

- [5] J. S. Lake u. A. J. Harrison, J. chem. Physics 30, 361 (1959).
 [6] C. Sandorfy: Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1961, S. 178.
 [7] H. Wolf, persönliche Mitteilung.

Neue Bor-Heterocyklen

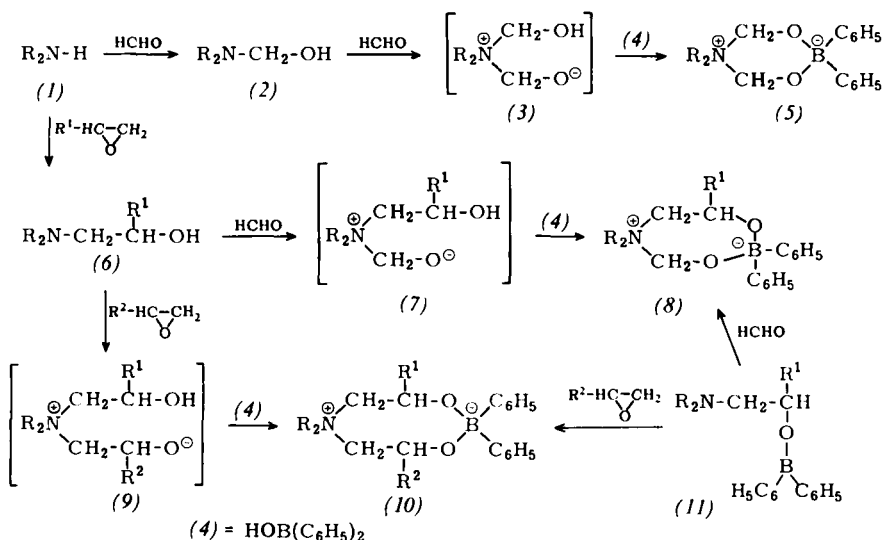
Von W. Kliegel^[*]

Bei der Umsetzung von sekundären Aminen (1) mit Formaldehyd läßt sich die hypothetische^[1] zweite Reaktionsstufe, das betainartige Formaldehyd-Addukt (3) des Hydroxymethylamins (2), durch Veresterung mit Hydroxydiphenylboran (4) abfangen. Dabei können freie Elektronen des negativ geladenen Sauerstoffatoms in das leere Orbital des Boratoms aufgenommen werden und die Fixierung des Aldehydmoleküls im Ring bewirken.

Äthanolische Lösungen von (1) werden mit zwei Moläquivalenten wäßriger Formaldehyd-Lösung und einem Hydroxyäquivalent (4)^[2] kurz zum Sieden erhitzt. Die schwerlöslichen^[3] Verbindungen (5) kristallisieren aus den Reaktionslösungen analysenrein aus.

In gleicher Weise reagieren N-(2-Hydroxyalkyl)dialkylamine (6) mit Formaldehyd und (4) zu siebengliedrigen Heterocyklen (8).

Werden anstatt Formaldehyd Epoxide in die Reaktion eingesetzt, bilden sich entsprechende Achtringe (10).



	Zers.-P. (°C)		Zers.-P. (°C)
(5a), R ₂ = -(CH ₂) ₃ -	157	(8b), R ₂ = -(CH ₂) ₅ -	106 [a]
(5b), R ₂ = -(CH ₂) ₄ -	135	R ¹ = H	
(5c), R ₂ = -(CH ₂) ₅ -	125	(8c), R ₂ = -(CH ₂) ₅ -	164
(5d), R ₂ = -(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	96	R ¹ = CH ₃	
(5e), R = C ₂ H ₅	114	(10a), R = C ₂ H ₅ , R ¹ = H	203 [a]
(5f), R = n-C ₃ H ₇	100	R ² = CH ₃	
(8a), R = C ₂ H ₅ , R ¹ = H	154	(10b), R = C ₂ H ₅ , R ¹ = R ² = H	229

[a] Liegt als Hydrat vor

(8) und (10) können auch gefaßt werden, wenn man entsprechende Ester aus (4) und Aminoalkoholen (11)^[4] mit Formaldehyd bzw. Epoxiden umsetzt, nachgewiesen an den Beispielen (8a) und (10a), wo auf beiden Reaktionswegen identische Produkte entstehen. Die Ausbeuten variieren zwischen 30 und 70%. Die farblosen, sehr beständigen Substanzen zersetzen sich beim Erhitzen. Bei der Pyrolyse von (5) und (8) entweicht Formaldehyd^[5].

Die Unlöslichkeit der Heterocyklen in schwach polaren Lösungsmitteln, IR- und NMR-Spektren^[6] sowie Elementar-

analysen stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Betain Struktur.

Eingegangen am 10. April 1968 [Z 798]

[*] Dr. W. Kliegel

Institut für Pharmazeutische Chemie
 der Technischen Universität
 33 Braunschweig, Beethovenstraße 55

[1] P. A. S. Smith: Open-Chain Organic Nitrogen-Compounds. W. A. Benjamin, New York 1965, Bd. 1, S. 27.

[2] Hydroxydiphenylboran wurde eingesetzt als: a) Hydrat; s. H. J. Roth u. H. N. El Din, Arch. Pharmaz. 295, 679 (1962); b) Oxybis(diphenylboran); s. R. Neu, Chem. Ber. 87, 802 (1954); c) Aminoäthoxydiphenylboran; glatte Umesterung; s. dazu F. Umland, Angew. Chem. 79, 583 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 574 (1967); d) Triphenylboran: Dephenylierung unter Einfluß von Aminoalkoholen oder Chelatbildnern; s. dazu z. B. H. J. Roth, R. Brandes u. Ch. Schwenke, Arch. Pharmaz. 297, 766 (1964); R. Köster u. G. W. Rotermond, Liebigs Ann. Chem. 689, 40 (1965).

[3] Nur in stark polaren Lösungsmitteln wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, z.T. auch in Pyridin oder Acetonitril in der Wärmelöslich.

[4] B. Skowronska-Serafinowa, B. Ustupka-Stefaniak u. M. Makosza, Roczniki Chem. (Ann. Soc. chim. Polonorum) 35, 723 (1961); Chem. Abstr. 55, 23396 (1961).

[5] Auffangen der Pyrolyse-Gase in Wasser; Formaldehyd-Nachweis mit Chromotropsäure nach F. Feigl: Spot Tests in Organic Analysis. Elsevier, Amsterdam 1960, S. 350.

[6] ¹H-NMR-Spektrum von (5a) in CF₃COOH/CDCl₃/TMS: die Methylen-Protonen der acetalähnlichen Gruppierung -O-CH₂-[⊕]NR₂-CH₂-O- geben ein 4-Protonen-Singulett bei δ = 5,13 ppm; von (8a) im gleichen Lösungsmittelgemisch: 2-Protonen-Singulett der Methylen-Protonen der Gruppe -O-CH₂-[⊕]NR₂- bei δ = 5,15 ppm.

Zur Kenntnis des dritten Mechanismus (AE_a) der nucleophilen aromatischen Substitution^[1]

Von Th. Kauffmann, R. Nürnberg und K. Udluft^[*]

Bei der Umsetzung der 5-Halogen-pyrimidine (1) und (2) bei 130 °C (Autoklav) mit Diäthylamin entsteht neben 5- (4) jeweils 4-Diäthylamino-pyrimidin (5); mit Piperidin bildet sich das Cine-Substitutionsprodukt (7a)^[3,4]. Der dadurch nahegelegte EA-Mechanismus über (3) wird durch die Beob-