

NEUE SYNTHESE VON BOR-HETEREOCYCLEN - II*†

2-PHENYLBOR-BENZIMIDAZOLINE

Richard Neu

Chemisches Forschungslaboratorium der Fa. Dr. Willmar Schwabe G.m.b.H.

Karlsruhe-Durlach

(Received 13 July 1962)

DAS Ringsystem der 2-Phenylbor-benzimidazoline haben Letsinger und Hamilton¹ aus *o*-Phenylendiamin und Phenylboronsäure bzw. dem Phenylboronsäureester von Weinsäurediestern dargestellt. Dasselbe Ringsystem wurde dann noch von Dewar et al.², von Sugihara und Bowman³, von Nylas und Soloway⁴ und kürzlich von Brotherton und Steinberg⁵ beschrieben. Die Ausgangssubstanzen für die Einführung des Bors waren aromatische Boronsäuren bzw. ihre Ester und Phenylbordichlorid sowie aromatische *o*-Diamine.

Die neue Synthese verwendet das von Wittig⁶ synthetisierte Tetraphenylbornatrium (TPBNa)⁷ und ist eine Fortsetzung der von Neu⁸ gefundenen Umsetzung von Tetraphenylboraten von Verbindungen der allgemeinen Formel:

N - C - C - OH.

* Herrn Professor Dr. G. Wittig zum 65 L. Geburtstag ergebenst gewidmet.

† I. Mitt. R. Neu, Naturwissenschaften 46, 262 (1959).

¹ R.L. Letsinger und S.B. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5411 (1958).

² M.J.S. Dewar, V.P. Kubba und R. Pettit, J. Chem. Soc. 3076 (1958).

³ J.M. Sugihara und C.M. Bowman, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2443 (1958).

⁴ E. Nylas und A.H. Soloway, J. Amer. Chem. Soc. 81, 2681 (1959).

⁵ R.J. Brotherton und H. Steinberg, J. Org. Chem. 26, 4632 (1961).

⁶ G. Wittig, Angew. Chem. 62A, 231 (1950).

⁷ Als Kalignost^(R) im Handel, Heyl & Co., Berlin-Steglitz.

⁸ Vgl. I. Mitt. u. R. Neu, Direkte Darstellung von *o*-Diphenylborylestern von Aminoalkanolen aus ihren Salzen und TPBNa, Arch. Pharmaz. i. Druck.

Mit TPBNa ist die Kennzeichnung von Aminoalkanolen durch zwei Verbindungen möglich. Aus dem Hydrochlorid von 1-Aminoalkanolen-(2 bzw. 3) oder diese Gruppierung enthaltenden Verbindungen wird zuerst das entsprechende TPB erhalten, das durch seinen Schmp. und durch die Bestimmung charakteristischer Elemente, wie Bor und Stickstoff, in seiner Zusammensetzung identifiziert werden kann. Die TPB der Aminoalkanole lassen sich, wie von Neu⁸ beschrieben wurde, in ihre Diphenylborylester⁹ oder nach dem Nomenklatur-Vorschlag von Weidmann und Zimmerman¹⁰ in die B,B-Diphenylboroxazolidine überführen. Ihre Kennzeichnung ist wieder durch den Schmp. und die Elementar-Analyse, die ausser C und H auch die beiden Hetero-Atome N und B umfasst, möglich.

Die geschilderte Reaktionsfolge ermöglicht mit nur einer Einwaage zwei Verbindungen darzustellen und eine Substanz durch zwei Derivate zu charakterisieren.

Bei der Übertragung auf *o*-Phenylendiamine ergab sich, dass die TPB in die 2-Phenylbor-benzimidazoline übergeführt werden können. Damit ist eine neue Synthese für die Bor-Heterocyclen aufgefunden.

Aus der mit 1 Mol *o*-Arylen-diamin in 2 Mol 1 n Salzsäure erhaltenen blanken Lösung bzw. dem Hydrochlorid scheidet sich mit 1 Mol TPBNa das TPB ab. Der Niederschlag wird bei 50° i. Vak. getrocknet, gepulvert und aus der Hülse im Durchlauf-Extraktor mit Heptan extrahiert. Nach dem Umlösen aus Heptan, unter Zusatz von Aktivkohle, kristallisieren die 2-Phenyl-1.3.2-diazoborole aus 2-Phenylbor-benzimidazolin, Schmp. 211-212°; Lit. 215-216°¹, 2-Phenylbor-5-chlorbenzimidazolin, Schmp. 186-188°; Lit. 183-184°.³

Die I.R.- und U.V.-Spektren sind mit den auf bekannten Wegen^{1,3} dargestellten 1.3.2-Diazoborolen identisch.

⁹ Privat-Mitt. von Herrn Prof. Richter, Beilstein-Institut, Frankfurt a.M., v. 6. XI. 1957.

¹⁰ H. Weidmann und H.K. Zimmerman, Jr., Liebigs Ann. **619**, 28 (1958).

Durch die loc. cit. beschriebene Reaktion ist eine weitere Anwendung der von Wittig⁴ synthetisierten Tetraphenylbor-Salze aufgefunden. Die neue Reaktion ermöglicht, ebenso wie mit 1-Aminoalkanolen-(2 oder 3), auch mit aromatischen o-Diaminen bei nur einer Einwaage zwei Derivate darzustellen. Die neue Reaktion ist ferner für die Ermittlung der Konstitution geeignet. Bei der bekannten Reaktion⁶ verläuft der Abbau zur Diphenylborinsäure, bei der loc. cit. beschriebenen neuen Reaktion entsteht aus dem Tetraphenylborat die Phenylboronsäure, die mit den zwei o-Diamino-Gruppen das 2-Phenyl-1.3.2-diazaborol bildet.

Über die Darstellung der entsprechenden Naphthalin-Derivate aus 1,2- bzw. 1,8-Diaminonaphthalin wird gesondert berichtet.