

Wolfgang Beck, Werner Becker, Heinrich Nöth und Bernd Wrackmeyer

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Bor-Verbindungen, IV¹⁾

¹⁴N-Kernresonanzstudien an einfachen Amino-boranen²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 19. April 1972)

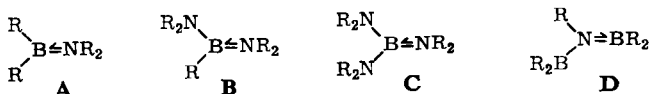
Chemische Verschiebungen $\delta^{14}\text{N}$ und Halbhöhenbreiten zahlreicher Amino-borane des Typs $\text{B}(\text{NR}_2)_3$, $\text{B}(\text{NHR})_3$, $\text{R}'\text{B}(\text{NR}_2)_2$, $\text{R}'\text{B}(\text{NHR})_2$, $\text{R}'_2\text{BNR}_2$, $\text{R}'_2\text{BNHR}$, R_2BNH_2 , $(\text{R}'_2\text{B})_2\text{NR}$ sowie einiger Hydrazinoborane und Dialkylamino-halogenborane werden mitgeteilt und im Zusammenhang mit $\delta^{11}\text{B}$ -Werten vergleichend diskutiert. Es ergibt sich eine mit zunehmender BN-Bindungsordnung fallende Abschirmung des ¹⁴N-Kernes. Nachbargruppen-Anisotropieeffekte, insbesondere der schweren Halogene, verstärken diesen Trend.

n.m.r. Investigations on Boron Compounds, IV¹⁾

¹⁴N-n.m.r. Studies on Simple Amino Boranes²⁾

Chemical shift data $\delta^{14}\text{N}$ and line width at half peak height for a considerable number of amino boranes of the types $\text{B}(\text{NR}_2)_3$, $\text{B}(\text{NHR})_3$, $\text{R}'\text{B}(\text{NR}_2)_2$, $\text{R}'\text{B}(\text{NHR})_2$, $\text{R}'_2\text{BNR}_2$, $\text{R}'_2\text{BNHR}$, R_2BNH_2 , $(\text{R}'_2\text{B})_2\text{NR}$, some hydrazino boranes and dialkylamino halogeno boranes are reported and discussed in connection with the $\delta^{11}\text{B}$ data of these compounds. A decrease in shielding of the ¹⁴N nucleus is observed with increasing BN bond order. Neighbour anisotropy effects as exerted by the heavier halogens add to this trend in the shielding.

¹¹B-Kernresonanzuntersuchungen an Bor-Verbindungen des Typs $\text{B}(\text{XR}'_n)_3$, $\text{RB}(\text{XR}'_n)_2$ und $\text{R}_2\text{B}(\text{XR}'_n)$, mit $\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{F}$, zeigten, daß sich die beobachtete chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ nicht aus additiven Beiträgen der Substituenten R und XR'_n ermitteln läßt. Wenn jedoch jedem Substituenten sogenannte σ - und π -Beiträge zur chemischen Verschiebung zugeordnet werden, dann führt deren Addition angenähert zu $\delta^{11}\text{B}_{\text{beobachtet}}$ ³⁾. Diese Aufschlüsselung fußt auf den heute für Boran-Derivate weitgehend gesicherten Bindungsvorstellungen⁴⁾. In der Reihe der Amino-borane repräsentieren die Formeln A–D Grenzstrukturen. In Übereinstimmung mit Kraftkonstanten, nimmt die B–N-Bindungsordnung in dieser Reihe von A nach D hin ab.



¹⁾ III. Mittel.: H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. organomet. Chem. 12, 23 (1968).

²⁾ Teile der Dissertation W. Becker, Univ. München 1971, und der Diplomarbeit B. Wrackmeyer, Univ. München 1971.

³⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966).

⁴⁾ E. L. Muetterties, The Chemistry of Boron, John Wiley, New York 1968.

Bislang vorliegende Strukturuntersuchungen an $B[N(CH_3)_2]_3$ ⁵⁾, $Cl_2BN(CH_3)_2$ ⁶⁾ und $(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ ⁷⁾ zeigen eine im wesentlichen trigonal-planare Anordnung der unmittelbar an das B-Atom gebundenen Atome auf. Auch die N-Atome sind planar von C- und B-Atomen umgeben. Man kann die N-Atome daher als sp^2 -hybridisiert ansprechen. Alle Strukturdaten weisen jedoch auf einen CNC-Bindungswinkel $<120^\circ$ hin. Je nach Verbindung liegt er zwischen 118° und 113° . Vergleichbar sind diese Resultate mit Strukturuntersuchungen an Dimethyläthylenen⁸⁾. Die Winkelverengung kann durch nichtbindende Wechselwirkungen interpretiert werden⁹⁾. Sie tritt dann auf, wenn zwei Methylgruppen an einem Atom gebunden sind, das an einer Doppelbindung beteiligt ist. In den Aminoboranen entsprechen die kurzen BN-Bindungsabstände – 1.431, 1.378 und 1.42 Å für die oben aufgeführten Aminoborane – Bindungsordnungen >1 . Sie belegen darüber hinaus einen geringeren Doppelbindungsanteil in der BN-Bindung eines Tris(amino)-borans verglichen mit einem Monoamino-boran¹⁰⁾. Von Bis(amino)-boranen fehlen bislang Strukturdaten.

Wie eingangs erwähnt, kann man die $\delta^{11}B$ -Daten der Aminoborane mit dem Doppelbindungscharakter der BN-Bindung interpretieren³⁾. Auch die Variation der Elektronegativität des Boratoms in den verschiedenen Typen von Aminoboranen¹⁾ steht damit im Einklang.

Eine weitere Bestätigung könnte die ^{14}N -Kernresonanzspektroskopie erbringen. Unter der Voraussetzung, daß die Abschirmung des Kerns der Elektronendichte am Kernort proportional ist, müßte der ^{14}N -Kern in Aminoboranen des Typs A schwächer abgeschirmt sein als in Aminoboranen C, denn die formale Bindungsordnung sinkt für diese Beispiele von 2.0 auf 1.33 ab. Nach MO-Berechnungen trägt das N-Atom in A eine geringere negative Ladung als in C¹¹⁾.

Im Gegensatz zu Kernresonanzmessungen am ^{11}B - und 1H -Kern werden Untersuchungen am ^{14}N -Kern durch mehrere Faktoren erschwert. Der ^{14}N -Kern besitzt einen Kernspin von 1, ein großes Kernquadrupolmoment und eine geringe Empfindlichkeit, die etwa ein Tausendstel der Empfindlichkeit für Protonen beträgt¹²⁾. Das Kernquadrupolmoment ermöglicht kurze Relaxationszeiten. Daher sind die Signalbreiten oft beträchtlich. Die Angaben von $\delta^{14}N$ -Werten sind bei großen Halbhöhenbreiten der Signale mit relativ großen Fehlern behaftet; widersprüchliche Literaturangaben finden dadurch eine einleuchtende Erklärung. Diesen augenscheinlichen Mangel an Präzision macht aber die Tatsache wieder wett, daß die $\delta^{14}N$ -Werte einen Bereich von ~ 1000 ppm überstreichen, verglichen mit nur ~ 150 ppm in der ^{11}B -Kernresonanzspektroskopie.

5) A. H. Clark und G. A. Anderson, Chem. Commun. [London] 1969, 1082.

6) F. B. Clippard jr. und L. S. Bartell, Inorg. Chem. 9, 2349 (1970).

7) G. J. Bullen und N. H. Clark, J. chem. Soc. [London] A 1970, 992.

8) L. S. Bartell und R. Bonham, J. chem. Physics 32, 824 (1960).

9) L. S. Bartell, J. chem. Ed. 45, 754 (1968).

10) H. Hess, Angew. Chem. 83, 505 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 518 (1972).

11) R. Hoffmann, Advances Chem. Ser. 42, 78 (1964).

12) J. A. Pople, W. G. Schneider und H. Bernstein, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance, Mc Graw Hill, New York 1959.

Die Abschirmung des ^{14}N -Kerns kann wie für andere Kerne durch den Ausdruck

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma_N$$

beschrieben werden. Dem paramagnetischen Term δ_p schreibt man den Hauptbeitrag zur chemischen Verschiebung zu. Er führt stets zu einer Minderung der Abschirmung. Nach der von *Jameson* und *Gutowski*¹³⁾ aufgestellten Beziehung hängt δ_p direkt von der Population des $2p$ -Niveaus ab und ist indirekt proportional der mittleren Anregungsenergie. Der Anisotropieeffekt σ_N liefert stets einen positiven Beitrag zur Abschirmung des N-Kernes. Während man früher annahm, daß der diamagnetische Term σ_d weitgehend konstant ist, ergaben die Untersuchungen von *Grinter* und *Mason*¹⁴⁾, daß dies in der ^{14}N -Kernresonanz sicher nicht der Fall ist, so daß σ_d einen nicht zu vernachlässigenden, teils sogar einen sehr beträchtlichen Anteil zur chemischen Verschiebung beiträgt.

Die Analyse der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte einfacher Aminoborane führte zu der Beziehung

$$\delta_{11\text{B}} = \delta_\sigma + \delta_\pi + \delta_N,$$

d. h. an die Stelle lokaler Abschirmungsbeiträge σ_p , σ_d und σ_N treten Verschiebungsbeiträge, die auf σ - und π -Bindungsanteile zurückgehen³⁾. Damit wurde eine Korrelation mit Bindungsvorstellungen aufgestellt, die prinzipiell möglich ist, da man den lokalen Term σ_p über Bindungseigenschaften nach dem MO-Modell berechnen kann¹⁵⁾. Überträgt man die für die ^{11}B -Kernresonanz an Aminoboranen abgeleiteten Vorstellungen auf die ^{14}N -Kernresonanz dieser Verbindungsklasse, dann ist zu erwarten, daß sich mit zunehmender BN-Bindungsordnung das ^{14}N -Kernresonanzsignal zu niedrigerem Feld verschieben müßte, da das ^{14}N -Atom an Elektronendichte zunehmend verarmt. Bei gegebenem Aminoboran-Typ müßten sich induktive und mesomere Effekte in entsprechenden Verschiebungen des ^{14}N -Signals äußern. Um diese Vorstellungen und die Nützlichkeit der ^{14}N -Kernresonanzmethode als analytische Methode in der Bor-Chemie zu überprüfen, haben wir zahlreiche Typen von BN-Verbindungen untersucht. Wir berichten hier zunächst über Kernresonanzmessungen an einfachen Aminoboranen.

Chemische Verschiebung $\delta^{14}\text{N}$ von Aminen

Die chemische Verschiebung $\delta^{14}\text{N}$ von Aminoboranen kann nur dann zu einer chemisch sinnvollen Aussage führen, wenn man ein geeignetes Bezugssystem wählt. Hierfür bieten sich die Amine und/oder die Carbonsäureamide an. Letztere haben den Vorteil, daß sie wie die Aminoborane über sp^2 -hybridisierte Stickstoffatome verfügen; jedoch stehen derzeit zu wenig Bezugsdaten zur Verfügung, so daß dieser wahrscheinlich zweckmäßigere Vergleich noch nicht möglich ist. Daher beschränken wir uns nachstehend auf die Amine. In Tab. 1 sind die von uns gemessenen $\delta^{14}\text{N}$ -Werte von Amininen, die Halbhöhenbreiten ihrer Signale sowie zum Vergleich Literaturwerte aufgeführt.

¹³⁾ C. J. Jameson und H. S. Gutowski, J. chem. Physics **40**, 1714 (1964).

¹⁴⁾ R. Grinter und J. Mason, J. chem. Soc. [London] A **1970**, 2196, vgl. auch die dort zit. Literatur.

¹⁵⁾ M. Karplus und J. A. Pople, J. chem. Physics **38**, 2803 (1963).

Tab. 1. Chemische Verschiebung $\delta^{14}\text{N}$ von Aminen
 (externer Standard: gesättigte, wäßrige NaNO_3 -Lösung)









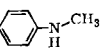
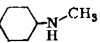
Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	Lösungs- mittel
NH_3	+376	150	Wasser
	+376	150	Äther
	+375 ^{a)}	—	Wasser
	+373.5 ^{b)}	—	—
CH_3NH_2	+375	425	Wasser
	+371	84	Äther
	+353 ^{a)}	—	Wasser/NaOH
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	+373	425	Wasser
	+367	110	Äther
	+355 ^{a)}	—	Wasser/NaOH
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	+365	—	Wasser
	+365	110	Äther
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	+365	487	Wasser
	+352	71	Äther
	+338 ^{a)}	—	Wasser/NaOH
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	+336	158	—
	+323 ^{a)}	—	Wasser/NaOH
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	+323	310	—
	+329 \pm 20 ^{a)}	—	—
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	+360	122	—
$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	+339	396	—
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	+340	72	—
$(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$	+308	122	—
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	+349	180	—
	+314 \pm 1 ^{a)}	—	—
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	+333	640	—
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	+316	2140	—
	+337 \pm 15	—	Äther
sek.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	+346	166	—
tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	+311	168	—
 -N-H	+344	214	—
	+340 \pm 5 ^{a)}	—	Äther
 -N-H	+343	390	—
 -N-H	+348	1630	CH_3OH
$\text{H}_3\text{C}\text{-N}$  -N-H	+344	640	—
 -N-H	+356	460	—
 -NH ₂	+323	1415	—
	+330 \pm 3 ^{a)}	—	—
	+319 ^{c)}	—	—
 -NH ₂	+338	263	—

Tabelle 1. Fortsetzung

Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	Lösungs- mittel
	+321	1070	—
	+323 +328 +328 \pm 4 ^{a)}	1370 — —	— Äther —
	+351	620	—
$\text{H}_2\text{N-NH}_2$	+312 \pm 20 ^{a)}	—	Wasser
$\text{CH}_3\text{NH-NH}_2$	{ +314 +290 }	{ 420 450 }	Äthanol (50 Mol-%)
$\text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$	+301	532	—
$(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$	{ +320 +284 }	{ 235 235 }	—

^{a)} D. Herbisian-Evans und R. E. Richards, *Molecular Physics* 8, 19 (1964).

^{b)} R. M. Schmidt, L. C. Brown und D. Williams, *J. molecular Spectroscopy* 2, 539 (1958).

^{c)} M. Box, N. Das und N. Chatterjee, *J. molecular Spectroscopy* 18, 32 (1965).

Grinter und Mason¹⁴⁾ diskutierten $\delta^{14}\text{N}$ -Werte für eine große Zahl verschiedener Stickstoff-Verbindungen. Nach ihrer Analyse gilt für Alkylamine und Alkylammoniumsalze, daß das freie Elektronenpaar am Stickstoff wahrscheinlich etwas besser abschirmt als das gebundene Elektronenpaar der NH-Bindung im Ammoniumsalz¹⁶⁾. Jeder Substituent trägt annähernd konstant und additiv zu σ_d und σ_p bei. Der σ_p -Beitrag steigt von der Methyl- zur Äthylgruppe an, und da $|\sigma_p| > \sigma_d$ verschiebt sich das ^{14}N -NMR-Signal sowohl mit steigender Länge der Alkylgruppe als auch mit steigender Zahl von Alkylgruppen im Amin oder Ammoniumsalz zu niedrigerem Feld.






Unsere Daten zeigen, daß das ^{14}N -Signal bei gleichem Amin-Typ umso stärker zu niedrigerem Feld verschoben wird, je stärker sich die Alkylgruppe verzweigt. Damit verbunden ist eine mäßige Aufschärfung des Signals, erkenntlich an der Abnahme seiner Halbhöhenbreite. Aus den Daten der Tab. 1 erkennt man außerdem, daß mit steigender Zahl von Alkylgruppen, insbesondere aber mit zunehmender Kettenlänge die Halbhöhenbreiten beachtlich größer werden, was naturgemäß die Genauigkeit der Bestimmung von $\delta^{14}\text{N}$ -Werten beeinträchtigt. Große Halbhöhenbreiten vereiteln häufig die Beobachtung getrennter ^{14}N -Signale in Verbindungen, die mehrere, magnetisch nicht äquivalente N-Atome besitzen. Ein typisches Beispiel dafür ist das *N*-Methyl-piperazin. Vergleicht man mit einfachen Alkylaminen, so sollte der Unterschied in $\delta^{14}\text{N}$ für die beiden N-Atome etwa 5 ppm betragen. Wir beobachteten jedoch nur ein einziges, breites Signal, wofür u. a. H-Brückenbindungen verantwortlich sind.

¹⁶⁾ Diese Folgerung ist noch nicht zwingend, da sich die Aussage auf reine Verbindungen bezieht und $\delta^{14}\text{N}$ stark auf Wasserstoffbrückenbindungen anspricht.

Tab. 2. $\delta^{14}\text{N}$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von Amino-alkyl- und Amino-phenyl-boranen

Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	Lösungs- mittel
1. Tris(amino)-borane				
1 $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	+365	500	-27.3 ³⁾	
2 $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$	+344	700	-28.7 ³⁾	
3 $\text{B} \left(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \square \\ \diagdown \end{array} \right)_3$	+338		-24.8	CH_2Cl_2
4 $\text{B} \left(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{hexagon} \\ \diagdown \end{array} \right)_3$	+332		-27.5	CH_2Cl_2
5 $\text{B} \left(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{hexagon with O} \\ \diagdown \end{array} \right)_3$	+309		-27.5	CH_2Cl_2
6 $\text{B}[\text{NHCH}_3]_3$	+352	570	-24.6	
7 $\text{B}[\text{NHC}_2\text{H}_5]_3$	+345	595	-23.7	
8 $\text{B}[\text{NHC}_3\text{H}_7]_3$	+336		-24.7	
9 $\text{B}[\text{NH-i-C}_3\text{H}_7]_3$	+326	960	-23.3	
10 $\text{B}[\text{NH-sek.-C}_4\text{H}_9]_3$	+326		-23.7	
11 $\text{B}[\text{NH-tert.-C}_4\text{H}_9]_3$	+293	790	-23.5	
12 $\text{BN}_3\text{C}_6\text{H}_{14}$ *)	+331	515	-22.0 ³⁾	Benzol
2. Bis(amino)-alkyl(bzw. aryl)-borane				
13 $\text{HB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	+339	244	-28.6 ³⁾	
14 $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	+337	308	-33.5 ³⁾	
15 $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	+337	400	-34.1 ³⁾	
16 $\text{C}_3\text{H}_7\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	+340	637	-34.4	
17 $\text{C}_4\text{H}_9\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	+333	845	-34.5	
18 $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	+282		-32.5 ³⁾	Benzol
19 $\text{HB}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	+291	960	-28.6 ³⁾	
20 $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	+296	625	-33.8 ³⁾	
21 $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	+297	735	-34.3	
22 $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	+285		-34.1	Benzol
23 $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$	+351	294	-31.7	
24 $\text{C}_4\text{H}_9\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$	+341	565	-32.2 ³⁾	
25 $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$	+314		-30.4	
26 $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHC}_2\text{H}_5)_2$	+300	314	-31.2	
27 $\text{CH}_3\text{B}(\text{NH-i-C}_3\text{H}_7)_2$	+293		-30.7	
3. Monoamino-dialkylborane				
28 $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	+296	156	-44.6 ³⁾	
29 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	+302	222	-45.7 ³⁾	
30 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	+307		-45.5 ³⁾	Benzol
31 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	+257		-41.8	Benzol
32 $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	+259	193	-44.9 ³⁾	
33 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	+262	235	-45.9 ³⁾	
34 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	+275		-42.7	Benzol
35 $(\text{CH}_3)_2\text{BNHCH}_3$	+282	149	-45.7	
36 $(\text{CH}_3)_2\text{BNHC}_2\text{H}_5$	+283	155	-45.6	
37 $(\text{CH}_3)_2\text{BNH-i-C}_3\text{H}_7$	+259	155	-45.3	
38 $(\text{CH}_3)_2\text{BNH-tert.-C}_4\text{H}_9$	+244	177	-45.1	

Tabelle 2. Fortsetzung

Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h\nu/2$ [Hz]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	Lösungs- mittel
39 $(\text{CH}_3)_2\text{BNHC}_6\text{H}_{11}$	+255	266	-45.3	
40 $(\text{CH}_3)_2\text{BNHC}_6\text{H}_5$	+255	284	-48.0	
41 $(\text{CH}_3)_2\text{BNHC}_6\text{H}_4(o\text{-CH}_3)$	+263	358	-44.5	
42 $(\text{CH}_3)_2\text{BN}$ 	+272	180	-44.9	
43 $(\text{CH}_3)_2\text{BN}$ 	+274	272	-44.8	
44 $(\text{CH}_3)_2\text{BN}$ 	+261	203	-43.8	
45 $(\text{CH}_3)_2\text{BN}$  N^+CH_3	{ +270 (a) +340 (b)	208	-43.8	
46 $(\text{CH}_3)_2\text{BN}$  $\text{NB}(\text{CH}_3)_2$	+258	387	-43.7	
47 $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_{11}$	+262	505	-45.0	
48 $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	+272	470	-46.5	
49 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BNH}_2$	+309	267	-48.3	
50 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BNH}_2$	+295	174	-48.7	
4. Hydrazino-borane				
51 $\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	+317 +273	270, 327	-23.1	CCl_4
52 $\text{CH}_3\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	+314 +248	— —	-30.8	Benzol
53 $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	+309 +217	— —	-45.5	Benzol
5. Diborylamine				
54 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NH}$	+250	150	-57.4 ³⁾	Benzol
55 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$	+253	480	-59.7	—
56 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NH}$	+240	—	-43.4 ³⁾ -40.8	CH_2Cl_2 Benzol
57 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$	+210	—	-53.5	CH_2Cl_2
6. Dialkylamino-halogen-borane				
58 $\text{ClB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	+337	396	-27.9 ³⁾	
59 $\text{BrB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	+280	190	-27.6 ³⁾	
60 $\text{JB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	+289	—	-25.0 ³⁾	
61 $\text{FB}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	+367	646	-22.6 ³⁾	
62 $\text{ClB}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	+304	688	-28.5 ³⁾	
63 $\text{BrB}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	+285	—	-28.4	
64 $\text{JB}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$	+271	—	-26.4	
65 $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	+297	215	-30.8 ³⁾	
66 $\text{Br}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	+259	305	-25.7 ³⁾	
67 $\text{J}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$	+255	391	-4.9 ³⁾	
68 $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	+265	230	-30.6 ³⁾	
69 $\text{Br}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	+247	570	-25.6	
70 $\text{J}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	+238	480	-0.5	
71 $\text{F}_2\text{BN}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$	+295	230	-17.2	

*) 1.8.10.9-Triazaboradecalin.

Untersucht man Amine nicht in Substanz oder wäßriger Lösung, sondern in Äther, so werden die Signale beträchtlich schärfer, meist unter Verschiebung des ^{14}N -Signals zu tieferem Feld. Ein Aufbrechen intermolekularer $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Brückenbindungen dürfte dafür die Ursache sein.

Die ^{14}N -Resonanzen cyclischer sekundärer Amine liegen alle bei etwas höherem Feld als die der entsprechenden offenkettigen Verbindungen. Die gesammelten Daten genügen für eine allgemeinere Interpretation noch nicht. Einen Abschirmungsverlust erleidet das ^{14}N -Atom auch durch Einführung aromatischer Reste; der Vergleich etwa von Cyclohexylamin mit Anilin belegt dies deutlich. Die beträchtlichen Linienbreiten phenylsubstituierter Amine erschweren die Angabe guter $\delta^{14}\text{N}$ -Werte.

Relativ scharfe Signale ermöglichen die Beobachtung zweier Signale bei den entsprechenden methylierten Hydrazinen. Durch Vergleich mit den $\delta^{14}\text{N}$ -Spektren der borylierten Hydrazine läßt sich zeigen, daß das bei tieferem Feld aufscheinende ^{14}N -NMR-Signal der NH_2 -Gruppe in $\text{CH}_3\text{NH-NH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$ zukommt, das bei höherem Feld dementsprechend dem methylierten N-Atom.

Aminoborane des Typs $\text{R}_{3-n}\text{B}(\text{NR}_2)_n$ und $\text{R}_{3-n}\text{B}(\text{NHR})_n$

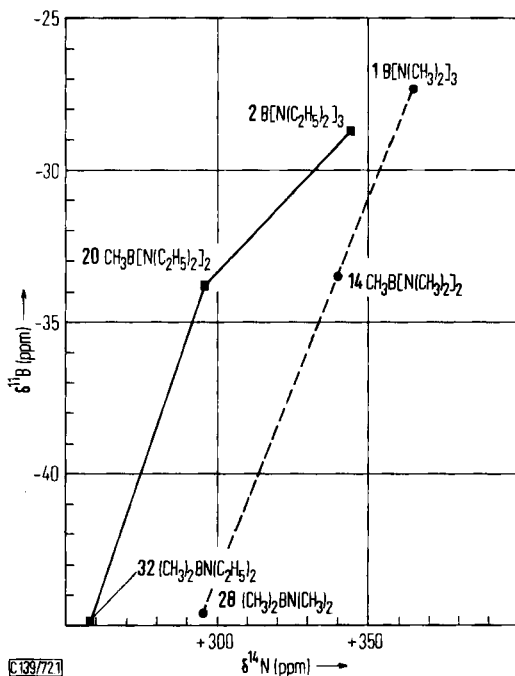
In Tab. 2 finden sich die ermittelten ^{14}N -Kernresonanzdaten einer Reihe von Amino-organyl-boranen. Ihre Inspektion lehrt 1), daß alle Signale, verglichen mit dem zugrunde liegenden Amin, zu tieferem Feld verschoben sind und 2), daß sich die ^{14}N -Resonanz in der Reihe **A**, **B**, **C** bei gleichem Amin-Rest zu höherem Feld verschiebt.

Dieser Trend bestätigt die eingangs aufgeführte Vorstellung, daß das N-Atom, etwa einer Dimethylaminogruppe, wegen der hohen Bindungsordnung der BN-Bindung in einer Verbindung des Typs **A** eine geringere negative Ladung trägt als in einer Verbindung vom Typ **C**. In einer stark vereinfachten Vorstellung kann man den Verbindungen des Typs **A**, **B** und **C** eine formale BN-Bindungsordnung von 2.0, 1.5 und 1.33 zuschreiben unter Voraussetzung planarer Gerüststruktur; sterische und elektronische Effekte, die gravierend in den Elektronenhaushalt dieser Systeme eingreifen können, bleiben dabei völlig unberücksichtigt. Jedoch folgt, daß beim Übergang von **A** nach **B** die Ladungsübernahme durch das N-Atom stärker sein müßte als von **B** nach **C**, in Übereinstimmung mit der größeren Differenz der Verschiebungsbeiträge $\Delta^{14}\text{N} = \delta^{14}\text{N}_{\text{B}} - \delta^{14}\text{N}_{\text{A}}$ verglichen mit $\Delta^{14}\text{N} = \delta^{14}\text{N}_{\text{C}} - \delta^{14}\text{N}_{\text{B}}$. Da die Dimethylaminogruppen in Verbindungen des Typs **A** und **C** planar und die CNC-Winkel vergleichbar groß sind, spiegelt die mit zunehmender BN-Bindungslänge ansteigende Abschirmung die Veränderung der σ_{d} - und σ_{p} -Terme wider.

Die Polarität der BN- σ -Bindung ($\text{B}-\overset{\delta+}{\text{N}}-\overset{\delta-}{\text{N}}$) ist jener der BN- π -Bindung ($\text{B}-\overset{\delta-}{\text{N}}-\overset{\delta+}{\text{N}}$) entgegengesetzt. Je größer der π -Beitrag zur Bindung, desto weniger polar ist diese. Nehmen wir an, daß die Polarität der σ -Bindung in allen drei Verbindungstypen **A**–**C** konstant sei, dann müßten die beobachteten $\delta^{14}\text{N}$ -Werte den durch π -Bindungseffekte hervorgerufenen Veränderungen der Abschirmungsparameter in erster Näherung proportional sein.

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von Amino-alkyl-boranen haben wir analog interpretiert. Folglich müßte ein direkter Zusammenhang zwischen $\delta^{14}\text{N}$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Daten bestehen. Wie

Abbild. 1 zeigt, erleiden beide Kerne einen Abschirmungsverlust mit sinkender Zahl von Aminogruppen je Boratom, Diborylamine des Typs **D** mit eingeschlossen. Der bereits erwähnte größere Sprung von $\Delta^{14}\text{N}$ von **A** nach **B** verglichen mit dem von **B** nach **C** gilt auch für $\Delta^{11}\text{B}$.



Abbild. 1. Korrelation von $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{11}\text{B}$ für Dimethylamino-borane $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ und Diäthylamino-borane $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_n$

Auffällig ist die nahezu vollständige Proportionalität in der Reihe der Dimethylamino-borane, verglichen mit dem Gang in der Reihe der Diäthylamino-borane. Während die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für die Verbindungspaare $\text{CH}_3\text{B}(\text{NR}_2)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{BNR}_2$ innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung von $\delta^{11}\text{B}$ liegen, weichen sie für $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ signifikant voneinander ab. Das B-Atom ist in **2** weniger gut abgeschirmt als in **1**. Die geringere Abschirmung interpretieren wir als eine durch den größeren Raumbedarf der Äthylgruppen verursachte stärkere Verdrillung der $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -Gruppen gegeneinander, verglichen mit den ebenfalls verdrillten $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen in **1**³⁾. Danach sollte der Mehrfachbindungsanteil in der BN-Bindung wegen weiter herabgesetzter Überlappung der p_2 -Orbitale an Bor- und Stickstoffatomen in **2** geringer als in **1** sein. Folglich müßte die Elektronendichte an den N-Atomen in **2** größer sein als in **1**. Nimmt man an, daß der Beitrag σ_p der CH_3 - und der C_2H_5 -Gruppe zur Abschirmung des N-Kernes in den beiden Aminoboran-Reihen gleich ist, so müßte die Differenz $\Delta^{14}\text{N}$ bei den vergleichbaren Verbindungspaaren konstant sein. Sie ist es jedoch nicht, wie folgende Zahlen zeigen: $\Delta^{14}\text{N}$ für $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ 21 ppm; für $\text{CH}_3\text{B}(\text{NR}_2)_2$ 41 ppm, für $(\text{CH}_3)_2\text{BNR}_2$ 37 ppm. Berücksichtigt man die Fehler in

der Ermittlung von $\delta^{14}\text{N}$, so weicht nur der Wert für die Tris(amino)-borane signifikant ab, und in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der ^{11}B -Kernresonanzmessung ist den N-Atomen in **2** eine höhere Elektronendichte zuzuschreiben. Der Ersatz einer $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -Gruppe durch eine CH_3 -Gruppe (**2** \rightarrow **20**) erbringt naturgemäß eine viel stärkere sterische Entlastung des Moleküls als in der Reihe der Dimethylaminoborane (**1** \rightarrow **14**). Die weitere Methylsubstitution (**20** \rightarrow **32**, **14** \rightarrow **28**) führt wohl für beide Aminoborane zu weitgehend eingeebneten Molekülgerüsten. Die beobachteten Abschirmungsverluste für die Bis- und Mono(dialkylamino)-borane gehen somit eindeutig auf die BN-Bindung zurück.

Der Organylrest R' beeinflusst die Lage des ^{14}N -NMR-Signals in den Dimethylamino- und Diäthylamino-boranen $(\text{R}_2\text{N})_{3-n}\text{BR}'_n$ ($n = 1, 2$) nicht. Alle Werte liegen innerhalb enger Bereiche. Jedoch führt die Einführung von $\text{R}' = \text{Phenyl}$ zu einer nicht unbeträchtlichen Tieffeldverschiebung des ^{14}N -Kernresonanzsignals. Sie findet sich auch beim Bis(methylamino)-phenyl-boran **25**. Da die B-Atome in den Amino-phenyl-boranen besser als in den Amino-alkyl-boranen abgeschirmt sind, kann dieser zusätzliche Abschirmungsverlust nicht auf einem stärkeren Beitrag der Phenylgruppe zu σ_p beruhen. Er könnte jedoch durch das magnetische Zusatzfeld, aufgebaut durch den Ringstrom der Phenylgruppe, verursacht sein.

Lehrreich erscheint uns auch ein Vergleich von $\Delta^{14}\text{N}$ -Werten, bezogen auf die freien primären und sekundären Amine. So findet man etwa eine Verschiebungsdifferenz

$$\Delta^{14}\text{N} = \delta^{14}\text{N}_{\text{HNR}_2} - \delta^{14}\text{N}_{(\text{CH}_3)_2\text{BNR}_2}$$

von 77 ± 5 ppm für die Dialkylamino-dimethylborane und entsprechend von 85 ± 5 ppm für Monoalkylamino-dimethylborane. Aus der Reihe fällt hier lediglich die Verbindung **38**.

Bei den Tris(amino)-boranen streuen die Differenzwerte

$$\Delta^{14}\text{N} = \delta^{14}\text{N}_{\text{H}_2\text{NR}} - \delta^{14}\text{N}_{\text{B}(\text{NHR})_3}$$

um 19 ± 5 ppm und für die Tris(dialkylamino)-borane findet man Werte von $+8$ bis -11 ppm. Der $\Delta^{14}\text{N}$ -Wert für das Tris(morpholino)-boran weicht allerdings beträchtlich ab.

Nach den oben geschilderten Effekten erfolgt

a) eine Hochfeldverschiebung, die durch erhöhte Ladungsdichte am Kernort hervorgerufen wird, durch den Übergang eines angenähert sp^3 -hybridisierten, pyramidalen N-Atoms in ein planares sp^2 -hybridisiertes N-Atom (Zunahme von σ_d^{14}).

b) eine Tieffeldverschiebung des ^{14}N -Kernresonanzsignals, verursacht durch den Doppelbindungsanteil in der BN-Bindung. Diese führt zu einer Absenkung der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie für die ‚freien‘ Elektronenpaare an den Stickstoffatomen, und damit zu einer Vergrößerung des σ_p -Terms.

c) eine Hochfeldverschiebung, die dann ins Gewicht fällt, wenn durch Verdrehung der R_2N -Gruppen gegen die $\text{C}_n\text{BN}_{3-n}$ -Ebene der π -Bindungsanteil in der BN-Bindung absinkt, d. h. der σ_p -Term bei etwa gleichbleibendem σ_d -Term kleiner wird. Dies gilt insbesondere für die Tris(dialkylamino)-borane.

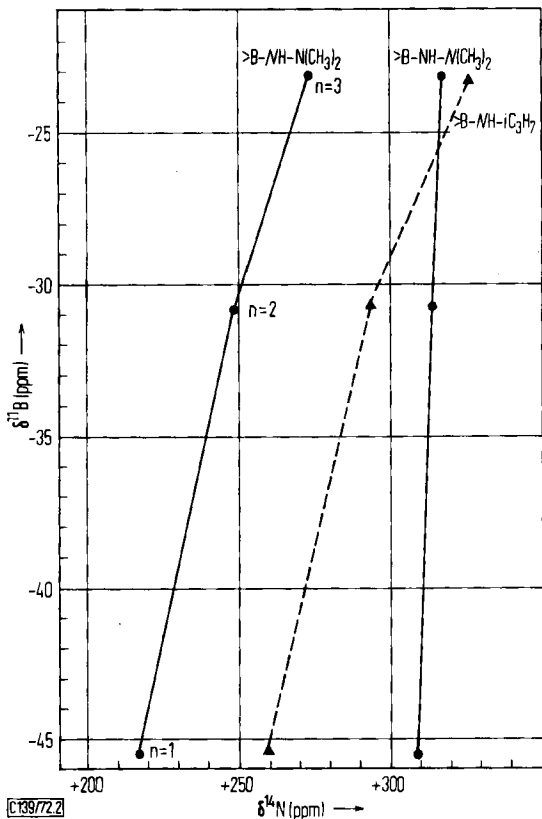
Insgesamt dominiert jedoch der durch die Zunahme von σ_p bedingte Abschirmungsverlust. Aus der Reihe fallen außer den Amino-phenyl-boranen noch das

Tris(morpholino)-boran **5** und das *N,N'*-Bis(dimethylboryl)-piperazin **46** mit Abschirmungsverlusten, die größer sind als erwartet. Die diesen Aminoboranen zugehörigen $\delta^{11}\text{B}$ -Werte sind jedoch „normal“.

Hydrazino-borane

Die Methylierung des Hydrazins zu $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$ bedingt magnetische Nichtäquivalenz der N-Atome. Die methylierten N-Atome erfahren im Gegensatz zu den N-Atomen der Methylamine einen Abschirmungsgewinn. Andererseits wird aber die ^{14}N -Resonanz der NH_2 -Gruppe durch die Methylsubstitution relativ stark beeinflusst. Daher können getrennte ^{14}N -Signale beobachtet werden.

Der Ersatz eines H-Atoms in einem Amin durch ein B-Atom bewirkt eine Tieffeldverschiebung des ^{14}N -Kernresonanzsignals. Substituiert man daher in Methylhydrazinen die H-Atome durch Dimethylboryl-Gruppen, so läßt sich die Nichtäquivalenz der beiden N-Atome noch besser als in den *N*-Methylhydrazinen nachweisen. Vergleicht man die Reihe $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ mit der isoelektrischen Reihe



Abbild. 2. $\delta^{14}\text{N}/\delta^{11}\text{B}$ -Diagramm von *N,N*-Dimethylhydrazino-methylboranen $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ und Isopropylamino-methylboranen $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}(\text{NH}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_n$

$(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}(\text{NH}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_n$, so übertrifft der Abschirmungsverlust $\Delta^{14}\text{N}$ ($n = 3 \rightarrow n = 1$) der Isopropylamino-borane ($\Delta^{14}\text{N} = 67$ ppm) jenen der *N,N*-Dimethyl-hydrazino-borane ($\Delta^{14}\text{N} = 56$ ppm). Dies spiegelt unseres Erachtens den Effekt von intramolekularen H-Brückenbindungen in $\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ wider, die auf Grund spektroskopischer Daten in dieser Verbindung vorliegen¹⁷⁾ und die wir für die Planarität ihres BN_6 -Gerüsts verantwortlich machen¹⁸⁾.

Die zunehmende Verarmung der NH-Gruppen an Elektronendichte in den Hydrazino-boranen $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ mit fallendem n wirkt sich induktiv auf die N-Atome der Dimethylamino-Gruppe aus. Abbild. 2 verdeutlicht diesen Effekt.

Tetraorganyldiborylamine

Substituiert man ein H-Atom eines Aminoborans $\text{R}_2\text{BNHR}'$ durch eine R_2B -Gruppe, dann liegen Diborylamine des Typs **D** vor. In ihnen wird das freie Elektronenpaar am Stickstoff von zwei B-Atomen durch π -Bindung beansprucht. Dies führt zu einem verstärkten Abzug von Elektronendichte an den N-Atomen, ohne daß das Boratom dadurch eine Abschirmung erreicht, wie sie etwa in den Aminoboranen $\text{R}_2\text{BNHR}'$ oder $\text{R}_2\text{BNR}'_2$ vorliegt. Das zu stark negativen Werten verschobene ^{14}N -NMR-Signal der Diborylamine belegt die verminderte Elektronendichte am N-Atom dieser Verbindungsklasse. Phenylgruppen am Bor-Atom erhöhen wie bei den Aminoboranen den Abschirmverlust, insbesondere bei $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$ (**57**). Eine eingehendere Diskussion von NMR-Daten dieses Verbindungstyps ist aber erst nach Vermessen weiterer Verbindungen und nach Kenntnis genauerer Strukturinformationen möglich.

Einfluß von B-Substituenten in Aminoboranen auf $\delta^{14}\text{N}$

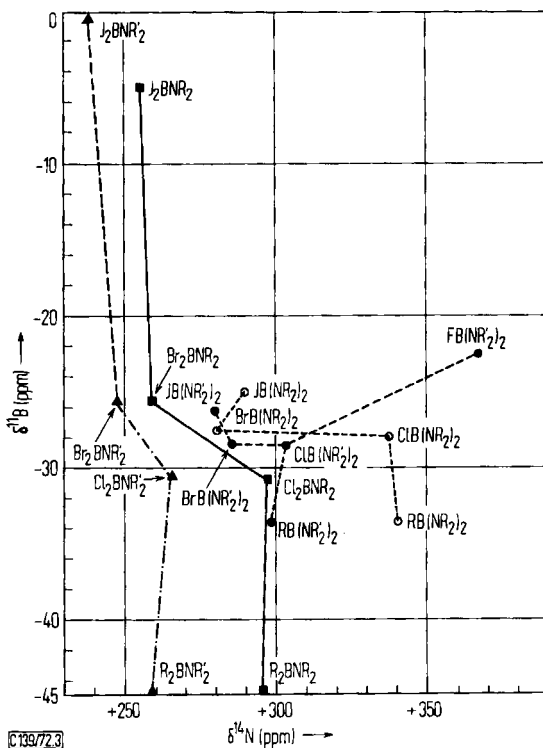
$\delta^{11}\text{B}$ -Werte von Boran-Derivaten können in vielen Fällen mit guter Näherung abgeschätzt werden. Wenn aber Substituenten aus höheren Perioden, etwa Br, J, S oder Se an das Boratom gebunden sind, versagen Additivitätsregeln, da vor allem der Einfluß des Nachbargruppeneffekts selbst näherungsweise nur schwer zu erfassen ist³⁾. Es handelt sich bei dem Nachbargruppeneffekt bekanntlich um einen Anisotropieeffekt, der das NMR-Signal des direkt an das Element aus der höheren Periode gebundenen Atoms zu hohem, die nicht direkt gebundenen hingegen zu niedrigerem Feld, verschiebt¹⁹⁾. Als typisches Beispiel seien die Dialkylamino-bordihalogenide genannt (vgl. Abbild. 3).

Die gemessenen $\delta^{14}\text{N}$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Tab. 2 (Abschnitt 6) belegen die Ausnahmestellung der Fluor-dialkylamino-borane. Deren $\delta^{14}\text{N}$ -Signale liegen bei beträchtlich höherem Feld als das analoge Methyl- bzw. Hydrido-Verbindungen. Der induktive Effekt des Fluors sollte eine Verminderung der Elektronendichte an den N-Atomen der Aminoborane bewirken, was zu einer Tieffeldverschiebung des ^{14}N -NMR-Signals führen sollte. Es ist aber bekannt, daß das Fluoratom in den Borfluoriden ebenso wie die N-Atome in den Aminoboranen an einer π -Rückbindung beteiligt ist, im Falle der Fluor-dialkylamino-borane also selbst die Elektronenlücke des B-Atoms mit beansprucht. Dies führt zur Schwächung der B-N-Bindung, die

¹⁷⁾ H. Nöth, Chem. Ber. **104**, 558 (1971).

¹⁸⁾ H. Nöth und R. Ullmann, unveröffentlichte Röntgenstrukturuntersuchung.

¹⁹⁾ H. Spiessicke und W. G. Schneider, J. chem. Physics **22**, 26 (1961).



Abbild. 3. Chemische Verschiebungen von Dialkylamino-halogen-boranen
(R = CH₃; R' = C₂H₅)

Tab. 3. Differenzwerte chemischer Verschiebungen einiger Dimethyl- und Diäthylamino-borane

a)	$\Delta = \delta_{X_2BN(CH_3)_2} - \delta_{XB[N(CH_3)_2]_2}$			$\Delta = \delta_{X_2BN(C_2H_5)_2} - \delta_{XB[N(C_2H_5)_2]_2}$				
	X	Δ^{14N}	Δ^{11B}	X	Δ^{14N}	Δ^{11B}		
	CH ₃	-44	-11.1	CH ₃	-37	-11.1		
	Cl	-40	-2.9	Cl	-39	-2.0		
	Br	-21	+1.9	Br	-38	+2.8		
	J	-34	+20.1	J	-33	+25.9		
b)	$\Delta = \delta_{XB(NR_2)_2} - \delta_{CH_3B(NR_2)_2}$			$\Delta = \delta_{X_2B NR_2} - \delta_{(CH_3)_2B NR_2}$				
	R	X	Δ^{14N}	Δ^{11B}	R	X	Δ^{14N}	Δ^{11B}
CH ₃	H	-1	+4.9		CH ₃	Cl	+1	+13.8
	Cl	-3	+5.6		CH ₃	Br	-37	+17.9
	Br	-60	+5.9		CH ₃	J	-41	+38.7
	J	-51	+8.5					
C ₂ H ₅	H	-5	+5.2		C ₂ H ₅	Cl	+6	+14.4
	F	+71	+11.3			Br	-18	+19.3
	Cl	+8	+5.3			J	-21	+44.4
	Br	-11	+5.4					
	J	-25	+7.4					

sich in der Hochfeldverschiebung des $\delta^{14}\text{N}$ -Signals äußert und im Falle der Verbindung **61** zu einer Abschirmung führt, die sogar besser ist als im freien Amin. Die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte entsprechender Dialkylamino-methyl-, äthyl- und chlor-borane sind innerhalb der Fehlergrenze gleich. Sie entsprechen dem weiter oben bereits diskutierten, im wesentlichen durch den $\text{BN}-\pi$ -Bindungsbeitrag und die sterischen Effekte diktierten Gang. In den $\delta^{14}\text{N}$ -Werten schlägt sich der von $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ nach $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ verkürzte BN -Abstand und die damit verknüpfte höhere BN -Bindungsordnung augenscheinlich nicht nieder.

Eine beträchtliche Verschiebung der ^{14}N -Signale zu niedrigem Feld findet man bei den Dialkylamino-brom- und -jod-boranen. Wir führen dies im wesentlichen auf den Nachbargruppen-Anisotropieeffekt zurück. Darüber hinaus kann aber sowohl eine stärkere BN -Bindung als auch eine Änderung von Bindungswinkeln eine Rolle spielen, die zur Deutung der Photoelektronenspektren von Dimethylamino-halogenboranen herangezogen wurden²⁰⁾.

Die Wirkung dieser Effekte einschließlich des Nachbargruppeneffekts der Halogene folgt aus einer Betrachtung der Differenzwerte $\Delta^{14}\text{N}$ und $\Delta^{11}\text{B}$ für die Verbindungspaare $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BX}/(\text{R}_2\text{N})_2\text{BCH}_3$ und $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BX}/\text{R}_2\text{NBX}_2$ (Tab. 3). Man erkennt eine Zunahme des Nachbargruppeneffekts aus den $\delta^{11}\text{B}$ -Daten in der Reihe $\text{R} \sim \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ und $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BX} < \text{R}_2\text{NBX}_2$ ³⁾. Im Gegensatz dazu stehen die für $\text{X} = \text{Br}$ und J stets negativen, mit -20 ppm bis -60 ppm beträchtlichen $\Delta^{14}\text{N}$ -Werte (Tab. 3, b). Besitzt die Gruppe X einen geringen Nachbargruppeneffekt und ist sie nicht am Aufbau von $\text{B}-\text{X}-\pi$ -Bindungen beteiligt, so stehen die korrespondierenden $\Delta^{11}\text{B}$ - und $\Delta^{14}\text{N}$ -Werte angenähert im Verhältnis von $1 : 4$ (vgl. die Werte in Tab. 3, a). Abweichungen von diesem Bezugswert kann man vor allem dem Anisotropieeffekt zuschreiben, der insbesondere für $\text{X} = \text{J}$, aber auch für $\text{X} = \text{Br}$, recht deutlich ist.

Soweit vergleichbare Verbindungspaare von Dimethylamino- und Diäthylamino-boranen vorliegen, weisen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BX}/\text{R}_2\text{NBX}_2$ nicht nur den gleichen Gang, sondern auch nahezu gleiche absolute Werte auf. Dies ist verständlich, da der Nachbargruppeneffekt bei gleichem X und gleicher Geometrie am B -Atom in beiden Reihen gleich sein sollte. $\Delta^{11}\text{B}$ besitzt für die Diäthylamino-borane mit Ausnahme des Wertes für $\text{X} = \text{CH}_3$ stets etwas größere absolute Werte als für Dimethylamino-borane, was möglicherweise auf einer etwas größeren Verdrillung der $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -Gruppe verglichen mit der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe, insbesondere in den Bis(amino)-boranen, beruht. Erstaunlich ist es daher, daß zwar die zugehörigen $\Delta^{14}\text{N}$ -Daten der Diäthylamino-boran-Reihe stets negativ und mit Ausnahme von $\text{X} = \text{J}$ mit -38 ± 1 ppm konstant sind (Tab. 3, a), im Gegensatz zu den Dimethylamino-boranen, die ebenfalls stets negative Differenzen aufweisen, aber eine größere Abhängigkeit von X zeigen, nämlich $\text{CH}_3 > \text{Cl} \gg \text{Br} < \text{J}$.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung unserer Arbeit und für ein Stipendium an den einen von uns (B. W.), der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe, der *Schering AG*, Werk Bergkamen, der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, und den *Bayer-Werken*, Leverkusen, für die uns zur Verfügung gestellten Chemikalien.

²⁰⁾ H. Bock und W. Fuss, Chem. Ber. **104**, 1687 (1971).

Beschreibung der Versuche

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte nach bekannten Methoden²¹⁾. Bezüglich Details sei auf die Diplomarbeit *B. Wrackmeyer* verwiesen²⁾. Die untersuchten Diborylamine stellte Herr Dipl.-Chem. *W. Storch* zur Verfügung.

Alle ¹⁴N-Kernresonanzmessungen wurden mit einem Varian-HA-100-Kernresonanzspektrometer bei einer Feldstärke von 23490 Gauss und einer Meßfrequenz von 7.226 MHz ausgeführt. Als externer Standard diente eine gesättigte wäßrige NaNO₃-Lösung. Der Probenkopf nahm Probenröhrchen von 8 mm Ø auf. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach der Seitenbandtechnik. Haupt- und Seitenband lagen bei den gegebenen Bedingungen um 279.4 ppm, entsprechend 2019 Hz auseinander. $\delta^{11}\text{B}$ -Werte beziehen sich auf BF₃·O(C₂H₅)₂ als externen Standard. Die Spektren wurden bei 32.9 MHz registriert.

Chemische Verschiebungen zu höherem Feld entsprechen einem positiven, chemische Verschiebungen zu niedrigerem Feld einem negativen Vorzeichen, bezogen auf das Standard-signal. Die Meßgenauigkeit beträgt bei den hier beschriebenen Aminoboranen durchschnittlich ± 2 ppm bei Halbhöhenbreiten bis zu 300 Hz, andernfalls ± 5 ppm. Die Fehlergrenze der Frequenzangabe für die Halbhöhenbreite beträgt bei Halbhöhenbreiten bis zu 100 Hz ± 5 Hz, zwischen 100 und 300 Hz ± 10 Hz, zwischen 300 und 600 Hz ± 15 Hz.

²¹⁾ *K. Niedenzu* und *J. W. Dawson*, Boron-Nitrogen Compounds, Springer Verlag, Berlin 1965.