

Hans Bock*) und Werner Fuß*)

Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften, IV¹⁾

Ionisierungsenergien und Geometrie von Aminoboranen

Aus den Chemischen Instituten der Universität Frankfurt

(Eingegangen am 15. Februar 1971)

Die Photoelektronen(PE)-Spektren von 13 Aminoboranen der Typen R_2NBX_2 , $(R_2N)_2BX$ und $(R_2N)_3B$ mit $X = H$, Alkyl, F, Cl, Br — teils in Bicyclen sterisch fixiert — werden vorgestellt. Nach qualitativen MO-Überlegungen sind die ersten PE-Banden jeweils π -Ionisierungen zuzuordnen. Die substituentenbedingten Bandenverschiebungen werden diskutiert und Unregelmäßigkeiten auf Abweichungen von der ebenen Geometrie des Molekülgerüsts zurückgeführt.

Photoelectron Spectra and Molecular Properties, IV¹⁾

Ionization Energies and Geometry of Aminoboranes

The photoelectron (PE) spectra of 13 aminoboranes R_2NBX_2 , $(R_2N)_2BX$ and $(R_2N)_3B$ are presented with $X = H$, alkyl, F, Cl, and Br. Some of them are fixed sterically in bicyclic systems. According to qualitative MO arguments the low energy PE bands can be assigned to π -ionizations. The substituent dependent band shifts are discussed and irregularities are attributed to deviations from planar geometry of the molecular skeleton.

Der von *E. Wiberg*²⁾ bereits 1948 postulierte Doppelbindungsanteil in BN-Bindungen ist unterdessen durch zahlreiche Messungen gestützt worden³⁻⁵⁾. So besitzt Dimethylamino-dimethylboran, $(CH_3)_2N-B(CH_3)_2$, kein meßbares Dipolmoment⁶⁾, ein Befund, der mit einer Kompensation der $N \leftarrow B$ -polarisierten σ -Bindung durch $(\overline{N} \rightarrow B)\pi$ -Rückbindung erklärt wird. Mit zunehmender π -Bindung erfolgt eine Einbnung der Moleküle, die z. B. für Dimethylamino-dichlorboran, $(CH_3)_2N-BCl_2$, durch Elektronenbeugung innerhalb der Meßfehlergrenzen von etwa 14° bestätigt wurde⁷⁾. Andererseits ist die π -Bindungsordnung wesentlich kleiner als in den isoelektronischen $C=C$ -Bindungen. Dies äußert sich unter anderem in der Dimerisierungstendenz mancher Monoamino-borane oder in den niedrigen BN-Rotations-

*) Neue Anschrift: 6 Frankfurt/Main 70, Ludwig-Rehn-Straße 14.

1) III. Mittel.: *H. Bock* und *W. Enßlin*, *Angew. Chem.*, im Druck.

2) *E. Wiberg*, *Naturwissenschaften* **35**, 182, 212 (1948).

3-5) Vgl. Übersichten über Bor-Stickstoff-Chemie wie:

3) *K. Niedenzu* und *J. W. Dawson*, *Boron-Nitrogen Compounds*, Springer Verlag, Berlin 1965.

4) *H. Steinberg* und *R. J. Brotherton*, *Organoboron Chemistry*, Bd. 2, Interscience Publishers, New York 1966.

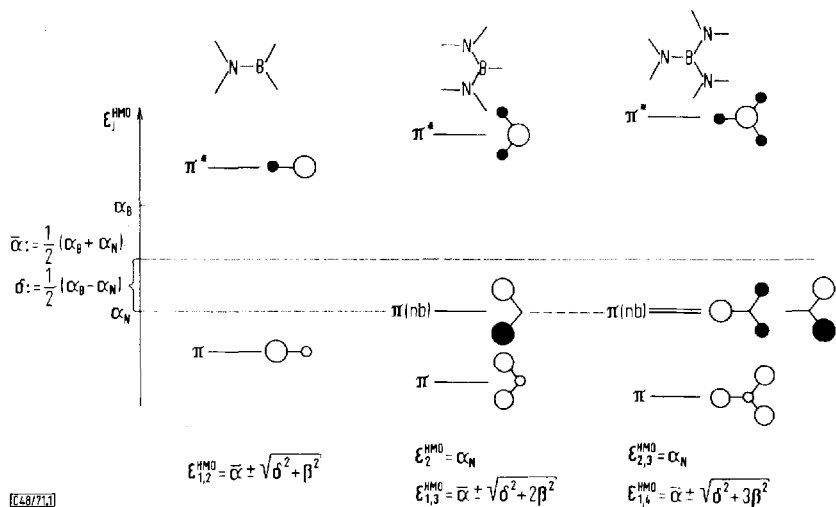
5) *H. Nöth*, *Some Recent Developments in Boron-Nitrogen Chemistry in Progress in Boron Chemistry*, Bd. 3, S. 211, Pergamon Press, Oxford 1970.

6) *H. J. Becher*, *Z. anorg. allg. Chem.* **270**, 273 (1952).

7) *F. B. Clippard jr.* und *L. S. Bartell*, *Inorg. Chem.* **9**, 2439 (1970).

barrieren, die selbst bei Monoamino-boranen nur 10–15 kcal/Mol betragen und mit steigender Amino-Substitution noch weiter absinken^{3–5}). Aus diesem Grunde können insbesondere bei Bis- und Tris(dialkylamino)-boranen die BN-Bindungen schon bei Raumtemperatur verdrillt vorliegen.

Ausgangspunkt der Photoelektronen(PE)-Untersuchungen war die Frage, inwieweit bei Aminoboranen $(R_2N)_nBX_{3-n}$ die Einflüsse der Substituenten X und die mit n steigende π -Delokalisierung durch qualitative MO-Betrachtungen erfassbar sind. Für ebene Geometrie und bei Vernachlässigung der Substituenten X ergeben sich die in Abbild. 1 dargestellten Energieniveau-Schemata und Molekülorbital-Diagramme.



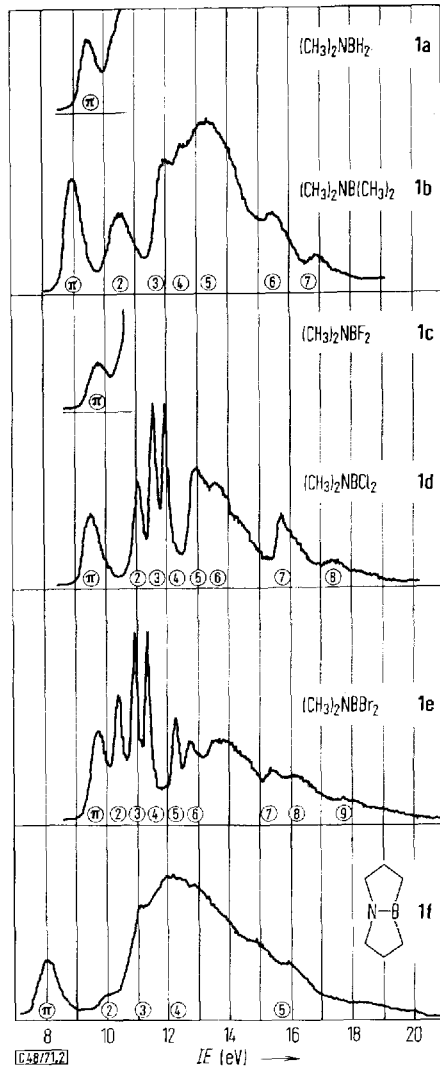
Abbild. 1. Qualitative MO-Schemata für die BN- π -Systeme von Aminoboranen

Dementsprechend ist in den PE-Spektren der Monoamino-borane nur *eine* π -Ionisierung zu erwarten. Bei Di- und Triamino-boranen müssen sich je *zwei* π -Banden finden, von denen die erste annähernd lagekonstant sein sollte.

A. Mono(dialkylamino)-borane

Die PE-Spektren der monomeren Dialkylamino-borane (X = Alkyl, Cl, Br) zeigt Abbild. 2; von denjenigen Derivaten, die unter den Meßbedingungen ($T = 25^\circ\text{C}$, $p \sim 10^{-1}$ Torr) wahrscheinlich im Gemisch mit den Dimeren³) vorliegen (X = H, F) ist jeweils nur die erste Bande eingezeichnet. Die Zahlenwerte der vertikalen Ionisierungsenergien ausgeprägter Banden sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die erste Bande der Monoamino-borane ist strukturlos; die Maxima liegen bei den Derivaten der Abbild. 1 mit 8.06 bis 9.71 eV im erwarteten Energiebereich für eine BN- π -Ionisierung. Als Alternative bietet sich allenfalls die Abspaltung aus einem σ -Molekülorbital mit großem Koeffizienten am Bor an, dessen Energie aber z.B. Fluor-Substituenten stark erniedrigen müßten. Der beobachtete Substituenteneffekt $IE(X = F) - IE(X = H) = 0.2$ eV ist jedoch relativ klein. Auch alle übrigen sub-





Abbild. 2. PE-Spektren von Dialkylamino-boranen

stituentenbedingten Verschiebungen sind mit der getroffenen π -Zuordnung vereinbar: Durch den (+I)-Effekt der Methylgruppen verschiebt sich die π -Bande beim Übergang von **1a** nach **1b** um 0,59 eV nach kleineren Ionisierungsenergien. Dagegen sind die entsprechenden Werte für die Halogen-Derivate **1c**–**1e** relativ zu **1a** erhöht; zur Erklärung der nur geringen Energiedifferenzen hat man zu bedenken, daß der von F zu Br abnehmende (–I)-Effekt durch einen in gleicher Richtung abnehmenden (+M)-Effekt weitgehend kompensiert wird. Die Störung durch die Substituenten läßt sich also in **1a**–**e** durch rein elektronische Einflüsse befriedigend erklären.

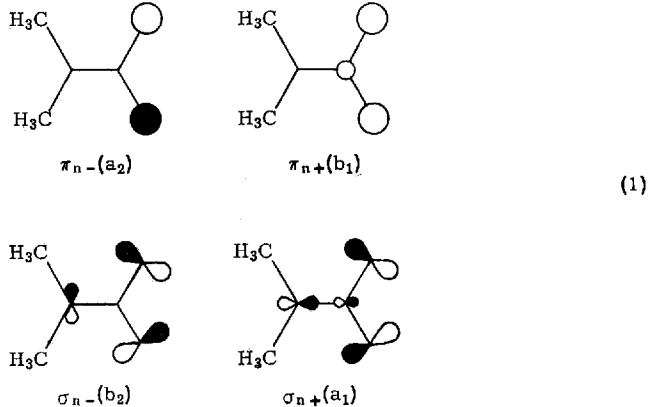
Auf einige weitere auffallende Banden in den PE-Spektren sei im hier diskutierten Zusammenhang nur kurz hingewiesen: Die Gruppe der Banden ② bis ④ ist bei den

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien IE_V (eV) von Aminoboranen

$(\text{CH}_3)_2\text{NBX}_2$	(π)	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
1a X = H	9.51								
b CH ₃	8.92	10.40	11.9	12.4	13.2	15.3	16.7		
c F	9.71								
d Cl	9.56	11.04	11.55	11.94	12.88	13.60	15.54	16.35	
e Br	9.60	10.27	10.80	11.21	12.12	12.65	15.3	16.0	17.7
f 	8.06	10.1	11.2	12.1	15.9				

$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BX}$	$\pi(\text{nb})$	(π)	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧
2a X = H	7.76	8.66	11.7	12.9	13.7	15.7	17.25	
b CH ₃	7.63	9.15	11.1	11.8	15.2	16.9		
c F	8.04	9.53	12.2	13.6	14.9	16.8	17.8	
d Cl	8.08	9.42	10.90	11.68	12.3	13.1	15.7	17.5
e Br	8.13	9.30	10.10	10.92	12.1	12.7	17.1	
3a $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}$	7.58	9.20	11.6	12.5	14.6	16.0		
b 	7.90	10.10	11.2	11.9	13.7	15.8	17.0	

Halogen-Derivaten **1d** und **1e** auffallend ähnlich und liegt in einem Bereich, in dem sich üblicherweise Ionisierungen aus sogenannten freien Elektronenpaaren von Cl- oder Br-Verbindungen finden. π - und σ -Molekülorbitale, die vorwiegend p-Atomorbitale der Halogene enthalten, lassen sich schematisch⁸⁾ wie in (1) darstellen:

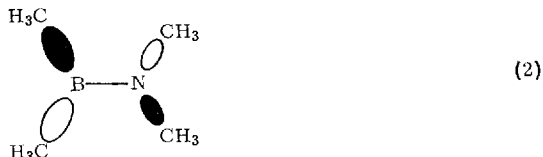


Der in (1) vernachlässigte Anteil des Restsystems kann außer Betracht bleiben, da sich z. B. im PE-Spektrum von 1.1-Dichlor-äthylen eine nahezu gleiche Bandengruppe findet, deren Zuordnung *Jonathan, Ross und Tomlinson*⁹⁾ diskutieren. Auch die Banden ⑤ von **1d** und **1e** sind vermutlich auf Molekülorbitale (σ_{n+} ?) mit großen Koeffizienten von Halogen-atomorbitalen zurückzuführen.

⁸⁾ Nach EHMO-Rechnungen mit den üblicherweise verwendeten Parametern (vgl. *R. Hoffmann*, *Advances Chem. Ser.* **42**, 78 (1964)). Die Koeffizienten der Methylgruppen blieben zur Vereinfachung der Orbitaldiagramme unberücksichtigt.

⁹⁾ *N. Jonathan, K. Ross und V. Tomlinson*, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **4**, 51 (1970).

Vor dem wenig strukturierten „ σ -Gebirge“ im Bereich von 12–18 eV ist in den PE-Spektren von **1b** und **1f** eine Bande ② zu erkennen. Diese läßt sich durch Vergleich mit dem PE-Spektrum von Trimethylboran¹⁰⁾ der Ionisierung aus einem Molekülorbital vom Typ 8)



zuschreiben, in dem das „antisymmetrische BC-Orbital“ des Trimethylborans (IE_v , 10.69 eV) durch Wechselwirkung mit dem „antisymmetrischen NC-Orbital“ um 0.3 eV destabilisiert ist.

In 1-Aza-5-bora-bicyclo[3.3.0]octan (**1f**) sollten wegen der Winkel $<120^\circ$ in den Fünfringen deren Ringebenen zueinander gewinkelt sein. Dadurch nähert sich die Hybridisierung an Bor und Stickstoff dem sp^3 -Typ, die ursprünglichen π -Atomorbitale erhalten mehr s-Charakter, der Betrag des Resonanzintegrals β_{BN} (Abbild. 1) verringert sich, und das π -Orbital wird entsprechend angehoben. Tatsächlich ist die erste Ionisierungsenergie (Tab. 1) gegenüber der von Dimethylamino-dimethylboran (**1b**) um 0.86 eV erniedrigt, weit mehr, als aufgrund des vergrößerten induktiven Effektes der längeren Alkylreste zu erwarten wäre.

B. Bis(dimethylamino)-borane

Die PE-Spektren der untersuchten Bis(dimethylamino)-borane zeigt Abbild. 3, die Ionisierungsenergien ausgeprägter Banden sind in Tab. 1 angegeben.

Nach dem qualitativen MO-Schema (Abbild. 1) sind zwei π -Banden zu erwarten: die $\pi(nb)$ -Bande mit geringerer und annähernd konstanter Ionisierungsenergie sowie die π -Bande bei höherer Ionisierungsenergie und mit analoger Substituentenabhängigkeit wie die erste Bande der Monoamino-borane.

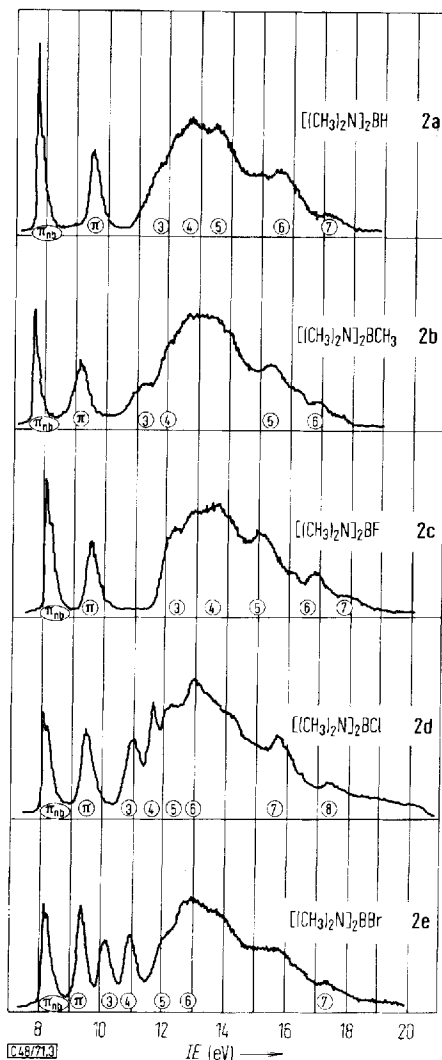
Die erste Bande in den PE-Spektren zeigt einen steilen Anstieg und einen weniger steilen Abfall, wie es für eine Ionisierung nichtbindender Elektronen typisch ist. Bestätigt wird die $\pi(nb)$ -Zuordnung durch die – wenn auch nicht sehr ausgeprägten – Schwingungsfeinstrukturen, deren Wellenzahlen mit der für die symmetrische BN-Streckschwingung¹¹⁾ im (nichtionisierten) Molekül vergleichbar sind. Die Ionisierung muß daher aus einem nichtbindenden Orbital erfolgen. Die zweite Bande wird aufgrund ihrer Substituentenabhängigkeit wie bei den Monoamino-boranen dem bindenden π -Niveau (π) zugeordnet.

Von den PE-Banden, die vor dem σ -Gebirge ($IE_v > 11.7$ eV) erscheinen, werden ③ und ④ der Halogen-Derivate **2d** und **2e** Ionisierungen der Elektronenpaare von Chlor und Brom zugeordnet. Dabei wird die Entartung der entsprechenden Halogen-Atomorbitale durch Konjugation mit dem Restsystem aufgehoben: Gegenüber dem

¹⁰⁾ Dissertation *W. Fuß*, Univ. Frankfurt, 1971.

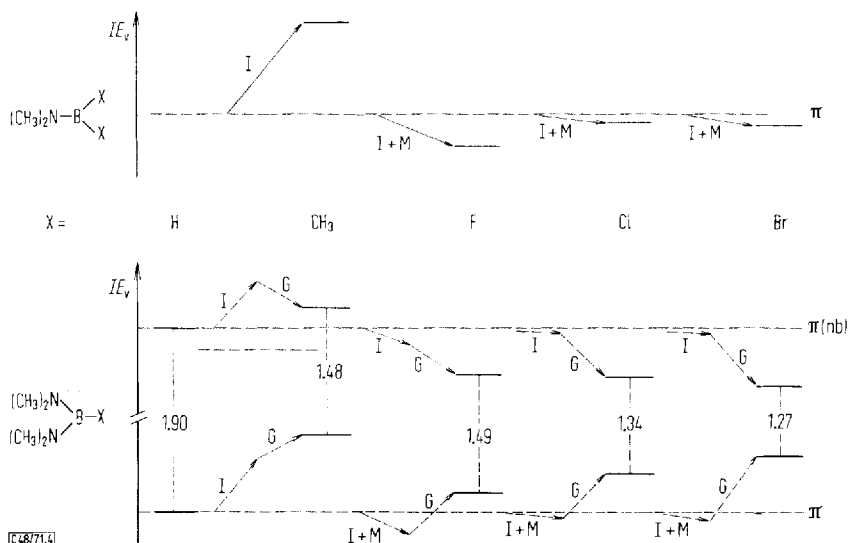
¹¹⁾ Die symmetrische BN_2 -Streckschwingung liegt bei 1350 bis 1400/cm; vgl. *A. Meller*, *Organomet. Chem. Rev.* [Amsterdam] **2**, 1 (1967).

③ entsprechenden, in der Ebene liegenden Halogen-p-Orbital findet sich das ④ entsprechende π -Molekülorbital um jeweils 0.8 eV abgesenkt. In der Methylverbindung **2b** ist die Bande ③ vermutlich auf Ionisierung aus einem Molekülorbital mit erheblichem BC-Bindungsanteil zurückzuführen.



Abbild. 3. PE-Spektren von Bis(dimethylamino)-boranen

Wie die PE-Spektren der Bis(dimethylamino)-borane (Abbild. 3) zeigen, ist die $\pi(\text{nb})$ -Bande im Gegensatz zur Erwartung keineswegs lagekonstant: Die größte beobachtete Differenz beträgt $\Delta\pi(\text{nb}) = 0.50$ eV gegenüber $\Delta\pi = 0.51$ eV! Einer plausiblen Erklärung sei Abbild. 4 zugrunde gelegt, in der die gemessenen π -Ionisierungen von Mono- und Diamino-borane einander gegenübergestellt sind.



Abbild. 4. Substituentenabhängigkeit der π -Ionisierungsenergien von Mono- und Bis(dimethylamino)-boranen

Die substituentenbedingten Bandenverschiebungen der Monoamino-borane werden ausschließlich elektronischen Effekten (I + M) zugeschrieben (vgl. Teil A). Bei den Diamino-borane sind für das $\pi(\text{nb})$ -Orbital wegen der Knotenebene durch das Boratom nur induktive (I), bei den π -Orbitalen der Halogen-Derivate zusätzlich mesomere (M) Störungen zu erwarten. Beim Versuch, induktive und mesomere Verschiebungen bei Monoamino-borane auf die π -Banden der Diamino-borane zu übertragen — was zumindest nach Richtung und relativer Größe in sinnvoller Weise möglich ist — resultieren Differenzen zu den beobachteten Bandenlagen (Tab. 1), die in Abbild. 4 mit G bezeichnet werden. Wir führen diese Differenzen — in Übereinstimmung mit den einleitend erwähnten Befunden — auf Abweichungen von der ebenen Geometrie des CNBX-Gerüsts zurück: Bei einer Verdrillung um die BN-Bindungen infolge sterischer Wechselwirkung der Dimethylamino-Gruppen verringert sich der Betrag des Resonanzintegrals β_{BN} (Abbild. 1), und das bindende π -Orbital wird angehoben. Gleichzeitig tritt eine Umhybridisierung am Stickstoff in Richtung auf mehr sp^3 -Charakter auf, welche das bindende π -Orbital — wie der Vergleich von **1b** und **1f** belegt — weiter anhebt. Im Gegensatz dazu wird das nichtbindende π -Orbital durch den erhöhten s-Charakter am Stickstoff (größerer Betrag von α_{N}) abgesenkt. Weitere Effekte, wie etwa die Tatsache, daß in nicht ebenen Molekülen π - und σ -Orbitale mischen können, scheinen zur Erklärung der Abbild. 4 nicht nötig zu sein.

Besonders deutlich zeigt sich der „G-Effekt“, da er für π und $\pi(\text{nb})$ entgegengesetzte Richtungen aufweist, in der Differenz der ersten und zweiten Ionisierungsenergien. Aus den ΔIE -Werten folgt als Sequenz steigenden G-Effekts der Substituenten:

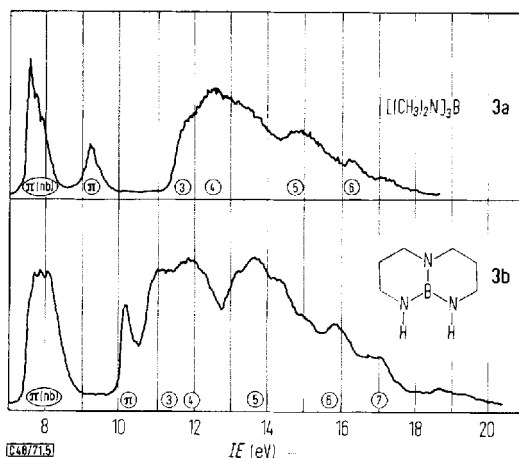
$$\text{H} \ll \text{F} \sim \text{CH}_3 < \text{Cl} < \text{Br} \quad (3)$$

Hierbei fällt auf, daß (3) bezüglich der Methylgruppe nicht der Reihenfolge zunehmender van der Waals-Radien $H \ll F < Cl < Br \sim CH_3$ entspricht. Über die Ursache der Abweichung sind in Anbetracht der verschiedenartigen elektronischen Beeinflussung sowie eventuell eingehender anderer Winkeldifferenzen nur Spekulationen möglich.

Zwei weitere Beobachtungen stützen die Deutung von G als geometrische Verzerrung. Erstens nimmt in dieser Reihenfolge das Intensitätsverhältnis von $0 \rightarrow 0$ - zu $0 \rightarrow 1$ -Übergang in der Schwingungsstruktur der ersten PE-Bande deutlich ab (Abbild. 3). Da dieses Verhältnis wegen des *Franck-Condon-Prinzips* nur für Ionisierung aus nichtbindenden Orbitalen groß ist und der nichtbindende Charakter von $\pi(nb)$ lediglich für ebene Geometrie durch die Symmetrie garantiert wird, kann man schließen, daß von den Bis(dimethylamino)-boranen nur **2a** mit $X = H$ weitgehend eingeebnet vorliegt. Einen zweiten Hinweis bringen die im fernen UV beobachteten¹⁰⁾ Rydberg-Übergänge $\pi(nb) \rightarrow np_\pi$, die für nichtebene Moleküle stark „gedämpft“ sein sollten¹²⁾. Tatsächlich sind sie im Bis(dimethylamino)-boran am deutlichsten ausgeprägt, während sie in den Cl- und Br-Derivaten praktisch verschwunden sind.

C. Tris(dimethylamino)-boran (**3a**) und 2.6.10-Triaza-1-bora-bicyclo[4.4.0]decan (**3b**)

Abschließend sei mit den gewonnenen Folgerungen der Unterschied in den $\pi(nb)$ - und π -Ionisierungsenergien von Tris(dimethylamino)-boran (**3a**) und dem nach Röntgenstrukturanalyse¹³⁾ nahezu planaren Bicyclus „Triazaboradekalin“ **3b** diskutiert.



Abbild. 5. PE-Spektren von Tris(dimethylamino)-boran (**3a**) und 2.6.10-Triaza-1-bora-bicyclo[4.4.0]decan (**3b**)

¹²⁾ Dissertation *H. Kaiser*, Univ. München, 1970.

¹³⁾ *G. J. Bullen* und *N. H. Clark*, *Chem. Commun.* **1967**, 670.

Die Differenzen $\Delta\pi = \pi - \pi(\text{nb})$ betragen für **3a** 1.62 eV und für **3b** 2.20 eV (Tab. 1). Wird der induktive Effekt der beiden im Bicyclus **3b** fehlenden Methylgruppen vernachlässigt, so läßt sich der maximale Verdrillungswinkel um die BN-Bindung in **3a** mit dem eingangs benutzten HMO-Ansatz wie folgt abschätzen:

Der von *Baird* und *Whitehead*¹⁴⁾ für Borazin angegebene Parametersatz

$$\begin{aligned} \alpha_X &= \alpha_C + h_X \beta_{CC}; & h_N &= 1.5, h_B = -1 \\ \beta_{XY} &= k_{XY} \beta_{CC}; & k_{BN} &= 0.9 \end{aligned} \quad (4)$$

liefert (vgl. Abbild. 1):

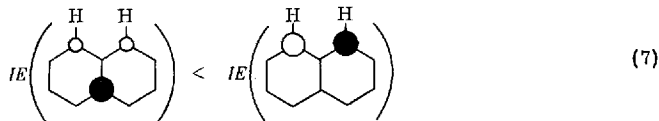
$$\pi = \frac{\alpha_B + \alpha_N}{2} - \sqrt{\frac{(\alpha_B - \alpha_N)^2}{4} + 3\beta_{BN}^2} = \alpha_C + 2.25 \beta_{CC} \quad (5)$$

Mit $\beta_{CC} = -3$ eV aus dem PE-Spektrum von Benzol¹⁵⁾ ($\beta_{CC} = E_{a_{2u}} - E_{e_{1g}}$) beträgt die Differenz für **3b**

$$\begin{aligned} |\Delta\pi| &= \pi - \pi_{\text{nb}} = 0.75 |\beta_{CC}| \\ &= 2.25 \text{ eV} \end{aligned} \quad (6)$$

Dieser Näherungswert stimmt mit dem experimentellen $\Delta\pi = 2.20$ eV überein, wobei jedoch einschränkend auf die in **3b** fehlenden zwei Methylgruppen hingewiesen sei. Mit dem Verdrillungsansatz $\beta'_{BN} = \beta_{BN} \cos \omega$ und dem PE-Wert für $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ $\Delta\pi = \pi - \pi(\text{nb}) = 1.62$ eV ergibt eine zu (5) analoge Rechnung $\cos \omega = 0.82$ und als maximalen Verdrillungswinkel (ohne Knickungsanteile wie z.B. bei Vergleich von **1b** und **1f**) $\omega_{\text{max}} \sim 35^\circ$. PPP-Rechnungen von *Perkins* und *Wall*¹⁶⁾ für verdrillte $\text{B}(\text{NC}_n)_3$ -Gerüste sind mit den experimentellen Befunden bei $\omega \sim 30^\circ$ im Einklang; eine Umhybridisierung am Stickstoff $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$ wurde jedoch nicht berücksichtigt.

Zwischen den alternativen Geometrieänderungen – völligem Herausdrehen einer Dimethylaminogruppe oder propellerartiger geringerer Verdrillung aller drei NR_2 -Substituenten aus der BN_3 -Ebene – läßt sich anhand der PE-Spektren entscheiden: Im Bicyclus **3b** ist die Entartung der beiden $\pi(\text{nb})$ -Orbitale (Abbild. 1) durch die unterschiedliche Substitution – vgl. (7) –



aufgehoben, was sich in der Verbreiterung der ersten PE-Bande deutlich zeigt. Dagegen ist die $\pi(\text{nb})$ -Bande von Tris(dimethylamino)-boran (**3a**) nicht aufgespalten, woraus die symmetriebedingte Entartung der beiden $\pi(\text{nb})$ -Orbitale, d.h. Erhaltung der dreizähligen Achse zu folgern ist. Die propellerartige Struktur von $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, auf die bereits aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen geschlossen wurde¹⁷⁾, ist unterdessen durch Elektronenbeugung¹⁸⁾ wahrscheinlich gemacht.

¹⁴⁾ N. C. Baird und M. A. Whitehead, *Canad. J. Chem.* **44**, 1933 (1966); **45**, 2059 (1967).

¹⁵⁾ L. Åsbrink, E. Lindholm und O. Edqvist, *Chem. Physics Letters* [Amsterdam] **5**, 609 (1970).

¹⁶⁾ P. G. Perkins und H. D. Wall, *J. chem. Soc.* [London] **A 1966**, 1207.

¹⁷⁾ H. J. Becher, *Z. anorg. allg. Chem.* **287**, 285 (1956).

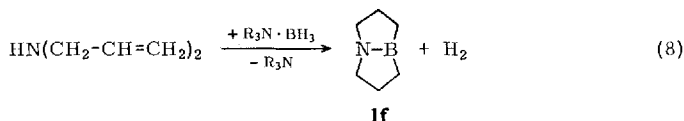
¹⁸⁾ A. H. Clark und G. A. Anderson, *Chem. Commun.* **1969**, 1082.

Die Untersuchungen werden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Stiftung Volkswagenwerk* unterstützt. Prof. Dr. H. Nöth (Universität München) danken wir für Proben von Dimethylamino-dimethylboran und Triazaboradekalin **3b**.

Beschreibung der Versuche

Die Aufnahme der PE-Spektren erfolgte mit einem Photoelektronen-Spektrometer Perkin Elmer PS 16. Hierzu wurden i. Vak. abgeschmolzene Ampullen am Meßgerät i. Vak. geöffnet. Als Substanzvorrat diente die kondensierte Phase, die gasförmigen Proben gelangten über ein Druckregulierventil direkt in den Ionisationsraum. Alle Spektren wurden in gesonderten Aufnahmen mit Argon geeicht.

Die Synthese der Verbindungen folgte meist bekannten Vorschriften³⁻⁵: *Tris(dimethylamino)-boran* (**3a**), dargestellt aus Bortrichlorid und Dimethylamin, dient als Ausgangsmaterial für die Halogen-Derivate **1c**, **1d**, **1e**, **2d** und **2e**. *Bis(dimethylamino)-fluorboran* (**2c**) läßt sich durch Umsetzung von *Dimethylamino-difluorboran* (**1c**) mit Trimethylamin gewinnen. Die Diamino-borane **2a** und **2b** werden aus dem Chlor-Derivat **2d** mit Lithiumhydrid oder Methylolithium erhalten. *Dimethylamino-boran* (**1a**) entsteht beim Erhitzen von Dimethylaminboran, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$. *Dimethylamino-dimethylboran* (**1b**) und *1.4a.8-Triaza-8a-boradekalin* (**3b**) stellte uns freundlicherweise Prof. Dr. H. Nöth zur Verfügung.



1-Aza-5-bora-bicyclo[3.3.0]octan (**1f**): Die Hydroborierung von *Diallylamin* mit *Triäthylamin-boran* nach (8) verläuft mit stöchiometrischen Mengen bei 100–110° ohne Lösungsmittel mit 80% Ausbeute; Schmp. 138–139°, Sdp.₇₆₀ 145–155°.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BN}$ (108.8) Ber. C 66.12 H 11.10 N 12.85
Gef. C 65.9 H 11.2 N 13.2

Bei den restlichen Verbindungen erfolgte die Reinheits-Kontrolle ¹H-NMR-spektroskopisch. Wegen der charakteristischen Lage der $\pi(\text{nb})$ -Bande eignen sich hierfür auch die PE-Spektren. Alle Diamino-borane enthielten nach dreimonatiger Aufbewahrung i. Vak. bei 20° nachweisbare Mengen *Tris(dimethylamino)-boran*; in dimerem *Dimethylamino-boran*, $[(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2]_2$, ließ sich entsprechend *Bis(dimethylamino)-boran* (**2a**) nachweisen. Die Dihalogen-Derivate **1c**, **1d** und **1e** wurden bei –80° aufbewahrt.

[48/71]