

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Bor-Verbindungen, V<sup>1)</sup>

## **<sup>11</sup>B- und <sup>14</sup>N-Kernresonanzmessungen an Alkoxy-, Alkylthio- und 1-Pyrrolylboranen**

Heinrich Nöth\* und Bernd Wrackmeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1

Eingegangen am 30. November 1972

Die chemischen Verschiebungen  $\delta^{11}\text{B}$  und  $\delta^{14}\text{N}$  für Amino(alkoxy)- und Amino(alkylthio)-borane sowie für eine Reihe von 1-Pyrrolylboranen und verwandten Verbindungen werden diskutiert. Die beobachteten  $\delta^{14}\text{N}$ -Werte erlauben Aussagen über die relative Beanspruchung des freien Elektronenpaares der Stickstoffatome durch das Boratom sowie über den Einfluß induktiver und sterischer Effekte bei vergleichbaren Verbindungsreihen.

**Nuclear Magnetic Resonance Studies on Boron Compounds, V<sup>1)</sup>**

**<sup>11</sup>B and <sup>14</sup>N N.M.R. Measurements of Alkoxy-, Alkylthio- and 1-Pyrrolylboranes**

$\delta^{11}\text{B}$  and  $\delta^{14}\text{N}$  data for amino(alkoxy)- and amino(alkylthio)boranes as well as for a series of 1-pyrrolylboranes and related compounds are discussed. The  $\delta^{14}\text{N}$  data can be interpreted in terms of donation of the nitrogens free pair of electrons to the boron atoms as well as by the influence of inductive and steric effects, provided that only comparable series of compounds are discussed.

In der Reihe der (Dialkylamino)alkylborane  $\text{R}_{3-n}\text{B}(\text{NR}'_2)_n$  sinkt die magnetische Abschirmung sowohl für die Bor- als auch für die Stickstoffkerne mit abnehmendem Wert von  $n$ , wie die NMR-Spektren dieser Verbindungen lehren<sup>1-3)</sup>. Mit dem Abschirmungsverlust geht eine Zunahme der B—N-Bindungsordnung<sup>1,2)</sup> einher, die in erster Näherung einer Abnahme der Ladungsdichte am N-Atom entspricht<sup>4)</sup>.

Sterische Effekte, die eine maximale Überlappung der  $p_z$ -Orbitale von Bor- und Stickstoffatomen durch Verdrillen der  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppen verhindern, bewirken eine Hochfeldverschiebung des  $^{14}\text{N}$ -NMR-Signals<sup>1)</sup>. In der vorliegenden Untersuchung berichten wir über Kernresonanzmessungen an den Kernen  $^{14}\text{N}$  und  $^{11}\text{B}$  der Verbindungstypen  $\text{X}_{3-n}\text{B}(\text{NR}_2)_n$  sowie  $\text{R}(\text{X})\text{B}=\text{NR}_2$ , wobei die Substituenten X Atomen aus der 1. und 2. Achterperiode des Periodensystems entsprechen. Erstere ( $\text{X} = \text{F}, \text{O}, \text{N}$ ) sind zur (pp)- $\pi$ -Rückbindung fähig<sup>5)</sup>, wie dies etwa durch Kraftkonstanten

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972).

<sup>2)</sup> H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

<sup>3)</sup> W. Lipscomb und R. Eaton, Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Boron Compounds, Verlag Academic Press, New York 1969.

<sup>4)</sup> R. Hoffmann, Advan. Chem. Ser. **42**, 78 (1964).

<sup>5)</sup> J. Goubeau, Advan. Chem. Ser. **42**, 87 (1964); J. Kaufmann und J. R. Hamann, ebenda **42**, 96 (1964); D. R. Armstrong und P. G. Perkins, J. Chem. Soc. A **1969**, 1044; Theor. Chim. Acta **15**, 413 (1969).

belegt wird, während dies für letztere ( $X = \text{Cl}, \text{S}, \text{P}$ ) nicht oder nur im beschränkten Umfang gilt<sup>6,7)</sup>. Wir erhofften von dieser Untersuchung, Anhaltspunkte über die relative Inanspruchnahme der Elektronendichte der N-Atome in den BN-Bindungen zu gewinnen.

Geht man davon aus, daß in Boranen  $\text{BX}_{3-n}\text{Y}_n$  derjenige Substituent, der zur stärksten  $\pi$ -Bindung führt, die Elektronenlücke am Boratom bevorzugt absättigt, so könnte bei Aminoboranen  $\text{X}_{3-n}\text{B}(\text{NR}_2)_n$  die Lage des  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzsignals unmittelbar Auskunft über die BN-Bindung geben, denn nach *Witanowski et al.*<sup>8)</sup> ist am  $\text{sp}^2$ -hybridisierten N-Atom die chemische Verschiebung  $\delta^{14}\text{N}$  in erster Näherung direkt proportional der  $\pi$ -Elektronendichte an diesem N. Nach bislang bekannten Strukturuntersuchungen an Aminoboranen sind die N-Atome als  $\text{sp}^2$ -hybridisiert zu beschreiben. Unter diesen Gesichtspunkten betrachten wir nachfolgend die  $^{11}\text{B}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten von Aminoboran-Verbindungspaaren  $\text{R}_2\text{NBX}_2$  und  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BX}$  mit  $X = \text{F}/\text{Cl}, \text{RO}/\text{RS}$  und  $\text{R}_2\text{N}/\text{R}_2\text{P}$ . Wir normieren sie auf  $X = \text{CH}_3$ , da dieser Substituent eine (pp)- $\pi$ -Rückbindung ausschließt. Die Anzahl der vergleichbaren Verbindungspaare unterliegt allerdings einer natürlichen Einschränkung insofern, als viele der in Betracht kommenden Verbindungen zur Dimerisation (z.B. für  $X = \text{F}, \text{R}_2\text{P}$ ) oder zur Symmetrisierung ( $X = \text{F}, \text{RO}, \text{RS}$ ) neigen<sup>9)</sup>.

### Die chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$

Die an den Bor-Stickstoff-Verbindungen und einigen ihnen zu Grunde liegenden Aminen und N-Heterocyclen gemessenen chemischen Verschiebungen  $\delta^{11}\text{B}$  und  $\delta^{14}\text{N}$ , die nachfolgend diskutiert werden, sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Der Fehler für  $\delta^{11}\text{B}$  beträgt  $\pm 0.4$  ppm, während  $\delta^{14}\text{N}$  meist auf  $\pm 3$  ppm genau angegeben werden kann.

#### *Amino(alkoxy)- und Amino(alkylthio)borane*

Im Gegensatz zu Amino(alkyl)boranen und Aminohalogenboranen sind Amino(alkoxy)borane  $(\text{RO})_{3-n}\text{B}(\text{NR}'_2)_n$  noch unzureichend charakterisiert<sup>9)</sup>. Nach unseren allerdings noch unsystematischen Untersuchungen liegen sie, von Ausnahmefällen abgesehen, im Gleichgewicht mit den Endgliedern der Reihe  $\text{B}(\text{OR})_3$  und  $\text{B}(\text{NR}'_2)_3$  vor. Dies ist etwa für  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$  der Fall<sup>2)</sup>, nicht mehr jedoch für  $\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$  und  $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ <sup>10)</sup>. Diese Neigung zur Disproportionierung findet sich auch bei den (Dialkylamino)- und (Diarylamino)(alkylthio)boranen  $(\text{R}_2\text{N})_{3-n}\text{B}(\text{SR}')_n$ <sup>11)</sup>. Im Gegensatz dazu liegt das Ligandenaustauschgleichgewicht (1) bei den Amino-

6) *H. J. Becher*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **271**, 243 (1953); *W. Sawodny, A. Fadini und K. Ballein*, *Spectrochim. Acta* **21**, 995 (1965); *M. F. Lappert, M. R. Litzow, J. B. Pedley, P. N. K. Riley und A. Tweedale*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3105.

7) *W. Siebert, E. Gast und M. Schmidt*, *J. Organomet. Chem.* **23**, 329 (1970).








8) *M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski und Z. Grabowski*, *Tetrahedron* **28**, 637 (1972).

9) *H. Steinberg und R. J. Brotherton*, *Organoboron Chemistry*, Bd. II, John Wiley, New York 1966; *K. Niedenzu und J. W. Dawson*, *Boron-Nitrogen-Chemistry*, Springer Verlag, Berlin 1965.

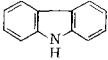
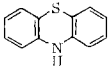
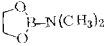
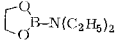

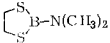

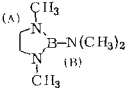

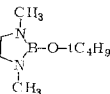
10) *I. Kronawitter und H. Nöth*, *Chem. Ber.* **105**, 2423 (1972).

11) *W. Siebert, F. R. Rittig und M. Schmidt*, *J. Organomet. Chem.* **22**, 511 (1970).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen  $\delta^{11}\text{B}$  und  $\delta^{14}\text{N}$  sowie Halbhöhenbreiten  $h_{1/2}$  der  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzsignale von einigen Aminen, N-Heterocyclen, gemischten Aminoboranen und von 1-Pyrrolylboranen

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}$ <sup>b)</sup> (ppm)	$h_{1/2}$ <sup>c)</sup> (Hz)	Lösungs- mittel <sup>d)</sup>	
1) <i>Amine und N-Heterocyclen</i>					
1	<chem>C.H3.NH-C.H2.C.H2-NH.C.H3</chem>	— +334 +338	470 290	— Äther	
2		— +385 +386	138 131	— Äther	
3		—	+344 <sup>1)</sup> 214 <sup>1)</sup>	—	
4		—	+297	266	Äther
5		—	+343 +345	430 350	— Äther
6		—	+234 +235 <sup>8)</sup> +232 <sup>8)</sup> +233 <sup>8)</sup>	232 172 550 40	<chem>CH2Cl2</chem> — Dioxan Methanol
7		—	+232 +224	1430 203	— Methanol
8		—	+252 +251 <sup>8)</sup> +246 <sup>8)</sup>	730 380	Äther Dioxan Methanol

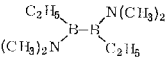
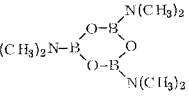
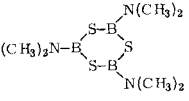
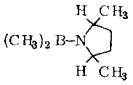
Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a}}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}^{\text{b}}$ (ppm)	$h_{1/2}^{\text{c}}$ (Hz)	Lösungs- mittel <sup>d</sup>
9 	—	+262 +260 <sup>8)</sup>	1500	Aceton (gesätt.)
10 	—	+310	733	Aceton
2) Gemischte Aminoborane				
11 	-24.7 <sup>f</sup>	+346	335	—
12 	-24.5	+310	340	—
13 	-24.5	+317	335	—
14 	-46.3	+304	570	—
15 	-43.5	+271	280	—
16 	-26.5 <sup>e</sup>	+326 (A) +361 (B)	560 280	—
17 	-24.1	+326	595	—
18 	-24.5	+329	610	—

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a}}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}^{\text{b}}$ (ppm)	$h\nu_{1/2}^{\text{c}}$ (Hz)	Lösungs- mittel <sup>d</sup>	
19		-24.7	+330	545	—
20		-31.2	+322	795	—
21		-32.4 <sup>e</sup>	+313	322	—
22		-33.5	+337	308	—
23		-31.8	+325	217	—
24		-30.6	+320	485	—
25		-32.6	+318	754	—
26		-43.6	+292	311	—
27		-36.6	+330	725	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
28		-34.5	+311	550	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

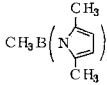
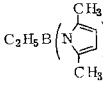
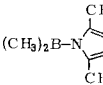
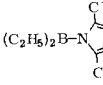
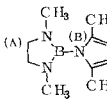
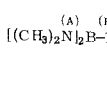
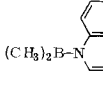
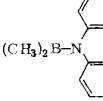
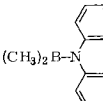
Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a}}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}^{\text{b}}$ (ppm)	$h_{1/2}^{\text{c}}$ (Hz)	Lösungs- mittel <sup>d</sup>
29 	-52.9	+283	472	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
30 	-21.0	+336	965	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
31 	-38.5	+295	—	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
32 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B-P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-36.1	+310	—	—
33 $\text{B}(\text{N} \triangle)_3$	-28.2	+352	670	—
34 $\text{B}(\text{N} \square)_3$	-24.8 <sup>1)</sup>	+338 <sup>1)</sup>	—	—
35 $\text{B}(\text{N} \text{hex})_3$	-25.1	+304	675	—
36 $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{N} \square)_2$	-30.8	+304	—	—
37 $(\text{CH}_3)_2\text{B-N} \square$	-44.9 <sup>1)</sup>	+272 <sup>1)</sup>	180	—
38 	-44.1	+228	300	—
39 $\text{B}(\text{N} \text{pent})_3$	-27.8	+207	—	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
40 $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{N} \text{pent})_2$	-34.8	+203	144	—

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a}}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}^{\text{b}}$ (ppm)	$h_{1/2}^{\text{c}}$ (Hz)	Lösungs- mittel <sup>d</sup>
41 $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array})_2$	-39.4	+200	249	--
42 $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array})_2$	-37.0	+195	216	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
43 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NB}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array})_2$	-26.5	g)		
44 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	-54.2 -56.2	+182 +182	- 79	-- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
45 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	-58.7 -56.4 -57.0	+185 - +183	105 - 105	-- $\text{CH}_3\text{CN}$ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
46 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	-48.4	+171	338	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
47 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}^{\text{(A)}}]_2\text{B}-\text{N}^{\text{(B)}} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	-26.4	+330 (A) +214 (B)	- 423	--
48 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{N}^{\text{(A)}} \\   \\ \text{B} \\   \\ \text{N}^{\text{(B)}} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	-26.4	+335 (A) +220 (B)	750 206	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
49 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \end{array}$	-25.2	+220	176	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
50 $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \end{array}$	-53.8	+201	142	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
51 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{B} \\   \\ \text{N}^{\text{(A)}} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	-34.4	+302 (A) +206 (B)	- 182	--
52 $\text{B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array})_3$	-30.5	+207	-	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a}}$ (ppm)	$\delta^{14}\text{N}^{\text{b}}$ (ppm)	$h_{1/2}^{\text{c}}$ (Hz)	Lösungs- mittel <sup>d)</sup>	
53		-45.2	+194	340	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
54		-47.5	+196	375	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
55		-60.3	+181	320	—
56		-64.0	—	—	—
57		-27.6	+314 (A) +218 (B)	—	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
58		-26.7	+320 (A) +205 (B)	—	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
59		-54.8	+206	251	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
60		-58.5	+207	—	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
61		-50.0	+217	1450	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>

a) Bezogen auf externen BF<sub>3</sub>·OR<sub>2</sub>-Standard.

b) Bezogen auf gesättigte wäßrige NaNO<sub>3</sub>-Lösung als externen Standard.

c) Falls keine Halbhöhenbreite für das <sup>14</sup>N-NMR-Signal angegeben ist, ist das Signal zu breit, um diese zu bestimmen. Der Fehler wird zu ±10% des angegebenen Wertes abgeschätzt.

d) Falls kein Lösungsmittel angegeben, erfolgte die Messung an der reinen Verbindung.

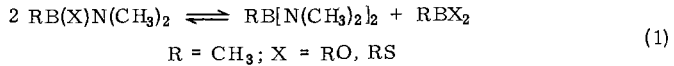
e) Literaturwert für 16  $\delta$  -26.1, für 21 -31.6 ppm; E. F. Rothgery, P. J. Busse und K. Niedenzu, Inorg. Chem. 10, 2343 (1971).

f) Literaturwert<sup>11)</sup> für 11  $\delta$  -25.2, für 14 -45.3 ppm.

g)  $\delta^{14}\text{N}$  ist nicht eindeutig zuzuordnen.



boranen  $\text{CH}_3\text{B}(\text{OR})\text{N}(\text{CH}_3)_2$  **23–25**,  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**26**) sowie  $\text{B}_2(\text{OCH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**28**) bei Raumtemperatur praktisch völlig auf der Seite dieser Verbindungen.



Bei erhöhter Temperatur verschiebt es sich insbesondere für **24** auf die Seite der symmetrischen Glieder.

Die Stabilität gegen Symmetrisierung wird, wie bereits bekannt und durch unsere Ergebnisse bestätigt, beträchtlich erhöht, wenn die O-, S- oder N-Atome Teile eines Ringsystems werden<sup>12)</sup>. So ist das 2-Dimethylamino-1,3,2-diazaborolidin **16** ebenso unzersetzt destillierbar wie die 2-Alkoxy-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidine **17–19**. Gleiches gilt auch für 1,3,2-Dithiaborolane, etwa für **14** (vgl. auch<sup>12)</sup>). Sicher sind mehrere Faktoren für diese Stabilitätsverhältnisse verantwortlich, etwa die Veränderungen der Bindungsstärken, sterische Faktoren, die Entropie. Beim gegenwärtigen Stand der Untersuchungen ist noch keine voll befriedigende, durch quantitative Untersuchungen abgesicherte Interpretation zu geben.

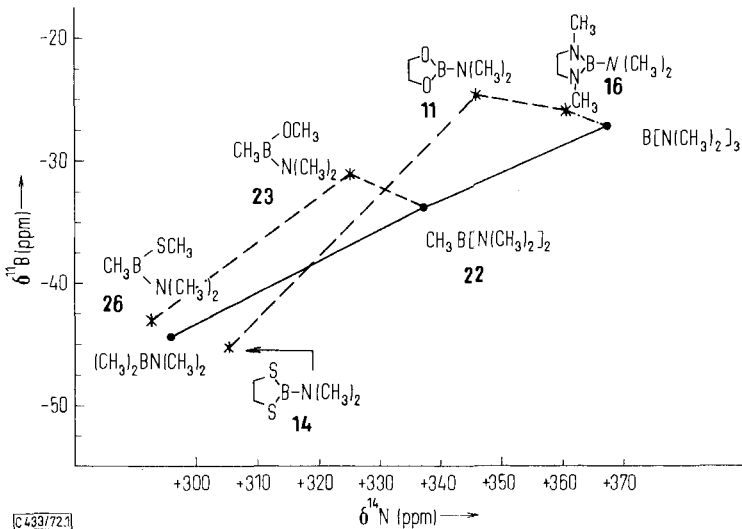


Abb. Korrelation der chemischen Verschiebungen  $\delta^{11}\text{B}$  und  $\delta^{14}\text{N}$  von Dimethylaminoboranen. Der Ersatz von  $\text{CH}_3$  in  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  durch zur  $\pi$ -Bindung mit dem Boratom fähigen Liganden  $\text{OR}$  und  $\text{NR}_2$  führt zur erhöhten Abschirmung der B- und N-Atome. Man beachte insbesondere den starken Abschirmungsverlust bei den Thioverbindungen im Vergleich zu den Oxa-Analogen

Ersetzt man in der Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  eine Methylgruppe gegen eine  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - bzw.  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe, so findet man den in der Abb. aufgezeigten Gang der

<sup>12)</sup> S. G. Shore, J. L. Crist, B. Lockman, J. R. Long und A. D. Coon, J.C.S. Dalton **1972**, 1123 (vgl. auch die dort zitierte Literatur).

$\delta^{11}\text{B}$ - und  $\delta^{14}\text{N}$ -Werte. Danach erfährt das Boratom erwartungsgemäß<sup>13)</sup> in der Verbindung  $\text{CH}_3\text{B}(\text{OCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**23**) eine größere Abschirmung als in  $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  (**22**). Für die Abschirmung der N-Atome ergibt sich das Umgekehrte. Wir schließen daraus auf eine geringere  $\pi$ -Elektronendichte am N-Atom in **23** im Vergleich zu **22** entsprechend einer stärkeren BN-Bindung in **23**. Der Ersatz der weniger elektronegativen  $\text{R}_2\text{N}$ -Gruppe durch die stärker elektronegative  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe erzwingt somit eine stärkere Beanspruchung des N-Atoms, die allerdings jene in  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  nicht erreicht. Man kann diesen Gang in Verbindung mit einer Zunahme der BN-Bindungsstärke bringen, die auf Grund schwingungsspektroskopischer Untersuchungen von  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  nach  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  hin zunimmt.

Derselbe Trend findet sich auch bei den entsprechenden Diboran(4)-Derivaten **27–29**. Wieder ist das Boratom in der Methoxyverbindung **28** am besten abgeschirmt, während die Abschirmung der N-Atome von **28** zwischen der von **29/27** liegt. Danach sollte die  $\pi$ -Elektronendichte an den N-Atomen in **28** kleiner und die BN-Bindung stärker als in **27**, jedoch schwächer als in **29** sein.

Einen geringen, dennoch aber deutlichen Einfluß nimmt die Substitution von  $\text{CH}_3\text{O}$  in **23** gegen  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$  (**24**) oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  (**25**) auf  $\delta^{11}\text{B}$  und  $\delta^{14}\text{N}$  in der Reihe  $\text{RO}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{BCH}_3$ . Für steigende Abschirmung des Bors ergibt sich die Reihe **25**, **23**, **24**, für die des Stickstoffs **25**, **24**, **23**. Die im Vergleich zu anderen Trialkoxyboranen bessere Abschirmung des B-Atoms in Tri-*tert*-butoxyboran wurde auf den induktiven Effekt der *tert*-Butylgruppe<sup>2,10)</sup> bzw. auf einen diamagnetischen Abschirmungseffekt<sup>13)</sup> zurückgeführt. Beide Effekte dürften zur Interpretation der NMR-Daten von **24** genügen. Die RO-Gruppe sollte in der Reihe **23**, **24**, **25** zunehmend durch nichtbindende Wechselwirkungen verdrillen, während die  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe stärker in die CBNO-Ebene eingeebnet wird, wie die Abnahme des  $\delta^{14}\text{N}$ -Wertes zeigt. Im Falle von **25** bewirkt der induktive Effekt der Phenylgruppe auch einen Abschirmungsverlust für das B-Atom.

Im Gegensatz zu den Verbindungen **23–25** bleiben bei den 2-Alkoxy-1,3,2-diazaborolidinen **17–19** die  $\delta^{11}\text{B}$ - und die  $\delta^{14}\text{N}$ -Werte nahezu konstant. Hierfür dürfte die Planarität des Ringsystems, das starke endocyclische Wechselwirkungen erlaubt<sup>14)</sup>, verantwortlich sein. Nach Dreiding-Modellen kann sich allerdings bereits die Methoxygruppe in **17** nicht mehr koplanar einstellen. Daher werden die Effekte, die von verschiedenen RO-Gruppen ausgeübt werden und die in dem flexibleren System der Alkoxy(dimethylamino)methylborane durchschlagen, durch das starre System des 1,3,2-Diazaborolidins einerseits und durch die bessere elektronische Balance von zwei BN-Bindungen durch das cyclische System weitgehend verhindert.

Dies folgt auch daraus, daß die  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für zahlreiche 2-Derivate des 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolidins nur einen Bereich von 8 ppm umfassen<sup>14,36)</sup>. Einer ebenfalls vergleichsweise geringen Variation unterliegen mit 22 ppm die  $\delta^{14}\text{N}$ -Daten der von uns untersuchten 1,3,2-Diazaborolidine **16–21** sowie **48**. Beide Datenreihen legen nahe, daß das cyclische System durch die verschiedenen Substituenten relativ

<sup>13)</sup> Der OR-Ligand schirmt besser ab als  $\text{NR}_2$ , obwohl die OR-Gruppe elektronegativer als die  $\text{NR}_2$ -Gruppe ist<sup>2)</sup>. Vgl. dazu auch F. A. Davies, I. J. Turch und D. N. Greeley, J. Org. Chem. **36**, 1300 (1971).

<sup>14)</sup> K. Niedenzu, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 146 (1970).

wenig beeinflusst wird. So belegt etwa die hohe Abschirmung des Stickstoffatoms der  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe in **16**, daß diese nicht koplanar mit dem Ringsystem sein kann<sup>1)</sup>. Die Abschirmung der Ringstickstoffatome ändert sich beim Ersatz der  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe gegen die  $\text{CH}_3\text{O}$ -Gruppe praktisch nicht. Nach Dreiding-Modellen müßte die 2,5-Dimethylpyrrolylgruppe in **57** noch stärker als die Dimethylaminogruppe in **16** verdrillt sein. Hierfür spricht sowohl die im Vergleich zu **16** geringere Abschirmung der Ring-N-Atome als auch das  $^{14}\text{N}$ -Signal des Dimethylpyrrolylrestes. Ein völlig planares Gerüst könnte nach Modellen jedoch im Pyrrolderivat **48** vorliegen. Dem entsprechen sowohl die Lage des  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzsignals bei  $-26.4$  ppm als auch der  $\delta^{14}\text{N}$ -Wert des Pyrrol-Systems. Zunehmend beansprucht werden die N-Atome des Diazaborolidinringes jedoch in der 2-Methylthio- und 2-Methyl-Verbindung **20** und **21**. Beide Substituenten eignen sich nur wenig oder nicht zur Rückbindung. Der Abschirmungsverlust beim Ersatz von  $\text{CH}_3\text{O}$  in **17** gegen  $\text{CH}_3\text{S}$  in **20** schlägt für das B-Atom mit 7.1 ppm, für die N-Atome aber nur mit 4 ppm zu Buche.

Wesentlich stärkere Veränderungen in der Abschirmung beider Atomkernsorten resultieren bei Systemen, die über eine einzige BN-Bindung verfügen. Diese offenbaren sich bereits bei den (Dimethylamino)methylboranen **22–26** und finden sich auch beim Ersatz der Sauerstoffatome im 2-Dimethylamino-1,3,2-dioxaborolan (**11**) gegen Schwefel (**14**). Die Substitution bewirkt eine Verschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals um 21.6 ppm und des  $^{14}\text{N}$ -NMR-Signals um 42 ppm zu niedrigerem Feld. Für die entsprechenden Pyrrolidinyilverbindungen **13** und **15** betragen die Verschiebungsdifferenzen 19 bzw. 46 ppm, und Analoges gilt auch für das Verbindungspaar Tris(dimethylamino)boroxin (**30**) und Tris(dimethylamino)borthiin (**31**) (17.5 bzw. 41 ppm). Allerdings ist das für diese Sechsringheterocyclus gefundene  $\Delta\delta^{11}\text{B}$  verglichen mit dem des Paares **11/14** merklich kleiner. Das Boratom im Borthiin **31** erfährt also eine bessere Abschirmung, was man mit der planaren Sechsringstruktur dieses Ringsystems<sup>15)</sup> in Verbindung bringen und als mögliches Indiz auf einen  $\pi$ -Anteil in der BS-Bindung ansehen kann. Aus allen Daten erfolgt, daß beim Ersatz von O gegen S der Stickstoff in den gemischten Aminoboranen stärker beansprucht wird. Dementsprechend sollte die BN-Bindung in (Alkoxy)aminoboranen schwächer als in (Alkylthio)aminoboranen sein.

#### *Aminohalogenborane und Aminophosphinborane*

Die  $\delta^{11}\text{B}$ - und  $\delta^{14}\text{N}$ -Werte von Aminohalogenboranen haben wir bereits diskutiert<sup>1, 2)</sup>. Die beachtliche Dimerisierungstendenz der Aminobordifluoride und die rasche Symmetrisierung von Bis(amino)borfluoriden vereitelt, z. T. apparativ bedingt<sup>16)</sup>, einen eingehenderen Vergleich sich entsprechender Aminoborfluoride und -chloride. Der Befund, daß  $\delta^{14}\text{N}$  (+367 ppm) von  $\text{FB}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  bei höherer Feldstärke als  $\delta^{14}\text{N}$  (+336 ppm) von  $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  liegt, kann nicht nur mit einer Verdrillung der  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -Gruppe mit  $\text{sp}^2$ -hybridisiertem N aus der  $\text{FBN}_2$ -Ebene

<sup>15)</sup> Z. V. Zvonkova, *Kristallografiya* 3, 564 (1958); L. H. Dahl und D. Wampler, Privatmitteilung an H. Vahrenkamp. H. Hess, Privatmitteilung, Februar 1973.

<sup>16)</sup> Unser Gerät erlaubt keine temperaturabhängigen  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzmessungen; daher konnten  $\delta^{14}\text{N}$ -Werte der bei höherer Temperatur monomer werdenden dimeren Aminoborane nicht gemessen werden.

interpretiert werden, sondern muß auch im Zusammenhang mit einer BF-Bindung der Bindungsordnung  $>1$  gesehen werden. Andernfalls sollte  $\delta^{14}\text{N}$  von  $\text{ClB}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  nicht um über 60 ppm im Vergleich zur Fluorverbindung zu niedrigerem Feld verschoben sein, d. h. daß relativ wenig Elektronendichte von den Stickstoffatomen zum Boratom in der Fluorverbindung abfließt im Gegensatz zur Chlorverbindung.

Zu einem ausführlichen Vergleich von Aminoboranen mit Aminophosphinoboranen<sup>17)</sup> bedarf es noch beträchtlicher präparativer Anstrengungen. Daher stellen wir hier nur  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  dem Phosphinoboran  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (**32**) gegenüber. B- und N-Atom von **32** sind um 88 bzw. 36 ppm weniger abgeschirmt. Dies entspricht dem erwähnten 1 : 4-Verhältnis<sup>1)</sup>, und so legen auch diese Daten nahe, daß das P-Atom keine  $\pi$ -Bindung zum Boratom tätigt.

### Tris(amino)borane

Die Lage des  $^{11}\text{B}$ -Signals bei den Tris(amino)boranen ist von der Verdrillung der Aminogruppen aus der  $\text{BN}_3$ -Ebene abhängig<sup>1,2,13)</sup>. Auch die  $\delta^{14}\text{N}$ -Werte dieser Verbindungen stehen mit dieser Vorstellung im Einklang<sup>1)</sup>. Unter dem Gesichtspunkt der Beanspruchung der Elektronendichte des Stickstoffs durch das Boratom in gemischten Aminoboranen untersuchten wir einige Tris(amino)borane, deren N-Atom Teil eines cyclischen Systems ist. Die diesen Aminoboranen zu Grunde liegenden Amine zeigen  $\delta^{14}\text{N}$ -Werte, die den entsprechenden offenkettigen Verbindungen nahekommen. So sind 2,5-Dimethylpyrrolidin (+297 ppm) mit Diisopropylamin (+308 ppm), Pyrrolidin (+344 ppm) und Pyrrolin (+343 ppm) mit Diäthylamin (+336 ppm<sup>1)</sup>) und Aziridin (+385 ppm) mit Dimethylamin (+373 ppm<sup>1)</sup>) vergleichbar. Der Einfluß des Kohlenstoffgerüsts auf  $\delta^{14}\text{N}$  ist somit bei offenkettigen und cyclischen Aminen ähnlich und gleichsinnig. Aziridin kommt eine Sonderstellung zu, denn sein N-Atom ist sehr gut abgeschirmt<sup>17a,b)</sup>.

Der Ersatz des NH-Wasserstoffatoms gegen den  $(\text{R}_2\text{N})_2\text{B}$ -Rest mindert meist die Abschirmung des N-Atoms<sup>1)</sup>. Während dieser Abschirmungsverlust  $\Delta\delta^{14}\text{N}$  im allgemeinen nur wenige ppm beträgt, was etwa auch für Tri-1-pyrrolidinylboran (**34**) ( $\Delta\delta^{14}\text{N} -6$  ppm) zutrifft, beobachtet man für Tri-1-aziridinylboran (**33**) und Tri-(3-pyrrolin-1-yl)boran (**35**) mit  $-33$  bzw.  $-40$  ppm beträchtliche Effekte, die möglicherweise auf erhöhte Ringspannung zurückzuführen sind. Diese ist zu erwarten, wenn, wie bei Aminoboranen üblich, das N-Atom in Richtung  $\text{sp}^2$  hybridisiert wird. In Übereinstimmung damit steht — zumindest für **33** — die relativ geringe Abschirmung des B-Atoms, obschon die nichtbindende Wechselwirkung kleiner als in  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$  sein könnte. Dieser durch Strukturuntersuchungen noch nicht abgesicherte Effekt spielt offensichtlich auch bei den Bis(amino)boranen noch eine gewisse Rolle, denn das B-Atom in Methyldi-1-pyrrolidinylboran (**36**) ist um 3 ppm stärker abgeschirmt als in  $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>1)</sup>. Zwischen Dimethyl-1-pyrrolidinylboran (**37**) und Dimethyl(2,5-dimethyl-1-pyrrolidinyl)boran (**38**) einerseits und Verbindungen

<sup>17)</sup> H. Nöth und W. Schrägle, Chem. Ber. **97**, 2218 2374 (1964); W. Becker und H. Nöth, ebenda **105**, 1962 (1972).

<sup>17a)</sup> R. L. Lichter und J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2495 (1972). — <sup>b)</sup> M. Witanowski und H. Januszewski, Can. J. Chem. **47**, 1321 (1969).

des Typs  $(\text{CH}_3)_2\text{BNR}_2$ <sup>1)</sup> andererseits fanden wir keine signifikanten Unterschiede. Danach nehmen sterische Effekte bei den bislang untersuchten Amino(dimethyl)-boranen offenbar einen nur geringen Einfluß auf  $\delta^{11}\text{B}$  und  $\delta^{14}\text{N}$ .

### 1-Pyrrolylborane

Die B–N-Bindungen von 1-Pyrrolylboranen zeichnen sich durch größere Reaktivität im Vergleich mit einfachen Aminoboranen aus<sup>18,19)</sup>. Außerdem sind 1-Pyrrolylborane ungleich stärkere Lewis-Säuren, so daß Addukte mit Aminen und Pyridin isoliert werden können<sup>18)</sup>. Der Grund hierfür ist in der relativ hohen Gruppen-elektronegativität des 1-Pyrrolylrestes (3.4) und damit verbunden einer vergleichsweise schwachen B–N-Bindung zu sehen, die sich in einer langwellig verschobenen B–N-Valenzschwingung ausdrückt<sup>19)</sup>.

1-Pyrrolylborane bieten sich nicht nur vom chemischen, sondern auch vom kernresonanzspektroskopischen Standpunkt aus für eine eingehende Untersuchung an: das <sup>11</sup>B-, insbesondere aber das <sup>14</sup>N-Kernresonanzsignal ist relativ scharf;  $\delta^{14}\text{N}$ -Angaben werden dadurch recht genau. Außerdem ist das N-Atom des Pyrrols bereits trigonal-planar, so daß bei der Bildung von 1-Pyrrolylboranen im Gegensatz zu den Alkyl(amino)boranen keine Umhybridisierung erfolgen muß. Dies sollte eine einfachere Interpretation der Daten erlauben.

Vom chemischen Standpunkt gesehen überraschte allerdings der für Tri-1-pyrrolylboran (**39**) gemessene  $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von  $-27.8$  ppm, der nahezu bei gleicher Feldstärke liegt wie jener von  $\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3$  ( $\delta^{11}\text{B} -27.3$  ppm), obschon der 1-Pyrrolylrest wesentlich elektronegativer als die Dimethylamino-Gruppe (2.5) ist. Der Abschirmungsverlust für das N-Atom beim Ersatz des H-Atoms der NH-Gruppe im Pyrrol gegen eine  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2\text{B}$ -Gruppe beträgt für **39** 27 ppm. Substituiert man das H-Atom des Dimethylamins durch  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}$ , so sinkt die Abschirmung des N-Atoms nur um 6 ppm. Wir erachten die Umhybridisierung am N-Atom des Dimethylamins als Hauptursache für diesen deutlichen Unterschied in den <sup>14</sup>N-chemischen Verschiebungen<sup>1)</sup>. Mit dem vergleichsweise starken Abschirmungsverlust am N-Atom bei gleichzeitiger hoher Abschirmung des B-Kerns in **39** steht nur eine weitgehend planare Anordnung der Pyrrolreste um das B-Atom im Einklang. Dieser Strukturvorschlag bedarf noch der röntgenstrukturanalytischen Sicherung. In Übereinstimmung mit diesem Vorschlag steht jedoch der kernresonanzspektroskopische Befund am Tris(2,5-dimethyl-1-pyrrolyl)boran (**52**). In ihm ist das B-Atom weniger gut, das N-Atom aber vergleichsweise besser abgeschirmt als in **39**. Aus sterischen Gründen verhindern die Methylgruppen eine koplanare Einstellung der 2,5-Dimethylpyrrolyl-Gruppen in der  $\text{BN}_3$ -Ebene. Dadurch wird die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen B-Atom und den Pyrrolylresten vermindert, was in der geringeren Abschirmung des B-Kernes zum Ausdruck kommt. Andererseits wird dadurch aber auch weniger Elektronendichte von den N-Atomen abgezogen, entsprechend einem kleineren Abschirmungsverlust.

Wie ein Vergleich der Pyrrolylborane mit den 2,5-Dimethylpyrrolylboranen **52**, **53** und **55** zeigt, sind die B-Atome in letzteren stets weniger gut abgeschirmt. Dies legt nahe, daß

<sup>18)</sup> R. Köster, H. Bellut und S. Hattorie, Liebigs Ann. Chem. **720**, 1 (1969).

<sup>19)</sup> P. Szarvas, J. Emri und B. Györi, Magy. Kem. Foly. **74**, 142 (1968).

selbst im (2,5-Dimethyl-1-pyrrolyl)dimethylboran (**55**) kein völlig planares System vorliegt, denn Molekülmodelle zeigen, daß durch nichtbindende Wechselwirkungen ein Herausdrehen des 2,5-Dimethylpyrrolyl-Restes aus der C<sub>2</sub>BN-Ebene erfolgen sollte.

Während bei den (Dimethylamino)alkylboranen  $\delta^{11}\text{B}$  auf die Kettenlänge des B-ständigen Alkylrestes relativ wenig anspricht — der Ersatz von Methyl gegen Äthyl erbringt mit 2 ppm Abschirmungsverlust den größten Effekt<sup>2)</sup> — hat die Kettenlänge bei den Alkyl-1-pyrrolylboranen einen merklich größeren Einfluß, wie eine Betrachtung von  $\delta^{11}\text{B}$ -Daten der Verbindungspaare **40/41**, **44/45**, **53/54** sowie **55/56** ergibt. Bei den 1-Pyrrolylboranen wirkt sich die Änderung des Alkylrestes stärker aus als bei den (2,5-Dimethyl-1-pyrrolyl)boranen. Dies werten wir als Hinweis dafür, daß es sich weniger um eine Veränderung der diamagnetischen Abschirmung als vielmehr um die Wirkung eines sterischen Effektes handelt, der eine Verdrillung des Pyrrolylrestes und damit eine Schwächung der BN-Wechselwirkung erzwingt.

Bietet man dem Boratom eines Pyrrolylborans außer dem Pyrrolylrest weitere, zur  $\pi$ -Bindung fähige Gruppen an, so übernimmt der 1-Pyrrolylrest bevorzugt die Funktion einer Elektronendichte abziehenden Gruppe. So liegt  $\delta^{14}\text{N}$  der Pyrrolylgruppe in Bis(dimethylamino)-1-pyrrolylboran (**47**) bei höherem Feld als in Mono-1-pyrrolylboranen,  $\delta^{14}\text{N}$  der Dimethylaminogruppen hingegen bei niedrigerem Feld als in Bis(dimethylamino)boranen. Wie bereits erwähnt, gilt dies auch für 1,3-Dimethyl-2-(1-pyrrolyl)-1,3,2-diazaborolidin (**48**). Allerdings manifestiert sich dieser Trend noch deutlicher beim (Dimethylamino)methyl-1-pyrrolylboran (**51**): die Abschirmung für das B-Atom entspricht einem RBN<sub>2</sub>-System. Die BN-Bindung der Pyrrolyl-B-Gruppe sollte auf Grund der  $\delta^{14}\text{N}$ -Werte der im Tri-1-pyrrolylboran (**39**) gleichen, während das <sup>14</sup>N-NMR-Signal der (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-B-Gruppe in **51** nur um 4 ppm bei höherem Feld liegt als in (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Somit fungiert im wesentlichen die Dimethylaminogruppe als Elektronendonator in **51**.

Diese Beispiele zeigen, daß beim Anbieten von zwei verschiedenen N-Systemen das B-Atom das stärker basische bevorzugt zur  $\pi$ -Bindung heranzieht. Die NMR-Daten der 1-Pyrrolylborane **43**, **57** und **58** unterstützen diese Ansicht. Schließlich bestätigt auch der Vergleich von **49** mit **50**, daß das Pyrrolyl-System erst dann zu einer stärkeren Abgabe von Elektronendichte bewogen wird, wenn die restlichen, am Bor gebundenen Liganden durch  $\pi$ -Wechselwirkung dazu nicht oder nur wenig geeignet sind.

#### *N-Dimethylboryl-substituierte Heterocyclen*

Der Ersatz des NH-Wasserstoffatoms in einem N-heteroaromatischen Ring gegen eine (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B-Gruppe ist mit einer Verschiebung von  $\delta^{14}\text{N}$  um 30–50 ppm zu niedrigerem Feld begleitet (vgl. **8**, **9** mit **59**, **60**). Bei aliphatischen Aminen erbringt diese Substitution hingegen ein  $\Delta\delta^{14}\text{N}$  von 60–90 ppm. Das (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B-substituierte Phentiazin **61** schließt sich mit  $\Delta\delta^{14}\text{N}$  von 93 ppm den aliphatischen Aminen an. Sein N-Atom nimmt somit nicht in dem Maße an der Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen teil wie etwa das N-Atom im Carbazol<sup>19a)</sup>. Dies folgt auch aus dem bei vergleichsweise hohem Feld liegenden <sup>14</sup>N-Signal. Aliphatische Amine und N-Heteroaromaten lassen sich somit durch Borylierung am Stickstoff eindeutig differenzieren.

<sup>19a)</sup> C. Boden und J. Silberg, *Advan. Heterocycl. Chem.* **9**, 321 (1968); P. Marsaw, *Acta Crystallogr.* **B 27**, 42 (1971).

Charakteristisch, wenngleich weniger gravierend, unterscheiden sich beide Gruppen in der Lage des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals der borylierten Verbindungen: Für Aminoborane  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NR}_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHR}$  findet man  $\delta^{11}\text{B}$  bei 44–47 ppm, für *N*-borylierte N-Heterocyclen bei 54–60 ppm.

Für die Förderung der vorliegenden Arbeit durch eine Sachbeihilfe sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* zu Dank verpflichtet, desgleichen dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Herrn *G. Schönauer* und Frau *F. Moser* danken wir für die elementaranalytischen Arbeiten. Für die sorgfältige Mitarbeit bei einem Teil der Versuche sei Herrn cand. chem. *W. Winterstein* auch an dieser Stelle gedankt. Herrn Prof. *P. Szarvas* (Débrecen) und Herrn Dr. *R. Köster* (Mülheim/Ruhr) wissen wir Dank für die uns zur Verfügung gestellten Präparate.

## Experimenteller Teil

Bezüglich Aufnahme und Auswertung der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzspektren verweisen wir auf die vorausgehende Arbeit<sup>1)</sup>.

Die Feuchtigkeits- und Oxidationsempfindlichkeit der meisten der hier beschriebenen Boran-Derivate erforderte das Arbeiten in einer trockenen Stickstoffatmosphäre. Die eingesetzten Stickstoff-Verbindungen waren handelsübliche Präparate, die nach Trocknen, Redestillation und NMR-spektroskopischer Reinheitskontrolle eingesetzt wurden; gleiches trifft für  $\text{BCl}_3$  und  $\text{BBr}_3$  zu;  $\text{BF}_3$  der BASF stand in einer Stahlflasche zur Verfügung. Die Verbindungen  $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ <sup>20)</sup>,  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$ <sup>21)</sup>,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$ <sup>22)</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BCl}_2$ <sup>22)</sup> sowie  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ <sup>23)</sup>,  $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$ <sup>24)</sup>,  $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>21)</sup> (**22**) und  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ <sup>25)</sup> erhielten wir nach Literaturvorschriften. Zur Verfügung standen darüber hinaus  $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ <sup>26)</sup> (**27**),  $\text{B}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>27)</sup> (**29**),  $\text{B}_2(\text{OCH}_3)_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>28)</sup> (**28**),  $[(\text{CH}_3)_2\text{NBO}]_3$ <sup>29)</sup> (**30**),  $[(\text{CH}_3)_2\text{NBS}]_3$ <sup>30)</sup> (**31**),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NC}_4\text{H}_9)_2$  (**42**),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BNC}_4\text{H}_9$ <sup>31)</sup> (**46**),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{NC}_4\text{H}_9(\text{CH}_3)_2]_2$ <sup>32)</sup> (**54**),  $\text{CH}_3\text{B}(\text{OCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <sup>33)</sup>,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <sup>17)</sup> (**32**),  $\text{B}(\text{NC}_4\text{H}_9)_3$ <sup>1)</sup> (**34**) sowie  $(\text{CH}_3)_2\text{BNC}_4\text{H}_9$ <sup>1)</sup> (**37**).

In Tab. 2 finden sich Name, Summenformel, Sdp., Schmp., erzielte Ausbeute und elementaranalytische Daten der untersuchten Verbindungen sowie die Darstellungsmethode. Letztere beschreiben wir exemplarisch jeweils anhand eines typischen Beispiels.

A) (*Dimethylamino*)methylphenoxyboran (**25**): 2.28 g  $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  (20 mmol) wurden mit 1.88 g (20 mmol) frisch dest. Phenol zunächst bei Raumtemp. bis zum Nachlassen der  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ -Entwicklung gerührt, dann 20 min auf 80° erhitzt. Die Vakuumdestillation lieferte 2.12 g (65%) **25** vom Sdp. 70–71°/1 Torr.

20) *P. I. Paetzold* und *W. Hansen*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345**, 79 (1966).

21) *H. Nöth* und *P. W. Fritz*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **322**, 297 (1963).

22) *H. Nöth* und *W. Storch*, *Synth. Inorg. Metal-Organ. Chem.* **1**, 197 (1971).

23) *E. E. Erickson* und *F. C. Gunderloy*, *J. Org. Chem.* **24**, 1161 (1959).

24) *A. B. Burg* und *R. I. Wagner*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3307 (1954).

25) *H. A. Skinner* und *N. B. Smith*, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2324.

26) *H. Nöth* und *W. Meister*, *Chem. Ber.* **94**, 509 (1961).

27) *H. Nöth* und *P. W. Fritz*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **325**, 129 (1963).

28) *H. Nöth* und *W. Meister*, unveröffentlichter Versuch, vgl. *W. Meister*, Dissertation, Univ. München 1963.

29) *J. Goubeau* und *H. Keller*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **267**, 1 (1951).

30) *E. Wiberg* und *W. Sturm*, *Z. Naturforsch.* **10b**, 109 (1955).

31) *G. Szarvas* und *P. Györi* stellten diese Verbindungen zur Verfügung.

32) Von Herrn Dr. *R. Köster* zur Verfügung gestellt.

33) *H. Vahrenkamp*, Diplomarbeit, Univ. München 1965.

B) *2-Diäthylamino-1,3,2-dioxaborolan* (**12**): 2.16 g 2-Dimethylamino-1,3,2-dioxaborolan (19.2 mmol) wurden mit 1.97 ml Diäthylamin (20 mmol) 4 h unter Rückfluß gekocht, danach wurde fraktioniert destilliert. Nach geringen Mengen der Ausgangsverbindungen gingen 1.9 g **12** (68 %) bei Sdp. 60°/20 Torr (Lit.<sup>34</sup>): 36°/0.4 Torr) als wasserklare Flüssigkeit über.

C) *1,3-Dimethyl-2-methylthio-1,3,2-diazaborolidin* (**20**): 10.6 g 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin<sup>35</sup> (80 mmol) wurden unter Rühren zu einer Suspension von 18 g Pb(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (60 mmol) in 100 ml Benzol getropft. Danñ wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt, vom Unlöslichen abgetrennt und das Lösungsmittel verjagt. Fraktionierte Destillation lieferte 7.8 g (68 %) farblose Flüssigkeit, Sdp. 93°/22 Torr.

D) *1,3-Dimethyl-2-dimethylamino-1,3,2-diazaborolidin* (**16**): In 10 g auf 100–120° erhitztes B(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (70 mmol) wurden langsam 6.16 g *N,N'*-Dimethyläthylendiamin (70 mmol) getropft. In relativ rascher Reaktion entwickelte sich Dimethylamin. Man erhitzte noch 3 h auf 130°. Die fraktionierte Destillation lieferte 7.75 g (78.5 %) farblose, klare Flüssigkeit vom Sdp. 30°/1 Torr (Lit.<sup>36</sup>): 33–34°/2 Torr).

E) *2-Methoxy-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin* (**17**): Zu 2.56 g 1,3-Dimethyl-2-methylthio-1,3,2-diazaborolidin (**20**) (17.8 mmol) fügte man unter Rühren bei Raumtemp. 0.72 ml absol. Methanol (18 mmol). Dabei wurde rasch Methanthiol freigesetzt. Beim Erwärmen wurden letzte Reste des Thiols im schwachen N<sub>2</sub>-Strom abgetrieben und in Bleiacetatlösung absorbiert. Die Destillation lieferte 1.86 g **17** (86 %) vom Sdp. 45°/22 Torr (Lit.<sup>35</sup>): 49–51°/12 Torr).

F) *1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidin* (**21**): Zur Mischung von 6.2 g *N,N'*-Dimethyläthylendiamin (70 mmol) und 14.15 g Triäthylamin (140 mmol) in 150 ml Äther wurden bei –78° langsam unter starkem Rühren 13 g CH<sub>3</sub>BBBr<sub>2</sub> (70 mmol) getropft. Die Reaktion verlief stark exotherm. Nach dem Auftauen kochte man 1 h unter Rückfluß, filtrierte und destillierte vom Filtrat den Äther. Die fraktionierte Destillation lieferte 5.56 g **21** (71 %) vom Sdp. 75°/130 Torr (Lit.<sup>14</sup>): 124°/738 Torr) als klare, farblose Flüssigkeit.

G) *tert-Butoxy(dimethylamino)methylboran* (**24**): 3.44 g (20 mmol) CH<sub>3</sub>B(O-*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub><sup>10</sup> und 2.30 g CH<sub>3</sub>B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> wurden gemischt. Nach 4 h zeigte das Protonenresonanzspektrum praktisch vollständigen Ligandenaustausch an. Bei der fraktionierten Destillation isolierte man die Ausgangsverbindungen: CH<sub>3</sub>B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Sdp. 42°/36 Torr, CH<sub>3</sub>B(O-*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, Sdp. 32–34°/12 Torr.

H) *(Dimethylamino)methyl(methylthio)boran* (**26**): 2.3 g (20 mmol) CH<sub>3</sub>B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und 2.4 g (20 mmol) CH<sub>3</sub>B(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurden vereinigt. Das <sup>11</sup>B-Kernresonanzspektrum zeigte, daß die Reaktion in wenigen min quantitativ zu **26** führte. Die Fraktionierung lieferte 3.8 g (81 %) wasserklare Flüssigkeit, Sdp. 39°/12 Torr.

I) *Tri-1-pyrrolylboran*<sup>18</sup> (**39**): Zu 6.55 g Triäthylamin-boran (57 mmol) tropfte man langsam unter kräftigem Rühren bei 105° 11.4 g Pyrrol (0.17 mol). Dabei entwich Wasserstoff; freigesetztes Triäthylamin wurde laufend abdestilliert. Der feste Rückstand lieferte bei der fraktionierten Sublimation bei 0.5 Torr drei Fraktionen, von denen sich die 1. als stark verunreinigtes **39** erwies<sup>37</sup>). Die wiederholte Sublimation der beiden anderen Fraktionen lieferte **39**, in dem <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch keine Verunreinigungen mehr nachgewiesen werden konnten; Schmp. 208–212° (Lit.<sup>18</sup>): 212°).

<sup>34</sup>) A. Meller und H. Maracek, Monatsh. Chem. **98**, 2336 (1967).

<sup>35</sup>) Tai-Tzer Wang, P. J. Busse und K. Niedenzu, Inorg. Chem. **9**, 2150 (1970).

<sup>36</sup>) K. Niedenzu, P. J. Busse und C. D. Miller, Inorg. Chem. **9**, 977 (1970).

<sup>37</sup>) Neben dem <sup>11</sup>B-NMR-Signal von **39** fand sich in dieser Fraktion ein weiteres bei  $\delta$  –2.55 ppm, das vierbindiges Bor anzeigt und aus einem schlecht aufgelösten Triplett bestand. Das Protonenresonanzspektrum zeigte CH<sub>2</sub>-Gruppen an. Möglicherweise handelt es sich bei der Verunreinigung um dimeres 1-Pyrrolyldimethylboran (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NBH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, das durch Hydrierung von Pyrrol entstand.



Tab. 2. Physikalische und analytische Daten der untersuchten Bor-Stickstoff-Verbindungen

Name	Methode	Sdp./Torr	Schmp.	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C <sup>a)</sup> H N
2-Dimethylamino-1,3,2-dioxaborolan ( <b>11</b> )	A	40°/22	—	60	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (114.9)	Ber. — — Gef. — —
2-Diäthylamino-1,3,2-dioxaborolan ( <b>12</b> )	B	60°/20	—	68	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (143.1)	Ber. 53.00 9.76 9.76 Gef. 49.63 9.52 9.62
2-(1-Pyrrolidinyl)-1,3,2-dioxaborolan ( <b>13</b> )	B	90—91°/23	—	72	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (141.1)	Ber. 51.00 8.50 9.93 Gef. 49.42 8.45 9.65
2-Dimethylamino-1,3,2-dithiaborolan ( <b>14</b> )	C	48—51°/1	—	74	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> BNS <sub>2</sub> (151.0)	Ber. — — — Gef. — — —
2-(1-Pyrrolidinyl)-1,3,2-dithiaborolan ( <b>15</b> )	K	71—73°/1	—	76	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> BNS <sub>2</sub> (173.1)	Ber. 41.63 6.96 8.09 Gef. 39.72 6.98 7.35
1,3-Dimethyl-2-dimethylamino-1,3,2-diazaborolidin ( <b>16</b> )	D	30°/1	—	78.5	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> BN <sub>3</sub> (141.0)	Ber. — — — Gef. — — —
2-Methoxy-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin ( <b>17</b> )	E	45°/22	—	86	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> BN <sub>2</sub> O (127.9)	Ber. 46.82 10.17 21.88 Gef. 46.69 10.50 22.19
2-tert-Butoxy-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin ( <b>18</b> )	E	80°/22	—	77	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> BN <sub>2</sub> O (170.0)	Ber. 56.47 11.17 16.45 Gef. 56.49 10.51 15.80
1,3-Dimethyl-2-phenoxy-1,3,2-diazaborolidin ( <b>19</b> )	E	125°/22	—	81	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> BN <sub>2</sub> O (190.0)	Ber. 63.18 7.89 14.74 Gef. 57.74 7.63 14.47
1,3-Dimethyl-2-methylthio-1,3,2-diazaborolidin ( <b>20</b> )	C	93°/22	—	68	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> BN <sub>2</sub> S (143.9)	Ber. 41.70 10.44 19.44 Gef. 41.56 9.04 19.48
1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidin ( <b>21</b> )	F	75°/130	—	71	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> BN <sub>2</sub> (112.0)	Ber. — — — Gef. — — —
(Dimethylamino)methoxymethylboran ( <b>23</b> )	G	87—89°/725	—	100	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> BNO (101.0)	Ber. — — — Gef. — — —

<sup>a)</sup> Die Verbrennungsanalyse lieferte teils wegen der hohen Hydrolyseempfindlichkeit, insbesondere aber dann, wenn die Organoborverbindungen *langsam* verbranntens insbesondere für C oft zu niedrige Werte trotz NMR-spektroskopischer Reinheit.

Tab. 2 (Fortsetzung)

Name	Methode	Sdp./Torr	Schmp.	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C	H	N
<i>tert</i> -Butoxy(dimethylamino)-methylboran (24)	G	b)	—	100	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> BN O (143.0)	Ber. —	—	—
(Dimethylamino)methylphenoxyboran (25)	A	70—71°/1	—	65	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> BN O (163.0)	Ber. 66.25	8.60	8.60
(Dimethylamino)methyl(methylthio)boran (26)	H	39°/12	—	81	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> BNS (117.0)	Ber. 41.05	10.34	11.97
Tri-1-aziridinylboran (33)	B	67—69°/22	—	41	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> BN <sub>3</sub> (139.6)	Ber. 51.66	8.60	37.25
Tri(3-pyrrolin-1-yl)boran (35)	B	77—80°/1	—	49	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> BN <sub>3</sub> (215.1)	Ber. —	—	19.50
Methylidi-1-pyrrolidinylboran (36)	B	88—90°/1	—	72.5	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> BN <sub>2</sub> (212.2)	Ber. 65.08	11.43	16.85
Dimethyl(2,5-dimethyl-1-pyrrolidinyl)boran (38)	K	53—56°/20	—	46	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> BN (211.1)	Ber. 70.00	13.12	10.22
Tri-1-pyrrolylboran (39)	I	—	208—212°	—	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> BN <sub>3</sub> (209.1)	Ber. 68.95	5.78	24.10
Methylidi-1-pyrrolylboran (40)	K	67°/10 <sup>-2</sup>	—	5	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> BN <sub>2</sub> (158.0)	Ber. 68.44	7.06	17.72
Dimethyl-1-pyrrolylboran (44)	L	42°/35	—	38	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> BN (106.9)	Ber. 67.50	9.37	13.05
Bis(dimethylamino)-1-pyrrolylboran (47)	L	42—43°/1	—	28	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> BN <sub>3</sub> (164.9)	Ber. 58.24	9.68	25.41
1,3-Dimethyl-2-(1-pyrrolyl)-1,3,2-diazaborolidin (48)	L	75—76°/1	—	64	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> BN <sub>3</sub> (163.0)	Ber. 58.91	8.58	25.78

b) Die farblose, flüssige Verbindung lieferte bei der Destillation CH<sub>3</sub>B(O-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub><sup>10)</sup> und CH<sub>3</sub>BN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>l. Sie wurde daher nur kernresonanzspektroskopisch charakterisiert.

Tab. 2 (Fortsetzung)

Name	Methode	Sdp./Torr	Schmp.	Ausb. (%)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen C H N
2-(1-Pyrrolyl)-1,3,2-dioxaborolan (49)	M	67—69°/1	—	75	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> BN <sub>2</sub> (137.0)	Ber. 52.50 5.84 10.21 Gef. 51.36 5.95 11.42
2-(1-Pyrrolyl)-1,3,2-dithiaborolan (50)	L	—	60—63°	42	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> BNS <sub>2</sub> (169.0)	Ber. 42.55 4.76 8.28 Gef. 42.24 4.94 8.22
(Dimethylamino)methyl-1-pyrrolylboran (51)	B	36°/1	—	26	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> BN <sub>2</sub> (136.0)	Ber. 60.09 9.55 20.60 Gef. 58.28 10.08 20.90
Tris(2,5-dimethyl-1-pyrrolyl)boran (52)	N	106—112°/10 <sup>-3</sup>	—	32.5	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> BN <sub>3</sub> (293.21)	Ber. 73.67 8.19 14.32 Gef. 68.77 8.17 14.00
Bis(2,5-dimethyl-1-pyrrolyl)-methylboran (53)	L	—	50—55°	4.5	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> BN <sub>2</sub> (213.0)	Ber. 62.03 8.92 13.12 Gef. 61.68 8.23 12.15
(2,5-Dimethyl-1-pyrrolyl)-dimethylboran (55)	L	32°/1	—	21	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> BN <sub>2</sub> (136.9)	Ber. 72.20 10.53 10.53 Gef. 71.70 10.62 9.23
2-(2,5-Dimethyl-1-pyrrolyl)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (57)	L	77—79°/1	—	44	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> BN <sub>3</sub> (191.0)	Ber. 62.87 9.43 21.95 Gef. 64.11 9.91 21.01
Bis(dimethylamino)(2,5-dimethyl-1-pyrrolyl)boran (58)	L	36°/1	—	44	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> BN <sub>3</sub> (193.0)	Ber. 60.09 9.55 20.60 Gef. 58.28 10.08 20.90
1-Indolyl-dimethylboran (59)	K	66—67°/1	—	78.2	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> BN (157.0)	Ber. 76.30 7.63 8.95 Gef. 75.37 7.82 9.19
9-Carbazolyl-dimethylboran (60)	K	—	179—181°	55.4	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> BN (207.0)	Ber. 81.20 6.82 6.82 Gef. 78.75 6.20 6.73
Dimethyl-10-phenothiazinylboran (61)	K	131—135°/1	—	43.7	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> BNS (239.0)	Ber. 67.50 6.51 6.51 Gef. 67.95 6.30 5.75

e) Das <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektrum zeigte das Protonenverhältnis H<sub>Ring</sub>:CH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>B = 2:6:6 korrekt an.

K) *1-Indolyldimethylboran* (**59**): 6.0 g Indol (51 mmol) suspendierte man in 60 ml Cyclohexan und tropfte unter kräftigem Rühren bei Raumtemp. 32.7 ml einer 1.57 M  $\text{LiC}_4\text{H}_9$ -Lösung in Hexan zu. In exothermer Reaktion bildete sich *N*-Lithioindol, zu dem innerhalb von 10 min 4.5 ml Dimethylborbromid (50 mmol) in 10 ml Hexan getropft wurden. Nach 3 stdg. Rühren erhitze man 1 h zum Rückfluß, entfernte das Unlösliche und fraktionierte: 6.28 g (78%) vom Sdp.  $66-67^\circ/1$  Torr.

L) *2-(1-Pyrrolyl)-1,3,2-dithiaborolan* (**50**): Zur Suspension von 7.8 g Pyrrolkalium (74.4 mmol) in 80 ml Benzol tropfte man bei Raumtemp. 9.65 g 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan (70 mmol). Nach  $1/2$  stdg. Rühren filtrierte man vom rasch absitzenden Unlöslichen ab und verjagte vom Filtrat das Benzol. Der braune, feste Rückstand ergab nach Sublimation bei  $60^\circ/1$  Torr farblose Kristalle. Ausb. 5.25 g (42%), Schmp.  $60-63^\circ$ .

M) *2-(1-Pyrrolyl)-1,3,2-dioxaborolan* (**49**): 2.7 g Tri-1-pyrrolylboran (14 mmol), in 20 ml Benzol wurden zum Rückfluß erhitzt und dann mit 0.8 ml Glykol in 5 ml Benzol versetzt. Nach 2 h destillierte man Benzol, danach Pyrrol ab. 1.4 g **49** (75%) gingen anschließend bei  $67-69^\circ/1$  Torr über.

N) *Tris(2,5-dimethyl-1-pyrrolyl)boran* (**52**): Eine Lösung von 11.41 g 2,5-Dimethylpyrrol (119.3 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran wurde langsam mit 12.6 ml einer Lösung von Boran(3) in Tetrahydrofuran (3.19 mmol/ml) versetzt. In exothermer Reaktion entwickelte sich Wasserstoff. Nach 24 stdg. Rückflußkochen wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Die Destillation des braunschwarzen Rückstandes lieferte 2,5-Dimethylpyrrol sowie bei  $106-112^\circ/10^{-3}$  Torr 3.81 g (32.5%) **52** als farbloses wachsartiges Produkt.

[433/72]