

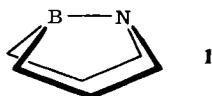
Notiz zu Ionisierungsenergien und Geometrie von Aminoboranen¹⁾

Hans Bock* und Werner Fuß**)

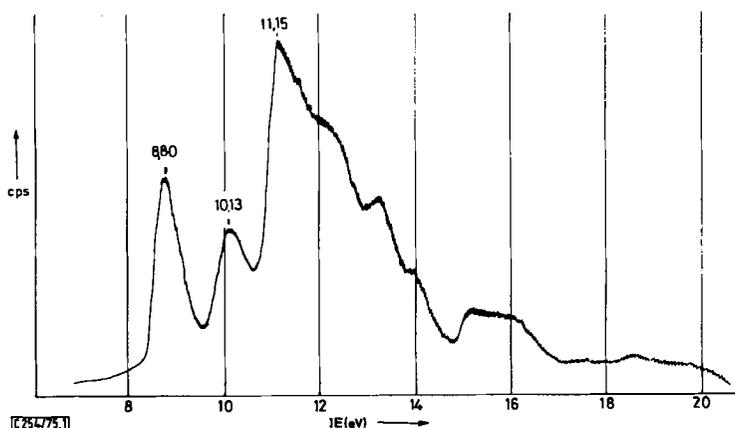
Chemische Institute der Universität Frankfurt, D-6000 Frankfurt/M. 70, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 12. Juni 1975

1971 berichteten wir²⁾ in dieser Zeitschrift unter anderem über das Photoelektronenspektrum von 1-Aza-5-borabicyclo[3.3.0]octan (1), welches durch Hydroborierung von Diallylamin mit Triäthylamin-boran in 80proz. Ausbeute erhalten wurde²⁾. Im kristallinen Zustand (Schmp. 138–139°C aus Benzol) hat die Substanz bei Raumtemperatur einen Dampfdruck $< 10^{-3}$ Torr und ist wahrscheinlich dimer. Ab etwa 180°C läßt sie sich aber cracken. Dabei destilliert eine Flüssigkeit über, die bei Raumtemperatur ≈ 1 Torr Dampfdruck hat und innerhalb einiger Stunden wieder zur Ausgangssubstanz vor der Destillation erstarrt (Misch-Schmelzpunkt). Die Flüssigkeit ist also wahrscheinlich das Monomere.



Vor der Messung des Photoelektronenspektrums wurde daher das Dimere von 1 jeweils kurze Zeit im Vakuum erhitzt, und zwar in l. c.²⁾ mit der Flamme eines Bunsenbrenners. Jetzt haben wir die Messung unter besser kontrollierten Pyrolysebedingungen (5 min Erhitzen mit Metallbad 180–190°C, dann Abschrecken auf Raumtemperatur) wiederholt. Dabei ergab sich reproduzierbar das Spektrum der Abb. 1. Erst oberhalb einer Pyrolysetemperatur von etwa 300°C (5 min



Helium(I)-Photoelektronenspektrum von 1-Aza-5-borabicyclo[3.3.0]octan

*) Neue Anschrift: Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, 8046 Garching bei München.

¹⁾ 54. Mitteil. über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften; 53. Mitteil. E. Astrup, H. Bock, P. Heimbach und K. Wittel, Acta Chem. Scand., im Druck.

²⁾ H. Bock und W. Fuß, Chem. Ber. 104, 1687 (1971).

Erhitzen, dann Abschrecken) erscheint im Spektrum eine Bande bei 8 eV, die in l. c.²⁾ der Verbindung 1 zugeschrieben wurde, aber vermutlich einem Trialkylamin-Derivat zuzuschreiben ist, da z. B. die erste Ionisierungsenergie von Triäthylamin 8.15 eV beträgt³⁾.

In l. c.²⁾ wurde aus der vermeintlichen niedrigen Ionisierungsenergie des nicht ebenen bicyclischen Aminoborans auf eine signifikant verminderte π -Überlappung $\text{>N}-\text{B}<$ im Vergleich zum offenkettigen $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NB}(\text{CH}_3)_2$ mit planarem⁴⁾ C_2NBC_2 -Gerüst geschlossen. Nach der erneuten Messung ist dieser Effekt jedoch bedeutend kleiner und ist neben dem induktiven Effekt der verlängerten Alkylketten nicht mehr eindeutig auszumachen.

³⁾ Vgl. z. B. *M. B. Robin*, Higher Excited States of Polyatomic Molecules, Vol. I, S. 210, Academic Press, New York 1974.

⁴⁾ Vgl. hierzu *F. B. Clippard jr.* und *L. S. Bartell*, *Inorg. Chem.* **9**, 2439 (1970).