

Zur Chemie der Amin-*N*-imide¹⁾

Neue heterocyclische Bor-Stickstoff-Betaine

von Wolfgang Kliegel

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität, 33 Braunschweig

Eingegangen am 11. Dezember 1968

1.1-Dialkyl-hydrazine werden mit Epoxiden und Hydroxydiphenylboran zu 6-substituierten 4.4-Dialkyl-2.2-diphenyl-1-oxa-4-azonia-3-aza-2-borinata-cyclohexanen (**4**) umgesetzt. Der neue Verbindungstyp **4** ist auch über die Imidierung von *N*-[2-Hydroxy-alkyl]-dialkylaminen mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure zugänglich.

*Chemistry of Amine-N-imides*¹⁾. *New Heterocyclic Boron Nitrogen Betains*

4,4-Dialkyl-2,2-diphenyl-1-oxa-4-azonia-3-aza-2-borinata-cyclohexenes (**4**) are synthesized from 1,1-dialkylhydrazines with epoxides and hydroxydiphenylborane or from *N*(2-hydroxy-alkyl)-dialkylamines with hydroxylamine-*O*-sulfonic acid.

Amin-*N*-imide¹⁻⁶⁾ lassen sich durch Acylierung mit Carbonsäuren oder Lewis-Säuren in stabile, gut isolierbare Derivate überführen⁴⁾.

So berichtete auch kürzlich *Slagel*⁶⁾ über die Synthese von *N*-acylierten Aminimiden durch Eintopf-Reaktion von 1.1-Dialkyl-hydrazinen mit Epoxiden und Carbonsäureestern. Als Primärschritt wird dabei die Alkylierung des bereits substituierten nucleophileren Hydrazin-Stickstoffs zur Zwischenstufe **2** bzw. **3** angegeben.

Diese These erfährt nun weitere Unterstützung durch den Verlauf der Umsetzung von 1.1-Dialkyl-hydrazinen (**1**) mit Epoxiden und Hydroxydiphenylboran.

1) Die Nomenklatur dieser Verbindungsgruppe wurde bislang sehr unterschiedlich gehandhabt^{2-4,6)}. Für $R_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{NH}$ sollte die allgemeine Bezeichnung „Amin-*N*-imid“ in Analogie zu „Amin-*N*-oxid“ ($R_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{O}$)⁵⁾ bevorzugt werden. Die bisher vielfach als „Amin-imide“ beschriebenen *N*-Acyl-Derivate ($R_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{N}$ -Acyl) wären dann als „*N*-Acylimido-ammonium-betaine“ zu bezeichnen, analog zu „*N*-Acyloxy-ammonium-salzen“ ($R_3\overset{\oplus}{N}-\overset{\ominus}{O}$ -Acyl).

2) P. A. S. Smith, Open-Chain Nitrogen Compounds, Vol. 2, S. 121, W. A. Benjamin, Inc., New York 1966.

3) H. H. Sisler und G. M. Omietanski, Chem. Reviews 57, 1021 (1957); A. W. Johnson, Ylid Chemistry, S. 266, Academic Press, New York 1966.

4) P. Appel, H. Heinen und R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3118 (1966).

5) Auch für ein- ($-O^{\ominus}$) und mehratomige ($-NH^{\ominus}$) Anionen gilt die Endung „-id“. IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry, S. 28ff., Butterworth Scientific Publications, London 1959.

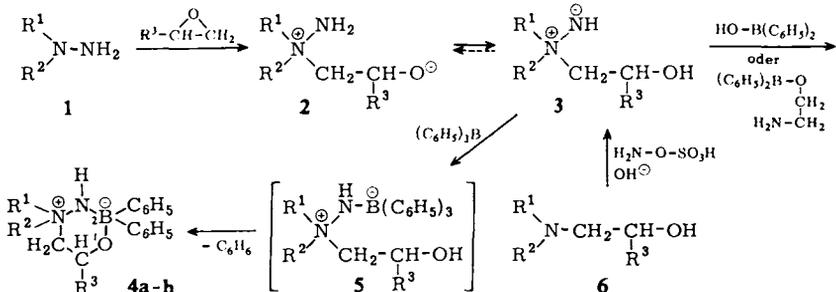
6) R. C. Slagel, J. org. Chemistry 33, 1374 (1968).

Tabelle 1. 6-Substituierte 4,4-Dialkyl-2,2-diphenyl-1-oxa-4-azonia-3-aza-2-borinata-cyclohexane

	R ¹ , R ²	R ³	Methode	% Ausbeute	Schmp. a) (umkrist. aus)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N
4a	CH ₃	H	1 b)	97	205°	C ₁₆ H ₂₁ BN ₂ O (268.2)	Ber. 71.66 7.89 10.45
			2 b)	26	(CHCl ₃ /DMF)		Gef. 71.50 7.77 10.36
4b	CH ₃	CH ₃	1 a)	93	203°	C ₁₇ H ₂₃ BN ₂ O (282.2)	Ber. 72.35 8.22 9.93
			1 b)	99	(C ₂ H ₅ OH/CHCl ₃)		Gef. 72.50 8.11 9.83
			1 c)	68			
			2 a)	43			
			2 b)	53			
4c	CH ₃	C ₂ H ₅	1 b)	78	201–202° (C ₂ H ₅ OH)	C ₁₈ H ₂₅ BN ₂ O (296.2)	Ber. 72.98 8.51 9.46 Gef. 72.88 8.45 9.54
4d	CH ₃	C ₆ H ₅	1 b)	99	209° (DMF/C ₂ H ₅ OH)	C ₂₂ H ₂₅ BN ₂ O (344.3)	Ber. 76.75 7.32 8.14 Gef. 76.60 7.22 8.30
4e	-(CH ₂) ₅ -	CH ₃	1 b)	87	196°	C ₂₀ H ₂₇ BN ₂ O (322.3)	Ber. 74.54 8.45 8.69
			2 a)	65	(C ₂ H ₅ OH)		Gef. 74.52 8.29 8.28
			2 b)	37			
4f	-(CH ₂) ₅ -	C ₂ H ₅	1 b)	71	194–195° (C ₂ H ₅ OH/DMF)	C ₂₁ H ₂₉ BN ₂ O (336.3)	Ber. 75.00 8.69 8.33 Gef. 74.87 8.37 8.03
4g	-(CH ₂) ₆ -	CH ₃	1 b)	95	199° (C ₂ H ₅ OH/DMF)	C ₂₁ H ₂₉ BN ₂ O (336.3)	Ber. 75.00 8.69 8.33 Gef. 74.86 8.35 8.35
4h	-(CH ₂) ₆ -	C ₆ H ₅	1 b)	86	203° (C ₂ H ₅ OH/DMF)	C ₂₆ H ₃₁ BN ₂ O (398.4)	Ber. 78.39 7.84 7.03 Gef. 78.85 7.68 6.86

a) Unter Zersetzung; vorgeheizter Schmelzblock.

Verestert man **3** mit Hydroxydiphenylboran⁷⁾, so können freie Elektronen des negativ geladenen Stickstoffs das leere Orbital des Bor-Atoms füllen und Ringschluß zu **4** bewirken. Bei der Verwendung von Triphenylboran wurde unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nicht das Addukt **5**⁸⁾ gefaßt, sondern lediglich das um einen Phenyl-Rest ärmere **4**. Auch der Aminoäthylester von Hydroxydiphenylboran wurde mit **3** fast quantitativ zum Heterocyclus **4** umgeestert.



Zur weiteren Klärung des Reaktionsverlaufes wurden Amin-*N*-imide (**3**)¹⁰⁾ mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure⁹⁾ aus *N*-[2-Hydroxy-alkyl]-dialkylaminen (**6**) dargestellt und gleich in Lösung weiter mit Hydroxydiphenylboran⁷⁾ zu **4** umgesetzt.

Die IR-Spektren von **4a–h** zeigen im Bereich der N–H-Valenzschwingungen eine scharfe Absorptionsbande bei 3290–3300 cm⁻¹.

Beschreibung der Versuche

6-Substituierte 4.4-Dialkyl-2.2-diphenyl-1-oxa-4-azonia-3-aza-2-borinata-cyclohexane (**4 a bis h**). — 1) Aus 1.1-Dialkyl-hydrazinen (**1**): Eine Mischung aus 5 mMol 1.1-Dialkyl-hydrazin (**1**) in 5 ccm Äthanol und 5 mMol eines Epoxids wird umgesetzt: a) Mit 5 mMol Hydroxydiphenylboran⁷⁾ bzw. 2.5 mMol Oxybisdiphenylboran; man löst bei Raumtemperatur und läßt stehen. Meist setzt bereits nach kurzer Zeit von selbst oder nach Reiben mit einem Glasstab lebhaft Kristallbildung ein.

b) Mit 5 mMol 2-Amino-äthoxy-diphenylboran unter Erwärmen bis zur Auflösung.

c) Mit 5 mMol Triphenylboran; man erwärmt bis zum Sieden des Äthanol.

Jeweils nach 24 Stdn. bei 20° filtriert man. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen s. Tabelle 1.

2) Aus *N*-[2-Hydroxy-alkyl]-dialkylaminen (**6**): Die äthanolisch-wäßrige Lösung aus der Umsetzung von **6** mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure nach bekannter Methode⁹⁾ wird i. Vak. zu einer etwa 1 *m* Lösung eingengt. 5 ccm dieser Lösung, mit 3 ccm Äthanol verdünnt, werden mit a) 2.5 mMol Oxybisdiphenylboran oder b) 5 mMol 2-Amino-äthoxy-diphenylboran gekocht. — Aufarbeitung wie unter 1) (s. Tab. 1).

⁷⁾ Als Hydrat eingesetzt nach H. J. Roth und H. Nour El Din, Arch. Pharmaz. **295**, 679 (1962); als Anhydrid (Oxybisdiphenylboran) nach R. Neu, Chem. Ber. **87**, 802 (1954).

⁸⁾ Triphenylboran bildet stabile Addukte mit Amin-*N*-imiden⁴⁾.

⁹⁾ R. Gösl und A. Meuwesen, Chem. Ber. **92**, 2521 (1959).

¹⁰⁾ Quaternäre Hydrazinium-hydroxide sind auch als Aminimid-hydrate aufzufassen^{2,6)}.