

HETEROCYCLISCHE BOR-STICKSTOFF-BETAINE:
INTRAMOLEKULARE IMMONIUM-SALZE

W.Kliegel

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

(Received in Germany 29 November 1968; received in UK for publication 11 December 1968)

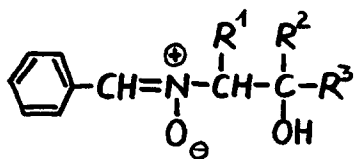
Nitrone sind im allgemeinen basisch genug, um stabile Salze zu bilden¹⁾. Verestert man N-(2-Hydroxyalkyl)-nitronen (I)²⁾ mit Hydroxydiphenylboran (IV), so kann das Bor-Atom in Lewisäure-Funktion Elektronen des negativ geladenen Sauerstoffs aufnehmen und damit zu intramolekularer Salzbildung und Ringschluß führen.

Man läßt äquimolare Mengen von I und IV³⁾ in siedendem Äthanol reagieren und erhält zwischen 30 und 60% V, nach Umkristallisieren aus Äthanol analytisch rein.

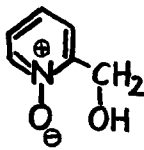
In den IR-Spektren von V ist im Vergleich zu I jeweils eine deutliche Verschiebung der C=N-Absorption⁴⁾ nach höheren Frequenzen in den Bereich von Immonium-Ionen⁵⁾ zu beobachten.

Auch aromatische N-Oxide, die sich aber nur formal mit Nitronen vergleichen lassen⁶⁾, können bei Vorhandensein einer β -ständigen alkoholischen (II) oder phenolischen (III) Hydroxylgruppe mit IV zu den entsprechenden Heterocyclen VI oder VII umgesetzt werden.

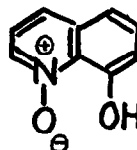
Die Schwerlöslichkeit der Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln, IR- und NMR-Spektren sowie Elementaranalysen stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.



I



II



III

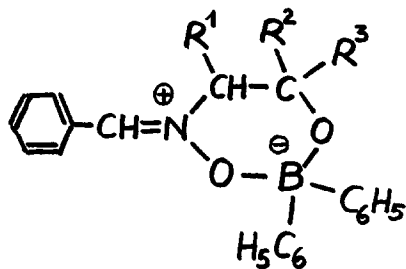
IV



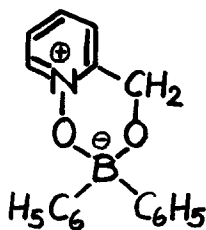
IV



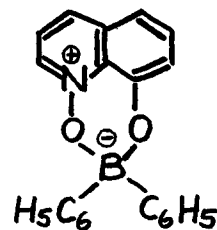
IV



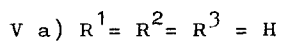
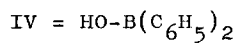
V



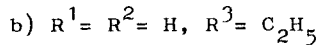
VI



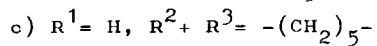
VII



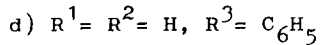
176-178°



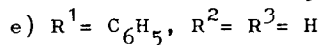
165-167°



178°



179-180° 7)



178-180°

VI

161-163°

VII

240° (aus DMF)

Schmp. (Zers.)

Anmerkungen und Literatur

- 1) a) mit Protonensäuren: s. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd.X/4, S.418, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1968;
b) mit Lewissäuren: ein Nitron-Bortrifluorid-Addukt wird beschrieben von W.D.Emmons, J.Amer.chem.Soc. 79,5739(1957)
- 2) a) A.Allais, Bull.Soc.chim.France 1949,536
b) W.Kliegel, unveröffentlicht
- 3) oder auch die halbmolare Menge des Anhydrids (Oxybisdiphenylboran)
- 4) $\nu_{(C=N)}$ von I bei 1580-1600 cm^{-1} , meist mit der Phenylring-Absorption bei 1600 cm^{-1} zusammenfallend; $\nu_{(C=N)}$ von V bei 1620-1640 cm^{-1}
- 5) P.A.S.Smith, The Chemistry of Open-Chain Nitrogen Compounds, Vol.1, S.294, W.A.Benjamin, Inc., New York 1965; siehe auch: G.Opitz, H.Hellmann u. H.W.Schubert, Liebigs Ann.Chem. 623,117(1959)
- 6) E.Ochiai, Aromatic Amine Oxides, S.12 ff., Elsevier Publishing Comp., Amsterdam 1967
- 7) Bei vorgeheiztem Schmelzblock: Schmp. 185-186°