

HERMANN J. BECHER und HANS T. BAECHLE

## $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Dimethylamino-dimethyl-boran und seinen phenylsubstituierten Derivaten

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 26. Januar 1965)

Die Lage der Resonanzfrequenzen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren folgender Monoaminoborane wurde mit Tetramethylsilan als innerem Standard bestimmt:

$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  
 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  und  
 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Die Änderungen in den chemischen Verschiebungen der Methylprotonen bei der Einführung der Phenylgruppen am Bor- und Stickstoffatom werden mit den Berechnungen der durch Ringströme in den Phenylgruppen verursachten Abschirmungen verglichen. Sie ermöglichen es, die Orientierung der Phenylringebenen zur  $\text{>B}\cdots\text{N}<$ -Bindungsebene zu bestimmen, wobei sich Verdrehungen zwischen  $35$  und  $60^\circ$  aus der koplanaren Anordnung ergeben. Diese Ergebnisse gestatten eine genauere Diskussion des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  und führen zur Präzisierung eines früheren Strukturvorschlags.

$^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen an den Monoaminoboranen  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  haben gezeigt, daß die Drehbarkeit um die  $\text{B}-\text{N}$ -Bindung in diesen Verbindungen durch eine Potentialschwelle von  $10.8-19$  kcal/Mol gehemmt ist<sup>1-2</sup>). Infolge dieser Rotationsbehinderung kann bei geeignet substituierten Monoaminoboranen ein Gleichgewicht von *cis-trans*-Isomeren auftreten, das bei  $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  und einigen anderen Verbindungen durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nachgewiesen wurde<sup>3-5</sup>). Im Gegensatz zu diesen Fällen ist beim Methylphenylamino-methylphenylboran zumindest in seinem Schwingungsspektrum keine *cis-trans*-Isomerie feststellbar<sup>6</sup>). Aber auch bei dieser Verbindung müssen zwei rotationsisomere Formen vorliegen, da ihr NMR-Spektrum unterhalb von  $70^\circ$  bzw.  $20^\circ$  neben den beiden intensiven Banden der Methylprotonen am Bor- und Stickstoffatom jeweils noch eine Satellitenbande mittlerer Intensität enthält<sup>6</sup>). Statt einer *cis-trans*-Isomerie wurde als Ursache dieser Aufspaltung eine Verdrehung der Phenylringe aus den Bindungsebenen am Bor- und Stickstoffatom mit unterschiedlichem Richtungssinn angenommen<sup>6</sup>).

- 1) G. E. RYSCHKEWITSCH, W. S. BREY JR. und A. SAJI, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1010 [1961].
- 2) P. A. BARFIELD, M. F. LAPPERT und J. LEE, Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 421.
- 3) T. TOTANI, H. WATANABE, T. NAKAGAWA, O. OHASHI und M. KUBO, Advances Chem., Ser. **42**, 108 [1964].
- 4) H. T. BAECHLE und H. J. BECHER, Advances Chem., Ser. **42**, 71 [1964].
- 5) W. S. BREY JR., M. E. FULLER II, G. E. RYSCHKEWITSCH und A. S. MARSHALL, Advances Chem., Ser. **42**, 100 [1964].
- 6) H. T. BAECHLE, H. J. BECHER, H. BEYER, W. S. BREY JR., J. W. DAWSON, M. E. FULLER II und K. NIEDENZU, Inorg. Chem. **2**, 1065 [1963].

Um genauere Aussagen über die Orientierung der Phenylringe machen zu können, haben wir uns eingehender mit den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren \*) von Methyl- und Phenylgruppen enthaltenden Aminoboranen befaßt.

Es wurden sowohl die flüssigen, nur den Standard enthaltenden Verbindungen als auch 20–30-volumenproz. Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff untersucht. In den Lösungen zeigen die Aminoborane mit Phenylgruppen gegenüber den reinen Flüssigkeiten Verschiebungen von 0.1–0.2 ppm. Bei der Diskussion der Verschiebungen haben wir die an den Lösungen erhaltenen Meßwerte verwandt, um zwischenmolekulare Einflüsse möglichst auszuschließen. — Die einzelnen Methylgruppen geben Signale mit einem einfachen Maximum. Dagegen zeigen die Banden der Phenylprotonen zum Teil komplizierte Konturen, die aber nicht im einzelnen ausgewertet wurden. Wir geben daher zur Charakterisierung der Phenylgruppen jeweils nur die Lage des zentralen Hauptmaximums oder, bei zwei etwa gleich starken zentralen Absorptionsmaxima, die Lage dieses Dubletts an.

#### 1. SUBSTITUTION DER METHYLGRUPPEN DES STICKSTOFFATOMS DURCH PHENYLGRUPPEN

An den Aminoboranen wurden folgende  $\tau$ -Werte gefunden:

	$\tau\text{BCH}_3$		$\tau\text{NCH}_3$		$\tau\text{C}_6\text{H}_5$	
	a	b	a	b	a	b
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	9.73	9.74	7.30	7.28	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$	9.51 ]	9.53 ]	6.99	6.88	2.96 ]	2.85 ]
	9.80 ]	9.88 ]			3.02 ]	2.95 ]
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NPh}_2$	9.50	9.61	—	—	3.00	2.90 ]
						2.93 ]

a: Substanz, flüssig; b: Lösung in  $\text{CCl}_4$ , 20–30 Vol.-%. Ph = Phenyl.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Methylphenylamino-dimethylborans ist schon früher untersucht worden<sup>1)</sup>. Dabei wurden aber keine Verschiebungswerte gegen einen bekannten Standard angegeben, so daß wir es erneut untersuchten. Die beiden Methylgruppen am Boratom zeigen wegen ihrer verschiedenen Stellung zum Phenylring zwei Protonenresonanzen. Der Einfluß des Phenylrings auf die diamagnetische Abschirmung von Protonen, die sich in seiner Nähe befinden, beruht überwiegend auf dem durch ein Magnetfeld in dem  $\pi$ -Elektronensystem des Ringes induzierten Ringstrom. Dieser wurde von verschiedenen Autoren theoretisch behandelt<sup>7)</sup> und kann unter anderem nach den Gleichungen von J. I. WAUGH und J. W. FESSENDEN<sup>8)</sup> oder C. E. JOHNSON und F. A. BOVEY<sup>9)</sup> berechnet werden. Die letztgenannten Autoren haben die Abschirmungsänderung  $\delta'$  von Protonen in der Umgebung eines Phenylrings in Abhängigkeit von den räumlichen Koordinaten graphisch dargestellt. Zur Anwendung dieses Diagramms muß der Abstand der Protonen vom Ringzentrum in Zylinderkoordinaten ermittelt werden. Wir haben dabei für die hier untersuchten Aminoborane

\*) Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Varian DP-60-Gerät mit Tetramethylsilan als innerem Standard gemessen. Alle Verschiebungen in ppm gegen Tetramethylsilan wurden mit  $\tau = \delta + 10$  in  $\tau$ -Einheiten ausgedrückt.

7) J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN, „High-resolution Nuclear Magnetic Resonance“, McGraw-Hill Book Company, New York 1959.

8) J. Amer. chem. Soc. **79**, 846 [1957].

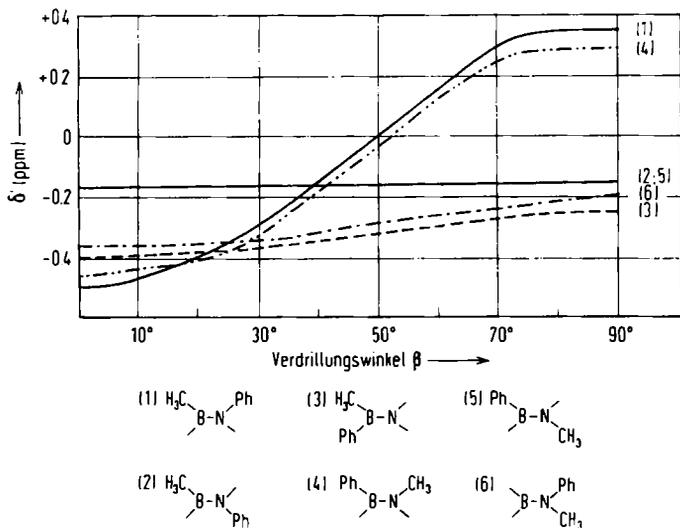
9) J. chem. Physics **29**, 1012 [1958].

den Valenzwinkel  $120^\circ$  und folgende Abstände angenommen, die aus bisherigen Strukturuntersuchungen an Borstickstoffverbindungen<sup>10)</sup> mit ausreichender Genauigkeit übertragen werden können:

$120^\circ$ -Valenzwinkel am Bor- und Stickstoffatom, koplanare Valenzebenen des Bor- und Stickstoffatoms		
B-N-Abstand = 1.42 Å	}	aliphatischer Substituent
B-C-Abstand = 1.56 Å		
N-C-Abstand = 1.49 Å		
B-C-Abstand = 1.54 Å		
N-C-Abstand = 1.45 Å	}	aromatischer Substituent

Zur Vereinfachung der Berechnung wird angenommen, daß die Methylgruppen frei rotieren können und sich deshalb der mittlere Abstand vom Zentrum einer Phenylgruppe zu den drei Protonen einer Methylgruppe durch seinen Abstand zum Zentrum des Dreiecks darstellen läßt, das die drei Methylprotonen bilden.

Der Winkel zwischen der Ringebene einer Phenylgruppe und der  $\text{>B-N<}$ -Bindungsebene wurde systematisch variiert und zu jeder Anordnung der Verschiebungseinfluß der Phenylgruppe auf die Resonanzfrequenz der Methylprotonen berechnet. Das Ergebnis ist in Abbild. 1 wiedergegeben. Darin bedeutet  $\beta = 0^\circ$  die koplanare und  $\beta = 90^\circ$  die zueinander senkrechte Anordnung von Phenylring und  $\text{>B-N<}$ -Bindungsebene.



Abbild. 1.

Berechnete Abschirmungsänderung  $\delta'$  in den Gruppen  $\text{H}_3\text{C-B-N<}$  und  $\text{>B-N<CH}_3$  durch Phenylsubstituenten.  $\beta$  = Verdrillungswinkel zwischen Phenylringebene und  $\text{>B-N<}$ -Ebene

Dem Kurvenverlauf in Abbild. 1 nach ist der Ringstromeinfluß auf eine Methylgruppe, die sich zur Phenylgruppe in *cis*-Position befindet, sehr stark vom Winkel  $\beta$  abhängig, der auf eine *trans*-ständige Methylgruppe dagegen fast überhaupt nicht.

<sup>10)</sup> Vgl. E. V. MELLON JR. und J. J. LAGOWSKI, „The Borazines“, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry Vol. 5, Academic Press, New York 1963.

Ein Vergleich zwischen der berechneten und der beobachteten Abschirmungsänderung  $\delta'$  sollte eine Bestimmung des Verdrillungswinkels  $\beta$  zwischen Phenylring und  $\text{>B-N<}$ -Bindungsebene zulassen. Dabei können jedoch zwei Schwierigkeiten auftreten: 1. Die Abschirmung der Methylprotonen könnte infolge einer zwischenmolekularen Wechselwirkung, deren Ausschaltung auch in der Tetrachlorkohlenstofflösung nicht völlig sicher ist, durch Phenylgruppen benachbarter Molekeln beeinflusst werden. 2. Die eine Methylgruppe substituierende Phenylgruppe könnte die Bindungsverhältnisse in der BN-Bindung und damit die Abschirmung in einer an der BN-Bindung verbliebenen Methylgruppe beeinflussen.

Beide Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn man zur Bestimmung von  $\beta$  die Differenz der Abschirmungsänderungen  $\delta'$  zwischen den beiden am Boratom befindlichen Methylgruppen in  $(\text{CH}_3)_2\text{B-N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$  auswertet. In dieser Verbindung muß das bei größerer Feldstärke liegende  $\text{BCH}_3$ -Signal der zur Phenylgruppe *cis*-ständigen Methylgruppe zugeordnet werden, da die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung von  $\text{CH}_3(\text{Cl})\text{B-N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$  im Zusammenhang mit der Konstitutionsbestimmung durch Dipolmessungen<sup>11)</sup> ergab, daß in der Anordnung  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{B}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array}$  die Methylgruppe am Bor stärker abgeschirmt ist als in  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{B}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$ . Die Differenz zwischen den beiden  $\text{BCH}_3$ -Signalen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\text{CH}_3)_2\text{B-N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$  beträgt in  $\text{CCl}_4$  0.35 ppm bzw. bei der reinen Verbindung 0.29 ppm (Mittelwert 0.32 ppm). Aus den Kurven (1) und (2) in Abbild. 1 ist zu entnehmen, daß zu dieser Differenz ein Verdrillungswinkel  $\beta$  von  $60 \pm 2^\circ$  gehört.

Mit diesem Wert für  $\beta$  können aus den Kurven der Abbild. 1 die unter dem Ringstromeinfluß zu erwartenden Verschiebungen der Methylprotonen im Methylphenylamino-dimethyl-boran entnommen und mit den Änderungen der  $\tau$ -Werte beim Übergang von Dimethylamino-dimethyl-boran zum Methylphenylamino-dimethyl-boran (s. Tab. S. 2160, Spalten b) verglichen werden.

	$\delta'$ ber.	$\delta'$ gef.
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{B}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array}$	+0.15	+0.14 ppm
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{B}-\text{N} \\ \diagup \\ \text{Ph} \end{array}$	-0.16	-0.21 ppm
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{B}-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{Ph} \end{array}$	-0.30	-0.40 ppm

Die beobachteten Verschiebungen führen durchweg zu Resonanzfrequenzen bei etwas kleinerer Feldstärke. Wir sehen darin vorwiegend einen Bindungseinfluß der Phenylgruppe, der sich am stärksten bemerkbar macht, wenn beide Gruppen unmittelbar am Stickstoffatom sitzen. Auch die Abweichung bei den  $\text{BCH}_3$ -Signalen steht mit unserer Kenntnis von der Bor-Stickstoff-Bindung in Aminoboranen in Übereinstimmung, da der Phenylsubstituent am Stickstoff die Beteiligung der freien

<sup>11)</sup> H. J. BECHER und H. DIEHL, Chem. Ber. 98, 526 [1965].

N-Elektronen an der BN-Bindung herabsetzt<sup>12)</sup>. Dadurch ist der Elektronenzug des Boratoms auf die Elektronen der B—CH<sub>3</sub>-Bindung stärker, was zu einer verringerten magnetischen Abschirmung in der CH<sub>3</sub>-Gruppe führt.

Im Diphenylamino-dimethyl-boran befindet sich zu den Methylgruppen die eine Phenylgruppe in *cis*- und die andere in *trans*-Stellung. Die Übertragung der bei dem Übergang vom Dimethylamino-dimethyl-boran zum Methylphenylamino-dimethyl-boran beobachteten Änderungen von  $\tau$  läßt für die Methylgruppen von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B—NPh<sub>2</sub> den  $\tau$ -Wert 9.67 (9.74 + 0.14 - 0.21 ppm) erwarten. An der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff wurde  $\tau = 9.61$  beobachtet. Die Abweichung gegenüber der Erwartung liegt noch im Rahmen der Einflüsse, die bei der zweiten Phenylsubstitution von veränderten Bindungsbeeinflussungen bzw. veränderten zwischenmolekularen Effekten ausgehen können. Änderungen im Verdrillungswinkel  $\beta$  würden, soweit sie über 5° hinausgehen, stärkere Verschiebungen der BCH<sub>3</sub>-Signale ergeben und sind daher auszuschließen.

## 2. SUBSTITUTION DER METHYLGRUPPEN DES BORATOMS DURCH PHENYLGRUPPEN

Von Dimethylamino-methyl-phenyl-boran und Dimethylamino-diphenyl-boran haben wir für die Protonen folgende  $\tau$ -Werte bestimmt:

	$\tau$ BCH <sub>3</sub>		$\tau$ NCH <sub>3</sub>		$\tau$ C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	
	a	b	a	b	a	b
Ph(CH <sub>3</sub> )B—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9.44	9.45	7.31 ] 7.39 ]	7.17 ] 7.27 ]	2.81	2.79
Ph <sub>2</sub> B—N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	7.27	7.11	2.81	2.76 ] 2.79 ]

a: Substanz, flüssig; b: Lösung in CCl<sub>4</sub>, 20–30 Vol.-%.

Wieder beobachtet man beim Vergleich von flüssiger Substanz und ihrer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff Änderungen der  $\tau$ -Werte, die zwischenmolekulare Einflüsse anzeigen. Der Verdrillungswinkel  $\beta$  zwischen der >B—N<-Ebene und dem Phenylring wird daher wie beim Methylphenylamino-dimethyl-boran aus der Differenz der  $\tau$ -Werte der zur Phenylgruppe *cis*- und *trans*-ständigen Methylgruppen bestimmt. In Analogie zu (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B—N(CH<sub>3</sub>)Ph liegt es nahe, von den beiden NCH<sub>3</sub>-Signalen das bei größerer Feldstärke der zur Phenylgruppe *cis*-ständigen Methylgruppe zuzuordnen. Dies wurde vor kurzem durch eine Untersuchung anderer Autoren bestätigt<sup>13)</sup>. Somit ist nach unseren Messungen an Ph(CH<sub>3</sub>)B—N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> die NCH<sub>3</sub>-Gruppe in dem Molekelteil  $\text{Ph} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \diagup \end{array} \text{CH}_3$  um 0.10 ppm stärker abgeschirmt als in dem Teil  $\text{Ph} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} \text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ . Mit den Kurven (4) und (5) in Abbild. 1 bestimmt man daraus den Winkel  $\beta$  zu 48°. Der Einfluß der beiden Phenylsubstituenten im Dimethylamino-diphenyl-boran läßt sich zu demjenigen der Phenylgruppe im Dimethylamino-methyl-phenyl-boran wie folgt in Beziehung setzen: Man addiert die Änderung von  $\tau$ NCH<sub>3</sub> der beiden Methylgruppen von Ph(CH<sub>3</sub>)B—N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gegenüber (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B—N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (-0.11 und -0.01 ppm in CCl<sub>4</sub>, vgl. Tab. S. 2160 und oben) und erhält als Anhaltswert für die

<sup>12)</sup> H. T. BAECHELE und H. J. BECHER, Spectrochim. Acta [London] 21, 579 [1965].

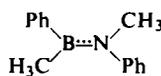
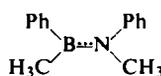
<sup>13)</sup> T. TOTANI, H. WATANABE und M. KUBO, Proceedings of the XIII. Coll. Ampere, Löwen 1964.

Verschiebung durch zwei Phenylgruppen am Boratom danach  $-0.12$  ppm. Das läßt für  $\text{Ph}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  als  $\tau$ -Wert 7.16 erwarten. Die Übereinstimmung mit der Beobachtung bei  $\tau = 7.11$  ist in Anbetracht des aus der Messung an  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{Ph}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  hervorgehenden starken Verdünnungseinflusses befriedigend. Der Verdrillungswinkel  $\beta$  kann daher in  $\text{Ph}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  nicht nennenswert von dem in  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  abweichen.

Nun führten aber die im nächsten Abschnitt beschriebenen Untersuchungen am Methylphenylamino-methyl-phenyl-boran und Diphenylamino-methyl-phenyl-boran zu der Feststellung, daß die sterische Behinderung zwischen der Phenylgruppe am Bor und dem zu ihr *cis*-ständigen Substituenten am Stickstoff eine Verdrillung der Bindungsebenen am Bor- und Stickstoffatom aus der koplanaren Anordnung verursacht. Wenn eine solche Verdrillung um die BN-Bindung auch in  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  vorläge, reichte für den Verdrillungswinkel zwischen der Phenylringebene und der Bindungsebene des Boratoms schon ein kleinerer Wert als  $48^\circ$  aus, um die Abschirmungsdifferenz von  $\Delta\tau = 0.10$  für die Methylprotonen der beiden Molekelteile  $\text{Ph}\text{---}\text{B}-\text{N}\text{---}\text{CH}_3$  und  $\text{Ph}\text{---}\text{B}-\text{N}\text{---}\text{CH}_3$  zu bewirken. Aus den im folgenden Abschnitt beschriebenen Berechnungen und der Abbild. 4 kann aber entnommen werden, daß  $\beta$  nicht unter  $35^\circ$  liegen kann, wenn der Verdrillungswinkel um die BN-Bindung  $45^\circ$  nicht übersteigt.

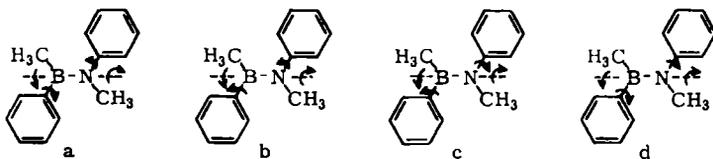
### 3. GLEICHZEITIGE SUBSTITUTION DER METHYLGRUPPEN DES BOR- UND DES STICKSTOFFATOMS DURCH PHENYLGRUPPEN

Wenn im Methylphenylamino-methyl-phenyl-boran annähernd die gleichen Abstände, Valenz- und Verdrillungswinkel wie im Methylphenylamino-dimethyl-boran und Dimethylamino-methyl-phenyl-boran vorliegen, müssen sich die  $\tau$ -Werte seiner  $\text{CH}_3$ -Gruppen aus den entsprechenden Werten in  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$  und  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  näherungsweise ableiten lassen. Man addiert dabei etwa zu dem  $\tau$ -Wert der  $\text{BCH}_3$ -Gruppe in  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  die Verschiebung des  $\text{BCH}_3$ -Signals, die durch die Phenylgruppe beim Übergang von  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  zu  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$  verursacht wird. Für die im Prinzip denkbaren *cis*- und *trans*-Formen von  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$  erhält man verschiedene Resultate:

	Erwartungswerte	
	$\tau\text{BCH}_3$	$\tau\text{NCH}_3$
	9.6	6.95
	9.3	6.85

In guter Übereinstimmung hiermit beobachtet man bei  $-25^\circ$  an einer Tetrachlorkohlenstofflösung von Methylphenylamino-methyl-phenyl-boran zwei  $\text{BCH}_3$ -Signale mit  $\tau = 9.57$  und  $\tau = 9.21$  sowie zwei  $\text{NCH}_3$ -Signale mit  $\tau = 6.90$  und  $6.80^6$ ). Die Annahme einer *cis-trans*-Isomerie könnte also gerechtfertigt sein. Die  $\text{BCH}_3$ - und  $\text{NCH}_3$ -Bandenpaare verschmelzen aber schon bei relativ niedrigen Temperaturen;

das NCH<sub>3</sub>-Dublett bei ~20°, das BCH<sub>3</sub>-Dublett bei ~70°. Im Gegensatz hierzu lassen die Protonenresonanzfrequenzen der *cis*- und *trans*-Konfiguration anderer Monoaminoborane erst oberhalb von 125° die beginnende Verschmelzung erkennen<sup>3,12</sup>). Gegen ein Gleichgewicht von *cis-trans*-Isomeren in größenordnungsmäßig ähnlichem Mengenverhältnis, wie man es aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Ph(CH<sub>3</sub>)B-N(CH<sub>3</sub>)Ph ableiten müßte, spricht ferner das Schwingungsspektrum der Verbindung<sup>6</sup>). Die Verdopplung des BCH<sub>3</sub>- und NCH<sub>3</sub>-Signals wurde deshalb beim Ph(CH<sub>3</sub>)B-N(CH<sub>3</sub>)Ph durch eine Verdrillung der >B-N<-Valenzebene um die B-N-Bindung und eine Verdrillung der Phenylringebene aus der koplanaren Lage, die mit verschiedenem Richtungssinn erfolgen können, erklärt<sup>6</sup>). Wenn die freie Drehbarkeit um die B-N-, die B-C<sub>aryl</sub>- und die N-C<sub>aryl</sub>-Bindung durch eine ausreichende Potentialschwelle gehemmt ist, ermöglichen diese Abweichungen von der Koplanarität beim *trans*-Methylphenylamino-methyl-phenyl-boran vier verschiedene Molekelformen, die in Abbild. 2 so wiedergegeben sind, daß die Verdrillungsrichtung aus der Papierebene durch Pfeile angezeigt wird.



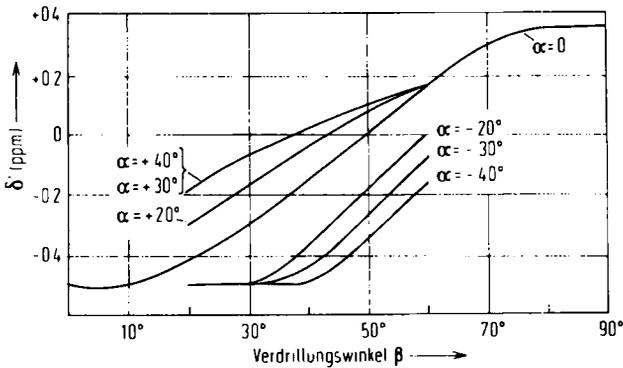
Abbild. 2. Verdrillungsrichtungen der Phenylringebenen und der >B-N<-Valenzebene im *trans*-Methylphenylamino-methyl-phenyl-boran

Es soll vorausgesetzt werden, daß in den Molekelformen a–d der Verdrillungswinkel um die B-N-Bindung und ebenso der um die B-C<sub>aryl</sub>- bzw. N-C<sub>aryl</sub>-Bindung stets den gleichen Betrag hat und sich demnach nur der Richtungssinn ändert. Die magnetische Abschirmung der Methylprotonen durch den Ringstrom der Phenylgruppen ist dann bei den Methylgruppen des Boratoms in den Formen a und b bzw. c und d, bei denjenigen des Stickstoffatoms in den Formen a und d bzw. b und c gleich, so daß für *trans*-Methylphenylamino-methyl-phenyl-boran zwei BCH<sub>3</sub>- und zwei NCH<sub>3</sub>-Resonanzfrequenzen zu erwarten sind.

Die Abschirmungsänderungen wurden nunmehr für verschiedene Verdrillungswinkel um die B-C<sub>aryl</sub>-, N-C<sub>aryl</sub>- und B-N-Bindung berechnet. Der zuletzt genannte Winkel ist mit  $\alpha$ , die beiden ersteren sind jeweils mit  $\beta$  bezeichnet worden. Abbild. 3 gibt das Ergebnis für die Methylprotonen am Boratom in der Gruppe  $\text{H}_3\text{C}-\text{B}-\text{N}^{\text{Ph}}$  wieder. Aufgetragen wurde die durch die Phenylgruppe verursachte Abschirmungsänderung  $\delta'$  für variierende Winkel  $\alpha$  und  $\beta$ . Die Bezeichnung  $+\alpha$  bedeutet eine Verdrillung von Phenylringebene und Valenzebene am Stickstoffatom in der gleichen Richtung,  $-\alpha$  bedeutet die entgegengesetzte Verdrillung.

Wie Abbild. 3 zeigt, erreicht je nach dem für  $\beta$  angenommenen Wert die Differenz  $\Delta\delta'$  der zu  $+\alpha$  und  $-\alpha$  gehörenden Kurven den im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Ph(CH<sub>3</sub>)B-N(CH<sub>3</sub>)Ph beobachteten Betrag von 0.36 ppm bei verschiedenen Werten

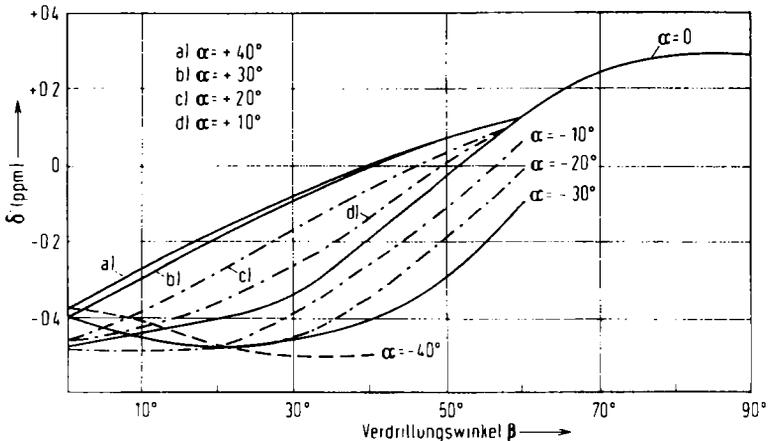
von  $\alpha$ . Eine nähere Eingrenzung dieses Bereichs ist dadurch möglich, daß man den  $\tau$ -Wert der *B*-Methylgruppe in  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ( $\tau = 9.45$ ) heranzieht. Dieser muß durch den Ringstrom einer am Stickstoffatom in *cis*-Stellung eingeführten Phenylgruppe eine Verschiebung von  $+0.12$  ppm erfahren, damit das  $\text{BCH}_3$ -Signal von



Abbild. 3. Abschirmungsänderung der Methylprotonen in der Gruppe  $\text{H}_3\text{C}\text{B}-\text{N}\langle$  durch einen Phenylring in *cis*-Position in Abhängigkeit von den Verdrillungswinkeln  $\alpha$  und  $\beta$  (s. Text)

$\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$  bei  $\tau = 9.57$  resultiert. Das ist nach den Kurven in Abbild. 3 nur für Verdrillungswinkel  $\beta$  zwischen  $53$  und  $58^\circ$  möglich, wenn  $\alpha$ , wie für ein Aminoboran angenommen werden kann, nicht größer als  $45^\circ$  ist. Ein Verdrillungswinkel  $\beta$  von  $\sim 55^\circ$  erfordert aber für  $\alpha$  einen Wert von  $\sim 40^\circ$ , um für die Methylprotonen am Bor der Formen a oder b einerseits und c oder d (Abbild. 2) andererseits eine Abschirmungsdifferenz von  $0.36$  ppm zu ermöglichen.

Analog zu Abbild. 3 zeigt Abbild. 4 die Abschirmungsänderungen für die Methylprotonen in der Gruppe  $\text{Ph}\text{B}-\text{N}\langle\text{CH}_3$ .



Abbild. 4. Abschirmungsänderung der Methylprotonen in der Gruppe  $\text{Ph}\text{B}-\text{N}\langle\text{CH}_3$  durch einen Phenylsubstituenten in *cis*-Position in Abhängigkeit von den Verdrillungswinkeln  $\alpha$  und  $\beta$



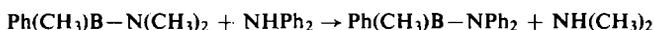
Molekelformen denkbar, von denen aber die Form b instabiler als a sein sollte, da sich in b die beiden Phenylgruppen am Boratom gegenseitig stärker behindern als in a.



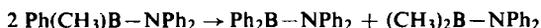
Abbild. 5. Verdrillungsrichtungen zwischen Phenylringebenen und Valenzebenen am Bor- und Stickstoffatom im Methylphenylamino-diphenylboran

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse im Diphenylamino-methyl-phenylboran, da die Phenylsubstituenten am Stickstoffatom stärker aus der koplanaren Anordnung verdrillt sind als am Boratom. Infolgedessen würden sich bei  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{NPh}_2$  die beiden der Abbild. 5 entsprechenden Molekelformen a und b in ihrer Stabilität weniger unterscheiden als bei  $\text{Ph}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ . Dazu kommt, daß der Verschmelzungsprozeß der beobachteten  $\text{BCH}_3$ -Signale bei den beiden Molekelformen des *trans*-Methylphenylamino-methyl-phenylborans im Gegensatz zu dem der  $\text{NCH}_3$ -Signale bei Raumtemperatur noch nicht abgeschlossen ist, so daß bei  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{NPh}_2$  ein etwaiges Gleichgewicht von zwei Formen entsprechend a und b in Abbild. 5 auch bei  $20^\circ$  nachweisbar sein müßte.

Wir versuchten das bisher nicht beschriebene Diphenylamino-methyl-phenylboran durch Umaminierung aus  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  mit Diphenylamin darzustellen. Entsprechend der Gleichung



wurde Dimethylamin in Freiheit gesetzt. Bei der Aufarbeitung des Rückstands durch Vakuumsublimation jedoch disproportionierte sich das gebildete  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{NPh}_2$  fortlaufend nach



Das Sublimat bestand aus  $\text{Ph}_2\text{B}-\text{NPh}_2$ , das nur noch 10%  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{NPh}_2$  und etwas weniger  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NPh}_2$  enthielt, da das letztere überwiegend in den Vorlauf destillierte.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Sublimats (in  $\text{CCl}_4$ ) beobachtet man neben der intensiven Bande der aromatischen Protonen des Hauptbestandteils  $\text{Ph}_2\text{B}-\text{NPh}_2$  und einem schwachen  $\text{BCH}_3$ -Signal von  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NPh}_2$  bei  $\tau = 9.61$  zwei weitere Signale bei  $\tau = 9.37$  und  $\tau = 9.18$ , die beide der  $\text{BCH}_3$ -Gruppe von  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{NPh}_2$  zugeordnet werden müssen, da andere Verbindungen mit  $\text{BCH}_3$ -Gruppen nicht vorhanden waren. Danach liegen in  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{NPh}_2$  zwei Molekelformen mit verschiedenartig abgeschirmten  $\text{BCH}_3$ -Gruppen vor. Die Lage seiner beiden  $\text{BCH}_3$ -Signale stimmt wieder mit der Erwartung befriedigend überein, die aus der Beobachtung an  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}$  unter Berücksichtigung der Ringstromabschirmung für eine weitere Phenylgruppe abgeleitet wird (9.3 und 9.0  $\tau$ ). Weitere Versuche zur Reindarstellung von  $\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{B}-\text{NPh}_2$  und zur Messung des Temperatureinflusses auf die Aufspaltung seiner  $\text{BCH}_3$ -Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind eingeleitet.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die Förderung unserer Arbeit durch Sachbeihilfen zu Dank verpflichtet. — Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden im Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart mit einem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Gerät ausgeführt. Herrn Dr. H. DREESKAMP aus dem genannten Institut sind wir für vielfache Hilfe bei der Ausführung der Messungen dankbar.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen  $(CH_3)_2B-N(CH_3)_2$ <sup>14)</sup>,  $(CH_3)_2B-N(CH_3)C_6H_5$ <sup>12)</sup>,  $(CH_3)_2B-N(C_6H_5)_2$ <sup>11)</sup>,  $(C_6H_5)_2B-N(CH_3)_2$ <sup>12)</sup> und  $(C_6H_5)_2B-N(CH_3)C_6H_5$ <sup>12)</sup> haben wir schon früher beschrieben.

$C_6H_5(CH_3)B-N(CH_3)_2$  ist nach K. NIEDENZU und J. W. DAWSON<sup>15)</sup> durch Methylierung von  $C_6H_5(Cl)B-N(CH_3)_2$  zugänglich. Wir haben es aus  $(CH_3)_2B-N(CH_3)_2$  und  $(C_6H_5)_2B-N(CH_3)_2$  durch Komproportionieren dargestellt: 7.15 g  $(CH_3)_2B-N(CH_3)_2$  und 17.5 g  $(C_6H_5)_2B-N(CH_3)_2$  wurden in ein Bombenrohr destilliert, das anschließend evakuiert, abgeschmolzen und 64 Stdn. auf 150° erhitzt wurde. Danach konnten durch fraktioniertes Abziehen i. Vak. bei -10° als flüchtigster Bestandteil 4.0 g  $(CH_3)_2B-N(CH_3)_2$  zurückgewonnen werden. Anschließend gingen i. Vak. bei 30° 11 g  $C_6H_5(CH_3)B-N(CH_3)_2$  als farblose Flüssigkeit über. Ausb. 44%.

$C_9H_{14}BN$  (147.0) Ber. C 73.53 H 9.60 Gef. C 72.15 H 9.18

$C_6H_5(CH_3)B-N(C_6H_5)_2$ : 2.4 g  $C_6H_5(CH_3)B-N(CH_3)_2$  und 2.75 g Diphenylamin wurden unter Stickstoff in einem kleinen Kolben auf 180° erhitzt. Innerhalb von 24 Stdn. destillierten 0.66 g (90%) Dimethylamin ab. Aus dem Reaktionsprodukt wurde i. Hochvak. bei 35° unverändertes  $C_6H_5(CH_3)B-N(CH_3)_2$  abdestilliert. Die anschließende Hochvakuumsublimation ergab eine Vorfraktion von nicht umgesetztem Diphenylamin. Dann bildete sich ein flüssiger Vorlauf, der infrarotspektroskopisch als  $(CH_3)_2B-N(C_6H_5)_2$ <sup>11)</sup> identifiziert wurde. Die Hauptfraktion bestand aus einem festen, farblosen Produkt, dessen Infrarotspektrum überwiegend die Banden von  $(C_6H_5)_2B-N(C_6H_5)_2$ <sup>16)</sup> zeigte. Die Anwesenheit einer  $BCH_3$ -Gruppe wurde durch deren Banden bei 1315 und 2900/cm erkannt.

$(C_6H_5)_2B-N(C_6H_5)_2$ :  $C_{24}H_{20}BN$  (333.2) Per. C 86.50 H 6.05

$C_6H_5(CH_3)B-N(C_6H_5)_2$ :  $C_{19}H_{18}BN$  (271.2) Ber. C 84.23 H 6.69  
Gef. C 87.7 H 6.1

**Berechnungen:** Die Abstandsbestimmung für die gemittelte Lage der Methylprotonen vom Zentrum eines Phenylrings, ausgedrückt in Zylinderkoordinaten, erfolgte graphisch aus einer Modellzeichnung unter Verwendung der angegebenen Strukturdaten. Für die Verdrillungswinkel  $\beta = 0^\circ$  und  $\beta = 90^\circ$  können die Koordinaten unmittelbar aus einer solchen Zeichnung entnommen werden. Für die übrigen Verdrillungswinkel sind sie aus den für  $\beta = 90^\circ$  erhaltenen Werten leicht mit Hilfe einfacher Winkelfunktionen zu berechnen.

<sup>14)</sup> H. J. BECHER, Spectrochim. Acta [London] **19**, 575 [1963].

<sup>15)</sup> J. Amer. chem. Soc. **82**, 4226 [1960].

<sup>16)</sup> G. E. COATES und J. G. LIVINGSTONE, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1000. Die in dieser Arbeit von den Autoren angegebene BN-Frequenz von  $(C_6H_5)_2B-N(C_6H_5)_2$  muß nach unseren Ergebnissen auf ein Hydrolyseprodukt zurückgeführt werden.