

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Borverbindungen, XIII¹⁾

³⁵Cl-Kernresonanzdaten von Chlorboranen und Carbonsäurechloriden

Kleomenis Barlos, Jürgen Kroner, Heinrich Nöth* und Bernd Wrackmeyer

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

Eingegangen am 5. November 1976

Chemische Verschiebungen $\delta^{35}\text{Cl}$ für Chlorborane des Typs $\text{Cl}_{3-n}\text{BX}_n$ ($n = 0, 1, 2$; $\text{X} = \text{Alkyl}$, Vinyl, Phenyl, NR_2 , OR, SR) sowie für B_2Cl_4 und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ lassen sich im Sinne einer Bindungsordnung > 1 zwischen Bor und Chlor interpretieren. Ein Vergleich mit $\delta^{35}\text{Cl}$ von Carbonsäurechloriden $\text{Cl}-\text{C}(\text{Y})\text{X}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$; $\text{X} = \text{Cl}$, Alkyl, NR_2 , OR, $\text{C}(\text{O})\text{Cl}$) läßt auch für diese Verbindungen den Schluß auf (pp)- π -Wechselwirkungen zu. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen $\delta^{35}\text{Cl}$ von Chlorboranen und der berechneten (CNDO/S) p-Elektronendichte q_{el}^{p} . $\delta^{35}\text{Cl}$ und $\delta^{19}\text{F}$ in analogen Verbindungen werden miteinander verglichen.

Nuclear Magnetic Resonance Studies on Boron Compounds, XIII¹⁾

³⁵Cl NMR Data of Chloroboranes and Carboxylic Acid Chlorides

Chemical shifts $\delta^{35}\text{Cl}$ of chloroboranes of the type $\text{Cl}_{3-n}\text{BX}_n$ ($n = 0, 1, 2$; $\text{X} = \text{alkyl}$, vinyl, phenyl, NR_2 , OR, SR) as well as of B_2Cl_4 and $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{Cl}_2$ can be interpreted by assuming a bond order > 1 between boron and chlorine. A comparison with $\delta^{35}\text{Cl}$ of carboxylic acid chlorides $\text{Cl}-\text{C}(\text{Y})\text{X}$ ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{NR}$; $\text{X} = \text{Cl}$, alkyl, NR_2 , OR, $\text{C}(\text{O})\text{Cl}$) also indicates (pp)- π -interactions for these compounds. There exists a linear relationship between $\delta^{35}\text{Cl}$ of chloroboranes and the calculated (CNDO/S) p-electron density q_{el}^{p} . $\delta^{35}\text{Cl}$ - and $\delta^{19}\text{F}$ data of corresponding compounds are compared.

Systematische ³⁵Cl-NMR-Messungen an organischen und metallorganischen Verbindungen wurden bisher kaum durchgeführt. Die wenigen chemischen Verschiebungen $\delta^{35}\text{Cl}$ diskutiert man meist im Zusammenhang mit den ³⁵Cl-Kernquadrupolkopplungskonstanten e^2Qq/h^2 . Auf Grund der unterschiedlichen Meßbedingungen, der geringen Anzahl der untersuchten Verbindungen und wegen der komplexen und schwer abzuschätzenden Einflüsse der elektronischen Umgebung des Kerns auf beide Parameter ($\delta^{35}\text{Cl}$ und e^2Qq/h^2) ist eine derartige Betrachtung von fraglichem Wert. Nur für Silylchloride wurde bisher der Versuch unternommen, mit Hilfe von $\delta^{35}\text{Cl}$ die Natur der Silicium-Chlor-Bindung zu interpretieren³⁾. Die Gründe dafür, daß die ³⁵Cl-NMR-

¹⁾ XII. Mitteil.: B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. 110, 1086 (1977).

^{2a)} Y. Masuda, J. Phys. Soc. Japan 11, 670 (1956). – ^{2b)} K. J. Johnson, J. P. Hunt und H. W. Dodgen, J. Chem. Phys. 51, 4493 (1969). – ^{2c)} Y. Saito, Can. J. Chem. 43, 2530 (1965). – ^{2d)} C. Hall, Q. Rev., Chem. Soc. 25, 87 (1971).

³⁾ A. P. Kreshkov, V. F. Andronov und V. A. Drodzov, Russ. J. Phys. Chem. 46, 183 (1972).

Spektroskopie von kovalenten Chloriden ein praktisch unbearbeitetes Gebiet darstellt, beruhen auf der im Vergleich zu Protonen geringen Empfindlichkeit des ^{35}Cl -Kerns für das NMR-Experiment und in dessen Quadrupolmoment. Wegen der Halbwertsbreite der Resonanzsignale, die meist zwischen 1000 und 10000 Hz liegen, wird eine exakte Messung von $\delta^{35}\text{Cl}$ in vielen Fällen erschwert. Diese Nachteile werden aber teilweise dadurch wettgemacht, daß die Resonanzfrequenz mit hoher Energie eingestrahlt werden kann, ohne Übersättigungseffekte befürchten zu müssen. Außerdem überstreicht die chemische Verschiebung $\delta^{35}\text{Cl}$ einen Bereich von ca. 1000 ppm ($\Delta^{35}\text{Cl Cl}^-/\text{ClO}_4^-$: 982 ppm).

Zur Untersuchung von (pp)- π -Wechselwirkungen zwischen Bor und Substituenten mit freien Elektronenpaaren in Boranen haben sich NMR-Untersuchungen von ^{11}B , ^1H , ^{14}N und ^{13}C besonders bewährt⁴⁾. Auch ^{19}F -NMR-Daten lassen sich hierfür heranziehen. ^{14}N -NMR-Untersuchungen an Aminoboranen und vergleichbaren Carbonsäurederivaten haben gezeigt, daß sich bei Substituentenwechsel Zunahme und Abnahme der Bor-Stickstoff- bzw. der Kohlenstoff-Stickstoff-(pp)- π -Wechselwirkungen in den chemischen Verschiebungen $\delta^{14}\text{N}$ widerspiegeln⁵⁾. Es liegt daher nahe, auch ^{35}Cl -NMR-Messungen an Carbonsäurechloriden mit jenen an Chlorboranen zu vergleichen.

Auf Grund von ^{11}B -NMR-Untersuchungen^{4a)}, Strukturdaten⁶⁾, Kraftkonstantenberechnungen⁶⁾, Photoelektronenspektren⁷⁾, thermochemischen Messungen⁶⁾, MO-Berechnungen⁷⁾ und ^{35}Cl -Kernquadrupolkopplungskonstanten⁸⁾ schließt man auf eine Bindungsordnung > 1 für die Cl-B-Bindung in Chlorboranen. Analoges gilt für Carbonsäurechloride⁹⁾, und auch die Stabilisierung von Chlorcarbenium-Ionen wird auf Kohlenstoff-Chlor-Mehrfachbindungsanteile zurückgeführt¹⁰⁾. Desgleichen wird die elektrophile aromatische Substitution an Chlorbenzol über π -Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoff und Chlor erklärt.

^{35}Cl -NMR-Messungen sollten geeignet sein, Rückschlüsse auf die Art der Bindung des Chlors zum Bor oder Kohlenstoff zu ermöglichen, insbesondere, wenn zur Diskussion das umfangreiche NMR-Datenmaterial der übrigen im Molekül befindlichen magnetisch aktiven Kerne herangezogen wird.

Allerdings wurden $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte von Chlorboranen unseres Wissens bisher noch nicht bestimmt, und von den Carbonsäurechloriden scheint nur Acetylchlorid untersucht zu sein ($\delta^{35}\text{Cl}$: 200 ppm^{2c)}), dessen $\delta^{35}\text{Cl}$ -Wert aber nach unseren Messungen nicht korrekt ist.

Die Tabelle führt die $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte der untersuchten Chlorborane und Carbonsäurechloride auf. Sie enthält zusätzlich die verfügbaren ^{19}F -NMR-Daten der entsprechenden Fluor-Verbindungen, sowie $\delta^{11}\text{B}$ - und die $\delta^{14}\text{N}$ -Angaben für die Chloride.

⁴⁾ ^{4a)} H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966). — ^{4b)} H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **12**, 23 (1968). — ^{4c)} W. Becker, W. Beck, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972). — ^{4d)} Siehe Ref.¹⁾, und dort zitierte Literatur.

⁵⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 3089 (1974).

⁶⁾ Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, Ergänzungswerk, 8. Aufl., Bd. 34, S. 9ff., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1976.

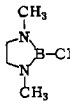
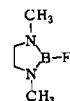

⁷⁾ H. O. Berger, J. Kroner und H. Nöth, Chem. Ber. **109**, 2266 (1976).

⁸⁾ ^{8a)} J. A. S. Smith und T. A. Tong, J. Chem. Soc. A **1971**, 173. — ^{8b)} M. Kaplansky und M. A. Whitehead, Can. J. Chem. **48**, 697 (1970).

⁹⁾ R. M. Hart und M. A. Whitehead, Can. J. Chem. **49**, 2508 (1971).

¹⁰⁾ G. A. Olah, Y. K. Mo und Y. Halpern, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3551 (1972).

Tab.: $\delta^{35}\text{Cl}$ -, $\delta^{19}\text{F}$ -, $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{14}\text{N}$ -Werte von Halogenboranen und Carbonsäurehalogeniden; negatives Vorzeichen bedeutet Verschiebung zu höherem Feld bezüglich des Standards^{a)}

Nr.	Verbindung	$\delta^{35}\text{Cl}$ ^{a)} [ppm]	$\delta^{11}\text{B}$ ^{b)} [ppm]	$\delta^{14}\text{N}$ ^{c)} [ppm]	Verbindung	$\delta^{19}\text{F}$ ^{d)} [ppm]
1	BCl_3	300	46.5	—	BF_3	-128
2	CH_3BCl_2	288	62.2	—	CH_3BF_2	-73
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{BCl}_2$	280	63.4	—	$\text{C}_2\text{H}_5\text{BF}_2$	-74.6
4	<i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{BCl}_2$	262	63.3	—	—	—
5	<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{BCl}_2$	300	63.8	—	<i>n</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{BF}_2$	-73.0
6	$(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$	244	77.0	—	$(\text{CH}_3)_2\text{BF}$	-21
7	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BCl}$	232	78.0	—	—	—
8	<i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$	235	77.5	—	—	—
9	$\text{CH}_2=\text{CHBCl}_2$	220	52.4	—	$\text{CH}_2=\text{CHBF}_2$	-88.6
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$	200	54.8	—	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$	-92
11	$(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$	152	30.8	-297	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_2$	-135
12	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$	162	27.9	-337	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BF}$	-133.6
13		71	27.6	-314		-168
14	CH_3OBCl_2	157	31.9	—	—	—
15	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BCl}$	95	23.7	—	—	—
16		332	61.4	—	—	—
17	B_2Cl_4	321	62.5	—	B_2F_4	-55.7
18	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{ClB}-\text{BCl}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$	252	37.5	-260	—	—
19	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$	627	—	—	—	—
20	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{S}$	604	—	—	F_2CS	107.8
21	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CCl}_2$	548	—	—	$\text{F}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CF}_2$	63.1
22	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	476	—	—	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$	49.4
23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	483	—	—	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{F}$	41.4
24	<i>tert</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	437	—	—	<i>tert</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{O})\text{F}$	21.6
25	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{Cl}$	380	—	—	$(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{F}$	-25.4
26	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{Cl}$	385	—	—	—	—
27	$\text{Cl}(\text{O})\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	587	—	—	—	—

^{a)} Von folgenden Verbindungen erhielten wir keine ^{35}Cl -NMR-Signale: $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCl}$.

^{b)} Relativ zu Cl^- (gesättigte Lösung von NaCl in H_2O).

^{c)} Relativ zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$.

^{d)} Relativ zu NO_3^- (gesättigte Lösung von NaNO_3 in H_2O).

^{e)} Relativ zu CFCl_3 .

Die $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte der Chlorborane und Carbonsäurechloride umfassen jeweils einen Bereich von etwa 250 ppm, wobei die ^{35}Cl -Resonanz der Carbonsäurechloride bei tieferem Feld liegt als die der Chlorborane. Es ist naheliegend, diesen Befund auf die höhere Kernladung des Kohlenstoffs und damit verbunden die größere Polarität der Bor-Chlor- im

Vergleich zur Kohlenstoff-Chlor-Bindung zurückzuführen, zumal Analoges für die B–F- und C–F-Verbindungen gilt. Innerhalb beider Verbindungsklassen treten Änderungen der chemischen Verschiebung $\delta^{35}\text{Cl}$ auf, die sich nicht allein mit Elektronegativitätsunterschieden erklären lassen. Wäre nämlich die Elektronegativität der dominierende Faktor, so müßten die ^{35}Cl -Kerne in der Reihe BCl_3 (1) < ROBCl_2 14 < R_2NBCl_2 11 < $(\text{RO})_2\text{BCl}$ 15 < $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BCl}$ 12 < $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ (6) zunehmend besser abgeschirmt werden. Beobachtet wird hingegen die Reihenfolge 1 < 6 < 12 < 14 < 11 < 15. Ersichtlicher Weise beruhen diese Abstufungen neben den unterschiedlichen π -Akzeptoreigenschaften des Zentralatoms auf den π -Donorqualitäten des Liganden X.

$\delta^{35}\text{Cl}$ von BCl_3 liegt bei tiefem Feld (300 ppm). Schrittweise Substitution seiner Chloratome durch Alkyl-, Vinyl-, Phenyl-, Methoxy- und Dimethylaminogruppen erhöht deren Abschirmung. Von den Alkylgruppen abgesehen (und deren hyperkonjugativem Effekt) handelt es sich dabei ausnahmslos um Substituenten, die in der Lage sind, π -Bindungen mit dem Boratom einzugehen, wie die ^{11}B -^{4a)}, ^{14}N -^{4c)} und ^{13}C -NMR-Daten ^{4d)} in Übereinstimmung mit CNDO/S-Rechnungen ¹¹⁾ belegen. Dennoch ist klar ersichtlich, daß die Hochfeldverschiebung des ^{35}Cl -NMR-Signals als Funktion der π -Donatorfunktion der übrigen an das Boratom gebundenen Atome oder Gruppen aufgefaßt werden kann, denn die Cl-Kerne sind in den Methoxy- und Aminoborchloriden wesentlich besser abgeschirmt als in den Alkylborchloriden, ja selbst gegenüber den Vinyl- und Phenylborchloriden. Während jedoch Alkylgruppen das ^{35}Cl -NMR-Signal in R_2BCl maximal um ≈ 70 ppm zu höherem Feld verschieben, nimmt die Abschirmung des Chlorkerns in Gegenwart von einer Methoxygruppe bzw. von zwei Methoxygruppen (14, 15) um 143 bzw. 205 ppm zu. Die ^{11}B -NMR-Daten von 14 und 15 belegen deutlich die beträchtliche Zunahme der Abschirmung des Bors, eine Folge der starken BO- π -Wechselwirkung. In $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ (11) unterscheiden sich die Abschirmungen für ^{35}Cl und ^{11}B nur wenig vom Dichlormethoxyboran, aber auch $\delta^{35}\text{Cl}$ von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ (12) ist innerhalb der Fehlergrenze der Messung mit $\delta^{35}\text{Cl}$ von 14 und 11 als gleich anzusehen. Ähnliches gilt auch für den Abschirmungsgewinn für die Kerne ^{11}B und ^{14}N . Die Ursache dafür geht, wie bereits früher diskutiert, auf die durch nichtbindende Wechselwirkungen der Dimethylaminogruppen bewirkte Torsion um die BN-Bindungen zurück ¹²⁾. Der $\delta^{35}\text{Cl}$ -Wert des Diazaborolidins 13, dessen nahezu planare Struktur gesichert ist ¹³⁾, stützt diese Interpretation ebenso wie die ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Daten. Noch besser wird dies bei 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborinan deutlich, dessen ^{11}B -NMR-Signal um 2.8 ppm bei höherem Feld liegt, als das von 13 ¹⁴⁾.

¹¹⁾ J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B 28, 416 (1973).

¹²⁾ Diese Verdrehung dürfte ähnlich wie in $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ etwa 30° betragen, A. H. Clark und G. A. Anderson, Chem. Commun. 1964, 1082.

¹³⁾ H. M. Seip, R. Seip und K. Niedenzu, J. Mol. Struct. 17, 361 (1973).

¹⁴⁾ Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 13 eignet sich nur bedingt zum Vergleich mit 12, da wegen der Ringspannung in borhaltigen Fünfringsystemen $\delta^{11}\text{B}$ bei tieferem Feld liegt als in spannungsfreien Borheterocyclen. Daß die BCl-Bindung beim Übergang von BCl_3 zu Diaminoborchloriden schwächer und nach CNDO/S-Rechnungen ^{7,16)} polarer wird, kann man aus B–Cl-Bindungslängen ablesen: BCl_3 (1) 174.2 pm, $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ (11) 177.0 pm, 13 177.0 pm, $\text{CH}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{BCl}$ 178.2 pm. Literatur: BCl_3 : S. Konaka, Y. Murata, K. Kuchitsu und Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 1134 (1966); 11: F. B. Clippard und L. S. Bartell, Inorg. Chem. 9, 2439 (1970); 13: ¹²⁾; 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborinan: R. Seip und H. M. Seip, J. Mol. Struct. 88, 441 (1975).

Im Gegensatz dazu stehen die $\delta^{19}\text{F}$ - und $\delta^{14}\text{N}$ -Werte von Fluorboranen, die eine andere Substitutionsabhängigkeit als die $\delta^{35}\text{Cl}$ -Daten zeigen. So erfahren etwa die ^{19}F -Kerne in der Reihe BF_3 , RBF_2 , R_2BF eine zunehmend schlechtere Abschirmung. Nur in den Aminorborfluoriden liegt $\delta^{19}\text{F}$ bei höherem Feld als in BF_3 . Eine analoge Abstufung gilt auch für die Photoelektronenspektren dieser Verbindungsklassen⁷⁾, d. h. es bestehen beträchtliche Unterschiede in den Bindungsverhältnissen des Bors zu Elementen der 1. und der 2. Achterperiode. Hierauf wurde schon des öfteren hingewiesen¹⁵⁾. Für eine BCl-Bindungsordnung > 1 , hervorgerufen durch eine $p_{\text{B}}p_{\text{Cl}}(\pi)$ -Wechselwirkung, ist offenbar die σ -Polarisierung des Bindungssystems von größerer Bedeutung als für B–N-, B–O- oder B–F- $pp(\pi)$ -Bindungen. Hierauf weisen insbesondere die $\delta^{35}\text{Cl}$ -Daten der Alkylborchloride hin, da mit steigender Zahl und zunehmendem +I-Effekt der Alkylgruppen die Cl-Kerne besser abgeschirmt werden¹⁶⁾. Wir führen dies auf eine Zunahme der Elektronendichte am Cl-Atom und eine Abnahme der B–Cl- π -Wechselwirkung, die beide gleichsinnig wirken, zurück. Verantwortlich ist die reduzierte π -Acidität des Bors bei steigender Alkylsubstitution und die damit verbundene höhere Ladungsdichte am Bor.

Eine Bestätigung hierfür liefert die lineare Korrelation zwischen berechneten Wiberg- π -Bindungsindices¹⁷⁾ der B–Cl-Bindung ($p_{\text{B}-\text{Cl}}^{\pi}$) und π -Elektronendichten am Chlor (q_{Cl}^{π}) (Abb. 1). Abb. 1 zeigt ferner den in der Regel höheren π -Charakter der B–Cl- relativ zur C–Cl-Bindung sowie die größere Sensibilität der B–Cl-Bindung in Chlorboranen bei Variation der Substituenten. Erst beim Übergang zum Chlordimethylcarbeniumkation wird die C–Cl-Bindung merklich verstärkt.

Hingegen verursacht die schwache π -Donatorqualität von Schwefel im Verein mit seinem –I-Effekt eine Verschiebung des ^{35}Cl -NMR-Signals von **16** im Vergleich mit BCl_3 zu tieferem Feld. Dies könnte auf eine Zunahme der B–Cl- π -Bindung hinweisen¹⁸⁾. Der typische Vertreter eines BS_2Cl -Systems, $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{BCl}$, disproportioniert leicht und ist daher für eine Untersuchung weniger geeignet. Sein ^{11}B -NMR-Signal liegt bei 58.6 ppm¹⁹⁾.

$\delta^{35}\text{Cl}$ der beiden Diboran(4)-Derivate **17** und **18** liegt bei tieferem Feld als die Vergleichsverbindungen **1** und **11** in Übereinstimmung mit der bekannten höheren Lewis-Acidität von Diboran(4)-Derivaten. Hinzu kommt, daß im flüssigen B_2Cl_4 sicher die D_{2d} -Konfiguration, die in der Gasphase vorliegt, dominiert und die im festen Zustand ermittelte

¹⁵⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966); **100**, 3353 (1967); E. L. Muetterties, Editor, The Chemistry of Boron and its Compounds, vgl. auch die in Lit.-Zit.⁷⁾ aufgeführten Literaturhinweise.

¹⁶⁾ In den Reihen BCl_3 , RBCl_2 , R_2BCl sollte man eine zunehmende B–Cl- π -Bindung erwarten und damit verbunden u. a. eine Abnahme der Cl-Abschirmung. Die ^{11}B -NMR-Daten belegen mit sinkender Abschirmung des Bors, daß Alkylgruppen den Verlust an B–Cl- π -Ladungsdichte nicht ausgleichen können. Die PE-Spektren, im Verein mit ab initio-Rechnungen, bestätigen diesen Trend, da die entsprechenden BCl- π -Orbitale induktiv durch Methylgruppen angehoben werden⁷⁾. Damit verbunden ist eine Minderung der Ladungsdichte q_{B}^{π} und damit der ^{11}B -Abschirmung.

¹⁷⁾ K. B. Wiberg, Tetrahedron **24**, 1083 (1968).

¹⁸⁾ Falls dieser Beitrag signifikant ist, müßte ein kurzer B–Cl-Bindungsabstand vorliegen. Strukturdaten von **16** sind aber noch unbekannt. Im 3,5-Dichlor-1,2,4,3,5-trithiadiborolan wurde ein B–Cl-Abstand von 175.8 pm gefunden: H. M. Seip, R. Seip und W. Siebert, Acta Chem. Scand. **27**, 15 (1973). Dieser Abstand ist aber nicht unbedingt typisch für ein CIBS₂-System, da die π -Elektronendichte im B_2S_3 -Ring relativ gut delokalisiert ist (J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. **108**, 3807 (1975)).

¹⁹⁾ H. Vahrenkamp, Dissertation, Univ. München 1967.

D_{2h} -Struktur weniger beiträgt²⁰). Damit beschränkt sich eine Delokalisierung auf die Cl_2B - bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}$ -Gruppe. In Übereinstimmung damit stehen die $\delta^{11}\text{B}$ -Daten und die schlechtere Abschirmung des Stickstoffs in **18** im Vergleich zu **11** ($\Delta^{14}\text{N} - 37$ ppm, $\Delta^{11}\text{B} 6.7$ ppm). Analoges gilt auch für $\delta^{19}\text{F}$ von BF_3 und B_2F_4 , jedoch fällt $\Delta^{19}\text{F}$ mit 72.3 ppm wesentlich größer aus als $\Delta^{35}\text{Cl}$ mit 21 ppm für **1** und **17**.

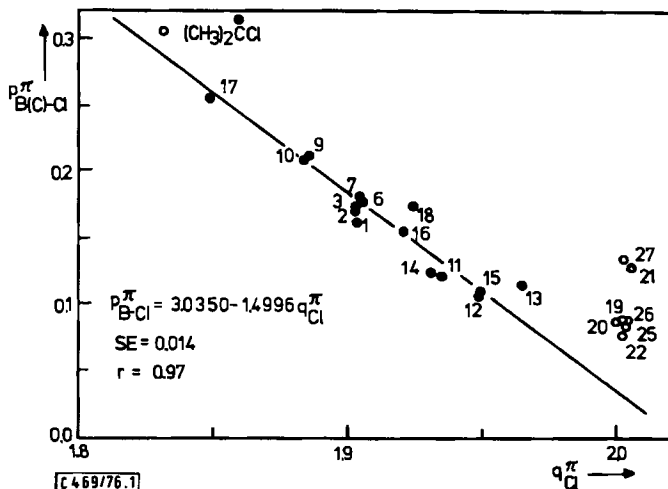


Abb. 1. Korrelation von CNDO/S- π -Bindungsindices ($p_{\text{B}(\text{C}-\text{Cl})}^{\pi}$) und π -Elektronendichten des Chlors (q_{Cl}^{π})

Im Trend entsprechen die $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte der Carbonsäurehalogenide den Chlorboranen. Chlor in Phosgen **19** und Thiophosgen **20** ist am schlechtesten abgeschirmt, während die ^{35}Cl -Resonanz für **21** zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist. Wird in **19** ein Chloratom durch eine Alkylgruppe ersetzt, so beobachtet man eine deutlich bessere Abschirmung für das verbleibende Chloratom (vgl. **19** mit **22**–**24**). Der Unterschied $\Delta^{35}\text{Cl}$ (39 ppm) zwischen **22** und **24** läßt sich mit dem hyperkonjugativen Effekt der *tert*-Butylgruppe erklären. Der Vergleich der ^{35}Cl -Daten der Verbindungspaare **1/19** und **2/22** zeigt jedoch, daß sich u. a. die π -Akzeptorfähigkeit des Bors beim Ersatz eines Chloratoms durch eine Methylgruppe weniger stark ändert als die der C=O-Gruppe, wie aus dem geringen Unterschied $\Delta^{35}\text{Cl}$ zwischen **1** und **2** (12 ppm) und dem großen Unterschied $\Delta^{35}\text{Cl}$ zwischen **19** und **22** (151 ppm) hervorgeht.

Eine Umkehr dieser Verhältnisse erfolgt aber, wenn die Methylgruppe von **2** bzw. **22** durch eine Dimethylamino- oder Methoxygruppe ersetzt wird. Die entsprechenden $\Delta^{35}\text{Cl}$ -Werte sind für die Borverbindungen 136 ppm (**2/11**) und 131 ppm (**2/14**), für die Carbonsäurederivate 96 ppm (**22/25**) und 91 ppm (**22/26**). Bei der Interpretation dieses Befundes ist Vorsicht geboten, da die beiden Systeme nicht streng miteinander verglichen werden können, denn obschon die C=O-Gruppe formal mit der BCl-Gruppe isoelektro-

²⁰ B_2Cl_4 enthält eine etwas kürzere B–Cl-Bindung (173 pm) als BCl_3 (174 pm); M. Atoji, P. J. Wheatly und W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys. **27**, 196 (1957); S. Konaka, Y. Murata, K. Kuchitsu und Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Jpn. **39**, 1134 (1966).

nisch ist, unterscheiden sich beide Gruppierungen durch die Summe der Kernladungszahlen. Der zweckmäßigere Vergleich von Carbonsäurechloriden mit Boranen $\text{RB}(\text{F})\text{Cl}$ (BF ist im strengen Sinne mit CO isoelektronisch) ist durch die Neigung der entsprechenden Fluorborane zur Disproportionierung erschwert und verlässliche ^{35}Cl -NMR-Messungen sind darum nicht möglich. Wir nehmen jedoch an, daß die oben aufgeführten $\Delta^{35}\text{Cl}$ -Werte im Falle der Carbonsäurechloride den Unterschied in der Gruppenelektro-negativität wiedergeben, desgleichen aber auch Einflüsse auf die $\text{CCl}-\pi$ -Bindung demonstrieren.

Die $\delta^{35}\text{Cl}$ -Daten für **22**–**24** unterstreichen, daß der $\delta^{35}\text{Cl}$ -Wert für **22** (200 ppm)^{2c)} nicht korrekt sein kann*).

Kernquadrupolkopplungskonstanten wurden herangezogen, um die Kohlenstoff-Chlor-Bindung in **22**–**26** zu beschreiben⁹⁾. Danach ist die π -Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und Chlor in **25** und **26** gering, was auch aus CNDO/S-²¹⁾Modellrechnungen und den $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werten hervorgeht, die eine bessere Abschirmung des Chlors gegenüber allen anderen Carbonsäurehalogeniden zeigen²²⁾. Schließlich ergibt der Vergleich von $\delta^{35}\text{Cl}$ von Oxalylchlorid (**27**) mit Tetrachlordiboran(4) (**17**), daß auch $\delta^{35}\text{Cl}$ von **27** bei sehr tiefem Feld liegt, jedoch nicht den Wert von **19** erreicht, während das Chlor in **17** schlechter abgeschirmt ist als in **1**. Auch dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß keine quantitative Beziehung zwischen den NMR-Parametern beider Verbindungsklassen besteht, obwohl eine qualitative Übereinstimmung in vielen Fällen gegeben scheint.

Es darf als gesichert angesehen werden, daß für $\delta^{35}\text{Cl}$ der paramagnetische Term σ_p der Abschirmkonstante σ der dominierende Faktor ist. Bisher wurden $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werte vornehmlich in Verbindung mit den Kernquadrupolkopplungskonstanten e^2Qq/h diskutiert, abgeleitet aus der Beziehung von Saika und Slichter²³⁾ für ^{19}F -chemische Verschiebungen und der Townes-Dailey-Theorie für e^2Qq/h ²⁴⁾. Versuche, $\delta^{35}\text{Cl}$ mit e^2Qq/h

*) Die übrigen in Lit.^{2c)} zitierten $\delta^{35}\text{Cl}$ -Daten von CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 und CCl_4 stimmen befriedigend mit eigenen Messungen und kürzlich von B. Lindman und S. Forsén publizierten überein (NMR 12, Basic Principles and Progress, Springer Verlag, Berlin 1976). Die Abweichung von $\delta^{35}\text{Cl}$ für **22** von unseren Messungen können wir nicht erklären, zumal unser Meßfehler nicht größer als ± 15 ppm ist.

21) ^{21a)} J. Kroner, D. Proch, W. Fuß und H. Bock, Tetrahedron **28**, 1585 (1972). – ^{21b)} J. Kroner und D. Proch, Tetrahedron Lett. **1972**, 2537. – ^{21c)} J. Kroner, W. Strack, F. Holsboer und W. Kosbahn, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 188 (1973).

22) Die Cl–C- und O–C-Bindungslängen in Acetylchlorid (**22**) wurden mit 178.9 bzw. 119.2 pm ermittelt (K. M. Sinnott, J. Chem. Phys. **34**, 851 (1961)). In $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{Cl}$ (**26**) verkürzen sie sich auf 175 bzw. 119 pm. Man könnte daher in **26** eine größere C–Cl-Bindungsordnung als in **22** annehmen, jedoch sprechen Kernquadrupolkopplungskonstanten gegen einen wesentlichen π -Bindungsbeitrag zur Cl–C-Bindung⁹⁾. Hieraus wird aber auch ersichtlich, daß $\delta^{35}\text{Cl}$ von mehreren Faktoren beeinflusst wird, und daß es selbst bei chemisch nahe verwandten Verbindungsklassen schwierig ist, diese Einflüsse zu analysieren (Strukturdaten: **22**: Y. Morino, K. Kuchitsu, M. Iwasaki, K. Arkawa und A. Takahashi, J. Chem. Soc. Jpn. **75**, 647 (1954); **26**: Y. Morino, K. Kuchitsu und M. Sigura, ebenda **75**, 721 (1954); J. M. O'Gorman, W. Shand und V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc. **72**, 4222 (1950)). Elektronenbeugungsaufnahmen an Phosgen führen zu einem C–Cl-Abstand von 174.6(4) pm (G. W. Robinson, J. Chem. Phys. **21**, 1741 (1953)), der im Thiophosgen 170(2) pm beträgt (L. O. Brockway, J. Y. Beach und L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **57**, 2693 (1935)). Für Oxalylchlorid wurden 174.4 pm gefunden (K. Hagen und K. Hedberg, ebenda **95**, 1003 (1973)). Der Elektronegativitätseinfluß auf $\delta^{35}\text{Cl}$ ist somit offenbar größer als der der Bindungsordnung, wenn man annimmt, daß diese dem C–Cl-Abstand proportional ist.

23) A. Saika und C. P. Slichter, J. Chem. Phys. **22**, 26 (1954).

24) ^{24a)} E. A. C. Lucken, Nuclear Quadrupole Coupling Constants, Academic Press, London 1969. – ^{24b)} C. H. Townes und B. P. Dailey, J. Chem. Phys. **20**, 35 (1952).

zu korrelieren, können in Anbetracht des hier vorgelegten Datenmaterials an $\delta^{35}\text{Cl}$ -Werten und der bekannten Werte e^2Qq/h für Carbonsäurechloride und Chlorborane bestenfalls spekulativ sein. Aussichtsreicher scheint es, für strukturell und elektronisch vergleichbare Verbindungen nach Faktoren zu suchen, die den Term σ_p bestimmen. CNDO/S-Rechnungen²¹⁾ an den Verbindungen 1–27 wurden durchgeführt, um Informationen über die Ladungsdichte an den Chloratomen zu erhalten. Dabei ergab sich für die untersuchten Verbindungen keine befriedigende Korrelation zwischen $\delta^{35}\text{Cl}$ und der Gesamtladungsdichte $q_{\text{Cl}}^{\text{total}}$ oder der π -Ladungsdichte q_{Cl}^{π} . Man findet aber eine lineare Beziehung zwischen $\delta^{35}\text{Cl}$ und der 3p-Ladungsdichte q_{Cl}^p . Abb. 2 zeigt diesen Zusammenhang.

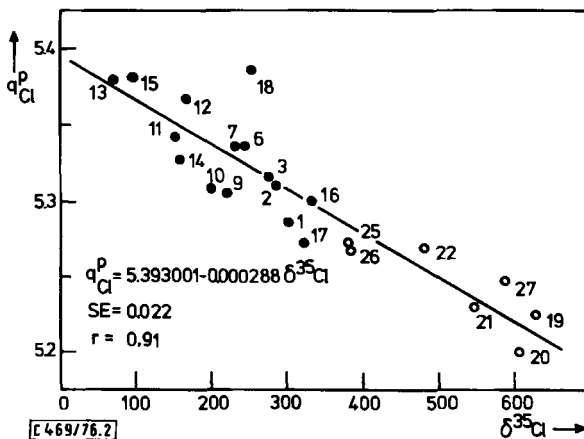


Abb. 2. Korrelation von $\delta^{35}\text{Cl}$ und 3p-Ladungsdichte q_{Cl}^p am Chlor. Die Numerierung entspricht den Verbindungen aus der Tabelle

Dieser Befund läßt darauf schließen, daß der Faktor $\left(\frac{1}{r_{(3p)}^3}\right)$ (r = mittlerer Radius eines 3p-Orbitals) den Term σ_p stark beeinflußt und damit die Größe und Richtung der chemischen Verschiebung bestimmt. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß dieser Faktor alleine σ determiniert, da ja auch die mittlere Anregungsenergie ΔE des zu untersuchenden Bindungssystems für σ_p von Bedeutung ist. Für die Chlorborane und Carbonsäurechloride gelten offenbar weitgehend konstante ΔE -Werte, da sonst die obige Korrelation nicht verständlich wäre. Zugleich weist aber die nicht lineare Beziehung von $\delta^{35}\text{Cl}$ und q_{Cl}^{π} darauf hin, daß Größe und Verschiebungsrichtung von $\delta^{35}\text{Cl}$ selbst bei eng verwandten Systemen vorsichtig interpretiert werden müssen.

Insgesamt ergibt sich aus den hier vorgelegten Untersuchungen folgendes Bild für Bor-Chlor- und Kohlenstoff-Chlor-Bindungen in Chlorboranen und Carbonsäurechloriden:

1. ^{35}Cl -NMR-Daten lassen auf eine Bindungsordnung zwischen Chlor und Bor, bzw. Kohlenstoff > 1 schließen.

2. In beiden Verbindungsklassen wird $\delta^{35}\text{Cl}$ u. a. vom π -Akzeptorvermögen des Bors, bzw. Kohlenstoffs kontrolliert. In Gegenwart weiterer zur π -Rückbindung fähiger Gruppen wird das Chlor besser abgeschirmt.

3. Der relative Unterschied $\Delta^{35}\text{Cl}$ zwischen vergleichbaren Verbindungen beider Verbindungsklassen beruht auf der unterschiedlichen Gruppenelektro negativität und nicht auf einer stärkeren π -Bindung zwischen Chlor und Kohlenstoff.

4. ^{35}Cl - und ^{19}F -NMR-Daten analoger Verbindungen belegen deutliche Unterschiede in der Element-Halogen-Bindung und ihrer Beeinflussung durch Substituenten. Für eine merkliche π -Bindung des Chlors zum Bor bzw. Kohlenstoff ist ein verstärktes π -Akzeptorvermögen dieser Zentralatome erforderlich: dies trifft für das Fluor und auch für andere Elemente der 1. Periode nur bedingt zu.

Herrn Dr. *W. Haubold* danken wir für eine Probe von B_2Cl_4 und Herrn Dr. *W. P. Fehlhammer* sind wir für die Überlassung von $\text{Cl}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{CCl}_2$ zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die NMR-Messungen wurden an einem Varian-HA-100-NMR-Spektrometer bei einer Meßfrequenz von 7.22 MHz in Meßröhrchen von 8 mm Durchmesser durchgeführt, wobei 60proz. HClO_4 als externer Standard diente ($\Delta^{35}\text{Cl Cl}^-/\text{HClO}_4$ 982 ppm) und die Eichung durch Seitenbanden (2016 Hz) erfolgte. Alle Substanzen kamen unverdünnt zur Messung. Auf die Angabe von Linienbreiten $h_{1,2}$ wird verzichtet, da in vielen Fällen Haupt- und Seitenbanden ineinander übergehen, was eine genaue Ausmessung erschwert. Jedes Spektrum wurde mehrmals aufgenommen. Die erhaltenen Mittelwerte sind in der Tabelle angegeben. Die chemischen Verschiebungen sind meist genauer als mit ± 15 ppm zu bestimmen.

Die Verbindungen standen teilweise als handelsübliche Präparate zur Verfügung. Die Chlorborane 2–18 erhielten wir nach literaturbekannten Verfahren⁶⁾.

CNDO/S-Rechnungen²⁾ führten wir im *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften*, München (Telefunken TR 440), aus. Für die Berechnungen wurden, soweit möglich, bekannte Strukturdaten oder Standardabstände zugrunde gelegt. 3d-Orbitale wurden in den CNDO/S-Basisansatz mit einbezogen.

[469/76]