

Bor-Stickstoff-Verbindungen. LV¹⁾

Synthese und Eigenschaften von 1,3,2-Diazaborolinen

Von K. NIEDENZU und J. S. MERRIAM

Lexington/Kentucky (USA), Department of Chemistry, University of Kentucky

Frau Professor Margot Becke-Goehring zum 60. Geburtstag gewidmet

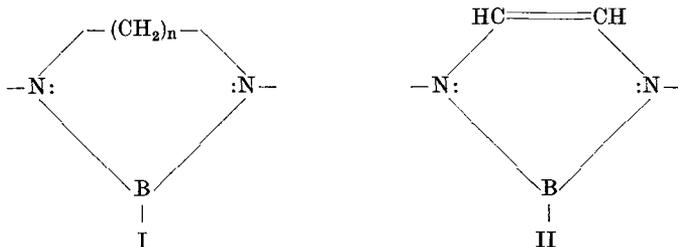
Inhaltsübersicht. Herstellung und Charakterisierung einiger 1,3,2-Diazaboroline werden beschrieben. Der 1,3,2-Diazaborolin-Heterocyclus ist mit dem Cyclopentadienid-Anion isoelektronisch; theoretische und experimentelle Daten ergeben für die beiden Ring-systeme einander ähnliche Elektronen-delokalisierung.

Boron-Nitrogen Compounds. LV. Syntheses and Properties of 1,3,2-Diazaborolins

Abstract. Preparation and characterization of some 1,3,2-diazaborolins are described. The 1,3,2-diazaborolin heterocycle is isoelectronic with the cyclopentadienide anion; theoretical and experimental data indicate similar electron delocalization for the two cited ring systems.

Einleitung

Obwohl 1,3,2-Diazaboracycloalkane (I) schon seit längerer Zeit bekannt sind²⁾, ist ihre Chemie noch recht wenig erforscht³⁾. Dabei sollten sich derartige Verbindungen nicht nur gut zur Untersuchung der Bor–Stickstoff-Bindungsverhältnisse eignen, sondern bieten auch äußerst interessante präparative Möglichkeiten. Dies gilt insbesondere für den fünfgliedrigen



¹⁾ LIV. Mitteilung: W. L. COOK u. K. NIEDENZU, Syntheses inorg. metalorg. Chem. **4**, 53 (1974).

²⁾ J. GOUBEAU u. A. ZAPPEL, Z. anorg. allg. Chem. **279**, 38 (1955).

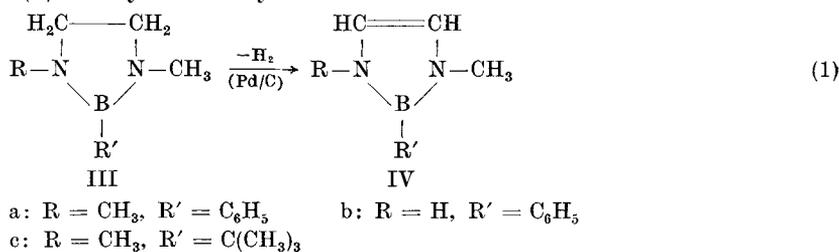
³⁾ K. NIEDENZU u. C. D. MILLER, Fortschr. chem. Forsch. **15**, 191 (1970).

Heterocyclus. Schon 1966 wurde darauf hingewiesen⁴⁾, daß die Dehydrierung von 1,3,2-Diazaborocyclopentanen (I, $n = 2$; 1,3,2-Diazaborolidine) zu den 1,3,2-Diazaborolinen (II) führen sollte, die mit dem Cyclopentadienid-Anion isoelektronisch sind.

Kürzlich⁵⁾ konnten wir die erste Synthese eines 1,3,2-Diazaborolins berichten; im vorliegenden Zusammenhang werden eingehende experimentelle Daten sowie weitere Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse beschrieben. Theoretische und experimentelle Daten bestätigen die frühere⁴⁾ Vermutung, daß 1,3,2-Diazaboroline eine dem isoelektronischen Cyclopentadienid-Anion ähnliche Elektronen-delokalisierung aufweisen. Damit bietet sich der Bor-Heterocyclus als ein neuer Ligand für koordinationschemische Untersuchungen an.

Herstellung und Charakterisierung der Verbindungen

Zur Herstellung von 1,3,2-Diazaborolinen geht man zweckmäßig von den entsprechenden gesättigten Verbindungen aus, die mit Hilfe von Palladium bei erhöhten Temperaturen und in Abwesenheit von Lösungsmitteln nach Gl. (1) katalytisch dehydriert werden.



Hierbei wird bei Atmosphärendruck gearbeitet und das Reaktionsgefäß ständig mit einem geringen Argonstrom gespült. Erfahrungsgemäß ist eine Mindesttemperatur von etwa 160°C für die Dehydrierung erforderlich, und die Verwendung von Lösungsmitteln scheint der Reaktion hinderlich. Zur Erzielung guter Ausbeuten ist darauf zu achten, daß vollständige Reduktion des eingesetzten 1,3,2-Diazaborolidins (III) erfolgt, da sich andernfalls die Trennung der Verbindungen III und IV recht schwierig gestaltet.

Die Verbindungen IVa–c sind äußerst feuchtigkeit- und luftempfindliche farblose Substanzen, die sich in den gängigen organischen Lösungsmitteln gut lösen.

Die Massenspektren der beiden 1,3,2-Diazaboroline IVa und b zeigen den Molekülpeak P auch gleichzeitig als Basispeak, im Gegensatz zu den gesättigten Verbindungen IIIa und b, bei denen P-1 als Basispeak auftritt. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß die 1,3,2-Diazaboroline eine hohe elektronische Stabilität haben, die von den entsprechenden gesättigten Verbindungen durch Verlust eines Wasserstoffs aus der Äthylenbrücke an-

⁴⁾ W. WEBER, J. W. DAWSON u. K. NIEDENZU, *Inorg. Chem.* [Washington] **5**, 726 (1966).

⁵⁾ J. S. MERRIAM u. K. NIEDENZU, *J. organometallic Chem.* [Lausanne] **51**, C1 (1973).

scheinend ebenfalls angestrebt wird. Im Massenspektrum der Verbindung IVc findet sich der Basispeak bei P-15, offensichtlich hervorgerufen durch leichte Spaltung von Methyl aus der am Bor gebundenen tert. Butylgruppe.

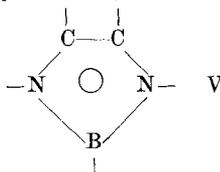
Die Protonenresonanzspektren der am Ring gebundenen Wasserstoffatome zeigen beim Übergang von den gesättigten (III) zu den ungesättigten (IV) Verbindungen die erwartete Verschiebung zu niederem Feld, und auch die Daten der ^{11}B -Kernresonanzspektren zeigen den erwarteten Trend (s. Tab.1).

Tabelle 1 Kernresonanzspektroskopische Daten^{a)}

Verbindung	δ_{H}	δ_{B}
IIIa	3,10	-32,2
IVa	6,14	-25,6
IIIb	2,77	-30,9
IVb	5,98	-25,8
IIIc	3,00	-32,6
IVc	5,90	-27,0

^{a)} Bei den Werten der Protonenresonanzen sind hier nur die der ringständigen Wasserstoffatome angeführt. Alle Messungen wurden an den reinen Substanzen bei 35°C bzw. etwa 60°C (IVa) unter Verwendung von Tetramethylsilan (^1H , IIIb, c, IVb, c) bzw. Hexamethyldisilan (^1H , IIIa, IVa) bzw. Bortrifluorid-Ätherat (^{11}B) als äußerer Bezugssubstanz durchgeführt.

Vorläufige⁶⁾ Ergebnisse der ^{14}N -Kernresonanzspektren bestätigen ebenfalls, daß im 1,3,2-Diazaborolin-System eine beachtliche Elektronendelokalisierung erfolgt. Damit kann man den Heterocyclus als ein pseudoaromatisches System (V) auffassen.



Wie zu erwarten sind die Schwingungsspektren der Verbindungen (s. experimenteller Teil) äußerst linienreich, und eine Zuordnung zu den Grundschwingungen ist mangels genügenden Vergleichsmaterials derzeit noch nicht möglich. Immerhin zeigen sich zwischen den Spektren der Diazaborolidine (III) und der Diazaboroline (IV) deutliche Unterschiede. Damit sichern die vorstehenden spektroskopischen Daten die Unterschiedlichkeit der Verbindungen III und IV, die sich aus der Elementaranalyse nicht ohne weiteres ableiten läßt.

Elektronenspektren und MO-Berechnungen

Die UV-Spektren von 1,3-Dimethyl-2-phenyl-diazaborolidin (IIIa, Abb.1) und 1,3-Dimethyl-2-phenyl-diazaborolin (IVa, Abb.2) wurden in Cyclohexanlösung aufgenommen.

⁶⁾ Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. H. Nöth, Universität München.

Auf Grund der großen Reaktionsfähigkeit von IVa wurden keine genauen Einwaagen durchgeführt, und somit ist eine Auswertung der Extinktionskoeffizienten nicht möglich; dennoch lassen sich die Spektren zumindest qualitativ deuten.

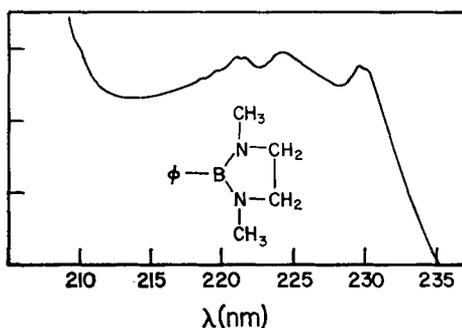


Abb.1. UV-Spektrum von 1,3-Dimethyl-2-phenyl-diazaborolidin

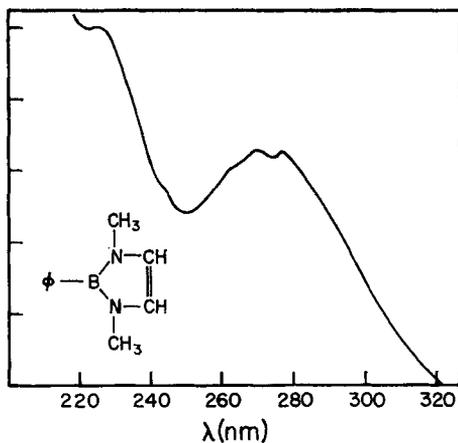


Abb.2. UV-Spektrum von 1,3-Dimethyl-2-phenyl-diazaborolin

Im Spektrum von IIIa zeigt sich eine breite Bande mit Feinstruktur bei 215–235 nm. Wird diese als Sekundärbande des Benzols angesehen, so deutet die erhebliche Blauverschiebung (gegenüber der normalen Lage im Benzolspektrum bei 260 nm) an, daß der Bor-Heterocyclus hier als Elektronen-anziehender Substituent fungiert. Im Gegensatz hierzu beobachtet man im Spektrum von IVa (Abb.2) für die entsprechende Bande eine bathochrome Verschiebung von 10–20 nm. Hieraus läßt sich schließen, daß der 1,3,2-Diazaborolinring hier als Elektronendonator wirkt, zumal die durch ihn bewirkte Bandenverschiebung mit der des Phenols, d. h. einer OH-Gruppe am Benzolring, praktisch identisch ist. Man kann diese Beobachtung leicht mit einer erheblichen Elektronen-delokalisierung im Borolin-Ring

Tabelle 2 Eingabedaten für MO-Rechnungen^{a)}

	IIIa	IVa
$\overline{\text{B-N}}$	1,40 Å	1,44 Å
$\overline{\text{N-C}}$	1,45 Å	1,45 Å
$\overline{\text{C-C}}$	1,54 Å	1,41 Å
$\sphericalangle \text{B-N-C}$	110°	108°
$\sphericalangle \text{N-C-C}$	105°	108°
$\sphericalangle \text{N-B-N}$	110°	109°

^{a)} Ausschließlich für die Ringatome. Für Verbindung IIIa wurden aufgerundete experimentelle Werte⁸⁾ von 1,3-Dimethyl-2-chlor-diazaborolidin eingesetzt.

gem. V ausdeuten; damit werden die Analogien des Borolin-Systems mit dem Cyclopentadienid-Anion erneut bestätigt.

Rechnungen der elektronischen Energiezustände für die Verbindungen IIIa und IVa wurden nach der von HOFFMAN⁷⁾ erweiterten HÜCKEL-Methode ausgeführt. Geometrische Eingabedaten für die Rechnungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 3 Orbital-Exponenten

Atom	Orbital-Exponenten ^{a)}	2s-VSIP (eV)	2p-VSIP (eV)
B	1,2494	-14,00	-8,31
N	1,9203	-25,54	-13,14
C	1,5881	-19,46	-10,66

^{a)} Die Orbital-Exponenten sind das arithmetische Mittel der 2s und 2p Exponenten für jedes Atom.

Zur Aufstellung der Symmetrieorbitale wurden die Molekeln der Punktgruppe C_{2v} zugeordnet; Ionisationspotentiale von BALLHAUSEN und GRAY⁹⁾ und Orbital-Exponenten von CLEMENTI und RAIMONDI¹⁰⁾ (Tab. 3) wurden benutzt. Eine Übersicht der (mit Werten größer als 0,1) berechneten Molekülorbital-Koeffizienten der ersten fünf elektronischen Zustände ist in Abb. 3 gegeben; hierbei sind die Atomorbitale und ihre jeweilige Beteiligung an den gesamten Molekülorbitalen aufgeführt.

⁷⁾ R. HOFFMAN, J. chem. Physics **39**, 1397 (1963).

⁸⁾ H. M. SEIB, R. SEIB u. K. NIEDENZU, J. molecular Structure, **17**, 361 (1973).

⁹⁾ C. J. BALLHAUSEN u. H. B. GRAY, "Molecular Orbital Theory", Benjamin, New York. 1964.

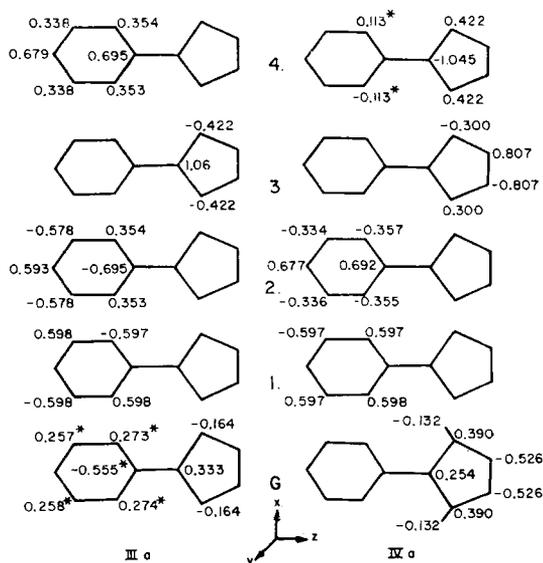


Abb.3. Molekülorbital-Koeffizienten der ersten fünf Elektronenzustände von 1,3-Dimethyl-2-phenyl-diaza-borolidin (IIIa) und 1,3-Dimethyl-2-phenyl-diaza-borolin (IVa)^{a)}

^{a)} Mit Ausnahme der mit * gekennzeichneten sind alle Orbitale π -bindend.

Vergleicht man den Grundzustand G der beiden Verbindungen, so zeigt sich eine geringfügige Änderung im Bor-Koeffizienten, vor allem aber, daß hier in den beiden Verbindungen unterschiedliche Atomorbitale beteiligt sind: Am Grundzustand des Borolinrings beteiligen sich alle vorhandenen π -Orbitale, womit eine Ringdelokalisierung analog aromatischen Systemen möglich ist.

Um die berechneten Wellenfunktionen zu untermauern, wurden für die theoretischen Banden von 1,3-Dimethyl-2-phenyl-diaza-borolin Werte für die Oszillatorenstärke berechnet¹¹⁾ und mit den experimentellen Daten verglichen. Die beiden möglichen Banden (Oszillatorenstärke $\neq 0$), nämlich der Übergang $A_1 \rightarrow B_2$ (Grundzustand \rightarrow 3. angeregter Zustand) und $A_1 \rightarrow A_1$ (Grundzustand \rightarrow 4. angeregter Zustand) sind gleichermaßen erlaubt (s. Tab.4; Verhältnis 12,8:1) und werden der breiten Bande bei 273 nm bzw. der Schulter bei 230 nm (s. Abb.2) zugeordnet. Nimmt man eine GAUSSSCHE Verteilung an, so ergibt sich in Übereinstimmung mit den Rechnungen das in Abb.4 aufgeführte Bild.

¹⁰⁾ E. CLEMENTI u. D. L. RAIMONDI, *J. chem. Physics* **38**, 2686 (1963).

¹¹⁾ M. ORCHIN u. H. H. JAFFÉ, "Symmetry Orbitals and Spectra", Wiley Interscience, New York 1971.

Tabelle 4 Berechnete Übergangsenergien von 1,3-Dimethyl-2-phenyl-diazaborolin

Übergang		ν (cm ⁻¹)
A ₁ → B ₂	erlaubt(y)	29,992
A ₁ → A ₂	verboten	31,133
A ₁ → B ₂	erlaubt(y)	33,264
A ₁ → A ₁	erlaubt(z)	48,645

Somit zeigt sich auch anhand dieser stark vereinfachten Untersuchungen, daß die Struktur V die elektronischen Verhältnisse im Diazaborolin-System besser widerspiegelt als etwa II, und daß der Bor-Heterocyclus in der Tat für koordinationschemische Untersuchungen als π -Ligand geeignet sein sollte.

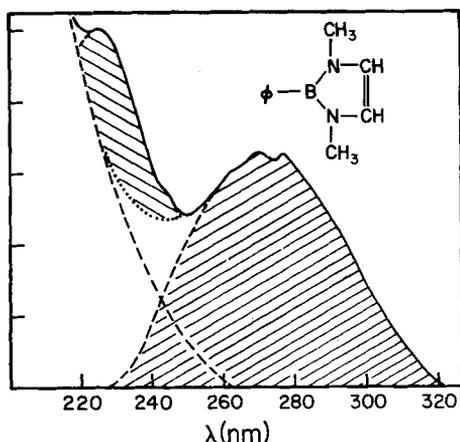


Abb. 4. Relative Flächen der ersten beiden Übergänge von 1,3-Dimethyl-2-phenyl-diazaborolin

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit und unter Argon als Schutzgas ausgeführt.

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Modell 621 Spektrometer unter Benutzung von CsJ-Zellen und die RAMAN-Spektren mit einem Jarrell-Ash-RAMAN-Spektrometer Modell 25-300 (50 mW He-Ne-Laser) von den reinen Substanzen aufgenommen. Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian-Spektrometer Modell HA-60IL wie oben angegeben vermessen. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Perkin-Elmer Hitachi Instrument, Modell RMU-7.

Zur Aufnahme der UV-Spektren wurde „Spectrograde“ Cyclohexan 48 Std. mit Natrium in Argonatmosphäre unter Rückfluß gekocht und anschließend destilliert. Nach Herstellung stark verdünnter Lösungen wurden die Spektren mit einem Cary-Spektrometer Modell 14 (IIIa) bzw. 15 (IVa) aufgenommen.

Alle Rechnungen wurden im University of Kentucky Computing Center an einem IBM 360-75 Computer durchgeführt.

1,3-Dimethyl-2-phenyl-diazaborolin (IVa). Ein trockener 100 ml Kolben wurde mit einem Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler (Calciumsulfat-Trockenrohr) versehen, mit Argon gespült und mit 0,5 g 10proz. Palladium-auf-Holzkohle Katalysator sowie 13,9 g (0,08 Mol) 1,3-Dimethyl-2-phenyl-diazaborolidin¹²⁾ beschickt. Unter fortwährendem Spülen des Reaktionsgefäßes mit einem geringen Argonstrom wurde die Reaktionsmischung 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde unter Benutzung eines Warmwasserkühlers (45°) bei vermindertem Druck destilliert und die gewünschte Verbindung, Kp.₂ 79–81°C (Kp.₇₄₅ 250–251°C, Schmp. 44–45°C) in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten.

C₁₀H₁₃BN₂: MG ber.: 172,04; gef. (massenspektrometr.): 172. IR-Spektrum (Intensitäten: w = schwach; m = mittel; s = stark; v = sehr; b = breit; sh = Schulter; p = polarisiert): 3090 (sh), 3070 (sh), 3047 (ms), 3022 (sh), 3015 (ms), 2985 (ms), 2935 (s), 2900 (s), 2862 (ms), 2850 (ms), 2800 (m), 1600 (mw), 1559 (w), 1491 (sh), 1469 (sh), 1453 (sh), 1449 (s), 1430 (w), 1416 (w), 1400 (sh), 1392 (s), 1342 (w), 1306 (m), 1262 (w), 1220 (s), 1186 (vw), 1156 (w), 1100 (m), 1070 (m), 1052 (m), 1029 (ms), 998 (mw), 984 (m), 975 (m), 913 (mw), 850 (w), 762 (s), 739 (m), 701 (s), 682 (w), 671 (vw), 658 (sh), 643 (s), 618 (m), 590 (vw), 561 (vw), 510 (mw), 431 (w), 345 (vw), 310 (mw).

RAMAN-Spektrum: 1600 (m, p), 1568 (m), 1565 (m, p), 1430 (mw), 1416 (w), 1396 (vs. p), 1306 (mw), 1226 (w), 1156 (w), 1105 (w), 1100 (w), 1052 (vw), 1029 (vw), 998 (vs. p), 975 (m, p), 675 (m, p), 618 (w), 561 (m, p), 345 (w), 320 (vw), 245 (w, b).

1,3-Dimethyl-2-phenyl-diazaborolidin (IIIa). IR-Spektrum: 3076 (wm), 3052 (m), 3015 (sh), 3009 (m), 2976 (ms), 2885 (s), 2846 (s), 2795 (s), 1601 (m), 1504 (sh), 1500 (s), 1476 (m), 1443 (s), 1438 (sh), 1416 (w), 1403 (s), 1330 (ms), 1292 (s), 1257 (ms), 1209 (ms), 1158 (vw), 1129 (vw), 1062 (s), 1030 (ms), 974 (mw), 929 (mw), 918 (vw), 850 (w, b), 799 (w, b), 749 (s), 702 (s), 671 (vw), 651 (sh), 636 (m), 615 (m), 551 (wm), 497 (w), 416 (w).

RAMAN-Spektrum: 3052 (wm, p), 2976 (vw), 2846 (wm, b, p), 2786 (w, p), 1601 (m, p), 1570 (vw), 1438 (m, dp), 1416 (m, p), 1330 (w, p), 1183 (vw), 1158 (vw), 1030 (wm, p), 999 (s, p), 974 (m, p), 671 (m, p), 615 (vw), 551 (wm, p), 497 (vw), 341 (w, p), 240 (w, p), 90 (w).

1-Methyl-2-phenyl-1,3,2-diazaborolin (IVb) konnte auf gleiche Weise wie vorstehend beschrieben durch Dehydrierung von 1-Methyl-2-phenyl-1,3,2-diazaborolidin⁴⁾ erhalten werden. Hierbei treten allerdings Nebenreaktionen auf, und die gewünschte Verbindung wurde nach wiederholter Vakuumdestillation (normaler Kühler) über eine 10 cm Vigreuxkolonne in nur 30proz. Ausbeute als niedersiedende Fraktion, Kp.₂ 104 bis 106°C, erhalten; hochsiedende Anteile (Kp.₂ 106–215°C) wurden verworfen.

C₉H₁₁BN₂: MG ber.: 158,01; gef. (massenspektrometr.): 158. IR-Spektrum: 3460 (s), 3105 (w), 3075 (mw), 3050 (m), 3010 (mw), 2985 (sh), 2940 (m), 2915 (m), 2850 (w), 2809 (w), 1600 (w), 1545 (w), 1503 (m), 1499 (sh), 1478 (sh), 1475 (sh), 1470 (m), 1443 (s), 1434 (s), 1429 (sh), 1410 (vs), 1394 (s), 1324 (w), 1260 (m), 1232 (m), 1192 (vw), 1185 (vw), 1160 (vw), 1143 (vw), 1096 (mw), 1079 (ms), 1070 (sh), 1049 (mw), 1026 (ms), 1000 (w), 976 (sh), 969 (m), 917 (w), 851 (mw), 805 (w), 756 (s), 699 (vs), 660 (sh), 645 (s), 630 (m), 619 (m), 560 (m), 490 (vw).

1-Methyl-2-phenyl-1,3,2-diazaborolidin (IIIb). IR-Spektrum: 3461 (m), 3065 (sh), 3048 (mw), 3023 (sh), 3013 (mw), 2972 (m), 2895 (sh), 2853 (ms), 2789 (m),

¹²⁾ K. NIEDENZU, H. BEYER u. J. W. DAWSON, Inorg. Chem. [Washington] **1**, 738 (1962).

1600 (m), 1516 (sh), 1512 (sh), 1503 (ms), 1490 (ms), 1485 (sh), 1469 (ms), 1445 (sh), 1439 (s), 1424 (ms), 1407 (s), 1335 (sh), 1327 (s), 1286 (s), 1242 (vw), 1220 (w), 1198 (vw), 1143 (w), 1090 (vw), 1070 (ms), 1065 (sh), 1032 (m), 1013 (mw), 941 (vw), 929 (w), 913 (w), 750 (ms), 698 (s), 653 (sh), 640 (sh), 627 (m), 613 (mw), 594 (w), 475 (mw, b), 384 (w).

1,3-Dimethyl-2-tert.-butyl-diazaborolin (IVc), $K_{P_{1,8}}$ 40–41°C, wurde durch analoge Dehydrierung von 1,3-Dimethyl-2-tert.-butyl-diazaborolidin (s. u.) mit 52% d. Th. erhalten. Erhebliche Mengen des Produkts gingen bei der Destillation verloren, so daß die angegebene Ausbeute nicht die optimal mögliche ist; letztere sollte nahezu quantitativ sein.

$C_8H_{17}BN_2$: MG ber.: 152,05; gef. (massenspektrometr.): 152. δ_{H} : 1,28 (9H); 3,33 (6H); 5,90 (2H).

IR-Spektrum: 3106 (w), 2967 (sh), 2938 (s), 2899 (s), 2860 (s), 2805 (w), 1565 (w), 1480 (s), 1463 (sh), 1448 (ms), 1431 (m), 1408 (sh), 1400 (sh), 1391 (vs), 1376 (m), 1361 (ms), 1295 (m), 1287 (w), 1248 (w), 1229 (s), 1183 (m), 1123 (vw), 1117 (vw), 1086 (m), 1047 (w), 1020 (w), 981 (w), 968 (wm), 824 (w), 758 (m), 688 (wm), 652 (vs).

RAMAN-Spektrum: 3106 (m), 2967 (vw), 2962 (vw), 2938 (vs), 2899 (vs, p), 2866 (vs, p), 2825 (m, p), 1595 (vs, p), 1519 (vw), 1472 (m), 1463 (m), 1448 (m), 1436 (sh, p), 1400 (m, p), 1376 (m, p), 1315 (vw), 1295 (m), 1287 (m), 1278 (sh), 1248 (s, p), 1229 (w), 1183 (ms, p), 1117 (vs), 1090 (m, p), 1062 (vw), 1047 (w), 1020 (ms, p), 968 (vw), 933 (ms), 925 (vw), 900 (vw), 824 (s, p), 792 (ms), 758 (s), 660 (m), 600 (vs, p), 537 (m), 398 (mw), 329 (w, p), 297 (w), 256 (mw, p), 247 (sh, p), 228 (vw), 213 (vw), 172 (m).

1,3-Dimethyl-2-tert.-butyl-diazaborolidin (IIIc). In einem 2 l Kolben wurde aus 11,4 g (0,468 Mol) Magnesiumspänen und 43,3 g (0,468 Mol) tert. Butylchlorid in 1 l trockenem Äther eine GRIGNARD-Lösung hergestellt (Achtung! Die Bildung verläuft äußerst langsam, und u. U. ist Erwärmen des Reaktionsgemisches erforderlich) und mit 41,3 g (0,312 Mol) 1,3-Dimethyl-2-chlor-diazaborolidin¹³ versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht, und nach Filtration konnte die gewünschte Verbindung ($K_{P_{2,3}}$ 37°) in 47,8% d. Th. (23,0 g) durch Destillation isoliert werden.

$C_8H_{19}BN_2$: MG ber.: 154,07; gef. (massenspektrometr.): 154. δ_{H} : 1,28 (9H); 3,33 (6H); 3,00 (4H).

IR-Spektrum: 3005 (sh), 2975 (s), 2947 (s), 2890 (sh), 2865 (vs), 2850 (sh), 2800 (ms), 1495 (s), 1484 (s), 1443 (s), 1412 (sh), 1397 (vs), 1364 (s), 1333 (ms), 1291 (vs), 1250 (sh), 1221 (ms), 1179 (ms), 1100 (sh), 1089 (s), 1061 (vw), 1045 (vw), 1022 (w), 1017 (w), 952 (wm), 911 (vw), 819 (w), 677 (w), 650 (m), 626 (w).

RAMAN-Spektrum: 1501 (mw), 1447 (ms), 1412 (ms, p), 1334 (vw), 1253 (vw), 1210 (w), 1170 (w), 1090 (w), 1017 (w), 1007 (vw, sh), 950 (m, p), 937 (mw), 818 (m, p), 617 (w), 593 (vs, p), 533 (w), 487 (vw), 400 (vw), 389 (vw), 370 (vw), 278 (vw, sh), 260 (w).

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Oktober 1973.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. K. NIEDENZU u. Mr. J. S. MERRIAM, Department of Chemistry, University of Kentucky, Lexington, Kentucky 40506 (USA)

¹³ T.-T. WANG, P. J. BUSSE u. K. NIEDENZU, Inorg. Chem. [Washington] 9, 2150 (1970).