Toluol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung und Zugabe von Petrolether scheiden sich schwach grün gefärbte Kristalle ab, die mit wasserfreiem Ether gewaschen werden. Die hydrolyseempfindliche Substanz nimmt an der Luft Wasser auf. Ausbeute, physikalische Daten und Elementaranalyse siehe Tabelle 1.

*3-(2-Oxacyclohexyloxy)-2,2-(1,2-phenylendioxy)-1-oxa-3-azonia-2-borata-1,2-dihydronaphthalin (8b)*

Einer Lösung von 2,2 g (10 mmol) **6e** in 50 ml Ether werden 1,92 g (10 mmol) 2-Butyloxy-1,3,2-benzodioxaborol zugemischt. Nach kurzem Erwärmen kommt es zur Abscheidung von feinen Kristallen, die abgetrennt und mit wasserfreiem Ether gewaschen werden. Ausbeute, physikalische Daten und Elementaranalyse siehe Tabelle 1.

*2,2-Difluor-3-methoxy-1-oxa-3-azonia-2-borata-1,2-dihydronaphthalin (9)*

Eine Lösung von 0,3 g (2 mmol) **6a** in 20 ml wasserfreiem Toluol wird mit 0,29 g (2 mmol) Diethylether-trifluorboran 1 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung und Zugabe von Ether erhält man farblose Kristalle. Ausbeute, physikalische Daten und Elementaranalyse siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Synthesemedium, Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen von 7, 8 und 9

	Lösungsmittel für die Synthese	Ausb. in %	Schmp. in °C (umkrst. aus)	Summenformel (Molmasse)	C	H	B	N	IR <sup>a</sup> (C=N) cm <sup>-1</sup>
7 a <sup>b</sup>	Ethanol	91	128 (Ethanol)	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> BNO <sub>2</sub> (315,2)	Ber. 76,22 Gef. 76,54	5,76 5,46		4,44 4,47	1615
7 b	Cyclohexan	80	127 <sup>c</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> BNO <sub>2</sub> (329,2)	Ber. 76,62 Gef. 76,30	6,12 6,06	3,28 3,61	4,25 4,21	1622
7 c	Ethanol	77	119 (Ethanol)	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> BNO <sub>2</sub> (391,3)	Ber. 79,81 Gef. 80,26	5,67 5,69	2,76 2,87	3,58 3,55	1618
7 d	Benzol	100	124—125 (THF/Petrolether)	C <sub>25</sub> H <sub>26</sub> BNO <sub>2</sub> (383,3)	Ber. 78,34 Gef. 78,40	6,84 6,72	2,82 2,95	3,65 3,71	1622
7 e <sup>d</sup>	Benzol	88	131—132 (Ether)	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> BNO <sub>3</sub> (385,3)	Ber. 74,82 Gef. 74,73	6,28 6,34	2,81 2,95	3,64 3,59	1625
8 a	Toluol	61	146—147 <sup>e</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> BNO <sub>4</sub> (269,1)	Ber. 62,50 Gef. 61,66	4,50 4,46	4,02 3,95	5,21 4,96	1622
8 b <sup>f</sup>	Ether	64	130—131 <sup>e</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> BNO <sub>5</sub> (339,2)	Ber. 63,75 Gef. 63,59	5,35 5,46	3,19 3,29	4,13 4,14	1625
9	Toluol	45	90—92 <sup>e</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> BF <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> (199,0)	Ber. 48,29 Gef. 48,21	4,05 3,98		7,04 6,97	1625

<sup>a</sup> KBr-Preßling.<sup>b</sup> <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 3,40 (s, CH<sub>3</sub>), 6,4—7,8 [m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B], 7,94 (s, N = CH).<sup>c</sup> Mit Hexan gewaschen.<sup>d</sup> <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1,18—1,82 [m, 3,4,5-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 3,3—4,0 (m, O—CH<sub>2</sub>), 4,39 (t, O—CH—O), 6,6—7,7 [m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B], 8,22 (s, N = CH).<sup>e</sup> Mit wasserfreiem Ether gewaschen.<sup>f</sup> <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1,2—2,0 [m, 3,4,5-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 3,33—4,16 (m, O—CH<sub>2</sub>), 5,26—5,46 (m, O—CH—O), 6,5—7,7 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 1,2-O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8,76 (m?, N = CH).

*N*-Benzyliden-(2-oxacyclohexyloxy)amin (10)

Methode a)

2,35 g (20 mmol) (2-Oxacyclohexyloxy)amin<sup>47</sup> und 2,12 (20 mmol) Benzaldehyd werden in 25 ml Tetrahydrofuran einige min zum Sieden erhitzt und danach 12 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man ein farbloses Öl, das innerhalb weniger Tage durchkristallisiert. Ausb. 2,31 g (57%).

Methode b)

Eine Mischung aus 6,1 g (50 mmol) (*E*)-Benzaldoxim, 17 g (0,2 mol) 2,3-Dihydro-4*H*-pyran und einigen Kristallen *p*-Toluolsulfonsäure wird 1 h zum Sieden erhitzt und danach einige Stunden bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Abdestillieren des überschüssigen Dihydropyrans im Vak. wird der braune ölige Rückstand in Ether aufgenommen, die Etherlösung mit Natronlauge und Wasser geschüttelt und danach mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers verbleibt ein öliges Rückstand, der innerhalb einiger Tage ein Kristallit liefert. Ausb. 4,5 g (44%). Schmp. 44 °C (aus Petrolether). IR (KBr): 1615 cm<sup>-1</sup> (C=N). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1,4–1,9 [m, 3,4,5-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], 3,4–4,2 (m, O—CH<sub>2</sub>), 5,3–5,5 m (m, O—CH—O), 7,2–7,7 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8,23 (s, N=CH).

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (205,3). Ber. C 70,22 H 7,37 N 6,82.  
Gef. C 70,22 H 7,25 N 6,76.

*N*-Salicyliden-(ethoxycarbonyloxy)amin (11)

2,75 g (20 mmol) Salicylaldoxim und 2,18 g (20 mmol) Chlorameisensäureethylester werden in 50 ml Benzol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2,02 g (20 mmol) Triethylamin in 20 ml Benzol versetzt. Danach wird 15 min zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen der Lösung das ausgefallene Triethylammoniumchlorid abgetrennt. Beim Einengen des Filtrates im Vak. kristallisiert eine farblose Substanz. Ausb. 3,53 g (84%). Schmp. 69 °C (aus Ether); Lit.<sup>34</sup> Schmp. 69,5 °C (aus Ethanol). IR (KBr): 3 100 (breit, O—H), 1 790 (C=O), 1 620 cm<sup>-1</sup> (C=N).

*N*-Salicyliden-(phenylcarbamoyloxy)amin (13)

0,42 g (3 mmol) Salicylaldoxim in 20 ml wasserfreiem Benzol werden mit 0,36 g (3 mmol) Phenylisocyanat bis zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert eine farblose Substanz. Ausb. 0,67 g (88%). Schmp. 112–113 °C (aus Benzol). IR (KBr): 3 280 (N—H), 3 000 (breit, O—H), 1 770 (C=O), 1 620 cm<sup>-1</sup> (C=N).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (256,3). Ber. C 65,62 H 4,72 N 10,93.  
Gef. C 65,58 H 4,76 N 10,90.

## 2,2-Diphenyl-3-(ethoxycarbonyloxy)-1-oxa-3-azonia-2-borata-1,2-dihydronaphthalin (12)

Eine Lösung von 0,63 g (3 mmol) **11** in 20 ml wasserfreiem Benzol wird mit 0,53 g (1,5 mmol) Oxybis(diphenylboran) bis zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisiert der ölige Rückstand langsam durch. Die grüngelbe Substanz gibt mit Diphenylcarbazon eine blaue Farb-reaktion. Ausb. 1,12 g (100%). Schmp. (Zers.) 115 °C (aus Ether). IR (KBr): 1 790 (C=O), 1 625 cm<sup>-1</sup> (C=N).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>BNO<sub>4</sub> (373,2). Ber. C 70,80 H 5,40 B 2,90 N 3,75.  
Gef. C 71,00 H 5,59 B 3,21 N 3,41.

*2,2-Diphenyl-3-(phenylcarbamoyloxy)-1-oxa-3-azonia-2-borata-1,2-dihydronaphthalin (14)*

Methode a)

0,26 g (1 mmol) **13** und 0,18 g (0,5 mmol) Oxybis(diphenylboran) werden in 20 ml wasserfreiem Benzol 10 min zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von Hexan scheidet sich ein gelbliches Kristallisat ab, das mit Diphenylcarbazon eine blaue Farbreaktion gibt. Ausb. 0,21 g (50%).

Methode b)

0,55 g (2 mmol) **15**<sup>1</sup> wird mit 0,35 g (2 mmol) Phenylcarbamoyloxyamin-HCl<sup>38</sup> und 0,15 g (2 mmol) Natriumhydrogencarbonat in einer Mischung aus Methanol und Benzol bis zur Auflösung aller Substanzen verrührt. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wird zur Entfernung restlichen Wassers noch einige min mit Benzol am Wasserabscheider erhitzt. Die Lösung ergibt nach Zusatz von Hexan 0,59 g (70%) eines gelblichen Kristallisats.

Die Substanz ist sehr hydrolyseempfindlich und zersetzt sich auch bei Ausschluß von Luftfeuchtigkeit innerhalb weniger Tage. Zers. P. 157°C. IR (KBr): 1752 (C=O), 1618 cm<sup>-1</sup> (C=N)\*.

C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (420,3). Ber. C 74,31 H 5,04 B 2,57 N 6,67.

Gef. C 74,47 H 5,12 B 2,94 N 6,69.

*Methylierung von 2 mit Methyljodid*

Zu einer Lösung von 6,02 g (20 mmol) 3-Hydroxy-2,2-diphenyl-1-oxa-3-azonia-2-borata-1,2-dihydronaphthalin (**2**)<sup>1</sup> und 5,7 g (40 mmol) Methyljodid in 20 ml Dichlormethan wird eine Mischung von 14 ml Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (40%) und 6 ml Wasser gegeben. Der Ansatz wird bis zur neutralen Reaktion am Sieden gehalten (ca. 6 h). Die organische Phase wird im Vak. eingeeengt und hinterläßt einen zähflüssigen Rückstand, der mit einer Essigsäureethylester/Ether-Mischung extrahiert wird. Das klare Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der resultierende Rückstand in wenig Benzol aufgenommen. Nach Abkühlung der Lösung und Petrolether-Zugabe kristallisiert eine schwach grün gefärbte Substanz, die nach Schmp. und IR mit **7a** identisch ist. Ausb. 4,98 g (79%).

*Alkylierung von 2 mit 2,3-Dihydro-4H-pyran*

Methode a)

3,01 g (10 mmol) von **2**<sup>1</sup> und 0,85 g (10 mmol) 2,3-Dihydro-4H-pyran werden mit einigen Kristallen *p*-Toluolsulfonsäure in 50 ml Benzol 1 h zum Sieden erhitzt und drei Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach dem Einengen der Lösung und Abkühlung kristallisieren zunächst 0,12 g der Verbindung **24** (siehe weiter unten) und 1,08 g der Ausgangsverbindung **2** aus. Weiteres Konzentrieren der Lösung ergibt 1,36 g (34%) einer gelbgrünen Substanz, die nach Schmp. und IR mit **7e** identisch ist.

Methode b)

3,01 g (10 mmol) in THF suspendiertes **2** werden mit 20 ml (0,25 mol) 2,3-Dihydro-4H-pyran versetzt. Nach einer Woche Aufbewahrung bei Raumtemp.

\* Unterschiedliche Herstellungs- und Aufbewahrungsproben von **14** zeigen mit wechselnder Intensität eine zusätzliche Bande bei 1770 cm<sup>-1</sup> (C=O), die auf die Anwesenheit von **13** hindeutet.

wird die ungelöste Ausgangsverbindung **2** (1,07 g) abfiltriert. Aus dem Filtrat, das eingeeengt und mit Ether und Petrolether versetzt wird, scheiden sich 1,01 g (26%) **7e** ab.

*Acylierung von 2 mit Phenylisocyanat*

Zu einer erwärmten Lösung von 0,30 g (1 mmol) **2** in 20 ml Benzol werden 0,12 g (1 mmol) Phenylisocyanat gegeben. Die Lösung wird 10 min zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen werden insgesamt 0,39 g (93%) gelblicher Kristalle isoliert, die nach Schmp. und IR mit **14** identisch sind.

*Alkylierung von 3 mit 2,3-Dihydro-4H-pyran*

Methode a)

2,55 g (10 mmol) **3**<sup>2</sup> und 10 ml (0,1 mol) 2,3-Dihydro-4H-pyran werden in 50 ml einer Tetrahydrofuran/Ether-Mischung (1:1) mit einigen Kristallen *p*-Toluolsulfonsäure 1 h zum Sieden erhitzt und anschließend drei Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wird der feste Rückstand mit Ether extrahiert. Aus dem Ether-Extrakt werden 0,74 g (22%) einer Substanz gewonnen, die nach Schmp. und IR mit **8b** identisch ist.

Methode b)

Eine Lösung von 1,2 g (5 mmol) **3** in 20 ml Essigsäureethylester wird mit 5 ml (50 mmol) 2,3-Dihydro-4H-pyran 1 h zum Sieden erhitzt und anschließend 18 h bei Raumtemp. belassen. Nach Eindampfen der Lösung im Vak. erhält man ein rotes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. IR (Film): 1620 cm<sup>-1</sup> (C=N?).

*2,2-Difluor-3-hydroxy-1-oxa-3-azonia-2-borata-1,2-dihydronaphthalin (19)*

Eine Lösung von 2,75 g (20 mmol) Salicylaldoxim in einer Mischung aus 60 ml Chlorbenzol und 15 ml Dioxan wird nach Zugabe von 2,85 g (20 mmol) Diethylether-trifluorboran 30 min unter Rückfluß erhitzt. Beim Einengen der mit Aktivkohle entfärbten Lösung und Abkühlen kristallisiert eine farblose Substanz. Ausb. 1,76 g (47%). Schmelzen der Kristalle beginnt bei ~95 °C (Umwandlung in **21**). IR (KBr): 3390 (O—H), 1665 cm<sup>-1</sup> (C=N). MS (70 eV/130 °C): *m/e* = 185 (100%, *M*<sup>+</sup>), 169 (11, *M*—O), 168 (13, *M*—OH), 166 (22, *M*—F), 165 (61, *M*—HF), 142 (15), 119 (19), 113 (15), 102 (17), 92 (17), 91 (85), 88 (61), 76 (15).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>BF<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> (184,9). Ber. C 45,46 H 3,27 B 5,85 N 7,57.  
Gef. C 45,96 H 3,32 B 5,35 N 7,10.

*5a,12a-Difluor-5,6,12,13-tetraoxa-6a,13a-diazonia-5a,12a-diborata-5,5a,6,12,12a,13-hexahydropentacen (21)*

0,30 g **19** werden in wasserfreiem Toluol 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach der Filtration der Suspension verbleibt ein feinkristallines Pulver, das mit Toluol ausgewaschen wird. Ausb. 0,22 g (82%). Schmp. 317—318 °C. IR (KBr): 1640 cm<sup>-1</sup> (C=N). MS (70 eV/260 °C): *m/e* = 330 (74%, *M*<sup>+</sup>), 329 (35), 311 (4), 300 (4), 212 (17), 211 (30), 192 (15), 165 (100, *M*<sup>+</sup>/2), 151 (9), 149 (9, *M*/2—O), 148 (10, *M*/2—OH), 119 (28), 91 (26), 78 (18), 77 (17), 76 (15).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>B<sub>2</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (329,9). Ber. C 50,98 H 3,06 B 6,55 N 8,94.  
Gef. C 49,82 H 3,06 B 6,49 N 8,22.

Die Verbindung **21** wird auch bei vorsichtigem Schmelzen von **19** erhalten, das zwischen 95 und 110 °C beginnt. Bei weiterer Steigerung der Temp. erstarrt die Schmelze bis ab ~ 285 °C erneutes Durchschmelzen beginnt. Die erstarrte Schmelze erweist sich IR-spektroskopisch als **21**.

*5a,12a-Diphenyl-5,6,12,13-tetraoxa-6a,13a-diazonia-5a,12a-diborata-5,5a,6,12,12a,13-hexahydropentacen (24)*

Eine Mischung von 1,37 g (10 mmol) Salicylaldoxim und 1,22 g (10 mmol) Phenylboronsäure wird 1 h in Toluol am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Die während des Erhitzens sowie nach dem Einengen der Lösung ausgefallene Substanz wird mit Methanol ausgewaschen. Ausb. 2,21 g (95%). Schmp. 307—308 °C; Lit.<sup>41</sup> Schmp. 254—256 °C. IR (KBr): 1632 cm<sup>-1</sup> (C=N). <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>/TMS): δ = 6,88—7,85 (m, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>B, 2 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 9,20 (s, 2 N=CH). MS (70 eV/260 °C): m/e = 446 (1%, M<sup>+</sup>), 445 (2,5), 412 (6), 411 (7), 410 (5), 369 (100, M—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 368 (48), 335 (9), 334 (7), 308 (3), 291 (12), 265 (9,5), 250 (30), 249 (35), 224 (16, M/2 + 1), 222 (27, M/2—1), 206 (15, M/2—OH), 146 (13), 120 (7), 119 (9), 102 (12), 91 (11), 77 (40), 51 (16). Molmasse (osmometr. in CHCl<sub>3</sub>): Gef. 299,5 ± 1 (Ber. 446,08).

Die Verbindung **24** wird auch beim Erhitzen von **2** in einem weitlumigen Schmelzröhrchen auf etwa 200 °C erhalten. Nach Überschreiten der Schmelztemp. von 157 °C kristallisiert die Schmelze wieder durch, wird zerkleinert und mit einer Benzol—Ethanol-Mischung extrahiert. Die dabei erhaltene farblose Substanz (Schmp. 279—280 °C) ist nach IR mit **24** identisch. Die Farbreaktion mit Diphenylcarbazon<sup>48</sup> zeigt kein umchelatisierbares Diphenylborenium-Ion mehr an.

In gleicher Weise erhält man **24** beim Erhitzen von **14** über die Schmelztemp. (157 °C). Die bei höherer Temp. kristallisierende Schmelze wird IR-spektroskopisch als **24** identifiziert.

*5a,12a-Diphenyl-6,13-dioxa-5,12-diaza-6a,13a-diazonia-5a,12a-diborata-5,5a,6,12,12a,13-hexahydropentacen (30)*

Je 3 mmol 2-Aminobenzaldehyd, Hydroxylamin (Base) und Phenylboronsäure werden in 80 ml Benzol am Wasserabscheider 2 h erhitzt. Während dieser Zeit fällt ein schwach gelb gefärbtes Kristallinat aus, das abgetrennt und mit Ether gewaschen wird. Ausb. 0,54 g (81%). Schmp. 252 °C; Lit.<sup>42</sup> 249—251 °C. IR (KBr): 3370 (N—H), 1630 cm<sup>-1</sup> (C=N); Lit.<sup>42</sup> 3400, 1640 cm<sup>-1</sup>. MS (70 eV/175 °C): m/e = 444 (1%, M<sup>+</sup>), 367 (11, M—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 249 (23), 238 (44), 223 (100, M/2 + 1), 222 (68, M/2), 206 (39, M/2—O), 205 (37, M/2—OH), 190 (10), 179 (8), 178 (10), 146 (7), 145 (8, M/2—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130 (8), 129 (8), 119 (39), 119 (39), 118 (19, M/2—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>BO), 105 (11), 104 (16), 103 (14), 93 (27), 92 (13), 91 (11), 78 (28), 77 (32).

## Literatur

- <sup>1</sup> Umland F., Schleyerbach C., Angew. Chem. **77**, 426 (1965).
- <sup>2</sup> Balaban A. T., Rentea C. N., Bacescu-Roman M., Rev. Roum. Chim. **10**, 865 (1965).
- <sup>3</sup> Brady O. L., J. Chem. Soc. **1931**, 105.
- <sup>4</sup> a) Raoult A., Vilkas M., Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 3315. b) Chang C., Shieh T. L., Floss H. G., J. Med. Chem. **20**, 176 (1977). c) Canadell E., Catalan J., Fernandez-Alonso J. I., Adv. Mol. Relax. Interact. Proc. **12**, 265 (1978).

- 5 Pfluger C. E., Harlow R. L., Acta Crystallogr. B **29**, 2608 (1973).
- 6 Simonsen S. H., Pfluger C. E., Thompson C. M., Acta Crystallogr. **14**, 269 (1961).
- 7 Pfluger C. E., Pfluger M. T., Brackett E. B., Acta Crystallogr. B **34**, 1017 (1978).
- 8 Barrett A. N., Palmer R. A., Acta Crystallogr. B **25**, 688 (1969).
- 9 Ephraïm F., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **63**, 1928 (1930).
- 10 Cox E. G., Pinkard F. W., Wardlaw W., Webster K. C., J. Chem. Soc. **1935**, 459.
- 11 a) Merritt L. L., Guare C., Lessor A. E., Acta Crystallogr. **9**, 253 (1956).  
b) Srivastava R. C., Lingafelter E. C., Jain P. C., Acta Crystallogr. **22**, 922 (1967).
- 12 Jarski M. A., Lingafelter E. C., Acta Crystallogr. **17**, 1109 (1964).
- 13 Pfluger C. E., Harlow R. L., Acta Crystallogr. B **26**, 1631 (1970).
- 14 Orioli P. L., Lingafelter E. C., Brown B. W., Acta Crystallogr. **17**, 1113 (1964).
- 15 Hohaus E., Riepe W., Z. Naturforsch. B **29**, 663 (1974).
- 16 Hohaus E., Monatsh. Chem. **111**, 863 (1980).
- 17 Ripan R., Kiss-Imreh G., Szekely Z., Rev. Roum. Chim. **10**, 965 (1965).
- 18 Davies G. M., Leigh Th., (Imperial Chemical Industries, Ltd.), D. O. S. 2 050 470 (22. Apr. 1971); Chem. Abstr. **75**, Nr. 110 416 (1971).
- 19 Rupani P., Singh A., Rai A. K., Mehrotra R. C., J. Inorg. Nucl. Chem. **42**, 1113 (1980).
- 20 Hohaus E., Z. Anorg. Allg. Chem. **484**, 41 (1982).
- 21 Hauser C. R., Hoffenberg D. S., J. Org. Chem. **20**, 1491 (1955).
- 22 a) Smith P. A. S., The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, Vol. II, S. 38. New York: W. A. Benjamin. 1966. b) McCarty C. G., in: The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond (Patai, S., Hrsg.), S. 383. London: Interscience-Wiley. 1970.
- 23 Dunn H. E., Catlin J. C., Snyder H. R., J. Org. Chem. **33**, 4483 (1968).
- 24 Kliegel W., Nanninga D., J. Organomet. Chem., in Vorbereitung.
- 25 Kliegel W., Nanninga D., J. Organomet. Chem., im Druck.
- 26 Beckmann E., Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3319 (1890).
- 27 Feigl F., Bondi A., Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2819 (1931).
- 28 Landor S. R., Sonola O. O., Tatchell A. R., J. Chem. Soc. Perkin I **1974**, 1294.
- 29 Erner O., Coll. Czech. Chem. Commun. **20**, 1360 (1955).
- 30 Metzger H., in: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/4, S. 180 ff. Stuttgart: G. Thieme. 1968.
- 31 Unterhalt B., in: Methodicum Chemicum (Korte F., Zymalkowski F., Hrsg.), Bd. 6, S. 436 ff. Stuttgart: G. Thieme. 1974.
- 32 Beckmann E., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2621 (1893).
- 33 Minunni G., Vassallo D., Gazz. Chim. Ital. **26** I, 456 (1896).
- 34 Cajar H., Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 2803 (1898).
- 35 Lindemann H., Thiele H., Liebigs Ann. Chem. **449**, 63 (1926).
- 36 Brady O. L., Dunn F. P., J. Chem. Soc. **1914**, 821.
- 37 Churchill J. W., Lapkin M., Martinez F., Zaslowsky J. A., J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2110 (1959).
- 38 Zinner G., Nebel G., Hitze M., Arch. Pharmaz. **303**, 317 (1970).
- 39 Hoffenberg D. S., Hauser C. R., J. Org. Chem. **20**, 1496 (1955).
- 40 Hohaus E., Riepe W., Z. Naturforsch. B **31**, 324 (1976).
- 41 Rettig S., Trotter J., Can. J. Chem., in Vorbereitung.

- <sup>42</sup> *Yale H. L.*, *J. Heterocycl. Chem.* **8**, 205 (1971).
- <sup>43</sup> *Yale H. L.*, *Bernstein F. H.*, *Sowinski F. A.*, *Bernstein J.*, *Fried J.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 688 (1962).
- <sup>44</sup> *Yale H. L.*, (Mathieson Chemical Corporation), U.S.-Pat. 3 115 523 (24. Dez. 1963); *Chem. Abstr.* **60**, 6866 (1961).
- <sup>45</sup> a) *Gerrard W.*, *Lappert M. F.*, *Mountfield B. A.*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1529.  
b) *Balaban A. T.*, *Mihai G.*, *Antonescu R.*, *Frangopol P. T.*, *Tetrahedron* **16**, 68 (1961).
- <sup>46</sup> a) *Yoshioka M.*, *Murakami M.*, *Sendo Y.*, (Shionogi & Co., Ltd.), D.O.S. 2 409 647 (12. Sept. 1974); *Chem. Abstr.* **82**, 31342 (1975). b) *Petersen U.*, *Kabbe H. J.*, *Metzger K. G.*, *König H. B.*, *Schroeck W.*, (Bayer A.G.), D.O.S. 2 447 609 (15. Apr. 1976); *Chem. Abstr.* **85**, 33003 (1976).
- <sup>47</sup> a) *Warrener R. N.*, *Cain E. N.*, *Angew. Chem.* **78**, 491 (1966). b) *Oguri T.*, *Shiori T.*, *Yamada S. I.*, *Chem. Pharm. Bull.* **23**, 167 (1975). c) *Kolasa T.*, *Chimiak A.*, *Rocz. Chem.* **50**, 367 (1976).
- <sup>48</sup> *Neu R.*, *Z. Anal. Chem.* **142**, 335 (1954); **176**, 343 (1960).