

Borierungsreaktionen am Keten

Peter Paetzold* und Susanne Kosma

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Templergraben 55, D-5100 Aachen

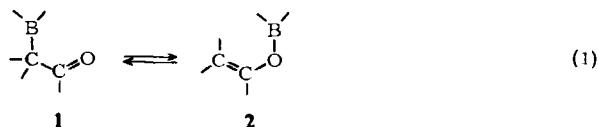
Eingegangen am 24. April 1978

Die Aminoborierung von Keten mit $\text{R}_2\text{B}-\text{NMe}_2$ liefert nebeneinander die Produkte BR_3 und $\text{CH}_3\text{CONMe}_2$, die sich vom CC-Aminoborierungsprodukt $\text{R}_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CONMe}_2$ herleiten, sowie die Oxaazoniaboratacyclohexan-Derivate **3** und **4**, die sich aus dem CO-Aminoborierungsprodukt $\text{CH}_2=\text{C}(\text{NMe}_2)-\text{OBR}_2$ bilden. Die Aminoborierung von Keten mit $\text{HalB}(\text{NR}_2)_2$ ergibt $[(\text{R}_2\text{N})\text{HalB}-\text{CH}_2-\text{CONR}_2]_2$ (**6**). Bei der Bromoborierung von Keten mit $\text{Me}_2\text{B}-\text{Br}$ kommt man zu instabilen Zwischenprodukten, deren Aminolyse zu ähnlichen Produkten führt wie die Aminoborierung von Keten mit $\text{Me}_2\text{B}-\text{NR}_2$.

Boration Reactions of Ketene

Two series of products are formed by aminoboration of ketene with $\text{R}_2\text{B}-\text{NMe}_2$: BR_3 and $\text{CH}_3\text{CONMe}_2$, derived from a primary CC-aminoboration product $\text{R}_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CONMe}_2$, and the oxaazoniaboratacyclohexanes **3** and **4**, derived from a primary CO-aminoboration product $\text{CH}_2=\text{C}(\text{NMe}_2)-\text{OBR}_2$. The aminoboration of ketene with $\text{HalB}(\text{NR}_2)_2$ leads to $[(\text{R}_2\text{N})\text{HalB}-\text{CH}_2-\text{CONR}_2]_2$ (**6**). The bromoboration of ketene with $\text{Me}_2\text{B}-\text{Br}$ yields intermediates which, by aminolysis, can be transformed into products similar to those of direct aminoboration.

Unlängst berichteten wir über 1,3-Boryl-Verschiebungen am CCO-Gerüst¹⁾ [Gl. (1)].



Die Tautomeren **1** bzw. **2** hatten wir durch Übertragung des $\text{CH}_2\text{CO}-\text{OMe}$ -Rests aus $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{CO}-\text{OMe})_2$ auf Bromborane BBR_3 gewonnen. Einen anderen Zugang zu den Tautomeren **1** oder **2** suchten wir nunmehr durch Amino- bzw. Bromoborierung von Keten, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, die bei Addition an die CC-Bindung zum Tautomeren **1** und bei Addition an die CO-Bindung zum Tautomeren **2** führen sollten. Beide Möglichkeiten können bei entsprechenden Reaktionen von Silanen, Germanen oder Stannanen mit Keten verwirklicht werden, und zwar in Abhängigkeit vom Ligandsystem²⁾. Über eine Aminoborierung von Keten findet sich in der Literatur eine Notiz ohne Argumente für die Konstitution des Produkts³⁾.

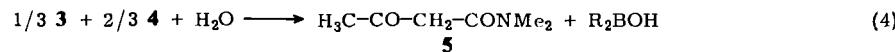
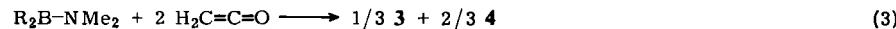
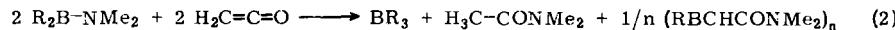
Aminoborierung von Ketens mit Aminoboranen vom Typ R_2B-NMe_2

Leitet man durch eine Lösung eines Dialkyl(dimethylamino)borans R_2B-NMe_2 ($R = Me, Et$) in einem inertem Medium bei Raumtemperatur einen Überschuß trockenen, frisch bereiteten Ketens, so entsteht ein flüssiges, instabiles Produktgemisch, aus dem sich bei Raumtemperatur langsam, schneller beim Erhitzen, die Komponenten Trialkylboran und *N,N*-Dimethylacetamid abspalten; durch Destillation erhält man als Hauptprodukt ein flüssiges 1:2-Gemisch der Isomeren **3** und **4**.

BR_3	$H_3C-CONMe_2$		
$R = Me$	$> 20\%$	3a , 12%	4a , 24%
Et	31%	3b , 10%	4b , 19%

Die angegebenen Ausbeuten, bezogen auf eingesetztes Aminoboran, wurden durch die Auswaagen der destillierten Produkte gewonnen. Im Falle der nicht trennbaren Isomerengemische **3a/4a** bzw. **3b/4b** ergab sich so die Gesamtausbeute ($R = Me$: 36%, $R = Et$: 29%), der für beide Gemische ein NMR-spektrometrisch bestimmtes Verhältnis der Komponenten wie etwa 1:2 entsprach. Das gasförmige Produkt BMe_3 konnte nicht direkt gewogen werden; vielmehr gelangte das unter Verlusten präparierte Derivat H_3N-BMe_3 zur Auswaage. Der Rest des eingesetzten Bors (ca. 40% für $R = Et$) bzw. der eingesetzten Aminogruppen (ca. 33% für $R = Me$) findet sich in einem teerartigen Destillationsrückstand bzw. in Destillationsvor- und -zwischenläufen wieder.

Die Bildung der Produkte läßt sich durch die zwei unabhängigen Reaktionsgleichungen (2) und (3) darstellen, die in einem Maße zum Zuge kommen, daß nach (2) etwa doppelt so viel Aminoboran wie nach (3) verbraucht wird; der Destillationsrückstand wird durch das polymere Produkt der Reaktion (2) repräsentiert.



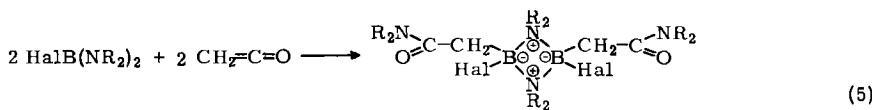
Die Konstitution der neuen Verbindungen **3** und **4** folgt aus der Hydrolysereaktion in Verbindung mit NMR- und IR-Daten. Die Hydrolyse der Gemische **3a/4a** bzw. **3b/4b** führt zum bekannten *N,N*-Dimethyl-3-oxobutyramid (**5**) [Gl. (4)].

Die Vierfachkoordination am Bor in **3** und **4** und damit die cyclische Struktur folgen aus der hierfür typischen chemischen Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals bei $\delta = 17.3$ in beiden Gemischen **3a/4a** und **3b/4b**⁴⁾. Daß die Carboxamid-Gruppierung über das N- und nicht über das O-Atom ans Bor gebunden ist, folgern wir aus der intensiven $\nu(CO)$ -Absorption im IR-Spektrum bei 1755 cm^{-1} , die von Kapillarsfilmen beider Gemische gegeben wird; läge statt der Ammonium- die isomere Oxonium-Konstitution mit exocyclischer Me_2N -Gruppe vor, so könnte sich der Onium-Charakter zwischen dem O- und dem N-Atom mesomer verteilen, und man hätte eine langwelligere Valenzschwingung für die NCO-Gruppierung zu erwarten.

Beide Gemische unterscheiden sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur hinsichtlich der BR_2 -Protonensignale: $\delta = 0.27$ (s; 6H, $\text{B}-\text{CH}_3$) bzw. 0.25 (q, $J = 7$ Hz; 4H, $\text{B}-\text{CH}_2-$) und 0.68 (t, $J = 7$ Hz, 6H, $\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Die Komponenten **3a** und **4a** ($\text{R} = \text{Me}$) bzw. **3b** und **4b** ($\text{R} = \text{Et}$) können im jeweiligen Gemisch anhand der sich zu einem Wert für 4 H-Atome ergänzenden Intensitätsverhältnisse für die jeweils charakteristischen Verschiebungen identifiziert werden. Zu den Isomeren **3a** im einen bzw. **3b** im anderen Gemisch gehören die Signale $\delta = 3.27$ (s; 0.7 H, CH_2 -cyclisch) und 4.82 (s; 0.7 H, CH_2 -olefinisch) mit einer Gesamtintensität, die ca. 1/3 von 4H entspricht, während die Isomeren **4a** bzw. **4b** im jeweiligen Gemisch Signale geben bei $\delta = 2.06$ (s; 2.0 H, $\text{C}-\text{CH}_3$) und 5.13 (s; 0.7 H, CH) mit einer Gesamtintensität von ca. 2/3 des Werts für 4H; als Intensitätsstandard können dabei die oben angeführten BR_2 -Protonensignale ebenso herangezogen werden wie das NMe_2 -Signal aller 4 Substanzen bei $\delta = 3.05$ (s; 6H).

Aminoborierung von Keten mit Aminoboranen vom Typ $\text{HalB}(\text{NR}_2)_2$

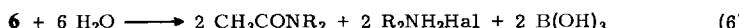
Leitet man Keten bei Raumtemperatur durch die Lösung eines Bis(dialkylamino)-halogenborans, $\text{HalB}(\text{NR}_2)_2$, in einem inertem Medium, so fällt das dimere Produkt der Aminoborierung der Keten-CC-Bindung als Festkörper aus. Die nicht ohne Zersetzung sublimierbaren Produkte sind ohne weitere Reinigungsverfahren ausreichend analysenrein. Sie lösen sich u. a. in chlorierten Kohlenwasserstoffen, lassen sich aber aus ihnen nicht umkristallisieren.



	Hal	R	% Ausb.
6a	Cl	Me	55
b	Br	Me	67
c	I	Me	83
d	Cl	Et	40

Die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte lässt sich durch den Augenschein qualitativ abstufen und nimmt in der Reihe **6c** > **6b** > **6a** > **6d** ab. Das Boran $\text{ClB}(\text{NnBu}_2)_2$ reagiert überhaupt nicht mit Keten. Die Bildungsgeschwindigkeit entspricht der zunehmenden elektrophilen Aktivität der Halogenborane BHal_3 mit schwerer werdendem Halogen, aber auch einem sterischen Effekt mit zunehmender Sperrigkeit der *N*-Alkylgruppen.

Die für die Produkte **6** vorgeschlagene Konstitution stimmt mit dem Hydrolyseverlaut, den IR- und den NMR-Spektren überein. Die Hydrolyse führt u. a. zum *N,N*-Dialkylacetamid, das nach der Destillation noch zu 50 – 60% der möglichen Menge erhalten wird, und zum Dialkylammoniumhalogenid, das zu 93 – 97% isoliert wird [Gl. (6)].



Die vier Produkte **6** geben intensive IR-Absorptionen bei $1635 - 1649 \text{ cm}^{-1}$ (Tab.), wie sie für tertiäre Carbonsäureamide typisch sind. Die $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale (Tab.) sind für vierfach koordiniertes Bor charakteristisch⁴⁾. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fehlen die Signale olefinischer Protonen, wie sie im Falle einer Aminoborierung der Keten-CO-Bindung zu erwarten wären. Klar ergibt sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren die Existenz jeweils zweier Sorten von NR_2 -Gruppen sowie einer gesättigten Methylengruppe (Tab.).

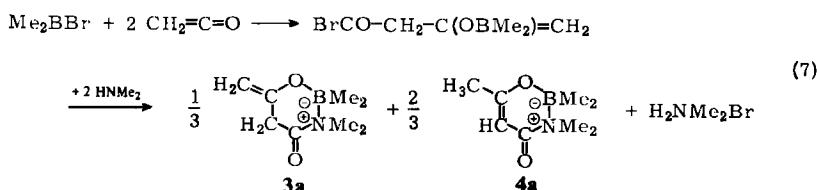
Tab.: NMR-Signale und $\nu(\text{NCO})$ -IR-Banden der Verbindungen **6a – d**

	6a	6b	6c	6d
$^1\text{H-NMR}$ (breite Singulets bzw. schlecht aufgelöste Multipletts; in Klammern rel. Intensitäten)				
–CH ₂ –	2.1 (2)	2.1 (2)	1.9 (2)	2.21 (2)
–CONR ₂	2.51 (6)	2.56 (6)	2.60 (6)	3.04 (4) u. 1.25 (6)
$\overset{\oplus}{\text{NR}}_2$	3.10 (6)	3.28 (6)	3.30 (6)	3.44 (4) u. 1.25 (6)
$^{11}\text{B-NMR}$ (in CHCl_3)				
	–3.55	–2.16	–3.14	–1.27
$\nu(\text{NCO})$ (in Hostafalon-Suspension; Werte in cm^{-1})				
	1635	1639	1649	1641

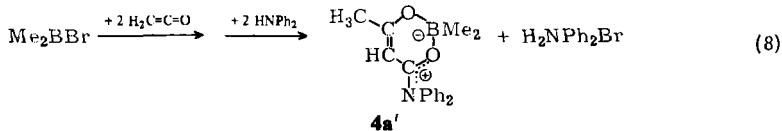
Bromoborierung von Keten mit Bromdimethylboran

Bromdimethylboran reagiert in Diethylether bei Temperaturen von -15°C und darunter mit Keten. Aus dem Produktgemisch läßt sich in 43 proz. Ausbeute Acetylborid gewinnen, indem man es zusammen mit dem Lösungsmittel bei 0°C abkondensiert; außerdem läßt sich Trimethylboran als flüchtiges Produkt nachweisen. Das lösungsmittelfreie, ölige, dunkelbraune Gemisch polymerisiert bei Raumtemperatur schlagartig durch, ohne daß sich vorher definierte Komponenten abtrennen lassen. Definierte Produkte lassen sich jedoch gewinnen, wenn man das Produktgemisch vor dem Abtrennen des Lösungsmittels auf -40°C abkühlt, überschüssiges Keten i. Vak. abzieht und dann trockenes Dimethylamin im Überschuß in die Lösung einleitet. Man isoliert dann 99% der eingesetzten Brommenge in Form des unlöslichen Dimethylammoniumbromids, $\text{H}_2\text{NMe}_2\text{Br}$. Ferner erhält man durch Destillation *N,N*-Dimethylacetamid in 43 proz. Ausbeute. Als weiteres Produkt läßt sich ein Gemisch von **3a** und **4a** in zusammen 36 proz. Ausbeute destillieren, wobei sich die Mengen an **3a** und **4a** wieder wie 1:2 verhalten.

Die Bildung von **3a** und **4a** läßt sich in Analogie zu Reaktion (3) verstehen [Gl. (7)].



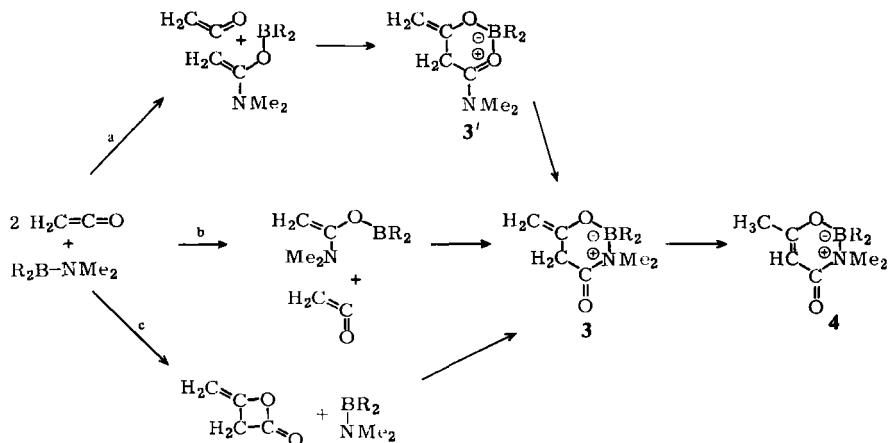
Diese Annahme wird erhärtet, wenn man das ursprüngliche Produktgemisch bei -40°C nicht mit Dimethyl-, sondern mit Diphenylamin umsetzt. Dann isoliert man unverändert in 42 proz. Ausbeute Acetylbormid, das unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht mit HNPh_2 reagiert. Aus der etherischen Lösung gewinnt man in 45 proz. Ausbeute das zu **4a** analoge Produkt **4a'** in Form farbloser Kristalle. Diphenylammoniumbormid, $\text{H}_2\text{NPh}_2\text{Br}$, fällt in der ungefähr entsprechenden Menge von 47% aus [Gl. (8)].



In Analogie zu **4a** führt die Hydrolyse von **4a'** zum 3-Oxo-*N,N*-diphenylbutyramid. Die im Vergleich zu **4a** umgedrehte Koordination der CONPh_2 -Gruppierung ans Bor, nämlich über das Carbonyl-O-Atom, gibt sich im Fehlen der typischen Carbonyl-IR-Valenzschwingung oberhalb 1700 cm^{-1} zu erkennen und ist aufgrund der unterschiedlichen Raumbeanspruchung der Amid-Gruppen in **4a** und **4a'** plausibel. Das $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal liegt mit $\delta = 14.1$ im erwarteten Bereich, und dasselbe gilt für die $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei $\delta = 0.25$ (s; 6 H, $\text{B}-\text{CH}_3$), 1.84 (s; 3 H, $\text{C}-\text{CH}_3$), 4.62 (s; 1 H, CH) und 7.25 (mc; 10 H, NPh_2).

Diskussion der Ergebnisse

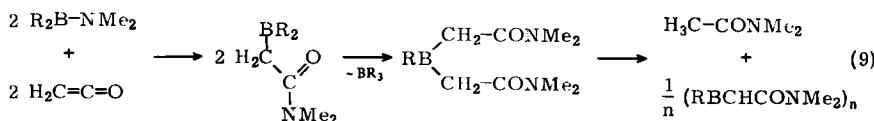
Bei der Bildung der Verbindungen **3** und **4** nach Gleichung (3) ist zunächst die Bildung von **4** aus **3** plausibel, da durch die endocyclische CC-Doppelbindung in **4** wegen ihrer Konjugationsstellung zur Carbonylgruppe Energie gewonnen wird. Für die Bildung von **3** sind drei Wege denkbar: a) die Bildung eines (Vinyloxy)borans vom Typ **2**, das mit der CO-Bindung eines zweiten Ketens eine (4 + 2)-Cycloaddition zu einer Vorstufe **3'** von **3** eingeht; die Oxonium-Gruppierung in **3'** wird beim Übergang in **3** durch die günstigere Ammonium-Gruppierung ersetzt; b) die Bildung desselben (Vinyloxy)borans vom Typ **2**, das dann unter Aminierung der CC-Bindung eines weiteren Ketens und unter Aufbau einer BN-Koordination in **3** übergeht; c) die Bildung von Diketen, dessen Ring-CO-Bindung unter Aminoborierung gespalten wird.



Da Dimethylketen von einer Reihe von Halogenboranen an der CO-Bindung unter Bildung isolierbarer (2-Methyl-1-propenyl)borane, die sich vom Typ 2 ableiten, haloboriert wird und da auch eine entsprechende Aminoborierung von Dimethylketen beobachtet wurde⁵¹, geben wir dem Weg a vor dem Weg c den Vorzug, obgleich zu Produkten vom Typ 4 führende Additionen von Boranen an Diketen ebenfalls bekannt sind³¹. Der Weg b scheint uns deshalb weniger wahrscheinlich als Weg a zu sein, weil die Addition von Keten an die eben erwähnten (2-Methyl-1-propenyl)borane zu solchen Derivaten von 3 führt, die eine exocyclische CH₂- und eine endocyclische CMe₂-Gruppe enthalten, also nach einem zu a analogen Weg entstanden sind⁵¹.

Für die Bromoborierung von Keten nehmen wir einen zu a analogen Weg an, der zu einem instabilen Produkt vom Typ 3' führt, das sich zu 3 und 4 aminieren lässt.

Die Produkte der Reaktion (2) lassen sich am besten mit einem Zwischenprodukt vom Typ 1 erklären. Dieses unterliegt schon bei Raumtemperatur einer Dismutierung, wobei das eine Dismutierungsprodukt, $\text{RB}(\text{CH}_2 - \text{CONMe}_2)_2$, als Folge der Labilität der von Boryl- und Carbonylgruppen flankierten CH_2 -Gruppen sofort Acetamid abspaltet [Gl. (9)].



Eine ähnliche Dismutierung mit anschließender Abspaltung von Methylacetat erleidet vermutlich auch die Verbindung $(Me_2N)_2B - CH_2 - CO_2Me^{11}$.

Wir haben keinerlei Hinweise dafür, ob die Reaktionen (2) und (3) von Anfang an parallel laufen, ob also die Aminoborierung von Keten gleichzeitig an der CC- und an der CO-Bindung angreift. Nicht unwahrscheinlich wäre auch ein schneller Angriff nur an der CO-Bindung unter Bildung von Produkten des Typs 2, gefolgt von zwei konkurrierenden Reaktionen, der langsamen Umlagerung zum Isomeren vom Typ 1 und der Cycloaddition von weiterem Keten zu den Produkten 3 etc.

Mit den Boranen $\text{HalB}(\text{NR}_2)_2$ kommt es nicht zu einer Konkurrenz zweier Reaktionen. Entweder bildet sich von vornherein nur das CC-Aminoborierungsprodukt (Typ 1) oder es bildet sich das CO-Aminierungsprodukt (Typ 2), das sich aber schneller umlagert, als es mit Keten weiterreagieren kann. Die Dimerisierung des primär entstehenden Amino-halogenborans zum BNBN-Vierring **6** überrascht nicht, wenn man etwa die starke Dimerisierungstendenz der ähnlichen Verbindung Cl_2BNMe_2 bedenkt⁶⁾.

Wir beobachteten, daß die folgenden Borane bei Raumtemperatur in Pentan nicht mit Keten reagieren: BCl_3 , BBr_3 , $\text{B}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{nBu}$), $\text{CIB}(\text{NnBu}_2)_2$, $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{nBu}$) und 1,3,2-Dioxaboraindans $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NMe}_2$). Dies scheint uns zwei Ursachen zu haben. Zum einen ist die Reaktion von Boranen mit Keten zu den Addukten **1** oder **2** eine temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion; dies lehrt sowohl der thermische Zerfall einiger Verbindungen vom Typ **1** in Keten und in das entsprechende Boran¹¹ als auch das Studium der Reaktionen von Dimethylketen mit Boran, die in reversibler Weise zum Typ **2** führen⁵¹. Zum anderen ist die Addition von Boranen an Keten dann eine langsame Reaktion, wenn π -Elektronen liefernde oder sperrige Liganden

die elektrophile Aktivität der Boran-Komponente dämpfen. Die fehlende Reaktionsbereitschaft der beiden Dioxaboraindane überrascht insofern, als derartige Verbindungen mit Diketen schon unter milden Bedingungen reagieren sollen³⁾.

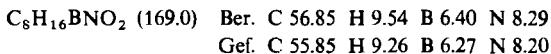
Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Wegen der Hydrolyse-, z. T. auch der Oxygenolyse-Empfindlichkeit der umgesetzten Borane wurden alle Versuche mit Boranen unter Luftausschluß durchgeführt, und es wurden Lösungsmittel eingesetzt, die mit bekannten Methoden getrocknet worden waren. Die C-, H- und N-Bestimmungen wurden durch mikroanalytische Verbrennung, die B-Bestimmung flammenphotometrisch in methanolischer Lösung und die Halogen-Bestimmung argentometrisch nach vollzogener Hydrolyse ausgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer C 60 HL von Jeol aufgenommen; als Lösungsmittel diente CCl_4 , wenn nicht anders angegeben, und als Standard für $^1\text{H-NMR}$ -Signale TMS (intern) bzw. für $^{11}\text{B-NMR}$ -Signale $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (extern; positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung zu tieferem Feld).

Keten⁷⁾, Bromdimethylboran⁸⁾, (Dimethylamino)dimethylboran⁹⁾, Chlorbis(dimethylamino)boran¹⁰⁾, Brombis(dimethylamino)boran¹⁰⁾, Bis(dimethylamino)iodboran¹¹⁾ und Chlorbis(diethylamino)boran¹²⁾ wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt, jedoch wurde bei der Herstellung von Me_2BNMe_2 zum Zwecke der verlustfreien Destillation des Produkts nBu_2O anstelle von Et_2O als Lösungsmittel eingesetzt. Das vom Keten-Methan-Gasgemisch mitgerissene Ausgangsmaterial Aceton⁷⁾ mußte durch Kondensation in zwei auf -45°C gekühlten Intensivfallen sorgfältig abgetrennt werden, da es mit Keten in Gegenwart gewisser Borane Kondensationsreaktionen eingeht¹³⁾. Die bekannte Verbindung Chlorbis(diethylamino)boran¹⁴⁾ wurde analog zur Verbindung $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ ¹⁰⁾ gewonnen.

Umsetzung von (Dimethylamino)dimethylboran mit Keten: In eine Lösung von 7.90 g (92.0 mmol) Me_2BNMe_2 in 150 ml Tetrahydrofuran wurde unter intensivem magnetischem Rühren 3 h lang Keten eingeleitet; statt Tetrahydrofuran können auch Pentan oder Dichlormethan als Lösungsmittel eingesetzt werden. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, das flüssige, rotbraune Reaktionsgut in 200 ml Toluol aufgenommen und der mit einem Rückflußkühler versehene Kolben auf 100°C erwärmt. Im sanften N_2 -Strom wurde das sich nunmehr bildende Trimethylboran in einen auf -35°C gekühlten, mit 50 ml Ether und 4 ml reinem Ammoniak beschickten Kolben geleitet. Das sich dort abscheidende farblose kristalline Addukt $\text{H}_3\text{N}-\text{BMe}_3$ wurde abfiltriert, mit Ether gewaschen und kurz i. Vak. getrocknet: 1.35 g (0.019 mol); Schmp. 72°C (Lit.¹⁵⁾ $73.2 - 73.7^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -2.7$ (s; 3H, NH_3), 0.29 (s; 9H, CH_3); Molmasse 72 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3 ; ber. 72.9). Das Produkt $\text{CH}_3\text{CONMe}_2$ ging bei $\text{Sdp. } 164^\circ\text{C}/750$ Torr in einer Menge von 2.50 g (0.029 mol) über und wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenvergleich mit einer authent. Probe identifiziert. Als Hauptprodukt erhielt man bei $80 - 130^\circ\text{C}/0.001$ Torr 5.50 g (32.5 mmol) eines Gemisches von 2,2,3,3-Tetramethyl-6-methylen-4-oxo-1,3,2-oxaazoniaboratacyclohexan (**3a**) und 2,2,3,3,6-Pentamethyl-4-oxo-1,3,2-oxaazoniaborata-5-cyclohexen (**4a**).



Umsetzung von (Dimethylamino)diethylboran mit Keten: 9.60 g (85.1 mmol) Et_2BNMe_2 wurden in derselben Weise, wie vorstehend beschrieben, mit Keten umgesetzt. Die Destillation erbrachte bei $\text{Sdp. } 95^\circ\text{C}/755$ Torr 2.61 g (26.7 mmol) BEt_3 (Identifizierung durch $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrervergleich mit einer authent. Probe), bei $\text{Sdp. } 164^\circ\text{C}/755$ Torr 2.00 g (23.0 mmol) $\text{CH}_3\text{CONMe}_2$ und bei $\text{Sdp. } 90 - 140^\circ\text{C}/0.001$ Torr 4.89 g (24.8 mmol) eines Gemisches von 2,2-Diethyl-3,3-dimethyl-

6-methylen-4-oxo-1,3,2-oxaazoniaboratacyclohexan (3b) und 2,2-Diethyl-3,3,6-trimethyl-4-oxo-1,3,2-oxaazoniaborata-5-cyclohexen (4b).

$C_{10}H_{20}BNO_2$ (197.1) Ber. C 60.94 H 10.23 B 5.49 N 7.11
Gef. C 58.21 H 10.14 B 5.43 N 6.89

Hydrolyse der Isomerengemische 3a/4a und 3b/4b: 7.70 g (45.6 mmol) 3a/4a wurden mit 20 ml Methanol/Wasser (1:3) versetzt. Nach 15 min Rückfluß erbrachte die Destillation bei Sdp. 110°C, 10 Torr 4.59 g (78.1%) *N,N*-Dimethyl-3-oxobutyramid (5). – 1H -NMR: δ = 2.18 (s; 3 H, CCH₃), 2.94 (s; 3 H, NCH₃), 3.02 (s; 3 H, NCH₃), 3.55 (s; 2 H, CH₂).

Ebenso gingen 5.50 g (27.9 mmol) 3b/4b in 2.51 g (69.7%) 5 über.

Umsetzung von Bis(dialkylamino)halogenboranen mit Keten: Durch eine Lösung des Borans in 150 ml Pentan wurde 2–3 h lang unter magnetischem Rühren bei Raumtemp. Keten geleitet. Das ausgefallene 1,1,3,3-Tetraalkyl-2,4-dihalogen-1,3,2,4-diazoniadiboratacyclobutan-2,4-bis(*N,N*-dialkylacetamid) 6 wurde filtriert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

6a: Aus 6.52 g (48.5 mmol) ClB(NMe₂)₂. Ausb. 4.73 g (55%).

$C_{12}H_{28}B_2Cl_2N_4O_2$ (352.9) Ber. C 40.84 H 8.00 Hal 20.09 N 6.13
Gef. C 39.93 H 7.04 Hal 20.15 N 5.82

6b: Aus 4.48 g (25.1 mmol) BrB(NMe₂)₂. Ausb. 3.71 g (67%).

$C_{12}H_{28}B_2Br_2N_4O_2$ (441.8) Ber. C 32.62 H 6.39 Hal 35.17 N 4.89
Gef. C 32.79 H 6.22 Hal 35.34 N 4.20

6c: Aus 8.70 g (38.5 mmol) IB(NMe₂)₂. Ausb. 8.54 g (83%).

$C_{12}H_{28}B_2I_2N_4O_2$ (535.8) Ber. C 26.90 H 5.27 Hal 47.37 N 4.04
Gef. C 26.07 H 5.28 Hal 47.45 N 3.89

6d: Aus 6.69 g (35.1 mmol) ClB(NEt₂)₂. Ausb. 3.29 g (40%).

$C_{20}H_{44}B_2Cl_2N_4O_2$ (465.1) Ber. C 51.65 H 9.54 Hal 15.24 N 4.65
Gef. C 52.26 H 8.29 Hal 15.45 N 4.23

Hydrolyse der Produkte 6a–d: Jeweils 75 mmol wurden mit 30 ml Methanol/Wasser (1:3) verseift, das Gemisch i. Vak. eingeengt und mit Ether behandelt. Die etherische Phase ergab nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ durch Destillation *N,N*-Dimethylacetamid in Ausbeuten von 49% (6a), 55% (6b) und 61% (6c) bzw. *N,N*-Diethylacetamid in einer Ausb. von 39% (6d); die Amide wurden durch 1H -NMR-Spektrervergleich mit authent. Proben identifiziert. Die wässrige Phase wurde zur Trockne eingeengt, der Rückstand mit Ether gewaschen und getrocknet; laut elementaranalytischer Befunde handelte es sich um die erwarteten Ammoniumsalze Me₂NH₂Cl (96%), Me₂NH₂Br (93%), Me₂NH₂I (93%) bzw. Et₂NH₂Cl (97%).

Umsetzung von Bromdimethylboran mit Keten und Dimethylamin: 12.5 g (103.5 mol) Me₂BBR wurden bei –15°C in 300 ml Diethylether gelöst. Unter kräftigem magnetischem Rühren wurde 4 h lang Keten eingeleitet, wobei die Temp. gegen Ende der Reaktion auf 15°C steigen durfte. Nach Abkühlen auf –40°C wurde der größte Teil des gelösten Ketens i. Vak. entfernt. Unter reinem N₂ von Atmosphärendruck wurden nunmehr 9.5 g (210 mmol) Dimethylamin einkondensiert und das Gemisch auf Raumtemp. gebracht. Das ausgeschiedene Dimethylammoniumbromid wurde filtriert, mit Ether gewaschen und getrocknet: 12.8 g (99%). Die fraktionierende Destillation des Filtrats ergab bei Sdp. 164°C/750 Torr 3.90 g (43.3%) an CH₃CONMe₂. Bei 80–130°C/0.001 Torr ging ein Gemisch der Isomeren 3a und 4a, laut 1H -NMR-Spektrum im Verhältnis 1:2, in einer Menge von 6.32 g (36.1%) über (s. o.). Dieselbe Reaktion war auch in Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt worden; dabei war jedoch als Nebenprodukt durch Einwirkung von Dimethylamin auf das Lösungsmittel trotz der milden Reaktionsbedingungen Bis(dimethylamino)methan entstanden, das bei 85°C (Lit.¹⁶⁾ 85°C) überging.

Umsetzung von Bromdimethylboran mit Keten und Diphenylamin: 11.6 g (95.8 mmol) Me_2BBr wurden in 200 ml Ether wie oben mit Keten umgesetzt. Nach dem Entfernen überschüssigen Ketens bei -40°C wurde bei derselben Temp. eine Lösung von 34.0 g (200 mmol) Diphenylamin in 200 ml Ether zugetropft. Auf Raumtemp. gebracht, wurde *Diphenylammoniumbromid* abgetrennt, mit Ether gewaschen und getrocknet: 11.3 g (47.2%). Das entstandene Acetylbormid wurde zusammen mit dem Lösungsmittel i. Vak. in eine Vorlage kondensiert; beim Einleiten von Dimethylamin bei 0°C in die Vorlage fiel *Dimethylammoniumbromid* aus, das nach dem Filtrieren, Waschen mit Ether und Trocknen 5.10 g (42.3%) wog. Aus dem Filtrat wurden durch Destillation 3.48 g (41.7%) *N,N-Dimethylacetamid* gewonnen. Die wenig flüchtigen Reaktionsprodukte wurden in Ether aufgenommen und in die Lösung bei 0°C 1 h lang trockenes HCl-Gas eingeleitet, wobei sich das überschüssige Ph_2NH als Hydrochlorid abschied und abgetrennt wurde. Aus der etherischen Phase wurde durch Abtreiben von Ether *4-Diphenylamino-2,2,6-trimethyl-1,3,2-oxaoxoniaborata-3,5-cyclohexadien (4a')* gewonnen, das aus CCl_4 in Form farbloser Blättchen anfiel. Schmp. 140°C . Ausb. 12.6 g (44.8%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BNO}_2$ (293.2) Ber. C 73.74 H 6.88 B 3.69 N 4.78

Gef. C 73.36 H 7.00 B 3.67 N 4.61

Molmasse 294 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3)

Hydrolyse von 4a': 3.51 g (12.0 mmol) **4a'** wurden in 20 ml Methanol/Wasser (1:3) gelöst. Nach kurzem Aufkochen fielen farblose Nadeln von *3-Oxo-N,N-diphenylbutyramid* aus, die nach dem Umfällen aus Methanol/Wasser analysenrein waren. Schmp. 83°C ; Ausb. 2.90 g (95.4%). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.05$ (s; 3 H, CH_3), 3.28 (s; 2 H, CH_2), 7.22 (m; 10 H, Ph).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (253.3) Ber. C 75.87 H 5.97 N 5.53

Gef. C 75.77 H 5.92 N 5.55

Molmasse 253 (dampfdruckosmometr. in CHCl_3)

Literatur

- ¹⁾ P. Paetzold und H.-P. Biermann, Chem. Ber. **110**, 3678 (1977).
- ²⁾ I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, A. S. Kostyuk, W. I. Saveleva und V. K. Krysina, J. Organomet. Chem. **17**, 241 (1969).
- ³⁾ J. R. Horder und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. A **1969**, 173.
- ⁴⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).
- ⁵⁾ P. Paetzold und M. Lasch, Chem. Ber. **112**, 663 (1979), nachstehend.
- ⁶⁾ E. Wiberg und K. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. **213**, 77 (1933).
- ⁷⁾ W. E. Hanford und J. C. Sauer, Org. React. **3**, 108 (1946).
- ⁸⁾ P. Paetzold und H.-J. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 79 (1966).
- ⁹⁾ C. E. Erickson und F. C. Gunderloy jr., J. Org. Chem. **24**, 1161 (1959).
- ¹⁰⁾ R. J. Brotherton, A. L. Mc Closkey, L. L. Peterson und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6242 (1960).
- ¹¹⁾ H. Nöth und W. Schrägle, Chem. Ber. **97**, 2218 (1964).
- ¹²⁾ W. Gerrard, M. F. Lappert und C. A. Pearce, J. Chem. Soc. **1957**, 381.
- ¹³⁾ P. Paetzold und S. Kosma, Chem. Ber. **103**, 2003 (1970).
- ¹⁴⁾ E. Wiberg und P. Buchheit, Dissertation, Univ. München 1942.
- ¹⁵⁾ H. C. Brown, H. Bartholomay und M. D. Taylor, J. Am. Chem. Soc. **66**, 435 (1944).
- ¹⁶⁾ L. W. Jones und H. F. Whalen, J. Am. Chem. Soc. **47**, 1351 (1925).