

Darstellung und Eigenschaften von (2-Methyl-1-propenyloxy)-boranen

Peter Paetzold* und Manfred Lasch

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

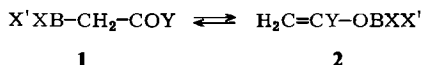
Eingegangen am 24. April 1978

(2-Methyl-1-propenyloxy)borane $\text{Me}_2\text{C}=\text{CY}-\text{OBXX}'$ (**2a–o**) mit verschiedenen Gruppen X, X' und Y wurden z. T. durch Addition von Boranen $\text{XX}'\text{BY}$ an Dimethylketen $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, z. T. durch Übertragung des Me_2CCYO -Rests von $\text{BrZn}(\text{Me}_2\text{CCYO})$ auf Bromborane $\text{XX}'\text{BBr}$ dargestellt. Die thermische Spaltung führt zu $\text{XX}'\text{BY}$ und $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$. Eine die Produkte $\text{XX}'\text{B}-\text{CMe}_2-\text{CY}=\text{O}$ ergebende Tautomerie haben wir nicht beobachtet. Die 1:1-Umsetzung einiger der Produkte **2** mit Keten $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ und die nachfolgende Methanolyse der Addukte liefern den Ester $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CMe}_2-\text{CO}_2\text{Me}$. Durch Addition von Aldehyden RCHO an $\text{Me}_2\text{C}=\text{CBr}-\text{OBMe}_2$ (**2a**) gewinnt man die Produkte $\text{O}=\text{CBr}-\text{CMe}_2-\text{CHR}-\text{OBMe}_2$.

Synthesis and Properties of (2-Methyl-1-propenyloxy)boranes

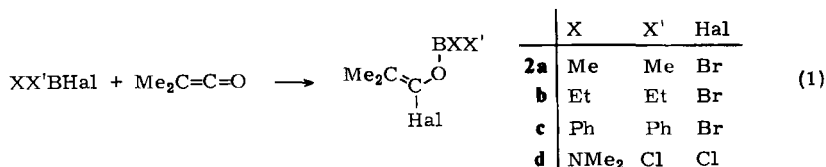
(2-Methyl-1-propenyloxy)boranes $\text{Me}_2\text{C}=\text{CY}-\text{OBXX}'$ (**2a–o**) with different groups X, X', and Y were prepared either by the addition of boranes $\text{XX}'\text{BY}$ to dimethylketene $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ or by the transfer of a Me_2CCYO group from $\text{BrZn}(\text{Me}_2\text{CCYO})$ to bromoboranes $\text{XX}'\text{BBr}$. The products dissociate thermally into $\text{XX}'\text{BY}$ and $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$. No tautomerism yielding $\text{XX}'\text{B}-\text{CMe}_2-\text{CY}=\text{O}$ was observed. Addition of ketene $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ to a few of the compounds **2** and subsequent methanolysis give $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CMe}_2-\text{CO}_2\text{Me}$. The products $\text{O}=\text{CBr}-\text{CMe}_2-\text{CHR}-\text{OBMe}_2$ can be isolated from the addition of $\text{Me}_2\text{C}=\text{CBr}-\text{OBMe}_2$ (**2a**) to aldehydes RCHO .

In vorausgegangenen Arbeiten haben wir einen Zugang zu (Vinyl-1-propenyloxy)boranen **2** des Typs $\text{H}_2\text{C}=\text{CY}-\text{OBXX}'$, einerseits durch Umsetzung von $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{COY})_2$ mit $\text{Br}-\text{BXX}'^{1)}$, andererseits durch Addition von $\text{Y}-\text{BXX}'$ an $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}^{2)}$, aufgezeigt und haben die Möglichkeiten der Umlagerung der Verbindungen **2** in die tautomeren (2-Oxoalkyl)borane **1** des Typs $\text{X}'\text{XB}-\text{CH}_2-\text{COY}$ erörtert. Wir beschreiben in der vorliegenden Arbeit die Darstellung von (Vinyl-1-propenyloxy)boranen **2** des Typs $\text{Me}_2\text{C}=\text{CY}-\text{OBXX}'$ mit den Gruppen $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OR}, \text{NMe}_2$, die auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden, sowie einige Reaktionen dieser Borane.

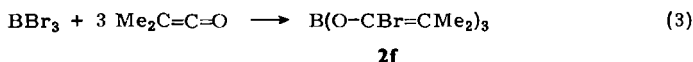
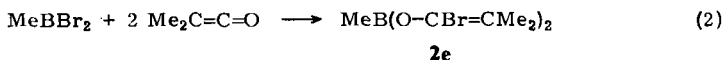


Addition von Boranen an Dimethylketen

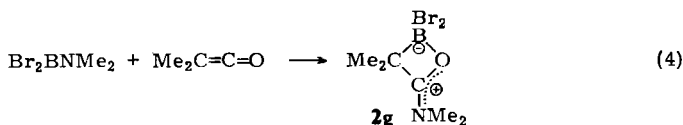
Wir haben 7 Halogenborane in Diethylether mit einem jeweils mehr als 30proz. Überschuß an Dimethylketen (bezogen auf die folgenden Reaktionsgleichungen) umgesetzt. Bei Temperaturen von -30 bzw. 25°C ergab sich eine Halogenoborierung der CO-Bindung [Gl. (1)].



Das borgebundene Chloratom in **2d** setzt sich mit weiterem $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ nicht um. Dagegen werden mit MeBBR_2 und BBR_3 2 bzw. 3 Moleküle $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ bei -30°C bromoboriert [Gln. (2) und (3)].



Versetzt man BBR_3 mit einem Unterschluß an $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, um $\text{BrB}(\text{O}-\text{CBr}=\text{CMe}_2)_2$ als Produkt zu erhalten, so entstehen neben **2f** harzige Produkte; ähnliches findet man für MeBBR_2 . Mit Dibrom(dimethylamino)boran als Boran-Komponente nimmt die Addition an $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ einen anderen Verlauf: Es wird keine Bromo- sondern eine Aminoborierung beobachtet, und in die Aminoborierung wird auch die C=C-Bindung des Ketens mit einbezogen [Gl. (4)].



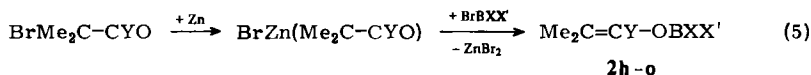
Gewisse Borane addieren sich nicht gezielt an $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$. Vielmehr werden nach der Vereinigung in Ether das Keten in mehr oder weniger dimerer Form und das Ausgangsboran unumgesetzt zurückgewonnen (nämlich mit $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBR}$, $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{BBR}$, $\text{Me}_2\text{B}(\text{NMe}_2)$ oder $\text{Et}_2\text{B}(\text{OMe})$ als Boranen), bzw. es werden Etherspaltung und Verharzung beobachtet (nämlich mit $(\text{Me}_2\text{N})\text{BI}_2$, $(\text{MeO})\text{BCl}_2$, BI_3 oder Me_3B als Boranen).

Die Produkte **2a–e** stellen hydrolyseempfindliche farblose Flüssigkeiten dar. Die Borane **2a, b, e** lassen sich unzersetzt destillieren, während **2c, d** bei der Destillation teilweise in die Ausgangskomponenten zerfallen. Die Verbindungen **2c, d** zersetzen sich schon bei Raumtemperatur langsam, wobei die Dimethylketen-Komponente in dimerer Form anfällt. Im Falle von **2d** haben die Edukte und das Produkt eine so verschiedene

Flüchtigkeit, daß sich **2d** in reiner Form gewinnen läßt, aber **2c** enthält stets das ähnlich flüchtige Edukt Ph_2BBr als Verunreinigung. Das hellgelbe, flüssige, sehr hydrolyseempfindliche **2f** ist bereits nach dem Abziehen von überschüssigem Dimethylketen genügend rein; beim Destillieren tritt unter Abspaltung von Dimethylketen eine teilweise Verharzung ein. **2g** fällt aus Ether als farbloser analysenreiner Festkörper aus. Es ist bei Raumtemperatur haltbar, verharzt aber in siedendem Toluol. In Toluol reagiert es mit O_2 nicht. Vom Wasserdampf der Luft wird es nur langsam zu *N,N*-Dimethylisobutyramid verseift. Die Halogenoborierungsprodukte **2a–f** werden von protonenaktiven Mitteln an der BO- und an der CHal-Bindung verseift. Beispielsweise erhält man aus **2a** mit Diphenylamin *N,N*-Diphenylisobutyramid oder aus **2d** mit Methanol Isobuttersäure-methylester.

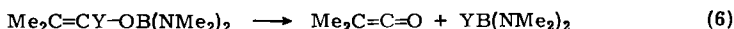
Umsetzung von 2-Bromisobuttersäure-Derivaten mit Zink und Bromboranen

2-Bromisobuttersäure-Derivat $\text{BrMe}_2\text{C}-\text{CYO}$ ($\text{Y} = \text{OMe}, \text{OiPr}, \text{NMe}_2$) wurden bei Raumtemperatur in Ether mit Zink im Verhältnis 1:1 umgesetzt; dabei schied sich im Falle $\text{Y} = \text{NMe}_2$ unerwünschtes öliges Nebenprodukt ab, das mehr als die Hälfte der Eduktmenge umfaßte. Nach der Zugabe der Bromborane XX'BBR entstanden die (Vinyloxy)borane **2h–o** in Ausbeuten zwischen 21 und 82% als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten, die sich in Abwesenheit von ZnBr_2 ohne größere Verluste destillieren lassen [Gl. (5)].



	X	X'	Y		X	X'	Y
2h	Me	Me	OMe	2l	Me	Me	OiPr
i	Et	Et	OMe	m	Et	Et	OiPr
j	NMe ₂	NMe ₂	OMe	n	NMe ₂	NMe ₂	NMe ₂
k	Me	NMe ₂	OMe	o	Me	NMe ₂	NMe ₂

2k, m, o lassen sich bei Raumtemperatur mehrere Wochen unzersetzt lagern. **2h, i, l** polymerisieren beim Stehenlassen, und zwar **2h** schneller als die beiden anderen; die Polymerisation wird durch Licht beschleunigt. **2j, n** unterliegen beim Stehenlassen einer Spaltung in Dimethylketen, das in dimerer Form isoliert wird, und in das entsprechende Boran [Gl. (6)].



Noch schneller als **2j, n** scheinen die (Vinyloxy)borane $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{OR})-\text{OBPh}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{iPr}$) zu zerfallen, da bei der Umsetzung von Ph_2BBr mit der aus Zink und $\text{BrCMe}_2-\text{CO}_2\text{R}$ gewonnenen Lösung neben ZnBr_2 nur dimeres Dimethylketen in 77 bzw. 70proz. Ausbeute sowie Ph_2BOMe bzw. Ph_2BOiPr (neben wenig Ph_2BOEt als Ether-Spaltprodukt) gefunden wird. Interessanterweise erfahren auch Verbindungen vom Typ $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{OR})-\text{OBEt}_2$ einen entsprechenden Zerfall, wenn der *o*-Tolylester der Isobuttersäure eingesetzt wird; eine Polymerisation wie im Falle der Et_2B -Verbindung **2i** wird hier nicht beobachtet.

Zur Konstitution der (2-Methyl-1-propenyloxy)borane

Die Konstitution der Produkte **2a–o** folgt vorwiegend aus den NMR-Spektren (Tab.), insbesondere auch die Festlegung, daß Produkte vom Typ **2** und nicht vom hierzu tautomeren Typ **1**, $\text{XX}'\text{B}-\text{CMe}_2-\text{COY}$, vorliegen.

Tab.: NMR-Signale (δ -Werte) der (2-Methyl-1-propenyloxy)borane $\text{Me}_2\text{C}=\text{CY}-\text{OBXX}'\text{2}$

	¹ H-NMR (in CCl_4 , 2g in CDCl_3 ; TMS intern; in Klammern rel. Intensitäten)			¹¹ B-NMR (in CCl_4 , 2g in CDCl_3 ; $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ extern)	¹³ C-NMR (in CDCl_3 ; TMS intern)				
	CMe_2	XX'	Y		CMe_2	CMe_2	COY	XX'	Y
2a	1.63 (3) 1.81 (3)	0.52 (6)	—	57.2	18.14 22.15	116.12	125.10	5.98	—
b	1.55 (3) 1.73 (3)	0.93 (10)	—	54.5	18.08 22.08	115.90	124.90	7.34 11.35	—
c	1.67 (3) 1.77 (3)	7.60 (10)	—	a)	b)				
d	1.62 (3) 1.76 (3)	2.76 (3) 2.83 (3)	—	24.6	b)				
e	1.62 (6) 1.76 (6)	0.42 (3)	—	32.8	18.02 22.02	117.46	122.62	3.43	—
f	1.75 (9) 1.84 (9)	—	—	17.5	18.02 22.02	118.79	120.80	—	—
g	1.51 (6)	—	3.25 (3) 3.30 (3)	6.8	22.21	41.70	188.40	—	37.19 37.74
h	1.38 (3) 1.57 (3)	0.40 (6)	3.41 (3)	54.2	b)				
i	1.42 (3) 1.60 (3)	0.92 (10)	3.46 (3)	53.1	16.08 16.87	92.28	151.07	7.58 12.50	56.20
j	1.37 (3) 1.48 (3)	2.51 (12)	3.40 (3)	25.4	16.50	88.34	151.19	38.41	56.06
k	1.38 (3) 1.53 (3)	2.66 (6) 0.16 (3)	3.28 (3)	31.6	16.13 16.74	90.58	151.26	35.67 ^{c)} 38.34	55.27
l	1.42 (3) 1.58 (3)	0.40 (6)	1.17 (6) ^{d)} 4.10 (1) ^{d)}	52.9	16.87	94.10	149.25	5.22	22.45 70.86
m	1.38 (3) 1.52 (3)	0.87 (10)	1.13 (6) ^{d)} 3.97 (1) ^{d)}	52.6	b)				
n	1.65 (3) 1.67 (3)	2.72 (12)	2.63 (6)	24.8	b)				
o	1.39 (3) 1.65 (3)	2.66 (6) 0.11 (3)	2.35 (6)	31.3	21.48 21.90	100.15	145.28	38.46 ^{c)} 40.94	44.26

a) Das Signal wird nicht genügend scharf aufgelöst.

b) Die ¹³C-NMR-Spektren von **2c**, **d**, **h**, **i**, **l**, **m**, **n** wurden nicht vermessen.

c) NMe_2 -¹³C-Signale, das BMe -¹³C-Signal erscheint unscharf bei δ ca. — 3.

d) $J = 6.0$ Hz (**2l**) bzw. 6.4 Hz (**2m**).

Die ¹¹B-NMR-Signale sind typisch für die Zahl der das Bor koordinierenden organischen Reste: zwei Alkylgruppen bei **2a**, **b**, **h**, **i**, **l**, **m**, eine Alkylgruppe bei **2e**, **k**, **o** sowie keine Alkylgruppe bei **2d**, **f**, **j**, **n**³⁾. Das ¹¹B-Signal von **2g** steht mit keinem der primär durch Bromo- oder Aminoborierung der CC- oder der CO-Bindung zu erwartenden 4 Produkte in Einklang; vielmehr scheint hier eine Verbindung mit vierfach koordiniertem Bor vorzuliegen³⁾.

Wir legen zunächst Argumente für die Konstitution von **2g** vor. Daß **2g** ein Amino- und nicht ein Bromoborierungsprodukt darstellt, folgt aus der Konstitution des Verseifungsprodukts, dem *N,N*-Dimethylisobutyramid. Daß die aus dem ^{11}B -NMR-Signal folgende Vierfach-Koordination am Bor, die auch für den hohen, oberhalb der Zersetzungstemperatur liegenden Schmelzpunkt verantwortlich zu machen ist, nicht auf eine intermolekulare Wechselwirkung zurückzuführen ist, ergibt sich aus der osmotrischen Molmassenbestimmung in CH_2Cl_2 . Das ^{11}B -NMR-Signal bleibt beim Erhitzen von **2g** bis zur Zersetzung im Verschiebungsbereich, der für vierfach koordiniertes Bor charakteristisch ist. Anders verhält sich die NMe_2 -Gruppe: Bei Raumtemperatur sind die beiden Me-Gruppen offenbar magnetisch ungleichwertig, was mit der vorgeschlagenen Konstitution übereinstimmt, aber eine zunächst denkbare BN-Koordination mit exocyclischer C=O-Bindung ausschließt; in diesem Falle wären die beiden *N*-Methylgruppen aus demselben Grunde magnetisch gleichwertig, aus dem es die beiden C-Methylgruppen sind, deren ^1H -NMR-Signale ebenso wenig aufspalten wie ihre ^{13}C -NMR-Signale. Beim Erhitzen fallen die beiden *N*-Methylprotonen-Signale zusammen, da die NMe_2 -Gruppe sich genügend rasch um die C=N-Achse dreht, ohne daß die Vierring-Konstitution zusammenbricht; die Koaleszenz der Signale ist reversibel, die Koaleszenztemperatur liegt bei 90°C . (Nebenbei setzt allerdings bei 90°C auch schon der oben erwähnte Verharzungsprozeß ein.) Auch die ^{13}C -NMR-Signale von **2g** stehen mit der postulierten Konstitution in Einklang. Die Zuordnung der ^{13}C -Signale der C- und N-gebundenen Methylgruppen stimmt mit der Zuordnung in der Literatur über analoge Substanzen überein^{4,5)}, die der ersteren Signale auch mit der für die anderen Produkte **2** getroffenen entsprechenden Zuordnung; die Aufspaltung der letzteren Signale mußte aufgrund der postulierten Konstitution erwartet werden. Bei der Zuordnung des wenig intensiven COY-Signals in **2g** kann man vom Signal bei $\delta = 169.5$ für das Carboxamid-C-Atom im vergleichbaren *N,N*-Dimethylacetamid ausgehen⁵⁾; die demgegenüber geringe Tieffeldverschiebung bei **2g** läßt sich dann als Folge des bekannten Verzweigungseffekts benachbarter Alkylgruppen und aus der positiven Partialladung im Bereich der Carboxamid-Gruppierung plausibel erklären. Auch die Zuordnung des CMe_2 -Signals ist für tertiäre C-Atome nicht ungewöhnlich; die Breite dieses Signals kann auf die Nachbarschaft eines B-Atoms zurückgeführt werden. Mit anderen Konstitutionsmöglichkeiten für **2g** lassen sich die gefundenen ^{13}C -Signale nicht in Übereinstimmung bringen.

Bei den Verschiebungen der übrigen Produkte **2** entspricht die Zuordnung der ^1H - und der ^{13}C -NMR-Signale für die B-, C-, N- und O-gebundenen Alkylgruppen der Erfahrung⁵⁻¹⁰⁾. Die Aufspaltung der ^1H - und ^{13}C -Methyl-Signale der CMe_2 -Gruppe ist für eine Konstitution vom Typ **2** charakteristisch und schließt den Typ **1** aus; im Falle von **2i** und **2l** ist eine solche Aufspaltung nicht aufgelöst, deutet sich aber in einer starken Signalverbreiterung an. Die Zuordnung der ^{13}C -Signale der beiden olefinischen C-Atome entspricht analogen Literaturbefunden^{5,6)}.

Für die Protonen der B-NMe_2 -Gruppe erwartet man eine NMR-Aufspaltung, wenn die BN- π -Bindungsanteile genügend stark sind, um eine Rotation der NMe_2 -Gruppe um die BN-Bindung zu verhindern. Dies ist bei **2d** der Fall, nicht aber bei **2j** und **2n**, wo sich die π -Wechselwirkung auf drei π -bindungsfähige Liganden verteilt. Im Falle von **2k** und **2o** beobachtet man offenbar aus Zufall keine Aufspaltung jener Signale in CCl_4 .

(s. Tab), die aber in CDCl_3 oder $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ sehr wohl aufspalten. Erwartungsgemäß korrespondieren die ^1H - und die ^{13}C -NMR-Aufspaltungen der $B\text{-NMe}_2$ -Gruppen.

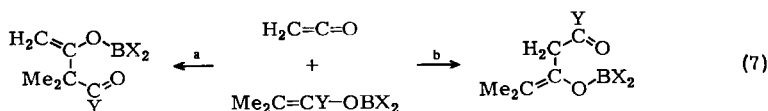
Eine besondere Eigenschaft zeigt die Substanz **2d**, die beim Stehenlassen auskristallisiert. Die in CCl_4 gelösten Kristalle ergeben andere ^1H -NMR-Spektren als **2d**: Einem in bezug auf **2d** nicht verschobenen Paar von CMe_2 -Protonensignalen steht ein nicht mehr aufgespaltenes, aber breites Singulett der NMe_2 -Protonensignale bei $\delta = 2.53$ gegenüber. Das ^{11}B -NMR-Signal der Kristalle findet man bei $\delta = 6.2$. Offenbar liegt ein kristallines BN-Assoziat von **2d** vor; da **2d** im BN-Bereich ähnlich koordiniert ist wie Me_2NBCl_2 , dessen bereitwillige Dimerisation zum BN-Vierring bekannt ist¹¹⁾, nehmen wir auch für **2d** eine ähnliche Konstitution des Dimeren an. Bei 70°C bildet sich aus dem Assoziat das monomere **2d** mit meßbarer Geschwindigkeit zurück. Kompliziert werden die Verhältnisse dadurch, daß stets geringe Mengen der Eduktkomponenten Me_2NBCl_2 und $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ vorhanden sind, die infolge ihrer langsamen Dimerisation bzw. Polymerisation einen allmählichen Zerfall von **2d** und seinem kristallinen Addukt bewirken.

In den Massenspektren der Verbindungen **2a–o** ist der Molekülpeak der jeweils massenhöchste. In allen Spektren wird das Dimethylketen-Kation als intensiver Peak abgebildet. Die Verbindungen **2c, d**, die am leichtesten einen thermischen Zerfall in die Bildungskomponenten erfahren (s. o.), geben auch im Massenspektrum intensive Peaks für das Kation der Boran-Komponente XX'BY .

In den IR-Spektren der Verbindungen **2** liegen die charakteristischen CC-Doppelbindungsbanden bei 1665 (**2a–c**), 1685 (**2d, n**), 1670 (**2e, f**), 1690 (**2o**) bzw. 1710 cm^{-1} (**2h–m**); zum Vergleich: $\nu_{\text{CC}}\ 1706\text{ cm}^{-1}$ in $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})_2$ ¹²⁾. Erwartungsgemäß sind die CC-Banden scharf und – im Gegensatz zu solchen Banden im Falle gleicher Olefinhälften – recht intensiv. Die erwartungsgemäß breite und intensive Carboxamid-Bande von **2g** liegt bei 1685 cm^{-1} .

Addition einiger (2-Methyl-1-propenyloxy)borane an Keten

Wir setzten die (Vinyloxy)borane **2a, c, f, j** sowie das literaturbekannte, auf anderen als den hier beschriebenen Wegen erhältliche (Vinyloxy)boran $\text{HMeC}=\text{CPh}-\text{OEt}$ ¹³⁾ mit Keten um. Dabei war entweder eine (4 + 2)-Cycloaddition zwischen dem (Vinyloxy)boran und der Keten-CO-Bindung (Weg a) oder eine Addition der CY-Bindung des (Vinyloxy)borans an die Keten-CC-Bindung (Weg b) zu erwarten [Gl. (7)].

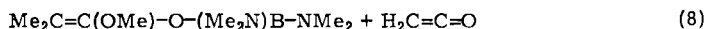


Eine Entscheidung zwischen ähnlichen Alternativen war russischen Autoren schon im Falle der (Vinyloxy)silane geglückt, und zwar zugunsten des zu a analogen Weges¹⁴⁾. Die Methanolyse der Additionsprodukte sollte im Falle von Weg a den 2,2-Dimethyl-3-oxobuttersäure-methylester und im Falle von Weg b den 4-Methyl-3-oxovaleriansäure-methylester ergeben.

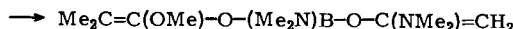
Durch Lösungen der genannten Verbindungen **2** wurde bei 0°C in CCl_4 so lange Keten geleitet, bis kein Edukt **2** mehr nachweisbar war; im Falle von $\text{HMeC}=\text{CPh}-\text{OEt}$ ¹³⁾

wurde keine Umsetzung – auch nicht in siedendem CCl_4 – beobachtet. In den anderen Fällen wurde die Reaktionslösung mit einem kleinen Überschuß an wasserfreiem Methanol versetzt und die nach einer groben Destillation u. a. den gesuchten Ester enthaltende Fraktion mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie getrennt. Die Konstitution einer Fülle von Nebenprodukten wurde nicht aufgeklärt, jedoch war darunter kein 4-Methyl-3-oxovaleriansäure-methylester. Der gefundene Ester hatte die Summenformel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum handelt es sich um das Methanolyseprodukt $\text{Me}-\text{CO}-\text{CMe}_2-\text{CO}_2\text{Me}$, das sich aus Weg a ergeben haben muß: $\delta = 1.32$ (s; 6H, CMe_2), 2.09 (s; 3H, CCH_3), 3.72 (s; 3H, OCH_3).

Im Falle von **2a** hatte sich nicht die gesamte Edukt-Menge mit Keten umgesetzt, so daß bei der Methanolyse neben dem eben erwähnten Ester noch Isobuttersäure-methylester als Produkt der Methanolyse von **2a** gefunden wurde. Im Falle von **2j** entdeckten wir neben dem gesuchten Dimethyloxobuttersäureester in größerer Menge als diesen sowohl Isobuttersäure-methylester als auch *N,N*-Dimethylacetamid; wir vermuten, daß sich neben einer Reaktion nach Weg a eine Aminoborierung der CO-Bindung von Keten ereignet hat [Gl. (8)].



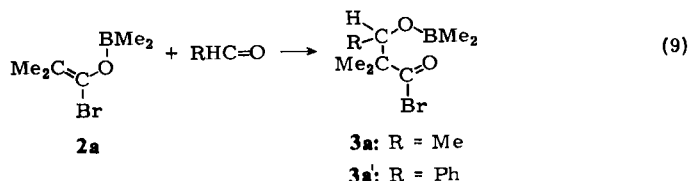
2j



Ersetzt man in den Produkten der oben skizzierten Wege a und b die CMe_2 -Gruppierung durch die CH_2 -Gruppierung, so werden die Produkte, aber nicht die zu ihnen führenden Wege identisch. Derartige Produkte erhielten wir u. a. bei der Aminoborierung von Keten mit Boranen $\text{R}_2\text{B}-\text{NMe}_2$ im Verhältnis 2:1 und konnten zwischen den Wegen a und b nicht unterscheiden²⁾. Wegen des hier geglückten Hinweises zugunsten von Weg a erscheint es uns naheliegend, aus Analogiegründen auch dort den Weg a anzunehmen.

Addition von (1-Brom-2-methyl-1-propenyloxy)dimethylboran an Aldehyde

Die (4 + 2)-Addition von (Vinyloxy)boranen an CO-Doppel- und CN-Dreifachbindungen ist eine bekannte Reaktion, die hauptsächlich unter den synthetischen Aspekten einer CC-Verknüpfung untersucht wurde, wobei weniger die primären Addukte interessierten, als vielmehr deren Folgeprodukte, vor allem deren Verseifungsprodukte^{15, 16)}. Wir haben das (Vinyloxy)boran **2a** in Diethylether bei Raumtemperatur mit Acet- und mit Benzaldehyd umgesetzt und dabei in Ausbeuten von 63 bzw. 64% die erwarteten destillierbaren Addukte **3a** bzw. **3a'** erhalten [Gl. (9)].



Die Konstitution von **3a** und **3a'** folgt u. a. wieder aus den NMR-Spektren in CCl_4 . ^1H -NMR, **3a**: $\delta = 0.43$ (s; 6H, BMe_2), 1.14 (d, $J = 7.6$ Hz; 3H, CMe), 1.19 (s; 3H, CMe_2 I), 1.25 (s; 3H, CMe_2 II), 4.46 (q, $J = 7.6$ Hz; 1H, CH); **3a'**: $\delta = 0.42$ (s; 6H, BMe_2), 1.03 (s; 3H, CMe_2 I), 1.30 (s; 3H, CMe_2 II), 5.53 (s; 1H, CH), 7.35 (s; 5H, Ph). Charakteristisch ist unter anderem die magnetische Ungleichwertigkeit der beiden CMe_2 -Methylgruppen als Folge des benachbarten Asymmetriezentrums. Die ^{11}B -NMR-Signale von **3a** und **3a'** bei $\delta = 53.7$ bzw. 54.8 zeigen, daß zwischen dem O-Atom der COBr-Gruppe und dem B-Atom keine Koordination besteht; das basischere O-Atom der CONPh_2 -Gruppe gibt in einem vergleichbaren Fall zu einer derartigen Koordination Veranlassung²⁾. Die für Carbonsäurehalogenide charakteristische CO-Valenzschwingung findet man in beiden Fällen bei 1820 cm^{-1} .

Bei der Methanolyse von **3a** entsteht der erwartete 3-Hydroxy-2,2-dimethylbuttersäure-methylester nur zu 10%, neben der in 20proz. Ausbeute erhaltenen entsprechenden freien Säure; die Hauptmenge an **3a** verbleibt im polymeren Material, offenbar einem Polymerisat des ungesättigten Esters $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CMe}_2-\text{CO}_2\text{Me}$, der durch HBr-katalysierte Dehydratisierung aus dem entsprechenden Hydroxyester leicht entstehen kann; das dabei frei werdende Wasser steckt in der beobachteten freien Säure. Den Methylester kann man von der freien Säure nicht ohne weiteres vollständig trennen, während die freie Säure durch Destillation in reiner Form isoliert wird. Die Methanolyse von **3a'** führt in 75proz. Ausb. zum 3-Hydroxy-2,2-dimethyl-3-phenylpropionsäure-methylester.

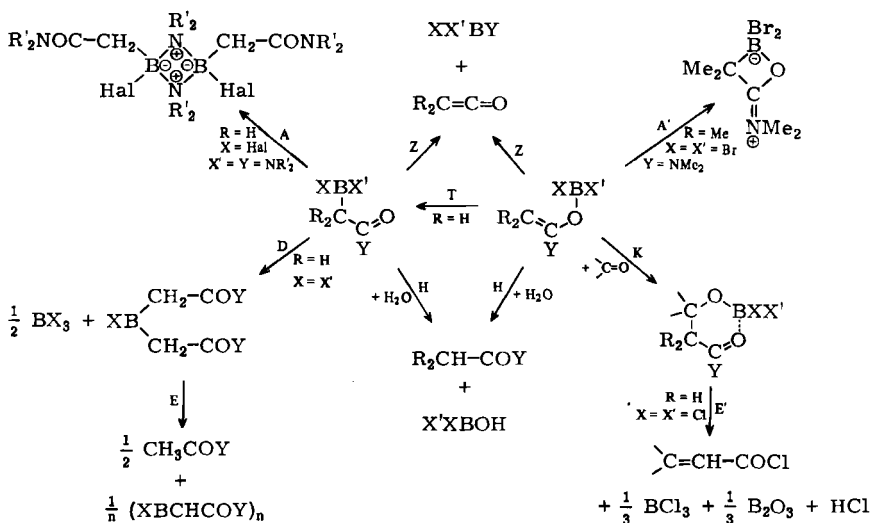
Setzt man **2a** mit Aceton um, so beobachtet man eine langsame, nur zu harzigen Produkten führende Reaktion. Mit Methylformiat reagiert **2a** selbst in der Siedehitze des Gemisches nicht.

Diskussion der Ergebnisse

Keines der hier beschriebenen (2-Methyl-1-propenyloxy)borane mit verschiedenen 1-ständigen elektronegativen Gruppen zeigte Anzeichen zur Umlagerung in das tautomere (1,1-Dimethyl-2-oxoethyl)boran (Weg T im folgenden Schema). In Analogie zu den (Vinyl)boranen^{1,2)} hätten solche Anzeichen entweder im Fassen des Tautomeren vom Typ 1 selbst oder aber im Fassen von Folgeprodukten von 1 bestehen können, etwa eines dimeren Assoziats von 1 (Schritt A) oder der Produkte einer Dismutierung mit nachfolgender Eliminierung (Wege D und E). Die Begründung liegt auf der Hand: ein tertiäres C-2-Atom ist im Gegensatz zu einem primären für die Bindung einer Borylgruppe zu sperrig.

Ein Kuriosum stellt in diesem Zusammenhang die durch intramolekulare Assoziation (Weg A') entstandene Verbindung **2g** dar: dieser Typ verkörpert den Übergangszustand der einstufigen Umlagerung von **2** in **1**, wie wir sie für die (Vinyloxy)borane $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})-\text{OBR}(\text{NMe}_2)$ gefunden hatten¹⁾. Daß eine solche Konstitution trotz des sperrigen tertiären Bor-Liganden hier stabil wird, hat man der Eigenheit der Liganden X, X' und Y zu danken: der Ligand $\text{Y} = \text{NMe}_2$ kann die Doppelbindung in der Iminium-Form besonders günstig übernehmen und wird darin vom benachbarten O-Atom unterstützt, und das B-Atom in **2g** wäre ohne die Bindung zum tertiären C-Atom besonders stark ungesättigt, wie es erfahrungsgemäß immer der Fall ist, wenn schwerere Halogen-Liganden ans dreifach koordinierte Bor gebunden sind. Auch die oben erwähnte Assoziation von **2d** sowie die früher beschriebenen Assoziationen von **1** (Weg A)²⁾ verdanken

ihre Triebkraft dem borgebundenen schwereren Halogen (Cl, Br, I), das die Lewis-Acidität am Bor induktiv fördert, ohne sie mesomer stark zu lähmen.



Da unseren Verbindungen $\text{Me}_2\text{C}=\text{CY}-\text{OBXX}'$ der Schritt T und seine Folgeschritte versagt sind, bleibt als Möglichkeit für ihren thermischen Zerfall nur der Übergang in die Komponenten $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ und YBXX' (Weg Z), aus denen wir sie zum Teil dargestellt hatten. Warum der sperrige Ligand $\text{Y} = o\text{-MeC}_6\text{H}_4$ und die Bor-Liganden $\text{X} = \text{X}' = \text{Ph}$ den Weg Z so ausgeprägt fördern, können wir nicht erklären. Auch die Verbindung $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Me}$ (Typ 1) zerfällt schneller als andere Verbindungen $\text{R}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Me}$ nach Weg Z¹¹.

Die Kondensation mit Carbonyl-Verbindungen – mit Aldehyden ebenso wie mit Keten selbst – scheint eine für (Vinyloxy)borane typische Reaktion zu sein (Weg K). Durch sie werden (Vinyloxy)borane für synthetische Zwecke interessant^{15, 16}. Eine ähnliche Kondensation vermuten wir als Zwischenreaktion auch bei der Reaktion zwischen den 3 Komponenten Trichlorboran, Keten und Carbonylverbindung, über die wir vor einiger Zeit berichteten¹⁷, nur daß in diesem Falle das Kondensationsprodukt nicht stabil ist und unter Eliminierung (Weg E') von HCl und „CIBO“ in das ungesättigte Säurechlorid $>\text{C}=\text{CH}-\text{COCl}$ übergeht.

Ebenfalls synthetisches Interesse kann die Hydrolyse (Weg H) jener Verbindungen $\text{R}_2\text{B}-\text{CHR}-\text{COY}$ (1) oder $\text{RHC}=\text{CY}-\text{OBR}_2$ (2) für sich beanspruchen, die aus Halogenenolaten $\text{HalCH}=\text{CY}=\text{O}^\ominus$ ¹⁸ oder aus Carbonyldiazoalkanen $\text{N}_2\text{CH}=\text{CY}=\text{O}$ ¹⁹ mit BR_3 unter CC-Verknüpfung gewonnen werden, ohne daß die Zwischenprodukte 1 oder 2 dabei isoliert zu werden brauchen. Das interessierende Hydrolyseprodukt RCH_2-COY kann aus 1 ebenso gut wie aus 2 entstehen; im Lichte der hier gefundenen starken Abhängigkeit der Bildung der Tautomeren 1 von der Sperrigkeit des C-2-Atoms erscheint uns die Konstitution 2 im Falle sekundärer C-2-Atome plausibler zu sein, doch müßte diese Frage noch im Detail überprüft werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle borhaltigen Substanzen wurden unter Ausschluß von Luft gehandhabt. Die eingesetzten Lösungsmittel wurden auf dem üblichen Wege getrocknet und dann mit Stickstoff gesättigt. Die C-, H- und N-Analysen wurden mittels mikroanalytischer Verbrennung, die B-Analysen flammenphotometrisch und die Halogen-Analysen argentometrisch ausgeführt. An Meßinstrumenten wurden ein Jeol JNM-PS-100-NMR-Spektrometer, ein Perkin-Elmer-IR-Gitterspektrometer Modell G 21 und ein Varian MAT-CH 5-Massenspektrometer eingesetzt. Wenn nicht anders angegeben, wurden NMR-Daten anhand von Lösungen in CCl_4 bei üblicher Standardisierung gewonnen.

Bromdimethylboran²⁰⁾, Dibrommethylboran²¹⁾, Bromdiethylboran¹¹⁾, Bromdiphenylboran²²⁾, Dichlor(dimethylamino)boran¹¹⁾, Dibrom(dimethylamino)boran²³⁾, Brombis(dimethylamino)boran²⁴⁾, Brom(dimethylamino)methylboran²¹⁾, Keten²⁵⁾, Dimethylketen²⁶⁾ und die Ester und Amide der 2-Bromisobuttersäure wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt, bei allen übrigen Ausgangsverbindungen handelt es sich um handelsübliche Substanzen.

Zur Synthese der Verbindungen **2a**–**g** setzt man jeweils eine Lösung von 12.0 g (171 mmol) Dimethylketen in 400 ml Ether ein.

(1-Brom-2-methyl-1-propenyloxy)dimethylboran (**2a**): Bei -30°C kondensiert man 14.0 g (116 mmol) Me_2BBr unter intensivem magnetischem Rühren zur Lösung von Dimethylketen. Nach 1 h weiterem Rühren wird auf Raumtemp. erwärmt und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Bei Sdp. $34-37^\circ\text{C}/15$ Torr destillieren 20.3 g (91.8%) **2a**.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BBrO}$ (190.9) Ber. C 37.75 H 6.34 B 5.66 Br 41.86
Gef. C 37.89 H 6.21 B 5.86 Br 41.24

(1-Brom-2-methyl-1-propenyloxy)diethylboran (**2b**): Unter magnetischem Rühren werden 17.9 g (120 mmol) Et_2BBr bei -30°C zur Dimethylketen-Lösung getropft. Nach 6 h hat sich die Lösung entfärbt, der Ether wird abgezogen, und bei Sdp. $55^\circ\text{C}/2$ Torr destillieren 17.4 g (66.1%) **2b**.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{BBrO}$ (218.9) Ber. C 43.89 H 7.37 B 4.94 Br 36.50
Gef. C 43.85 H 7.13 B 4.46 Br 35.75

(1-Brom-2-methyl-1-propenyloxy)diphenylboran (**2c**): Bei Raumtemp. werden 18.2 g (74.4 mmol) Ph_2BBr tropfenweise unter Rühren zur Dimethylketen-Lösung gegeben. Man läßt 24 h stehen und destilliert das Lösungsmittel ab. Bei $76-110^\circ\text{C}/0.001$ Torr erhält man 13.2 g eines Gemisches aus **2c** und Ph_2BBr . Die Ausb. an reinem **2c** beträgt laut ^1H -NMR-Spektrum 9.2 g (39.3%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BBrO}$ (315.0) Ber. C 61.00 H 5.12 B 3.43 Br 25.37
Gef. C 59.72 H 4.85 B 3.71 Br 26.92

Chlor(1-chlor-2-methyl-1-propenyloxy)(dimethylamino)boran (**2d**): 13.9 g (110.5 mmol) Cl_2BNMe_2 werden bei Raumtemp. zur Dimethylketen-Lösung getropft. Man läßt 48 h stehen, zieht das Lösungsmittel ab und destilliert über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne. Bei $40-45^\circ\text{C}/0.001$ Torr fallen 7.2 g (33.3%) **2d** an.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BCl}_2\text{NO}$ (195.9) Ber. C 36.79 H 6.17 B 5.52 Cl 36.19 N 7.15
Gef. C 35.55 H 6.43 B 5.27 Cl 35.41 N 8.08

Bis(1-brom-2-methyl-1-propenyloxy)methylboran (**2e**): 12.3 g (66.3 mmol) MeBBr_2 kondensiert man bei -70°C zur Dimethylketen-Lösung. Nach 3 stdg. Rühren bei -30°C ist die gelbgrüne Farbe des Dimethylketens verschwunden, und man entfernt den Ether bei Raumtemp. Bei $58-65^\circ\text{C}/0.01$ Torr gehen 10.8 g (50.1%) **2e** über.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{BBr}_2\text{O}_2$ (325.8) Ber. C 33.18 H 4.64 B 3.32 Br 49.05
Gef. C 33.29 H 4.90 B 3.12 Br 48.67

Tris(1-brom-2-methyl-1-propenyloxy)boran (2f): Unter heftigem magnetischem Rühren tropft man bei -70°C 13.1 g (52.3 mmol) BBr_3 zur Dimethylketen-Lösung. Nach 2 h bei -30°C werden das Lösungsmittel und die Nebenprodukte bei 0.001 Torr und einer Badtemp. von 90°C abdestilliert. Es verbleiben 12.7 g (52.7%) hochviskoses, gelbliches 2f. Das Produkt läßt sich unter teilweiser Zersetzung bei $95-110^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr destillieren.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BBr}_3\text{O}_3$ (460.8) Ber. C 31.28 H 3.94 B 2.35 Br 52.02
Gef. C 32.50 H 4.15 B 2.17 Br 50.13

2,2-Dibrom-4-dimethylimino-3,3-dimethyl-1,2-oxaboratacyclobutan (2g): Zur Dimethylketen-Lösung tropft man bei -70°C unter Rühren 16.0 g (74.6 mmol) Br_2BNMe_2 . Man läßt die Lösung über Nacht bei Raumtemp. magnetisch rühren. Ein farbloser Festkörper fällt aus; er wird bei -10°C abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Man erhält 14.8 g (69.7%) 2g in Form farbloser Kristalle, Schmp. 120°C (Zers.).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BBr}_2\text{NO}$ (284.8) Ber. C 25.30 H 4.25 B 3.80 Br 56.12 N 4.92
Gef. C 24.88 H 4.43 B 4.06 Br 55.81 N 4.89

Umsetzung von 2-Bromisobuttersäure-methylester mit Zink: In einem 250-ml-Kolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter befinden sich 7.0 g (107 mmol) Zinkspäne. Unter Rühren tropft man 18.1 g (100 mmol) 2-Bromisobuttersäure-methylester in 100 ml Ether zu. Falls die Reaktion nicht sofort anspringt, gibt man einen Tropfen Brom zu den Zinkspänen. Unter leichtem Sieden ist die Reaktion nach 3 h beendet. Es verbleiben 1–1.5 g Zink. Diese Lösung wird zur Synthese von 2h–k eingesetzt.

(1-Methoxy-2-methyl-1-propenyloxy)dimethylboran (2h): Zur Zinkbromidenolat-Lösung kondensiert man bei -30°C unter magnetischem Rühren 12.0 g (99.4 mmol) Me_2BBr . Nach 2 h bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgezogen und das Produkt bei 0.001 Torr vom Zinkbromid abkondensiert. Bei Sdp. $52^{\circ}\text{C}/55$ Torr destillieren 7.3 g (51.8%) 2h.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{BO}_2$ (142.0) Ber. C 59.21 H 10.65 B 7.61 Gef. C 59.33 H 9.92 B 6.95

Diethyl(1-methoxy-2-methyl-1-propenyloxy)boran (2i): 14.5 g (97.5 mmol) Bromdiethylboran gibt man bei -30°C tropfenweise zur Zinkbromidenolat-Lösung, läßt 2 h bei Raumtemp. stehen, zieht den Ether ab und kondensiert bei 0.001 Torr und 60°C Badtemp. das Boran vom Zinkbromid ab. Bei Sdp. $52^{\circ}\text{C}/2$ Torr destillieren 11.7 g (70.6%) 2i.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{BO}_2$ (170.1) Ber. C 63.57 H 11.26 B 6.36 Gef. C 61.76 H 11.23 B 5.98

Bis(dimethylamino)(1-methoxy-2-methyl-1-propenyloxy)boran (2j): Bei Raumtemp. läßt man 16.0 g (89.5 mmol) $\text{BrB}(\text{NMe}_2)_2$ unter Rühren zur Zinkbromidenolat-Lösung tropfen. Nach 1 h Reaktionszeit wird von den verbleibenden Zinkresten (1.3 g) dekantiert und der Ether abgezogen. Der zurückbleibende amorphe Brei wird zweimal intensiv mit 50 ml Hexan gerührt und die Lösung jeweils vom Zinkbromid dekantiert. Bei Sdp. $35-38^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr destillieren 14.7 g (82.2%) 2j.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{O}_2$ (200.1) Ber. C 54.03 H 10.58 B 5.40 N 14.00
Gef. C 53.72 H 10.92 B 4.91 N 14.25

Dimethylamino(1-methoxy-2-methyl-1-propenyloxy)methylboran (2k): Man tropft 11.5 g (76.8 mmol) MeBrBNMe_2 bei Raumtemp. zur Zinkbromidenolat-Lösung. Nach 1 h wird von den zurückbleibenden Zinkspänen (1.1 g) dekantiert und wie bei 2j beschrieben aufgearbeitet. Bei Sdp. $53^{\circ}\text{C}/2$ Torr destilliert man 6.8 g (51.8%) 2k.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BNO}_2$ (171.0) Ber. C 56.18 H 10.61 B 6.32 N 8.19
Gef. C 56.50 H 10.71 B 6.07 N 7.82

Umsetzung von 2-Bromisobuttersäure-isopropylester mit Zink: 20.9 g (100 mmol) 2-Bromisobuttersäure-isopropylester werden in 100 ml Ether gelöst und zu 7.0 g (107 mmol) Zinkspänen

getropft. Die Reaktion läuft unter gelindem Rückfluß nicht ganz vollständig ab. Sobald die Reaktion nachläßt, wird in der Kälte das entsprechende Bromboran zugegeben. Anschließend löst sich das Zink fast vollständig auf. Diese Lösung wird zur Synthese von **2l, m** eingesetzt.

(1-Isopropoxy-2-methyl-1-propenyloxy)dimethylboran (**2l**): Bei -30°C kondensiert man unter heftigem Rühren 11.2 g (92.8 mmol) Me_2BBr zur Zinkbromidenolat-Lösung. Nach Auftauen auf Raumtemp. setzt eine schwache Reaktion ein. Nach 2 h Reaktionszeit zieht man das Lösungsmittel ab, extrahiert zweimal mit 50 ml Hexan und destilliert. Man erhält bei Sdp. $60^{\circ}\text{C}/31$ Torr 5.8 g (36.8%) **2l**.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{BO}_2$ (170.1) Ber. C 63.57 H 11.26 B 6.36 Gef. C 62.87 H 11.01 B 6.98

Diethyl(1-isopropoxy-2-methyl-1-propenyloxy)boran (**2m**): Die Zinkbromidenolat-Lösung wird auf -30°C abgekühlt, und unter Rühren werden 13.6 g (91.5 mmol) Et_2BBr zugetropft. Man arbeitet wie bei **2l** auf und destilliert bei Sdp. $105^{\circ}\text{C}/50$ Torr 12.0 g (66.3%) **2m**.

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{BO}_2$ (198.1) Ber. C 66.69 H 11.70 B 5.46 Gef. C 65.87 H 11.23 B 5.25

Umsetzung von 2-Brom-N,N-dimethylisobutyramid mit Zink: Zu 7.0 g Zinkspänen tropft man eine Lösung von 19.4 g (100 mmol) 2-Brom-N,N-dimethylisobutyramid in 150 ml Ether. Nach kurzem Erwärmen beginnt eine Reaktion, in deren Verlauf sich harzige Nebenprodukte abscheiden. Um das entstehende Zinkbromidenolat sofort in das (Vinyloxy)boran zu überführen, gibt man gleichzeitig mit dem Amid das Boran hinzu. Der Polymerisation des Zinkbromidenolats muß durch Einsatz einer geringeren Menge an Bromboran Rechnung getragen werden.

Bis(dimethylamino)(1-dimethylamino-2-methyl-1-propenyloxy)boran (**2n**): Unter magnetischem Rühren gibt man tropfenweise 9.4 g (52.6 mmol) $\text{BrB}(\text{NMe}_2)_2$ in die Enolat-Lösung. Nach Abklingen der Wärmentswicklung läßt man 1 h bei Raumtemp. stehen und arbeitet die Lösung ähnlich wie bei **2l** auf. Bei Sdp. $50-65^{\circ}\text{C}/0.4$ Torr destillieren 2.4 g (21.4%) **2n**.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{BN}_3\text{O}$ (213.1) Ber. C 56.36 H 11.35 B 5.07 N 19.72
Gef. C 56.13 H 11.42 B 5.23 N 19.18

Dimethylamino(1-dimethylamino-2-methyl-1-propenyloxy)methylboran (**2o**): Man gibt tropfenweise 8.0 g (53.4 mmol) MeBrBNMe_2 in die Enolat-Lösung. Nach 1 h arbeitet man das Reaktionsgemisch ähnlich wie bei **2l** auf. Man erhält bei Sdp. $45-48^{\circ}\text{C}/1$ Torr 5.95 g (60.1%) **2o**.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{O}$ (184.1) Ber. C 58.72 H 11.50 B 5.87 N 15.22
Gef. C 58.12 H 11.96 B 5.85 N 15.70

Umsetzung von Bromdiphenylboran und 2-Bromisobuttersäure-methylester mit Zink: Zu einer Lösung, die aus 7.0 g Zinkspänen und 17.9 g (98.8 mmol) 2-Bromisobuttersäure-methylester in 100 ml Ether entstanden ist, tropft man 23.1 g (94.4 mmol) Ph_2BBr . Nach 2 h ist die leicht exotherme Reaktion beendet, man dekantiert von restlichem Zink (1.2 g), zieht das Lösungsmittel ab und behandelt den Rückstand zweimal mit 50 ml CCl_4 . Die Lösung wird destilliert; in die mit Trockeneis gekühlte Vorlage sublimieren bei $35^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr 5.1 g (77.2%) elementaranalytisch reines 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandion²⁷⁾, Schmp. $114-115^{\circ}\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.29$; IR (KBr): 1760 cm^{-1} (CO). Bei $95-98^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr gehen 9.6 g (51.9%) eines Gemisches aus Methoxydiphenylboran und Ethoxydiphenylboran, einem Ether-Spaltprodukt, im Verhältnis 5:1 über, identifiziert im Gemisch durch $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren.

Umsetzung von Bromdiphenylboran und 2-Bromisobuttersäure-isopropylester mit Zink: Man stellt aus 7.0 g Zink und 21.0 g (100.5 mmol) 2-Bromisobuttersäure-isopropylester in 100 ml Ether eine Zinkbromidenolat-Lösung her. Dazu werden 16.1 g (65.8 mmol) Ph_2BBr getropft. Nach 2 h dekantiert man von den Zinkresten (1.8 g), zieht das Lösungsmittel ab und verfäht wie oben. Bei $30-45^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr sublimieren 3.2 g (69.5%) 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandion, identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenvergleich (s. o.). Bei $86-102^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. erhält man 3.9 g eines

Gemisches von (*Isopropoxy*)*diphenylboran* und dem Ether-Spaltprodukt *Ethoxydiphenylboran*, nachgewiesen im Gemisch anhand des $^1\text{H-NMR}$ - und des Massenspektrums.

Umsetzung von Bromdiethylboran und 2-Bromisobuttersäure-o-tolyester mit Zink: Aus 7.0 g Zink und 23.7 g (92.2 mmol) 2-Bromisobuttersäure-o-tolyester in 150 ml Ether bereitet man eine Zinkbromidenolat-Lösung, zu der man bei -30°C 10.9 g (73.3 mmol) Et_2BBr tropft. Nach Erwärmung auf Raumtemp. läßt man 2 h stehen, zieht das Lösungsmittel ab, extrahiert den Rückstand zweimal mit je 50 ml CCl_4 und arbeitet destillativ auf. Man erhält bei $72-81^\circ\text{C}/22$ Torr 9.7 g eines Gemisches aus 3.6 g (70%) 2,2,4-Trimethyl-3-penten-3-olid (dimeres Dimethylketen) und 6.1 g (47%) *Diethyl(o-tolyloxy)boran*. Das Gemisch läßt sich mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie in die beiden Komponenten zerlegen, die sich elementaranalytisch identifizieren lassen.

Methanolyse von 2g: Zu einer Suspension von 8.0 g (28.1 mmol) **2g** in 100 ml Ether tropft man 37.9 g (1.18 mmol) Methanol in 80 ml Ether. Nach 1 h Reaktionszeit destilliert man das Lösungsmittel ab, der Rückstand wird nochmals in Ether suspendiert, und beim Einengen erhält man 4.9 g (89.0%) *N,N*-Dimethylisobutyramid-hydrobromid, Schmp. 135°C , identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrenvergleich mit einer authent. Probe.

4.9 g (25.0 mmol) dieses Hydrobromids behandelt man mit 10proz. wäßriger NaHCO_3 -Lösung, extrahiert die wäßrige Phase mehrfach mit Ether, trocknet die Etherlösung mit Na_2SO_4 und destilliert. Bei $74-77^\circ\text{C}/15$ Torr erhält man 1.2 g (41.7%) *N,N*-Dimethylisobutyramid, welches durch $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrenvergleich mit einer authent. Probe identifiziert wird.

Methanolyse von 2d: Zur Lösung von 5.7 g (29.1 mmol) **2d** in 100 ml Ether tropft man unter Eiskühlung 37.9 g (1.18 mmol) Methanol. Nach 1 h destilliert man das Lösungsmittel ab und erhält bei Sdp. $89-91^\circ\text{C}/760$ Torr 1.6 g (53.9%) *Isobuttersäure-methylester*, identifiziert durch $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrenvergleich mit einer authent. Probe.

Diphenylaminolyse von 2a: 6.0 g (31.5 mmol) **2a** werden in 50 ml Ether vorgelegt. Dazu tropft man eine Lösung von 25.0 g (14.8 mmol) Diphenylamin in 150 ml Ether. Das ausfallende Ammoniumsalz wird abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Mit Methanol/Wasser fällt man einen farblosen Festkörper aus. Nach Umkristallisieren aus wäßrigem Methanol werden 6.2 g (82.2%) *N,N*-Diphenylisobutyramid, Schmp. $93-94^\circ\text{C}$, isoliert und durch $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektrenvergleich mit einer authent. Probe identifiziert.

Umsetzung von 2a mit Keten: Bei 0°C leitet man während 6 h acetonfreies Keten durch eine Lösung von 13.0 g (68.2 mmol) **2a** in 150 ml Diethylether. Anschließend tropft man 18.5 g (578 mmol) Methanol zu. Die Methanolyse wird durch kurzes Erhitzen zum Rückfluß vervollständigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man bei $35-90^\circ\text{C}/60$ Torr 14.9 g Methanolyseprodukt, das laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Isobuttersäure-methylester, Methanol und den gesuchten 2,2-Dimethyl-3-oxobuttersäure-methylester im molaren Verhältnis 3:6:1 neben nicht identifizierten Nebenprodukten enthält. Das Gemisch wird mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie aufgetrennt und die Komponenten $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch sowie mit Hilfe der analytischen Gaschromatographie anhand authent. Proben, der 2,2-Dimethyl-3-oxobuttersäure-methylester auch elementaranalytisch identifiziert.

Umsetzung von 2c mit Keten: Ausgehend von 22.0 g (69.9 mmol) **2c** in 150 ml CCl_4 wird ebenso verfahren wie mit **2a**. Bei $40-86^\circ\text{C}/60$ Torr erhält man 12.7 g Methanolyseprodukt, das neben wenig nicht identifizierbaren Substanzen und wenig CCl_4 den gesuchten 2,2-Dimethyl-3-oxobuttersäure-methylester und Benzol im Verhältnis 2:3 enthält. Die weitere Auftrennung erfolgte gaschromatographisch wie oben.

Umsetzung von 2f mit Keten: 12.2 g (26.5 mmol) **2f** in 150 ml CCl_4 werden wie oben mit Keten und dann mit Methanol umgesetzt. Aus 15.2 g rohem, bei $35-85^\circ\text{C}/60$ Torr übergehendem Metha-

nolyseprodukt gewinnt und identifiziert man gaschromatographisch den gesuchten 2,2-Dimethyl-3-oxobuttersäure-methylester.

Umsetzung von 2j mit Keten: Man geht von 13.6 g (68.1 mmol) 2j in 150 ml CCl₄ aus und verfährt wie oben. Bei 30–50°C/30 Torr gehen 5.0 g Isobuttersäure-methylester zusammen mit einem Rest an CCl₄ über; der Ester läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch identifizieren. Bei 50–95°C/30 Torr erhält man 10.3 g Rohprodukt in Form eines 6:1-Gemisches aus *N,N*-Dimethylacetamid und 2,2-Dimethyl-3-oxobuttersäure-methylester, die sich gaschromatographisch trennen und nachweisen lassen. Das Acetamid ist offenkundig das Produkt überschüssigen Ketens mit Dimethylamin, einem Produkt der Methanolyse von 2j.

Umsetzung von 2a mit Acetaldehyd und mit Benzaldehyd: Zu einer Lösung von 11.2 g (58.7 mmol) 2a in 350 ml Ether gibt man 2.6 g (59 mmol) Acetaldehyd. Nach 14 h Reaktionszeit bei Raumtemp. kondensiert man das Lösungsmittel ab und destilliert bei Sdp. 64–70°C/7 Torr 8.7 g (63%) 3-(Dimethylboryloxy)-2,2-dimethylbutyrylbromid (3a).

C₈H₁₆BBrO₂ (234.7) Ber. C 40.90 H 6.82 B 4.60 Br 34.04
Gef. C 42.20 H 6.81 B 4.33 Br 32.71

16.7 g (87.6 mmol) 2a und 11.2 g (106 mmol) Benzaldehyd werden in 350 ml Diethylether umgesetzt. Nach 14 h wird das Lösungsmittel abgezogen. Die Destillation des Rückstandes ergibt bei Sdp. 90–94°C/0.004 Torr 16.7 g (64.3%) 3-(Dimethylboryloxy)-2,2-dimethyl-3-phenylpropionylbromid (3a').

C₁₃H₁₈BBrO₂ (297.0) Ber. C 52.57 H 6.11 B 3.64 Br 26.90
Gef. C 52.89 H 5.95 B 3.27 Br 25.45

Methanolyse von 3-(Dimethylboryloxy)-2,2-dimethylbutyrylbromid (3a): 20.8 g (88.6 mmol) 3a werden in 350 ml Ether gelöst und mit 12.4 g (387.5 mmol) Methanol über Nacht gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen, und man erhält bei 120–150°C/0.01 Torr 4.4 g eines Gemisches aus 3-Hydroxy-2,2-dimethylbuttersäure und 3-Hydroxy-2,2-dimethylbuttersäure-methylester im molaren Verhältnis 2:1, das entspricht einer Ausb. von 1.6 g (12.4%) Ester und 2.8 g (23.9%) freier Säure. Durch eine weitere Destillation kann ein Teil der freien Säure aus dem Gemisch isoliert werden. ¹H-NMR (Gemisch): δ = 1.06–1.32 (m; 9H, C–CH₃), 3.62 (s; 3H, OCH₃), 3.92 (q, *J* = 6.7 Hz; 1H, CH), 6.72 (s; 1.7H, OH); das C–CH₃-„Multipllett“ resultiert aus einer Überlagerung des 4-CH₃-Dubletts und der beiden CH₃-Singuletts der CMe₂-Gruppe; die OH-Protonen des Esters (0.3H) und die beiden OH-Protonen der freien Säure (1.4H) fluktuieren; die freie Säure gibt dasselbe ¹H-NMR-Spektrum, nur fehlt das OCH₃-Signal und das OH-Signal (jetzt: 2H) ist zu δ = 7.95 verschoben.

Methanolyse von 3-(Dimethylboryloxy)-2,2-dimethyl-3-phenylpropionylbromid (3a'): Eine Lösung von 16.4 g (55.3 mmol) 3a' in 350 ml Ether und 7.1 g (222 mmol) Methanol läßt man 14 h bei Raumtemp. stehen. Nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert man bei 112°C/760 Torr 8.6 g (74.8%) 3-Hydroxy-2,2-dimethyl-3-phenylpropionsäure-methylester, Schmp. 58–60°C. – ¹H-NMR: δ = 1.08 (s; 3H, CMe₂ I), 1.15 (s; 3H, CMe₂ II), 3.88 (s; 3H, OCH₃), 5.00 (s; 1H, CH), 7.85 (m; 5H, Ph). – IR (KBr): 3490 (OH), 1720 cm⁻¹ (CO₂Me).

C₁₂H₁₆O₃ (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74 Gef. C 69.40 H 7.74

Literatur

- ¹⁾ P. Paetzold und H.-P. Biermann, Chem. Ber. **110**, 3678 (1977).
- ²⁾ P. Paetzold und S. Kosma, Chem. Ber. **112**, 654 (1979), vorstehend.
- ³⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).
- ⁴⁾ G. C. Levy und G. L. Nelson, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, S. 59, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.
- ⁵⁾ L. F. Johnson und W. C. Jankowski, Carbon-13 NMR-Spectra, S. 85, 119, J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1972.
- ⁶⁾ W. Fenzl, R. Köster und H. J. Zimmermann, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 2201.
- ⁷⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **12**, 23 (1968).
- ⁸⁾ W. McFarlane, B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. **108**, 3831 (1975).
- ⁹⁾ M. Herberhold, G. O. Wiedersatz und C. G. Kreiter, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 35 (1967).
- ¹⁰⁾ M. Christl, H. J. Reich und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3463 (1971).
- ¹¹⁾ E. Wiberg und K. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. **213**, 77 (1933).
- ¹²⁾ S. M. McElvain und R. E. Starn jr., J. Am. Chem. Soc. **77**, 4571 (1955).
- ¹³⁾ W. Fenzl und R. Köster, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1322.
- ¹⁴⁾ Y. I. Baukov und I. F. Lutsenko, Organomet. Chem. Rev., Sect. A **6**, 355 (1970).
- ¹⁵⁾ T. Mukaiyama, K. Inomata und M. Muraki, J. Am. Chem. Soc. **95**, 967 (1973).
- ¹⁶⁾ R. Köster und W. Fenzl, Angew. Chem. **80**, 756 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 735 (1968).
- ¹⁷⁾ P. Paetzold und S. Kosma, Chem. Ber. **103**, 2003 (1970).
- ¹⁸⁾ H. Nambu und H. C. Brown, Org. net. Chem. Synth. **1**, 95 (1970/1971), und zit. Lit.
- ¹⁹⁾ J. Hooz, J. N. Bridson, J. G. Cal..., H. C. Brown, M. M. Midland und A. B. Levy, J. Org. Chem. **38**, 2547 (1973), und zit. Lit.
- ²⁰⁾ P. Paetzold und H. J. Hansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 79 (1966).
- ²¹⁾ H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 297 (1963).
- ²²⁾ B. M. Mikhailov, A. N. Blokhina und N. S. Fedotov, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. **1958**, 891 [Chem. Abstr. **53**, 1203i (1959)].
- ²³⁾ E. Wiberg, A. Bolz und P. Bucheit, Z. Anorg. Allg. Chem. **256**, 285 (1948).
- ²⁴⁾ R. J. Brotherton, A. L. Mc. Closkey, L. L. Petterson und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6242 (1960).
- ²⁵⁾ W. E. Hanford und J. C. Sauer, Org. React. **3**, 108 (1946).
- ²⁶⁾ H. Staudinger und H. W. Klever, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 968 (1906).
- ²⁷⁾ D. Borrmann, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/4, S. 265, Thieme, Stuttgart 1968.

[171/78]