

## BORKOMPLEXE VON OXIMEN DES PHENACYL-T-AMIN-TYPS

H. MÖHRLE, B. GUSOWSKI und R. FEIL

Aus den Pharmazeutischen Instituten der Universität  
Tübingen und der Freien Universität Berlin

(Received in Germany 8 September 1970; Received in the UK for publication 24 September 1970)

**Zusammenfassung**—Eine Reihe Z- und E-Oxime von N-t-Phenacylaminen wurde mit Diphenylborinsäure umgesetzt. Sowohl Z- wie auch E-Oxime ergaben kristalline Verbindungen, wobei für die Z-Oxime die Struktur von ( $\omega$ -Amino-acetophenon-oximato)-diphenylbor-komplexen bewiesen wurde.

**Abstract**—The reaction of some Z- and E-oximes of N-t-phenacylamines with diphenylborinic acid gives crystalline products. Compounds of the Z-oximes have the structure of ( $\omega$ -amino-acetophenone-oximato)-diphenylboron-complexes.

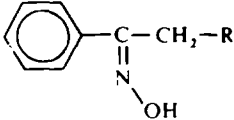
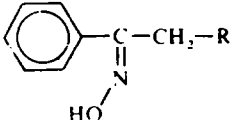



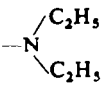
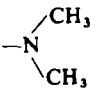
Bei der Darstellung von 1-(2'-Phenyl-2'-amino)-äthyl-t-aminen wurde die Zwischenstufe der Oxime der entsprechenden tertiären Amine durchlaufen. Dabei interessierte, ob in jedem Fall die E- und Z-Oxime<sup>1</sup> entstanden waren. Die Oximierung der Phenacylamine wurde einmal nach Cromwell und Hoeksema<sup>2</sup> durchgeführt, wobei einer vorgelegten methanolischen Kaliumhydroxidlösung die Lösungen des Aminsalzes und des Hydroxylamin-hydrochlorids zugegeben wurden. Zum anderen wurde in Abwandlung dieser Vorschrift das frisch destillierte Phenacylamin in Aethanol mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid versetzt und der Ansatz mit Kalilauge neutralisiert. In beiden Fällen resultierte in 70–90proz. Ausbeute laut Dünnschichtchromatogramm jeweils ein Gemisch isomerer Oxime wechselnder Zusammensetzung. Bei den Piperidin-, Morpholin-, Pyrrolidin-, und Dimethylamin-Oxim-Derivaten konnte durch fraktionierte Kristallisation jeweils ein Isomer rein isoliert werden.

Durch säulenchromatographische Trennung an neutralem Aluminiumoxid mit verschiedenen Elutionsmitteln gelang es, die E- und Z-Acetophenonoxim-Amine rein zu erhalten. Allein das Oxim-Derivat des Diaethylamins konnte weder kristallisiert noch präparativ in die Isomere getrennt werden. Auch der Versuch, das Aminoxim aus  $\omega$ -Chloracetophenon-oxim und Diaethylamin darzustellen, erbrachte kein kristallines Produkt. Es konnte lediglich ein Oxalat kristallisiert werden, das nach dem Dünnschichtchromatogramm ein Oximgemisch darstellte. Die isomeren Oxime sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

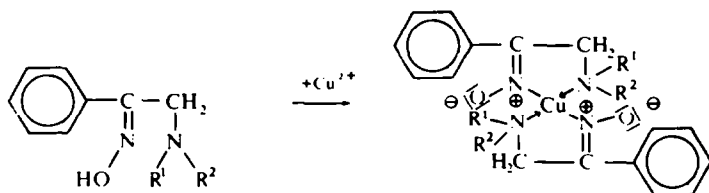
Die Zuordnung zu E- und Z-Formen ist im vorliegenden Fall aufgrund von Kernresonanzmessungen durch Anisotropieeffekte des Phenylrings analog Chow und Colon<sup>5</sup> mit grosser Wahrscheinlichkeit zu treffen, ebenso wie durch die UV-Spektren,<sup>3</sup> wobei auch hier der Aromat eine entscheidende Rolle spielt.

Es wurde aber nach einer Möglichkeit gesucht, ohne diese Voraussetzung zu einer eindeutigen Entscheidung zu kommen. Bislang sind in dieser Richtung nur Schwer-

TABELLE I

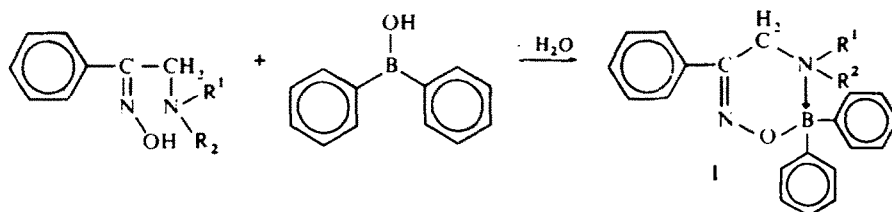
R =		
	Z-Oxim	E-Oxim
	Schmp. 119–120° Lit. <sup>3</sup> 116–118° Lit. <sup>2</sup> und <sup>4</sup> 117–118°; R <sub>f</sub> 0-53 (I), 0-59 (II)	Schmp. 133–135°, entspr. Lit. <sup>3</sup> Lit. <sup>2</sup> 136–138-5° Lit. <sup>4</sup> 140–141° R <sub>f</sub> 0-38 (I), 0-45 (II)
	Schmp. 153–155° Lit. <sup>3</sup> 150–152° Lit. <sup>4</sup> 152–153° R <sub>f</sub> 0-38 (I), 0-48 (II)	Schmp. 120–122° Lit. <sup>3</sup> 116–120° Lit. <sup>4</sup> 116–117° R <sub>f</sub> 0-27 (I), 0-34 (II)
	Schmp. 117–118° R <sub>f</sub> 0-37 (I), 0-52 (II)	Schmp. 77–78-5° Lit. <sup>3</sup> 78–79° R <sub>f</sub> 0-20 (I), 0-31 (II)
	keine Kristallbildung; Oxalat des Oximgemisches: Schmp. 150° (Zers.); R <sub>f</sub> 0-47 (I), 0-58 (II)	R <sub>f</sub> 0-36 (I), 0-46 (II)
	Schmp. 122–123° Lit. <sup>3</sup> 118–120° R <sub>f</sub> 0-35 (I), 0-52 (II)	Oxalat: Schmp. 166–168-5° R <sub>f</sub> 0-15 (I), 0-37 (II)

metallkomplexe untersucht worden, wobei jeweils nur das Oxim einen Komplex bildet, welches die Hydroxylgruppe und den zweiten komplexbildenden Liganden *trans*-ständig angeordnet enthält, d.h. auf die Aminderivate angewandt, die E-Oxime.<sup>3</sup>



Bei der Umsetzung handelt es sich um eine Farbreaktion, die bereits von geringen Mengen E-Oxim neben viel Z-Oxim gegeben werden kann. Eine Isolierung definierter Produkte ist nicht möglich.

Nun hatten verschiedene Arbeitsgruppen<sup>6-8</sup> die Komplexbildung von Alkanolaminen, mit geeigneter Entfernung und sterischer Stellung der funktionellen Gruppen, durch Diphenylborinsäure beschrieben. Im Gegensatz zur Hydrolyseempfindlichkeit gewöhnlicher Aryl-Borsäureester liegt hier eine stabile Verbindung vor, was auf die koordinative Bindung zwischen Bor- und Stickstoffatom zurückzuführen ist. Es wurde nun geprüft, ob diese Art der Komplexbildung auch bei den vorliegenden Aminoximen möglich ist. In diesem Fall wäre eine Chelatisierung nur bei der Z-Verbindung zu erwarten.



Tatsächlich gelang es, aus den Z-Oxim-Derivaten des Piperidins, Pyrrolidins und Dimethylamins stabile Kristallisate zu erhalten, die auf Grund ihrer Elementaranalysen, Massen- und NMR-Spektren als Diphenylbor-komplexverbindungen I identifiziert werden konnten. Lediglich beim Morpholinderivat scheint sich der Komplex beim Umkristallisieren zu zersetzen.

Ueberraschenderweise ergaben die E-Oxime ebenfalls kristalline Verbindungen, die aber ihrer elementaren Zusammensetzung und ihres spektroskopischen Verhaltens wegen leicht zu unterscheiden sind. Die genaue Struktur der *anti*-Oxim-Borderivate konnte noch nicht aufgeklärt werden, sicher ist aber, dass eine Reaktion mit dem Lösungsmittel in verschiedenen, nicht stöchiometrischen Verhältnissen stattgefunden haben muss. Dies geht aus den Massenspektren hervor, die Fragmente weit über dem berechneten Molekulargewicht zeigen, was also Kristalllösungsmittel ausschliesst. Im NMR-Spektrum sind ebenfalls die Protonen aus der Umsetzung mit dem Lösungsmittel sowie ein freies Hydroxyl nachzuweisen.

Am Beispiel der Piperidinderivate soll dies demonstriert werden (Abb. 1 u. 2).

Bei  $\tau$  2·3 und  $\tau$  2·7 liegen die Schwerpunkte zweier Multipletts, die den Aromaten-Protonen zuzuordnen sind. Durch die starke Anisotropie der C=N-Bindung sind die ortho-Protonen (a') des Phenylringes (a) an der C=N-Gruppe den übrigen aromatischen Protonen nicht äquivalent und erfahren eine Tieffeldverschiebung, was durch Vergleich mit dem Spektrum des Z- $\omega$ -Piperidino-acetophenon-oxims bestätigt wird. Die beiden Multipletts werden von den Signalen der zehn Protonen der beiden Aromaten (e) am Boratom überlagert.

Das Signal der CH<sub>2</sub>-Gruppe (b) erscheint bei  $\tau$  6·13 als Singulett, die Banden der Methylenprotonen des Piperidins bei  $\tau$  7·05 (c) und  $\tau$  8·5 (d). Durch Ausschütteln mit D<sub>2</sub>O kann der Nachweis geführt werden, dass keine freie Hydroxylgruppe mehr vorhanden ist.



ABB 1. NMR-Spektrum von *Z*-( $\omega$ -Piperidino-acetophenon-oximato)-diphenylbor-Komplex,  
gemessen in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO

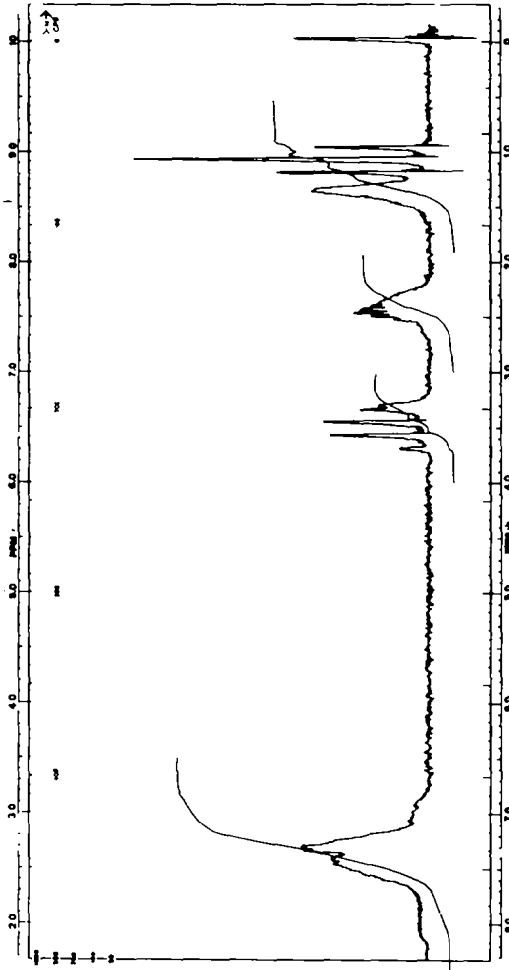


Abb 2. NMR-Spektrum von E-( $\omega$ -Piperidino-acetophenon-oxim)-Diphenylborinsäure-Produkt, gemessen in  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ .

Das Spektrum zeigt, trotz scharfen Trocknens der Substanz i. Vak. Peaks für eine Aethylgruppierung bei  $\tau$  6.5 (Quadruplett) und  $\tau$  8.92 (Triplet). Das Signal bei  $\tau$  5.0–5.2 ist dem Proton einer Hydroxylgruppe zuzuordnen. Die 15 Phenylprotonen ergeben ein Multipllett mit dem Schwerpunkt bei  $\tau$  2.65. Unter dem Quadruplett bei  $\tau$  6.5 liegt das Signal einer Methylengruppe und bei  $\tau$  7.6 (zusammen mit der Bande des Dimethylsulfoxids) und  $\tau$  8.65 die Signale der Piperidin-Protonen.

IR-spektroskopisch konnten die von Weidmann und Zimmermann<sup>6</sup> sowie Roth und Nour El Din<sup>6</sup> geforderten Absorptionsbanden der N  $\rightarrow$  B-Koordinationsbindung für die Z-Oxim-Komplexe nicht mit Sicherheit zugeordnet werden, da der Vergleich der Spektren mit denen der E-Oxim-Produkte keine charakteristischen Schlüsselbanden in dem geforderten Bereich erkennen lässt.

Als Beispiel dienen die IR-Spektren des Z- $\omega$ -Piperidino-acetophenon-oxim-diphenylborinsäure-Komplexes und des E-Produktes (Abb. 3 u. 4).

In Uebereinstimmung mit der maximalen Beständigkeit von 5- und 6-Ring-Chelaten geben die entsprechenden  $\beta$ -Amino-ketoxime keine stabilen Komplexe mehr. Es bilden sich zwar Kristallite, die aber beim Umkristallisieren in die Ausgangssubstanzen zerfallen.

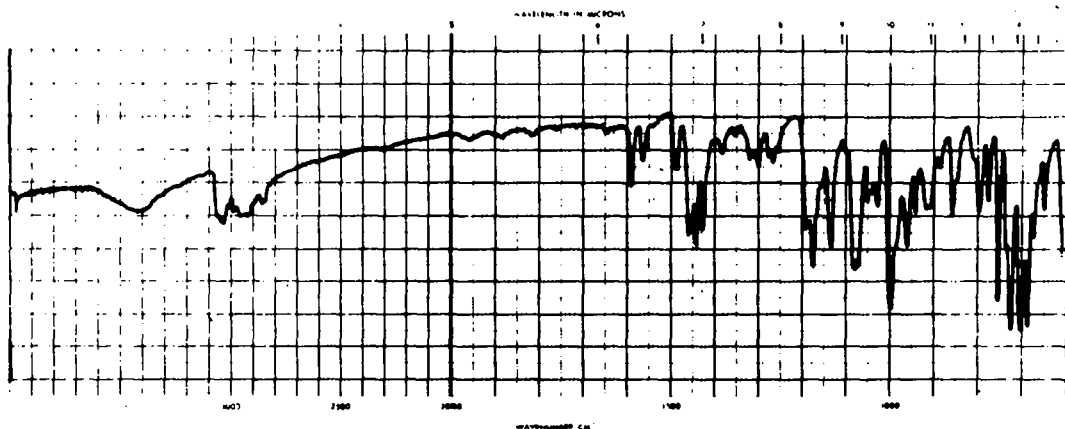


ABB 3. IR-Spektrum von Z- $\omega$ -Piperidino-acetophenon-oximato-diphenyl-bor-Komplex in KBr.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Dünnschichtchromatographie.* Sorptionsmittel: Kieselgel HF<sub>254</sub>; Aktivierung 1 Std. 110° Laufstrecke: 10 cm. Fließmittel: I: Aceton; Petrolaether (50–70°) 30 + 70; II:<sup>4</sup> Benzol: Aceton: Essigester: Konz. Ammoniak 50 + 20 + 10 + 0.15.

#### Darstellung der Oxime

$\omega$ -Piperidinoacetophenon-oxim. (A) nach.<sup>2</sup> Ausbeute: 71% d.Th. Das Produkt zeigte im DC zwei Flecke bei  $R_f$  0.53 und 0.38 (Fließsm. I). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 99proz. Aethanol lag ein dc-reines Produkt vor,  $R_f$  0.38, Schmp. 133–135°, das anhand seiner Daten mit E-Oxim<sup>2,3</sup> identisch ist. (B) In Abwandlung von<sup>2</sup> wurden 0.2 Mol des frisch destillierten  $\omega$ -Piperidino-acetophenons in 50 ml Methanol mit 0.4 Mol Hydroxylaminhydrochlorid in 100 ml Wasser versetzt und der Ansatz mit Kaliumhydroxid neutralisiert. Nach 1-stdg. Erhitzen unter Rückfluss liess man 2 Tage bei Raumtemp. offen stehen,

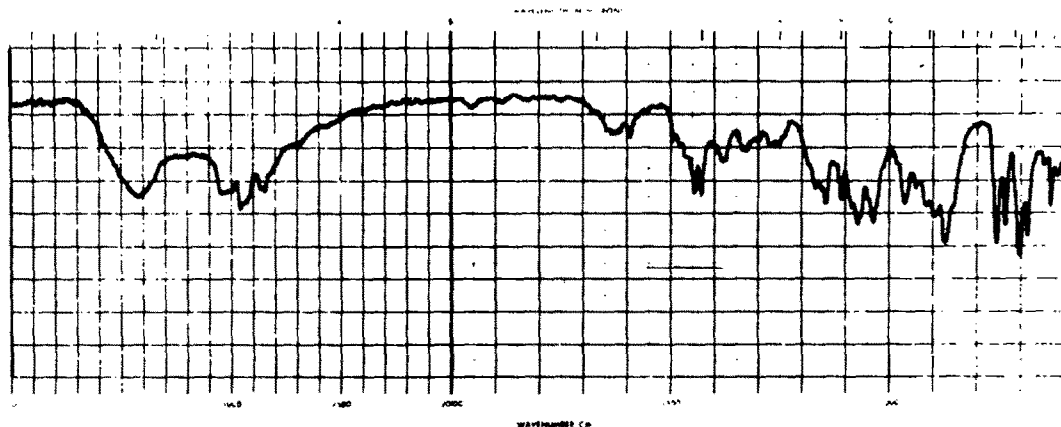


Abb 4. IR-Spektrum von E-( $\omega$ -Piperidinoacetophenon-oxim)-Diphenylborinsäure-Produkt in KBr

wobei das Methanol abdunsten konnte. Dabei wurde ein Kristallisat in 20 proz. Ausbeute erhalten, das nach zweimaligem Umkristallisieren dc rein war ( $R_f$  0.53, Fließsm. I) und dem Z-Oxim<sup>3</sup> entsprach. Die Mutterlauge wurde mit 10proz. Ammoniak alkaliert und mit Chloroform extrahiert. Aus der über Natriumsulfat getrockneten Chloroformphase konnte nach Abziehen des Lösungsmittels ein Oximgemisch in 74proz. Ausbeute erhalten werden. Gesamtausbeute an Oxim: 94% d.Th.

#### Säulenchromatographische Trennung des $\omega$ -Piperidinoacetophenon-oxim-Gemisches

$\omega$ -Piperidinoacetophenon-oxim-Gemisch (11 g) wurde auf eine Aluminiumoxid-Säule (Länge 60 cm, Durchmesser 4 cm,  $Al_2O_3$ -neutral, Akt.-Stufe I) aufgebracht und zuerst mit Methylenchlorid, dann mit Methanol eluiert. Es wurden Fraktionen von 200–250 ml abgenommen:

Frakt. 3–15 fast reines Z-Oxim (Methylenchlorid), 2.5 g;

Frakt. 16–18 Oxim-Gemisch (Methylenchlorid);

Frakt. 19–30 fast reines E-Oxim (Methanol) 7.6 g.

Der Rückstand aus den Fraktionen 3–15 wurde aus Methanol kristallisiert: Z- $\omega$ -Piperidinoacetophenon-oxim: Schmp. 119–120°.

Der Rückstand aus den Fraktionen 19–30 wurde aus 99proz. Aethanol umkristallisiert, laut DC reines. E- $\omega$ -Piperidinoacetophenon-oxim. Schmp 133–135°.  $C_{23}H_{18}N_2O$  (218.3). Ber: C, 71.53; H, 8.31; N, 12.83. Z-Oxim Gef: C, 71.76; H, 8.18; N, 12.73%; E-Oxim Gef: C, 71.67; H, 8.34; N, 13.28%.

$\omega$ -Morpholinoacetophenon-oxim. Darstellung nach A: Ausbeute 86.4% d.Th. Oximgemisch; Darstellung nach B: 30% Kristallisat vorwiegend Z-Oxim; der Chloroformauszug enthielt ein Oxim-gemisch. Gesamtausbeute: 80.4% d.Th.

#### Säulenchromatographische Trennung des $\omega$ -Morpholinoacetophenon-oxim-Gemisches

Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 99proz. Aethanol konnten aus 9 g Oximgemisch 3 g fast reines Z-Oxim erhalten werden. Zur vollständigen Reinigung wurden diese 3 g auf eine Aluminiumoxid-Säule gegeben (Länge 20 cm, Durchmesser 3 cm,  $Al_2O_3$ -neutral, Woelm) und mit Methylenchlorid eluiert. Die Fraktionen 1–7 ergaben 2.3 g reines Z-Oxim. Mit Methanol wurden die restlichen 700 mg eluiert (vorwiegend E-Oxim) und mit den Mutterlaugen der Umkristallisation vereinigt.

5.5 g Oxim-Gemisch aus den Mutterlaugen (vorwiegend E-Oxim) wurden auf einer Kieselgelsäule (Länge 60 cm, Durchmesser 4 cm Kieselgel 0.05–0.2 mm, Merck) mit dem Fließmittelgemisch II aufgetrennt. Es enthielten: die Frakt. 1–11 reines Z-Oxim; die Frakt. 12–14 Oxim-Gemisch; die Frakt. 15–30 reines E-Oxim.

Z- $\omega$ -Morpholinoacetophenon-oxim: Schmp. 153–155° (Methanol).

E- $\omega$ -Morpholinoacetophenon-oxim: Schmp. 120–122° (Methanol).  $C_{12}H_{16}N_2O_2$  (220.3). Ber: C, 65.43; H, 7.32; N, 12.72. Z-Oxim Gef: C, 65.49; H, 7.29; N, 12.88%; E-Oxim Gef: C, 65.35; H, 7.18; N, 12.58%.

*ω*-Pyrrolidinoacetophenon-oxim. Darstellung nach A: Der Niederschlag bestand aus einer klebrigen, zähen Masse, die im DC neben starker Verunreinigung zwei Flecke bei  $R_f$  0.52 und 0.31 (Fließsm. II) zeigte und aus der durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 99proz. Aethanol reines Z-Oxim ( $R_f$  0.52) in einer Ausbeute von 21% anfiel.

Darstellung nach B: Kristallisiert in 40%iger Ausbeute, das nach Umkristallisieren aus 99proz. Aethanol reines Z-Oxim ergab. Der Chloroformauszug-Rückstand bestand aus einer braunen, schmierigen Masse, die dc ein Oximgemisch mit starker Verunreinigung zeigte. Gesamtausbeute: 79.3% d.Th.

#### Säulenchromatographische Trennung des *ω*-Pyrrolidinoacetophenon-oxim-Gemisches

Stark verunreinigtes Oximgemisch (36 g) wurde über eine Kieselgelsäule (Länge 60 cm, Durchmesser 4 cm, Kieselgel 0.05–0.2 mm, Merck) mit dem Fließsm. II aufgetrennt. Es enthielten: Frakt. 1–7 kein Oxim (ca 2 g); Frakt. 8–9 Z-Oxim (2.2 g); Frakt. 10–19 Oxim-Gemisch (18 g); Frakt. 20–30 E-Oxim (6 g), leicht verunreinigt.

Der Rückstand der Fraktionen 20–30 wurde über eine Aluminiumoxid-Säule gereinigt (neutral, Akt-Stufe 1), erst mit Aether, dann mit Methylenchlorid eluiert. Die so erhaltenen 5 g reines E-Oxim wurden aus Aether/Petroläther umkristallisiert.

Das Oxim-Gemisch der Fraktionen 10–19 wurde nochmals derselben Trennung unterworfen. Daraus resultierten 8 g Z-Oxim und 8 g E-Oxim.

Z-*ω*-Pyrrolidinoacetophenon-oxim: Schmp. 117–118° (99proz. Aethanol).

E-*ω*-Pyrrolidinoacetophenon-oxim: Schmp. 77–78.5° (aus Aether-Petroläther).  $C_{12}H_{16}N_2O$  (204.3). Ber.: C, 70.56; H, 7.90; N, 13.72; Z-Oxim Gef.: C, 70.64; H, 7.78; N, 13.05%; E-Oxim Gef.: C, 70.40; H, 7.78; N, 13.51%.

*ω*-Diaethylaminoacetophenon-oxim. Darstellung nach B: Der Ansatz färbte sich beim Kochen am Rückfluss rotbraun. Das nach dem teilweisen Abdunsten des Methanols angefallene Kristallinat in 9.5proz. Ausbeute zeigte nach Umkristallisieren aus 99proz. Aethanol einen Schmp. von 178–180° und konnte als Phenylglyoxim identifiziert werden.<sup>9</sup>

Phenylglyoxim: Schmp. 178–180° (aus Methanol), ident. mit<sup>9</sup> IR-Spektrum (KBr): 3250  $cm^{-1}$  OH-Val., breit); 1635  $cm^{-1}$  (C=N-Val., schwach); 1610  $cm^{-1}$ , 1500  $cm^{-1}$ , 1500  $cm^{-1}$  (Aromat), 1290  $cm^{-1}$  (N—O-Def.).  $C_9H_9N_2O_2$  (164.2). Ber.: C, 58.53; H, 4.91; N, 17.05. Gef.: C, 58.52; H, 4.77; N, 17.25%.

Der ammoniakalische Chloroformauszug brachte einen braunen, sirupartigen Rückstand, der im DC neben starker Verunreinigung zwei Hauptflecke bei  $R_f$  0.58 und 0.46 (Fließsm. II) zeigte, aus dem aber kein kristallines Oxim isoliert werden konnte. Ausbeute: 89% d.Th.

Analog<sup>10</sup> wurden 0.02 Mol *ω*-Chloracetophenon-oxim in 50 ml Aether gelöst und tropfenweise 0.04 Mol Diaethylamin zugegeben. Nach eintägigem Stehen bei Raumtemp. wurde vom ausgefallenen Aminhydrochlorid abfiltriert, das Filtrat mehrmals mit Wasser gewaschen, mit 2n HCl extrahiert, die sauren Extrakte mit 10proz. Ammoniak alkalisiert, mit Kaliumcarbonat gesättigt und mit Aether quantitativ extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels verblieb ein gelber Sirup, aus dem kein kristallines Oxim erhalten werden konnte und der im DC zwei Flecke bei  $R_f$  0.58 und 0.46 (Fließsm. II) zeigte. Ausbeute: 68% d.Th.

Eine Trennung des Oximgemisches wurde weder über eine Kieselgel noch über eine Aluminiumoxidsäule erreicht, da Zersetzung eintrat. Aus dem Oximgemisch konnte ein Oxalat isoliert werden, das bei 150° (Zers.) sinterte. Die Base, die aus dem Oxalat frei gemacht wurde, war laut DC nicht einheitlich und enthielt zwei Flecke bei  $R_f$  0.58 und 0.46 (Fließsm. II).

*ω*-Diaethylaminoacetophenon-oxim-oxalat. Schmp. 150° (Zers.; 99proz. Aethanol).  $C_{14}H_{20}M_2O_5$  (296.3). Ber.: C, 56.74; H, 6.80; N, 9.45. Gef.: C, 56.85; H, 6.97; N, 9.48%.

*ω*-Dimethylaminoacetophenon-oxim. Darstellung nach B erbrachte ein Kristallinat in 9.8proz. Ausbeute, das als Phenylglyoxim identifiziert wurde. Der Chloroformauszug hinterließ einen braunen, kristallinen Rückstand in 71proz. Ausbeute, aus dem nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 99proz. Aethanol das Z-Oxim rein erhalten werden konnte.

#### Säulenchromatographische Trennung des *ω*-Dimethylaminoacetophenon-oxim-Gemisches

Oximgemisch (36 g) wurde über eine Kieselgelsäule (Länge 60 cm, Durchmesser 4 cm, Kieselgel 0.05–0.2 mm, Merck) mit dem Fließsm. II aufgetrennt. Es enthielten:

Frakt. 1–8 kein Oxim (Zersetzungsprodukte)

Frakt. 9–11 leicht verunreinigtes Z-Oxim (4.3 g)



Frakt. 12–18 Oximgemisch (11.8 g)

Frakt. 19–30 leicht verunreinigtes E-Oxim (15.2 g).

Der Rückstand der Fraktionen 19–30 wurde über eine neutrale Aluminiumoxid-Säule (Akt-Stufe 1, Woelm) gereinigt, wobei mit Aether eluiert wurde. Die gereinigten Fraktionen waren dc einheitlich, doch konnte kein kristallines Oxim erhalten werden. Lediglich ein kristallines Oxalat vom Schmp. 166–168.5° wurde gewonnen.

*Z- $\omega$ -Dimethylaminoacetophenon-oxim*: Schmp. 122–123° (99proz. Aethanol).  $C_{10}H_{14}N_2O$  (178.2). Ber.: C, 67.38; H, 7.92; N, 15.72. Gef.: C, 67.24; H, 7.91; N, 15.80%.

*E- $\omega$ -Dimethylaminoacetophenon-oxim-oxalat*: Schmp. 166–168° (99proz. Aethanol). Base DC:  $R_f$  0.37 (Fließm. II).  $C_{12}H_{16}N_2O_5$  (268.3). Ber.: C, 53.72; H, 6.01; N, 10.44. Gef.: C, 53.76; H, 6.03; N, 10.14%.

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Oxim-Diphenylborinsäureprodukte

Aus 0.005 Mol Diphenylborinsäure-2-aminoäthylester (Fluka) wurde analog<sup>11</sup> die Diphenylborinsäure mit 20proz. Perchlorsäure freigemacht. Zur äthanolischen Lösung der Säure wurden je 0.004 Mol des reinen Oxim-Isomers in 99proz. Aethanol gegeben. Nach 15min. Erwärmen auf dem Wasserbad wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde aus wenig 99proz. Aethanol umkristallisiert.

[*Z- $\omega$ -Piperidino-acetophenon-oximato*]-diphenylbor. Schmp.: 158°, ab 154° Tröpfchenbildung. IR: s. Abb. 3. Massenspektrum: Molekülion-Peak bei 382 *m/e*.  $C_{25}H_{27}BN_2O$  (382.3). Ber.: C, 78.55; H, 7.12; N, 7.33. Gef.: C, 79.05; H, 6.89; N, 7.05%.

Produkt aus *E- $\omega$ -Piperidino-acetophenon-oxim* und Diphenylborinsäure. Schmp. nicht genau feststellbar, Substanz sintert bei 78° (Zers.). IR: s. Abb. 4. Massenspektrum: Molekülion-Peak bei 497 *m/e*. Die Elementaranalyse ergab: C, 71.89; H, 7.79; N, 6.41%.

[*Z- $\omega$ -Pyrrolidino-acetophenon-oximato*]-diphenylbor. Schmp. 174°, ab 170° Tröpfchenbildung. IR (KBr): 3040, 1588, 1495, 1460, 1442, 1430, 1185, 1141, 1065, 1042, 995, 972 u. 931  $cm^{-1}$ . Massenspektrum: Molekülion-Peak bei 368 *m/e*.  $C_{24}H_{23}BN_2O$  (368.3). Ber.: C, 78.28; H, 6.85; N, 7.61. Gef.: C, 78.49; H, 6.45; N, 7.66%.

Produkt aus *E- $\omega$ -Pyrrolidino-acetophenon-oxim* und Diphenylborinsäure. Schmp. 94–97° (Zers.). IR (KBr): 3042, 2960, 2850, 1592, 1495, 1448, 1428, 1370, 1168, 1140, 1107, 1073, 1040, 960 und 865  $cm^{-1}$ . Die Elementaranalyse ergab: C, 73.30; H, 7.67; N, 6.80%.

[*Z- $\omega$ -Dimethylamino-acetophenon-oximato*]-diphenylbor. Schmp. 180–182°, ab 175° Tröpfchenbildung. IR (KBr): 3030, 1590, 1495, 1470, 1450, 1440, 1430, 1403, 1280, 1245, 1196, 1172, 1147, 1060, 978, 950 u. 915  $cm^{-1}$ . Massenspektrum: Molekülion-Peak bei 342 *m/e*.  $C_{22}H_{23}BN_2O$  (342.3). Ber.: C, 77.21; H, 6.78; N, 8.19. Gef.: C, 77.28; H, 6.61; N, 8.02%.

Produkt aus *E- $\omega$ -Dimethylamino-acetophenon-oxim* und Diphenylborinsäure. Schmp. 91–93° (Aethanol/Aether). IR (KBr): 3410, 3050, 2955, 2840, 1595, 1493, 1455, 1430, 1172, 1141, 1106, 1072, 1038, 957, 918, 898 u. 873  $cm^{-1}$ . Die Elementaranalyse ergab: C, 71.60; H, 7.76; N, 6.81%.

Produkt aus *Z- $\omega$ -Morpholino-acetophenon-oxim* und Diphenylborinsäure. Schmp. 147–148 (Methylenchlorid/Aether). Beim Umkristallisieren aus Aethanol wird das Ausgangs-oxim zurückerhalten. IR (KBr): 3030, 1598, 1495, 1430, 1195, 1127 u. 955  $cm^{-1}$ . Das NMR-Spektrum ist nicht mit einer Oximato-Bor-Verbindung vereinbar. Die Elementaranalyse gibt schwankende Werte.

Produkt aus *E- $\omega$ -Morpholino-acetophenon-oxim* und Diphenylborinsäure. Schmp. 58–60° (Zers., Aethanol, Aether). IR (KBr): 2960, 2855, 1593, 1495, 1455, 1430, 1268, 1143, 1138 u. 1075  $cm^{-1}$ . Massenspektrum: ein Molekülpeak ist nicht festzustellen, die Substanz wird bei Aufnahme des Spektrums zersetzt. Die Elementaranalyse ergab: C, 71.80; H, 7.90; N, 6.59%.

Der Versuch, aus dem Oximgemisch von  $\omega$ -Diaethylamino-acetophenon mit Diphenylborinsäure einen kristallinen Komplex zu isolieren, gelang nicht.

*Danksagung*—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds Chemie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> Bezeichnung nach den Vorschlägen von J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca und J. E. Rush, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 509 (1968); J. E. Blackwood, C. L. Gladys, A. E. Petrarca, W. H. Powell und J. E. Rush, *J. Chem. Soc.* **8**, 30 (1968)
- <sup>2</sup> N. H. Cromwell und H. Hoeksema, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 870 (1944)

- <sup>3</sup> H. P. Fischer und C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* **45**, 2530 (1962)
- <sup>4</sup> B. Unterhalt, *Arch. Pharmaz.* **300**, 38 (1967)
- <sup>5</sup> Y. L. Chow und C. I. Colon, *J. Org. Chem.* **33**, 2598 (1968)
- <sup>6</sup> H. J. Roth und H. Nour El Din, *Arch. Pharmaz.* **295**, 679 (1962)
- <sup>7</sup> O. C. Musgrave und T. O. Park, *Chem. & Ind.* 1552 (1955)
- <sup>8</sup> H. Weidmann und H. K. Zimmermann, *Liebigs Ann.* **619**, 28 (1958)
- <sup>9</sup> J. Meisenheimer und W. Theilacker, *Ibid.* **469**, 136 (1929)
- <sup>10</sup> H. Korten und R. Scholl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34**, 1904 (1901)
- <sup>11</sup> B. Müller, Dissertation Braunschweig (1964)