

## Einfache Synthese funktioneller Mono- und Di(*t*-butyl)borverbindungen

Facile Synthesis of Functional Mono- and Di(*t*-butyl)boron Compounds

Gerhard Müller\* und Joachim Lachmann  
Fakultät für Chemie der Universität Konstanz,  
Universitätsstraße 10, D-W-7750 Konstanz

Z. Naturforsch. **47b**, 903–904 (1992);  
eingegangen am 3. Februar 1992

Boron Compounds, Steric Hindrance

The functional mono- and di(*t*-butyl)boron compounds  $t\text{-BuB(OMe)}_2$  and  $t\text{-Bu}_2\text{BOME}$  are easily prepared in good yield by a one-pot synthesis from excess  $\text{B(OMe)}_3$  and *t*-butyllithium in ether at  $-60^\circ\text{C}$ .

Die funktionellen *t*-Butylborhalogenide  $t\text{-BuBCl}_2$  and  $t\text{-Bu}_2\text{BCl}$  sind wichtige Ausgangsverbindungen für die Synthese sterisch anspruchsvoller Borverbindungen [1, 2]. Ihre Synthese gelingt allerdings nicht durch die direkte Alkylierung von  $\text{BCl}_3$  mit *t*-Butyl-Metallverbindungen, da die große Lewis-Acidität von  $\text{BCl}_3$  die Isomerisierung der *t*-Butylgruppe zur *i*-Butylgruppe bewirkt [3]. Mono- und Di(*t*-butyl)borhalogenide sind daher nur über mehrstufige Synthesen ausgehend von weniger Lewis-aciden Borvorstufen erhältlich [2, 4].

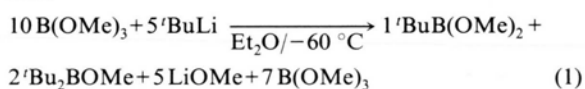
Borsäuretrimethylester,  $\text{B(OMe)}_3$ , ist eine solche Vorstufe. Nöth berichtet über die Synthese von Tris(*t*-butyl)boran durch Alkylierung von  $\text{B(OMe)}_3$  mit *t*-Butyllithium, ohne allerdings Zwischenprodukte zu isolieren [5]. Dabei sind gerade die partiell alkylierten Verbindungen  $t\text{-BuB(OMe)}_2$  und  $t\text{-Bu}_2\text{BOME}$  als reaktive Vorstufen für die Darstellung von weiteren *t*-Butylboranen von besonderem Interesse [2].

$t\text{-BuB(OMe)}_2$  kann in Anlehnung an die Synthese der entsprechenden *n*-Butyl-Verbindung [6] aus  $\text{B(OMe)}_3$  und *t*-Butylmagnesiumchlorid in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden [7].  $t\text{-Bu}_2\text{BOME}$  wird im präparativen Maßstab aus  $\text{B(OMe)}_3$  und *t*-Butyllithium (1:2) in Petrolether erhalten [2, 8, 9].

Wir fanden nun überraschenderweise, daß die Umsetzung von  $\text{B(OMe)}_3$  (im großen Überschuß) mit  $t\text{-BuLi}$  in Diethylether bei  $-60^\circ\text{C}$  neben unum-

gesetztem Ausgangsprodukt präparativ nützliche Mengen sowohl an  $t\text{-BuB(OMe)}_2$  als auch an  $t\text{-Bu}_2\text{BOME}$  liefert. So ergibt die Reaktion im Molverhältnis  $\text{B(OMe)}_3 : t\text{-BuLi} = 2 : 1$  in ca. 60% Ausbeute (bezogen auf  $t\text{-BuLi}$ )  $t\text{-BuB(OMe)}_2$  und  $t\text{-Bu}_2\text{BOME}$  im Molverhältnis 1:2 (siehe Gl. (1) und Experimententeil). Daneben entstehen auch noch geringe Mengen an  $t\text{-Bu}_3\text{B}$ , die jedoch nicht isoliert wurden. Erwartungsgemäß ist die Produktverteilung stark von der Zutropfgeschwindigkeit des  $t\text{-BuLi}$  abhängig. Raschere Zugabe erhöht den Anteil an  $t\text{-Bu}_2\text{BOME}$  und liefert auch zunehmend mehr  $t\text{-Bu}_3\text{B}$ . Das Produktgemisch und unumgesetztes  $\text{B(OMe)}_3$  können leicht destillativ getrennt werden, so daß damit eine einfache gleichzeitige Darstellung von Mono- und Di(*t*-butyl)borverbindungen zur Verfügung steht.

$t\text{-BuB(OMe)}_2$  und  $t\text{-Bu}_2\text{BOME}$  lassen sich leicht mit Alkylmagnesiumhalogeniden oder Lithiumorganen weiter alkylieren [10]. Sie sind also noch genügend reaktiv und stellen damit ideale Alternativen zu Mono- und Di(*t*-butyl)borhalogeniden dar.



### Experimenteller Teil

Borsäuretrimethylester (Merck-Schuchardt) wurde vor der Umsetzung über eine Vigreux-Kolonne destilliert. Das *t*-Butyllithium stammte von Aldrich und wurde wie erhalten eingesetzt. Geräte: Perkin-Elmer (Modell 177) (IR); Jeol FX 90 ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR); Jeol JNM GX 400 ( $^{11}\text{B}$ -NMR).

### Arbeitsvorschrift

35,33 g (340 mmol)  $\text{B(OMe)}_3$  werden in 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-60^\circ\text{C}$  vorgelegt. Zu der Lösung werden 100 ml einer 1,7 M Lösung von  $t\text{-BuLi}$  in Pentan (170 mmol) im Laufe von ca. 30 min zugetropft. Dabei bildet sich ein weißer Niederschlag. Man läßt auf R.T. erwärmen und filtriert den Feststoff ab. Das Filtrat wird nach Abdestillieren des Ethers und des Pentans über eine mit Raschigringen gefüllte Kolonne (ca. 20 cm) fraktioniert.

Gesamtausbeute: 8,49 g (19,62 mmol)  $t\text{-BuB(OMe)}_2$  (34,0%) und 5,94 g (38,06 mmol)  $t\text{-Bu}_2\text{BOME}$  (66,0%). Ausbeute bezogen auf eingesetztes  $t\text{-BuLi}$ : 95,74 mmol  $t\text{-Bu}$  (56,3%).

$t\text{-BuB(OMe)}_2$ : Sdp.  $107^\circ\text{C}$  (1 atm); klare, flüchtige Flüssigkeit. IR (Film zwischen NaCl): 2990 s, 2940 sh, 2900 s, 1490 s, 1415 m, 1340 s, br, 1280 m, 1242 m, 1190 sh, 1170 m, 1135 sh, 1120 m, 1062 s,

\* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. Gerhard Müller.

