

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Borverbindungen, VII¹⁾

¹¹B- und ¹⁴N-Kernresonanzstudien an tetrakoordinierten Bor-Stickstoff-Verbindungen

Heinrich Nöth* und Bernd Wrackmeyer

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

Eingegangen am 10. April 1974

Die chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$ einer großen Zahl von tetrakoordinierten Bor-Stickstoff-Verbindungen werden mitgeteilt und diskutiert. Es besteht eine nahezu lineare Korrelation zwischen den $\delta^{14}\text{N}$ - bzw. $\delta^{11}\text{B}$ -Werten der R_3B -Addukte ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) aliphatischer Amine und den $\delta^{13}\text{C}$ -Daten der mit diesen Addukten isoelektronischen und isosteren Alkanen. Außerdem geben die $\delta^{14}\text{N}$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Daten von R_3B -Addukten ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) mit N-Heteroaromaten (Azinen, Azolen) Auskunft über ihre Stabilität und Struktur.

Nuclear Magnetic Resonance Studies on Boron Compounds, VII¹⁾

¹¹B and ¹⁴N N.M.R. Studies on Tetracoordinated Boron Nitrogen Compounds

¹¹B and ¹⁴N chemical shifts for many tetracoordinated boron nitrogen compounds are reported and discussed. There is a nearly linear relationship for $\delta^{14}\text{N}$ or $\delta^{11}\text{B}$ of R_3B adducts ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$) of aliphatic amines and $\delta^{13}\text{C}$ of alkanes isoelectronic and isosteric with these adducts. Furthermore, $\delta^{14}\text{N}$ and $\delta^{11}\text{B}$ data of R_3B adducts ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) of N-heteroaromatic systems (azines, azoles) give information related to their stability and structure.

¹¹B-Kernresonanzuntersuchungen an Verbindungen des tetrakoordinierten Bors ergaben, daß die ¹¹B-NMR-Signale im Vergleich zu dreifach koordinierten Verbindungen deutlich hochfeldverschoben sind^{2,3)}. Messungen der ¹³C-Kernresonanz an Alkanen, Alkenen und Carbenium-Ionen führten zu analogen Ergebnissen⁴⁾. In beiden Fällen kann man den Abschirmungsgewinn bei erhöhter Koordination und der damit zwangsläufig verbundenen Änderung der Geometrie auf einen kleineren Beitrag des paramagnetischen Terms σ_p zur Gesamtabschirmung zurückführen. Nöth und Vahrenkamp³⁾ sowie Spielvogel und Purser⁵⁾ fanden lineare Beziehungen zwischen $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{13}\text{C}$ von Boranaten³⁾ und Amin-Boranen⁵⁾ einerseits und Alkanen andererseits sowie zwischen den paarweise additiven Parametern⁶⁾ und Substituentenparametern⁷⁾

¹⁾ VI. Mitteil.: H. Nöth, W. Tinhofer und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 107, 518 (1974).

²⁾ G. R. Eaton und W. N. Lipscomb, NMR-Studies of Boron Hydrides and Related Compounds, W. A. Benjamin Inc., New York 1968.

³⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966), vgl. die dort zitierte Literatur.

⁴⁾ G. C. Levy und G. L. Nelson, Carbon 13 NMR for Organic Chemists, J. Wiley Interscience, New York 1972.

⁵⁾ B. F. Spielvogel und J. M. Purser, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5294 (1967).

⁶⁾ B. F. Spielvogel und J. M. Purser, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4418 (1971).

⁷⁾ B. F. Spielvogel und J. M. Purser, Inorg. Chem. 7, 2156 (1968).

beider Kerne. Derartige lineare Korrelationen bestehen nach unseren Untersuchungen auch zwischen $\delta^{11}\text{B}$ von Boran-Derivaten BXYZ und $\delta^{13}\text{C}$ entsprechender Carbenium-Ionen CXYZ⁺ 8, 9). Es lag daher nahe, die $\delta^{14}\text{N}$ -Daten von Amin-Boranen und Ammoniumsalzen in vergleichende Betrachtungen mit einzubeziehen.

¹¹B- insbesondere aber ¹⁴N-NMR-Daten von Amin-Boranen sind meist nicht einfach zu interpretieren. Günstiger liegen die Verhältnisse bei Boran-Addukten von N-Heteroaromaten, da sich durch die Anlagerung des Borans die Geometrie am Stickstoff nicht oder nur sehr wenig ändert. So kann man nach *Mooney* und *Quaseem*¹⁰⁾ die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte zur Diskussion relativer Donorstärken von N-Heteroaromaten heranziehen. Umgekehrt kann man aus ¹⁴N-NMR-Daten auf das Akzeptorpotential des verwendeten Borans schließen. Allerdings weichen die von diesen Autoren beobachteten $\delta^{14}\text{N}$ -Werte von Pyridin-Boranen oft recht erheblich von unseren ab.

Die Protonierung^{11, 12)} und die N-Alkylierung¹³⁾ von Aminen und N-Heterocyclen führt zu einer beträchtlichen Hochfeldverschiebung des ¹⁴N-NMR-Signals. Sie wird vor allem einer Änderung des σ_p -Beitrags zur Abschirmung zugeschrieben^{14, 15)}. Umfangreiche Untersuchungen, insbesondere von *Witanowski* et al. an Azinen und Azolen belegen den starken Einfluß dieses Terms auf $\delta^{14}\text{N}$ ^{16–21)}. Demzufolge ist für Amin-Boran-Addukte, insbesondere aber für N-Heterocyclen-Boran-Addukte, ebenfalls eine der Stärke der BN-Bindung, d. h. der Ladungsübertragung entsprechende Hochfeldverschiebung des ¹⁴N- und des ¹¹B-NMR-Signals zu erwarten. In dieser sollten sich auch sterische Effekte, die nach *Brown*²²⁾ entscheidend die BN-Bindungsstärke beeinflussen, zu erkennen geben. Eine Reihe von ¹¹B-NMR-Messungen an Amin-Boranen steht hiermit im Einklang²⁾.

Amin-Boran-Addukte





Amin-Borane sind leicht aus den Komponenten nach (1) darstellbar. Auf die Gleichgewichtslage nehmen zahlreiche Faktoren Einfluß²³⁾. Die in den Tab. aufgeführten Addukte wurden nach dieser einfachsten Methode erhalten und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Tab. I enthält die gemessenen chemischen Ver-



- 8) VIII. Mitteil.: *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, Chem. Ber. **107**, 3089 (1974), nachstehend.
 9) *B. F. Spielvogel*, *R. Nutt* und *R. Izydore*, Abstracts 2nd Int. Meet. Boron Chem. **1974**, 76.
 10) *E. F. Mooney* und *M. A. Quaseem*, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 1439 (1968).
 11) *J. D. Baldeschwieler* und *E. W. Randall*, Proc. Chem. Soc. (London) **1961**, 303.
 12) *M. Witanowski*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5683 (1968).
 13) *F. W. Wehrli*, *W. Giger* und *W. Simon*, Helv. Chim. Acta **54**, 229 (1971).
 14) *V. M. S. Gil* und *J. N. Murrell*, Trans. Faraday Soc. **60**, 248 (1964).
 15) *T. K. Wu*, J. Chem. Phys. **49**, 1139 (1968).
 16) *M. Witanowski*, *L. Stefaniak*, *H. Januszewski* und *G. A. Webb*, Tetrahedron **27**, 3129 (1971).
 17) *M. Witanowski* und *H. Januszewski*, Mol. Phys. **23**, 1071 (1972).
 18) *M. Witanowski* und *G. A. Webb*, Nitrogen-NMR, Plenum Press, London 1973.
 19) *M. Witanowski*, *L. Stefaniak*, *H. Januszewski*, *J. Grabowski* und *G. A. Webb*, Tetrahedron **28**, 637 (1972).
 20) *K. Hensen* und *K. P. Messer*, Chem. Ber. **102**, 957 (1969).
 21) *H. Saito*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 324 (1973).
 22) *H. C. Brown*, J. Chem. Soc. **1956**, 1248.
 23) *T. D. Coyle* und *F. G. A. Stone*, Progr. Boron Chem. **1**, 83 (1964).

schiebungen $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{11}\text{B}$ von Amin-Boranen, Tab. 2 von Ammoniumsalzen. In Tab. 3 sind $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Alkanen sowie die zum Vergleich erforderlichen BN-Verbindungen aufgeführt. $\delta^{14}\text{N}$ -Werte von Aminen, ebenfalls für Vergleiche oder zur Standardisierung notwendig, finden sich in unseren früheren Arbeiten^{24, 25)} sowie bei *Witanowski* und *Januszewski*²⁶⁾. Strukturparameter für Amine geben *Roberts* und *Lichter*²⁷⁾ an. Einflüsse der Alkylgruppe auf $\delta^{14}\text{N}$ werden wir daher nicht diskutieren.

Tab. 1. Kernresonanzdaten $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$ von Amin-Boranen. Die $\Delta^{11}\text{B}$ - und $\Delta^{14}\text{N}$ -Werte sind chemische Verschiebungen, bezogen auf das dem Amin-Boran zugrunde liegende Boran bzw. Amin

	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\Delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$\Delta^{11}\text{B}^{\text{a)}$ [ppm]	Lösungs- mittel
1 $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$	+370	185	+22.3	-13	+91.3	Monoglym
2 $\text{H}_3\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$	+336	159	+8.7	-47	+93.8	—
3 $\text{H}_3\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	+352	465	+3.1	-31	+89.6	—
4 $\text{CH}_3(\text{H}_2)\text{N}-\text{BH}_3$	+367	295	+19.1	-11	+89.1	Monoglym
5 $\text{CH}_3(\text{H}_2)\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$	+335	285	+5.5	-43	+91.5	Monoglym
6 $\text{CH}_3(\text{H}_2)\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	+343	470	+2.2	-35	+88.7	—
7 $(\text{CH}_3)_2\text{HN}-\text{BH}_3$	+360	123	+13.5	-11	+83.5	Monoglym
8 $(\text{CH}_3)_2\text{HN}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$	+344	217	+4.3	-27	+90.3	—
9 $(\text{CH}_3)_2\text{HN}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	+356	—	+1.2	-15	+87.7	—
10 $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{BH}_3$	+340	100	+8.1	-25	+78.1	CH_2Cl_2
11 $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$	+345	155	-0.1	-20	+85.9	CH_2Cl_2
12 $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	+345	—	-4.3	-20	+82.2	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$
13  - BH_3	+377	220	+15.8	-9	+85.8	Monoglym
14  - $\text{B}(\text{CH}_3)_3$	+357	200	+6.1	-29	+92.1	—
15  - $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	+359	425	+2.6	-27	+89.1	—
16  - BH_3	+332	199	+14.7	-11	+84.7	CH_2Cl_2
17 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-\text{BH}_3$	+335	212	+13.4	+12	+83.4	—
18 $\text{C}_2\text{H}_5(\text{H}_2)\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$	+322	260	+4.1	-30	+90.1	—
19 $i\text{C}_3\text{H}_7(\text{H}_2)\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$	+294	294	+5.0	-46	+91.0	—
20 $t\text{C}_4\text{H}_9(\text{H}_2)\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$	+286	180	+1.8	-31	+87.8	—

^{a)} Verschiebungsdifferenz zu Boran, wobei für BH_3 ein $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von -70.0 angenommen wird⁸⁾.

Trägt man $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{11}\text{B}$ entsprechender Amin-Borane gegeneinander auf, so ergibt sich eine annähernd lineare Beziehung (vgl. Abb. 1). Gleiches gilt auch für die Korrelation von $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{11}\text{B}$ von Amin-Boranen mit $\delta^{13}\text{C}$ von isoelektronischen Alkanen

²⁴⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **106**, 1145 (1973).

²⁵⁾ W. Beck, W. Becker, H. Nöth, B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972).

²⁶⁾ M. Witanowski und H. Januszewski, Can. J. Chem. **47**, 1321 (1969).

²⁷⁾ R. L. Lichter und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3495 (1972).

Tab. 2. $\delta^{14}\text{N}$ -Werte und Verschiebungsdifferenzen $\Delta^{14}\text{N}$ von Ammonium-Ionen

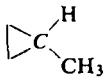
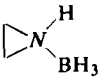
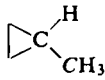
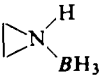
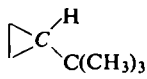
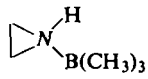
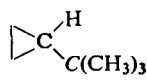
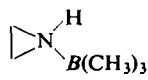
	$\delta^{14}\text{N}^{\text{a}}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	$\Delta^{14}\text{N}$ [ppm]
NH_4^+	+ 354,5 ²⁶	5	-28,5
CH_3NH_3^+	+ 351 ²⁶	30	-27
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	+ 348 ²⁶	40	-23
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	+ 334 ²⁶	30	-31
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	+ 333,5 ²⁶	6,5	-31,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	+ 336 ²⁶	40	-16
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$	+ 320 ²⁶	50	-16
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+$	+ 314 ²⁶	50	-9
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	+ 311 ²⁶	10	-12
$i\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$	+ 329	—	-11
$(i\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2^+$	+ 305	—	-3
$t\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$	+ 314 ²⁶	60	+3

^{a)} Bezüglich weiterer Daten verweisen wir auf Lit.¹⁸⁾, S. 181.

Tab. 3. $\delta^{13}\text{C}$ -Daten von Alkanen

Alkan	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	zu vergleichen mit:
C_6H_6	0,0	—
CH_4	+ 130,8 ^{a)}	NH_4^+ ; BH_4^-
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	+ 122,8 ^{a)}	$\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_3^+$; $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	+ 113,1 ^{a)}	$\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3^+$; $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2-\text{BH}_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	+ 112,6 ^{a)}	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$; $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2-\text{BH}_3$
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{CH}$	+ 104,5 ^{a)}	$\text{HN}(\text{CH}_3)_3^+$; $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}-\text{BH}_3$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_3$	+ 104,4 ^{a)}	$\text{H}_3\text{N}-i\text{C}_3\text{H}_7^+$; $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NH}-\text{BH}_3$
$(\text{H}_3\text{C})_4\text{C}$	+ 100,5 ^{b)}	$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$; $\text{B}(\text{CH}_3)_4^-$; $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{BH}_3$; $\text{H}_3\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{CH}_3$	+ 96,9 ^{b)}	$\text{H}_3\text{N}-t\text{C}_4\text{H}_9^+$; $\text{H}_3\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{BH}_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	+ 94,4 ^{b)}	$\text{H}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$
$(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)_3\text{CH}$	+ 86,1 ^{b)}	$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$
$(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)_4\text{C}$	+ 91,4 ^{b)}	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$; $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^-$; $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_3$	+ 103,3 ^{b)}	$\text{H}_3\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-\text{BH}_3$
$(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_3$	+ 93,7 ^{b)}	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}-\text{BH}_3$; $\text{H}_3\text{N}-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$	+ 101,4 ^{b)}	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2-\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+ 92,0 ^{b)}	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2-\text{B}(\text{CH}_3)_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+ 98,2 ^{b)}	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2-\text{B}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	+ 79,5 ^{b)}	$\text{H}_2\text{N}(i\text{C}_3\text{H}_7)_2^+$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+ 97,6 ^{b)}	$i\text{C}_3\text{H}_7-\text{NH}_2-\text{B}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+ 75,2 ^{b)}	$i\text{C}_3\text{H}_7-\text{NH}_2-\text{B}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+ 96,1 ^{b)}	$t\text{C}_4\text{H}_9-\text{NH}_2-\text{B}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+ 72,0 ^{b)}	$t\text{C}_4\text{H}_9-\text{NH}_2-\text{B}(\text{CH}_3)_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+ 81,2 ^{b)}	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2-\text{B}(\text{CH}_3)_3$

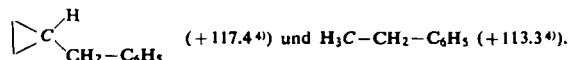
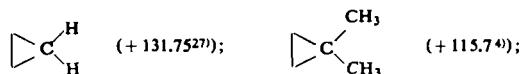
Tab. 3 (Fortsetzung)

Alkan	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]	zu vergleichen mit:
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+97.9 ^{b)}	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{NH}_2-\text{B}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+95.8 ^{b)}	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+90.6 ^{b)}	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+93.5 ^{b)}	$(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_3$
	+124.3 ^{c)}	
	+126.0 ^{c)}	
	+104.4 ^{c)}	
	100.0 ^{c)}	

a) E. G. Paul und D. M. Grant, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2984 (1964).

b) P. Lindemann und J. Q. Adams, Anal. Chem. 43, 1245 (1971).

c) Abgeschätzt aus den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von



(vgl. Abb. 2 und 3). Den gleichartigen Substituenteneinfluß auf die einzelnen Kerne spiegelt auch die Korrelation von $\delta^{14}\text{N}$ der Ammoniumsalze mit $\delta^{13}\text{C}$ von Alkanen wieder (vgl. Abb. 4).

Im Bereich der Amin-Borane liegt die Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (11) besonders weit von der $\delta^{14}\text{N}/\delta^{11}\text{B}$ -Korrelationsgeraden entfernt (Abb. 1). Die Abweichung signalisiert sterische Effekte, insbesondere hier wohl die *B-Spannung*²²⁾. Allerdings zeigen die mit der Boran-Anlagerung an Ammoniak und aliphatische Amine einhergehenden Verschiebungen des ^{14}N -NMR-Signals (vgl. die $\Delta^{14}\text{N}$ -Werte in Tab. 1) nur z. T. sterische Effekte an. $\delta^{14}\text{N}$ wird bekanntlich von einer Reihe nicht notwendigerweise gleichsinnig wirkender Faktoren bestimmt²⁶⁾. Einfacher scheinen hingegen die ^{14}N -NMR-Daten von Azinen und Azolen interpretierbar zu sein¹⁸⁾.

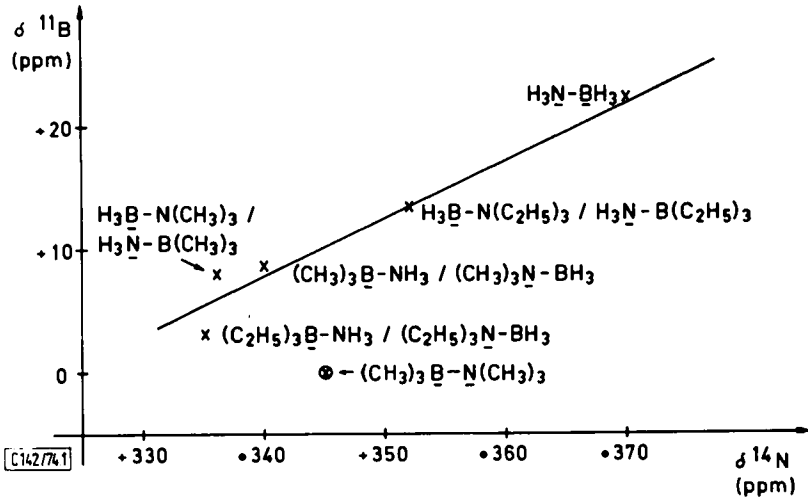


Abb. 1. Korrelation von $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$ von Amin-Boran-Addukten

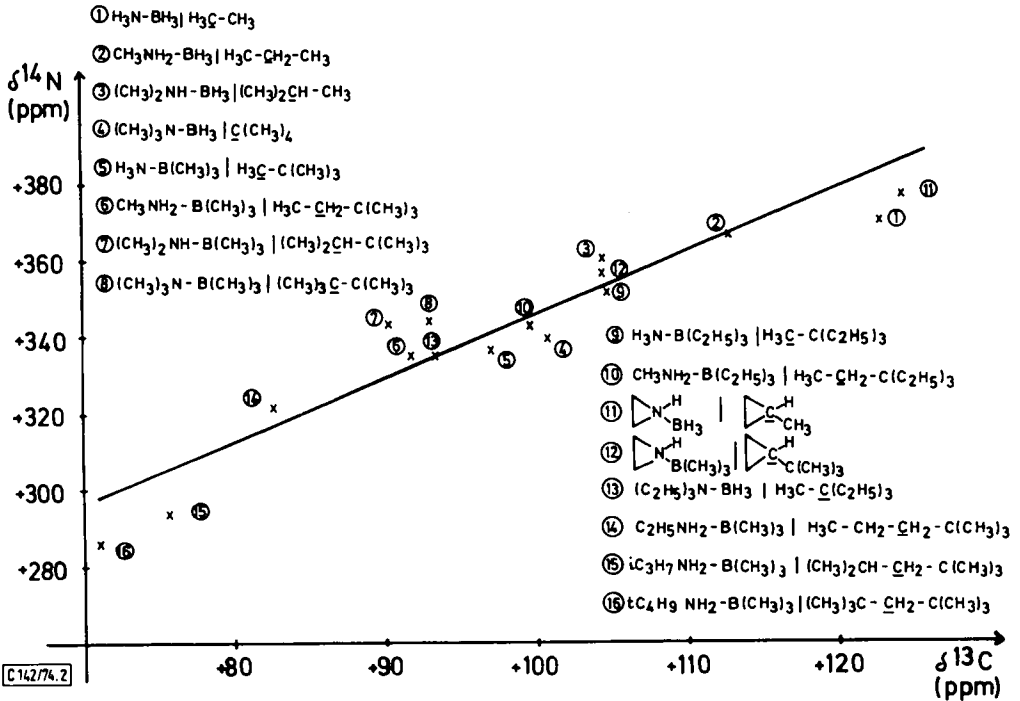


Abb. 2. Korrelation von $\delta^{14}\text{N}$ von Amin-Boran-Addukten mit $\delta^{13}\text{C}$ von isoelektronischen Alkanen

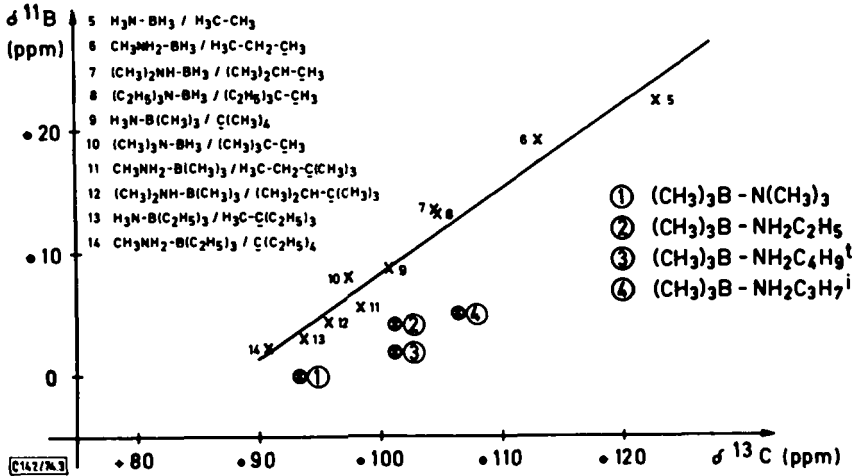


Abb. 3. Korrelation von $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{13}\text{C}$ von Amin-Boran-Addukten mit isoelektronischen und isosteren Alkanen

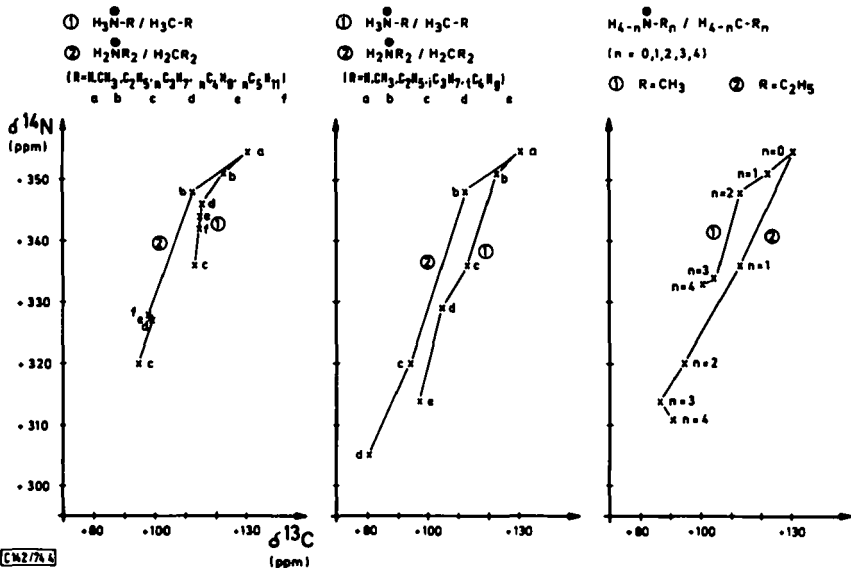



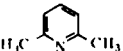




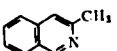
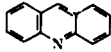





Abb. 4. Korrelationen von $\delta^{14}\text{N}$ verschiedener Ammoniumsalzreihen mit $\delta^{13}\text{C}$ entsprechender Alkane

Boran-Addukte von Azinen und Azolen











Bei Azinen und Azolen trägt das freie Elektronenpaar am N-Atom, das nicht zur Aufrechterhaltung des aromatischen Systems im Sinne von Hückel benötigt wird, kräftig zum σ_p -Term der Abschirmung bei¹⁴⁻¹⁶. Beansprucht man dieses Elektronenpaar durch Boran-Anlagerung, dann ändert sich die Abschirmung des Stickstoffs

beachtlich. Werden die ^{14}N -NMR-Signale bei den Amin-Boranen in der Regel um 10–30 ppm zu tieferem Feld verschoben, finden sich die der Boran-Addukte von N-Heterocyclen um 40–80 ppm bei höherem Feld (vgl. die Daten der Tab. 5). Die zur Ermittlung der Verschiebungsdifferenzen $\Delta^{14}\text{N}$ notwendigen $\delta^{14}\text{N}$ -Daten sind in der Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. $\delta^{14}\text{N}$ -Werte und Halbhöhenbreiten von N-Heterocyclen

Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	Lösungs- mittel ^{a)}
21 	+62 +60 ²⁹⁾ +68 ¹⁶⁾	120 — 260	Ä — NM
22 	+54	232	Ä
23 	+39 +42 ¹⁶⁾	190 220	Ä DMF
24 	+72 ¹⁶⁾	700 650	Ä NM
25 	+68 ¹⁶⁾	680	NM
26 	+67	832	—
27 	+70	—	MC
28 	+92 +94 ¹⁶⁾	865 820	B MB
29 	+176 +171 ¹⁹⁾ +170 +171 ¹⁹⁾ +168.3 ²¹⁾	605 1200 473 600 —	THF D MA MA AC
30 	+215 (a) +115 (b) +221 (a) ¹⁹⁾ +123 (b) ¹⁹⁾ +218 (a) ¹⁹⁾ +116 (b) +214.0 (a) ²¹⁾ +120.6 (b)	160 390 150 325 125 300 — —	— — — — TC — — AC
31 	+216 (a) +117 (b)	270 600	—
32 	+197 (a) +125 (b)	212 600	—
33 	+164 (a, b)	600	—
















Tab. 4 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	Lösungs- mittel ^{a)}
34 	+140 +129 +135 ¹⁹⁾ +135 ¹⁹⁾ +126 ²¹⁾	880 705 730 670 —	ÄÄ THF D MA AC
35 	+178 (a) ¹⁹⁾ +68 (b) +178 (a) ¹⁹⁾ +78 (b) +171.3 (a) ²¹⁾ +69.1 (b)	142 325 185 385 — —	TC TC/MA A AC
36 	+158 (a) +55 (b)	160 535	—
37 	+126 +125 +134 ¹⁹⁾ +136 ¹⁹⁾ +132.2 ²¹⁾	465 705 540 940 —	THF H ₂ O D MA AC
38 	+170 a) ¹⁹⁾ +126 b, c) +170 (a) ¹⁹⁾ +130 (b, c) +149.3 (a) ²¹⁾ +48.1 (b) +116.5 (c)	160 460 170 550 — — —	— A AC
39 	+147 (a) +101 (b, c)	— —	—
40 	+124 ¹⁹⁾	106	TC
41 	+56 ¹⁹⁾ +68 ¹⁹⁾	150 240	— MA
42 	—2 ¹⁹⁾ —4 ¹⁹⁾ +6 ¹⁹⁾	220 290 335	— DMF MA
43 	+80 ¹⁹⁾ +85 ¹⁹⁾ +80	108 135 150	— MA AC

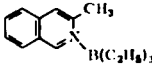

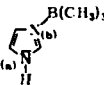
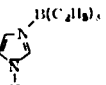

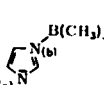
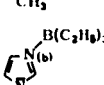

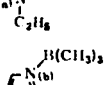
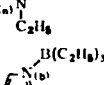

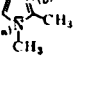
a) Ä = Diäthyläther
 NM = Nitromethan
 DMF = N,N-Dimethylformamid
 MC = Methylenchlorid
 THF = Tetrahydrofuran

B = Benzol
 MB = Methylenbromid
 MA = Methylalkohol
 ÄÄ = Äthylalkohol
 D = Dioxan
 TC = Tetrachlorkohlenstoff

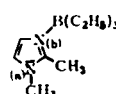
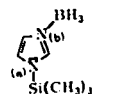
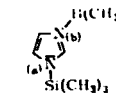
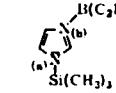
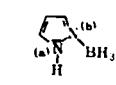
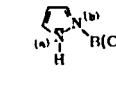
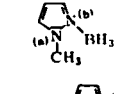
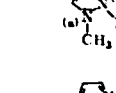
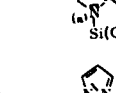
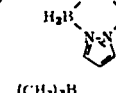
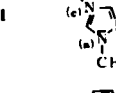

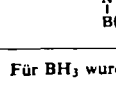
Tab. 5. Kernresonanzdaten und Verschiebungsdifferenzen von Boran-Addukten an N-Heterocyclen

Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\Delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$\Delta^{11}\text{B}^a)$ [ppm]	Lösungs- mittel
44 	+136	320	+11.8	+74	+81.8	CH_2Cl_2
45 	+108	324	0.0	+44	+86.0	CH_2Cl_2
46 	+108	750	-2.2	+44	+84.3	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
47 	+148	150	+7.2	+86	+44.6	Toluol
48 	+80	—	-7.6	+41	+78.9	CH_2Cl_2
49 	—	—	-4.3	—	+82.2	CH_2Cl_2
50 	+142	145	+17.8	+88	+87.8	CH_2Cl_2
51 	+135	360	+12.9	+63	+82.9	CH_2Cl_2
52 	+90	360	-12.3	+18	+73.7	CH_2Cl_2
53 	+89	607	-16.5	+17	+70.0	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
54 	+154	—	+8.8	+87	+78.8	CH_2Cl_2
55 	+150	900	+11.5	+82	+81.5	CH_2Cl_2
56 	+108	570	+4.0	+40	+90.0	CH_2Cl_2
57 	+109	690	-2.1	+41	+84.4	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
58 	+148	—	+11.6	+78	+81.6	CH_2Cl_2

Tab. 5 (Fortsetzung)
















Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\Delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$\Delta^{11}\text{B}^a)$ [ppm]	Lösungs- mittel
59 	+ 81	—	-16.5	+ 11	+ 70.0	CH_2Cl_2
60 	+ 205 (a) (b)	—	+ 19.2	—	+ 89.2	CH_2Cl_2
61 	+ 207 (a) + 164 (b)	237 —	+ 6.0 —	—	+ 92.0	CH_2Cl_2
62 	+ 190 (a) + 144 (b)	— —	+ 2.1	—	+ 88.6	CH_2Cl_2
63 	+ 214 (a) + 173 (b)	260 172	+ 18.8 —	-1 + 58	+ 88.8	CH_2Cl_2
64 	+ 217 (a) + 149 (b)	— —	+ 5.2	+ 2 + 34	+ 91.2	CH_2Cl_2
65 	+ 202 (a) + 150 (b)	— —	+ 3.2	-13 + 35	+ 89.7	CH_2Cl_2
66 	+ 192 (a) + 176 (b)	—	+ 18.8	-5 + 51	+ 88.8	CH_2Cl_2
67 	+ 196 (a) + 132 (b)	160 —	+ 5.9 —	-5 + 7	+ 91.9	CH_2Cl_2
68 	+ 193 (a) — (b)	— —	+ 1.2	-4 —	+ 87.7	—
69 	+ 204 (a) + 173 (b)	—	+ 19.7	-12 + 56	+ 89.7	CH_2Cl_2
70 	+ 216 (a) + 135 (b)	— —	+ 5.2	0 + 18	+ 91.6	CH_2Cl_2

Tab. 5 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\Delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$\Delta^{11}\text{B}^a)$ [ppm]	Lösungs- mittel
71 	+198 (a) +149 (b)	— —	+4.6	-18 +32	+91.1	CH_2Cl_2
72 	+171 (a) +201 (b)	— —	+19.6	+7 +37	+89.6	CH_2Cl_2
73 	+142 (a) +193 (b)	—	+5.6	-22 +29	+91.6	CH_2Cl_2
74 	+151 (a) +189 (b)	—	+2.7	-13 +25	+89.2	$\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
75 	+153 (a) +120 (b)	—	+18.4	—	+88.4	CH_2Cl_2
76 	+152 (a) +86 (b)	— —	+3.6	+23 -43	+89.6	CH_2Cl_2
77 	+169 (a) +141 (b)	320 320	+19.6	-9 +73	+89.6	THF
78 	+162 (a) 82 (b)	—	+1.5	-16 +14	+87.5	—
79 	+135 (a, b)	525	+17.4	-23 +80	+87.4	CH_2Cl_2
80 	+109	566	+8.7	—	—	CH_2Cl_2
81 	+160 (a) +68 (b) +134 (c)	—	+4.8	-10 -58 +8	+90.8	CH_2Cl_2
82 	+132	180	+15.4	+52	+85.4	CH_2Cl_2
83 	+96	182	-1.3	+16	+84.7	—

a) Für BH_3 wurde ein $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von -70.0 angenommen⁹⁾.

Tab. 6. $\delta^{14}\text{N}$ -Werte *N*-protonierter und *N*-methylierter Kationen von *N*-Heterocyclen

Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	$\Delta^{14}\text{N}$ [ppm]	Lösungs- mittel
84 ] Cl	+181 ^{a)}	20	+118	H ₂ O/HCl
85 ] J	+177	28	+115	H ₂ O
86 ] Cl	+94	—	+55	H ₂ O/HCl
87 ] Cl	+179	168	+125	H ₂ O/HCl
88 ] Cl	+185 ^{a)}	50	+113	H ₂ O/HCl
89 ] J	+185	252	+113	H ₂ O
90 ] Cl	+195	228	+128	H ₂ O/HCl
91 ] C	+188 ^{a)}	55	+120	H ₂ O/HCl
92 ] Cl	+180	760	+110	H ₂ O/HCl
93 ] Cl	+205	164	—	H ₂ O/HCl
94 ] J	+216	387	+1 (a) +101 (b)	CH ₂ Cl ₂
95 ] J	+199	230	-17 (a) +82 (b)	H ₂ O
96 ] Br	+187	340	-10 (a) +62 (b)	CH ₂ Cl ₂
97 ] J	+176 (a) +212 (b)	— —	+10 (a) +48 (b)	CH ₂ Cl ₂
98 ] Cl	+187	702	—	H ₂ O/HCl

Tab. 6 (Fortsetzung)

Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	$h_{1/2}$ [Hz]	$\Delta^{14}\text{N}$ [ppm]	Lösungs- mittel
99	+170	520	-8 (a) +102 (b)	H ₂ O
100	+203.4 (a) +46.9 (b) +203.0 (c)	—	—	H ₂ SO ₄ / CF ₃ CO ₂ H
101	+171	164	+91	D ₂ O
102	+111	—	—	THF

^{a)} M. Witanowski, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5683 (1968).

Azine und Azin-Borane

Die Anlagerung von BH₃, B(CH₃)₃ und B(C₂H₅)₃ an Azine und Azole zieht, wie die Daten der Tab. 5 zeigen, eine wesentlich geringere Hochfeldverschiebung des ¹⁴N-NMR-Signals nach sich als N-Protonierung oder N-Methylierung (vgl. Werte in Tab. 6). Die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte für die BR₃-Addukte von Pyridin, Chinolin und Isochinolin liegen immer zwischen den $\delta^{14}\text{N}$ -Werten der N-Heteroaromaten und deren N-protonierten bzw. N-methylierten Kationen²⁸⁾. Die Abb. 5 illustriert diesen Punkt am Beispiel der Pyridin- und Imidazol-Verbindungen. In den Boran-Addukten wird die Elektronendichte am Stickstoff größer als in den Kationen sein, d. h. in den $\delta^{14}\text{N}$ -Werten drückt sich die Beanspruchung des freien Elektronenpaars am Stickstoff aus. Je schwächer ein Boran von N-Heteroaromaten gebunden wird, desto geringer sollte die Hochfeldverschiebung, ausgedrückt in der Verschiebungsdifferenz $\Delta^{14}\text{N}$, sein. Da aber die Übernahme negativer Ladung vom Boratom zusammen mit der Tetra-koordination des Bors eine Hochfeldverschiebung des ¹¹B-NMR-Signals bewirkt, wird man aus den $\Delta^{11}\text{B}$ -Werten der einzelnen Borane — vergleichbar sind naturgemäß zunächst immer nur Addukte eines Borans — einerseits die relative Donorwirkung des N-Heterocyclus und andererseits qualitativ die Stärke der BN-Bindung entnehmen können³⁰⁾.

²⁸⁾ Dies gilt auch für die N-Oxide, z. B. Pyridin-N-oxid: $\delta^{14}\text{N} + 100$ ppm²⁹⁾.

²⁹⁾ D. Herbison-Evans und R. E. Richards, Mol. Phys. 8, 19 (1964).

³⁰⁾ Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte von Amin-Boranen liegen ebenfalls immer zwischen $\delta^{11}\text{B}$ von Boranen und Boraten BR₄⁻.

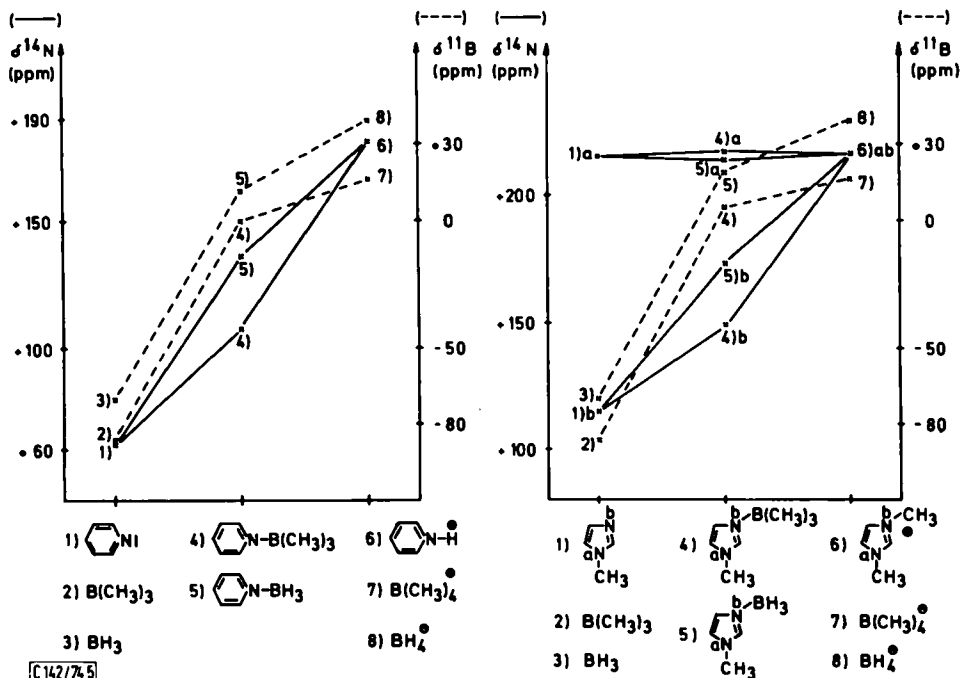
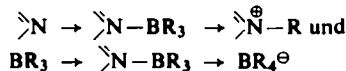


Abb. 5. Änderung der chemischen Verschiebung $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{11}\text{B}$ beim Übergang



N-Protonierung und *N*-Methylierung des Pyridins (84, 85) ergibt praktisch gleiche Abschirmungsgewinne $\Delta^{14}\text{N}$ von 118 bzw. 115 ppm. Die Anlagerung von BH_3 (44) verschiebt das ^{14}N -NMR-Signal nur mehr um 74 ppm zu höherem Feld, während $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (45, 46) mäßige 44 ppm erbringen. BBr_3 , eine im Vergleich zu BH_3 und BR_3 stärkere Lewis-Säure, belegt in 47 mit beachtlichen 86 ppm die qualitative Relation zwischen Säure-Stärke und Verschiebungsdifferenz. Andererseits zeigen die $\Delta^{11}\text{B}$ -Daten, daß man sie nicht oder nur bedingt zu Aussagen über relative Aciditäten heranziehen darf: BH_3 und die schwächeren Lewis-Säuren BR_3 weisen größere $\Delta^{11}\text{B}$ -Werte auf als die stärkere Säure BBr_3 . Aber selbst innerhalb einer Reihe, z. B. der BH_3 -Addukte von Pyridin (44), 2,6-Dimethylpyridin (50), Chinolin (51), 8-Methylchinolin (54), Isochinolin (55) und 3-Methylisochinolin (58) laufen $\Delta^{14}\text{N}$ und $\Delta^{11}\text{B}$ nicht parallel. Die gleichartigen sterischen Verhältnisse für die BH_3 -Anlagerung an Pyridin und Isochinolin entsprechen gleichen Abschirmungsgewinnen $\Delta^{11}\text{B}$. Dies gilt auch für die $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ - und $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Addukte von Pyridin (52, 53), Pyrazin (48, 49) und Isochinolin (56, 57). Der bei der Protonierung von 2,6-Lutidin (87) und Isochinolin (91) im Vergleich zu Pyridin (84) bzw. Chinolin (88) gefundene größere Abschirmungsgewinn schlägt auch auf die entsprechenden BH_3 -Addukte durch. Aus den $\Delta^{11}\text{B}$ -Werten der BH_3 -Addukte kann man schließen, daß die Anlagerung von

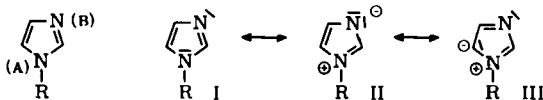
BH₃ an das im Vergleich zu Pyridin basischere 2,6-Lutidin sterisch ungehindert ist, während der kleinere $\Delta^{11}\text{B}$ -Wert von 8-Methylchinolin-Boran im Vergleich zu Chinolin-Boran sterische Einflüsse andeutet³¹⁾.

Wählt man statt der sterisch relativ anspruchslosen Lewis-Säure BH₃ die sperrigen Trialkylborane B(CH₃)₃ und B(C₂H₅)₃, dann werden nichtbindende Wechselwirkungen gravierend. In Abwesenheit zusätzlicher sterischer Effekte entsprechen die $\Delta^{14}\text{N}$ - und $\Delta^{11}\text{B}$ -Daten der BR₃-Addukte von Pyridin, Pyrazin und Isochinolin einander weitgehend. Der Wasserstoff in 8-Position des Chinolins erschwert jedoch bereits die Anlagerung von B(CH₃)₃ und B(C₂H₅)₃. Die $\Delta^{14}\text{N}$ -Werte für **52** und **53** sind dementsprechend klein im Gegensatz zu recht beträchtlichen $\Delta^{11}\text{B}$ -Werten, die jedoch nicht mehr an die der Pyridin- oder Isochinolin-Addukte (**45**, **46**, **56**, **57**) herankommen. Die Methylgruppe in 8-Methylisochinolin blockiert die Wechselwirkung mit B(CH₃)₃ bereits so stark, daß auf Grund des hohen B(CH₃)₃-Dampfdrucks bei der Meßtemperatur (30°C) auf die NMR-Messung verzichtet werden mußte³²⁾. Gleiches gilt auch für das B(CH₃)₃-Addukt des 3-Methylisochinolins, dessen B(C₂H₅)₃-Addukt (**59**) die schwache BN-Bindung durch ein sehr kleines $\Delta^{14}\text{N}$ (+11 ppm) demonstriert.

Azole und Azol-Borane

Pyrrrole sind bekanntlich kaum basisch; dementsprechend ließ sich auch keine Wechselwirkung zwischen *N*-Methylpyrrol und B(CH₃)₃ bzw. B(C₂H₅)₃ NMR-spektroskopisch feststellen. Falls Azole Addukte bilden, kann man aus diesem Ergebnis erwartungsgemäß schließen, daß die Anlagerung des Borans nur an dem Stickstoff-Atom erfolgt, dessen freies Elektronenpaar nicht zur Aufrechterhaltung des 6 π -Elektronensystems benötigt wird. Da mit der Addition eine Hochfeldverschiebung des ¹⁴N-NMR-Signals verbunden ist, kann man diese als Zuordnungskriterium in Diazolen, Triazolen und Tetrazolen heranziehen, falls dies erforderlich sein sollte. In vielen Fällen genügt jedoch bereits das Zuordnungskriterium von *Witanowski et al.*¹⁹⁾, wonach $\delta^{14}\text{N}$ linear von der π -Elektronendichte abhängig ist und ein N-Atom vom Typ A daher bei höherem Feld zur Resonanz kommt als Stickstoff vom Typ B (Formel **103**).

Imidazol, Pyrazol und Triazol liefern allerdings nur ein einziges ¹⁴N-NMR-Signal¹⁹⁾, da auf Grund von Wasserstoffbrücken und H-Übertragung im Mittel alle N-Atome gleichwertig werden. Halbhöhenbreiten und $\delta^{14}\text{N}$ -Werte sprechen daher stark auf Lösungsmittel an (vgl. Tab. 4). Aus den Daten dieser Tabelle geht auch hervor, daß mit zunehmendem +I-Effekt



103

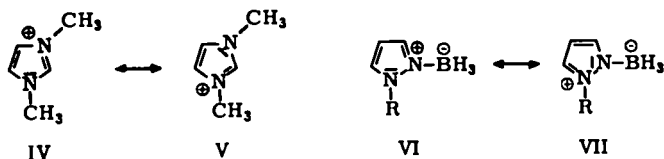
³¹⁾ Beim Versuch, Acridin-Boran aus den Komponenten in THF darzustellen, erhielten wir ein gelbes, festes Produkt der korrekten Zusammensetzung mit $\delta^{11}\text{B} = -43$ ppm (breit, unaufgelöst). Ein ¹⁴N-NMR-Signal konnten wir wegen zu geringer Löslichkeit nicht beobachten. Das ¹¹B-Signal legt ein Produkt vom Aminoborantyp, das durch Hydroborierung entstanden sein kann, nahe.

³²⁾ Auch von 2,6-Dimethylpyridin und Acridin konnten wir keine B(CH₃)₃- und B(C₂H₅)₃-Addukte darstellen.

des Substituenten am Typ-A-Stickstoff dieser schlechter abgeschirmt wird, während der Typ-B-Stickstoff eine Hochfeldverschiebung erfährt.

Für das *N*-Trimethylsilylderivat des Imidazols (33) wird nur ein einziges ^{14}N -NMR-Signal beobachtet, für *N*-(Trimethylsilyl)pyrazol (36) und 1-Trimethylsilyl-1,2,4-triazol (39) sind zwei ^{14}N -NMR-Signale zu erkennen. Wir führen dies auf eine starke Beteiligung der Grenzstruktur II am Grundzustand zurück; eine rasche Wanderung der Trimethylsilylgruppe schließen wir auf Grund der Protonenresonanzspektren aus. Den Einfluß der Heteroatome im Ring haben bereits *Witanowski et al.* ausführlich diskutiert¹⁹⁾.

Die Addition von H^+ oder CH_3^+ an die Azole führt zu kleineren Hochfeldverschiebungen als bei Azinen. Da die positive Ladung von beiden Stickstoff-Atomen übernommen (IV–V) werden kann, ist diese Beobachtung leicht zu erklären.



Die BH_3 -Anlagerung an die untersuchten Imidazole (60, 63, 66, 69, 72), Pyrazole³³⁾ (75, 77, 79) und Triazole³⁵⁾ liefert fast gleiche $\Delta^{11}\text{B}$ -Werte, während die zugehörigen Abschirmungsgewinne $\Delta^{14}\text{N}$ für die Imidazolderivate (50–60 ppm) geringer als für Pyrazolderivate (70–80 ppm) sind. Jedoch ist $\Delta^{11}\text{B}$ für die Fünfringsysteme größer als für die Sechsringheterocyclen, $\Delta^{14}\text{N}$ hingegen kleiner. Da Imidazole und Pyrazole recht unterschiedliche Basizität besitzen, kann man den gleichartigen und praktisch gleich hohen Abschirmungszuwachs $\Delta^{11}\text{B}$ nicht unmittelbar mit der Basizität koppeln. Entscheidend ist offenbar die Ladungsdelokalisierung, die es gestattet, mehr Ladung auf das B-Atom zu übertragen (Grenzstruktur VII). Konsequenterweise sind daher auch die $\Delta^{14}\text{N}$ -Werte kleiner als bei den Azinen. Derselbe Trend zeichnet sich auch bei den Trimethylboran- und Triäthylboran-Verbindungen der Imidazole (61, 62, 64, 65, 67, 68, 70, 71, 73, 74), Pyrazole (76, 78) und Triazole (81) ab. Der Stickstoff vom Typ A erfährt meist einen geringen Abschirmungsverlust, der Addukt-Stickstoff einen Abschirmungsgewinn, der aber bei den Pyrazol-Addukten sehr viel kleiner als bei den Imidazolderivaten ist, eine Folge der unmittelbaren Nachbarschaft eines elektronegativen Elements.

Nach Untersuchungen von *Saito*²¹⁾ erfolgt die Protonierung von 1-Methyl-1,2,4-triazol am 4-N-Atom. An diesem Stickstoff lagert sich auch Trimethylboran (81) an. Die Addition eines zweiten mols $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ an den 2-Stickstoff beobachteten wir nicht. Seine Basizität wird durch die Addition von 1 mol BR_3 und Delokalisierung der positiven Ladung im Ring offenbar beträchtlich herabgesetzt.

³³⁾ Erwärmen von *N*-(Trimethylsilyl)pyrazol-Boran (79) führt unter $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ -Abspaltung quantitativ zum Pyrazabol³⁴⁾ (82).

³⁴⁾ *S. Trofimenko*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1899 (1966); **89**, 3165 (1967).

³⁵⁾ Umsetzungen von 1,2,4-Triazol mit BH_3 im Molverhältnis 1:1 und 1:2 in Tetrahydrofuran ergaben nur unlösliche Produkte.

Die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte des BH_3 - und $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -Addukts des Isothiazols (82, 83) belegen die Anlagerung der Lewis-Säure an das Stickstoff-Atom. Die $\Delta^{11}\text{B}$ -Daten weisen das Isothiazol als schlechteren Donor im Vergleich zu den untersuchten Azolen aus³⁶⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für unbürokratische finanzielle Unterstützung, Fräulein *R. Dietrich* für einsatzfreudige Mitarbeit bei den präparativen sowie Frau *L. Moser* und Herrn *K. Schönauer* für elementaranalytische Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die ^{11}B - und ^{14}N -Kernresonanzmessungen führten wir mit einem Varian-HA-100-Kernresonanzspektrometer durch. Alle in dieser Arbeit angegebenen chemischen Verbindungen beziehen sich bei $\delta^{11}\text{B}$ auf $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ extern und bei $\delta^{14}\text{N}$ auf eine gesättigte wäbr. NaNO_3 -Lösung (extern). Die Spektrenauswertung erfolgte nach der Seitenbandtechnik.

Die untersuchten aliphatischen Amine und ein Teil der N-Heterocyclen waren Handelsprodukte. Sie wurden nach fraktionierter Destillation, Trocknen und nach NMR-spektroskopischer Reinheitskontrolle eingesetzt. Isothiazol stellte Herr Dr. *J. C. Weis* zur Verfügung. *N*-Methylpyrazol⁴⁰⁾ und 1-Methyl-1,2,4-triazol⁴¹⁾ erhielten wir nach Literaturvorschriften, desgleichen die Trimethylsilylazole⁴²⁾. Trimethylboran⁴³⁾, Triäthylboran⁴⁴⁾ und BH_3 in Tetrahydrofuran⁴⁵⁾ bereiteten wir nach bewährten Methoden. $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ bewahrten wir als Isopropylamin-Addukt auf und setzten daraus in einer Vakuum-Apparatur mit 2 *N* HCl $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ frei (Ausb. 99–99.5%).

Alle Reaktionen mit den Boranen wurden unter Stickstoff oder in einer Vakuum-Apparatur durchgeführt. Dazu wurde zu der freigesetzten $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -Menge ein Äquivalent desamins hinzukondensiert und das Addukt nach völligem Abreagieren isoliert. Durch Zutropfen von $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ zum Amin in Äther entstanden die Triäthylboran-Addukte. In gleicher Weise erhielten wir die meisten BH_3 -Additionsverbindungen durch Zutropfen einer frisch dargestellten BH_3 -THF-Lösung zu einer Äther- oder Benzollösung der Stickstoff-Verbindung. Die Reinheitskontrolle erfolgte bei allen Verbindungen elementaranalytisch (ein relativ großer Teil der Verbindungen verbrannte auch bei Zusatz von V_2O_5 oder WO_3 nur langsam, so daß besonders bei C und N relativ große Abweichungen von der berechneten Zusammensetzung resultierten) und ^1H -NMR-spektroskopisch. ^{11}B -NMR-Spektren zeigten keine anderen Spezies außer den Addukten an.

Von N-Verbindungen, die keine isolierbaren Boran-Additionsverbindungen lieferten, nahmen wir ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Spektren nach Zumischen der berechneten Boran-Menge auf. Alle relevanten Daten über die Addukte sind in Tab. 7 aufgeführt.

³⁶⁾ In den Pentacarbonyl(isothiazol)metall(0)-Verbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs³⁷⁾ liegt das ^{14}N -NMR-Signal bei sehr viel höherem Feld als bei den Boran-Addukten. Dies belegt einen Anisotropie-Effekt des Übergangsmetalls, wie er an anderer Stelle diskutiert wird^{38, 18, 39)}.

³⁷⁾ *J. C. Weis*, Dissertation, Univ. München 1972.

³⁸⁾ *M. Witanowski* und *G. A. Welb*, *Annu. Rev. NMR-Spectrosc.* **5** A, 395 (1972).

³⁹⁾ *R. Bramley*, *B. N. Figgis* und *R. S. Nyholm*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 861; *B. M. Fung* und *S. C. Wei*, *J. Magn. Resonance* **3**, 1 (1970).

⁴⁰⁾ *G. Dedichen*, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **39**, 1831 (1906).

⁴¹⁾ *M. R. Atkins* und *J. B. Polya*, *J. Chem. Soc.* **1954**, 141.

⁴²⁾ *L. Birkofer*, *P. Richter* und *A. Ritter*, *Chem. Ber.* **93**, 2804 (1960).

⁴³⁾ *H. C. Brown*, *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 374 (1945).

⁴⁴⁾ *R. Köster*, *Liebigs Ann. Chem.* **618**, 31 (1958).

⁴⁵⁾ *H. C. Brown* und *P. A. Tierney*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1552 (1958).

Tab. 7. Analytische Daten von Boran-Addukten einiger Azine und Azole

	Summenformel (Mol.-Masse)	Schmp. (°C)	C	H	N
48	C ₁₆ H ₃₄ B ₂ N ₂ (276.08)	—	Ber. 69.60 Gef. 66.37	12.36 11.59	10.16 12.04
49	C ₁₀ H ₁₉ BN ₂ (178.09)	—	Ber. 66.50 Gef. 66.50	10.67 10.58	15.72 15.79
50	C ₇ H ₁₂ BN (120.98)	120	Ber. 68.40 Gef. 66.87	9.75 10.20	11.40 11.41
54	C ₁₀ H ₁₂ BN (157.01)	88–92	Ber. 76.50 Gef. 72.92	7.71 7.39	8.92 8.44
56	C ₁₂ H ₁₆ BN (195.08)	84–85	Ber. 75.65 Gef. 74.92	8.65 7.94	7.55 7.50
58	C ₁₀ H ₁₂ BN (157.01)	123–125	Ber. 76.50 Gef. 75.00	7.71 7.68	8.92 8.52
60	C ₃ H ₇ BN ₂ (81.91)	—	Ber. 43.96 Gef. 40.38	8.54 7.86	34.18 30.79
61	C ₆ H ₁₃ BN ₂ (129.95)	39–42	Ber. 55.25 Gef. 55.77	10.04 9.56	21.55 23.29
62	C ₉ H ₁₉ BN ₂ (160.96)	—	Ber. 59.60 Gef. 62.57	11.87 12.18	17.40 15.61
63	C ₄ H ₉ BN ₂ (95.93)	—	Ber. 50.11 Gef. 50.36	9.38 9.56	29.18 26.32
64	C ₇ H ₁₅ BN ₂ (137.97)	71–73	Ber. 60.80 Gef. 59.63	10.93 10.61	20.24 19.55
66	C ₅ H ₁₁ BN ₂ (109.95)	—	Ber. 54.50 Gef. 54.37	10.02 10.15	25.45 24.95
67	C ₈ H ₁₇ BN ₂ (152.00)	30	Ber. 63.15 Gef. 63.19	11.25 11.03	18.42 19.55
69	C ₅ H ₁₁ BN ₂ (109.95)	71–73	Ber. 54.50 Gef. 50.19	10.02 9.71	25.45 24.16
70	C ₈ H ₁₇ BN ₂ (152.00)	—	Ber. 63.15 Gef. 59.94	11.25 10.25	18.42 21.00
71	C ₁₁ H ₂₃ BN ₂ (189.01)	—	Ber. 69.31 Gef. 66.73	12.21 11.44	14.82 14.77
72	C ₆ H ₁₅ BN ₂ Si (154.08)	—	Ber. 46.72 Gef. 41.64	9.80 8.24	18.17 20.60
74	C ₁₂ H ₂₇ BN ₂ Si (233.14)	—	Ber. 62.22 Gef. 60.52	11.79 11.56	12.02 12.31
77	C ₄ H ₉ BN ₂ (95.93)	—	Ber. 50.11 Gef. 50.77	9.38 9.74	29.18 28.74
78	C ₇ H ₁₅ BN ₂ (137.97)	—	Ber. 60.80 Gef. 59.49	10.93 9.88	20.24 21.17
79	C ₆ H ₁₅ BN ₂ Si (154.08)	—	Ber. 46.65 Gef. 41.26	9.80 7.79	18.18 20.54
81	C ₆ H ₁₄ BN ₃ (139.01)	30	Ber. 51.80 Gef. 51.75	10.01 10.46	30.20 31.68
83	C ₆ H ₁₂ BNS (141.00)	—	Ber. 51.08 Gef. 49.32	8.58 8.46	9.94 10.05