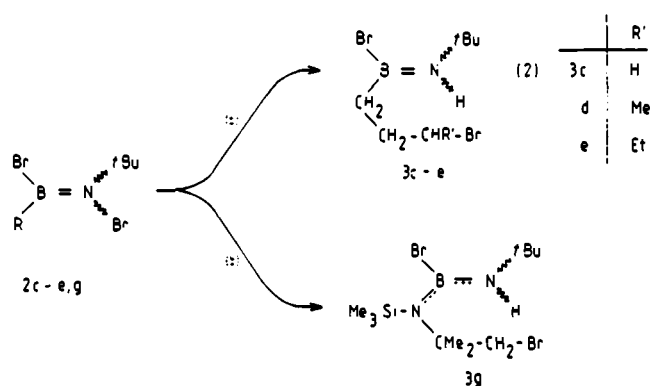


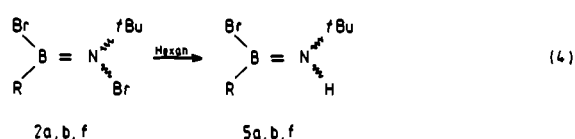
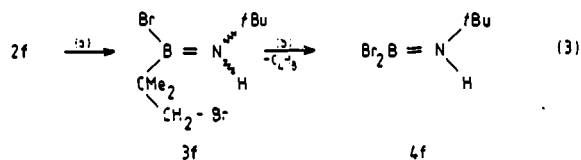


ob die Umlagerung intra- oder intermolekular abläuft. Eine völlig analoge Umlagerung entlang der Atomkette N—C—C—C sekundärer *N*-Bromamine ist als erster von zwei Teilschritten der Hofmann-Löffler-Reaktion seit langem bekannt<sup>3)</sup>. Dieser erste radikalische Teilschritt kann u. a. durch starke Säuren induziert werden, die die *N*-Bromamine in Bromammonium-Kationen überführen. Im Fall unserer Aminoborane **2** sind Hilfsmittel wie Säuren gar nicht nötig, da das N-Atom in **2** wegen der BN- $\pi$ -Bindung schon von vornherein Imoniumcharakter hat. In der Tat sind die *N*-Bromaminoborane **2** thermisch viel labiler als die sekundären *N*-Bromamine. — Zur Festlegung der Konstitution der Produkte **3** waren die NMR-Spektren hilfreich, die insbesondere für die das Bromatom tragende Alkylen-Gruppierung die erwarteten charakteristischen Verschiebungen der <sup>13</sup>C-Kerne und die Muster ihrer Kopplungen mit den umgebenden H-Atomen zeigten. — Die Aminoborane **3c–e** liegen bei Raumtemperatur als *Z/E*-Isomeren-Gemische bezüglich der BN-Doppelbindung vor, während für **3f** nur ein Isomeres, aus sterischen Gründen wohl das *Z*-Isomere, gefunden wurde.

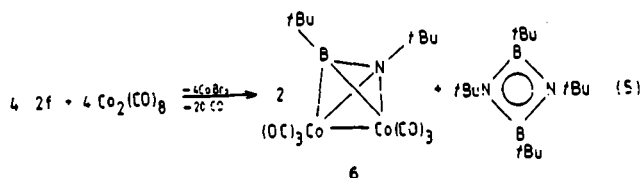


Auch das *N*-Bromaminoboran **2f** lagert sich um, und zwar tritt in Ermangelung eines 1,5-Gerüsts eine ungewöhnliche doppelte 1,4-Verschiebung am N—B—C—C-Gerüst nach Gl. (3a) zum Aminoboran **3f** ein, das sich durch Destillation rein gewinnen läßt. Die Konstitution des Produkts läßt sich wieder aus den NMR-Spektren ableiten. Nur ein Isomeres liegt vor, wohl das *Z*-Isomere. Die  $\beta$ -Stellung des Bromatoms zum Boratom in **3f** gibt zu einer Eliminierung nach Gl. (3b) Veranlassung, die bei den  $\gamma$ -Bromalkyl-Produkten vom Typ **3** nicht beobachtet wurde. Das Eliminierungsprodukt **4f** fällt schon bei der Umlagerung (3a) und noch mehr bei der Destillation von **3f** an, kondensiert aber bei dieser Vakuum-Destillation nicht in der ungekühlten Vorlage für **3f** aus, sondern in einer gekühlten zweiten Vorlage. Erhitzt man **3f** 10 h in siedendem Hexan, dann verläuft die Reaktion (3b) quantitativ. — Besorgt man die Umlagerung (3a) in einem Kohlenwasserstoff wie Hexan, dann erhält man neben **3f** und **4f** noch als weiteres Nebenprodukt das Aminoboran **5f** nach Gl. (4). Da wir **5f** nicht frei von **4f** gewinnen konnten, haben wir es im Gemisch NMR-spektroskopisch identifiziert, nachdem wir seine NMR-Signale anhand einer auf unabhängigem Wege synthetisierten reinen Probe studiert hatten. Offenbar handelt es sich bei der Re-

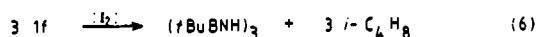
aktion (4) um einen intermolekularen H/Br-Austausch mit dem Lösungsmittel oder mit Nachbarmolekülen **2** bzw. **4**. Auch die *N*-Bromaminoborane **2a, b**, die ohne Lösungsmittel auf unbekannte Art und Weise der Verharzung anheimfallen, erfahren in siedendem Hexan einen solchen H/Br-Austausch nach Gl. (4). Als eines der Produkte läßt sich mit der GC/MS-Methode Bromhexan nachweisen; arbeitet man in Toluol als Lösungsmittel, so entsteht statt dessen Benzylbromid.



Um die reduktive Eliminierung von Br<sub>2</sub> aus einem der Produkte vom Typ **2** zu testen, haben wir **2f** mit Octacarbonyldicobalt umgesetzt und dabei nach Gl. (5) neben CoBr<sub>2</sub> und dem als Stabilisierungsprodukt von **1f** bekannten Cyclodimeren<sup>1)</sup> das bekannte Produkt **6**<sup>1)</sup> der Umsetzung von **1f** mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> erhalten.



Die Umsetzung der Iminoborane **1a–f** mit Chlor anstelle von Brom verläuft unübersichtlich, führt teilweise zu unlöslichen Festprodukten und wurde in keinem Fall aufgeklärt. Bei der Umsetzung von **1f** mit Iod in Hexan erhält man iodhaltige nicht isolierte Zwischenprodukte, die schließlich unter Iodabscheidung vollständig in *B*-Tri-*tert*-butylborazin und Isobuten übergehen, so daß Iod hier wie ein Katalysator wirkt [Gl. (6)]. Die Verbindungen ICl und IBr reagieren mit dem Iminoboran **1d** im Sinne der Reaktionsfolge (1) und (2a), ohne daß zu **2d** analoge *N*-Halogenaminoborane nachweisbar wären. Die zu **3d** analogen Produkte sind insofern nicht rein isolierbar, als das in ihnen enthaltene I-Atom teilweise gegen Cl bzw. Br ausgetauscht wird, so daß wir diese Reaktion nicht weiter verfolgten.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

**Meßinstrumente:** Bruker WP 80 SY (<sup>1</sup>H- und <sup>14</sup>N-NMR), Bruker WH 270 (<sup>13</sup>C-NMR), Jeol JNM-PS-100 (<sup>11</sup>B-NMR); alle NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> bei üblicher Standardisierung. — Varian MAT CH 5 (Massenspektren, 70 eV, M<sup>+</sup> berechnet auf die Isotopen <sup>11</sup>B

und  $^{79}\text{Br}$ ). — Carlo Erba Elemental Analyzer 1106 (für C,H,N-Analysen).

*(tert-Butylimino)pentylboran (1e)*: 35.0 g (229 mmol) Dichlor(pentyl)boran,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BCl}_2^{41}$ , werden auf wohlbekannte Weise<sup>5)</sup> mit *tert-Butyllithio(trimethylsilyl)amin*,  $\text{LiN}t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)$ , in 45.6 g (76%) *[tert-Butyl(trimethylsilyl)amino]chlor(pentyl)boran*,  $\text{Cl}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{B}=\text{N}(t\text{Bu})\text{SiMe}_3$ , übergeführt. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.35$  (s; 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.7–1.5 ( $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) mit 1.49 (s; *tBu*) (zusammen 20H). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 49.5$ . — MS:  $m/z$  (%) = 261 (47%;  $\text{M}^+$ ), 246 (100;  $\text{M} - \text{Me}$ ), 190 (52;  $\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ), u. a.

$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{BClNSi}$  (261.7) Ber. C 55.07 H 11.17 N 5.35  
Gef. C 54.71 H 10.98 N 5.39

Die Abspaltung von  $\text{ClSiMe}_3$  bei  $530^\circ\text{C}$  erbrachte in Analogie zu einer Literaturvorschrift<sup>5)</sup> das Produkt **1e**. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.6$ –1.5 ( $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) mit 1.18 (s; *tBu*). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 3.5$ . — Bringt man **1e** auf Raumtemp., so erhält man *1,3,5-Tri-tert-butyl-2,4,6-tripentylborazin*,  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{BN}t\text{Bu})_3$ , und zwar gehen bei Sdp.  $110^\circ\text{C}/0.002$  Torr 0.60 g (58%) über, wenn man von 1.77 g (6.76 mmol) des Aminoborans ausgeht. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.6$ –1.4 ( $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) mit 1.33 (s; *tBu*). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 39.3$ . — MS:  $m/z$  (%) = 459 (5;  $\text{M}^+$ ), 444 (9;  $\text{M} - \text{Me}$ ), 402 (100;  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 388 (24;  $\text{M} - \text{C}_5\text{H}_{11}$ ), u. a.

$\text{C}_{27}\text{H}_{60}\text{B}_3\text{N}_3$  (459.2) Ber. C 70.62 H 13.17 N 9.15  
Gef. C 69.65 H 12.86 N 9.02

*Brom[brom(tert-butyl)amino]methylboran (2a)*: Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 3.0 g (30.9 mmol) *(tert-Butylimino)methylboran (1a)*<sup>6)</sup> in 15 ml Hexan gibt man tropfenweise 4.95 g (31.0 mmol) Brom in 10 ml Hexan. Man bringt auf Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält bei Sdp.  $44^\circ\text{C}/1$  Torr 3.8 g (48%) **2a**. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.05$  (s; 3H, Me), 1.54 (s; 9H, *tBu*). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 41.5$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 18$  (br. Me), 31.8 (q; C-2 von *tBu*), 64.6 (s; C-1 von *tBu*). — MS:  $m/z$  (%) = 255 (17;  $\text{M}^+$ ), 240 (65;  $\text{M} - \text{Me}$ ), 161 (100;  $\text{M} - \text{Me} - \text{Br}$ ), u. a.

$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{BBr}_2\text{N}$  (256.8) Ber. C 23.39 H 4.71 N 5.45  
Gef. C 23.90 H 5.13 N 5.05

*Brom[brom(tert-butyl)amino]ethylboran (2b)*: Ebenso werden aus 3.9 g (35.1 mmol) *(tert-Butylimino)ethylboran (1b)*<sup>5)</sup> und 5.6 g (35.0 mmol) Brom bei Sdp.  $50^\circ\text{C}/1$  Torr 4.8 g (51%) **2b** erhalten. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.9$ –1.53 (5H, Et), 1.55 (s; 9H, *tBu*). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 42.2$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 10.2$  (q; C-2 von Et), 22.2 (t; C-1 von Et), 32.3 (q; C-2 von *tBu*), 64.8 (s; C-1 von *tBu*). —  $^{14}\text{N-NMR}$ :  $\delta = -253$  (Halbhöhenbreite 390 Hz). — MS:  $m/z$  (%) = 269 (5;  $\text{M}^+$ ), 254 (16;  $\text{M} - \text{Me}$ ), 175 (100;  $\text{M} - \text{Me} - \text{Br}$ ), u. a.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{BBr}_2\text{N}$  (270.8) Ber. C 26.61 H 5.21 N 5.17  
Gef. C 27.99 H 5.73 N 5.29

*Brom[brom(tert-butyl)amino]propylboran (2c)*: 2.5 g (20.2 mmol) *(tert-Butylimino)propylboran (1c)*<sup>5)</sup> und 3.4 g (21.3 mmol) Brom werden wie oben vereinigt. Bei  $0^\circ\text{C}$  werden überschüssiges Brom und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Es hinterbleiben 4.7 g (82%) **2c** als gelbes Öl, das nicht destilliert werden kann. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.69$ –1.53 (7H, Pr), 1.57 (s; 9H, *tBu*). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 41.5$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 16.7$  (q; C-3 von Pr), 19.7 (t; C-2 von Pr), 32.3 (q; C-2 von *tBu*), 64.8 (s; C-1 von *tBu*).

*Brom[brom(tert-butyl)amino]-tert-butylboran (2f)*: Ebenso umgesetzt werden 4.5 g (32.4 mmol) *tert-Butyl(tert-butylimino)boran (1f)*<sup>7)</sup> und 5.3 g (33.2 mmol) Brom. Bei  $-70^\circ\text{C}$  kristallisiert **2f** aus Pentan als gelber Feststoff aus: 8.2 g (85%). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.17$  (s; 9H,  $\text{BrBu}$ ), 1.53 (s; 9H,  $\text{NtBu}$ ). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 45.5$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 29.4$  (q; C-2 von  $\text{BrBu}$ ), 30.8 (q; C-2 von  $\text{NtBu}$ ), 63.6 (s; C-1 von  $\text{NtBu}$ ). —  $^{14}\text{N-NMR}$ :  $\delta = -313$  ( $-40^\circ\text{C}$ , Halbhöhenbreite 540 Hz).

*Brom[brom(tert-butyl)amino][tert-butyl(trimethylsilyl)amino]boran (2g)*: Aus 4.5 g (19.9 mmol) *(tert-Butylimino)[tert-butyl(trimethylsilyl)amino]boran (1g)*<sup>8)</sup> und 3.2 g (20.0 mmol) Brom erhält man ebenso 4.2 g (55%) **2g**, das als gelber Feststoff bei  $-70^\circ\text{C}$  aus Pentan kristallisiert. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.24$  (s; 9H,  $\text{SiMe}_3$ ), 1.37 und 1.59 (2 s; je 9H, *tBu* I bzw. II). —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 29.9$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 3.6$  (q;  $\text{SiMe}_3$ ), 31.9 und 32.2 (2 q; C-2 von *tBu* I bzw. II), 54.3 und 62.5 (2 s; C-1 von *tBu* I bzw. II).

*Brom[brom(tert-butyl)amino](pentafluorphenyl)boran (2h)*: Zu 10.5 g einer Mischung von je 29.3 mmol *(tert-Butylimino)(pentafluorphenyl)boran* und Chlortrimethylsilan<sup>2)</sup> in 20 ml Hexan werden bei  $-78^\circ\text{C}$  4.8 g (30.0 mmol) Brom in 10 ml Hexan gegeben. Nach 2 min Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird zweimal bei  $-70^\circ\text{C}$  aus Pentan kristallisiert. Man erhält so 2.6 g (22%) **2h**. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.33$  (s; 0.79 von 9H, *tBu* I), 1.63 (s; 0.21 von 9H, *tBu* II); die Signale koaleszieren in  $[\text{D}_6]$ Toluol bei  $42^\circ\text{C}$ . —  $^{11}\text{B-NMR}$  ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 35.3$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 31.0$  (q; C-2 von *tBu* I), 31.9 (q; C-2 von *tBu* II), 66.5 und 66.6 (2 s; C-1 von *tBu* I bzw. II), 114.8 (br.; C-1 von  $\text{C}_6\text{F}_5$ , I bzw. II), 135.2, 138.9, 141.7, 143.2, 145.3 (alle mc; C-2 bis C-6 von  $\text{C}_6\text{F}_5$ , I bzw. II). — MS:  $m/z$  (%) = 407 (47;  $\text{M}^+$ ), 392 (100;  $\text{M} - \text{Me}$ ), 313 (29;  $\text{M} - \text{Me} - \text{Br}$ ), u. a.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BBr}_2\text{F}_5\text{N}$  (408.8) Ber. C 29.38 H 2.22 N 3.43  
Gef. C 30.43 H 2.32 N 3.32

*Brom(3-brompropyl)(tert-butylamino)boran (3c)*: Nach 2stdg. Erhitzen von 2.8 g (9.8 mmol) **2c** in 15 ml siedendem Hexan erhält man bei Sdp.  $54^\circ\text{C}/0.002$  Torr 1.7 g (61%) **3c** als farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.9$ –2.3 ( $\text{BCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.28 und 1.34 (2 s im Verh. 56:44; *tBu* I und II), 3.37 und 3.43 (2 t im Verh. 44:56,  $J = 6.5$  Hz;  $\text{BrCH}_2$  II und I), 4.85 (br.; NH); Intensitätsverhältnis 13:3 der Signale  $\delta < 3$  und  $\delta > 3$ . —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 39.2$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 19.8$  und 22.8 (2 t; C-1 von  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}$  I bzw. II), 29.0 und 29.8 (2 t; C-2 von  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}$  I bzw. II), 31.6 und 32.1 (2 q; C-2 von *tBu* I bzw. II), 35.8 und 36.1 (2 t; C-3 von  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}$  I bzw. II), 51.5 und 52.0 (2 s; C-1 von *tBu* I bzw. II). — MS:  $m/z$  (%) = 268 (30;  $\text{M} - \text{Me}$ ), 226 (100;  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 147 (25;  $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{Br}$ ), u. a. — IR:  $\nu(\text{NH}) = 3395$   $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{BBr}_2\text{N}$  (284.8) Ber. C 29.52 H 5.66 N 4.92  
Gef. C 29.85 H 6.07 N 4.58

*Brom(3-brombutyl)(tert-butylamino)boran (3d)*: Zu 6.6 g (47.5 mmol) *Butyl(tert-butylimino)boran*<sup>5)</sup> in 50 ml Hexan gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  7.7 g (48.2 mmol) Brom in 10 ml Hexan. Man bringt die Mischung auf Raumtemp., rührt 30 min und destilliert dann bei Sdp.  $63^\circ\text{C}/0.002$  Torr 8.9 g (63%) farbloses **3d**. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 0.9$ –2.1 ( $\text{BCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.29 und 1.34 (2 s im Verh. 58:42; *tBu* I und II), 1.68 und 1.70 (2 d im Verh. 42:58;  $J = 6.7$  Hz; Me I bzw. II), 4.1 (mc; H an C-3 I und II), 4.8 (br.; NH I und II); Intensitätsverhältnis 8:1 der Signale  $\delta < 3$  und  $\delta > 3$ ; die Signale der Isomeren I und II (*E/Z*-Isomerie bezüglich der BN-Doppelbindung) koaleszieren in  $[\text{D}_8]$ Toluol bei  $99^\circ\text{C}$ . —  $^{11}\text{B-NMR}$ :  $\delta = 39.5$ . —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 19.5$  und 23.1 (2 t; C-1 von  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}$  I bzw. II), 26.2 und 26.3 (2 q; C-4 von Bu I bzw. II), 31.3 und 31.9 (2 q; C-2 von *tBu* I bzw. II), 36.7 und 37.4 (2 t; C-2 von  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}$  I bzw. II), 51.3 und 51.8 (2 s; C-1 von *tBu* I bzw. II), 54.4 und 54.9 (2 d; C-3 von  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}$  I bzw. II). — MS:  $m/z$  (%) = 282 (20;  $\text{M} - \text{Me}$ ), 225 (100;  $\text{M} - \text{Me} - \text{C}_4\text{H}_9$ ), 203 (16;  $\text{M} - \text{Me} - \text{Br}$ ), u. a. — IR:  $\nu(\text{NH}) = 3405$   $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BBr}_2\text{N}$  (298.9) Ber. C 32.15 H 6.07 N 4.69  
Gef. C 31.70 H 6.20 N 4.45

*Brom(3-brompentyl)(tert-butylamino)boran (3e)*: Ebenso erhält man aus 3.2 g (20.9 mmol) **1e** und 3.5 g (21.9 mmol) Brom bei Sdp.

68°C/0.002 Torr 4.5 g (69%) farbloses **3e**. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.9–2.2 (CH<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub> von C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Br), 1.29 und 1.34 (2 s im Verh. 59:41; *t*Bu I und II), 3.94 (mc; H an C-3 und II), 4.8 (br.; NH I und II); Intensitätsverhältnis 19:2 der Signale δ < 3 und δ > 3. — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 39.5. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 12.0 (q; C-5 von C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Br), 19.5 und 23.1 (2 t; C-1 von C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Br I bzw. II), 31.6 und 32.1 (2 q; C-2 von *t*Bu I bzw. II), 31.8 und 32.0 (2 t; C-2 von C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Br I bzw. II), 34.3 und 35.3 (2 t; C-4 von C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Br I bzw. II), 51.4 und 51.9 (2 s; C-1 von *t*Bu I bzw. II), 62.4 und 62.7 (2 d; C-3 von C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Br I bzw. II). — MS: *m/z* (%) = 296 (16; M – Me), 226 (100; M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 217 (40; M – Me – Br), u. a. — IR: ν(NH) = 3395 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>BBr<sub>2</sub>N (312.9) Ber. C 34.55 H 6.44 N 4.48  
Gef. C 34.66 H 6.35 N 4.36

**Brom(2-brom-1,1-dimethylethyl)(tert-butylamino)boran (3f):** 6.5 g (21.7 mmol) **2f** werden 4 h in 20 ml siedendem Hexan erhitzt. Die Reaktionslösung ergibt NMR-Signale, die als Hauptprodukt **3f** neben wenig **4f** und **5f** anzeigen. Durch Destillation bei Sdp. 65°C/0.002 Torr erhält man 4.0 g (62%) **3f**. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.04 (s; 6H, CMe<sub>2</sub>), 1.36 (s; 9H, *t*Bu), 3.41 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 4.8 (br.; NH). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 39.6. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 24.4 (q; 2 Me), 31.6 (q; C-2 von *t*Bu), 46.6 (t; CH<sub>2</sub>), 51.7 (s; C-1 von *t*Bu). — <sup>14</sup>N-NMR: δ = -245 (Halbhöhenbreite 139 Hz). — MS: *m/z* (%) = 282 (30; M – Me), 226 (100; M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – CH<sub>3</sub>), 146 (87; M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> – Br), u. a. — IR: ν(NH) = 3395 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>BBr<sub>2</sub>N (298.9) Ber. C 32.15 H 6.07 N 4.69  
Gef. C 31.72 H 6.10 N 4.55

**Brom[(2-brom-1,1-dimethylethyl)(trimethylsilyl)amino](tert-butylamino)boran (3g):** 2.0 g (5.2 mmol) **2g** werden 44 h in 20 ml siedendem Hexan erhitzt. Bei Sdp. 64°C/0.002 Torr gehen 1.3 g (65%) in **3g** über. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.31 (s; 9H, SiMe<sub>3</sub>), 1.40 (s; 9H, *t*Bu), 1.69 (s; 6H, CMe<sub>2</sub>), 3.43 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 3.8 (br.; NH). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 28.4. — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 2.5 (q; SiMe<sub>3</sub>), 31.9 (q; C-2 von *t*Bu), 32.2 (q; Me von CMe<sub>2</sub>), 50.2 (s; C-1 von *t*Bu), 59.6 (t; CH<sub>2</sub>), 70.4 (s; NC). — MS: *m/z* (%) = 384 (4; M<sup>+</sup>), 369 (34; M – Me), 305 (78; M – Br); 263 (100; M – Br – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), u. a.

C<sub>11</sub>H<sub>27</sub>BBr<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Si (386.1) Ber. C 34.22 H 7.05 N 7.26  
Gef. C 35.63 H 7.39 N 7.09

**Brom(tert-butylamino)methylboran (5a):** Nach Sstdg. Erhitzen von 1.0 g (3.9 mmol) **2a** in 15 ml Hexan erbringt eine Destillation bei 35°C/13 Torr 0.3 g (43%) **5a** als farbloses Öl. — Zur Absicherung wurde **5a** durch eine unabhängige Synthese gewonnen: Zunächst werden 0.40 g (5.5 mmol) *tert*-Butylamin in 15 ml Hexan bei 0°C mit 3.4 ml 1.6 M Lithiumbutanid in Hexan versetzt; die Lösung wird 4 h bei Raumtemp. gerührt und dann zu 1.0 g (5.4 mmol) Dibrommethylboran getropft, das bei -78°C in 5 ml Hexan vorgelegt worden ist. Die destillative Aufarbeitung ergibt bei 35°C/13 Torr 0.60 g (63%) **5a**. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.85 (br.; BMe), 1.30 und 1.35 (2 s im Verh. 73:27, *t*Bu I und II). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 38.7. — MS: *m/z* (%) = 177 (1; M<sup>+</sup>), 162 (100; M – Me), 98 (78; M – Br), u. a. — IR: ν(NH) = 3390, 3405 cm<sup>-1</sup>.

**Brom(tert-butylamino)ethylboran (5b):** Ebenso erhält man aus 2.0 g (7.4 mmol) **2b** bei Sdp. 55°C/13 Torr 0.80 g (56%) **5b** als

farbloses Öl. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.9–1.24 (5H, Et), 1.26 (s; 0.51H, *t*Bu I), 1.34 (s; 0.49H, *t*Bu II). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 40.4. — MS: *m/z* (%) = 191 (3; M<sup>+</sup>), 176 (89; M – Me), 148 (100; M – Me – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), u. a. — IR: ν(NH) = 3390, 3405 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>BBrN (191.9) Ber. C 37.55 H 7.88  
Gef. C 37.24 H 7.92

**Dibrom(tert-butylamino)boran (4f):** Erhitzt man **3f** 10 h in siedendem Hexan, so geht es vollständig und ausschließlich in **4f** über, wie sich aus der <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion ergibt. Um die <sup>11</sup>B-NMR-Daten zu erhalten, haben wir **4f** auf unabhängigem Wege hergestellt: 0.37 g (5.1 mmol) *tert*-Butylamin werden mit 3.1 ml 1.6 M Lithiumbutanid wie oben in die *N*-Lithio-Verbindung übergeführt, zu der dann bei -78°C 1.25 g (5.0 mmol) Tribromboran in 5 ml Hexan gegeben wird. Die Destillation ergibt bei 62°C/5 Torr 0.70 g (58%) farbloses **4f**. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.43 (s; *t*Bu). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 24.6. — MS: *m/z* (%) = 241 (4; M<sup>+</sup>), 226 (50; M – Me), 184 (100; M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), u. a.

**Brom(tert-butyl)(tert-butylamino)boran (5f):** Werden 2.0 g (6.7 mmol) **2f** 16 h in siedendem Hexan erhitzt, so lassen sich anschließend bei ca. 60°C/5 Torr 0.9 g einer Mischung von **4f** und **5f** destillieren, die laut NMR-Spektren im Verhältnis 55:45 vorliegen. Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung haben wir **5f** auf unabhängigem Wege dargestellt: Wie oben stellt man aus 0.64 g (8.8 mmol) *tert*-Butylamin und 5.5 ml 1.6 M Lithiumbutanid die *N*-Lithio-Verbindung her, die man bei -78°C zu 2.0 g (8.8 mmol) Dibrom-*tert*-butylboran in 10 ml Hexan gibt. Bei Sdp. 55–56°C/4 Torr gehen 1.3 g (67%) **5f** über. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 0.95 (s; 9H, *t*Bu), 1.37 (s; 9H, *t*Bu), 4.5 (br.; NH). — <sup>11</sup>B-NMR: δ = 41.4. — MS: *m/z* (%) = 219 (13; M<sup>+</sup>), 204 (96; M – Me), 148 (100; M – Me – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), u. a. — IR: ν(NH) = 3395 cm<sup>-1</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 96609-48-2 / **1b:** 83183-09-9 / **1c:** 83183-10-2 / **1d:** 83183-11-3 / **1e:** 106192-85-2 / **1f:** 89786-99-2 / **1g:** 93109-75-2 / **1h:** 72886-65-8 / **2a:** 106192-70-5 / **2b:** 106192-71-6 / **2c:** 106192-72-7 / **2f:** 106192-73-8 / **2g:** 106192-74-9 / **2h:** 106192-75-0 / **3c:** 106192-76-1 / **3d:** 106192-77-2 / **3e:** 106192-78-3 / **3f:** 106192-79-4 / **3g:** 106192-80-7 / **4f:** 106192-83-0 / **5a:** 106192-81-8 / **5b:** 106192-82-9 / **5f:** 106192-84-1 / Cl(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)BN(*t*Bu)SiMe<sub>3</sub>: 106192-87-4 / (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)BN(*t*Bu)<sub>3</sub>: 106192-88-5 / *t*BuNH<sub>2</sub>: 75-64-9 / *t*BuBBr<sub>2</sub>: 106192-86-3 / MeBBr<sub>2</sub>: 17933-16-3 / BBBr<sub>3</sub>: 10294-33-4

<sup>1)</sup> P. Paetzold, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **31** (1987), im Druck.

<sup>2)</sup> P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen, S. Württemberg, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3811.

<sup>3)</sup> M. E. Wolff, *Chem. Rev.* **63** (1963) 55.

<sup>4)</sup> P. A. McCusker, E. C. Ashly, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5182.

<sup>5)</sup> P. Paetzold, C. von Plotho, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2819.

<sup>6)</sup> K. Delpy, H.-U. Meier, P. Paetzold, C. von Plotho, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1696.

<sup>7)</sup> P. Paetzold, C. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1089.

<sup>8)</sup> P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid, R. Boese, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3205.

[287/86]