

Chem. Ber. 114, 2519–2535 (1981)

Umsetzungen von Metall- und Metalloidverbindungen mit multifunktionellen Molekülen, XXXIII¹⁾

Zur Reaktion von Propargylaminen bzw. *N*-Organyl-*N*-(trimethylsilyl)propargylaminen mit Bor-Halogen- bzw. Bor-Schwefel-Verbindungen

Anton Meller*, Franz J. Hirninger, Mathias Noltemeyer und Walter Maringgele

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 22. Oktober 1980

N-Organyl-*N*-(trimethylsilyl)propargylamine (1–5) werden aus *N*-Organylpropargylaminen mit Chlortrimethylsilan unter Zusatz von Triethylamin dargestellt. Die Reaktion von 1–5 mit Halogenboranen, Organylhalogenboranen bzw. Methylbis(methylthio)boran führt zu den entsprechenden (Organylpropargylamino)-boranen 6–13. Bei der Umsetzung der nicht silylierten *N*-Organylpropargylamine mit Halogenboranen erfolgt dagegen Einschlebung der C≡C-Dreifachbindung in die Halogen-Bor-Bindung und intramolekulare Koordination zum 1-Azonia-2-borata-3-cyclopenten-System 14–19. *N*-Organyl-*N*-(trimethylsilyl)propargylamine reagieren mit Bromdimethylboran im Molverhältnis 1:2 unter Abspaltung von Trimethylboran zum 1-Aza-2-bora-3-cyclopenten-Ring 20–24. Bei der Umsetzung von *N*-Organyldipropargylaminen mit Halogenboranen erfolgt Einschlebung der beiden C≡C-Dreifachbindungen in zwei Bor-Halogenbindungen, wobei das 1-Azonia-5-boratabicyclo[3.3.0]octa-3,6-dien-Ringsystem 25–38 entsteht. Tripropargylamin reagiert mit Trichlor- bzw. Tribromboran unter dreifacher Einschlebung und intramolekularer Koordination zum 3,7,10-Trihalogen-1-azonia-5-boratatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undeca-3,6,10-trien-System 39 und 40. Für 39 wird die Röntgenstruktur mitgeteilt.

Reaction of Metal and Metalloid Compounds with Polyfunctional Molecules, XXXIII¹⁾

The Reaction of Propargylamines and *N*-Organyl-*N*-(trimethylsilyl)propargylamines with Boron-Halogen and Boron-Sulfur Compounds

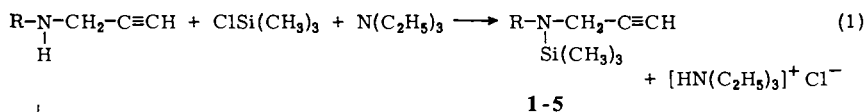
The *N*-organyl-*N*-(trimethylsilyl)propargylamines 1–5 are obtained from *N*-organylpropargylamines with chlorotrimethylsilane and triethylamine. The reaction of 1–5 with halogenoboranes, organylhalogenoboranes, or methylbis(methylthio)borane leads to the (organylpropargylamino)-boranes 6–13. On the other hand, in the reaction of *N*-organylpropargylamines with halogenoboranes the C≡C triple bond inserts into the halogen-boron bond and yields the 1-azonia-2-borata-3-cyclopentene system 14–19 by intramolecular coordination. *N*-Organyl-*N*-(trimethylsilyl)propargylamines react with bromodimethylborane in the molar ratio 1:2 under elimination of trimethylborane to give the 1-aza-2-bora-3-cyclopentene ring system 20–24. In the reaction of *N*-organyldipropargylamines with halogenoboranes both C≡C triple bonds insert into boron-halogen bonds to form the 1-azonia-5-boratabicyclo[3.3.0]octa-3,6-diene system 25–38. Tripropargylamine reacts with trichloro- and tribromoborane under three-fold insertion and intramolecular coordination to yield the 3,7,10-trihalogeno-1-azonia-5-boratatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undeca-3,6,10-trienes 39 and 40. For 39 the *X*-ray structure is reported.

Chem. Ber. 114 (1981)

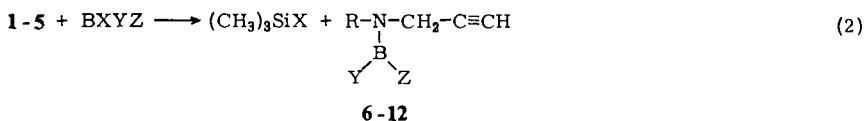
Während C-metallierte Inamine als Ausgangssubstanzen für Einschleibungsreaktionen dienen²⁾ und ein C-boryliertes Inamin vollständig charakterisiert wurde³⁾, sind N-borylierte Inamine bisher nicht bekannt. Bei unseren Untersuchungen über Reaktionen von Metall- und Metalloidverbindungen mit multifunktionellen Molekülen sind Inamine insofern von besonderem Interesse, weil die Möglichkeit der Substitution am Stickstoffatom (bei primärer oder sekundärer Amingruppe) bzw. der Koordination (bei tertiärem N) der Möglichkeit der Addition beispielsweise von Element-Halogen- oder Element-Schwefelbindungen über die C≡C-Dreifachbindung gegenübersteht. Es schien uns reizvoll, die relative Reaktivität von Propargylaminen gegenüber Substitutions- und Additionsreaktionen zu untersuchen.

In der vorliegenden Arbeit werden Reaktionen von N-Organylpropargylaminen, N-Alkyl-N-(trimethylsilyl)propargylaminen, N-Organyldipropargylaminen und Tripropargylamin mit Boranen beschrieben.

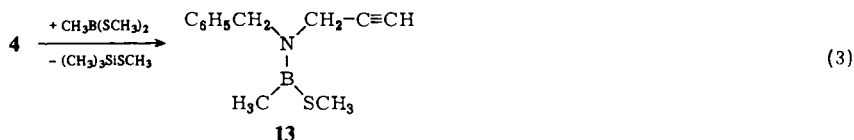
Die bislang nicht bekannten N-Alkyl-N-(trimethylsilyl)propargylamine werden aus den N-Alkylpropargylaminen durch Silylierung mit Chlortrimethylsilan unter Zusatz von Triethylamin nach (1) dargestellt.



	1	2	3	4	5
R	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅



	R	X	Y	Z		R	X	Y	Z
6	C ₆ H ₅ CH ₂	Cl	Cl	Cl	10	C ₂ H ₅	Br	Br	CH ₃
7	C ₆ H ₅ CH ₂	Br	Br	CH ₃	11	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	CH ₃
8	C ₆ H ₅ CH ₂	Br	CH ₃	CH ₃	12	CH ₃	Br	Br	CH ₃
9	n-C ₃ H ₇	Br	CH ₃	CH ₃					



Auch N-borylierte Inamine sind bisher nicht beschrieben. Setzt man 1-5 mit Halogenboranen um, so bestehen folgende Reaktionsmöglichkeiten:

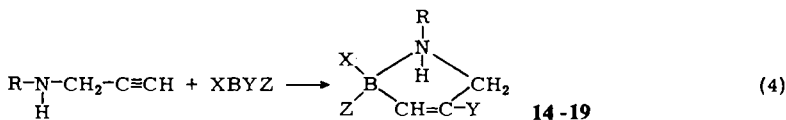
1. Spaltung der Bindung Silicium-Stickstoff unter Bildung eines N-borylierten Inamins.

2. Einschleibung der C≡C-Dreifachbindung in die Halogen-Bor-Bindung.

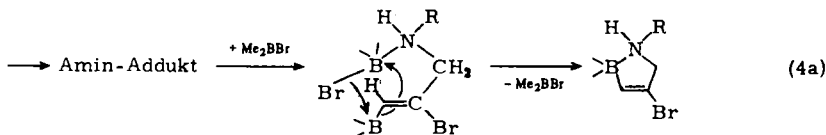
Auch eine Kombination der Reaktionswege 1. und 2. unter Bildung eines Fünfringes ist nicht auszuschließen. Es zeigte sich, daß bei Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen (-80°C) die Reaktion nur unter Spaltung der Silicium-Stickstoff-Bindung nach (2) abläuft. Eine Einschleibsreaktion wird selbst im Falle der Dihalogenorganylborane oder des Trichlorborans nicht beobachtet.

N-Benzyl-*N*-(trimethylsilyl)propargylamin (4) ergibt bei der Reaktion mit Methylbis(methylthio)boran unter Abspaltung von Trimethyl(methylthio)silan nach (3) ebenfalls eine offenkettige Verbindung, (Benzylpropargylamino)methyl(methylthio)boran (13). Dieses zeigte zwar korrekte Analysenwerte, doch wurden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch Verunreinigungen festgestellt, die auch durch wiederholte Destillation nicht zu entfernen waren.

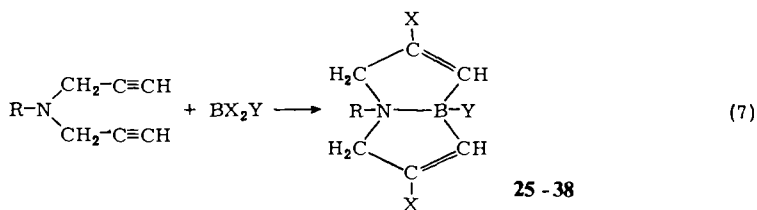
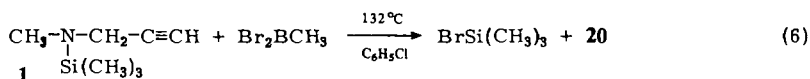
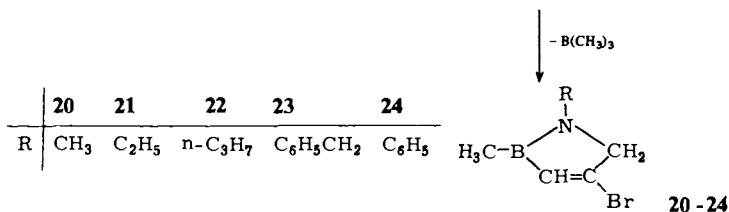
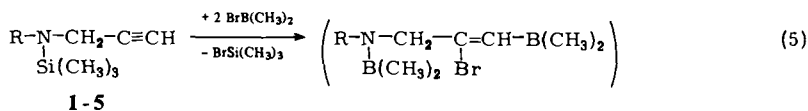
Setzt man die nicht silylierten *N*-Organylpropargylamine mit Halogenboranen um, so erfolgt nach (4) Einschleibsung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in die Halogen-Bor-Bindung und intramolekulare Koordination zum 1-Azonia-2-borata-3-cyclopenten-Ringsystem. Hierbei kann, setzt man primär die Bildung des Amin-Adduktes voraus, der Reaktionsablauf am besten durch eine Dreischrittreaktion (4a) erklärt werden. Wie *Binger* und *Köster*⁴⁾ gezeigt haben, entstehen Derivate dieses Ringsystems (im Gleichgewicht mit den nicht B-N-koordinierten offenkettigen Derivaten) auch bei der Umsetzung von Trimethylpropinylborat(1-) mit Dimethylmethylenammoniumbromid.



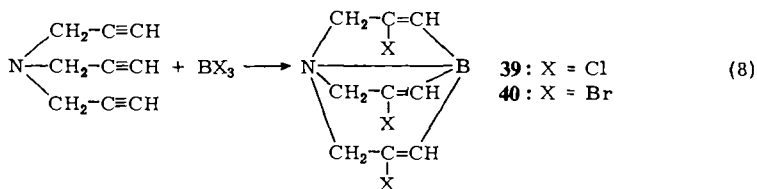
	R	X	Y	Z		R	X	Y	Z
14	<i>i</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	Br	Br	17	<i>i</i> -C ₃ H ₇	Cl	Cl	Cl
15	<i>i</i> -C ₃ H ₇	Br	Br	Br	18	C ₆ H ₅ CH ₂	Cl	Cl	Cl
16	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	Br	Br	19	C ₆ H ₅ CH ₂	Br	Br	Br



Zur Darstellung des 1-Aza-2-bora-3-cyclopenten (2,5-Dihydro-1*H*-1,2-azaborol)-Ringsystems wurden 1-5 mit Bromdimethylboran im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. In der ersten Stufe wird von einem Molekül Bromdimethylboran die Silicium-Stickstoff-Bindung gespalten, beim zweiten Molekül Bromdimethylboran schiebt sich die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in die Brom-Bor-Bindung ein. Das resultierende Zwischenprodukt spaltet bei 6- bis 8-stündigem Kochen in Methylchlorid Trimethylboran ab, wobei es zum 1-Aza-2-bora-3-cyclopenten-System (20-24) cyclisiert.



	R	X	Y		R	X	Y
25	CH ₃	Br	CH ₃	32	n-C ₃ H ₇	Cl	Cl
26	CH ₃	Br	Br	33	i-C ₃ H ₇	Br	CH ₃
27	C ₂ H ₅	Br	CH ₃	34	i-C ₃ H ₇	Br	Br
28	C ₂ H ₅	Br	Br	35	i-C ₃ H ₇	Cl	Cl
29	C ₂ H ₅	Cl	Cl	36	n-C ₄ H ₉	Br	CH ₃
30	n-C ₃ H ₇	Br	CH ₃	37	n-C ₄ H ₉	Br	Br
31	n-C ₃ H ₇	Br	Br	38	n-C ₄ H ₉	Cl	Cl



Eine ähnliche Abspaltung von Trimethylboran hatten *Nöth* et al.⁵⁾ bei der Synthese von Silaborazinen beobachtet. Verbindung **20** wurde auch durch Reaktion von *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)propargylamin (**1**) mit Dibrommethylboran im Molverhältnis 1:1 nach (6) dargestellt. *N*-*n*-Propyl-*N*-(trimethylsilyl)propargylamin (**3**) reagiert mit Dibrommethylboran bei mehrstündigem Stehenlassen bereits bei Raumtemperatur un-

ter Abspaltung von Bromtrimethylsilan und Bildung von **22**. Dies legt den Schluß nahe, daß das primär entstehende *N*-borylierte Inamin thermisch nicht sehr beständig ist.

Ein erster Vertreter der Azaboracyclopentene wurde erst kürzlich⁶⁾ auf anderem Wege synthetisiert. Formal handelt es sich dabei um B–N-analoge Cyclopentadiene.

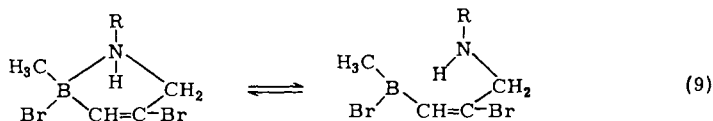
Bei der Umsetzung von *N*-Organyldipropargylaminen mit Halogenboranen wird durch eine zweifache Einschleibungsreaktion von C≡C-Dreifachbindungen in Halogen-Bor-Bindungen und intramolekulare Koordination ein neues bicyclisches Ringsystem, das 1-Azonia-5-boratabicyclo[3.3.0]octa-3,6-dien (**25**–**38**), erhalten (7).

In Tripropargylamin ist eine Einschleibung in drei C≡C-Dreifachbindungen möglich, wenn man von Trichlorboran oder von Tribromboran ausgeht (8). Bei den 3,7,10-Trihalogen-1-azonia-5-boratatricyclo[3.3.3.0^{1,5}]undeca-3,6,10-trienen **39** und **40** sind strukturelle Ähnlichkeiten mit gesättigten Triptych-Verbindungen, zum Beispiel^{7,8)}, oder den Boratranen⁹⁾ nicht zu übersehen.

Spektren

Die *N*-Alkyl-*N*-(trimethylsilyl)propargylamine **1**–**5** zeigen im IR-Spektrum $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ bei 2100 cm^{-1} , in den Massenspektren die Molekülpeaks und in den ¹H-NMR-Spektren die Signale in den erwarteten ppm-Bereichen. Analoges gilt für die (Alkylpropargylamino)borane **6**–**13**. Für **7**, **10** und **12** erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum jeweils zwei Triplets für das Methinproton. Entsprechend sind auch die übrigen Signale in zwei Gruppen aufgespalten. Dies kann durch eine Rotationsbarriere um die B–N-Bindung erklärt werden. Infolge Zersetzung war die Aufnahme eines ¹H-Hochtemperatur-NMR-Spektrums nicht möglich. Die chemische Verschiebung der ¹¹B-NMR-Signale von **6**–**13** entspricht der Erwartung für die Gruppierungen $\text{N}-\text{B}\begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix}$ und $\text{N}-\text{B}\begin{matrix} \text{C} \\ \text{Halogen} \end{matrix}$ ¹⁰⁾.

Während die 1-Azonia-2-borata-3-cyclopentene **15** und **17** Bor tetrakoordiniert enthalten, liegen **14** und **16** als Gleichgewichtsgemisch der offenkettigen und cyclischen Verbindung vor.



14, **16**: R = *i*-C₃H₇, *n*-C₃H₇

Die IR-Spektren von **14**–**40** enthalten die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei 1555 – 1610 cm^{-1} . Die ¹H-NMR-Spektren von **14**–**40** ergeben ABX-Systeme. Das Olefinproton liegt bei etwa 6.0–6.4 ppm und koppelt mit den Protonen der NCH₂-Gruppe. Im Falle von **25** konnte der AB-Teil des Spektrums in zwei nicht ineinander verschachtelte Quartetts aufgelöst werden ($J_{\text{AX}} = 2.2$, $J_{\text{BX}} = 1.4$, $J_{\text{AB}} = 14.7\text{ Hz}$), der X-Teil ließ sich nicht auflösen.

In **15** und **17** ist das Signal der Isopropylgruppierung im ¹H-NMR-Spektrum, bedingt durch die Nichtplanarität des Fünfrings, in zwei Dubletts (1:1) aufgespalten. **17** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum in Chlorbenzol bei 403 K die Isopropylgruppe als einziges Dublett. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur treten wieder zwei Dubletts auf. Damit

ist ausgeschlossen, daß während der Aufnahme des Hochtemperaturspektrums unter HX-Abspaltung das 1-Aza-2-bora-3-cyclopenten-System entsteht.

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte indizieren für **20**–**24** dreifach koordiniertes, für **25**–**40** tetrakoordiniertes Bor.

Mit Ausnahme der 1-Azonia-2-borata-3-cyclopentene **14**–**19**, welche als Peak mit dem höchsten m/e -Wert jenen zeigen, welcher durch Abspaltung von Halogenwasserstoff entsteht, treten in den Massenspektren aller übrigen Verbindungen die Molekülpeaks auf.

Röntgenstrukturanalyse

Für **39** wurde eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch, $a = 1138.4$ pm, $b = 822.0$ pm, $c = 1132.4$ pm, Raumgruppe $Pna2_1$, $Z = 4$, $V = 1.0596 \cdot 10^9$ pm³, $\rho = 0.909$ Mg · m⁻³. Mit einem STOE-Vierkreisdiffrak-

Tab. 1. Atomkoordinaten und anisotrope Thermalparameter (pm²) der Form $-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})$ sowie Standardabweichungen in Klammern. Die erste Ziffer kennzeichnet den Ring, die zweite die Stellung darin. Die Lageparameter der geometrisch positionierten Wasserstoffatome, Strukturfaktorlisten etc. können bei den Autoren angefordert werden

Atom	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
B	0.3048(25)	0.9145(26)	0.4852(23)	410(94)	438(125)	247(120)	111(96)	2(84)	-39(78)
N	0.2046(13)	0.9066(15)	0.5873(17)	470(67)	80(59)	502(75)	132(60)	-192(74)	64(58)
C1(1)	0.4621(4)	1.1412(9)	0.7538(11)	527(33)	709(42)	523(36)	-173(37)	-212(28)	-133(30)
C1(2)	0.2481(7)	0.4277(2)	0.5345(14)	542(16)	211(11)	578(19)	-18(35)	19(16)	69(33)
C1(3)	0.0249(4)	1.1429(6)	0.3329(11)	524(30)	407(26)	552(33)	211(31)	-240(26)	-20(25)
C(11)	0.3995(15)	1.0274(23)	0.5360(19)	321(82)	428(75)	302(73)	77(67)	-76(71)	-80(58)
C(12)	0.3747(14)	1.0384(26)	0.6544(23)	656(74)	112(62)	373(82)	107(57)	-139(86)	-114(46)
C(13)	0.2657(16)	0.9604(24)	0.6984(21)	513(83)	463(49)	714(70)	-93(63)	32(89)	-124(51)
C(21)	0.3380(18)	0.7236(26)	0.4706(23)	423(76)	197(47)	314(91)	-36(57)	113(79)	32(62)
C(22)	0.2518(19)	0.6392(22)	0.5282(24)	295(46)	205(54)	470(45)	-73(49)	-107(48)	247(51)
C(23)	0.1635(15)	0.7332(24)	0.5835(27)	530(59)	834(49)	428(74)	22(56)	-12(48)	63(58)
C(31)	0.2306(19)	0.9873(27)	0.3748(23)	284(56)	594(49)	115(80)	-148(78)	16(44)	14(66)
C(32)	0.1293(13)	1.0429(21)	0.4166(19)	331(71)	455(94)	388(61)	38(63)	-14(54)	-45(67)
C(33)	0.1080(15)	1.0189(21)	0.5428(21)	365(75)	483(79)	515(83)	72(65)	-38(70)	95(58)

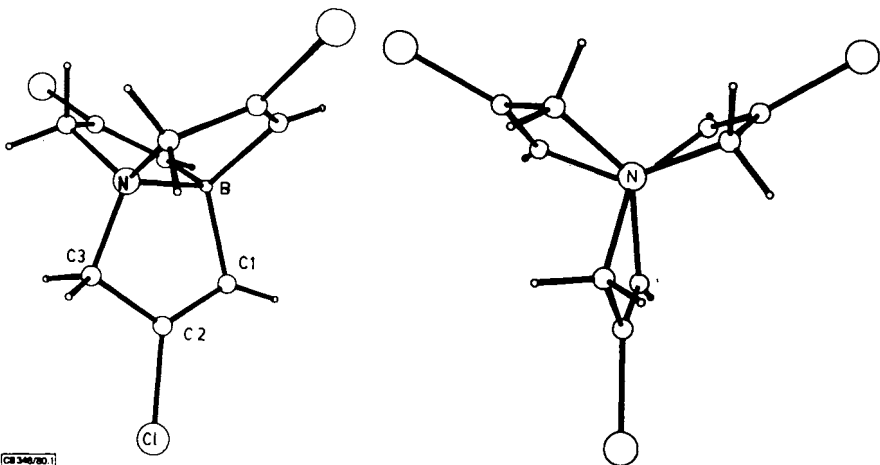


Abb. 1. Projektion 45° zur besten Ebene durch einen (No. 1) der Fünfringe von **39** (links) und Projektion entlang der zentralen B–N-Bindung (B verdeckt) von **39** (rechts)

tometer und Mo- K_{α} -Strahlung wurden im „profile fitting“-Verfahren 1760 symmetrie-unabhängige Reflexe bis $2\theta = 60^\circ$ gesammelt. Für 874 Reflexe ($I > 3\sigma(I)$) beträgt der R -Wert 0.082. Die Lageparameter sind in Tab. 1 enthalten. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur mit Atombezeichnung und verdeutlicht im rechten Teil, daß die zu erwartende dreizählige Symmetrie des Moleküls durch unterschiedliche Konformationen der einzelnen nicht planaren Fünfringsysteme gestört ist. Chemisch äquivalente Bindungsabstände und Winkel sind jedoch sehr ähnlich und werden daher im folgenden anhand der Mittelwerte diskutiert:

Der (einzige) B–N-Abstand ist mit 163 pm ähnlich lang, wie etwa für Triethanolaminborat (Boratan) gefunden wurde¹¹). Die Abstände dieser Atome zu Kohlenstoff sind geringfügig um 3–4 pm verlängert (B–C 159 pm, N–C 151 pm). Die C2–C3-Einfachbindung (145 pm) ist (um ca. 8 pm) erheblich kürzer, als selbst in der Nachbarschaft einer Doppelbindung zu erwarten wäre. Die C–Cl-Bindung ist mit 173 pm normal lang.

Der stark gespannte Charakter des Ringsystems zeigt sich deutlich durch Abweichungen der Bindungswinkel von den nach dem Hybridisierungszustand zu erwartenden Werten: Sämtliche endocyclischen Winkel sind kleiner, so bei den Tetraedern N–B–C (102°), B–N–C (104°), N–C3–C2 (106°). Sehr stark betroffen ist der sp^2 -Hybrid B–C1–C2 (106°), während sein Gegenstück C1–C2–C3 (117°) fast normal ist. Offenbar ist eine Überlappung von p-Orbitalen flexibler, wenn Wasserstoff im Gegensatz zu Chlor beteiligt ist. – Die exocyclischen Winkel sind in der Regel größer als erwartet: C–B–C (116°), C–N–C (114°) sowie C1–C2–Cl (124°) und C3–C2–Cl mit 119° als Ausnahme.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. G. Remberg (Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen) danken wir für die Aufnahme der Hochauflösungs-Massenspektren.

Experimenteller Teil

C, H, N-Bestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. – NMR-Spektren: in Methylenchlorid, Standardsubstanzen TMS (intern) und $F_3B \cdot O(C_2H_5)_2$ (extern). In Tab. 3 gibt das positive Vorzeichen durchweg eine Verschiebung zu geringerem Feld bezogen auf den Standard an. 1H -Spektren: Bruker 60 E-, ^{11}B : Bruker HX-8 NMR-Spektrometer. – Massenspektren: 70 eV, CH 5 Spektrometer (Fa. Varian-MAT). Den m/e -Werten für den Molekül- und Basispeak liegen folgende Isotopen zugrunde: ^{11}B , ^{35}Cl , ^{79}Br . – IR-Spektren: Gitterspektrophotometer Perkin Elmer 325.

Ausgangsverbindungen

CH_3BBr_2 ¹²), $(CH_3)_2BBr$ ¹³) sowie $CH_3B(SCH_3)_2$ ¹⁴) wurden nach Literaturangaben dargestellt. Die verwendeten Propargylamine, Dipropargylamine und Tripropargylamin wurden ebenfalls nach herkömmlichen Methoden erhalten^{15–17}).

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt.

Darstellung der N-Organyl-N-(trimethylsilyl)propargylamine [$= N$ -Organyl-N-(trimethylsilyl)-2-propin-1-amine] 1–5: Zu 0.3–1.5 mol des N-Alkylpropargylamins in 1.5 l Triethylamin wird die entsprechende Menge Chlortrimethylsilan getropft und nach 48 h bei $20^\circ C$ in 1 l Ethylether

Tab. 2. Präparative und analytische Daten der Verbindungen 1–40 (in der Spalte „Ansatz“ bedeuten die verwendeten Abkürzungen: PA = Propargylamin, DPA = Dipropargylamin, TPA = Tripropargylamin)

Name	(g)	Ansatz (mol)	Ausb. (g)	(%)	Sdp. (°C/mbar)	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse weitere
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)-2-propin-1-amin (1)	103.5	1.5 <i>N</i> -MePA	193	91	90/1013	C ₇ H ₁₂ NSi (141.2)	Ber. 59.52	10.63	
	162.5	1.5 ClSiMe ₃					Gef. 58.60	10.96	
<i>N</i> -Ethyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)-2-propin-1-amin (2)	83.1	1 <i>N</i> -EtPA	144	93	104/1013	C ₈ H ₁₇ NSi (155.3)	Ber. 61.85	11.05	
	108.4	1 ClSiMe ₃					Gef. 61.07	11.33	
<i>N</i> -Propyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)-2-propin-1-amin (3)	48.5	0.5 <i>N</i> -PrPA	79	93	56/7	C ₉ H ₁₈ NSi (169.3)	Ber. 63.85	11.33	
	54.2	0.5 ClSiMe ₃					Gef. 64.60	11.41	
<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)-2-propin-1-amin (4)	43.5	0.3 <i>N</i> -BenzylPA	56	86	54/0.01	C ₁₃ H ₁₉ NSi (217.3)	Ber. 71.84	8.83	
	32.5	0.3 ClSiMe ₃					Gef. 72.19	9.24	
<i>N</i> -Phenyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)-2-propin-1-amin (5)	39.3	0.3 <i>N</i> -PhPA	40	66	112/7	C ₁₂ H ₁₇ NSi (203.3)	Ber. 70.89	8.45	
	32.5	0.3 ClSiMe ₃					Gef. 70.82	8.10	
(Benzyl-2-propinylamino)-dichlorboran (6)	6.51	0.03 4	4.5	66	63/0.01	C ₁₀ H ₁₀ BCl ₂ N (225.9)	Ber. 53.16	4.47	
	3.52	0.03 BCl ₃					Gef. 53.27	4.63	
(Benzyl-2-propinylamino)-brommethylboran (7)	6.51	0.03 4	4.0	53	65/0.01	C ₁₁ H ₁₃ BBrN (250.0)	Ber. 52.85	5.25	
	5.57	0.03 Br ₂ BMe					Gef. 54.19	6.46	
(Benzyl-2-propinylamino)-dimethylboran (8)	6.51	0.03 4	3.5	63	57/0.01	C ₁₂ H ₁₆ BN (185.1)	Ber. 77.86	8.73	
	3.62	0.03 Br ₂ BMe ₂					Gef. 78.18	8.20	
Dimethyl[(2-propinyl)-propylamino]boran (9)	5.07	0.03 3	3.0	73	42/7	C ₈ H ₁₄ BN (137.1)	Ber. 70.10	11.79	
	3.62	0.03 Br ₂ BMe ₂					Gef. 67.13	11.21	
Brom(ethyl-2-propinylamino)methylboran (10)	4.66	0.03 2	4.0	71	34/0.01	C ₆ H ₁₁ BBrN (187.9)	Ber. 38.35	5.91	
	5.57	0.03 Br ₂ BMe					Gef. 38.57	5.97	
(Ethyl-2-propinylamino)-dimethylboran (11)	4.66	0.03 2	2.5	68	29/7	C ₇ H ₁₄ N (123.0)	Ber. 68.33	11.49	
	3.62	0.03 Br ₂ BMe ₂					Gef. 64.57	10.98	
Brommethyl(methyl-2-propinylamino)boran (12)	5.64	0.04 1	3.5	67	47/7	C ₃ H ₉ BBrN (173.9)	Ber. 34.54	5.23	N 8.08
	7.42	0.04 Br ₂ BMe					Gef. 34.55	5.13	N 7.93
(Benzyl-2-propinylamino)-methyl(methylthio)boran (13)	6.61	0.03 4	1.0	≈15	115/0.01	C ₁₂ H ₁₆ BNS (217.2)	Ber. 66.37	7.44	
	3.59	0.03 CH ₃ B(SCH ₃) ₂					Gef. 64.29	7.23	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Name	(g)	Ansatz (mol)	Ausb. (g) (%)	Sdp. (°C/tubbat)	Summenformel (Molmassc)	C	H	Analyse weitere
2,4-Dibrom-1-isopropyl-2-methyl-1-azonia-2-borata-3-cyclopenten (14)	2.91 5.57	0.03 N ₂ iPrPA 0.03 Br ₂ BMe	2.0 24	Schmp. 94°C	C ₇ H ₁₁ BBBr ₂ N (282.8)	Ber. 29.73 Gef. 29.58	5.00 5.18	
2,2,4-Tribrom-1-isopropyl-1-azonia-2-borata-3-cyclopenten (15)	2.91 7.52	0.03 N ₂ iPrPA 0.03 BBr ₃	2.0 19	Schmp. 127°C	C ₈ H ₁₁ BBBr ₃ N (347.7)	Ber. 20.72 Gef. 20.83	3.20 3.37	B 3.11 N 4.03 B 3.17 N 4.11
2,4-Dibrom-2-methyl-1-propyl-1-azonia-2-borata-3-cyclopenten (16)	2.91 5.57	0.03 N ₂ PrPA 0.03 Br ₂ BMe	5.0 59	65/0.001	C ₇ H ₁₄ BBBr ₂ N (282.8)	Ber. 29.73 Gef. 30.01	5.00 4.94	N 4.95 N 4.87
2,2,4-Trichlor-1-isopropyl-1-azonia-2-borata-3-cyclopenten (17)	2.91 3.52	0.03 N ₂ iPrPA 0.03 BCl ₃	2.5 39	Schmp. 89°C	C ₈ H ₁₁ BCl ₃ N (214.3)	Ber. 33.62 Gef. 33.86	5.18 5.38	
1-Benzyl-2,2,4-trichlor-1-azonia-2-borata-3-cyclopenten (18)	4.05 3.52	0.03 N ₂ BenzylPA 0.03 BCl ₃	1.5 19	Schmp. 97°C	C ₁₀ H ₁₁ BCl ₃ N (262.4)	Ber. 45.77 Gef. 46.22	4.23 4.82	N 5.33 N 5.28
1-Benzyl-2,2,4-tribrom-1-azonia-2-borata-3-cyclopenten (19)	4.05 7.52	0.03 N ₂ BenzylPA 0.03 BBr ₃	1.5 13	Schmp. 127°C	C ₁₀ H ₁₁ BBBr ₃ N (395.8)	Ber. 30.35 Gef. 30.86	3.81 3.07	N 3.54 N 3.43
4-Brom-2,5-dihydro-1,2-dimethyl-1H-1,2-azaborol (20)	5.64 9.66	0.04 1 0.08 BrBMe ₂	5.0 72	52/7	C ₃ H ₉ BBrN (173.9)	Ber. 34.54 Gef. 34.19	5.23 5.15	
4-Brom-1-ethyl-2,5-dihydro-2-methyl-1H-1,2-azaborol (21)	4.66 7.25	0.03 2 0.06 BrBMe ₂	4.5 80	67/7	C ₆ H ₁₁ BBrN (187.9)	Ber. 38.35 Gef. 40.14	5.91 6.48	N 7.46 N 7.32
4-Brom-2,5-dihydro-2-methyl-1-propyl-1H-1,2-azaborol (22)	6.77 9.66	0.04 3 0.08 BrBMe ₂	6.0 75	80/7	C ₇ H ₁₃ BBrN (201.9)	Ber. 41.63 Gef. 41.09	6.50 6.58	
1-Benzyl-4-brom-2,5-dihydro-2-methyl-1H-1,2-azaborol (23)	5 6.05	0.023 4 0.05 BrBMe ₂	4.5 78	79/0.01	C ₁₁ H ₁₃ BBrN (250.0)	Ber. 52.85 Gef. 53.42	5.25 5.52	N 5.60 N 5.59

Tab. 2 (Fortsetzung)

Name	(g)	Ansatz (mol)	Ausb. (g) (%)	Sdp. (°C/mbar)	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse weitere
4-Brom-2,5-dihydro-2-methyl-1-phenyl-1 <i>H</i> -1,2-azaborol (24)	6.10 7.25	0.03 5 0.06 BrBMe ₂	5.5 78	80/0.01	C ₁₀ H ₁₁ BBrN (235.9)	Ber. 50.90 Gef. 48.47	4.71 4.77	N 5.94 N 5.58
3,7-Dibrom-1,5-dimethyl-1-azonia-5-boratabicyclo-[3.3.0]octa-3,6-dien (25)	5.35 9.28	0.05 N-MeDPA 0.05 Br ₂ BMe	6.5 45	Schmp. 78°C	C ₈ H ₁₂ BBr ₂ N (292.8)	Ber. 32.81 Gef. 32.85	4.14 4.03	N 4.78 N 4.69
3,5,7-Tribrom-1-methyl-1-azonia-5-boratabicyclo-[3.3.0]octa-3,6-dien (26)	5.35 12.53	0.05 N-MeDPA 0.05 BBr ₃	6.1 34	Schmp. 125°C	Kryoskopische Molmasse (in Benzol): 306.2 C ₇ H ₉ BBr ₃ N (357.7)	Ber. 23.50 Gef. 24.55	2.54 2.68	B 3.02 B 3.13
3,7-Dibrom-1-ethyl-5-methyl-1-azonia-5-boratabicyclo[3.3.0]octa-3,6-dien (27)	3.63 5.57	0.03 N-EtDPA 0.03 Br ₂ BMe	2.5 27	Schmp. 58°C	C ₉ H ₁₄ BBr ₂ N (306.9)	Ber. 35.22 Gef. 36.99	4.61 4.72	B 3.52 B 3.20
3,5,7-Tribrom-1-ethyl-1-azonia-5-boratabicyclo-[3.3.0]octa-3,6-dien (28)	3.63 7.52	0.03 N-EtDPA 0.03 BBr ₃	2.1 19	Schmp. 91°C	C ₈ H ₁₁ BBBr ₃ N (371.4)	Ber. 25.85 Gef. 25.31	2.99 3.28	B 2.91 B 2.94
3,5,7-Trichlor-1-ethyl-1-azonia-5-boratabicyclo-[3.3.0]octa-3,6-dien (29)	3.63 3.52	0.03 N-EtDPA 0.03 BCl ₃	2.6 37	Schmp. 85°C	C ₈ H ₁₁ BCl ₃ N (238.4)	Ber. 40.31 Gef. 40.80	4.66 5.49	B 4.53 B 4.48
3,7-Dibrom-5-methyl-1-propyl-1-azonia-5-boratabicyclo[3.3.0]octa-3,6-dien (30)	6.75 9.28	0.05 N-PrDPA 0.05 Br ₂ BMe	2.4 15	Schmp. 84°C	C ₁₀ H ₁₆ BBBr ₂ N (320.9)	Ber. 37.43 Gef. 37.59	5.04 5.05	N 4.36 N 4.39
3,5,7-Tribrom-1-propyl-1-azonia-5-boratabicyclo-[3.3.0]octa-3,6-dien (31)	6.75 12.53	0.05 N-PrDPA 0.05 BBr ₃	6.4 33	Schmp. 72°C	C ₉ H ₁₃ BBBr ₃ N (385.7)	Ber. 28.02 Gef. 28.23	3.40 3.79	N 3.63 N 3.64
3,5,7-Trichlor-1-propyl-1-azonia-5-boratabicyclo-[3.3.0]octa-3,6-dien (32)	6.75 5.86	0.05 N-PrDPA 0.05 BCl ₃	7.7 61	Schmp. 57°C	C ₉ H ₁₃ BCl ₃ N (252.4)	Ber. 42.83 Gef. 43.51	5.20 5.24	B 4.28 B 4.28

Tab. 2 (Fortsetzung)

Name	(g)	Ansatz (mol)	Ausb. (g) (%)	Sdp. (°C/mbar)	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse weitere
3,7-Dibrom-1-isopropyl-5-methyl-1-azonia-5-boratabicyclo[3.3.0]octa-3,6-dien (33)	5.40 7.42	0.04 <i>N</i> -iPrDPA 0.04 Br ₂ BMe	9.9 77	Schmp. 89 °C	C ₁₀ H ₁₆ BBr ₂ N (320.9)	Ber. 37.43 Gef. 36.65	5.04 5.16	N 4.36 N 4.28
3,5,7-Tribrom-1-isopropyl-1-azonia-5-boratabicyclo[3.3.0]octa-3,6-dien (34)	5.40 10.02	0.04 <i>N</i> -iPrDPA 0.04 BBr ₃	6.5 42	Schmp. 116 °C	C ₉ H ₁₅ BBBr ₃ N (385.7)	Ber. 28.02 Gef. 28.49	3.40 3.52	N 3.63 N 3.58
3,5,7-Trichlor-1-isopropyl-1-azonia-5-boratabicyclo[3.3.0]octa-3,6-dien (35)	5.40 4.67	0.04 <i>N</i> -iPrDPA 0.04 BCl ₃	8.7 86	Schmp. 106 °C	C ₉ H ₁₅ BCl ₃ N (252.4)	Ber. 42.83 Gef. 43.30	5.20 5.19	B 4.28 B 4.22
3,7-Dibrom-1-butyl-5-methyl-1-azonia-5-boratabicyclo[3.3.0]octa-3,6-dien (36)	4.48 5.57	0.03 <i>N</i> -BuDPA 0.03 Br ₂ BMe	1.0 10	Schmp. 57 °C	C ₁₁ H ₁₈ BBBr ₂ N (334.9)	Ber. 39.44 Gef. 39.35	5.43 5.49	B 3.23 B 3.18
3,5,7-Tribrom-1-butyl-1-azonia-5-boratabicyclo[3.3.0]octa-3,6-dien (37)	4.48 7.52	0.03 <i>N</i> -BuDPA 0.03 BBr ₃	0.80 7	Schmp. 68 °C	C ₁₀ H ₁₅ BBBr ₃ N (399.8)	Ber. 30.04 Gef. 30.31	3.79 4.26	B 2.70 B 2.82
1-Butyl-3,5,7-trichlor-1-azonia-5-boratabicyclo[3.3.0]octa-3,6-dien (38)	4.48 3.52	0.03 <i>N</i> -BuDPA 0.03 BCl ₃	0.40 5	Schmp. 82 °C	C ₁₀ H ₁₅ BCl ₃ N (266.4)	Ber. 45.08 Gef. 45.53	5.68 5.67	B 4.06 B 4.18
3,7,10-Trichlor-1-azonia-5-boratabicyclo[3.3.0 ^{1,5}]-undeca-3,6,10-trien (39)	3.93 3.52	0.03 TPA 0.03 BCl ₃	0.40 5.5	Schmp. 159 °C	C ₉ H ₉ BCl ₃ N (248.4)	Ber. 43.52 Gef. 43.79	3.66 3.99	Cl 42.83 Cl 41.47
3,7,10-Tribrom-1-azonia-5-boratabicyclo[3.3.0 ^{1,5}]-undeca-3,6,10-trien (40)	3.93 7.52	0.03 TPA 0.03 BBr ₃	0.3 ≈ 3	Schmp. 116 °C	C ₉ H ₉ BBBr ₃ N (381.7)	Ber. 28.30 Gef. 28.84	2.36 2.42	N 5.64 N 5.36

gegeben, die entstandenen Hydrochloride werden abgesaugt, die Lösungsmittel abdestilliert, und das jeweilige Produkt wird destilliert. Man erhält farblose Flüssigkeiten, die sich bei längerer Lagerung braun verfärben. Aufbewahrung unter Kühlung ist zu empfehlen.

Darstellung der (Alkylpropargylamino)borane 6 – 13: Zu 30 – 40 mmol **1 – 5** in 200 ml n-Hexan wird bei -78°C das in 50 ml n-Hexan gelöste Boran getropft (bzw. im Falle von BCl_3 in die Reaktionslösung eingeleitet). Unter 24stdg. Rühren wird das Reaktionsgemisch langsam auf 20°C erwärmt. Dann wird Hexan abdestilliert und das Produkt destilliert. Aufbewahrung unter Kühlung ist zu empfehlen.

Darstellung der 1-Azonia-2-borata-3-cyclopentene 14 – 19: Zu 0.03 mol *N*-Alkylpropargylamin in 200 ml Methylenchlorid wird das in 50 ml Methylenchlorid gelöste Boran getropft (bzw. BCl_3 eingeleitet). Anschließend wird 24 h weitergerührt, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und das Reaktionsprodukt bei einer Ölbadtemperatur von $100 - 130^{\circ}\text{C}$ sublimiert. Man erhält mit Ausnahme von **16** durchweg farblose kristallisierte Substanzen. **16** ist eine Flüssigkeit (wegen des hohen Anteils an dreifach koordiniertem Bor).

Darstellung der 2,5-Dihydro-1H-1,2-azaborole (1-Aza-2-bora-3-cyclopentene) 20 – 24: Zu 20 – 30 mmol **1 – 5**, gelöst in 200 ml Methylenchlorid, werden 40 – 80 mmol Bromdimethylboran getropft. Anschließend wird 48 h unter Rückfluß gerührt, das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt destilliert. Man erhält durchweg farblose Flüssigkeiten, welche beim Lagern braun werden. Aufbewahrung unter Kühlung ist zu empfehlen.

Darstellung der 1-Azonia-5-boratabicyclo[3.3.0]octa-3,6-diene 25 – 38: Zu der auf -78°C gekühlten Lösung von 30 – 50 mmol des *N*-Alkyldipropargylamins in 200 ml n-Hexan wird das in 50 ml Hexan gelöste Boran getropft (im Falle von BCl_3 in die Reaktionslösung eingeleitet, Rückflußkühler auf -30°C gekühlt). Nach 24stdg. Rühren wird das Reaktionsgemisch langsam auf 20°C erwärmt, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und das Reaktionsprodukt bei 0.002 mbar (Ölbadtemp. $100 - 130^{\circ}\text{C}$) sublimiert. Man erhält durchweg farblose, kristallisierte Substanzen.

Darstellung von 39 und 40: Zu 30 mmol Tripropargylamin in 200 ml Methylenchlorid werden 30 mmol Tribromboran getropft bzw. 30 mmol Trichlorboran eingeleitet. Es wird 24 h weitergerührt und anschließend vom Lösungsmittel befreit. **39** wurde aus dem Rohprodukt bei 0.002 mbar/Badtemp. 200°C absublimiert. Bei Resublimation war die Sublimationstemp. $60 - 70^{\circ}\text{C}$ (0.002 mbar). **40** konnte aus dem Rohprodukt durch Sublimation bei 70°C (0.002 mbar) erhalten werden. Beide Substanzen sind farblos und kristallisiert.

Peak-matching-Daten für **17**, **18** und **25**, die in die Tabellen nicht aufgenommen wurden, sind:

- 17** [M – HCl] $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BCl}_2\text{N}$ Ber. 177.0283, Gef. 177.0283
18 [M – HCl] $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BCl}_2\text{N}$ Ber. 225.0283, Gef. 225.0283
25 [M] $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{BBr}_2\text{N}$ Ber. 290.9430, Gef. 290.9427

Tab. 3. NMR- und massenspektroskopische Daten der Verbindungen 1–40

Verbindung		NMR $\delta^1\text{H}$	Kopplungs- konstanten	NMR $\delta^{11}\text{B}$	MS, $m/e\ \text{M}^+$ (%, rel. Int.) [Basis-Ion]
1	SiCH ₃	0.07 (s) [9H]I		–	141 (48) [126]
	C≡CH	2.10 (t) [1H]II			
	NCH ₃	2.49 (s) [3H]III	$^4J_{\text{HII-HIV}} = 2.5\ \text{Hz}$		
	NCH ₂	3.47 (d) [2H]IV			
2	SiCH ₃	0.08 (s) [9H]I		–	155 (24) [140]
	C–CH ₃	1.01 (t) [3H]II	$^3J_{\text{HII-HIV}} = 7\ \text{Hz}$		
	C≡CH	2.10 (t) [1H]III			
	CH ₃ CH ₂	2.88 (q) [2H]IV	$^4J_{\text{HIII-HV}} = 2.5\ \text{Hz}$		
	NCH ₂	3.53 (d) [2H]V			
3	SiCH ₃	0.08 (s) [9H]I		–	169 (15) [140]
	C–CH ₃	0.84 (t) [3H]II			
	CH ₃ CH ₂	1.43 (br) [2H]III			
	C≡CH	2.03 (t) [1H]IV	$^4J_{\text{HIV-HVI}} = 2.5\ \text{Hz}$		
	CH ₂ CH ₂	2.77 (t) [2H]V			
	NCH ₂	3.48 (d) [2H]VI			
4	SiCH ₃	0.16 (s) [9H]I		–	217 (20) [91]
	C≡CH	2.06 (t) [1H]II			
	NCH ₂	3.31 (d) [2H]III	$^4J_{\text{HII-HIII}} = 2.5\ \text{Hz}$		
	C ₆ H ₅ CH ₂	3.99 (s) [2H]IV			
	C ₆ H ₅	7.24 (s) [5H]V			
5	SiCH ₃	0.28 (s) [9H]I		–	203 (90) [188]
	C≡CH	2.10 (t) [1H]II	$^4J_{\text{HII-HIII}} = 2.5\ \text{Hz}$		
	NCH ₂	3.90 (d) [2H]III			
	C ₆ H ₅	5.33 (m) [5H]IV			
6	C≡CH	2.15 (t) [1H]I		32.3	225 (26) [91]
	NCH ₂	3.88 (d) [2H]II	$^4J_{\text{HI-HII}} = 2.5\ \text{Hz}$		
	C ₅ H ₅ CH ₂	4.60 (s) [2H]III			
	C ₆ H ₅	7.26 (s) [5H]IV			
7	BCH ₃	0.88 (s) [3H]I		40.8	249 (12) [91]
	C≡CH	2.05 (t) u. 2.09 (t) [1H]II			
	NCH ₂	3.60 (d) [2H]III	$^4J_{\text{HII-HIII}} = 2.5\ \text{Hz}$		
	NCH ₂	3.93 (d)			
	C ₆ H ₅ CH ₂	4.40 (s) u. 4.60 (s) [2H]IV			
	C ₆ H ₅	7.38 (s) [5H]V			
8	BCH ₃	0.46 (s) [6H]I		47.7	185 (21) [91]
	C≡CH	2.02 (t) [1H]II			
	NCH ₂	3.63 (d) [2H]III	$^4J_{\text{HII-HIII}} = 2.5\ \text{Hz}$		
	C ₆ H ₅ CH ₂	4.37 (s) [2H]IV			
	C ₆ H ₅	7.18 (s) [5H]V			
9	BCH ₃	0.35 (s) [6H]I			137 (12) [108]
	C–CH ₃	0.84 (t) [3H]II	$^3J_{\text{HII-HIII}} = 7\ \text{Hz}$		
	CH ₃ CH ₂	1.53 (br) [2H]III			
	C≡CH	2.13 (t) [1H]IV	$^4J_{\text{HIV-HVI}} = 2.5\ \text{Hz}$		
	CH ₂ CH ₂	3.99 (t) [2H]V			
	NCH ₂	3.82 (d) [2H]VI			

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	NMR $\delta^1\text{H}$	Kopplungskonstanten	NMR $\delta^{11}\text{B}$	MS, m/e M^+ (% rel. Int.) [Basis-Ion]	
10	BCH_3	0.95 (s) [3 H]I	$^3J_{\text{H}_{\text{II}}-\text{H}_{\text{III}}} = 7 \text{ Hz}$	39.9	187 (26) [172]
	$\text{C}-\text{CH}_3$	1.32 (t) u. 1.38 (t) [3 H]II			
	$\text{C}\equiv\text{CH}$	2.25 (t) u. 2.30 (t) [1 H]III			
	$\text{C}-\text{CH}_2$	3.47 (q) u. 3.65 (q) [2 H]IV			
	NCH_2	4.03 (d) u. 4.25 (d) [2 H]V			
11	BCH_3	0.33 (s) [6 H]I	$^3J_{\text{H}_{\text{II}}-\text{H}_{\text{IV}}} = 7 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{H}_{\text{III}}-\text{H}_{\text{V}}} = 2.5 \text{ Hz}$	46.7	123 (16) [108]
	$\text{C}-\text{CH}_3$	1.09 (t) [3 H]II			
	$\text{C}\equiv\text{CH}$	2.07 (t) [1 H]III			
	CH_3CH_2	3.23 (q) [2 H]IV			
	NCH_2	3.81 (d) [2 H]V			
12	BCH_3	0.80 (s) [3 H]I	$^4J_{\text{H}_{\text{II}}-\text{H}_{\text{VI}}} = 2.5 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{H}_{\text{III}}-\text{H}_{\text{V}}} = 2.5 \text{ Hz}$	39.2	173 (26) [94]
	$\text{C}\equiv\text{CH}$	2.19 (t)			
	$\text{C}\equiv\text{CH}$	[1 H] ^{II} _{III}			
	NCH_3	2.96 (s)			
	NCH_3	[3 H] ^{IV} _V			
	NCH_2	3.90 (d)			
NCH_2	4.16 (d)	[2 H] ^{VI} _{VII}			
13	Trotz mehrmaliger Destillation nicht ^1H -NMR-spektroskopisch rein erhalten.		35.7	217 (30) [91]	
14	BCH_3	0.45 (s) [3 H]I	$^3J_{\text{H}_{\text{II}}-\text{H}_{\text{III}}} = 6.5 \text{ Hz}$	11.6 I 34.1 II Int. Verh. I: II = 10:1	201 (10) M - HBr [186] kein Molekülpeak
	$\text{C}-\text{CH}_3$	1.35 (d) [6 H]II			
	$\text{C}-\text{CH}$	3.55 (sept) [1 H]III			
	NCH_2	3.76 (d) [2 H]IV			
	$\text{C}=\text{CH}$	6.28 (br) [1 H]V			
15	$\text{C}-\text{CH}_3$	1.37 (d)	$^3J_{\text{H}_I-\text{H}_{\text{III}}} = 7 \text{ Hz}$	7.0	264 (9) M - HBr [249]
	$\text{C}-\text{CH}_3$	1.62 (d)			
	$\text{C}-\text{CH}$	3.95 (br) [1 H] + [2 H]IV			
	NCH_2	6.40 (br) [1 H]V			
	$\text{C}=\text{CH}$	6.40 (br) [1 H]V			
16	BCH_3	0.37 (s) [3 H]I	$^3J_{\text{H}_{\text{II}}-\text{H}_{\text{III}}} = 7 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{H}_{\text{III}}-\text{H}_{\text{IV}}} = 7 \text{ Hz}$	10.0 I 36.0 II Int. Verh. I: II = 1:1	201 (17) M - HBr [172] kein Molekülpeak
	$\text{C}-\text{CH}_3$	1.01 (t) [3 H]II			
	CH_3CH_2	1.72 (br) [2 H]III			
	CH_2CH_2	3.02 (m) [2 H]IV			
	NCH_2	3.80 (br) [2 H]V			
	$\text{C}=\text{CH}$	6.33 (br) [1 H]VI			
17	$\text{C}-\text{CH}_3$	1.34 (d)	$^3J_{\text{H}_I-\text{H}_{\text{III}}} = 7 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{H}_{\text{II}}-\text{H}_{\text{III}}} = 7 \text{ Hz}$	8.8	177 (8) M - HCl [162]
	$\text{C}-\text{CH}_3$	1.54 (d)			
	$\text{C}-\text{CH}$	3.78 (br)			
	NCH_2	[1 H]III [2 H]IV			
	$\text{C}=\text{CH}$	6.04 (br) [1 H]			
18	Löslichkeit zu gering		—	225 (23) M - HCl [91], kein M^+	

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	NMR $\delta^1\text{H}$	Kopplungs- konstanten	NMR $\delta^{11}\text{B}$	MS, m/e M^+ (%, rel. Int.) [Basis-Ion]
19	Löslichkeit zu gering		—	315 (45) M – HBr [80], kein M^+
20	BCH_3 0.40 (s) [3 H]I NCH_3 2.92 (s) [3 H]II NCH_2 3.72 (br) [2 H]III C = CH 6.13 (br) [1 H]IV		42.4	173 (31) [94]
21	BCH_3 0.40 (s) [3 H]I C – CH_3 1.12 (t) [3 H]II CH_3CH_2 3.23 (q) [2 H]III NCH_2 3.79 (br) [2 H]IV C = CH 6.15 (br) [1 H]V	$^3J_{\text{HII-HIII}} = 7$ Hz	42.1	187 (22) [172]
22	BCH_3 0.40 (s) [3 H]I C – CH_3 0.87 (t) [3 H]II CH_3CH_2 1.47 (m) [2 H]III CH_2CH_2 3.18 (t) [2 H]IV NCH_2 3.75 (br) [2 H]V C = CH 6.15 (br) [1 H]VI	$^3J_{\text{HII-HIII}} = 7$ Hz $^3J_{\text{HIII-HIV}} = 7$ Hz	42.4	201 (10) [172]
23	BCH_3 0.52 (br) [3 H]I NCH_2 3.58 (br) [2 H]II $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ 4.28 (s) [2 H]III C = CH 6.20 (br) [1 H]IV C_6H_5 7.13 (s) [5 H]V		43.3	249 (45) [91]
24	BCH_3 0.69 (s) [3 H]I NCH_2 3.75 (br) [2 H]II C = CH 5.87 (br) [1 H]III C_6H_5 6.15 (br) [5 H]IV		43.9	235 (81) [156]
25	BCH_3 –0.18 (s) [3 H]I NCH_3 2.76 (s) [3 H]II NCH_2 3.82 (m) [4 H]III C = CH 6.33 (br) [2 H]IV		10.7	291 (17) [276]
26	NCH_3 3.08 (s) [3 H]I NCH_2 3.93 (m) [4 H]II C = CH 6.43 (br) [2 H]III		11.1	355 (1) [276]
27	BCH_3 –0.17 (s) [3 H]I C – CH_3 1.20 (t) [3 H]II CH_3CH_2 2.78 (q) [2 H]III NCH_2 3.62 (m) [4 H]IV C = CH 6.14 (br) [2 H]V	$^3J_{\text{HII-HIII}} = 7$ Hz	10.9	305 (20) [290]
28	C – CH_3 1.20 (t) [3 H]I CH_3CH_2 3.24 (q) [2 H]II NCH_2 3.76 (m) [4 H]III C = CH 6.24 (m) [2 H]IV	$^3J_{\text{HI-HII}} = 7$ Hz	11.1	290 (100) [290] M – Br, M^+ nur im F. I.
29	C – CH_3 1.32 (t) [3 H]I CH_3CH_2 3.18 (q) [2 H]II NCH_2 3.63 (m) [4 H]III C = CH 5.98 (br) [2 H]IV	$^3J_{\text{HI-HII}} = 7$ Hz	12.7	237 (4) [202]

Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	NMR $\delta^1\text{H}$	Kopplungskonstanten	NMR $\delta^{11}\text{B}$	MS, m/e M^+ (% rel. Int.) [Basis-Ion]	
30	BCH_3	-0.17 (s) [3 H]I	$^3J_{\text{H}_{\text{II}}-\text{H}_{\text{III}}} = 7 \text{ Hz}$	11.8	319 (27) [304]
	$\text{C}-\text{CH}_3$	0.94 (t) [3 H]II			
	CH_3CH_2	1.65 (m) [2 H]III			
	CH_2CH_2	2.69 (m) [2 H]IV			
	NCH_2	3.64 (m) [4 H]V			
	$\text{C}=\text{CH}$	6.18 (br) [2 H]VI			
31	$\text{C}-\text{CH}_3$	1.03 (t) [3 H]I	$^3J_{\text{H}_I-\text{H}_{\text{II}}} = 7 \text{ Hz}$	11.7	383 (1) [303]
	CH_3CH_2	1.76 (m) [2 H]II			
	CH_2CH_2	2.10 (m) [2 H]III			
	NCH_2	3.75 (m) [4 H]IV			
	$\text{C}=\text{CH}$	6.28 (br) [2 H]V			
32	$\text{C}-\text{CH}_3$	1.01 (t) [3 H]I	$^3J_{\text{H}_I-\text{H}_{\text{II}}} = 7 \text{ Hz}$	13.5	251 (5) [216]
	CH_3CH_2	1.59 (m) [2 H]II			
	CH_2CH_2	3.00 (m) [2 H]III			
	NCH_2	3.66 (m) [4 H]IV			
	$\text{C}=\text{CH}$	5.96 (br) [2 H]V			
33	BCH_3	-0.03 (s) [3 H]I	$^3J_{\text{H}_{\text{II}}-\text{H}_{\text{III}}} = 6.5 \text{ Hz}$	11.7	319 (20) [118]
	$\text{C}-\text{CH}_3$	1.22 (d) [6 H]II			
	$\text{C}-\text{CH}$	3.32 (sept) [1 H]III			
	NCH_2	3.61 (m) [4 H]IV			
	$\text{C}=\text{CH}$	6.14 (br) [2 H]V			
34	$\text{C}-\text{CH}_3$	1.28 (d) [6 H]I	11.5	383 (1) [304]	
	$\text{C}-\text{CH}$	3.75 (m) [1 H]II			
	NCH_2				[4 H]III
	$\text{C}=\text{CH}$	6.24 (br) [2 H]			
35	$\text{C}-\text{CH}_3$	1.28 (d) [6 H]I	13.3	251 (9) [216]	
	$\text{C}-\text{CH}$	3.60 (m) [1 H]II			
	NCH_2				[4 H]III
	$\text{C}=\text{CH}$	5.95 (br) [2 H]IV			
36	BCH_3	-0.17 (s) [3 H]I	12.6	333 (6) [106]	
	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	0.78 - 2.57 (m) [9 H]II			
	NCH_2	3.23 (m) [4 H]III			
	$\text{C}=\text{CH}$	6.16 (br) [2 H]IV			
37	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	0.95 - 3.27 (m) [9 H]I	11.2	318 (100) [318], M^+ nur im F. I.	
	NCH_2	3.78 (m) [4 H]II			
	$\text{C}=\text{CH}$	6.23 (br) [2 H]III			
38	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	0.88 - 2.95 (m) [9 H]I	12.7	265 (4) [230]	
	NCH_2	3.33 (m) [4 H]II			
	$\text{C}=\text{CH}$	5.92 (br) [2 H]III			
39	NCH_2	3.77 (d) [6 H]I	$^4J_{\text{H}_I-\text{H}_{\text{II}}} = 1.8 \text{ Hz}$	14.6	247 (14) [212]
	$\text{C}=\text{CH}$	5.98 (br) [3 H]II			
40	NCH_2	3.92 (br) [6 H]I	12.1	379 (4) [300]	
	$\text{C}=\text{CH}$	6.28 (br) [3 H]II			

- 1) XXXII. Mittel.: *W. Maringgele*, Z. Anorg. Chem., im Druck.
- 2) *G. Himbert, L. Henn* und *R. Hoge*, J. Organomet. Chem. **184**, 317 (1980).
- 3) *H. O. Berger, H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, J. Organomet. Chem. **145**, 17 (1978).
- 4) *P. Binger* und *R. Köster*, Chem. Ber. **108**, 395 (1975).
- 5) *H. Fußstetter, G. Kopietz* und *H. Nöth*, Chem. Ber. **113**, 728 (1980).
- 6) *J. Schulze* und *G. Schmid*, Angew. Chem. **92**, 61 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 54 (1980).
- 7) *N. N. Greenwood, J. H. Morris* und *J. C. Wright*, J. Chem. Soc. **1964**, 4753.
- 8) *Th. P. Onak, R. E. Williams* und *R. Swidler*, J. Phys. Chem. **67**, 1741 (1963).
- 9) Vergleiche *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Boron Compounds, 1st Supplement, Vol. 2, S. 237, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1980.
- 10) *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- 11) *R. Mattes, D. Fenske* und *K. F. Tebbe*, Chem. Ber. **105**, 2089 (1972).
- 12) *H. Nöth* und *P. Fritz*, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 297 (1963).
- 13) *H. Nöth* und *H. Vahrenkamp*, J. Organomet. Chem. **11**, 399 (1968).
- 14) *A. B. Burg* und *F. M. Graber*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 1523 (1956).
- 15) *G. F. Hennion* und *R. H. Ode*, J. Org. Chem. **31**, 1975 (1966).
- 16) *V. Wolf*, Liebigs Ann. Chem. **576**, 35 (1952).
- 17) *V. P. Arya, R. S. Grewal, C. L. Kaul, J. David* und *V. Honkan*, Indian J. Chem., Sect. B **15**, 133 (1977).

[346/80]