

Heinrich Nöth und Heinrich Vahrenkamp

Kernresonanzuntersuchungen an Bor-Verbindungen, I

¹¹B-Kernresonanzspektren von Boranen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode des Periodensystems¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 16. August 1965)

Systematische Untersuchungen zur ¹¹B-Kernresonanz an Verbindungen vom Typ Me[BX₄] und BX₃-(_{n+m})Y_nZ_m (X, Y, Z = H, R, NHR, NR₂, OR, F und in einigen Fällen Cl, Br, J) sowie deren Trimethylamin-Addukten ergeben, daß sich die chemische Verschiebung δ¹¹B nicht additiv aus Ligandeninkrementen abschätzen läßt. Bei [BX₄][⊖]-Verbindungen ist δ¹¹B sowohl von der Elektronegativität als auch von Anisotropie-Effekten der Liganden bestimmt, während bei den dreibindigen Bor-Verbindungen die π-Wechselwirkung einen entscheidenden Beitrag zur chemischen Verschiebung beisteuert. δ¹¹B wird hauptsächlich von den ‚Erstliganden‘ bestimmt, d. h. jenen Atomen, die direkt an das Boratom gebunden sind. Sie ist auf Grund empirisch ermittelter Faktoren vorauszusagen und besitzt deshalb analytischen Wert.

Einleitung

Die ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie hat sich als ausgezeichnetes Mittel bei der Strukturauflärung von Borwasserstoffen und ihren Derivaten erwiesen^{2,3)}. Die überwiegende Zahl der Veröffentlichungen, die ¹¹B-Kernresonanzdaten enthalten, befaßt sich mit diesen Verbindungen⁴⁾. Die Untersuchungen von Onak et al.⁵⁾, Phillips et al.⁶⁾ sowie von Landesman und R. E. Williams⁷⁾ erstreckten sich zwar auf zahlreiche leicht zugängliche Bor-Verbindungen der verschiedensten Typen, können jedoch im strengen Sinn nicht als systematische Studien angesehen werden. Sie lehren, wie schwierig es ist, qualitativ einen Zusammenhang zwischen der beobachteten chemischen Verschiebung δ¹¹B und dem Verbindungstyp aufzuzeigen. Der Einfluß von π-Bindungseffekten kommt jedoch augenfällig zum Ausdruck. Insgesamt gesehen ist die Situation vergleichbar mit der Kernresonanzspektroskopie bei den Phosphor-Verbindungen⁸⁾, bei der ebenfalls noch keine exakte Beziehung zwischen chemischer Verschiebung und der Elektronendichte am Kernort zur Vorhersage von δ³¹P möglich ist, obgleich auf diesem Gebiet ein im Vergleich zur ¹¹B-Kernresonanz ungleich größeres Beobachtungsmaterial vorliegt. Die Arbeit von Karplus und Das⁹⁾ läßt einen ersten Ansatz zu einer quantenmechanischen Theorie der ³¹P-Kernresonanz erkennen.

¹⁾ Teil der Diplomarb. von H. Vahrenkamp, Univ. München 1965.

²⁾ R. Schaeffer in Progress in Boron-Chemistry, Vol. 1, S. 417 ff., herausgegeben von H. Steinberg und A. L. McCloskey, Pergamon Press, Oxford 1964.

³⁾ W. N. Lipscomb, Boron Hydrides, S. 126 ff., Benjamin Inc., New York 1963.

⁴⁾ Von den bis April 1965 erschienenen 150 Arbeiten, die ¹¹B-Kernresonanzdaten enthalten, befassen sich 112 nahezu ausschließlich mit B-H-Verbindungen.

⁵⁾ T. P. Onak, H. Landesman, R. E. Williams und J. Shapiro, J. physic. Chem. **63**, 1533 (1959).

⁶⁾ W. D. Phillips, H. C. Miller und E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4496 (1959).

⁷⁾ H. Landesman und R. E. Williams, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2663 (1961).

⁸⁾ E. Fluck, Z. Naturforsch. **20b**, 505 (1965).

⁹⁾ M. Karplus und T. P. Das, J. chem. Physics **34**, 1683 (1961).

In der ^{11}B -Kernresonanzspektroskopie behilft man sich z. Z. noch mit empirischen Zusammenhängen. So führten *Good* und *Ritter*¹⁰⁾ die bei einfachen Bor-Verbindungen ermittelten chemischen Verschiebungen auf σ - und π -Bindungsanteile zurück. Daß dieses Verfahren zulässig und sinnvoll ist, zeigen die Ergebnisse von *Beachell* und *Beistel*¹¹⁾. Danach besteht eine lineare Beziehung zwischen $\delta^{11}\text{B}$ von *p*-substituierten Arylborsäuren $\text{XC}_6\text{H}_4\text{B}(\text{OH})_2$ und den Hammettschen σ -Konstanten der Substituenten X. Folglich bewirkt die Erhöhung der π -Elektronendichte an dem Kohlenstoffatom, das die $\text{B}(\text{OH})_2$ -Gruppe trägt, eine verstärkte magnetische Abschirmung des Boratoms, wohl als Folge eines erhöhten π -Bindungsanteiles in der B—C-Bindung.

In der vorliegenden Arbeit wird die chemische Verschiebung einfacher, dreibindiger Bor-Verbindungen der Zusammensetzung $\text{BX}_3 - (n+m)\text{Y}_n\text{Z}_m$ gemessen. Durch systematische Variation von X, Y und Z sollten einige Parameter empirisch erfaßt werden, mit denen die beobachteten chemischen Verschiebungen erklärt und mit deren Hilfe $\delta^{11}\text{B}$ nicht vermessener Boran-Derivate abgeschätzt werden kann. Zur Vereinfachung der ohnehin komplizierten Verhältnisse untersuchten wir im wesentlichen Verbindungen des Bors mit den Elementen der ersten Achterperiode des Periodensystems einschließlich des Wasserstoffs. Darüber hinaus werden auch einige Messungen an Verbindungen mitgeteilt, die Cl, Br und J enthalten¹²⁾.

Ergebnisse

Die Meßergebnisse sind zusammen mit ergänzenden Literaturwerten in den Tabellen 1—6 zusammengefaßt¹³⁾.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ von Boranat-Derivaten $[\text{BX}_4]^\ominus$

Verbindung	Lösungsmittel	δ [ppm]	$\delta_{\text{Lit.}}$ [ppm]	Bemerkungen
$[\text{BH}_4]^\ominus$	verschiedene Äther	+38	—	Durchschnittswert von Boranaten des Li, K, Al ^{5,6)}
$\text{Li}[\text{B}(\text{CH}_3)_4]^{14)}$	Äther	+21.1		
$\text{Na}[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^{15)}$	Äther	+16.6		
$\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	Acetonitril	+6.3	+8.2 ⁵⁾	
$\text{Li}[\text{B}(\text{NHCH}_3)_4]^{16)}$	Tetrahydrofuran	-0.2		
$\text{K}[\text{B}(\text{NC}_4\text{H}_4)_4]$	nicht angegeben		-0.5 ¹⁷⁾	
$\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$	Wasser	-1.1	-1.3 \pm 1 ⁵⁾	NaBO_2 in Wasser
$\text{Li}[\text{B}(\text{OCH}_3)_4]$	Methanol	-2.7	-2.9 ⁵⁾	
$\text{Na}[\text{BF}_4]$	Wasser	+1.1	+2.3 ⁵⁾	
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]\text{BCl}_4$	Methylenchlorid		-4.5 ¹⁸⁾	
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]\text{BBr}_4$	Methylenchlorid		+23.9 ¹⁸⁾	
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}]\text{BJ}_4$	Methylenchlorid		+112.2 ¹⁸⁾	

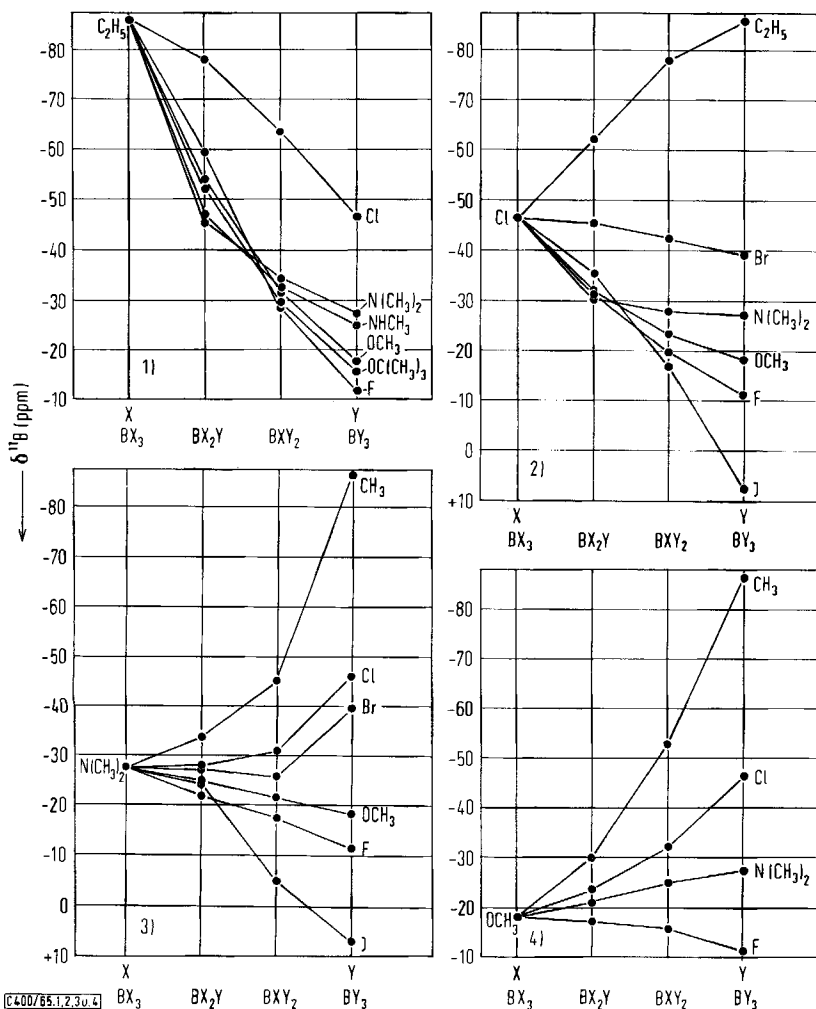
¹⁰⁾ C. D. Good und D. M. Ritter, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1162 (1962).

¹¹⁾ H. C. Beachell und D. W. Beistel, Inorg. Chem. **3**, 1028 (1964).

¹²⁾ Die chemischen Verschiebungen von Boranderivaten mit diesen und anderen Elementen höherer Perioden werden nach Erarbeitung eines größeren Beobachtungsmaterials an anderer Stelle diskutiert und beschrieben werden.

¹³⁾ Die chemischen Verschiebungen sind stets in ppm bezüglich $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ als externem Standard angegeben. Signale bei höherer Feldstärke sind positiv, bei niedriger negativ angegeben.

Zur besseren Übersicht dienen die Abbildungen 1–5, in denen jeweils die Veränderungen der chemischen Verschiebung beim Übergang von einem gewählten BX_3 über BX_2Y und BXY_2 zu verschiedenen BY_3 dargestellt sind.



Abbild. 1–4. Veränderung der chemischen Verschiebung $\delta^{11}B$: 1) in der Reihe $B(C_2H_5)_3$, $(C_2H_5)_2BY$, $C_2H_5BY_2$, BY_3 ; 2) in der Reihe BCl_3 , Cl_2BY , $ClBY_2$, BY_3 ; 3) in der Reihe $B[N(CH_3)_2]_3$, $[(CH_3)_2N]_2BY$, $(CH_3)_2NBY_2$, BY_3 und 4) in der Reihe $B(OCH_3)_3$, $(CH_3O)_2BY$, CH_3OBY_2 , BY_3

14) D. T. Hurd, *J. org. Chemistry* **13**, 711 (1948).

15) J. B. Honeycutt jr. und J. M. Riddle, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 369 (1961).

16) H. Vahrenkamp, Diplomarb. Univ. München 1965.

17) H. S. Turner und R. J. Warne, *Proc. chem. Soc. [London]* **1962**, 69.

18) K. M. Harman und F. E. Cummings, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1751 (1962).

Tab. 2. Chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ verschiedener Boran-Addukte

Verbindung	Lösungsmittel	δ [ppm]	$J_{\text{B-H}}$ [Hz]	$\delta_{\text{Lit.}}$ [ppm]	$J_{\text{B-H}}$ [Hz] _{Lit.}	Bemerkungen
$\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$	Äthylenglykol-dimethyläther			+23.8 ²⁰⁾	91	
$\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$	Chloroform	+18.2	96	+20.5 ²⁰⁾ +18.7 ²¹⁾	93 93	
$\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$	Chloroform	+14.2	94	+14.2 ²⁰⁾ +14.1 ²¹⁾	96 94	
$\text{H}_3\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	Chloroform	+8.1	97	+8.1 ²⁰⁾ +7.6 ²¹⁾	98 96	
$\text{H}_3\text{B} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$	Tetrahydrofuran			+0.8 ⁶⁾	103	
$\text{H}_3\text{B} \cdot \text{PH}(\text{CH}_3)_2$	—			+37.4 ²²⁾	96	$J_{\text{B-P}} = 50$ Hz
$\text{H}_3\text{B} \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$	—			+36.8 ²¹⁾	96	$J_{\text{B-P}} = 64$ Hz
$\text{H}_3\text{B} \cdot \text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ¹⁹⁾	Chloroform	+43.0	96			$J_{\text{B-P}} = 96$ Hz
$\text{H}_3\text{B} \cdot \text{P}(\text{OCH}_3)_3$	Chloroform	+45.1	97	+45.5 ²³⁾	97	$J_{\text{B-P}} = 97$ Hz

Tab. 3. Chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ einiger Trimethylamin-Addukte von Boran-Derivaten

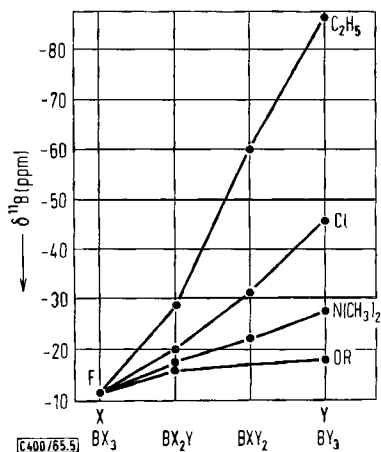
Verbindung	Lösungsmittel	δ [ppm]	$\delta_{\text{Addukt}} - \delta_{\text{Boran}}$ [ppm]
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{B}(\text{CH}_3)_3$	Acetonitril	-0.1 ²¹⁾	85.8
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ²⁴⁾	—	-4.3	82.2
$„(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{B}(\text{OCH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ¹⁶⁾	Trimethylamin	-50.7	2.9
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{B}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_3)_2$ ¹⁶⁾	Trimethylamin	-32.9	20.1
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ¹⁶⁾	Chloroform	-10.3	49.3
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ¹⁶⁾	Chloroform	-11.7	66.3
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BN}_3(\text{CH}_3)_2$ ²⁵⁾	Tetrachlorkohlenstoff	-4.6	57.9
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ²⁶⁾	Chloroform	-6.7	22.1
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ²⁷⁾	Chloroform	-12.4	41.0
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ ²⁸⁾	Chloroform	+8.2	65.2 ²⁹⁾
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ ²⁸⁾	Chloroform	-0.6 ³⁰⁾	11.0
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ ²⁸⁾	Chloroform	-10.2	36.3
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ ²⁸⁾	Chloroform/Methanol	+3.1	42.5
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BJ}_3$ ²⁸⁾	Chloroform	+54.4	47.3

19) Th. Reetz und B. Katlafsky, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5036 (1960).20) D. F. Gaines und R. Schaeffer, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1505 (1964).21) C. W. Heitsch, Inorg. Chem. **4**, 1019 (1965).22) J. N. Shoorlery, Discuss. Faraday Soc. **19**, 215 (1955).23) J. G. Verkade, R. W. King und C. W. Heitsch, Inorg. Chem. **3**, 884 (1964).24) H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **67**, 374 (1945).

25) Die Verbindung wurde freundlicherweise von Dr. P. I. Paetzold, München, zur Verfügung gestellt; vgl. H. Hansen, Diplomarb., Univ. München 1965.

26) T. D. Coyle und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6223 (1960).27) T. D. Coyle und F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4138 (1961).28) C. M. Bax, A. R. Katritzky und L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1258.29) Bezüglich δ_{BH_3} vgl. S. 1061.30) In Acetonitril-Lösung wurde $\delta^{11}\text{B}$ zu -0.8 ppm gefunden²¹⁾.

Abbild. 5. Veränderung der chemischen Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ in der Reihe BF_3 , F_2BY , FBY_2 , BY_3



Tab. 4. Chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ dimerer Dimethylamino-borane $[\text{X}(\text{Hal})\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ im Vergleich zu Trimethylamin-Boranen $\text{X}(\text{Hal})_2\text{B}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)

Dimeres Dimethylaminoboran	δ [ppm]	Trimethylamin-Addukt	δ [ppm]	gemessen in
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BF}_2]_2$ ³¹⁾	-0.9	$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$	-0.6	Benzol
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BCl}_2]_2$ ³²⁾	-10.4	$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$	-10.2	Benzol
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BBr}_2]_2$ ³²⁾	-6.1	$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BBr}_3$	+3.1	Benzol
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{F}]_2$ ¹⁶⁾	-6.5	$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BF}_2\text{C}_2\text{H}_5$	-6.7	
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ ³³⁾	-10.2	$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$	-12.4	Benzol

Tab. 5. Vergleich der chemischen Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ von monomeren mit dimeren bzw. trimeren Boran-Derivaten

Verbindung	δ_{Monomer} [ppm]	δ_{Dimer} [ppm]	Bemerkungen
$\text{F}_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ³⁴⁾	-17.3	-0.7	
$\text{F}_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ³⁵⁾	-17.6	-0.9	
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-30.8	-10.4	
$\text{Br}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-25.7	-6.1	
$\text{F}_2\text{B}-\text{OC}_4\text{H}_9$ ³⁶⁾	-16.2	0.0	trimer
$\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{F}$ ¹⁶⁾	-30.8	-6.5	
$\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$ ³³⁾	-38.5	-10.1	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$ ³³⁾	-39.3	-10.2	
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}_3$ ²⁵⁾	-62.5	-4.9	dimer oder trimer
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NHCH}_3$ ¹⁶⁾	-46.8	-2.1	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{H})\text{C}(\text{CH}_3)_3$	-43.7 ³⁷⁾	-4.5 ³⁷⁾	

31) A. B. Burg und J. J. Banus, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3903 (1954).

32) J. Goubeau, M. Rahtz und H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 161 (1954).

33) H. Nöth und P. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. **324**, 270 (1963).

34) W. Gerrard, M. F. Lappert und C. A. Pearce, J. chem. Soc. [London] **1957**, 381.

35) M. Kämper, Dissertat. Univ. München, in Vorbereitung.

36) M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] **1955**, 784.

37) J. K. Ruff, J. org. Chemistry **27**, 1020 (1962); M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. **83**, 2671 (1961).

Tab. 6. Chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ von Verbindungen mit Bor der Koordinationszahl 3

Verbindung	δ [ppm]	$\delta_{\text{Lit.}}$ [ppm]	Bemerkungen
1) <i>Boran</i>			
BH_3	-57.1	-57 ¹⁰⁾	interpolierter Wert, vgl. S. 1062
2) <i>Borhalogenide</i>			
BF_3		-11.6 ⁵⁾	
BCl_3	-46.5	-47.7 ⁵⁾	
BBr_3	-39.4	-40.1 ⁵⁾	
BJ_3	+7.1	-5.5 ⁵⁾	in Benzol
HBF_2		-23.6 ^{37a)}	$J_{\text{BF}} = 84 \text{ Hz}$, $J_{\text{BH}} = 211 \text{ Hz}$ ^{37a)}
ClBF_2		-20.07 ³⁸⁾	$J_{\text{BF}} = 34 \text{ Hz}$
Cl_2BF		-31.27 ³⁸⁾	$J_{\text{BF}} = 74 \text{ Hz}$
3) <i>Alkoxyborane</i>			
$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	-18.3	-18.25 ⁶⁾	
$\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	-18.0	-18.3 ⁶⁾	
$\text{B}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$ ³⁹⁾	-15.5		
$\text{HB}(\text{OCH}_3)_2$		-26.1 ^{5,10)}	$J_{\text{BH}} = 141 \text{ Hz}$
$\text{ClB}(\text{OCH}_3)_2$ ⁴⁰⁾	-23.7		
$\text{F}_2\text{BOC}_4\text{H}_9$ ¹⁶⁾	-16.2		
Cl_2BOCH_3 ⁴⁰⁾	-31.9		
4) <i>Aminoborane</i>			
$\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	-27.3	-27.2 ³⁷⁾	
$\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	-28.7	-31.2 ¹⁰⁾	
$\text{B}[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3$ ³⁴⁾	-28.8		
$\text{B}(\text{NHCH}_3)_3$ ⁴¹⁾	-24.6		
$\text{BN}_3\text{C}_6\text{H}_{14}$ ⁴²⁾	-22.0	-22 ⁴²⁾	
$\text{HB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ⁴³⁾	-28.6		$J_{\text{BH}} = 126 \text{ Hz}$
$\text{FB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ¹⁶⁾	-21.8		breites Singulett
$\text{FB}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ¹⁶⁾	-22.6		breites Singulett
$\text{FB}[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$ ¹⁶⁾	-22.5		breites Singulett
$\text{ClB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ³⁴⁾	-27.9		
$\text{ClB}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ³⁴⁾	-28.4		
$\text{BrB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ⁴⁴⁾	-27.6		
$\text{JB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ³⁵⁾	-25.0		
$\text{F}_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ¹⁶⁾	-17.3		breites Singulett
$\text{F}_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ¹⁶⁾	-17.6		breites Singulett
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ⁴⁵⁾	-30.8		
$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁴⁵⁾	-30.6		
$\text{Br}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ⁴⁵⁾	-25.7		

37a) T. C. Farrar und T. D. Coyle, J. chem. Physics **41**, 2612 (1964).38) T. D. Coyle und F. G. A. Stone, J. chem. Physics **32**, 1892 (1960).39) T. D. George und J. A. Ladd, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1900 (1955).40) E. Wiberg und H. Smedsurd, Z. anorg. allg. Chem. **225**, 204 (1935).41) D. W. Aubrey und M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] **1959**, 2927.42) Triazaboradekalin, K. Niedenzu, P. Fritz und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **3**, 1077 (1964).43) H. Nöth, W. A. Dorochov, P. Fritz und P. Pfab, Z. anorg. allg. Chem. **318**, 293 (1962).44) H. Nöth, Z. Naturforsch. **16b**, 618 (1961).45) A. J. Banister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan und J. Walker, J. chem. Soc. [London] **1964**, 995.

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verbindung	δ [ppm]	$\delta_{\text{Lit.}}$ [ppm]	Bemerkungen
$J_2B-N(CH_3)_2^{45)}$	-4.9		
$CH_3OB[N(CH_3)_2]_2^{16)}$	-25.1		
$(CH_3O)_2B-N(CH_3)_2^{16)}$	-21.3		
$CH_3OB[N(CH_3)_2]Cl^{16)}$	-24.9		
5) Organoborane			
a) Trialkylborane			
$B(CH_3)_3$	-86.0	-84.3 ⁶⁾	
$B(C_2H_5)_3$	-86.5	-85 \pm 1 ⁵⁾	
$B(C_6H_5)_3$		-60 \pm 4 ⁷⁾	in Benzol
b) Alkyl- und Arylhalogenborane			
$FB(C_2H_5)_2^{16)}$	-59.6		$J_{BF} = 125$ Hz
$ClB(C_2H_5)_2^{46)}$	-78.0		
$ClB(C_6H_5)_2^{47)}$	-61		
$N_3B(CH_3)_2^{25)}$	-62.5		
$N_3B(C_6H_5)_2^{25)}$	-50.5		
$F_2BC_2H_5$	-28.6	-28.8 ⁴⁸⁾	$J_{BF} = 82$ Hz
$Cl_2BCH_3^{49)}$	-62.3		
$Cl_2BC_2H_5$	-63.4	-63.7 ⁴⁸⁾	
$Cl_2BC_6H_5$	-54.8	-54.4 ⁴⁸⁾	
$ClFBC_2H_5$		-45 ⁴⁸⁾	
c) Alkyl-alkoxy-borane			
$CH_3OB(CH_3)_2^{50)}$	-53.0		
$CH_3OB(C_2H_5)_2^{16)}$	-53.6		
$(CH_3)_3COB(C_2H_5)_2^{16)}$	-52.0		
$(CH_3O)_2BCH_3^{51)}$	-29.5		
$(CH_3O)_2BC_2H_5^{16)}$	-31.5		
$\{(CH_3)_3CO\}_2BC_2H_5^{16)}$	-29.2		
d) Alkyl- und Aryldiboroxide			
$(C_2H_5)_2B-O-B(C_2H_5)_2^{16)}$	-52.6		
$(C_6H_5)_2B-O-B(C_6H_5)_2^{52)}$	-28.5		in Benzol
e) Alkyl-alkoxy-halogen-borane			
$(CH_3)_3COB(C_2H_5)F^{16)}$	-25.9		
$CH_3OB(C_2H_5)Cl^{16)}$	-42.0		

46) E. Wiberg, A. Bolz und P. Buchheit, Unveröffentlichte Arbeiten, zitiert von J. Goubeau in Naturforsch. Med. Dtschl. („FIAT“-Berichte), Bd. 23, Tl. 1, S. 218.

47) E. W. Abel, S. H. Dandegaonker, W. Gerrard und M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] 1956, 4697.

48) T. D. Coyle, S. L. Stafford und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] 1961, 3103.

49) W. Gerrard, E. F. Mooney und R. G. Rees, J. chem. Soc. [London] 1964, 740.

50) G. E. Coates, J. chem. Soc. [London] 1950, 3481.

51) E. Wiberg und U. Krüerke, Z. Naturforsch. 8b, 608 (1953).

52) R. Neu, Chem. Ber. 88, 1761 (1955).

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verbindung	δ [ppm]	$\delta_{\text{Lit.}}$ [ppm]	Bemerkungen
f) <i>Alkyl- und Aryl-aminoborane</i>			
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2^{53)}$	-44.6		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2^{54)}$	-44.9		
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{53)}$	-45.7		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{54)}$	-45.9		
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	-45.5	-45.4 ³⁷⁾	
$\text{CH}_3\text{HN}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{16)}$	-46.8		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{55)}$	-41.8		
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCH}_3^{56)}$	-33.5		
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BC}_2\text{H}_5^{56)}$	-34.2		
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BC}_4\text{H}_9$		-34.2 ³⁷⁾	
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BC}_6\text{H}_5$	-32.4	-32.5 ³⁷⁾	
$[\text{CH}_3\text{HN}]_2\text{BC}_2\text{H}_5^{16)}$	-32.1		
$[\text{CH}_3\text{HN}]_2\text{BC}_4\text{H}_9^{57)}$	-32.2		
g) <i>Bis-borylamine</i>			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{16)}$	-57.4		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^{58)}$	-40.8		in Benzol
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3^{58)} \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{B}-\text{NH}-\text{B} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \quad \quad \quad \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	-33.8		
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5^{59)} \\ \diagdown \quad \quad \diagup \\ \text{B}-\text{NH}-\text{B} \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} \quad \quad \quad \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	-32.5		in Äther
h) <i>Alkyl-amino-halogen-borane</i>			
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{B}-\text{C}_2\text{H}_5^{16)} \\ \diagup \\ \text{F} \end{array}$	-30.8		Keine B-F-Kopplung zu beobachten
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{B}-\text{CH}_3^{33)} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	-38.5		
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{B}-\text{C}_2\text{H}_5^{33)} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	-39.3		
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{B}-\text{C}_4\text{H}_9^{33)} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	-39.1		
$\begin{array}{c} (\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{B}-\text{C}_2\text{H}_5^{16)} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$	-39.5		

53) C. E. Erickson und F. C. Gunderloy, J. org. Chemistry **24**, 1161 (1959).54) K. Niedenzu und J. W. Dawson, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4223 (1960).

55) H. Nöth und W. Regnet in Advances in Chemistry Series, Vol. 42, S. 166 (1964).

56) H. Nöth und P. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 297 (1963).

57) G. Abeler, Dissertat., Univ. München, in Vorbereitung.

58) W. Regnet, Dissertat., Univ. München, in Vorbereitung.

59) H. Jenne und K. Niedenzu, Inorg. Chem. **3**, 68 (1964).

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verbindung	δ [ppm]	$\delta_{\text{Lit.}}$ [ppm]	Bemerkungen
i) Alkyl-amino-alkoxy-borane			
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{B}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$ ¹⁶⁾	- 31.8		
$(\text{CH}_3)_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{B}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array}$ ¹⁶⁾	- 31.8		
6) Hydrazinoborane			
$\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ⁵⁵⁾	- 23.3		in Benzol
$\text{C}_4\text{H}_9\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ⁵⁵⁾	- 30.9		
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{NH}-\text{NH}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁵⁵⁾	- 38.0		in Benzol
$\text{CH}_3\text{B} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{NCH}_3-\text{N}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \\ \text{NCH}_3-\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{BCH}_3 \end{array}$ ⁵⁵⁾	- 31.0		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{B} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{NCH}_3-\text{N}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \\ \text{NCH}_3-\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{BC}_6\text{H}_5 \end{array}$ ⁵⁵⁾	- 32.5		in CCl_4
$\left[\text{HB} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{NCH}_3-\text{N}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \\ \text{NCH}_3-\text{N}(\text{CH}_3) \\ \text{BH} \end{array} \right]_2$ ⁵⁵⁾	- 6.5		in Benzol $J_{\text{BH}} = 124 \text{ Hz}$
7) Borazole			
$(\text{HB}-\text{NH})_3$	- 29.1 ²⁾		$J_{\text{BH}} = 133 \text{ Hz}$
$(\text{HB}-\text{NCH}_3)_3$	- 31.6 ²⁾		$J_{\text{BH}} = 133 \text{ Hz}$
$(\text{CH}_3\text{B}-\text{NH})_3$	- 34.5 ²⁾		
$(\text{CH}_3\text{B}-\text{NCH}_3)_3$ ⁶⁰⁾	- 35.8	- 34.6 ²⁾	
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{B}-\text{NCH}_3)_3$ ⁶⁰⁾	- 36.6		
$(\text{ClB}-\text{NH})_3$		- 29.6 ²⁾	
$(\text{ClB}-\text{NCH}_3)_3$	- 31.2	- 32.0 ⁶¹⁾	in Benzol
8) Dibor-Verbindungen			
$\text{B}_2(\text{OCH}_3)_4$ ⁶²⁾	- 30.5		
$\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ ⁶²⁾	- 36.6	- 35.2 ⁶³⁾	
$\text{B}_2(\text{NHC}_4\text{H}_9)_4$ ⁶⁴⁾	- 33.0		
$\text{B}_2[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ ⁶⁴⁾	- 28.5		in Benzol
$\text{B}_2(\text{OCH}_3)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ⁶⁴⁾	- 34.5		
$\text{B}_2(\text{OCH}_3)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ⁶⁴⁾	- 35.4		
$\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{Cl}$ ⁶²⁾	- 37.4		
$\text{B}_2(\text{CH}_3)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ³³⁾	- 51.1		
$\text{B}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ³³⁾	- 52.9		
$\text{B}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ³³⁾	- 50.9		
$\text{B}_2\text{CH}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ⁶⁴⁾	- 36.3		
	- 49.4		

⁶⁰⁾ G. E. Ryschkewitsch, J. J. Harris und H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4515 (1958).

⁶¹⁾ D. F. Gaines und R. Schaeffer, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3592 (1963).

⁶²⁾ H. Nöth und W. Meister, Chem. Ber. **94**, 509 (1961); Z. Naturforsch. **17b**, 714 (1962).

⁶³⁾ S. C. Malhotra, Inorg. Chem. **3**, 862 (1964).

⁶⁴⁾ H. Schick, Dissertat., Univ. München 1966.

Zum Problem der Chemischen Verschiebung bei Bor-Verbindungen

Zur magnetischen Abschirmung eines Atomkernes in Molekülen trägt eine Reihe von Faktoren bei, die bei theoretischen Ansätzen wie folgt aufgeteilt werden⁶⁵⁾: 1) die diamagnetische Korrektur für den betreffenden Kern, die durch die vom Magnetfeld erzeugten Kreisströme hervorgerufen wird, 2) die paramagnetische Korrektur, die dadurch hervorgerufen wird, daß in einem im Molekül gebundenen Atom die elektronische Umgebung um den Kern als Folge der Ausbildung von chemischen Bindungen nicht mehr kugelsymmetrisch ist und die Kreisströme gestört werden. Dies hat eine Senkung der magnetischen Abschirmung nach 1) zur Folge. 3) Eine Korrektur für den Beitrag von Nachbaratomen und Nachbarbindungen auf die magnetische Abschirmung. Im Falle von aromatischen Systemen sind darüber hinaus noch die Beiträge, die vom aromatischen Ringstrom herrühren, einzubeziehen. Wie die Theorie der chemischen Verschiebung bei ¹⁹F⁶⁶⁾ und ¹³C⁶⁷⁾ lehrt, bestimmt hauptsächlich der lokale paramagnetische Term die Größenordnung der chemischen Verschiebungen.

Eine quantenmechanische Berechnung der Kernabschirmung für ¹¹B fehlt unseres Wissens bislang, nicht zuletzt wohl deshalb, weil noch zu wenig Parameter selbst für die einfachsten Bor-Verbindungen bekannt sind*). Versuche, die chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ für vierbindige Bor-Verbindungen mit thermodynamischen Daten, wie der Bildungsenthalpie, in Verbindung zu setzen, ergeben keine Proportionalität zwischen thermodynamischer Stabilität und $\delta^{11}\text{B}$ ²¹⁾. Da die energetischen Daten in der Borchemie ohnehin noch sehr lückenhaft sind, insbesondere für die von uns untersuchten Verbindungen, schien es wenig sinnvoll, nach Relationen dieser Art zu suchen. Wir versuchten deshalb, die chemischen Verschiebungen für BX₃- und [BX₄][⊖]-Verbindungen empirisch in verschiedene Bindungs-Beiträge zu zerlegen. Dazu denken wir uns im Sinne von *Good* und *Ritter*¹⁰⁾ die chemische Verschiebung in Beiträge aufgliedert, die von σ - und π -Bindungsanteilen herrühren, und nicht in die oben genannten Anteile zur Kernabschirmung. Dabei soll δ_σ dem Elektronenzug des Liganden, d. h. der Elektronegativitätsdifferenz und somit der Polarität in der σ -Bindung proportional sein. δ_π soll jenen Beitrag repräsentieren, der durch die 'back donation' freier Elektronenpaare der Liganden in das p_z-Orbital des Boratoms zur magnetischen Abschirmung des Boratoms beiträgt. Darüber hinaus sind noch Nachbargruppeneffekte δ_N zu berücksichtigen. Somit soll für die chemische Verschiebung bei Bor-Verbindungen gelten:

$$\delta = \delta_\sigma + \delta_\pi + \delta_N \quad (1)$$

Dies ist eine erweiterte Form des Ansatzes von *Good* und *Ritter*¹⁰⁾.

Bor-Verbindungen der Koordinationszahl 4

Liegt eine vierbindige Bor-Verbindung vor, so entfällt der Anteil δ_π , da dann keine Möglichkeit zur Ausbildung von π -Bindungen gegeben ist. Danach sollte sich die chemische Verschiebung somit nur aus den beiden Beiträgen δ_σ und δ_N zusammensetzen.

*) *Anm. b. d. Korr.* (28. 1. 1966): Vgl. jedoch *D. R. Armstrong* und *P. G. Perkins*, *Chem. Comm.* **1965**, 337.

⁶⁵⁾ *J. A. Pople*, *W. G. Schneider* und *H. J. Bernstein*, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw Hill Inc., New York 1959.

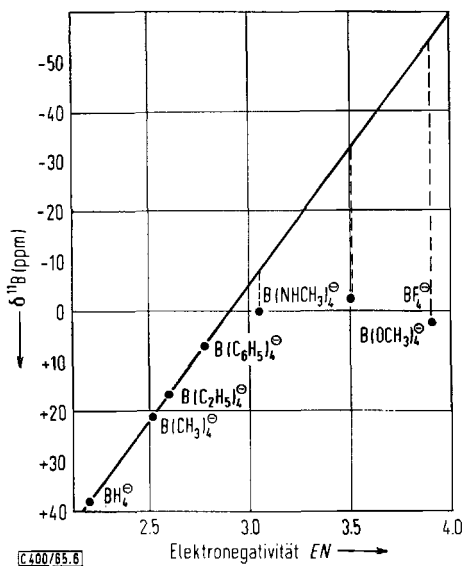
⁶⁶⁾ *A. Saika* und *C. P. Slichter*, *J. chem. Physics* **22**, 26 (1954).

⁶⁷⁾ *J. A. Pople*, *Molecular Physics* **7**, 301 (1964).

Die Werte der Tabellen 1–3 und 5 lassen keine einfachen Beziehungen zwischen $\delta^{11}\text{B}$ und den verschiedenen Substituenten erkennen. Offensichtlich beeinflussen zahlreiche Faktoren die Lage des Resonanzsignals. So läuft in der Reihe $\text{H}_3\text{B} \cdot [\text{NH}_3 - n - (\text{CH}_3)_n]$ das Resonanzsignal von 23.8 ppm ($n = 0$) nach 8.1 ppm ($n = 3$), d. h. in entgegengesetzter Richtung zur Basizität der Amine; man könnte erwarten, daß mit steigender Basizität des Amins die Abschirmung des Borkernes in den Amin-Boranen als Folge steigender Elektronendichte zunehmen sollte. Diese Annahme scheint nicht berechtigt²⁰⁾, da eine monotone Verschiebung des Signals zu niedrigerer Feldstärke mit wachsendem n statthat. Dieser Befund bestätigt Berechnungen von *Hoffman*⁶⁸⁾, nach denen der Stickstoff in B–N-Verbindungen durch ein Wasserstoffatom eine größere Ladung erhält als durch eine Methylgruppe. Inwieweit noch andere Faktoren, wie verschiedene Hybridisierung am Boratom, sterische Effekte u. a. die chemische Verschiebung bei diesen Verbindungen beeinflussen, ist derzeit noch nicht völlig klar ersichtlich.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen für $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{PH}(\text{CH}_3)_2$ (37.4 ppm), $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)_2$ (14.2 ppm) und $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ (0.8 ppm) sowie die für $[\text{H}_2\text{B}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2]^\ominus$ (33.8 ppm) und $[\text{H}_2\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]_2]^\ominus$ (–3.7 ppm), so erkennt man im Elektronegativitäts-einfluß den dominierenden Faktor. Es erscheint damit gerechtfertigt, δ_σ als Funktion

Abbild. 6. $\delta^{11}\text{B}$ als Funktion der Elektronegativität der Liganden X zur Ermittlung von δ_σ und δ_N in Bor-Verbindungen $[\text{BX}_4]^\ominus$



der Elektronegativität der Liganden darzustellen, vorausgesetzt, daß die sterischen Verhältnisse vergleichbar sind. Diese Funktion ist in Abbild. 6 graphisch dargestellt, in der die chemischen Verschiebungen der Ionen $[\text{BX}_4]^\ominus$ gegen die Elektronegativitäten EN der Ligandatome X nach *Huggins*⁶⁹⁾ aufgetragen sind. Die Lage der

⁶⁸⁾ R. Hoffman, *Advances Chem. Ser.* Nr. 42 (1963).

⁶⁹⁾ M. L. Huggins, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 4123 (1953).

Geraden wird durch die folgende Überlegung bestimmt: Nach *Pople*⁷⁰⁾ ist für Atome oder Liganden mit relativ hoch liegenden elektronischen Anregungszuständen der geringste paramagnetische Nachbargruppen-Anisotropieeffekt zu erwarten. Wir nehmen deshalb an, daß dieser für $[\text{BH}_4]^\ominus$ und $[\text{BR}_4]^\ominus$ praktisch zu vernachlässigen ist. Bei Verwendung der Werte für $[\text{BH}_4]^\ominus$ und $[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^\ominus$ ergibt sich damit für δ_σ die Gleichung

$$\delta_\sigma = 156 - 54 EN \quad (2)$$

Legt man die Werte für $[\text{B}(\text{CH}_3)_4]^\ominus$ und $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^\ominus$ auf die so definierte Gerade, so kommt der Methylgruppe eine um 0.08 Einheiten kleinere Elektronegativität zu als der Äthylgruppe, während die Gruppenelektronegativität der Phenylgruppe zu 2.8 resultiert. Aus Abbild. 6 ist die zunehmend stärker werdende positive Abweichung der Verbindungen mit N, O und F als Liganden am vierbindigen Bor von der gewählten Geraden deutlich zu erkennen. Diese Abweichung läßt sich durch die Anisotropie der paramagnetischen Suszeptibilität der betreffenden Liganden erklären. Damit ist eine Methode gewonnen, die Nachbargruppen-Anisotropie-Korrektur für die Liganden NHR, OR und F abzuschätzen. Es ergeben sich folgende Werte:

Ligand	NHCH ₃	OCH ₃	F
δ_N pro Ligand in ppm	+2	+8	+14

Einer Kritik kann man dieses Ergebnis durch Vergleich mit den an Wasserstoff- und Kohlenstoff-Verbindungen gezogenen Folgerungen unterwerfen. So berechnete *Pople*⁷⁰⁾ die Nachbargruppen-Anisotropie-Korrektur für ¹H in den Verbindungen NH₃, OH₂ und FH zu +0.25, +2.75 und +3.0 ppm, Korrekturen, die bezüglich des Ganges mit den für ¹¹B abgeleiteten übereinstimmen. Abweichungen von einer linearen Elektronegativitätsfunktion in einer Reihe von CH₃X-Verbindungen für die ¹³C-Kernresonanzsignale schreiben *Spiesecke* und *Schneider*⁷¹⁾ ebenfalls dem Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt zu, der in dieser Reihe ebenfalls erst vom Stickstoff ab wirksam wird.

Trägt man, wie dies in Abbild. 7 geschehen ist, $\delta^{13}\text{C}$ (bezogen auf Benzol) für CH₃X-Verbindungen gegen $\delta^{11}\text{B}$ für die entsprechenden $[\text{BX}_4]^\ominus$ -Verbindungen auf, so erkennt man eine gute lineare Beziehung, von der nur der Wert für X = F stärker abweicht. Daraus kann man schließen, daß die Nachbargruppen-Anisotropie-Effekte in beiden Verbindungsreihen einander proportional sind und daß den oben angegebenen Werten eine physikalische Realität zukommt. Der Vergleich von $\delta^{13}\text{C}$ mit $\delta^{11}\text{B}$ sollte zwar zweckmäßig zwischen CX₄- und $[\text{BX}_4]^\ominus$ -Verbindungen vorgenommen werden, jedoch sind hier weniger Daten bekannt^{72,73)}. Wie Abbild. 8 zeigt, besteht für die bekannten Fälle auch hier die erwartete Proportionalität.

Die bisher durchgeführten Überlegungen über δ_N für $[\text{BX}_4]^\ominus$ -Verbindungen führen zu widersprechenden Ergebnissen, wenn man die Werte für X = Cl, Br oder J betrachtet. Folglich darf man das hier abgeleitete δ_N nur für Liganden aus der ersten Achterperiode als einigermaßen gesichert ansehen.

⁷⁰⁾ J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. [London] A **239**, 550 (1957).

⁷¹⁾ H. Spiesecke und W. G. Schneider, J. chem. Physics **35**, 722 (1961).

⁷²⁾ E. G. Paul und D. M. Grant, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2984 (1964).

⁷³⁾ P. C. Lauterbur, Ann. New York Acad. Sci. **70**, 841 (1958).

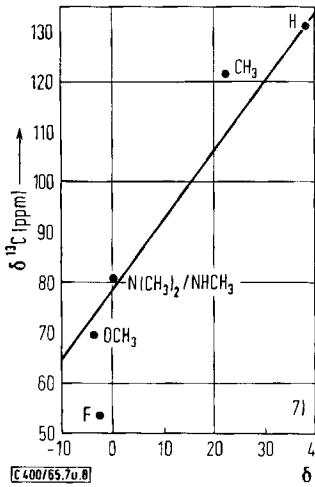


Abbildung 7. Vergleich der chemischen Verschiebungen für ^{13}C und ^{11}B in den Verbindungen CH_3X und $[\text{BX}_4]^\ominus$ für $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ bzw. $\text{NHCH}_3, \text{OCH}_3$ und F . Es wird angenommen, daß δ_{N} für NHCH_3 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ gleich ist. (Abszisse: $\delta^{11}\text{B}$ bezogen auf $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Ordinate: $\delta^{13}\text{C}$ bezogen auf C_6H_6)

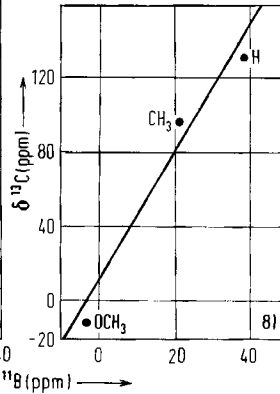


Abbildung 8. Vergleich der chemischen Verschiebungen für ^{13}C und ^{11}B in den Verbindungen CX_4 und $[\text{BX}_4]^\ominus$ für $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$ und OCH_3

Bor-Verbindungen der Koordinationszahl 3

Da sich die Bindungsverhältnisse beim Übergang von $[\text{BX}_4]^\ominus$ nach BX_3 stark verändern, können die nach Gleichung (2) ermittelten δ_σ -Werte nicht auf dreibindige Bor-Verbindungen übertragen werden. Im Gegensatz dazu kann man die bei den $[\text{BX}_4]^\ominus$ -Verbindungen ermittelten δ_{N} -Werte auch bei den dreibindigen Bor-Verbindungen verwenden, insbesondere dann, wenn X keiner Hybridisierungsänderung unterliegt. Ändert sich die Hybridisierung von X hingegen, so wird man auch eine Änderung der magnetischen Anisotropie erwarten müssen. Die durch diese Hybridisierungsänderung hervorgerufene Änderung von δ_{N} ist bei dreibindigen Bor-Verbindungen gegenüber anderen Effekten wie δ_π augenscheinlich klein, so daß wir die für vierbindige Bor-Verbindungen gewonnenen δ_{N} -Werte auch für dreibindige übernehmen. Damit enthält die Gleichung (1) noch zwei Unbekannte. Schließt man δ_π aus, so sollte δ_σ zu ermitteln sein. Damit man δ_σ als Funktion der Elektronegativität von X in BX_3 -Verbindungen darstellen kann, benötigt man mindestens zwei voneinander unabhängige δ -Werte. Als solche kommen praktisch nur die chemischen Verschiebungen von BH_3 und den Boralkylen in Betracht, deren Substituenten über kein freies Elektronenpaar verfügen, so daß damit eine π -Wechselwirkung mit dem p_z -Orbital des Boratoms unberücksichtigt bleiben kann. Während jedoch die chemische Verschiebung der Bortrialkyle leicht der Messung zugänglich ist, kann sie experimentell für BH_3 nicht erfaßt werden, da diese Verbindung in monomerem Zustand unbekannt ist. Man ist deshalb auf eine Abschätzung ihrer chemischen Verschiebung angewiesen.

substituierten BX_3 -Verbindungen zu den gemischt substituierten Verbindungen $BX_{3-(n+m)}Y_nZ_m$ übergeht, so folgt aus dem hier gewählten Verfahren, daß sich alle dabei durch induktive Effekte in der σ -Bindungssphäre hervorgerufenen Änderungen in δ_π niederschlagen.

Diskussion der chemischen Verschiebungen

Erstsubstituenten-Effekte

Drückt man bei den gemischt substituierten dreibindigen Boran-Derivaten δ_π pro π -Bindungsligand aus, so erhält man die Werte δ'_π der Tab. 7.

Tab. 7. π -Beiträge zur chemischen Verschiebung pro π -Bindungsligand

Verbindung	δ'_π [ppm]	Verbindung	δ'_π [ppm]	Verbindung	δ'_π [ppm]
BF_3	43	$C_2H_5BF_2$	47	$(C_2H_5)_2BF$	45
$B(OCH_3)_3$	37	$C_2H_5B(OCH_3)_2$	42	$(C_2H_5)_2BOCH_3$	47
$B(NHCH_3)_3$	30	$C_2H_5B(NHCH_3)_2$	36	$(C_2H_5)_2B-NHCH_3$	49

Daraus folgt, daß δ'_π für einen Liganden innerhalb einer Reihe nicht konstant ist und mit sinkender Zahl von π -Bindungspartnern zunimmt. Dies würde bedeuten, daß die Abschirmung des Boratoms durch π -Bindungseffekte in gleicher Richtung ansteigt entsprechend einer Verstärkung dieser Bindung.

Während innerhalb der Reihen die δ'_π -Werte von BX_3 zu R_2BX zunehmen, und zwar um so stärker, je kleiner die Gruppenelektronegativität von X ist, ist innerhalb der Gruppen BX_3 und RBX_2 stets für X = F der δ'_π -Wert am größten. Dies könnte bedeuten, daß die Elektronenrückgabe in der B-F-Bindung wegen der starken Elektronenverarmung des Boratoms im σ -Bindungsbereich besonders groß ist. Die Bindungstheorie erlaubt analoge Aussagen, und andere physikalische Methoden unterstreichen diesen Befund. So steigt in der Reihe $B[N(CH_3)_2]_3$, $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$, $(CH_3)_2BN(CH_3)$ die Kraftkonstante der B-N-Bindung nach Messungen von *Becher* und *Goubeau*⁷⁴⁾ von 5.5 auf 7–7.5 mdyne/cm an. Dies wird auf zunehmende Verstärkung der B-N-Bindung durch die π -Bindung zurückgeführt, während in der Reihe $(CH_3)_nBF_{3-n}$ die Kraftkonstante für die B-F-Bindung im wesentlichen konstant bleibt (BF_3 : $k = 6.6$ mdyne/cm, CH_3BF_2 : 6.3, $(CH_3)_2BF$: 6.4⁷⁵⁾). Innerhalb der Reihe der δ'_π -Werte ist ebenfalls eine gewisse Konstanz zu erkennen. Thermochemische Untersuchungen an den Systemen $B[N(CH_3)_2]_3/BCl_3$ ⁷⁶⁾ und $B(OC_2H_5)_3/BCl_3$ ⁷⁷⁾ haben ergeben, daß die Verbindung $[(CH_3)_2N]_2BCl$ um 8.9 kcal/Mol, die Verbindung $(CH_3)_2NBCl_2$ um 12.1 kcal/Mol stabiler ist als die Endglieder der Reihe. Die Stabilitätszunahme wird im wesentlichen auf eine Stärkung der B-N-Bindung durch Resonanzenergiegewinn zurückgeführt, was auch mit MO-Berechnungen

74) H. J. Becher und J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. **268**, 133 (1952).

75) H. J. Becher, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 151 (1957).

76) H. A. Skinner und N. B. Smith, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2324.

77) H. A. Skinner und N. B. Smith, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3930.

von *Skinner* und *Smith*^{76,77)} übereinstimmt. Gleiches gilt auch für die Verbindungen $(C_2H_5O)_2BCl$ und $C_2H_5OBCl_2$, jedoch ist hier der Energiegewinn geringer als bei den Dimethylaminoborchloriden.

Aus Gleichgewichtsmessungen am System $B(C_6H_5)_3/B[N(CH_3)_2]_3$ ergab sich eine um 4,3 kcal/Mol größere Stabilität von $(C_6H_5)_2B-N(CH_3)_2$ gegenüber $C_6H_5B[N(CH_3)_2]_2$ ⁷⁸⁾. Dipolmessungen an einer Reihe verschiedener Aminoborane legen ebenfalls eine Veränderung der Bindungsverhältnisse in der B-N-Bindung bei Variation der Substituenten nahe⁷⁹⁾. Die B-N-Bindung wird in den Verbindungen $X_{3-n}B[N(CH_3)_2]_n$ mit steigendem n polarer. Wenngleich sich alle diese Daten nicht direkt auf die in Tab. 7 angeführten Verbindungen beziehen, so ist doch mit großer Wahrscheinlichkeit für sie Ähnliches zu erwarten.

Die in Tab. 7 angegebenen δ_π^* -Werte enthalten zwar auch die Abschirmwerte, die durch induktive Effekte beim Substituentenaustausch hervorgerufen werden⁸⁰⁾; sie legen aber dennoch nahe, daß die durch die π -Bindungen hervorgerufene Abschirmung des Boratoms in den R_2BX -Verbindungen größenordnungsmäßig gleich ist.

Fehler, die sich bei der Abschätzung des Nachbargruppen-Effektes ergeben, fallen bei den Aminoboranen nicht sonderlich ins Gewicht, können aber bei den Borfluoriden beträchtlich werden (20–25%). Diese Nachbargruppen-Effekte werden in der Reihe der Borhalogenide immer einflußreicher, je schwerer das betreffende Halogenatom wird. Das drückt sich u. a. an der extrem starken Verschiebung der Resonanzabsorption zu hoher Feldstärke in den Verbindungen BJ_3 , $BJ_3 \cdot N(CH_3)_3$ und $[BJ_4]^\ominus$ aus. Ein Beispiel dafür, wie dieser Effekt die Abnahme von δ_π überkompensiert, finden wir in der Reihe $B[N(CH_3)_2]_{3-n}Br_n$ (vgl. Abbild. 3). Das Resonanzsignal für $(CH_3)_2NBBr_2$ liegt bei etwas höherer Feldstärke als das für $[(CH_3)_2N]_2BBr$. In den Reihen $(C_2H_5)_{3-n}BX_n$ dürfte ebenfalls der Nachbargruppen-Effekt zusammen mit der Zunahme von δ_π^* dafür verantwortlich sein, daß sich bei den Verbindungen $(C_2H_5)_2BX$ und $C_2H_5BX_2$ (vgl. Abbild. 1) die beobachtete chemische Verschiebung innerhalb der Reihen für $X = NR_2$, OR und F umkehrt. So liegt das Signal für $C_2H_5BF_2$ bei höherer Feldstärke als das für $C_2H_5B[N(CH_3)_2]_2$, jedoch das für $(C_2H_5)_2BF$ bei niedrigerer Feldstärke als das für $(C_2H_5)_2B-N(CH_3)_2$. Analoges gilt auch beim Übergang $BCl_3 \rightarrow BX_3$ mit $X = N(CH_3)_2$, OCH_3 und F (vgl. Abbild. 2).

Für die chemische Verschiebung einer Bor-Verbindung ist zweifelsohne δ_π die entscheidende Größe. Sie bewirkt die starke Verschiebung der Resonanz-Signale von Bor-Verbindungen mit Liganden, die über freie Elektronenpaare verfügen, im Vergleich zu Trialkylboranen zu höherer Feldstärke und die den Elektronegativitäten entgegenlaufende Ordnung bei Verbindungen BX_3 und RBX_2 bei Erstliganden aus der ersten Achterperiode. Unter Berücksichtigung der entsprechenden δ_π^* -Werte ist die chemische Verschiebung für Borane $BX_{3-(n+m)}Y_nZ_m$ ziemlich genau vorauszu-

78) H. K. Hofmeister und J. R. VanWazer, J. inorg. nuclear Chem. 26, 1209 (1964).

79) H. Nöth und M. Kämper, unveröffentlichte Untersuchungen.

80) Die hier diskutierten δ_π^* -Werte sind naturgemäß mit nicht leicht abschätzbaren methodisch bedingten Fehlern behaftet. Dennoch dürfte aus ihnen folgen, daß die Resonanzenergie für die betrachteten BX_3 -Verbindungen entsprechend den δ_π^* -Werten von Stickstoff zu Fluor hin zunimmt.

berechnen. Damit ist es möglich, aus dem ^{11}B -Kernresonanzspektrum einer unbekannt Substanz oder einer Mischung von Substanzen ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

Zweitsubstituenten-Effekte⁸¹⁾

Zweitsubstituenten-Effekte bewirken im allgemeinen eine nur geringfügige Veränderung der chemischen Verschiebung; sie sind im wesentlichen vorauszusehen und lassen sich befriedigend deuten. Die größte Variation dieser Art beobachteten wir zwischen $\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (-23.3 ppm) und $\text{B}[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3$ (-28.8 ppm); in allen anderen Fällen ist die Differenz bei vergleichbaren Verbindungen wesentlich kleiner, so daß die chemische Verschiebung für einen Verbindungstyp als ziemlich charakteristisch gelten kann.

Die Verschiebung des Resonanzsignals für $\text{B}[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_3$ gegenüber $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ zu niedriger Feldstärke legt eine weitere Verminderung der π -Bindung als Folge zunehmender sterischer Hinderung nahe⁸²⁾. Ermöglicht man die Einebnung der Gerüst-atome zur maximalen Überlappung der p_z -Orbitale von B und N, so müßte das Resonanzsignal zu höherer Feldstärke wandern. Dies ist in der Tat der Fall, wenn man die δ -Werte für $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ und $\text{B}[\text{NHCH}_3]_3$ oder cyclische Aminoborane⁴²⁾ betrachtet. Die Einführung $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ an Stelle der CH_3 -Gruppen in $\text{B}[\text{NHCH}_3]_3$ führt zu $\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ und bewirkt eine weitere Abschirmung des Boratoms.

Auch in der Reihe der Alkoxyborane wandert das Resonanzsignal zu höherer Feldstärke, wenn wir die Methoxygruppen gegen tert.-Butyloxygruppen ersetzen. Man vergleiche hierzu die Werte für $\text{B}(\text{OR})_3$, $\text{R}'\text{B}(\text{OR})_2$ und $\text{R}'_2\text{BOR}$. Hierfür können wir ebenfalls wieder induktive Effekte verantwortlich machen. Dem Befund, daß die Methylborane gegenüber den Äthylverbindungen immer um 0.5 bis 4 ppm bei höherer Feldstärke absorbieren, können wir entsprechende Effekte in der ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie zur Seite stellen^{71,72)}. Die Erklärung, die CH_3 -Gruppe sei elektronegativer als ein H-Atom, dürfte für die Veränderungen beim Übergang $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2-\text{CH}_3$ unzureichend sein, wengleich sie prinzipiell den Trend wiederzugeben vermag. Auf Grund des induktiven Effektes der Methyl- und Äthylgruppen sollte man das Umgekehrte vermuten.

Im allgemeinen ist es schwer, von den zahlreichen Faktoren, die auf die chemische Verschiebung Einfluß nehmen, nur einen zu variieren. Als Versuch in dieser Richtung sind die erwähnten Untersuchungen von *Beachell* und *Beistel*¹¹⁾ zu werten, die eine lineare Beziehung zwischen δ und der Hammettschen σ -Konstanten für *p*-substituierte Arylborsäuren fanden. Ein umfassendes Studium von Zweitsubstituenten-Effekten kann also zusammen mit den Ergebnissen anderer Methoden wertvolle Aufschlüsse liefern.

⁸¹⁾ Hierunter werden die Effekte verstanden, die Atome oder Gruppen bewirken, die nicht direkt an das Boratom gebunden sind, also über mindestens zwei Bindungen auf das Boratom wirken.

⁸²⁾ Nach *H. J. Becher*, *Z. anorg. allg. Chem.* **287**, 285 (1956), sind die N-Atome in $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ sp^2 -hybridisiert und die BNC_2 -Ebenen gegenüber der BN_3 -Ebene gleichsinnig um $\sim 30^\circ$ tordiert.

Kopplungseffekte

Neben den chemischen Verschiebungen sind die Kopplungseffekte sowohl für die Bindungstheorie als insbesondere auch für Strukturaussagen wertvoll. Während die B—H-Kopplung praktisch immer zu beobachten ist, vermochten wir nicht bei allen untersuchten B—F-Verbindungen eine Auflösung des Resonanzsignals in die erwartete Linienzahl zu erreichen. Da dies insbesondere bei den Stickstoff enthaltenden Verbindungen der Fall war, dürften die Kernquadrupolwechselwirkungen von ^{11}B und ^{14}N , die auch für die relativ breiten ^{11}B -Signale verantwortlich sind, das Verschwinden der Multipllettstruktur des ^{11}B -Signals bewirken. Daneben sind vor allem auch rasch verlaufende Austauschreaktionen zu diskutieren.

B—F-Kopplung beobachteten wir nur bei den Verbindungen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BF}$ (125 Hz), $\text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_2$ (81 Hz), $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{BF}_2]_2$ (42 Hz), $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{N}-\text{BF}_2]_2$ (40 Hz), $[\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{F}]_2$ (72 Hz) und $\text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ (65 Hz). Keine B—F-Kopplung zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum der BF_3 -Addukte von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BF} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BF}_2]_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{F}$ sowie der Alkoxyborfluoride und monomeren Aminoborfluoride $\text{B}(\text{NR}_2)_{3-n}\text{F}_n$. Im Falle von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{BF}_2]_2$ ist es möglich, daß das durch die schlechte Löslichkeit der Substanz in Benzol bewirkte sehr kleine Signal/Rausch-Verhältnis die Beobachtung der B—F-Kopplung verhinderte*).

Die in den unsymmetrischen Dibor-Verbindungen zu erwartende B—B-Kopplung wurde in keinem Falle beobachtet.

Die vorliegende Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Ihnen gilt aufrichtiger Dank. Die Herren *G. Abeler*, *M. Kämper*, *Dr. P. I. Paetzold*, *H. Schick*, *W. Suchy* und *W. Regnet* stellten freundlicherweise einige Verbindungen zur Verfügung. Fräulein *Ch. Eberle* und Herr *G. Pfahler* unterstützten die präparativen Arbeiten. Ihnen sei auch an dieser Stelle gedankt.

Beschreibung der Versuche

a) Zu den Messungen

Die ^{11}B -Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian HA 100-NMR-Spektrometersystem bei einer Meßfrequenz von 32.1 MHz aufgenommen. Alle angegebenen chemischen Verschiebungen sind auf Borfluorid-Ätherat $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bezogen, welches in nahezu allen Fällen als externer Standard diente, indem es, in abgeschmolzene Kapillaren gefüllt, der Meßprobe im NMR-Röhrchen beigegeben wurde. Die Spektren wurden nach der Seitenbandtechnik ausgewertet. Durch wiederholte Aufnahme der Spektren mit verschiedenen Proben konnten die chemischen Verschiebungen auf ± 0.2 ppm eingengt werden. Die angegebenen Kopplungskonstanten haben ein Fehlermaximum von ± 2 Hz. Allerdings sind die Fehler bei den Phenylgruppen enthaltenden Boranen größer, da deren NMR-Signale zum Teil Halbwertsbreiten von über 1000 Hz besitzen. Auch die Resonanzsignale der Dibor-Verbindungen sind ungewöhnlich breit, wohl als Folge von Relaxationseffekten durch zwei Quadrupolkerne. Während die Halbwertsbreiten der meisten Borane unter 100 Hz liegen, verschärfen sich die Signale beim Übergang zum vierbindigen Bor. Allerdings sind die Signale der vierbindigen Bor-Verbindungen empfindlicher gegen Sättigungserscheinungen.

*) *Ann. b. d. Korr.* (28. I. 1966): In Tetrachloräthanlösung wurde das erwartete Triplet mit J_{BF} 38 Hz gefunden.

Der Lösungsmiteleinfluß auf die Lage der Signale bewegt sich im normalen Rahmen. Bei Flüssigkeiten wurde nur in wenigen Fällen zur Verschärfung der Signale mit wenig Lösungsmittel wie Äther oder n-Pentan verdünnt. Feste Verbindungen wurden in Form konzentrierter Lösungen im besten Lösungsmittel vermessen (vgl. die Tabellen).

Alle Messungen wurden bei 30° durchgeführt. Erhitzte Proben wurden unmittelbar nach Entfernung aus dem Heizbad vermessen. Messungen dieser Art liefern deshalb nur qualitativ zu wertende Beobachtungen, weil die Temperatur in der Probe nicht zu verfolgen war. Rasch verlaufende Prozesse wurden auf dem Oszillographen verfolgt.

Die angegebenen $\delta_{\text{Lit.}}$ -Werte sind oft auf andere Standardsubstanzen bezogen und wurden dementsprechend korrigiert.

b) *Präparatives*

Die Darstellungsmethoden der von uns vermessenen Verbindungen sind den Literaturstellen entnommen, die in den Tabellen bei den Substanzen vermerkt sind.

[400/65].
