



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 047 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 F 5/02

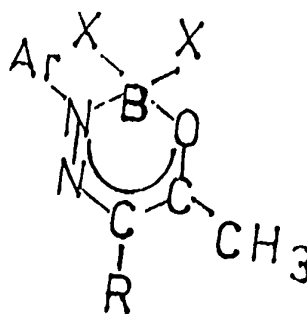
DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 07 F / 334 639 6	(22)	17. 11. 89	(44)	18. 04. 91
(71)	siehe (73)				
(72)	Hartmann, Horst, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem.; Steffen, Kay; Weber, Michael, Dipl.-Chem.; Ebersold, Liane, DE				
(73)	Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna – Merseburg, Büro für Schutzrechte, Neuerungen und Lizenzen, Otto-Nuschke-Straße, O - 4200 Merseburg, DE				
(74)	siehe (73)				
(54)	Verfahren zur Herstellung von methylsubstituierten 2H-1,3,4,2-Oxadiazaborinen				

(55) β -Ketohydrazone; Borchelate; Borheterocyclen;Borsäurederivate; Farbstoffe; Fluorophore; Heterocyclen;
pharmakologisch wirksame Substanzen

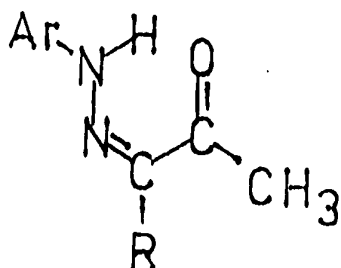
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von methylsubstituierten 2H-1,3,4,2-Oxadiazaborinen. Derartige Verbindungen können Bedeutung erlangen als organische Fluorophore, als Zwischenprodukte zur Herstellung von Heterocyclen und pharmakologisch wirksamen Substanzen sowie aufgrund ihrer Methylsubstitution zur Herstellung von langwellig absorbierenden Farbstoffen. Mit der Erfindung soll versucht werden, die bisher unbekannten methylsubstituierten 2H-1,3,4,2-Oxadiazaborine in einfacher Weise zugänglich zu machen. Dies geschieht erfindungsgemäß dadurch, daß β -Ketohydrazone mit Borsäurederivaten in einem polaren aprotischen Lösungsmittel durch Erwärmen zu den 2H-1,3,4,2-Oxadiazaborinen des allgemeinen Formeltyps III, wobei Ar einen einfachen oder kondensierten Arylrest, der gegebenenfalls durch verschiedene Elektronendonator- oder Elektronenakzeptor-substituenten, wie z. B. Halogen, Alkoxy-Dialkylamino, Alkylmercapto, Nitro, Cyano, Alkoxy-carbonyl, Alkylsulfonyl oder einfache verzweigte oder unverzweigte Alkylreste, substituiert sein kann, R eine vorzugsweise carbonylgruppenhaltige Gruppierung, wie beispielsweise eine Formyl-, Acetyl-, Benzoyl-, Alkoxy-carbonyl- oder Dialkylaminocarbonyl-Gruppierung und X vorzugsweise einen Acetoxyrest oder ein Fluor darstellt, umgesetzt werden. Formel III



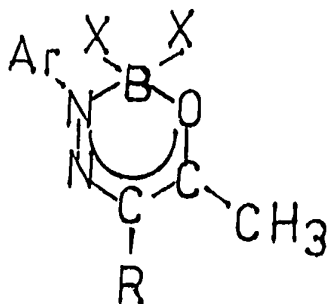
III

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von methylsubstituierten 2H-1,3,4,2-Oxadiazaborinen, gekennzeichnet dadurch, daß substituierte β -Ketohydrazone des allgemeinen Formeltyps I,



wobei Ar einen einfachen oder kondensierten Arylrest, der gegebenenfalls durch verschiedene Elektronendonator- oder Elektronenakzeptorsubstituenten, wie z. B. Halogen, Alkoxy, Dialkylamino, Alkylmercapto, Nitro, Cyano, Alkoxy-carbonyl, Alkylsulfonyl oder einfache verzweigte oder unverzweigte Alkylreste, substituiert sein kann, und R eine vorzugsweise carbonylgruppenhaltige Gruppierung, wie beispielsweise eine Formyl-, Acetyl-, Benzoyl-, Alkoxy-carbonyl- oder Dialkylaminocarbonyl-Gruppierung bedeutet, mit einem einfachen Borsäurederivat, wie z. B. Borsäuretriacetat oder vorzugsweise Bortrifluorid, das vorteilhafterweise auch in Form seines Diethylether-Adduktes eingesetzt werden kann, in polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie Acetonitril, Acetanhydrid oder Dichlorethan, bei Temperaturen zwischen 40°C und 120°C zur Umsetzung gebracht werden, wobei sich die 2H-1,3,4,2-Oxadiazaborine des allgemeinen Formeltyps II,



in denen Ar und R die vorstehend angegebene Bedeutung haben und X einen aus dem eingesetzten Borsäurederivat stammenden, vorzugsweise Acetoxy oder Fluor darstellenden Rest bedeuten, bilden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von monocyclischen 2H-1,3,4,2-Oxadiazaborinen. Derartige Verbindungen können Bedeutung erlangen als organische Fluorophase, als Zwischenprodukte zur Herstellung von Heterocyclen und pharmakologisch wirksamen Substanzen sowie aufgrund ihrer Methylsubstitution zur Herstellung von langwellig absorbierenden Farbstoffen.

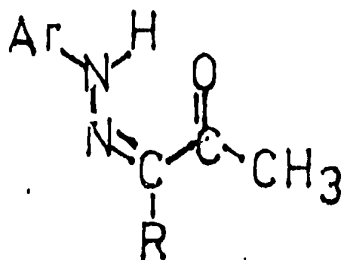
Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Methylsubstituierte 2H-1,3,4,2-Oxadiazaborine sind im Gegensatz zu phenylsubstituierten Vertretern sowie benzokondensierten Analoga bislang unbekannt. (E. Hohaus, K. Wesendorf, Z. Naturf. 35 B [1980] 319-325)

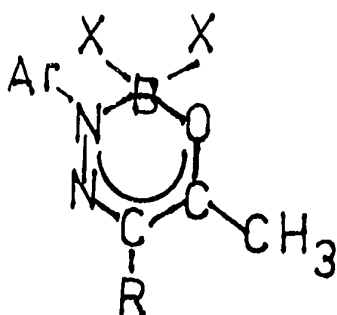
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die bislang unbekannten methylsubstituierten 2H-1,3,4,2-Oxadiazaborine in einfacher Weise aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen zugänglich zu machen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß 2-Keto-hydrazone des allgemeinen Formeltyps I



wobei Ar einen einfachen oder kondensierten Arylrest, der gegebenenfalls durch verschiedene Elektronendonator- oder Elektronenakzeptorsubstituenten, wie z. B. Halogen, Alkoxy, Dialkylamino, Alkylmercapto, Nitro, Cyano, Alkoxy-carbonyl, Alkylsulfonyl oder einfache verzweigte oder unverzweigte Alkylreste, substituiert sein kann, und R eine vorzugsweise carbonylgruppenhaltige Gruppierung, wie beispielsweise eine Formyl-, Acetyl-, Benzoyl-, Alkoxy-carbonyl- oder Dralkylamino-carbonyl-Gruppierung, bedeutet, mit einem einfachen Borsäurederivat, wie z. B. Borsäuretriacetat oder vorzugsweise Bortrifluorid, das vorteilhafterweise auch in Form seines Diethylether-Adduktes eingesetzt werden kann, in polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie Acetonitril, Acetanhydrid oder Dichlorethan, bei Temperaturen zwischen 40°C und 120°C zur Umsetzung gebracht werden, wobei sich die 2H-1,3,4,2-Oxadiazaborine des allgemeinen Formeltyps II,



In denen Ar und R die vorstehend angegebene Bedeutung haben und X einen aus den eingesetzten Borsäurederivat stammenden, vorzugsweise Acetoxy oder Fluor darstellender Rest ist, bilden.

Die Erfindung soll nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

2,2-Diacetoxy-3-p-chlorphenyl-5-acetyl-6-methyl-2H-1,3,4,2-Oxadiazaborin

2,5g (0,01 Mol) β -p-Chlorphenylhydrazon des 2,3,4-Triketopentans werden in 20ml Acetanhydrid, das 2g Borsäure in Form ihres Triacetats gelöst enthält, 10 Minuten unter Rückfluß erwärmt. Die nach dem Stehen über Nacht ausfallenden Kristalle werden abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Es entsteht dadurch die Titelverbindung in einer Ausbeute von 1,8g (55% d. Fh) mit einem Schmelzpunkt von 149–151°C.

2,2-Difluoro-3-p-methoxyphenyl-5-ethoxycarbonyl-6-methyl-2H-1,3,4,2-Oxadiazaborin

2,04g (0,01 Mol) β -p-Methoxyphenylhydrazon des 2,3-Diketo-buttersäure-ethylesters werden in 20ml Acetanhydrid bei Raumtemperatur gelöst und unter Rühren mit 1,5g Bortrifluorid-Etherat versetzt. Anschließend wird 10 min unter Rückfluß erhitzt, dann abgekühlt und über Nacht stehen gelassen. Nach Absaugen des Niederschlags und Umkristallisation dessen aus Eisessig werden 2,5g (80% d. Th.) der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 195°C (Zers.) erhalten.

Weitere nach dieser Arbeitsweise erhaltene 2,2-Difluoro-2H-1,3,4,2-Oxadiazaborine des allgemeinen Formeltyps II (X = F) sind in nachstehender Tabelle aufgeführt.

Ar	R	Ausb. (%)	F°C	$\lambda_{\max}$ [nm]	Ige
C ₆ H ₅	COOCH ₃	55	76–80	360 / 4,24	
C ₆ H ₅	COCH ₃	63	153–158	365 / 4,35	
4-Cl-C ₆ H ₄	COOCH ₃	60	76	361 / 4,43	
4-Cl-C ₆ H ₄	COCH ₃	86	129	370 / 4,39	
4-CH ₃ /O-C ₆ H ₄	COCH ₃	45	134–139	376 / 4,59	
4-Br-C ₆ H ₄	COOC ₂ H ₅	65	192	368 / 4,49	
4-NO ₂ -C ₆ H ₄	COOC ₂ H ₅	80	202	377 / 4,62	
4-CH ₃ -C ₆ H ₄	COOC ₂ H ₅	85	185	393 / 4,50	
4-F-C ₆ H ₄	COOC ₂ H ₅	20	184	368 / 4,45	
p-Naphtho	COOC ₂ H ₅	37	186	404 / 4,29	