

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Borverbindungen, IX¹⁾**Heteronucleare Doppel- und Tripel-Resonanz-Messungen
¹H-¹¹B, ¹H-¹³C, ¹H-¹¹B, ¹³C an einfachen Organoboranen**William McFarlane^{*)}, Bernd Wrackmeyer^{**)} und Heinrich Nöth^{***)} *

Chemistry Department, Sir John Cass School of Science and Technology,
City of London Polytechnic, Jewry Street, London E. C. 3^{*)}, und
Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Meiserstraße 1^{**)}

Eingegangen am 18. April 1975

Die Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ und $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ sowie die chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{13}\text{C}$ werden für Verbindungen des Typs $\text{R}_{3-n}\text{BX}_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3, \text{SCH}_3$; $n = 0, 1, 2, 3$) angegeben. Zur Messung wurden Doppel- und Tripel-Resonanz-Experimente $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$, $^1\text{H}\{-^{13}\text{C}\}$, $^1\text{H}\{-^{13}\text{C}, ^{11}\text{B}\}$ herangezogen. Doppelresonanzstudien $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ sind für die Untersuchung von Ligandenaustauschvorgängen nützlich. Zwischen $\delta^{13}\text{C}$ der gebundenen Methylgruppen und $\delta^{11}\text{B}$ der untersuchten Verbindungen besteht eine lineare Beziehung. Die Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ überstreichen einen relativ großen Bereich. Der Vergleich mit strukturverwandten Kohlenstoffverbindungen zeigt, daß sich diese nicht alleine mit Änderungen des s-Charakters in der BC-Bindung oder der Liganden-Elektro negativität von X erklären lassen.

Nuclear Magnetic Resonance Studies on Boron Compounds, IX¹⁾**Heteronuclear Double and Triple Resonance Measurements****¹H-¹¹B, ¹H-¹³C, ¹H-¹¹B, ¹³C on Simple Organoboranes**

Coupling constants $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ and $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ as well as chemical shifts $\delta^{11}\text{B}$ and $\delta^{13}\text{C}$ have been determined in compounds of the type $\text{R}_{3-n}\text{BX}_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3, \text{SCH}_3$; $n = 0, 1, 2, 3$) by double and triple resonance experiments $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$, $^1\text{H}\{-^{13}\text{C}\}$, and $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}\}$. Double resonance studies $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ are useful for investigating ligand exchange processes. There is a linear relationship for the compounds studied between $\delta^{13}\text{C}$ of the methyl group bound to boron and $\delta^{11}\text{B}$. A relatively large range is observed for the coupling constants $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$. The comparison with corresponding data of structurally related carbon compounds shows that there is no simple explanation in terms of changes of the s-character in the BC-bond and electronegativity of the ligands X.

Während die Untersuchungen von Boranderivaten und insbesondere von Bor-Stickstoff-Verbindungen mit ¹¹B-²⁾, ¹H-³⁾ sowie ¹⁴N-Kernresonanz⁴⁾ wertvolle Informationen

¹⁾ VIII. Mitteil.: H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 107, 3089 (1974).

²⁾ ^{2a)} H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966). – ^{2b)} G. R. Eaton und W. N. Lipscomb, NMR-Studies of Boron-Hydrides and Related Compounds, W. A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam 1969.

³⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 12, 23 (1968).

über deren Struktur und Bindungsverhältnisse liefern, wurden ^{13}C -NMR-Daten von Organoboranen noch kaum bestimmt. Der Grund hierfür liegt wohl in der Kopplung des Quadrupolkerns ^{11}B (natürliche Häufigkeit 81.17%, $I = 3/2$) mit ^{13}C , was oft zu breiten, schlecht aufgelösten ^{13}C -NMR-Spektren Anlaß gibt. Im Fall der hier untersuchten Verbindungen des Typs $\text{R}_{3-n}\text{BX}_n$ ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3, \text{SCH}_3, n = 0, 1, 2, 3$) war es darum einfacher, die Doppelresonanz⁵⁾ $^1\text{H}\{-^{13}\text{C}\}$ zur Bestimmung der ^{13}C -NMR-Parameter anzuwenden, da die ^{13}C -Satelliten der Bor-Methyl-Gruppen und auch der X-ständigen Methylgruppen bei hinreichender Spektrumamplitude der Messung zugänglich sind. Infolge unvollständig ausgemittelter Quadrupolkopplung mit ^{11}B sind die Protonenresonanzsignale der Bor-Methyl- und der X-ständigen Methylgruppen merklich verbreitert; somit lassen sich auch die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte in $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ -Experimenten recht genau ermitteln. Bei $^1\text{H}\{-^{13}\text{C}\}$ -Messungen der Bor-Methylgruppen beobachtet man naturgemäß ebenfalls ein breites ^{13}C -NMR-Spektrum, wobei es gilt, die Frequenz für die maximale Störung des ^{13}C -Satelliten herauszufinden. Die Genauigkeit dieser Messungen kann beträchtlich erhöht werden, wenn man zu Tripel-Resonanz-Experimenten $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}\}$ übergeht. Bei Beobachtung des ^{13}C -Satellitenspektrums im Protonen-NMR wird die jeweilige ^{11}B -Frequenz mit hinreichender Amplitude zur Entkopplung zwischen ^{11}B und ^{13}C eingestrahlt. Dann kann das ungestörte ^{13}C -Spektrum beobachtet werden, welches aus einem verbreiterten Quartett ($^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ und $^3J(^{13}\text{C}^1\text{B}^1\text{H})$) besteht.

Unter $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ -Bedingungen ergibt das ^1H -NMR-Spektrum der ^{13}C -Satelliten in $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ zwei Septetts aufgrund einer Kopplung $^4J(^1\text{HCB}^{13}\text{C}^1\text{H})$ (0.9 Hz). Diese Kopplung konnte bei Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_2\text{BX}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{BNR}_3$ nicht gefunden werden.

Da mit $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ -Experimenten die Protonenresonanzsignale der X-ständigen Methylgruppen eine Aufschärfung erfahren, wurden die Verbindungen auch bei erhöhter Temperatur untersucht. In allen Fällen wurde die Aufschärfung bis ungefähr 120°C beobachtet. Das Gleichgewicht für Austauschvorgänge der Liganden X liegt demnach weitgehend auf der Seite des Nichtaustauschs, und die Verweilzeit von einem X an zwei Boratomen ist noch nicht groß genug, um die Kopplung $^3J(^{11}\text{BXC}^1\text{H})$ (in $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ beträgt sie 2.4 Hz⁶⁾) zu verhindern. Eine Ausnahme unter den untersuchten Verbindungen macht $\text{CH}_3\text{B}(\text{SeCH}_3)_2$, das bereits bei Raumtemperatur schnellen Austausch zeigt, der erst in verdünnter Lösung und bei tieferen Temperaturen (-20°C) verlangsamt werden konnte. Dieses Verhalten belegt einen deutlichen Unterschied zwischen der B-S- und der B-Se-Bindung.

Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^1\text{B})$ wurden Doppelresonanzmessungen $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ an den ^{13}C -Satelliten der Bor-Methylgruppen im Protonenresonanzspektrum herangezogen. Bei Einstrahlung der entsprechenden ^{11}B -Frequenz wird eine Aufschärfung des ^{13}C -Satelliten entweder bei hohem oder tiefem Feld erhalten.

⁴⁾ ^{4a)} W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972). — ^{4b)} H. Nöth und B. Wrackmeyer, ebenda **106**, 1145 (1973). — ^{4c)} H. Nöth, W. Tinhof und B. Wrackmeyer, ebenda **107**, 518 (1974). — ^{4d)} H. Nöth und B. Wrackmeyer, ebenda **107**, 3089 (1974).

⁵⁾ ^{5a)} W. McFarlane, Ann. Rep. NMR Spectrosc. **1**, 135 (1968). — ^{5b)} W. McFarlane, ebenda **5A**, 557 (1972).

⁶⁾ A. Allerhand und R. E. Mull, J. Magn. Reson. **1**, 584 (1969).

Dieses Vorgehen liefert gleichzeitig das relative Vorzeichen von ${}^1J({}^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ zu ${}^1J({}^{13}\text{C}^1\text{H})$, welches absolut positiv angesehen werden kann⁷⁾. In allen untersuchten Verbindungen haben ${}^1J({}^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ und ${}^1J({}^{13}\text{C}^1\text{H})$ gleiches Vorzeichen. Eine Kopplung ${}^2J({}^{13}\text{C}^1\text{H}^{11}\text{B})$ wurde in keinem Fall beobachtet. Die Ergebnisse unserer Messungen sowie einige Literaturwerte finden sich in Tab. 1.

Kopplungskonstanten ${}^1J({}^{13}\text{C}^{11}\text{B})$

Um Kopplungskonstanten besser vergleichen zu können, zieht man neben $J(\text{AB})$ die reduzierte Kopplungskonstante $K_{(\text{AB})}$ heran:

$${}^1K_{(\text{AB})} = (4\pi^2/h) \cdot ({}^1J(\text{AB})/\gamma_A\gamma_B)$$

$J(\text{AB})$ ist die beobachtete Kopplungskonstante, γ_A und γ_B sind die jeweiligen gyromagnetischen Verhältnisse der Kerne A und B. Nach der Theorie von Pople und Santry⁸⁾ überwiegt für die meisten Kopplungskonstanten der direkte Fermi-Kontakt-Term. Der Ausdruck für ${}^1K_{(\text{AB})}$ wird dann durch Gleichung (1) wiedergegeben:

$${}^1K_{(\text{AB})} = \left(\frac{64}{9}\pi^2\beta^2\right) \Psi_{\text{ns(A)}}^2 \Psi_{\text{ns(B)}}^2 \Pi_{\text{AB}} \quad (1)$$

$\Psi_{\text{ns}(i)}^2$ ist die Valenz-s-Elektronendichte am Kern i ; sie nimmt mit der Ordnungszahl zu. Π_{AB} ⁹⁾ hängt vom Valenz-s-Überlappungsintegral β_{AB} zwischen A und B ab. Ist β_{AB} groß, dann wird Π_{AB} positiv, bei kleinerem β_{AB} können andere Einflüsse wirksam werden und Π_{AB} kann negative Werte annehmen, was dann zu einem negativen Vorzeichen von $K_{(\text{AB})}$ führt. Vorzeichen und Größe von ${}^1K_{(\text{AB})}$ wird demnach von Π_{AB} bestimmt, welches selbst von den relativen Energien verschiedener angeregter Zustände im Molekül abhängt. In vielen Fällen, in denen nur die niedrigsten angeregten Zustände als wichtig angesehen werden, ersetzt man dann Π_{AB} durch $\frac{\alpha_A^2 \alpha_B^2}{\Delta E}$ und erhält somit Gleichung (2)^{8, 10, 11)}.

$${}^1K_{\text{AB}} = \left(\frac{64}{9}\pi^2\beta^2\right) \Psi_{\text{ns(A)}}^2 \Psi_{\text{ns(B)}}^2 \frac{\alpha_A^2 \alpha_B^2}{\Delta E} \quad (2)$$

In ihr bedeutet α^2 den s-Charakter des zur Bindung verwendeten Hybridorbitals und ΔE die mittlere Anregungsenergie. Wenngleich diese Beziehung zwischen ${}^1K_{(\text{AB})}$ und α^2 für ${}^1K({}^{13}\text{C}^1\text{H})$ in Methan, Äthylen und Acetylen formal erfüllt wird, unterliegt die in Gleichung (2) getroffene Vereinfachung selbst in diesen vergleichsweise einfachen Fällen erheblicher Kritik¹²⁾.

⁷⁾ W. McFarlane, Q. Rev., Chem. Soc. **23**, 187 (1969).

⁸⁾ J. A. Pople und D. P. Santry, Mol. Phys. **8**, 1 (1964).

⁹⁾ C. A. Coulson und H. C. Lonquet-Higgins, Proc. R. Soc. London, Ser. A **191**, 39 (1947).

¹⁰⁾ C. J. Jameson und H. S. Gutowsky, J. Chem. Phys. **51**, 2790 (1969).

¹¹⁾ J. N. Murell, Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **6**, 1 (1971).

¹²⁾ V. M. S. Gil und C. F. G. C. Geraldès, in „NMR-Spectroscopy of Nuclei Other than Protons“, S. 219, Ed. T. Axenrod und G. A. Webb, John Wiley and Sons, New York, London, Sidney, Toronto 1974.

Tab. I. Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^{1}\text{B})$, $^1K(^{13}\text{C}^{1}\text{B})$, $^1J(^{13}\text{C}^i\text{H})$ und chemische Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{13}\text{C}$ von Boranen

Verbindung	$\Xi^{11}\text{B}$ (Hz)	$\delta^{11}\text{B}^a$ (ppm)	$\Xi^{13}\text{C}$ (Hz)	$\text{B}-\text{CH}_3$ $\Xi^{13}\text{C}$ (Hz)	$\delta^{13}\text{C}^b$	$\Xi(\text{X}-\text{CH}_i)$ $\Xi^{13}\text{C}$ (Hz)	$\delta^{13}\text{C}^b$	$^1J(^{13}\text{C}^i\text{B})$ (Hz)	$^1K(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ (nm $^{-2}$)	$^1J(^{13}\text{C}^i\text{HB}-\text{ClH}_3)$ (Hz)	$^1J(^{13}\text{C}^i\text{HX}-\text{CH}_3)$ (Hz)
$\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	32084868 ± 8	-27.3	-	-	-	25145791 ± 8	-31.3	-	-	-	+133.0
BOSCH_3	32084580 ± 8	-18.3	-	-	-	25146285 ± 8	-51.0	-	-	-	+141.5
BOSCH_3	32085925 ± 16	-60.3	-	-	-	25145315 ± 8	-12.4	-	-	-	+141.4
$\text{H}_3\text{C}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	32085058 ± 13	-33.7	25144980 ± 16	+1.0	-40.6	25146021 ± 8	-40.6	$+59 \pm 5$	+6.1	+115.0	+132.8
$\text{H}_3\text{C}-\text{B}(\text{OCH}_3)_2$	32084991 ± 8	-31.1	25144953 ± 50	+2.0	-35.6	25146403 ± 8	-35.6	$+76 \pm 5$	+7.8	+117.0	+142.5
$\text{H}_3\text{C}-\text{B}(\text{SCH}_3)_2$	32086113 ± 8	-66.0	25145183 ± 33	+7.2	-12.5	25145318 ± 8	-12.5	$+64 \pm 5$	+6.6	+112.5	+145.5
$\text{H}_3\text{C}-\text{B}(\text{SeCH}_3)_2$	32086333 ± 8	-73.0	25145235 ± 33	-9.2	-3.6	25145095 ± 8	-3.6	$+54 \pm 5$	+5.6	+114.0	+142.5
$\text{H}_3\text{C}-\text{B}^i\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	32085013 ± 8	-31.8	25144928 ± 33	+3.0	-	-	-	$+68 \pm 5$	+7.0	+114.0	-
$\text{H}_3\text{C}-\text{B}^i\text{-SCH}_3$	32085376 ± 16	-43.2	25145070 ± 25	-2.7	-	-	-	$+60 \pm 5$	+6.1	+116.3	-
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	32085403 ± 5	-44.0	25145105 ± 33	-4.0	-34.7	25145876 ± 8	-34.7	$+54 \pm 5$	+5.6	+114.5	+136.5
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{OCH}_3$	32085696 ± 8	-53.1	25145158 ± 33	-6.3	-52.9	25146336 ± 8	-52.9	$+64 \pm 5$	+6.6	+115.5	+142.9
$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{SCH}_3$	32086345 ± 7	-73.3	25145251 ± 33	-9.9	-12.1	25145308 ± 8	-12.1	$+50 \pm 5$	+5.2	+114.0	+145.5
$\text{B}(\text{CH}_3)_3^a$	32086751 ± 3	-86.0	25145375 ± 3	-14.8	-	-	-	$+52 \pm 5$	+5.4	+113.0	-
$\text{B}(\text{CH}_3)_3^a$	-	-86.6	-	-10.5 \pm 2	-	-	-	45 ± 2	-	+114.0	-
$(\text{CH}_3)_3\text{B}-\text{NH}_2$	32083830 ± 8	+5.1	25145311 ± 8	-12.2	-	-	-	$+36 \pm 5$	+3.7	+111.0	-
$(\text{CH}_3)_3\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_3^b$	-	-1.0	-	-7.2 \pm 2	-	-	-	35 ± 2	-	+111.0	-
$\text{LiB}(\text{CH}_3)_4^c$	-	+20.7	-	-6.2 \pm 2	-	-	-	22 ± 2	-	+110.0	-

^{a)} $\delta^{11}\text{B}$ ist auf $\delta^{11}\text{B}$ für F. B. O. $\Delta_{12} = 0$ bezogen, + Vorzeichen bedeuten Verschiebung nach größeren Feldstärken.

^{b)} $\delta^{13}\text{C}$ ist auf $\delta^{13}\text{C}$ für $\text{Si}(\text{CH}_3)_4 = 0$ bezogen, + Vorzeichen bedeuten Verschiebung nach größeren Feldstärken.

^{c)} Die Kopplung $^1J(^{77}\text{Se}-\text{B})$ ist wegen schnellem Austausch nicht messbar; $\Xi^{77}\text{Se}$ 19704447 \pm 8 Hz, $\delta^{77}\text{Se}$ -133.5 ppm ($\delta^{77}\text{Se}$ für $(\text{CH}_3)_2\text{Se} = 0^{24}$); bei tiefer Temperatur wird das ^{77}Se -Resonanzsignal sehr breit wegen unauflösender Kopplung mit ^1B , $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{13}\text{C}$. Se sind temperaturunabhängig.

^{d)} $^1J(^{11}\text{B}-^{13}\text{C}^i\text{H}) = 0.9$ Hz ebenso wie in ^{e)}.

^{e)} Lit. ¹⁹⁾.

Ebenso deutet sich für $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ an, daß einmal neben dem direkten Fermi-Kontakt-Term noch andere Kopplungsmechanismen eine Rolle spielen^{13a, b, c)} und zum zweiten die berechneten s-Elektronendichten der Bindungorbitale oft nicht mit dem Gang der Kopplungskonstanten in Einklang stehen^{13d, e)}. Beides gilt besonders dann, wenn eines

Tab. 2. NMR-Vergleichsdaten von Boranen, Carbonium-Ionen und Carbonsäurederivaten

Verbindung ^{a)}	$^1J(^{13}\text{B}^1\text{H})$ (Hz)	$^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ (Hz)	$^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ (Hz)	$^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})^b)$ (Hz)	$\delta^{13}\text{C}^c)$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}^d)$ (ppm)
H-B[C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂] ₂	+114 ^{e)}					
H-B[N(CH ₃) ₂] ₂	+126 ^{f)}					
H-B(OCH ₃) ₂	+141 ^{g)}					
H-BF ₂	+211 ^{h)}					
H-C $\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$		+172.4			-31.2	
H-C $\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{matrix}$		+191.2				
H-C $\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$		+226.2				
H-C $\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{F} \end{matrix}$		+267				
H ₃ C-C $\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$			+40.1 ⁱ⁾	+127	-30.2	-205.9
H ₃ C-C $\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{N(CH}_3)_2 \end{matrix}$			+52.2 ⁱ⁾	+128	-19.0 ^{j)}	-169.4
H ₃ C-C $\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$			+58.8 ⁱ⁾	+130	-19.6	-170.7
H ₃ C-C $\begin{matrix} \oplus \\ \diagdown \\ \text{(CH}_3)_2 \end{matrix}$			25.1 ^{k)}	+132	-48.3	-330.0
(CH ₃) ₂ C $\begin{matrix} \oplus \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$				+132	-32.6	-250.3
CH ₃ C $\begin{matrix} \oplus \\ \diagdown \\ \text{(OH)}_2 \end{matrix}$				+133	-21.0	-196.2
CH ₃ C $\begin{matrix} \oplus \\ \diagdown \\ \text{(OCH}_3)_2 \end{matrix}$				+135	-17.9	
H ₃ C-C $\begin{matrix} \oplus \\ \diagdown \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$				+134	-20.3	

a) Wenn nicht anders vermerkt, stammen die Daten aus *J. B. Stothers, Carbon-13-NMR-Spectroscopy*, Academic Press, New York, London 1972.

b) $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ von $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$ oder $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \oplus \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$.

c) $\delta^{13}\text{C}$ der Methylgruppe $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$ oder $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{matrix} \oplus \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$.

d) $\delta^{13}\text{C}$ des Kohlenstoffs $-\text{C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$ oder $\text{C}\begin{matrix} \oplus \\ \diagdown \\ \text{X} \end{matrix}$.

e) Lit. ¹⁾.

f) Lit. ²⁾.

g) *T. Onak, H. Landesmann, M. E. Williams und I. Shapiro, J. Phys. Chem.* **63**, 1533 (1959).

h) *E. B. Whipple, T. H. Brown, T. C. Farrar und T. D. Coyle, J. Chem. Phys.* **43**, 1841 (1965).

i) Lit. ¹⁷⁾.

j) Eigene Messung.

k) Lit. ^{15a)}.

¹³⁾ ^{13a)} *G. E. Maciel, Lit.* ¹²⁾, S. 187. - ^{13b)} *A. C. Blizzard und D. P. Santry, J. Chem. Phys.* **55**, 950 (1971). - ^{13c)} *G. E. Maciel, J. W. McIver jr., N. S. Ostlund und J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 11 (1970). - ^{13d)} *J. M. Schulmann und M. D. Newton, J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 6295 (1974).

der beiden Kohlenstoff-Atome einem π -System angehört. Die Gefahr der Vereinfachung liegt hier mehr darin, quantitative Beziehungen ableiten zu wollen, als qualitativ bestimmte Trends aus den Meßwerten zu entnehmen. Die Analogie zwischen Boranen einerseits und Carbonium-Ionen bzw. Carbonsäurederivaten andererseits wurde an anderer Stelle anhand chemischer Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{14}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ eingehend diskutiert¹⁾. Die ähnlichen Bindungsverhältnisse, die sich aufgrund dieser¹⁾ und anderer Untersuchungen¹⁴⁾ vermuten lassen, sollten sich auch in den vergleichbaren Kopplungskonstanten dieser Verbindungsklassen widerspiegeln. In Tab. 2 finden sich NMR-Daten weiterer Verbindungen, die zur Diskussion herangezogen werden.

Ein Vergleich von $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ in Boranen und $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ in Carbonsäurederivaten $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{CH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OC}_2\text{H}_5$) zeigt, daß X die Kopplungskonstanten in beiden Verbindungsklassen gleichsinnig beeinflusst.

Bisher sind nur wenige Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ von Carbonium-Ionen bekannt, die mit $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ verglichen werden können. Hinzu kommt, daß oft keine analogen Borane vermessen werden können (z. B. zum Vergleich mit $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}=\text{O}$). $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ in $\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ steht jedoch zur Verfügung^{15a)}. Diese Kopplungskonstante ist überraschend klein (25.1 Hz) und kann sicherlich nicht mit Hilfe von Gleichung (2) erklärt werden^{15b)}, da $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ in Alkanen bereits ≈ 33 Hz¹⁶⁾ ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) und in $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ 40.1 Hz beträgt¹⁷⁾. Eine Analogie zwischen $\text{C}(\text{CH}_3)_3^\oplus$ und $\text{B}(\text{CH}_3)_3$

besteht in vieler Hinsicht¹⁴⁾, und es steht zu vermuten, daß demzufolge auch die Kopplungen $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ nicht mit dem einfachen Modell [Gleichung (2)] zu erklären sind. Die Kopplungskonstanten $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ nehmen erwartungsgemäß allgemein mit dem elektronegativen Charakter der Liganden X und mit der Anzahl von X ($n = 1, 2$) zu. Auffallend ist jedoch, daß $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ in $\text{H}_3\text{C}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ kleiner ist als in $\text{H}_3\text{C}-\text{B}(\text{SCH}_3)_2$, während sich die regelmäßige Abstufung zwischen $\text{X} = \text{NMe}_2$ und $\text{X} = \text{OMe}$ auch in $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ für $\text{H}_3\text{C}-\text{B}(\text{OCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (+ 68 Hz) zwischen $\text{H}_3\text{C}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (+ 59 Hz) und $\text{H}_3\text{C}-\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ (+ 76 Hz) zeigt. Bei dem vergleichsweise kleinen Bereich, den die Kopplungskonstanten $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H})$ in den entsprechenden Boranen $\text{H}-\text{BX}_2$ ($\text{X} = \text{Alkyl}, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3$) (siehe Tab. 2) einnehmen (27 Hz), sollte man in $\text{H}_3\text{C}-\text{BX}_2$ aufgrund des um den Faktor ≈ 4 kleineren gyromagnetischen Verhältnisses von ^{13}C im Vergleich zu ^1H für $^1J(^{13}\text{C}^{11}\text{B})$ einen noch geringeren Bereich erwarten. Dies trifft jedoch, wie die Meßwerte zeigen, nicht zu. Ähnliche Verhältnisse findet man für $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ in $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ und $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ in $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$. Der für strukturell

eng verwandte Verbindungen große $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})$ -Bereich von etwa 30 Hz in Acetylverbindungen¹⁷⁾ kann mit den herkömmlichen Modellen nicht befriedigend erklärt werden.

¹⁴⁾ Vgl. Literaturzitate in l. c.¹⁾

¹⁵⁾ ^{15a)} G. A. Olah und P. W. Westermann, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2229 (1974). — ^{15b)} G. E. Maciel, ebenda 93, 4375 (1971).

¹⁶⁾ V. J. Bartuska und G. E. Maciel, J. Magn. Reson. 5, 211 (1971).

¹⁷⁾ G. A. Grey, P. D. Ellis, D. D. Traficante und G. E. Maciel, J. Magn. Reson. 1, 41 (1969).

Daß es sich hierbei nicht um eine Sonderstellung des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs handelt, zeigen die $^1J(^{13}C^{13}C)$ -Daten in Isopropenylverbindungen $H_2C=C\begin{matrix} \text{X} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, die nur 10 Hz überstreichen¹⁸⁾.

Bei den Verbindungen des tetrakoordinierten Bors ist $^1J(^{13}C^{11}B)$ in $B(CH_3)_4^\ominus$ mit 22 Hz^{19a)} recht klein gegenüber $^1J(^{13}C^{11}B)$ in den Amin-Boranen $(CH_3)_3B \cdot NR_3$ (+36 Hz, +35 Hz^{19a)}). Einer eingehenderen Diskussion muß jedoch ein größeres Datenmaterial zugrundeliegen. Gleiches gilt für $^1J(^{13}C^{11}B)$ -Werte von Pentaboranderivaten²⁰⁾.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß $^1J(^{13}C^{11}B)$ in der Tendenz von der Hybridisierung des Bors und des Kohlenstoffs sowie der Elektronegativität der Liganden abhängt. Der verhältnismäßig große Bereich, den die Werte überstreichen, wird damit nicht eindeutig geklärt, und der Vergleich mit Carbonium-Ionen und Carbonsäurederivaten lehrt, daß neben dem s-Charakter noch andere Faktoren die Kopplung bestimmen. Eine direkte lineare Beziehung zwischen $^1J(^{13}C^{11}B)$ und α^2 , wie sie von *Negrebetski et al.*^{19a)} postuliert wird, besteht offenbar nicht^{19b)}.

Kopplungskonstanten $^1J(^{13}C^1H)$

Insgesamt nehmen die Kopplungskonstanten $^1J(^{13}C^1H)$ der Bor-Methylgruppen einen kleinen Bereich ein: +110 Hz ($B(CH_3)_4^\ominus$) bis +117 Hz ($CH_3-B(OCH_3)_2$). Für $H_3C-C\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X} \end{matrix}$ und Carbonium-Ionen $CH_3-\overset{\oplus}{C}$ ist der Bereich ebenfalls klein. Die Versuchung, den elektropositiven Charakter des Bors allein zur Erklärung der Größe von $^1J(^{13}C^1H) < +120$ Hz in den Bor-Methylgruppen heranzuziehen, ist groß. Man sollte jedoch nicht übersehen, daß dem Bor z. B. in $(CH_3)_3B$ eine größere Elektronegativität (2.49³⁾) zukommt als dem Wasserstoff (vgl. $^1J(^{13}C^1H)$ in CH_4 : +125 Hz, in $(CH_3)_3B$: +113 Hz). Darum dürfte es sinnvoll sein, neben Änderungen des Produktwertes $\Psi_{(0)C}^2 \cdot \Psi_{(0)H}^2$ in Gleichung (1) auch Änderungen im Π_{CH} -Term zu berücksichtigen²¹⁾. Wenn nämlich nur $\Psi_{(0)C}^2$, $\Psi_{(0)H}^2$ und $\frac{\alpha_C^2 \cdot \alpha_H^2}{\Delta E}$ in Gleichung (2) den Ausschlag für die Größe von $^1K_{(A,B)}$ geben würden, sollte man auch eine größere Differenz zwischen $^1J(^{13}C^1H)$ in $(CH_3)_3B$ (+113 Hz) und $(CH_3)_3B \cdot i-C_3H_7NH_2$ (+111 Hz) bzw. $(CH_3)_3B \cdot NH_3$ (+110 Hz) oder $B(CH_3)_4^\ominus$ (+110 Hz) erwarten, da dem tetrakoordinierten Bor formal eine negative Ladung zukommt.

Die Kopplungskonstanten $^1J(^{13}C^1H)$ der Substituenten $N(CH_3)_2$, OCH_3 und SCH_3 zeigen für die Reihe $(CH_3)_nBX_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$) erwartungsgemäß alle die Tendenz, von BX_3 nach $(CH_3)_2B-X$ hin zuzunehmen. Dies stimmt mit der Annahme überein, daß in der gleichen Richtung die Grenzstruktur **b** an Bedeutung gewinnt:



¹⁸⁾ V. J. Bartuska und G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* 7, 36 (1972).

¹⁹⁾ ^{19a)} V. V. Negrebetski, V. S. Bogdanov, A. V. Kessenikh, P. V. Petrovskii, Yu. N. Bubnov und B. M. Mikhailov, *Zh. Obshch. Khim.* 44, 1882 (1974) [*C. A.* 81, 168741 p (1974)]. — ^{19b)} L. W. Hall, D. W. Lowmann, P. D. Ellis und J. D. Odom, *Inorg. Chem.* 14, 580 (1975).

²⁰⁾ ^{20a)} P. D. Ellis, J. D. Odom, D. W. Lowman und A. D. Cardin, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6704 (1971). — ^{20b)} T. Onak und E. Wan, *J. Magn. Reson.* 14, 66 (1974).

²¹⁾ G. E. Maciel, J. W. McIver jr., N. S. Ostlund und J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1 (1970).

Die Werte $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ für die entsprechenden Onium-Ionen*) $((\text{CH}_3)_4\text{N}^\oplus$: +145 Hz, $\text{CH}_3\text{OH}_2^\oplus$: +158 Hz, $(\text{CH}_3)_3\text{S}^\oplus$: +146 Hz) werden jedoch nicht erreicht.

Chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$

Vergleiche zwischen chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^1\text{H}$ einerseits³⁾, sowie $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{14}\text{N}$ andererseits^{4a, b, c)} haben gezeigt, daß die Abschirmkonstante des Bors eng mit der π -Elektronendichte zusammenhängt. Nach CNDO/2-Rechnungen ermittelte π -Ladungsdichten am Bor ergeben eine lineare Korrelation mit $\delta^{11}\text{B}$ ^{22a)} und bestätigen somit die empirisch gefundenen Beziehungen. In einem etwas anderen Ansatz muß man nach Dewar und Kelemen neben der π -Elektronendichte noch die Zahl freier Elektronenpaare im Substituenten X berücksichtigen^{22b)}. Es war daher zu erwarten, daß sich die Änderungen der π -Elektronendichte am Bor auch in ^{13}C -chemischen Verschiebungen der borgebundenen Methylgruppen widerspiegeln würden. In der Tat ergibt sich eine nahezu lineare Beziehung zwischen $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{13}\text{C}$ (B-CH₃) der untersuchten Verbindungen, wie Abb. 1 zeigt²³⁾.

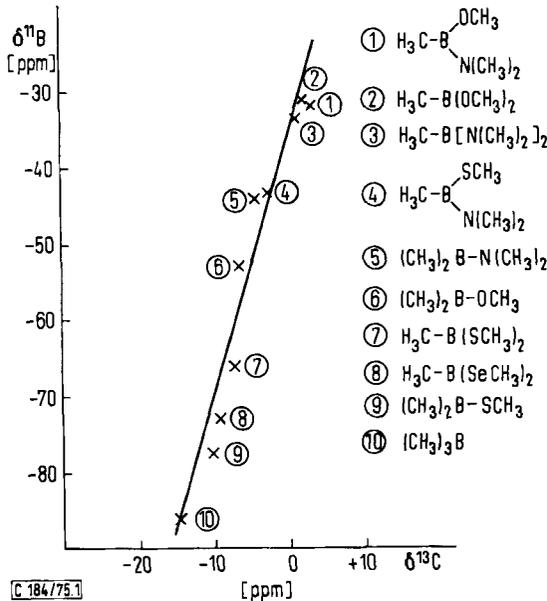


Abb. 1. Korrelation von $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{13}\text{C}$ (B-CH₃) von Boranen $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{BX}_n$ (X = N(CH₃)₂, OCH₃, SCH₃, SeCH₃; n = 0, 1, 2)

*) s. Tab. 2, Fußnote a).

22) 22a) J. Kroner, D. Nötle und H. Nöth, Z. Naturforsch. **28B**, 413 (1973). — 22b) M. J. S. Dewar und J. Kelemen, zit. in F. A. Davis, M. J. S. Dewar und R. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 706 (1968).

23) G. A. Olah und A. M. White (J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1884 (1968)) fanden eine lineare Beziehung zwischen π -Elektronendichte und $\delta^{13}\text{C}$ für Hydroxycarbonium-Ionen, deren Gültigkeit H. O. Kalinowski und H. Kessler (Org. Magn. Reson. **6**, 305 (1974)) auch für Harnstoffe, Thioharnstoffe und Guanidine feststellten.

Diese Beziehung zeigt deutlich, daß bei der Diskussion chemischer Verschiebungen von borgebundenen Liganden immer die Summe von π - und σ -Bindungseffekten berücksichtigt werden muß. Vom Standpunkt der σ -Bindungseffekte sollte man $\delta^{13}\text{C}$ für $\text{H}_3\text{C}-\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ bei tiefstem Feld erwarten und $\delta^{13}\text{C}$ für $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ bei höchstem Feld. Aufgrund von π -Rückbindungen, die im Falle des Sauerstoffs wegen der σ -Bindungspolarisierung eine verstärkte π -Akzeptorfähigkeit des Bors nach sich zieht und die dadurch besonders zum Tragen kommt, liegen die Verhältnisse genau entgegengesetzt. Von allen untersuchten Methylboranen fanden wir $\delta^{13}\text{C}$ für $\text{H}_3\text{C}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ bei tiefstem Feld, und auch die übrigen Werte lassen sich gut mit den π -Rückbindungen der Liganden X zum Bor in Beziehung setzen.

Die ähnlichen Bindungsverhältnisse zwischen Boranen und Carbonium-Ionen, sowie Carbonsäurederivaten lassen sich auch mit Hilfe der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ($\text{H}_3\text{C}-\text{B}$, $\text{H}_3\text{C}^{\oplus}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}^{\oplus}(\text{O})\text{X}$) nachweisen. In Abb. 2 werden die entsprechenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte korreliert.

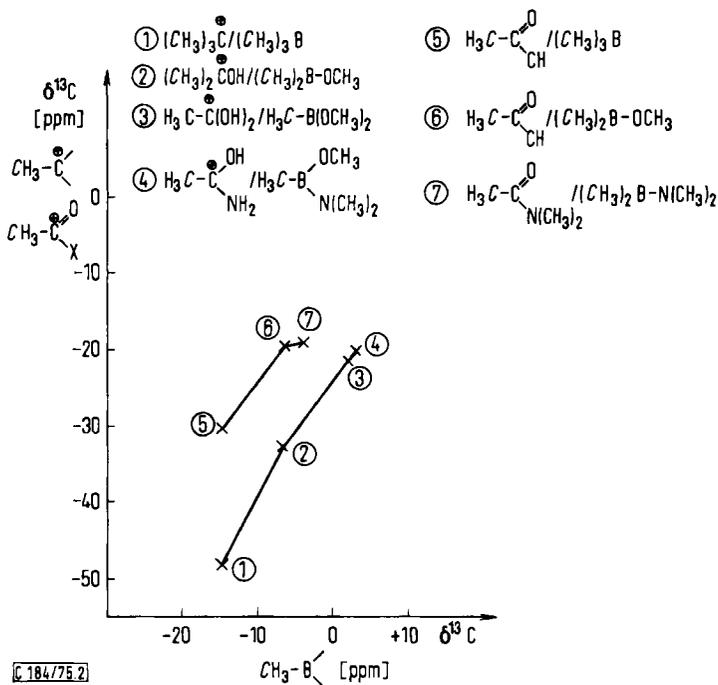


Abb. 2. Korrelation von $\delta^{13}\text{C}(\text{B}-\text{CH}_3)$ und $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3-\text{C})$, bzw. $\delta^{13}\text{C}(\text{CH}_3-\text{C}^{\oplus}(\text{O})\text{X})$

Der gleichsinnige Einfluß der Substituenten auf $\delta^{13}\text{C}$ ist offensichtlich. Eine Diskussion der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ($\text{CH}_3-\text{C}^{\oplus}$ und $\text{CH}_3-\text{C}^{\oplus}(\text{O})\text{X}$) mit Hilfe des π -Rückbindungsmodells erscheint daher gerechtfertigt. Während sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der borgebundenen Methyl-

gruppen auf diese Weise recht gut interpretieren lassen, stellen die $\delta^{13}\text{C}$ -Daten der X-gebundenen Methylgruppen ein Problem dar. In der Reihe $(\text{CH}_3)_3\text{B} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{BX} \rightarrow \text{CH}_3-\text{BX}_2$ geht die Hochfeldverschiebung von $\delta^{13}\text{C}$ der borgebundenen Methylgruppe erwartungsgemäß auf Kosten der Abschirmung der X-gebundenen Methylgruppen. Dieser Effekt ist für $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ stärker ausgeprägt als für $\text{X} = \text{OCH}_3$, während für $\text{X} = \text{SCH}_3$ praktisch keine Änderung der Abschirmung erfolgt. Dies gilt auch für $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$. In $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ beobachtet man jedoch eine Hochfeldverschiebung gegenüber den übrigen Gliedern der Reihe CH_3-BX_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{X}$ [$\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3$]. Die ^1H -NMR-Signale für die X-Methylgruppen erfahren in Richtung $\text{BX}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{BX}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{BX}$ eine stetige Tieffeldverschiebung [$\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3$]. Dies steht ebenso im Widerspruch zu den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten, wie die Beobachtung, daß die $\delta^1\text{H}$ -Werte für $\text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{O}(\text{CH}_3)_2$ bei höherem Feld liegen als die entsprechenden ^1H -NMR-Signale in den Boranen. Genau das Gegenteil trifft für die chemischen Verschiebungen $\delta^{13}\text{C}$ zu ($(\text{CH}_3)_3\text{N}$: -47.5 ppm^{*)}; $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$: -39.0 ppm²⁵⁾; $(\text{CH}_3)_2\text{O}$: -59.4 ppm; $(\text{CH}_3)_2\text{S}$: -19.5 ppm^{*)}; $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$: -6.0 ppm²⁵⁾). Die Anzahl der gemessenen Verbindungen ist aber noch nicht ausreichend, um diese Widersprüche, die aus der sehr einfachen Betrachtungsweise folgen, aufzuklären. Im Fall der Borane sind wahrscheinlich unterschiedliche σ - und π -Bindungsanteile der B-X-Bindung verantwortlich, die zur maximalen Tieffeldverschiebung von $\delta^{13}\text{C}$ der X-ständigen Methylgruppe in CH_3-BX_2 Anlaß gibt.

Dem *Science Research Council of the U. K.* sind wir für Unterstützung verpflichtet und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für ein Stipendium (B. W.).

Experimenteller Teil

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem für Multiple Resonanz modifizierten JEOL C-60-H Spektrometer bei 60 MHz aufgenommen. Ein Schlumberger FS-30 Frequenzgenerator wurde zusammen mit einem abgestimmten Verstärker benutzt, um die Frequenzen für ^{11}B , ^{13}C und ^{77}Se mit ausreichender Intensität zu erhalten. Die ^{11}B -Frequenz für Tripel-Resonanz-Experimente wurde einem zusätzlichen Sender-Verstärkerpaar entnommen. Die grundlegende Spektrometerfrequenz wurde ebenfalls vom Frequenzgenerator kontrolliert. Die Doppel- und Tripel-Resonanzmessungen wurden entweder in frequency-sweep mit internem C_6H_6 - oder CH_2Cl_2 -lock-Signal oder in field-sweep mit externem H_2O -lock-Signal durchgeführt. Die Resonanzfrequenzen sind korrigiert angegeben für die Feldstärke, bei der das Protonenresonanzsignal von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ genau bei 100000000 Hz erfolgt^{5a)}.

Die Darstellung der Organoborane wurde nach modifizierten Literaturvorschriften vorgenommen. $\text{CH}_3-\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{OCH}_3$ wurden aus den entsprechenden Methylborbromiden, Methanol und Triäthylamin (Umsetzung bei -78°C) gewonnen. $\text{CH}_3-\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{SCH}_3$ erhielten wir mit 90% Ausbeute aus $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$ und den Methylborbromiden bei $80-90^\circ\text{C}$ unter Stickstoff. Dabei verhinderte ein Trockeneiskühler das Entweichen der

²⁴⁾ W. McFarlane und R. J. Wood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1397.

^{*)} s. Tab. 2. Fußnote a).

²⁵⁾ Eigene Messungen.

Methylborbromide. Aus den Mercaptoboranen wurden durch Reaktion mit überschüssigem $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{CH}_3 - \text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$, sowie durch Komproportionierung von $\text{CH}_3 - \text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit $\text{CH}_3 - \text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (1:1) $\text{CH}_3 - \text{B}(\text{SCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ⁴⁶⁾ hergestellt. $\text{CH}_3 - \text{B}(\text{OCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ergab sich bei der Umsetzung von $\text{CH}_3 - \text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ mit CH_3OH im Verhältnis 1:1. $\text{CH}_3 - \text{B}(\text{SeCH}_3)_2$ ²⁶⁾ wurde ebenso wie $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ ²⁷⁾, $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ ²⁸⁾ und $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ²⁹⁾ nach Literaturvorschrift erhalten, während $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ als Handelspräparat eingesetzt wurde.

²⁶⁾ ^{26a)} *W. Siebert und A. Ospici, Chem. Ber.* **105**, 454 (1972). — ^{26b)} *M. Schmidt und H. D. Block, J. Organomet. Chem.* **25**, 17 (1970).

²⁷⁾ *D. W. Aubrey, M. F. Lappert und M. K. Majumdar, J. Chem. Soc.* **1962**, 4088.

²⁸⁾ *J. Goubeau und H. W. Wittmeyer, Z. Anorg. Allg. Chem.* **270**, 16 (1952).

²⁹⁾ *H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 374 (1945).