

Borverbindungen, XXXI¹⁾

Z/E-Substituierte Allylamine aus 1-Alkinen

Paul Binger* und Roland Köster

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
D-4330 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Eingegangen am 22. Juli 1974

Durch elektrophile Addition von Dimethylmethylenammoniumbromid an Natrium-trialkyl-1-propinylborate $\text{Na}[\text{R}_3\text{BC}\equiv\text{CMe}]$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**1a**), Ät (**1b**)] erhält man mit 96% Ausbeute Z/E-Gemische (ca. 1:1) von N-(3-Dialkylboryl-2-methyl-3-alkylallyl)dimethylaminen (**2a, b**). Das unterschiedliche Verhalten von Z/E-**2b** bei der Hydrolyse (Darstellung des subst.-Allylamins Z-**3b**) sowie bei Reaktionen mit HCl-Äther (Gewinnung von **4** aus Z-**2b** bzw. von **5** und **6** aus E-**2b**) und mit NaH wird untersucht. E-**3b** wird aus E-**2b** nach Ummetallieren mit Triäthylaluminium durch anschließende Hydrolyse gewonnen. — Natrium-triäthyl(3-diäthylamino-1-propinyl)borat (**7**) liefert mit Dimethylsulfat bzw. mit Triäthyloxonium-tetrafluorborat die kristallinen, betainartigen Ammoniumborate **8a, b**.

Boron Compounds, XXXI¹⁾

Z/E-Substituted Allylamines from 1-Alkynes

The electrophilic addition of dimethylmethylenammonium bromide to sodium trialkyl-1-propynylborates $\text{Na}[\text{R}_3\text{BC}\equiv\text{CMe}]$ [$\text{R} = \text{Me}$ (**1a**), Et (**1b**)] gives Z/E-mixtures (ca. 1:1) of N-(3-dialkylboryl-2-methyl-3-alkylallyl)dimethylamines (**2a, b**) in 96% yield. The different behaviour of Z/E-**2b** on hydrolysis (preparation of subst. allylamine Z-**3b**) and on reactions with HCl-ether (isolation of **4** from Z-**2b** resp. of **5** and **6** from E-**2b**) and with NaH were investigated. E-**3b** is obtained from E-**2b** after transmetalation with triethylaluminium and subsequent hydrolysis. — The crystalline, betaine like ammonium borates **8a, b** are formed by reaction of sodium triethyl(3-diethylamino-1-propynyl)borate (**7**) with dimethyl sulfate or triethyloxonium tetrafluoroborate.

Unsere Untersuchungen über das Verhalten der Alkalimetall-trialkyl-1-alkinylborate²⁾ gegenüber Elektrophilen³⁾ haben wir auch mit geeigneten Stickstoffbasen durchgeführt. In Analogie zu den Reaktionen des (Chlormethyl)methyläthers bzw.

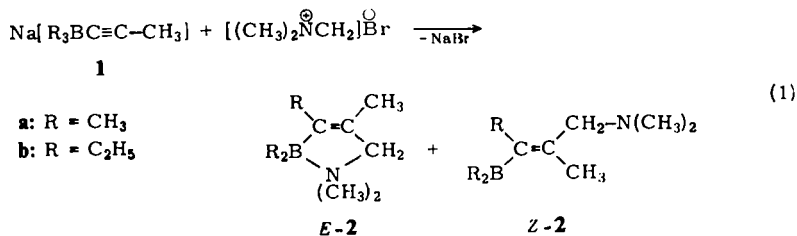
1) XXX. Mitteil.: R. Köster, K.-L. Amen und W. V. Dahlhoff, Liebigs Ann. Chem. 1975, im Druck.

2) P. Binger, G. Benedikt, G. W. Rotermund und R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 717, 21 (1968).

3) ^{3a)} P. Binger und R. Köster, Tetrahedron Lett. 1965, 1901. — ^{3b)} P. Binger, Angew. Chem. 79, 57 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 84 (1967). — ^{3c)} P. Binger und R. Köster, Synthesis 1973, 309. — ^{3d)} P. Binger und R. Köster, J. Organomet. Chem. 73, 205 (1974).

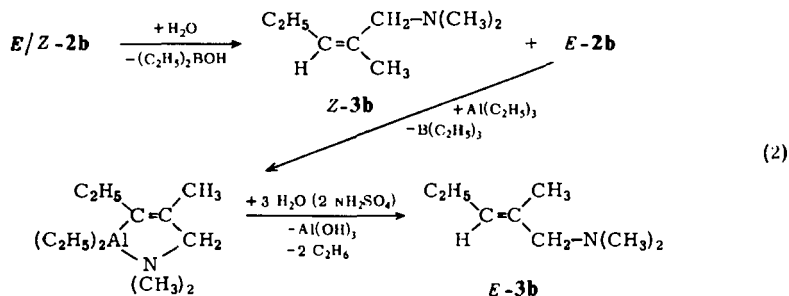
des Natrium-triäthyl(3-methoxy-1-propinyl)borats⁴⁾ wurden als N-Elektrophil Dimethylmethylenammonium-bromid⁵⁾ bzw. Natrium-triäthyl(3-diäthylamino-1-propinyl)borat (**7**) eingesetzt.

Aus Natrium-triäthyl-1-propinylborat (**1b**) und Dimethylmethylenammonium-bromid erhält man in Diäthyläther mit 96% Ausbeute ein nahezu äquimolares *Z/E*-Gemisch des *N*-(3-Diäthylboryl-2-methyl-2-pentenyl)dimethylamins (*Z/E-2b*). In Benzol entsteht das mit dem *E*-Isomeren etwas angereicherte (67%) *Z/E-2b* in verminderter Ausbeute (72%). Reines *E-2a* gewinnt man schließlich aus Natrium-trimethyl-1-propinylborat (**1a**) und Dimethylmethylenammonium-bromid in Diäthyläther oder in Benzol mit nur ca. 35% Ausbeute [Gl. (1)]. Außerdem bilden sich dabei verstärkt borhaltige Verbindungen höherer Molekülmasse.



Die Verbindungen **Z-2b**, **E-2b** bzw. **E-2a** enthalten jeweils eine 1R-aktive C=C-Bindung ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1636 bzw. 1644 cm^{-1}). Sie sind aufgrund kryoskopischer und massenspektrometrischer Messungen monomer. Auch die ¹¹B-NMR-Spektren zeigen, daß keine intermolekulare BN-Wechselwirkung besteht. Im Gegensatz zu **Z-2b** ($\delta^{11}\text{B} = +80$ ppm) sind **E-2a** ($\delta^{11}\text{B} = +4.7$ ppm) und **E-2b** ($\delta^{11}\text{B} = +7$ ppm) jedoch cyclische Amin-Borane mit intramolekularer BN-Bindung.

Z- und **E-2b** verhalten sich gegenüber nucleophilen und elektrophilen Reagentien recht unterschiedlich. Wasser reagiert bei Raumtemperatur ausschließlich mit der BC_{vinyl} -Bindung von **Z-2b**. Man kann daher aus der *Z/E*-Mischung reines **E-2b** neben reinem (*Z*)-*N*-(2-Methyl-2-pentenyl)dimethylamin (**Z-3b**) gewinnen. Die BC_{vinyl} -Bindung der **E-2a** und **E-2b** läßt sich auch in der Hitze weder mit Wasser noch mit Eisessig oder Acetylaceton spalten. Aus **E-2b** kann man das reine (*E*)-*N*-(2-Methyl-2-



4) P. Binger und R. Köster, *Synthesis* **1974**, 350.

5) 5a) H. Böhme, M. Hilp, L. Koch und E. Ritter, *Chem. Ber.* **104**, 2018 (1971). — 5b) J. Schreiber, H. Maay, N. Hashimoto und A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **83**, 355 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 330 (1971).

Experimenteller Teil

Flüssigkeits- und Feststoffanalysen (zum Teil mit Direkteinlaß) wurden mit einem Massenspektrometer Varian-MAT CH5 durchgeführt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 125; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian-Geräte A 60 und HA 100 (Tetramethylsilan als innerer Standard, wenn nicht anders vermerkt); $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren: Varian XL 100-15 bei 32.1 MHz ($\text{Ät}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ als externer Standard, $\delta = 0$ ppm, mit Entschirmung: $\delta > 0$ ppm).

Die gaschromatographischen Analysen von **2** und **3** wurden in einem F + M-Gerät 720 (3-m-Stahlsäule mit SF 96 Siliconöl auf Embacel; Trägergas Helium; Temp. 60–300°C mit 7.5°C/min; WLD) durchgeführt. Die B-Werte wurden flammenphotometrisch in Emission mit einem Gerät M4QIII der Firma Carl Zeiss bestimmt. — Die BC-Werte ermittelte man mit Hilfe der Trimethylamin-*N*-oxid-Methode⁶⁾.

Natrium-trimethyl-1-propinylborat (**1a**)²⁾, Natrium-triäthyl-1-propinylborat (**1b**)²⁾, Dimethylmethylenammonium-bromid^{5a)} (entsprechend dem Jodid^{5b)} und 3-Diäthylamino-1-propin⁷⁾ wurden nach Literaturangaben dargestellt.

(*E*)-*N*-(3-Dimethylboryl-2-methyl-2-butenyl)dimethylamin (*E-2a*): Zu 22.5 g (0.19 mol) **1a** in 150 ml Äther werden in 1 h portionsweise 27.6 g (0.2 mol) pulverförmiges Dimethylmethylenammonium-bromid gegeben, wobei sich die Suspension bis zum Ätherückfluß erwärmt. Nach 3 h Kochen wird von 22.6 g (ber. 19.4 g) verunreinigtem NaBr abfiltriert. Beim Destillieren erhält man nach Äther und 2.1 g Zwischenlauf vom Sdp. 39–41°C/12 Torr 13.8 g 71 proz. [GC; ca. 10 g (34.5%)] *E-2a* vom Sdp. 57–59°C/12 Torr; Rest (GC) 4 unbekannte Verbindungen mit 3.6, 7.7, 3.2 und 2.9% sowie 11 Peaks mit zusammen 11.6%. Weiter gehen 6.6 g farblose Flüssigkeit vom Sdp. 62–82°C/0.001 Torr über [MS (70 eV): *m/e* = u. a. 347 (M^+), 318; 250 (M^\oplus), 235, 205, 190; 153 (M^\oplus), 138, 58, 45, 44]; 2.5 g zähflüssiger Rückstand.

Die fraktionierende Destillation über eine 10-cm-Vigreuxkolonne liefert 6.1 g 91.3 proz. (GC) *E-2a* vom Sdp. 32°C/0.3 Torr; Rest (GC) 4.5% unbekannte Verbindung und 4.2% in 6 Peaks.

MS (70 eV): *m/e* = 153 (M^\oplus , B_1), 152, 138 (Basispeak), 96, 70 und 57. — IR (unverdünnt): 1644 cm^{-1} (C=C, mittel). — $^1\text{H-NMR}$ (unverdünnt, 60 MHz): τ = 6.76 (s), 7.64 (s), 8.49 (s) und 10.37 ppm (s) im Verhältnis 1.9:6.2:6.1:5.8 (ber. 2:6:6:6). — $^{11}\text{B-NMR}$ (unverdünnt, 32.1 MHz): δ = +4.7 ppm (Hwb = 58 Hz).

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{BN}$ (153.1) Ber. B 7.06 Gef. B 6.92

Gef. B_C 2.59⁸⁾

(*Z/E*)-*N*-(3-Diäthylboryl-2-methyl-2-pentenyl)dimethylamin (*E/Z-2b*)

a) In Diäthyläther: Zur Aufschlammung von 76 g (0.55 mol) $\text{Me}_2\text{NCH}_2^\oplus\text{Br}^\ominus$ in 200 ml Äther wird in 1 h eine Lösung von 92 g (0.57 mol) **1b** in 175 ml Äther getropft, wobei der Äther zum Sieden kommt. Nach 5 h Rückfluß wird von 57.9 g (ber. 56.8 g) NaBr (gef. 76.5% Br; ber. 77.6% Br) abfiltriert. Aus dem farblosen Filtrat gewinnt man nach Äther und 23 g Zwischenfraktion vom Sdp. bis 25°C/12 Torr [(GC) 91.6% Äther und 5.6% Triäthylboran; Rest (2.8%) 6 unbekannte Peaks] 103 g (96%) *Z/E-2b* vom Sdp. 75°C/0.1 Torr [(GC) 47.7% *Z-2b*, 49.2% *E-2b* und 3.1% 7 unbekannte Peaks]; ca. 10 g brauner, zäher Rückstand.

⁶⁾ R. Köster und Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. **704**, 70 (1967).

⁷⁾ L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, S. 161, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam 1971.

⁸⁾ B_C = An C gebundenes Bor, mit Trimethylamin-*N*-oxid⁶⁾ nach 1 h in siedendem Xylol bestimmt.

MS (70 eV): $m/e = 195$ (M^+ , B_1), 166, 150, 121 (alle B_1), 58 und 46 (borfrei). — IR (unverdünnt): 1636 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$; mittel). — $^{11}\text{B-NMR}$ (unverdünnt, 32.1 MHz): $\delta = +80$ (Hwb = 380 Hz) und $+7$ ppm (Hwb = 90 Hz) im Verh. 1:1.

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{BN}$ (195.2) Ber. B 5.54 Gef. B 4.79
Gef. B_C 5.41

b) In Benzol: Analog werden aus 17.4 g (95.5 mmol) **1b** und 12.5 g (95.5 mmol) $\text{Me}_2\text{NCH}_2^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$ in 125 ml Benzol nach Abtrennen von 13.2 g (ber. 9.8 g) stark verunreinigtem NaBr beim Destillieren 3.8 g Zwischenlauf vom Sdp. $<25^\circ\text{C}/12$ Torr mit (GC) 71.4% Benzol und 17.9% Triäthylboran und 15.7 g 85.2proz. (GC) *Z/E-2b* (72%) vom Sdp. $53\text{--}55^\circ\text{C}/0.15$ Torr erhalten (GC: 17.6% *Z-2b* und 67.6% *E-2b*; Rest: 9% BÄt_3 , 2.2% unbekannte Verbindung und 3.8% ca. 6 Peaks); 0.7 g Rückstand.

Reaktionen von *Z/E-2b*

a) Mit Wasser zu (*Z*)-*N*-(2-Methyl-2-pentenyl)dimethylamin (*Z-3b*) und *E-2b*: 39.1 g (0.2 mol) *E/Z-2b*-Gemisch (42.6% *Z-2b*, 55.5% *E-2b*) werden zu 20 ml Wasser getropft (schwaches Erwärmen auf 29°C). Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wird die wäbr. Schicht mit ca. 1 g KOH versetzt ($\rightarrow\text{pH} > 7$). Man trennt die organische Phase ab, wäscht 3mal mit je 10 ml 5 N KOH, trocknet über Na_2SO_4 und erhält 9.8 g (90%) reines (GC) *Z-3b* vom Sdp. $37\text{--}38^\circ\text{C}/12\frac{1}{2}$ Torr.

MS (70 eV): $m/e = 127$ (M^+), 112, 98, 82 und 58. — IR (unverdünnt): 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$; sehr schwach). — $^1\text{H-NMR}$ (unverdünnt, 60 MHz): $\tau = 4.75$ (t + d; $J = 7.5$ u. ~ 1 Hz); 7.24 (s); [7.92 (s); ~ 8.0 (quintett?, $J = 7.5$ Hz)]; 8.32 (d; $J = \sim 1$ Hz); 9.10 ppm (t, $J = 7.5$ Hz) im Verh. 0.9:2:[8]:3:3.1 (ber. 1:2:[6 + 2]:3:3).

Anschließend destillieren 19.8 g (92%) reines (GC) *E-2b* vom Sdp. $77\text{--}78^\circ\text{C}/0.1$ Torr über.

MS (70 eV): $m/e =$ kein (!) M^+ ; einzige (!) charakteristische Masse im höheren Bereich 166 (B_1). — IR (unverdünnt): 1636 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$; schwach). — $^1\text{H-NMR}$ (unverdünnt, 60 MHz): $\tau = 6.81$ (s); 7.56 (s); 7.96 (q, $J = 7.5$ Hz); 8.44 (s); [9.08 (t, $J = 7.5$ Hz), 9.28 (t, $J = 5.5$ Hz)]; 9.58 ppm (q, $J = 5.5$ Hz) im Verh. 1.9:6.0:2.2:3.0:[8.9]:4 (ber. 2:6:2:3:[3 + 6]:4). — $^{11}\text{B-NMR}$ (unverdünnt, 32.1 MHz): $\delta = +7$ ppm (Hwb = 90 Hz).

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{BN}$ (195.2) Ber. B 5.54 Gef. B 5.14
Gef. B_C 1.11⁹⁾; 1.20¹⁰⁾

b) Mit Natriumhydrid zu *E-2b*: Zu 1.45 g (0.055 mol) NaH in 40 ml Toluol werden bei ca. 100°C 10.7 g (0.055 mol) *Z/E-2b* (GC: 37% *Z*- und 63% *E*-Isomer) getropft. Nach 9 h Kochen unter Rückfluß wird von ca. 1 g NaH abfiltriert. Destillation ergibt nach Toluol 7.0 g 91proz. (GC) *E-2b* vom Sdp. $70\text{--}75^\circ\text{C}/0.1$ Torr, verunreinigt mit 9% (GC) Toluol. Zurück bleiben 5.1 g nahezu farblose glasige Masse.

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol, 60 MHz): $\tau = 7.25$ (s, 2H); ca. 8 (m + s, 11H); 8.8–9.1 (breites m, 9H); 9.40 ppm (q, $J =$ ca. 6 Hz, 4H).

$\text{Na}[\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BN}]$ (219.2) Ber. Na 10.49 B 4.93 Hydrid-H 4.56^{9/00}¹¹⁾
Gef. Na 10.9 B 4.85 Hydrid-H 5.41^{9/00}

c) Mit Chlorwasserstoff in Äther zu *Z-3b*·HCl, **4**, **5** und **6**: Zu 22.8 g (117 mmol) Gemisch von 45% *Z-2b* und 55% *E-2b* (GC) in 50 ml Äther werden bei Raumtemp. in 1.5 h 25 ml äther. HCl-Lösung mit 4.26 g (117 mmol) HCl getropft. Unter Erwärmen auf max. 30°C fallen 11.1 g (92%) weißes Pulver (Gemisch von **4** und *Z-3b*·HCl) aus. Man filtriert ab, wäscht mit Äther und trocknet i. Vak.

⁹⁾ 1 h in siedendem Xylol.

¹⁰⁾ 3 h in siedendem Xylol.

¹¹⁾ Volumetrische H_2 -Bestimmung nach Hydrolyse.

IR (KBr): 1630 (C=C, schwach), 2670 cm^{-1} (NH, breit und intensiv). — $^1\text{H-NMR}$ des Gemisches (D_2O , 60 MHz); $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **Z-3b**·HCl (Auszug): $\tau = 4.24$ (t, $J = 7.5$ Hz; C—CH); 6.12 (s, NCH_2); 7.08 (s; NCH_3); 7.82 (quintett, $J = 7.5$ Hz; C=CCH₂—); 8.15 (d, J ca. 1 Hz, C=CCH₃); 9 ppm (breites m).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** (Auszug aus dem Spektrum des Gemischs): $\tau = 5.24$ (s, NCH_2); 7.08 (s, NCH_3); 7.82 (q, $J = 7.5$ Hz; C=CCH₂—); 8.39 (s, C=CCH₃).

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BCIN}$ (231.6) Ber. B 4.67 Cl 15.31 Gef. B 3.41 Cl 16.21

Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Zurück bleiben 13.7 g (92%) Gemisch von **5** und **6** (weißes Pulver).

IR (KBr): kein $\nu\text{C}=\text{C}$ und νNH .

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BCIN}$ (231.6) Ber. B 4.67 Cl 15.31 Gef. B 4.09 Cl 14.55

Z-3b aus **4**: Die Lösung von 5.25 g Gemisch von **4** und **Z-3b**·HCl in 50 ml Methanol wird 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Azeotrops von $\text{CH}_3\text{OBÄt}_2$ /Methanol und überschüss. Methanol vom Sdp. 58–65°C bleiben 4.35 g **Z-3b**·HCl (ber. 21.7% Cl; gef. 21.4% Cl) zurück. Man löst in 10 ml 10proz. wäbr. Natronlauge, nimmt die organische Schicht in 10 ml Pentan auf und erhält nach Trocknen über Na_2SO_4 beim Destillieren nach Pentan 2.5 g 99proz. (GC) **Z-3b** vom Sdp. 37–38°C/12 Torr.

Reaktionen von **E-2b**

a) *Mit Eisessig (keine Reaktion)*: Eine Lösung von 18 g (0.092 mol) **E-2b** in 16.5 g (0.27 mol) Eisessig wird 3 h unter Rückfluß (118°C) gekocht. Man gibt 50 ml Wasser hinzu und versetzt die wäbr. Schicht mit ca. 12 g festem NaOH (bis pH > 7). Die organische Phase wird 3 mal mit je 10 ml 5 N NaOH gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und destilliert. Man gewinnt 17.3 g (96%) reines (GC) **E-2b** vom Sdp. 111–113°C/12 Torr zurück.

b) *Mit Acetylaceton (keine Reaktion)*: Eine Lösung von 18.7 g (96 mmol) **E-2b** in 9.6 g (96 mmol) Acetylaceton wird 6 h auf 100°C erhitzt. Anschließende Destillation liefert nach Acetylaceton 18.4 g (98%) 98proz. (GC) **E-2b** vom Sdp. 121–122°C/15 Torr.

c) *Mit AlÄt_3 , anschließend mit Wasser zu (*E*)-*N*-(2-Methyl-2-pentenyl)dimethylamin (**E-3b**)*: 14.9 g (76.4 mmol) **E-2b** und 18.5 g (162 mmol) AlÄt_3 werden zusammen 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden i. Vak. (12 Torr, Badtemp. bis 50°C) 7 g (93%) 95proz. (GC) BÄt_3 abgezogen; 26.1 g farbloser flüssiger Rückstand.

IR (unverdünnt): 1595 cm^{-1} (C=C, Mittel). — $^1\text{H-NMR}$ (unverdünnt, 60 MHz): [(*E*)-*N*-(3-Diäthylaluminio-2-methyl-2-pentenyl)dimethylamin-Anteil]: $\tau = 6.86$ (s, 2H); 7.53 (s, 6H); 7.78 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H); 8.43 (s, 3H), 8.97 (t, $J = 7.5$ Hz, 9H); 10.08 ppm (q, $J = 7.5$ Hz, 4H); AlÄt_3 -Anteil: $\tau = 8.85$ (t, $J = 7.5$ Hz, 6H); 9.64 ppm (q, $J = 7.5$ Hz, 9H). Molverhältnis Alkenylaluminium: $\text{AlÄt}_3 = 1:1$ (ber. aus Signalen bei $\tau = 10.08$ und 9.64 ppm).

E-3b: 25.2 g des Rückstands werden in 100 ml Äther gelöst und bei Raumtemp. vorsichtig 100 ml 2 N H_2SO_4 zugetropft. Es entwickeln sich 9.5 ml Gas mit (MS) 97.6% Äthan, 1.4% Butan und 1.0% H_2 . Durch Zugabe von festem NaOH wird alkalisch gemacht, die Ätherschicht abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und abdestilliert. Man erhält nach Äther 8.5 g (88%) 96.6proz. **E-3b** vom Sdp. 25–26°C/12 Torr.

IR (unverdünnt): 1660 cm^{-1} (C=C, schwach). — MS (70 eV): $m/e = 127$ (M^{\ominus} , rel. Int. 4); 112 (4); 93 (4.5); 58 (100) und 44 (23). — $^1\text{H-NMR}$ (unverdünnt, 100 MHz): $\tau = 4.78$ (t, $J = 7$ Hz, 1H); 7.36 (s, 2H); [7.97 (s) und 7.99 (q, $J = 7.5$ Hz) (6 + 2H)]; 8.42 (s, 3H); 9.11 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H).

d) *Mit HCl in Äther zu 2,3,3-Triäthyl-1,1,4-trimethyl-1-azonia-2-boracyclopentan-chlorid (**5**) und 2,3,3-Triäthyl-2-chlor-1,1,4-trimethyl-1 λ^4 -aza-2 λ^4 -boracyclopentan (**6**)*: Zu 40 g (0.2 mol) **E-2b** in 50 ml Äther wird in ca. 2 h bei Raumtemp. eine Lösung von 7.5 g (ca. 0.2 mol)

HCl in 30 ml Äther getropft (Erwärmung bis max. 36°C). Von der klaren, farblosen Lösung wird bei 12 Torr Äther abgezogen. 48 g weißes Pulver nimmt man in 100 ml Pentan auf und filtriert von 30.2 g unlöslichem weißem **5** ab.

¹H-NMR (Wasser, 60 MHz): $\tau = 0.92$ (m, 2H); 7.06 (s, 3H); 7.12 (s, 3H); 7.94 (m, 1H); 8.50 (m, 4H); 9.09 ppm (m, 14H). — ¹¹B-NMR (Wasser, 32.1 MHz): $\delta = +40$ ppm (Hwb ca. 2500 Hz).

C₁₂H₂₇BCIN (231.6) Ber. B 4.67 Cl 15.31 Gef. B 4.48 Cl 15.70

Aus dem Filtrat erhält man nach Abdestillieren des Pentans 17.5 g **6** (weißes Pulver) vom Schmp. 61°C.

MS (70 eV): $m/e =$ kein M⁺, 202 (B₁, 12), 196 (1.6), 166 (2.4), 112 (26), 83 (100) und 55 (67). — ¹H-NMR (Benzol, 100 MHz): $\tau = 7.27$ (dd, $J = 10$ u. 12.5 Hz, 1H); 7.73 (s, 3H); 8.11 (s, 3H); 8.1–8.55 (m, 6H); 8.8–9.25 (m, 14H). — ¹¹B-NMR (Benzol, 32.1 MHz): $\delta = +14.2$ ppm (Hwb = 125 Hz).

C₁₂H₂₇BCIN (231.6) Ber. B 4.67 Cl 15.31 Gef. B 4.59 Cl 15.33

6 aus **5**: Eine Aufschlammung von 2.42 g **5** in 30 ml Pentan wird 6 h unter Rückfluß gekocht. Man destilliert aus der klaren Lösung das Pentan ab und erhält 2.4 g **6** (weißes Pulver) vom Schmp. 61°C (gef. 15.3% Cl; ber. 15.37% Cl); ¹H-NMR und MS identisch mit **6** (vgl. voranstehend).

Natrium-triäthyl(3-diäthylamino-1-propinyl)borat (7): Zu 68.4 g (0.56 mol) Na[Ä₃BH] in 200 ml Benzol werden in ca. 4 h bei 35°C 64.2 g (0.58 mol) 3-Diäthylamino-1-propinⁿ getropft. Dabei entwickeln sich 12.6 ml (100%) Wasserstoff. Man destilliert das Benzol i. Vak. ab, nimmt den festen Rückstand in 200 ml Pentan auf und filtriert; 118.9 g (93%) **7** als weißes Pulver vom Schmp. 109–110°C. — IR (KBr): 2125 cm⁻¹ (C≡C, schwach). — ¹H-NMR (Benzol = innerer Standard, 60 MHz): $\tau = 6.91$ (s); 7.45 (q, $J = 7$ Hz); 8.8–9.1 (breites m) und 9.61 (m) im Verh. 1.8:3.8:[15.2]:6.2 (ber. 2:4:[6 + 9]:6).

Na[C₁₃H₂₇BN] (231.2) Ber. Na 9.95 B 4.68 Gef. Na 10.15 B 4.63

Triäthyl(3-diäthylmethylammonio-1-propinyl)borat (8a) aus 7 mit Dimethylsulfat: Zu 42 g (0.18 mol) **7** in 150 ml Äther werden bei Raumtemp. 22.5 g (0.18 mol) Dimethylsulfat getropft (Ätherrückfluß). Nach 3 h Kochen wird von 54.2 g weißem Niederschlag abfiltriert und dieser 48 h mit 250 ml Äther extrahiert (Soxhlet). Anschließende Filtration liefert 25.2 g **8a** vom Schmp. 90–91°C. Aus dem Filtrat werden nach Abdestillieren des Äthers weitere 13 g **8a** gewonnen.

IR (KBr): 2140 cm⁻¹ (C≡C, mittel). — ¹H-NMR (Benzol, 60 MHz): $\tau = 6.79$ (s, 2H); 7.46 (q, $J = 7.5$ Hz, 4H); 8.05 (s, 3H); 8.73 (t, $J = 6.5$ Hz, 9H); [9.42 (q, $J = 6.5$ Hz) und 9.48 ppm (t, $J = 7.5$ Hz) zusammen 12 H]. — ¹¹B-NMR (Benzol, 32.1 MHz): $\delta = -15$ ppm (Hwb = 270 Hz).

C₁₄H₃₀BN (223.2) Ber. B 4.84 Gef. B 4.89

Triäthyl(3-triäthylammonio-1-propinyl)borat (8b) aus 7 mit Ät₃O⁺BF₄⁻ in CH₂Cl₂: Zu 21 g (0.09 mol) **7** in 50 ml CH₂Cl₂ wird bei 25–30°C in 4 h eine Lösung von 17 g (0.09 mol) Ät₃O⁺BF₄⁻ in 50 ml CH₂Cl₂ getropft. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß gekocht und dann von 11.4 g (ber. 10 g) NaBF₄ abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man nach Abdestillieren von CH₂Cl₂ und Äther 17.9 g (85%) **8b** (gelbliches Pulver) vom Schmp. 76°C.

IR (KBr): 2140 cm⁻¹ (C≡C, mittel). — ¹H-NMR (Benzol = innerer Standard, 60 MHz): $\tau = 6.56$ (s); 7.13 (m); 8.8–9.2 (breites m); 9.68 ppm (q, $J = 7.5$ Hz) im Verh. 1.9:5.8:[18.8]:5.5 (ber. 2:6:[9 + 9]:6).

C₁₅H₃₂BN (237.2) Ber. B 4.56 Gef. B 4.47

[291/74]