

1,3-Boryl-Verschiebungen am CCO-Gerüst

Peter Paetzold* und Hans-Peter Biermann

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

Eingegangen am 21. Januar 1977

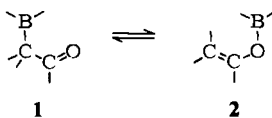
Aus $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{CO}-\text{OMe})_2$ und $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{BBr}$ erhält man (2-Oxoethyl)borane $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OMe}$ ($\text{X} = \text{Ph}$) (**1a**) oder (Vinyloxy)borane $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})-\text{OBX}(\text{NMe}_2)$ ($\text{X} = \text{NMe}_2$) (**2d**) oder Gemische beider ($\text{X} = \text{Me}$, *iPr*) (**1b/2b**, **1c/2c**). Die Verbindungen **2b**, **c** lagern sich irreversibel nach 1. Ordnung in die isomeren Verbindungen **1b**, **c** um. **1a-c** zerfallen thermisch in $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ und $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{OMe})$, **2d** dagegen hauptsächlich in $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{Me}$.

1,3-Boryl Shifts at the CCO Skeleton

$\text{Hg}(\text{CH}_2\text{CO}-\text{OMe})_2$ reacts with $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{BBr}$ to give either (2-oxoethyl)boranes $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OMe}$ ($\text{X} = \text{Ph}$) (**1a**) or (vinyloxy)boranes $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OMe})-\text{OBX}(\text{NMe}_2)$ ($\text{X} = \text{NMe}_2$) (**2d**) or both of them ($\text{X} = \text{Me}$, *iPr*) (**1b/2b**, **1c/2c**). The compounds **2b**, **c** undergo an irreversible first-order rearrangement to the isomeric compounds **1b**, **c**. **1a-c** are decomposed thermally to $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ and $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{OMe})$, whereas **2d** gives $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ and $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{Me}$ as the main products of thermolysis.

Einleitung

Unter 1,3-Boryl-Verschiebungen am CCO-Gerüst verstehen wir Umlagerungen des (2-Oxoalkyl)borans **1** in das (Vinyloxy)boran **2** oder umgekehrt.



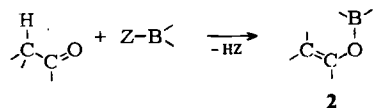
(Vinyloxy)borane **2** sind gut bekannt¹⁻⁸⁾, während man (2-Oxoalkyl)borane **1** kaum^{8a)} und die Tautomerie zwischen **1** und **2** bisher nicht kennt. Dagegen ist eine 1,3-Boryl-Verschiebung am Allyl-Gerüst gut untersucht; dieses Gerüst ist zum Enolat-Gerüst homolog, und die entspre-

- ¹⁾ S. V. Ponomarev, Yu. I. Baukov, O. V. Dudukina, I. V. Petrosyan und L. I. Petrovskaya, Zh. Obshch. Khim. **37**, 2204 (1967) [C. A. **68**, 87333 m (1968)].
- ²⁾ D. J. Pasto und P. W. Wojtkowski, Tetrahedron Lett. **1970**, 215.
- ³⁾ W. Fenzl und R. Köster, Angew. Chem. **83**, 807 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 750 (1971).
- ⁴⁾ D. J. Pasto und P. W. Wojtkowski, J. Org. Chem. **36**, 1790 (1971).
- ⁵⁾ W. Fenzl und R. Köster, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 1322.
- ⁶⁾ W. Fenzl, R. Köster und H.-J. Zimmermann, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 2201.
- ⁷⁾ R. Köster, H.-J. Zimmermann und W. Fenzl, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1116.
- ⁸⁾ W. Fenzl, H. Kosfeld und R. Köster, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1370.
- ^{8a)} J. R. Horder und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. (A) **1969**, 173.

chenden Homologen zu **1** und **2** sind im Falle unsymmetrischer Allyl-Reste physikalisch unterscheidbar⁹⁻¹²).

In einer gewissen Breite bereits untersucht ist die 1,3-Verschiebung am CCO-Gerüst, wenn andere Gruppen als die Boryl-Gruppe wandern, nämlich H-Atome („Keto-Enol-Tautomerie“), X₃Si-¹³⁻²¹, X₃Ge-²²⁻²⁶, X₃Sn-²⁶⁻²⁸, X₂Sb-²⁹⁻³¹ und andere Gruppen. Bei einigen dieser Verschiebungen sind thermodynamische und kinetische Parameter bekannt geworden.

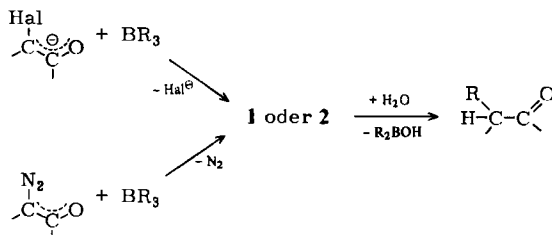
Den bequemsten Zugang zu den (Vinyl oxy)boranen **2** stellt die Abspaltung eines α-H-Atoms aus Carbonyl-Verbindungen mit Hilfe geeigneter Borylierungsmittel dar; man erhielt so Verbindungen **2** mit H-Atomen oder organischen Resten an den Vinyl-C-Atomen und mit Organyl-Gruppen am B-Atom^{3, 5, 8}).



Die Bildung der Borylacetylacetone und verwandter Chelate ist als Sonderfall dieser Reaktion anzusehen³². Ein weiterer Zugang zu den Verbindungen **2** besteht in der 1,4-Addition von BR₃

- ⁹⁾ B. M. Mikhailov, V. S. Bogdanov, G. V. Lagodzinskaya und V. F. Pozdnev, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1966**, 386 [C. A. **65**, 595c (1966)].
- ¹⁰⁾ V. S. Bogdanov, G. V. Lagodzinskaya, V. F. Pozdnev und B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1966**, 944 [C. A. **65**, 10456h (1966)].
- ¹¹⁾ V. S. Bogdanov, V. F. Pozdnev, Yu. N. Bubnov und B. M. Mikhailov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **193**, 586 (1970) [C. A. **74**, 12494e (1971)].
- ¹²⁾ V. S. Bogdanov, Yu. N. Bubnov, M. N. Bochkareva und B. M. Mikhailov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **201**, 605 (1971) [C. A. **78**, 28965c (1973)].
- ¹³⁾ Yu. I. Baukov, G. S. Burlachenko und I. F. Lutsenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **157**, 119 (1964) [C. A. **61**, 8333f (1964)].
- ¹⁴⁾ I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, G. S. Burlachenko und B. N. Khasapov, *J. Organomet. Chem.* **5**, 20 (1966).
- ¹⁵⁾ O. V. Litvinova, Yu. I. Baukov und I. F. Lutsenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **173**, 578 (1967) [C. A. **67**, 32720j (1967)].
- ¹⁶⁾ A. G. Brook, D. M. MacRae und W. W. Limburg, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5493 (1967).
- ¹⁷⁾ I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, O. V. Dudukina und E. N. Kramarova, *J. Organomet. Chem.* **11**, 35 (1968).
- ¹⁸⁾ I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, A. S. Kostyuk, N. I. Saveleva und V. K. Krysina, *J. Organomet. Chem.* **17**, 241 (1969).
- ¹⁹⁾ T. A. Rudakova, O. V. Dudukina, Yu. I. Baukov und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **39**, 2026 (1969) [C. A. **72**, 31956g (1970)].
- ²⁰⁾ A. G. Brook, D. M. MacRae und A. R. Bassindale, *J. Organomet. Chem.* **86**, 185 (1975).
- ²¹⁾ G. L. Larson und Y. V. Fernandez, *J. Organomet. Chem.* **86**, 193 (1975).
- ²²⁾ I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, I. Yu. Belavin und A. N. Tvorogov, *J. Organomet. Chem.* **14**, 229 (1968).
- ²³⁾ I. F. Lutsenko, V. L. Foss und N. M. Semenenko, *Zh. Obshch. Khim.* **39**, 1174 (1969) [C. A. **71**, 50125f (1969)].
- ²⁴⁾ I. Yu. Belavin, Dinh Huu Nguyen, A. N. Tvorogov, Yu. I. Baukov und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **40**, 1065 (1970) [C. A. **73**, 77352f (1970)].
- ²⁵⁾ A. N. Tvorogov, L. V. Goncharenko, I. Yu. Belavin, Yu. I. Baukov und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **43**, 441 (1973) [C. A. **78**, 147120h (1973)].
- ²⁶⁾ L. V. Goncharenko, A. N. Tvorogov, I. Yu. Belavin, O. V. Dudukina, Yu. I. Baukov und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **43**, 1733 (1973) [C. A. **79**, 126582r (1973)].
- ²⁷⁾ I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov und I. Yu. Belavin, *J. Organomet. Chem.* **17**, P13 (1969).
- ²⁸⁾ I. F. Lutsenko, Yu. I. Baukov und I. Yu. Belavin, *J. Organomet. Chem.* **24**, 359 (1970).
- ²⁹⁾ V. L. Foss, N. M. Semenenko, N. M. Sorokin und I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* **43**, 1264 (1973) [C. A. **79**, 66499g (1973)].
- ³⁰⁾ V. L. Foss, N. M. Sorokin, I. M. Avrutov und I. F. Lutsenko, *J. Organomet. Chem.* **78**, 107 (1974).
- ³¹⁾ V. L. Foss, N. M. Sorokin, I. M. Avrutov und I. F. Lutsenko, *J. Organomet. Chem.* **78**, 115 (1974).
- ³²⁾ R. Köster und G. W. Rotermund, *Liebigs Ann. Chem.* **689**, 40 (1965).

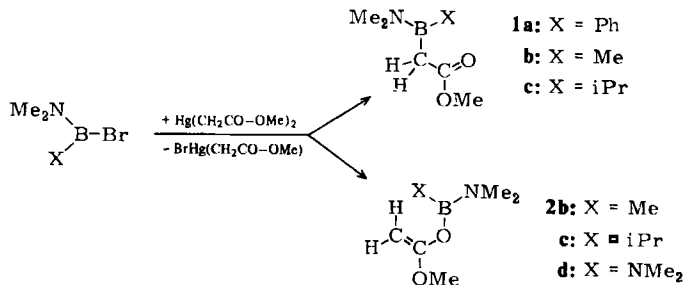
an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen^{2,6,7)}. Verbindungen **1** oder **2** bilden sich weiterhin als im allgemeinen nicht isolierte Zwischenstufen bei der Umsetzung von Carbonylcarbenoiden wie den 2-Halogenenolaten^{3,3)} oder den Carbonyldiazoalkanen^{2,4,34)} mit Triorganylboranen und verwandten Verbindungen:



In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Bildung von Verbindungen **1** bzw. **2** mit dem $\text{CH}_2-\text{C}(\text{OMe})-\text{O}$ -Gerüst durch Borylierung der entsprechenden Quecksilber-Verbindung, die thermische Umlagerung von Vertretern des Typs **2** in solche des Typs **1** und die thermische Spaltung von Vertretern beider Typen.

Umsetzung von Bis[(methoxycarbonyl)methyl]quecksilber mit Brom(dimethylamino)boranen^{*)}

Bei der Umsetzung gleichmolarer Mengen an $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{CO}-\text{OMe})_2$ und $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{BBr}$ in Chloroform oder Toluol erhält man das reine Produkt **1a** ($\text{X} = \text{Ph}$), ein Gemisch der Produkte **1b** und **2b** ($\text{X} = \text{Me}$), ein Gemisch der Produkte **1c** und **2c** ($\text{X} = \text{iPr}$) bzw. das reine Produkt **2d** ($\text{X} = \text{NMe}_2$).



Alle Produkte stellen destillierbare Flüssigkeiten dar, jedoch lassen sich die Gemische **1b/2b** bzw. **1c/2c** nicht destillativ trennen. Das Mengenverhältnis beider Komponenten läßt sich anhand der Integration charakteristischer NMR-Signale ermitteln und verschiebt sich zugunsten des jeweiligen (2-Oxoethyl)borans **1b** bzw. **1c** mit steigender Reaktions- und Aufarbeitungstemperatur, mit zunehmender Zeit und beim Arbeiten im polaren Lösungsmittel Chloroform. Daß durch die Polarität des Mediums die Bildung der Isomeren **1** gefördert wird, hat sich auch bei den analogen Silyl-enolaten gezeigt^{13,14)}. Die (2-Oxoethyl)borane **1b** und **1c** können aus den Gemischen **1b/2b** bzw. **1c/2c** durch

^{*)} Abkürzungen: Me = Methyl, iPr = Isopropyl, Ph = Phenyl.

³³⁾ H. Nambu und H. C. Brown, *Organomet. Chem. Synth.* **1**, 95 (1970/1971), und zit. Lit.

³⁴⁾ J. Hooz, J. N. Bridson, J. G. Calzada, H. C. Brown, M. M. Midland und A. B. Levy, *J. Org. Chem.* **38**, 2574 (1973), und zit. Lit.

thermische Umlagerung der jeweiligen (Vinyloxy)boran-Komponente in reiner Form erhalten werden (s. u.), die Verbindungen **2b** und **2c** lassen sich jedoch nur im Gemisch charakterisieren.

Konstitution der Produkte 1 und 2

Der Beweis für die Konstitution der Produkte **1** und **2** ergibt sich vorwiegend aus den NMR-Spektren (Tab. 1). Die Zuordnung aller Signale steht in Übereinstimmung mit bekannten δ -Werten bei analogen Verbindungen. Speziell die chemische Verschiebung der olefinischen Protonen in den Verbindungen **2b–d** stimmt mit dem für 1,1-Dimethoxyethylen gefundenen Wert von $\delta = 3.11$ überein³⁵⁾. Die Ungleichwertigkeit dieser olefinischen Protonen führt zu einer Verschiebungsdifferenz von $\delta = 0.03–0.07$, die sich mit Hilfe einer von *Pascual*, *Meier* und *Simon* angegebenen Regel³⁶⁾ darstellen läßt, indem man für die jeweilige Boryl-Gruppe Inkremente einsetzt, die um 12–30% größer sind als das für die Alkoxy-Gruppe angegebene Inkrement. Die Kopplungskonstanten jener Signale sind für geminale olefinische Protonen typisch³⁷⁾.

Tab. 1. NMR-Signale der Verbindungen **1** und **2** (CDCl₃; δ -Werte)

| | 1a | 1b | 1c | 2b | 2c | 2d |
|--|----------------------|------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| ¹ H-NMR (TMS intern; d = Dublett, m = Multipllett; in Klammern rel. Intensitäten) | | | | | | |
| CH ₂ | 2.29 (2) | 2.10 (2) | 2.03 (2) | 3.26 (1) ^{a)} 3.29 (1) | 3.06 (1) ^{a)} 3.13 (1) | 3.07 (1) ^{a)} 3.10 (1) |
| OMe | 3.30 (3) | 3.60 (3) | 3.47 (3) | 3.53 (3) | 3.43 (3) | 3.57 (3) |
| NMe ₂ | 2.64 (3) 2.81 (3) | 2.72 (3) ^{b)} 2.76 (3) | 2.68 (3) 2.74 (3) | 2.65 (6) | 2.53 (3) 2.59 (3) | 2.59 (12) |
| X | m 7.10 (5) | 0.37 (3) | d 0.86 (6) ^{c)} | 0.29 (3) | d 0.95 (6) ^{d)} | |
| ¹¹ B-NMR (BF ₃ · OEt ₂ extern) ^{e)} | | | | | | |
| | 40.3 | 42.1 | 42.8 | 32.1 | 32.8 | 23.4 |
| ¹³ C-NMR (TMS intern) | | | | | | |
| CH ₂ | 29.8 | 29.6 | 25.0 | 63.70 | 61.52 | 58.73 |
| CO ₂ | 175.10 | 175.89 | 175.46 | 164.12 | 163.57 | 163.24 |
| OMe | 51.27 | 51.27 | 51.33 | 55.33 | 55.33 | 55.19 |
| NMe ₂ | 40.02 41.68 | 39.68 40.04 | 39.50 40.65 | 35.86 38.22 | 37.01 37.98 | 37.94 |
| X | 128.20 132.02 | ^{f)} | 18.99 ^{g)} | ^{f)} | 18.69 ^{h)} | |

^{a)} $|^2J_{AB}| = 2.67$ (**2b**), 2.69 (**2c**) bzw. 2.86 Hz (**2d**).

^{b)} Bei -62°C .

^{c)} δ -Wert der Methyl-Protonen; das Methin-Septett hat sein Zentrum bei $\delta = 1.22$; $|^3J| = 6.45$ Hz.

^{d)} δ -Wert der Methyl-Protonen; die beiden Methin-Septetts überdecken sich; $|^3J| = 6.00$ Hz.

^{e)} Positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung zu tieferem Feld.

^{f)} Breites Signal im Bereich $\delta = -2.6$ bis 7.7.

^{g)} δ -Wert der Methyl-C-Atome; das Methin-C-Atom gibt ein breites Signal im Bereich $\delta = 9.0$ bis 20.0.

³⁵⁾ M. Herberhold, G. O. Wiedersatz und C. G. Kreiter, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 35 (1976).

³⁶⁾ C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. Chim. Acta **49**, 164 (1966).

³⁷⁾ R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel und J. Hudec, Tetrahedron Suppl. **7**, 355 (1966).

Für die Zuordnung des Methylenprotonen-Signals der neuen Verbindungen **1a–c** gibt es keine Vergleichswerte. Die Verschiebung zu tiefem Feld gegenüber Methylacetat ($\delta(\text{Me}-\text{C}) = 2.00$ in CDCl_3) legt den nicht unerwarteten Schluß nahe³⁸⁾, daß die „NMR-Elektro negativität“ der Boryl-Gruppen in **1a–c** größer ist als die des H-Atoms. Die Nachbarschaft des B-Atoms dokumentiert sich auch in der durch die ^{11}B -Quadrupol-Wechselwirkung verursachten großen Halbwertsbreite von ca. 3 Hz jenes CH_2 - ^1H -NMR-Signals gegenüber vergleichsweise einer Halbwertsbreite kleiner als 1 Hz des MeO - ^1H -NMR-Signals.

Die magnetische Ungleichwertigkeit der H- und C-Atome der beiden NMe_2 -Methyl-Gruppen spricht für die Behinderung der BN-Rotation als Folge von π -Bindungsanteilen; das Nichtaufspalten des entsprechenden ^1H -NMR-Signals von **2b** selbst bei -62°C führen wir auf eine zufällige Entartung zurück (das entsprechende ^{13}C -NMR-Signal ist ja schon bei Raumtemperatur aufgespalten), während das Nichtaufspalten der NMe_2 - ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Signale von **2d** als eine Folge schwächerer BN- π -Bindungen im Falle zweier B-gebundener Amino-Gruppen interpretiert werden kann und der Erfahrung entspricht³⁹⁾.

Die Temperaturabhängigkeit der BN-Rotation zeigt, daß die BN- π -Wechselwirkung in den Verbindungen **1** größer als in den Verbindungen **2** ist. Die Koaleszenztemperatur für die Aufspaltung der ^1H -NMR-Signale der NMe_2 -Gruppe liegt bei **1a** und **1c** in $[\text{D}_8]$ -Toluol oberhalb 110°C ; bei einer höheren Temperatur beginnt die thermische Spaltung (s. u.). Die sperrige Phenyl- bzw. Isopropyl-Gruppe in **1a** bzw. **1c** verhindert plausiblerweise die BN-Rotation im zugänglichen Temperaturbereich, und zwar im Gegensatz zur wenig sperrigen Methyl-Gruppe in **1b**, wo in CDCl_3 eine Koaleszenz der entsprechenden Signale bei 45.1°C gefunden wurde; hieraus errechnet sich die Freie Aktivierungsenthalpie für die BN-Rotation zu $73.9 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Bei den (Vinyloxy)boranen **2** ist die Verbindung **2a** nicht zugänglich, bei **2b** ist keine Aufspaltung der NMe_2 - ^1H -NMR-Signale zu beobachten (s. o.), und bei **2c** mit der sperrigen Isopropyl-Gruppe liegt die Koaleszenztemperatur bei 64.6°C , woraus sich die Freie Aktivierungsenthalpie für die BN-Rotation zu $77.5 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ errechnet; das entsprechende Signal von **2d** spaltet auch bei -100°C in CCl_3F nicht auf. Die BN- π -Bindung in den Verbindungen **1** ist offenbar deshalb stärker als in den Verbindungen **2**, weil in diesen die BO- π -Bindung mit der BN- π -Bindung in Konkurrenz steht, während die 2-Oxoethyl-Gruppe eine der BO- π -Bindung entsprechende BC- π -Bindung nicht zuläßt.

Für die Konstitution der sechs Verbindungen **1** und **2** sind die ^{11}B -NMR-Spektren insofern beweisend, als sie die typische Kleinheit der Abschirmung widerspiegeln, die durch Kohlenstoff-Liganden verursacht wird: zwei solcher Liganden in **1a–c**, einer in **2b** und **2c**, keiner in **2d** führen zu drei voneinander im erwarteten Maße abgesetzten Bereichen für die δ - ^{11}B -NMR-Werte⁴⁰⁾.

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale wurde durch die „off-resonance“-Technik erleichtert: die ^{13}C - CO_2 -Signale spalten im partiell entkoppelten Spektrum nicht auf, die ^{13}C -Ph-Signale werden zu Dubletts, die ^{13}C - CH_2 -Signale der Verbindungen **2** zu Triplets und die ^{13}C -Me-Signale zu Quartetts. Der überraschend hohe Unterschied für die chemi-

³⁸⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **12**, 23 (1968).

³⁹⁾ D. Imbery, A. Jaeschke und H. Friebolin, Org. Magn. Reson. **2**, 271 (1970).

⁴⁰⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

sche Verschiebung der olefinischen ^{13}C -Signale von **2b–d** ist in ähnlicher Weise auch beim vergleichbaren 1,1-Dimethoxyethylen bekannt ($\delta = 54.7$ und 167.9)³⁵).

Die Zuordnung des Carbonyl- ^{13}C -Signals in **1a–c** stimmt mit dem nämlichen Signal in Methylacetat überein ($\delta(\text{CO}) = 172.37$ in CDCl_3). Die Tieffeldverschiebung beim Übergang vom H-Atom zur Boryl-Gruppe für X in $\text{X}-\text{CH}_2\text{CO}-\text{OMe}$, wie sie für das CH_2 - ^{13}C -NMR-Signal gefunden wird ($\delta = 20.5$ für $\text{H}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OMe}$ in CDCl_3), deutet im selben Sinne wie oben eine größere Elektronegativität der Boryl-Gruppe an. Die Breite dieses Signals in **1a–c** spricht für die direkte Nachbarschaft zwischen B-Atom und CH_2 -Gruppe. Die ^{13}C -NMR-Signale der dem Bor benachbarten C-Atome in den Liganden X werden nur schlecht aufgelöst. Wie sich die beiden gefundenen ^{13}C -Phenyl-Signale auf die *o*-, *m*- und *p*-C-Atome verteilen, ist ungewiß.

In den Massenspektren der reinen Verbindungen **1a**, **1b**, **1c** und **2d** sowie der Gemische **1b/2b** und **1c/2c** lassen sich alle Peaks mit einer größeren relativen Intensität als 50 zuordnen (Tab. 2). Das Zerfallsmuster ist für alle sechs Spektren ähnlich. Ein Hauptschritt bei der massenspektrometrischen Fragmentierung scheint die Abspaltung von Keten aus **1** und **2** zu sein; die Keten-Abspaltung aus **2** wurde auch als thermische Reaktion beobachtet⁴¹).

Tab. 2. MS-Signale der Verbindungen **1** und **2** (*m/e*-Werte; in Klammern rel. Intensitäten)

| | 1a ^{a)} | 1b ^{b)} | 1c ^{c)} | 1b/2b | 1c/2c ^{d)} | 2d ^{e)} |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|----------------------------|-------------------------|
| $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{CH}_2\text{COOMe})^+$ | 205(15) | 143(3) | 171(15) | 143(10) | 171(24) | 172(24) |
| $[\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{CH}_2\text{COOMe})-\text{Me}]^+$ | 190(24) | 128(62) | 156(19) | 128(20) | 156(9) | 157(15) |
| $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{CH}_2\text{CO})^+$ | 174(28) | 112(79) | 140(33) | 112(17) | 140(8) | 141(16) |
| $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{OMe})^+$ | 163(86) | 101(85) | 129(26) | 101(29) | 129(6) | 130(6) |
| $[\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{OMe})-\text{H}]^+$ | 162(98) | 100(88) | 128(69) | 100(50) | 128(20) | 129(8) |
| $[\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{OMe})-\text{Me}]^+$ | 148(41) | 86(96) | 114(10) | 86(71) | 114(7) | 115(7) |
| $\text{XB}(\text{NMe}_2)^+$ | 132(99) | 70(100) | 98(41) | 70(100) | 98(14) | 99(41) |
| $\text{XB}(\text{OMe})^+$ | 119(83) | 57(80) | — | 57(27) | — | 86(33) |

^{a)} Weitere Peaks: $[\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{CH}_2\text{COOMe})-\text{H}]^+$ 204 (44); C_7H_7^+ 91 (100).

^{b)} Weiterer Peak: $[\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{CH}_2\text{COOMe})-\text{H}_2]^+$ 141 (4).

^{c)} Weitere Peaks: $[\text{iPr}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{CH}_2\text{COOMe})-\text{H}_2]^+$ 169 (8); $[\text{iPrB}(\text{NMe}_2)-\text{H}]^+$ 97 (76); $(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{OMe})^+$ 86 (100); $(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ 82 (48); $(\text{Me}_2\text{N})\text{BMe}^+$ 70 (73).

^{d)} Weitere Peaks: $[\text{iPrB}(\text{NMe}_2)-\text{H}]^+$ 97 (82); $(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{OMe})^+$ 86 (100); $(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)^+$ 82 (37); $(\text{Me}_2\text{N})\text{BMe}^+$ 70 (72).

^{e)} Weitere Peaks: $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}(\text{OMe})-\text{H}-\text{Me}]^+$ 114 (13); BNOMe^+ 56 (100).

Einen weiteren Konstitutionshinweis liefern auch die charakteristischen CO-Carbonyl-Banden von **1a–c** bzw. CC-Doppelbindungs-Banden von **2b–d** im IR-Spektrum (1proz. Lösungen in CHCl_3): Die CO-Banden liegen bei 1724, 1717 bzw. 1720 cm^{-1} (zum Vergleich $\nu(\text{CO})$ von Methylacetat: 1742 cm^{-1} ⁴²), die CC-Banden bei 1663, 1660 bzw. 1651 cm^{-1} (zum Vergleich $\nu(\text{CC})$ von 1,1-Dimethoxyethylen: 1639 cm^{-1} ⁴³).

Die Verbindungen **1a–c** und **2b–d** sind feuchtigkeitsempfindlich, und zwar die Verbindungen vom Typ **2** stärker als die anderen, wie sich qualitativ zeigen läßt, indem man

⁴¹⁾ Unveröffentlichte Versuche, P. Paetzold und M. Lasch, Techn. Hochschule Aachen.

⁴²⁾ E. J. Hartwell, R. E. Richards und H. W. Thompson, J. Chem. Soc. 1948, 1436.

⁴³⁾ S. M. McElvain und R. E. Starn jr., J. Am. Chem. Soc. 77, 4571 (1955).

portionsweise feuchte Luft in die IR-Küvette, die die Mischungen **1b/2b** bzw. **1c/2c** enthält, eintreten läßt: Die CC-Valenzbande von **2b** bzw. **2c** verschwindet rascher als die CO-Bande von **1b** bzw. **1c**, während die CO-Bande des Verseifungsprodukts Methylacetat entsprechend wächst. Die größere hydrolytische Stabilität der BC- gegenüber der BO-Bindung ist grundsätzlich bekannt und trifft offenbar auch für BC-Bindungen mit benachbarter Carbonyl-Gruppe zu.

Umlagerung der (Vinyloxy)borane **2** in die (2-Oxoethyl)borane **1**

Ein 64% der Komponente **2b** enthaltendes Gemisch **1b/2b** geht in Chloroform bei 50°C im Verlauf von 24 h vollständig in **1b** über. Die Umlagerung von **2c** in **1c** verläuft weniger rasch: Mit 81% **2c** im Gemisch **1c/2c** wird reines **1c** in Chloroform erst bei 60°C nach 48 h erhalten. Die geringere Umlagerungsbereitschaft von **2c** gegenüber **2b** muß durch die Sperrigkeit der Isopropyl-Gruppe bedingt sein. **2d** kann nicht in **1d** umgelagert werden, da es beim Erhitzen, aber auch schon beim mehrtägigen Stehenlassen bei Raumtemperatur einer Spaltungsreaktion unterliegt (s. u.).

Die Umlagerung von **2b** in **1b** haben wir NMR-spektroskopisch in CDCl_3 bei vier verschiedenen Temperaturen zwischen 39,5 und 81,0°C verfolgt, und zwar jeweils über drei Halbwertszeiten hinweg. Die Umlagerung erweist sich als eine Reaktion 1. Ordnung. Als Aktivierungsparameter ergeben sich die Werte $E_A = 38,4 \pm 12,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 35,6 \pm 11,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -216,0 \pm 2,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Als Mechanismus vermuten wir einen intramolekularen Synchronprozeß, der über einen viergliedrig-cyclischen Übergangszustand **A** und möglicherweise auch eine kurzlebige Zwischenstufe **B** verläuft; **A** und **B** sollten energetisch nicht weit auseinanderliegen. Vierfach koordiniertes, in Vierlinge eingebautes Bor ist wohlbekannt und bedeutet keinen valenzmäßigen Ausnahmezustand. Hierin dürfte die Ursache für die relativ niedrige Aktivierungsenergie liegen, die mit den für die 1,3-Boryl-Verschiebungen an Allyl-Systemen ermittelten Werten gut korrespondiert (46 kJ mol^{-1} für $\text{B}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$ ⁹⁾ und 41 kJ mol^{-1} für $\text{B}(\text{CH}_2 - \text{CMe} = \text{CH}_2)_3$ ¹²⁾). Bei der ebenfalls nach 1. Ordnung verlaufenden Umlagerung gewisser (2-Oxoalkyl)silane in die entsprechenden (Vinyloxy)silane findet man etwa dreimal größere E_A -Werte und postuliert ebenfalls viergliedrig-cyclische Übergangszustände^{20, 21)}. Der Unterschied in den E_A -Werten hier und dort folgt aus dem valenzmäßigen Ausnahmezustand, den fünf-fach koordiniertes Silicium im Gegensatz zum vierfach koordinierten Bor darstellt.



Stark negative Aktivierungsentropien sind für cyclische Übergangszustände zu erwarten. Die hier gefundene Aktivierungsentropie stellt einen negativen Extremwert dar; sie ist ca. fünfmal negativer, als sie bei den eben zitierten Si-Verbindungen gefunden wurde. Wir vermuten, daß der Übergangszustand **A** eine von **B** nicht sehr verschiedene Struktur hat, besonders starr ist und – im Gegensatz zu den Si-Verbindungen – eine erhebliche Ladungstrennung aufweist.

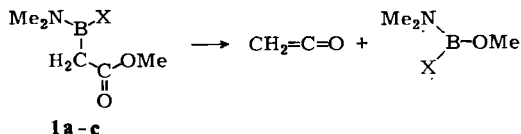
Wie läßt es sich interpretieren, daß die hier behandelten (2-Oxoethyl)borane thermodynamisch stabiler sind als die isomeren (Vinyloxy)borane? Bei der analogen Isomerie mit anderen Halbmetallen als den Zentren wandernder Gruppen findet man eine größere

Stabilität des einen ebenso wie des anderen Isomeren oder auch zu Gleichgewichten führende vergleichbare Stabilitäten beider Isomere, und zwar in Abhängigkeit der Liganden am Halbmetall und am CCO-Gerüst. Vergleicht man die Bindungsstärken der Isomeren **1** und **2**, so sollten die Isomeren **2** im wesentlichen deshalb stabiler sein als die Isomeren **1**, weil die BO-Bindung stärker als die BC-Bindung ist, obgleich dieser Stabilitätsunterschied zum Teil wieder dadurch ausgeglichen wird, daß die Methoxycarbonyl-Resonanz in **1** der Ketenacetal-Resonanz in **2** überlegen sein dürfte. Offenbar ist die Triebkraft der Umlagerungen von **2** in **1** entropiebestimmt; wir vermuten, daß der Entropiegewinn vornehmlich darauf beruht, daß bei der Umlagerung von **2** in **1** die CC-Bindung des CCO-Gerüsts frei drehbar wird.

Am homologen NCO-Gerüst scheint die thermodynamische Rangfolge zwischen den zwei denkbaren, durch 1,3-Boryl-Verschiebung auseinander hervorgehenden Isomeren noch klarer zu sein: Alle Additionen von Boranen X_2B-Y an Isocyanate $RNCO$ greifen an der NC-Bindung an und führen ausschließlich zu *N*-Boryl-Derivaten^{44,45}.

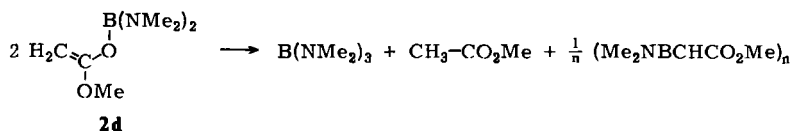
Thermischer Zerfall der Verbindungen **1** und **2**

Die (2-Oxoethyl)borene **1a–c** zerfallen bei 70–80°C im Verlauf mehrerer Tage, bei Raumtemperatur noch sehr viel langsamer in Keten und das entsprechende (Dimethylamino)methoxyorganylboran:



Das Zerfallsprodukt von **1a**, $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{OMe})$, wird schon als Nebenprodukt bei der Destillation von **1a** beobachtet. Die Zerfallsprodukte $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{OMe})$ von **1b** und **1c** entstehen jeweils im Gemisch mit den Diboryloxiden $[\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}]_2\text{O}$ als ihren Kondensationsprodukten.

Das (Vinyloxy)boran **2d** erfährt demgegenüber einen anderen Zerfall, und zwar denselben, den auch jene Boryl-enolate erfahren, die Zwischenprodukte der Addition von Boranen an Keten sind⁴⁶:

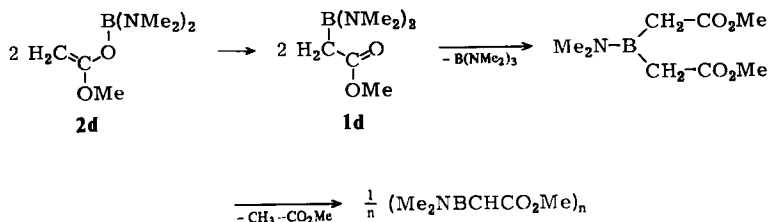


Der Zerfall von **2d** beinhaltet eine Dismutierung von **2d** und die Abspaltung von Methylacetat. Da Borane bevorzugt dann dismutieren, wenn Alkyl-Gruppen ans Bor gebunden sind, und da die Abspaltung von Methylacetat ein Edukt mit lockerem H-Atom erfordert, vermuten wir, daß sich **2d** vor seinem Zerfall in **1d** umlagert:

⁴⁴) M. F. Lappert und B. Prokai, J. Chem. Soc. 1963, 4223.

⁴⁵) H. Beyer, J. W. Dawson, H. Jenne und K. Niedenzu, J. Chem. Soc. 1964, 2115.

⁴⁶) Unveröffentlichte Versuche, P. Paetzold und S. Kosma, Techn. Hochschule Aachen.



Die Abspaltung von Methylacetat stellt sich hier als 1,2-Eliminierung dar, die wegen der die Methylen-H-Atome acidifizierenden Wirkung des Methoxycarbonyl- und des Boryl-Rests plausibel erscheint.

Experimenteller Teil

Darstellung und Handhabung erfolgten mit der bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen allgemein üblichen Arbeitstechnik. CHCl_3 wurde über P_2O_5 , CDCl_3 über Molekularsieb, Toluol über Natrium, Diethylether über K/Na-Legierung und Petrolether über NaH destilliert und mit Stickstoff gesättigt. Die C-, H- und N-Bestimmung erfolgten durch mikroanalytische Verbrennung, die B-Bestimmung flammenphotometrisch in methanol. Lösung und die Br-Bestimmung argentometrisch nach vollzogener Hydrolyse.

Zur Aufzeichnung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CW-Technik) sowie der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (FT-Technik bei gleichzeitiger Protonen-Rauschentkopplung) stand ein Gerät vom Typ JNM-PS-100 der Fa. Jeol zur Verfügung. Die $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Spektrometer C-60 HL der gleichen Firma aufgenommen. Positives Vorzeichen bedeutet Verschiebung zu tieferem Feld. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer Modell 621 (Polystyrol-Kalibrierung), die Aufnahme der Massenspektren mit einem MAT-CH5-DF Spektrometer der Firma Varian (Elektronenenergie 70 eV). Zum Zwecke des besseren Vergleichs wurden die Massenspektren der reinen Verbindungen **1b**, **1c** und **2d** sowie die der Gemische **1b/2b** und **1c/2c** unter gleichen Bedingungen erstellt (indirekte Einführung der Probe über eine Druckdrossel; Temp. des Probenbehälters: 50°C ; Temp. der Ionenquelle: 130°C). Das (2-Oxoethyl)boran **1a** mußte wegen seines hohen Siedepunktes und seiner relativ geringen thermischen Stabilität über ein Direktinlaßsystem mit Hilfe einer Schubstange an die Ionenquelle herangebracht werden (Temp. der Probe: 15°C ; Temp. der Ionenquelle: 190°C).

Die Verbindungen Bis[(methoxycarbonyl)methyl]quecksilber⁴⁷⁾, Brombis(dimethylamino)boran⁴⁸⁾ und Brom(dimethylamino)phenylboran⁴⁹⁾ wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. Brom(dimethylamino)methylboran und Brom(dimethylamino)isopropylboran wurden in Analogie zur Vorschrift von Nöth und Fritz⁵⁰⁾ durch Komproportionierung der entsprechenden Bis(dimethylamino)borane mit den entsprechenden Dibromboranen, jedoch ohne Lösungsmittel, dargestellt, die Isopropyl-Verbindung hierbei erstmalig. Das zu ihrer Synthese erforderliche, gleichfalls noch nicht beschriebene Bis(dimethylamino)isopropylboran wurde in Anlehnung an eine Vorschrift der gleichen Autoren⁵¹⁾ hergestellt.

Bis(dimethylamino)isopropylboran: 44,3 g (0,21 mol) iPrBBr_2 ⁵²⁾ werden langsam bei -78°C unter kräftigem Rühren zu 1000 ml Diethylether getropft. Die entstandene Lösung wird auf -30°C

⁴⁷⁾ I. F. Lutsenko, V. L. Foss und I. L. Ivanova, Dokl. Akad. Nauk SSSR **141**, 1107 (1961) [C. A. **56**, 12920d (1962)].

⁴⁸⁾ M. Kämper, Dissertation, Univ. München 1968.

⁴⁹⁾ P. A. Barfield, M. F. Lappert und J. Lee, J. Chem. Soc. A **1968**, 554.

⁵⁰⁾ H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **324**, 270 (1963).

⁵¹⁾ H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 297 (1963).

⁵²⁾ E. Scholl, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1975.

erwärmt und bei dieser Temperatur sofort mit 68.0 g (1.51 mol) Dimethylamin umgesetzt. Anschließend wird zur Vervollständigung der Reaktion noch 1 h unter Rückfluß gekocht, danach das ausgefallene Dimethylamin-hydrobromid abfiltriert und zweimal mit Diethylether gewaschen. Von der so gewonnenen farblosen Lösung wird der Diethylether bei Normaldruck abdestilliert. Bei 62°C/27 Torr gehen 22.3 g (75.7%) $iPrB(NMe_2)_2$ über. – 1H -NMR ($CDCl_3$, i -TMS): $\delta = 0.98$ (d; $|^3J| = 6.0$ Hz; Me in iPr); 1.20 (septett, CH in iPr); 2.65 (s, NMe_2). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, i -TMS): $\delta = 19.23$ (Me in iPr ; das Methin-C-Atom gibt ein breites Signal im Bereich von 10.2 bis 21.9); 40.83 (NMe_2). – ^{11}B -NMR ($CDCl_3$; e - $BF_3 \cdot OEt_2$): $\delta = 35.0$. – Massenspektrum: $m/e = 142$ (40.1%; M^+); 99 (100.0; $M^+ - iPr$).

$C_7H_{19}BN_2$ (142.1) Ber. C 59.18 H 13.48 B 7.61 N 19.72
Gef. C 58.47 H 13.46 B 7.51 N 20.35

Brom(dimethylamino)isopropylboran: Zu 19.5 g (0.14 mol) $iPrB(NMe_2)_2$ werden bei $-30^\circ C$ unter magnetischem Rühren tropfenweise 29.3 g (0.14 mol) $iPrBBBr_2$ gegeben. Man läßt langsam aufstauen und rührt noch $\frac{1}{2}$ h bei $60^\circ C$. Bei $50^\circ C/12$ Torr destillieren 45.7 g (93.7%) $iPr(Me_2N)BBBr$. – 1H -NMR (CCl_4 , i -TMS): $\delta = 0.93$ (d; $|^3J| = 6.0$ Hz; Me in iPr); 1.38 (septett; CH in iPr); 2.88 (s; NMe); 2.97 (s; NMe). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, i -TMS): $\delta = 19.84$ (Me in iPr ; das Methin-C-Atom gibt ein breites Signal im Bereich von 11.7 bis 23.5); 39.44 (NMe); 42.59 (NMe). – ^{11}B -NMR ($CDCl_3$, e - $BF_3 \cdot OEt_2$): $\delta = 41.7$. – Massenspektrum: $m/e = 179$ (80.6%; M^+); 136 (100.0; $M^+ - iPr$); 98 (95.3; $M^+ - Br$).

$C_5H_{13}BBrN$ (177.9) Ber. C 33.76 H 7.37 B 6.08 Br 44.92 N 7.88
Gef. C 34.03 H 7.44 B 6.15 Br 44.64 N 8.07

Synthese der Boryl-enolate in Chloroform: Eine Lösung von 20.8 g (60 mmol) $Hg(CH_2CO_2Me)_2$ in 120 ml Chloroform wird auf $-60^\circ C$ abgekühlt und bei dieser Temperatur unter starkem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 60 mmol $X(Me_2N)BBR$ ($X = Ph, Me, iPr, NMe_2$) in 40 ml Chloroform versetzt. Hierzu gibt man unter Beibehalten der Kühlung innerhalb von 1.5 h 500 ml Petrolether (Sdp. $60-80^\circ C$). Nach Abtrennen des ausgefallenen farblosen Feststoffs, $BrHg(CH_2CO_2Me)$, wird dieser zweimal mit Petrolether gewaschen und die Waschflüssigkeit mit der Reaktionslösung vereinigt. Nach Abziehen der Lösungsmittel im schwachen Vakuum wird das Reaktionsprodukt zunächst grob von wenig weiterem, beim Einengen ausgefallenen $BrHg(CH_2CO_2Me)$ i. Hochvak. abkondensiert und anschließend beim angegebenen Restdruck über eine kurze Vigreux-Kolonnen destilliert.

1a: Sdp. $63^\circ C/0.004$ Torr, Ausb. 5.39 g (43.8%).

$C_{11}H_{16}BNO_2$ (205.1) Ber. C 64.43 H 7.87 B 5.27 N 6.83
Gef. C 64.20 H 7.95 B 4.96 N 6.90

Als Nebenprodukt gehen bei $33-34^\circ C/0.8$ Torr 2.00 g (20.5%) $Ph(Me_2N)B(OMe)$ über, identifiziert durch Elementaranalyse, NMR- und Massenspektren.

1b/2b: Sdp. $44-51^\circ C/5$ Torr, Ausb. 5.77 g (67.3%).

$C_6H_{14}BNO_2$ (143.0) Ber. C 50.40 H 9.87 B 7.56 N 9.80
Gef. C 50.26 H 9.77 B 7.42 N 9.92

1c/2c: Sdp. $56-64^\circ C/4$ Torr, Ausb. 6.94 g (67.6%).

$C_8H_{18}BNO_2$ (171.0) Ber. C 56.17 H 10.61 B 6.32 N 8.19
Gef. C 56.41 H 10.92 B 6.33 N 8.23

2d: Sdp. $63-65^\circ C/6$ Torr, Ausb. 6.01 g (58.2%).

$C_7H_{17}BN_2O_2$ (172.0) Ber. C 48.87 H 9.96 B 6.28 N 16.29
Gef. C 48.65 H 10.02 B 6.15 N 15.83

Synthese der Boryl-enolate in Toluol: 20.8 g (60 mmol) $\text{Hg}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})_2$ werden in 120 ml Toluol aufgeschlämmt. Unter heftigem magnetischem Rühren gibt man bei -50°C eine Lösung von 60 mmol $\text{X}(\text{Me}_2\text{N})\text{BBr}$ ($\text{X} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{iPr}$) in 40 ml Toluol innerhalb 1 h hinzu. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 2 h bei -40°C gerührt, danach auf -60°C abgekühlt und langsam mit 500 ml Petrolether (Sdp. $60-80^\circ\text{C}$) versetzt. Die weitere Aufarbeitung vollzieht sich wie oben beschrieben.

1a: Ausb. 4.75 g (38.6%) sowie als Nebenprodukt 2.76 g (28.2%) $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{OMe})$.

1b/2b: Ausb. 5.29 g (61.7%).

1c/2c: Ausb. 6.44 g (62.8%).

Umlagerung von (Dimethylamino)(1-methoxyvinyl)oxy)methylboran (2b) in (Dimethylamino)-[(methoxycarbonyl)methyl]methylboran (1b): 4.10 g (28.7 mmol) eines zu 64% aus **2b** bestehenden Gemisches von **1b** und **2b** werden in 25 ml Chloroform gelöst und 24 h bei 50°C belassen. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels destillieren bei $51^\circ\text{C}/5$ Torr 3.56 g (86.8%) reines **1b**.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{BNO}_2$ (143.0) Ber. C 50.40 H 9.87 B 7.56 N 9.80
Gef. C 49.92 H 9.69 B 7.50 N 9.83

Umlagerung von (Dimethylamino)isopropyl(1-methoxyvinyl)oxy)boran (2c) in (Dimethylamino)-isopropyl[(methoxycarbonyl)methyl]boran (1c): 3.69 g (21.6 mmol) eines zu 81% aus **2c** bestehenden Gemisches von **1c** und **2c** werden in 25 ml Chloroform gelöst und 48 h bei 60°C belassen. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels destillieren bei $70^\circ\text{C}/5$ Torr 3.10 g (84.0%) reines **1c**.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BNO}_2$ (171.0) Ber. C 56.17 H 10.61 B 6.32 N 8.19
Gef. C 56.33 H 10.46 B 6.28 N 8.29

Thermolyse von (Dimethylamino)[(methoxycarbonyl)methyl]phenylboran (1a): 2.63 g (12.8 mmol) **1a** werden 8 d ohne Lösungsmittel auf 80°C erhitzt. Bei $56-58^\circ\text{C}/3$ Torr destillieren 1.59 g (76.1%) $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{OMe})$, identifiziert durch Elementaranalyse, NMR- und Massenspektren.

Thermolyse von (Dimethylamino)[(methoxycarbonyl)methyl]methylboran (1b): 2.47 g (17.3 mmol) **1b** werden ohne Lösungsmittel 8 d bei 70°C gerührt. I. Hochvak. lassen sich bei einer Ölbad-Temp. von 50°C 0.78 g einer farblosen Flüssigkeit abkondensieren, die sich als ein Gemisch mehrerer Verbindungen erweist. Als Hauptbestandteile werden anhand der NMR- und Massenspektren $[\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}]_2\text{O}$ und $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{OMe})$ erkannt.

Thermolyse von (Dimethylamino)isopropyl[(methoxycarbonyl)methyl]boran (1c): 1.86 g (10.9 mmol) **1c** werden 24 d ohne Lösungsmittel auf 80°C erhitzt. Es entsteht eine braunrote harzige Masse, von der i. Hochvak. bei 50°C Ölbad-Temp. 0.29 g einer hellgelben Flüssigkeit abkondensiert werden können. Sie wird durch NMR- und Massenspektren als $[\text{iPr}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}]_2\text{O}$ identifiziert, dem noch etwas $\text{iPr}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}(\text{OMe})$ und eine geringe Menge anderer Substanzen anhaften, deren Konstitution unbekannt ist.

Thermolyse von Bis(dimethylamino)(1-methoxyvinyl)oxy)boran (2d): 4.71 g (27.4 mmol) **2d** werden ohne Lösungsmittel 30 d bei Raumtemp. gerührt. Von dem entstandenen rotbraunen zähen Produkt können i. Hochvak. bei Raumtemp. 2.31 g eines gleichmolaren Gemisches von $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ (1.52 g; 77.7%) und Methylacetat (0.79 g; 77.7%) abkondensiert und NMR-spektroskopisch identifiziert werden.