

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Borverbindungen, XIV<sup>1)</sup>

## Indirekte Kern-Spin-Spin-Kopplungen zwischen <sup>11</sup>B und direkt gebundenen Kernen

Hermann Fußstetter, Heinrich Nöth\* und Bernd Wrackmeyer\*

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

William McFarlane

John Cass School of Science and Technology, City of London  
Polytechnic, Jewry Street, London EC3, England

Eingegangen am 10. Dezember 1976

Kopplungskonstanten  $^1J(^{11}\text{B}\text{X})$  mit  $\text{X} = ^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}, ^{119}\text{Sn}$  und  $^{207}\text{Pb}$  sowie chemische Verschiebungen  $\delta^{11}\text{B}$  und  $\delta\text{X}$  wurden bestimmt. Die Vorzeichen von  $^1J(^{11}\text{B}^{29}\text{Si})$  (negativ) und  $^1J(^{11}\text{B}^{31}\text{P})$  (positiv) in Verbindungen des dreibindigen Bors folgten aus Doppelresonanzexperimenten  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$  und  $^{13}\text{C}\{-\text{X}\}$ . Ausgenommen  $\text{X} = ^{19}\text{F}$ , sind Größe und Vorzeichen von  $^1J(^{11}\text{B}\text{X})$  mit der Annahme zu erklären, daß der Fermi-Kontaktterm im Kopplungsmechanismus dominiert. Der mögliche Einfluß des Spin-Dipol- und des Orbital-Terms auf die Größe der Kopplung wird diskutiert.

### Nuclear Magnetic Resonance Studies on Boron Compounds, XIV<sup>1)</sup>

#### Indirect Nuclear Spin-Spin Coupling of <sup>11</sup>B with other Directly Bonded Nuclei

Coupling constants  $^1J(^{11}\text{B}\text{X})$  and chemical shifts  $\delta^{11}\text{B}$  and  $\delta\text{X}$  are reported for  $\text{X} = ^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N}, ^{19}\text{F}, ^{29}\text{Si}, ^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}, ^{119}\text{Sn}$ , and  $^{207}\text{Pb}$ . The signs of  $^1J(^{11}\text{B}^{29}\text{Si})$  (negative) and  $^1J(^{11}\text{B}^{31}\text{P})$  (positive) in compounds of trivalent boron have been determined by double resonance experiments  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$  and  $^{13}\text{C}\{-\text{X}\}$ . With the exception of  $\text{X} = ^{19}\text{F}$ , the magnitude and sign of  $^1J(^{11}\text{B}\text{X})$  can be interpreted by assuming a dominating Fermi contact term in the coupling mechanism. The possible influence of the spin-dipole and the orbital term on the magnitude of the coupling is discussed.

Die Bestimmung von Kopplungskonstanten des Bors  $^1J(^{11}\text{B}\text{X})$  beschränkt sich bisher im wesentlichen auf  $\text{X} = ^1\text{H}, ^{19}\text{F}$  und  $^{31}\text{P}$ , wobei meist Verbindungen des tetravalenten Bors, z. B. Hydroborate sowie Amin- und Phosphin-Borane, untersucht wurden. Erst in jüngerer Zeit ermittelte man Kopplungskonstanten des tri-, tetra- und pentakoordinierten Bors auch zu anderen Elementen, nämlich  $^{11}\text{B}^{2)}$ ,  $^{13}\text{C}^{3)}$ ,  $^{119}\text{Sn}^{4)}$ ,  $^{207}\text{Pb}^{5)}$ . Um einen repräsentativen Überblick über Kopplungskonstanten des Bors mit möglichst

<sup>1)</sup> K. Barlos, J. Kroner, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 110, 2774 (1977).

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> E. J. Stampf, A. R. Garbner, J. D. Odom und P. D. Ellis, J. Am. Chem. Soc., im Druck. – <sup>2b)</sup> T. Onak, J. B. Leach, S. Anderson und M. J. Frisch, J. Magn. Reson. 23, 237 (1976).

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> L. W. Hall, D. W. Lowmann, P. D. Ellis und J. D. Odom, Inorg. Chem. 14, 580 (1975). – <sup>3b)</sup> V. V. Negrebetzki, V. S. Bogdanov, A. V. Kessenikh, P. V. Petrowskii, Y. N. Bubnov und B. M. Mikhailov, Zh. Obshch. Khim. 44, 1882 (1974) [C. A. 81, 168 741 p (1974)]. – <sup>3c)</sup> W. McFarlane, B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. 108, 3831 (1975). – <sup>3d)</sup> B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. 110, 1086 (1977).

vielen verschiedenen Hauptgruppenelementen zu erhalten, haben wir nun  $^1J(^{11}\text{B}X)$  für  $X = ^{29}\text{Si}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$  und  $^{19}\text{F}$  gemessen, und zwar für Bor der Koordinationszahl 3. Dadurch wird ein erster Versuch möglich, einen weitgehend vollständigen Satz von Kopplungskonstanten eines Elements zu diskutieren, das in seinen Verbindungen eine Elektronenlücke aufweist. Die neuen Daten sollen zusammen mit bekannten Werten die Frage nach der relativen Bedeutung der Kopplungsmechanismen beantworten helfen. Hierzu dient auch der Vergleich mit Kopplungen von  $^{13}\text{C}$  mit X, da  $^{11}\text{B}$  und  $^{13}\text{C}$  in Molekülen als Elemente mit offener s-Schale zu betrachten sind<sup>6)</sup>. Gleichwohl können sie Unterschiede bei der Spin-Spin-Kopplung aufweisen.

### Ermittlung der Daten

Die neu bestimmten Kernresonanzdaten finden sich zusammen mit Vergleichswerten in den Tab. 1–5. Im folgenden sei auf die Ermittlung der Werte eingegangen.

Tab. 1. Einige Kopplungskonstanten  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H})$ ,  $^1K(^{11}\text{B}^1\text{H})$  von B–H-Verbindungen sowie  $^1J(^{11}\text{B}^{13}\text{C})$ ,  $^1K(^{11}\text{B}^{13}\text{C})$  von Polyboranen;  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H})$  für **8** wurde extrapoliert<sup>15)</sup>

Nr.	Verbindung	$^1J(^{11}\text{B}^1\text{H})$ [Hz]	$^1K(^{11}\text{B}^1\text{H})$ [nm <sup>-3</sup> ]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1K(^{13}\text{C}^1\text{H})$ [nm <sup>-3</sup> ]
1	$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2\text{B}-\text{H}$	+114 <sup>d)</sup>	+2.95	81.1 <sup>d)</sup>	
2	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{H}$	+126 <sup>e)</sup>	+3.27	28.6 <sup>e)</sup>	+4.24 <sup>a)</sup>
3		+130	+3.37	28.3	
4	$\text{H}_3\text{B}-\text{H}^-$	+81.2 <sup>f)</sup>	+2.089	41.2 <sup>f)</sup>	
		$^1J(^{11}\text{B}^{13}\text{C})$ [Hz]	$^1K(^{11}\text{B}^{13}\text{C})$ [nm <sup>-3</sup> ]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1K(^{13}\text{C}^{13}\text{B})$ [nm <sup>-3</sup> ]
5	$\text{B}_4\text{H}_{10}$ ( $\text{B}_{1/3}$ )	25.0 <sup>g)</sup>	2.02	-41.8(1/3) <sup>f)</sup>	
6	$\text{B}_5\text{H}_9$ ( $\text{B}_{1/2}$ )	19.4 <sup>h)</sup>	1.57	-52.7(1) <sup>f)</sup> -13.1(2)	1.86 <sup>b)</sup>
7	$\text{B}_5\text{H}_{11}$ ( $\text{B}_{1/3}$ )	17.0 <sup>h)</sup>	1.37	-55.3(1) <sup>h)</sup> 0.5(3)	
8	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$	78.7	6.36	-	4.85 <sup>c)</sup>

a)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$ , J. B. Stothers, Carbon-13-NMR-Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.

b)  $1,5\text{-C}_2\text{B}_3\text{H}_5$ , T. Onak und E. Wan, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 665.

c) Lit. 3).

d) H. C. Brown, J. J. Katz und E. Nogishi, J. Am. Chem. Soc. 94, 4025 (1972).

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

f) G. R. Eaton und W. N. Lipscomb, NMR-Studies on Boron Hydrides and Related Compounds, Benjamin, New York 1969.

g) Lit. 2a).

h) A. O. Clouse, D. C. Moody, R. R. Ritz, T. Roseberry und R. Schaeffer, J. Am. Chem. Soc. 95, 2496 (1973).

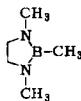
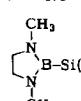
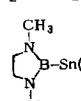
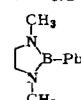
i) R. R. Ritz, R. Schaeffer und L. G. Sneddon, J. Am. Chem. Soc. 92, 3514 (1970).

4) J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Ryne und B. Wrackmeyer, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 306.

5) J. D. Kennedy, W. McFarlane und B. Wrackmeyer, Inorg. Chem. 15, 1299 (1976).

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

Tab. 2. NMR-Daten für Verbindungen des Bors mit Elementen aus der vierten Hauptgruppe

Nr.	Verbindung	X	$^1J(^{11}\text{BX})$ [Hz]	$^1K(^{11}\text{BX})$ [nm <sup>-3</sup> ]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta\text{X}$ [ppm]	$^1K(^{13}\text{CX})$
9	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> B-CH <sub>3</sub>	<sup>13</sup> C	+47 <sup>b)</sup>	+4.85	86.0 <sup>c)</sup>	18.4 <sup>d)</sup>	4.3 <sup>a)</sup>
10	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> B-CH <sub>3</sub>	<sup>13</sup> C	+59 <sup>d)</sup>	+6.10	33.5 <sup>c)</sup>	-1.0 <sup>d)</sup>	
11		<sup>13</sup> C	+62	+6.39	32.4 <sup>e)</sup>	-2.0	
12	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B-CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<sup>13</sup> C	+22 <sup>f)</sup>	+2.27	-20.7 <sup>f)</sup>	6.2 <sup>f)</sup>	
13	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B · N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>13</sup> C	+36 <sup>f)</sup>	+3.70	-1.0 <sup>f)</sup>	7.2 <sup>f)</sup>	
14		<sup>29</sup> Si	-97	+12.66	32.9 <sup>a)</sup>	-31.0	8.38 <sup>a)</sup>
15	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si > B - B < N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N > Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>29</sup> Si	-	-	59.5 <sup>a)</sup>	-26.1	
16	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N] <sub>2</sub> B-Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>119</sup> Sn	-953 <sup>b)</sup>	+66.3	37.8 <sup>b)</sup>	-150 <sup>b)</sup>	+30.2 <sup>a)</sup>
17		<sup>119</sup> Sn	-930 <sup>i)</sup>	+64.7	34.0 <sup>i)</sup>	-152.3 <sup>i)</sup>	
18	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-B[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<sup>119</sup> Sn	-657	+45.7	63.9	-149	
19	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(Cl)B-Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>119</sup> Sn	-1007	+70.1	43.4	-139	
20	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> O)B-Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>119</sup> Sn	-947	+65.9	37.4	-161.5	
21	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> S)B-Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>119</sup> Sn	-717	+49.9	58.5	-127	
22		<sup>207</sup> Pb	+1330 <sup>h)</sup>	+165.0	41.7 <sup>h)</sup>	-362 <sup>h)</sup>	+39.6 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> H<sub>3</sub>C-CH<sub>3</sub>; Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; Lit. in Fußnote <sup>a)</sup>, Tab. 1.

<sup>b)</sup> Fußnote <sup>e)</sup> in Tab. 1.

<sup>c)</sup> Fußnote <sup>e)</sup> in Tab. 1.

<sup>d)</sup> Lit. <sup>3e)</sup>.

<sup>e)</sup> H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **106**, 1145 (1973).

<sup>f)</sup> Lit. <sup>3b)</sup>.

<sup>g)</sup> R. Schwerthöffer, Dissertation. Univ. München 1974. <sup>h)</sup> Lit. <sup>4)</sup>. <sup>i)</sup> Lit. <sup>5)</sup>.

Doppelresonanzexperimente  $^1\text{H}\{-\text{X}\}$  eignen sich besonders <sup>7)</sup> zur Bestimmung von  $\delta\text{X}$  vieler Isotope (trotz geringer natürlicher Häufigkeit) und des relativen Vorzeichens von Kopplungskonstanten <sup>8)</sup>.

$$^1J(^{11}\text{B}^{29}\text{Si})$$

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1,3-Dimethyl-2-(trimethylsilyl)-1,3,2-diazaborolidin (**14**) (vgl. Tab. 2) wird bei Einstrahlung bestimmter Frequenzen für  $^{11}\text{B}$  eine unterschiedliche

<sup>7)</sup> W. McFarlane, Ann. Rep. NMR Spectrosc. **1**, 135 (1968); **5A**, 353 (1972).

<sup>8)</sup> W. McFarlane, O. Rev. **23**, 187 (1969).

Aufschärfung der  $^{29}\text{Si}$ -Satelliten-Signale der  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe beobachtet. Unter Berücksichtigung des negativen gyromagnetischen Verhältnisses von  $^{29}\text{Si}$  und der Tatsache, daß  $^2J(^{29}\text{SiC}^1\text{H})$  ein positives Vorzeichen besitzt<sup>9)</sup>, ergibt sich für  $^1J(^{11}\text{B}^{29}\text{Si})$  ein negatives bzw. für die reduzierte Kopplungskonstante  $^1K(^{11}\text{B}^{29}\text{Si})$  ein positives Vorzeichen. Das Diboran(4)-Derivat  $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{B}\}_2$  (**15**) lieferte bei den gleichen Experimenten ein zu breites  $^{29}\text{Si}$ -INDOR-Spektrum. Daher war  $^1J(^{11}\text{B}^{29}\text{Si})$  nicht zu bestimmen, und auch  $^1\text{H}-\{^{11}\text{B}\}$ -Versuche ergaben keine differenzierteren  $^{29}\text{Si}$ -Satellitensignale.

### $^1J(^{11}\text{B}^{31}\text{P})$

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 2-(Dimethylphosphino)-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (**28**) zeigt ein Dublett für die  $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe (vgl. Tab. 3), und das  $^1\text{H}-\{^{11}\text{B}\}$ -Experiment belegt, daß  $^1J(^{11}\text{B}^{31}\text{P})$  und  $^2J(^{31}\text{PC}^1\text{H})$  gleiches Vorzeichen besitzen. Jedoch kann  $^2J(^{31}\text{PC}^1\text{H})$  leicht das Vorzeichen wechseln. Aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung und aus  $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -off-resonance Experimenten für die  $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe folgt, daß  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$  und  $^2J(^{31}\text{PC}^1\text{H})$  ungleiches Vorzeichen besitzen. Die Quadrupolrelaxation des Bors verhindert eine genauere Bestimmung der  $^{31}\text{P}$ -Frequenz (nur  $\pm 30$  Hz) bei einem  $^1\text{H}-\{^{31}\text{P}\}$ -Experiment. Darum war es auf diesem Weg nicht möglich, die Vorzeichen von  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  und  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$  zu vergleichen. Wenn jedoch  $^{11}\text{B}$  entkoppelt wird, werden die Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum scharf, und die  $^{31}\text{P}$ -Frequenz läßt sich zu  $\pm 3$  Hz genau bestimmen. Auf diese Weise zeigt ein  $^1\text{H}-\{^{31}\text{P}, ^{11}\text{B}\}$ -Tripelresonanzexperiment, daß  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  und  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$  entgegengesetztes Vorzeichen haben. Folglich ist  $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$  negativ, und  $^1J(^{11}\text{B}^{31}\text{P})$  besitzt ein positives Vorzeichen.

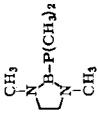
### $^1J(^{11}\text{B}^{15}\text{N})$ und $^1J(^{11}\text{B}^{14}\text{N})$

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-^{15}\text{NHC}_6\text{H}_5$  ( $[^{15}\text{N}]-\mathbf{23}$ ) (vgl. Tab. 3) erscheint das NH-Protonensignal als Dublett,  $^1J(^{15}\text{N}^1\text{H})$ . Einstrahlung der entsprechenden  $^{11}\text{B}$ -Frequenz verschärft diese Signale um 5–10%, ohne daß ein differentieller Effekt festzustellen ist.  $^1\text{H}-\{^{15}\text{N}\}$ -Experimente lassen ebenfalls keine meßbare Kopplung zwischen  $^{11}\text{B}$  und  $^{15}\text{N}$  erkennen, obschon eine Verschärfung der Signale für die  $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe erfolgt. Dies weist auf eine schwache Kopplung  $^3J(^{15}\text{NBC}^1\text{H})$  hin. Auch ein Tripelresonanzexperiment  $^1\text{H}-\{^1\text{H}(\text{BCH}_3), ^{15}\text{N}\}$  führte zu keinem Ergebnis. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der gleichen Probe bei  $^1\text{H}$ -Rauschentkopplung und „resolution enhancement“ besteht nur aus einem Singulett ohne Anzeichen einer Feinstruktur. Weiterhin fanden wir, daß die Linienbreiten der  $^{11}\text{B}$ -Signale von  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-^{14}\text{NHC}_6\text{H}_5$  ( $[^{14}\text{N}]-\mathbf{23}$ ) und  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-^{15}\text{NHC}_6\text{H}_5$  ( $[^{15}\text{N}]-\mathbf{23}$ ) innerhalb der Fehler der Auswertung ( $\pm 10$  Hz) übereinstimmen.

Somit war es nicht möglich, Vorzeichen oder Betrag von  $^1J(^{11}\text{B}^{15}\text{N})$  zu bestimmen. Es scheint jedoch gesichert, daß  $^1J(^{11}\text{B}^{15}\text{N})$  gegen Null geht und daß die Nachbarschaft des Quadrupolkerns  $^{14}\text{N}$  zu  $^{11}\text{B}$  in  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-^{14}\text{NHC}_6\text{H}_5$  nicht meßbar zur Linienbreite des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums beiträgt.

<sup>9)</sup> R. R. Dean und W. McFarlane, Mol. Phys. **12**, 289 (1969).

Tab. 3. NMR-Daten für Amino- und Phosphinborane

Nr.	Verbindung	X	$^1J(^1\text{BX})$ [Hz]	$^1K(^1\text{BX})$ [nm <sup>-3</sup> ]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta\text{X}$ [ppm]	weitere Daten	$^1K(^{13}\text{CX})$
23	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NHC}_6\text{H}_5$	$^{15}\text{N}$	$ \lt 10 $	$ \lt 2.56 $	48.0	-251.3		+1.47 <sup>a)</sup>
24	$[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_3\text{N}$	$^{14}\text{N}$	$ \lt 10 $	$ \lt 3.6 $	62 <sup>b)</sup>	-187 <sup>b)</sup>		
25	$[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]_4\text{B}^-$	$^{14}\text{N}$	$ \lt 10 $	$ \lt 3.6 $	-0.8	-195	in Diglyme	
26	$(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$	$^{15}\text{N}$	$(-) 14^c)$	$(+) 3.58$	9.4 <sup>c)</sup>	-343		
27	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$	$^{31}\text{P}$	$+50^d)$	$+3.2$	36.6 <sup>d)</sup>			-0.94 <sup>e)</sup>
28		$^{31}\text{P}$	$+44.5$	$+2.85$	33.4	-129.8	$\delta^1\text{H}(\text{NCH}_2)$ 3.13; $(\text{NCH}_3)$ 2.71; $(\text{PCH}_3)$ 1.14 ppm; $^4J(^{31}\text{PBNC}^1\text{H}_2)$ 0.4; $^4J(^{31}\text{PBNC}^1\text{H}_3)$ 0.5; $^2J(^{31}\text{PC}^1\text{H})$ 2.1 Hz; $\delta^{13}\text{C}(\text{NCH}_2)$ 52.8; $(\text{NCH}_3)$ 34.8; $(\text{PCH}_3)$ 7.7 ppm; $^3J(^{31}\text{PBN}^{13}\text{CH}_2)$ 2.9; $^3J(^{31}\text{PBN}^{13}\text{CH}_3)$ 5.4; $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C})$ -11.2 Hz	
29	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}]_4\text{B}^-$	$^{31}\text{P}$	$(+) 23.5^e)$ $(+) 32.2^e)$	$(+) 1.50$ $(+) 2.06$	-20.8 <sup>e)</sup> -21.0	-33.1 <sup>e)</sup> -	in Diglyme in Ether	+4.5 <sup>a)</sup>
30	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$	$^{31}\text{P}$	$+100^f)$	$+6.40$	-47.7 <sup>f)</sup>	117.0 <sup>f)</sup>		

<sup>a)</sup>  $\text{CH}_3^{15}\text{NH}_2$ ;  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ ,  $[\text{P}(\text{CH}_3)_4]^+$ ; Lit. in Fußnote <sup>a)</sup>, Tab. 1.

<sup>b)</sup> Lit. <sup>10)</sup>

<sup>c)</sup> P. H. Clippard und R. C. Taylor, Inorg. Chem. **8**, 2802 (1969).

<sup>d)</sup> W. Becker und H. Nöth, Chem. Ber. **105**, 1962 (1972).

<sup>e)</sup> G. Fritz und E. Sattler, Z. Anorg. Allg. Chem. **413**, 193 (1975).

<sup>f)</sup> H. C. E. McFarlane, W. McFarlane und D. S. Rycroft, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **1972**, 68, 1300.

Tab. 4. NMR-Daten von Alkylselenoboranen und  $\text{BCl}_3$ -Addukten an Dimethylselenid und Dimethylselenid

Nr.	Verbindung	$^1J(^{11}\text{B}^{77}\text{Se})$ [Hz]	$^1K(^{11}\text{B}^{77}\text{Se})$ [nm $^{-3}$ ]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{77}\text{Se}$ [ppm]	Weitere Daten	$^1K(^{13}\text{C}^{77}\text{Se})$
31	$\text{CH}_3\text{B}(\text{SeCH}_3)_2$	$> (-)20$	$< (-)2.72$	73.0 <sup>b)</sup>	153.5	$\delta^{13}\text{C}$ ( $\text{SeCH}_3$ ) 3.6; ( $\text{BCH}_3$ ) 9.2 ppm $^1J(^{11}\text{B}^{13}\text{C})$ 54; $^1J(^{13}\text{C}^{1}\text{H})$ ( $\text{BCH}_3$ ) 114; $^1J(^{13}\text{C}^{1}\text{H})$ ( $\text{SeCH}_3$ ) 142.5 Hz	
32		$< 10$	$< 1.36$		-242	$\delta^1\text{H}$ ( $\text{NCH}_2$ ) 3.17; ( $\text{NCH}_3$ ) 2.65; ( $\text{SeCH}_3$ ) 1.85 ppm $^2J(^{77}\text{SeC}^{1}\text{H})$ 10 Hz	-73 <sup>a)</sup>
33	$(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{BCl}_3$	$< 20$	$< 2.72$	4.5	172.1	$\delta^{13}\text{C}$ 16.5 ppm, $^1\text{H}$ 1.75 ppm $^2J(^{77}\text{SeC}^{1}\text{H})$ 8.5; $^1J(^{13}\text{C}^{1}\text{H})$ 145.5 Hz	
34	$(\text{CH}_3\text{Se})_2 \cdot \text{BCl}_3$	—	—	5.5	366.0	$\delta^{13}\text{C}$ 13.6 ppm, $^1\text{H}$ 2.01 ppm $^2J(^{77}\text{SeC}^{1}\text{H})$ + 9.0; $^1J(^{13}\text{C}^{1}\text{H})$ + 144.8 Hz	

a)  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ ; W. McFarlane, Mol. Phys. 12, 243 (1967).

b) Lit. 36.

Das  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum von  $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_3\text{N}$  (**24**)<sup>10</sup> liefert ein sehr scharfes Signal, dessen Linienbreite wohl hauptsächlich auf apparativen Unzulänglichkeiten beruht. Der Stickstoff besitzt hier eine symmetrische Umgebung, und das freie Elektronenpaar dürfte gleichmäßig zwischen den drei Boratomen delokalisiert sein, weshalb sich die Wechselwirkungen des Quadrupolkerns mit der Umgebung ausmitteln. Bei einer Kopplungskonstante  $|^1J(^{11}\text{B}^{14}\text{N})| > 0$  sollte man bei Anwesenheit von drei Boratomen eine merkliche Zunahme der Linienbreite des  $^{14}\text{N}$ -Resonanzsignals beobachten können. Die gleiche Argumentation gilt für die  $^{11}\text{B}$ - und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Signale von **25**, die beide relativ scharf sind. Insbesondere das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal sollte wesentlich verbreitert sein, wenn  $|^1J(^{11}\text{B}^{14}\text{N})| \gg 0$  wäre.

### $^1J(^{11}\text{B}^{77}\text{Se})$

Mit Hilfe von  $^1\text{H}$ - $\{^{11}\text{B}\}$ -Experimenten ist es nicht möglich, die Signale für die  $\text{CH}_3\text{Se}$ -Gruppen in  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SeCH}_3)_2$  (**31**) (vgl. Tab. 4) zu verschärfen. Verdünnung der Lösung hat bei normaler Temperatur keinen Einfluß. Auch das  $^{77}\text{Se}$ -INDOR-Spektrum bleibt scharf und gut aufgelöst [Quartett wegen der Kopplung  $^2J(^{77}\text{Se}^1\text{H})$ ]. Bei  $-30^\circ\text{C}$  und in stark verdünnter Lösung ist der Austausch jedoch soweit verlangsamt, daß bei Einstrahlung der  $^{11}\text{B}$ -Frequenz die  $\text{CH}_3\text{Se}$ -Signale schärfer werden. Gleichzeitig wird jedoch das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal sehr breit, und es können keine differentiellen Effekte für die  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten der  $\text{CH}_3\text{Se}$ -Signale registriert werden. Das  $^{77}\text{Se}$ -INDOR-Spektrum ist nun ebenfalls breit und nicht mehr aufgelöst, so daß man auf eine Kopplung  $|^1J(^{11}\text{B}^{77}\text{Se})| > 20$  Hz schließen kann. Ein genauer Betrag oder das Vorzeichen läßt sich aber nicht bestimmen.

Nach  $^1\text{H}$ - $\{^{11}\text{B}\}$ -Versuchen am 1,3-Dimethyl-2-(methylseleno)-1,3,2-diazaborolidin (**32**) findet bei normaler Meßtemperatur kein Austausch statt. Differentielle Effekte für die  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten konnten jedoch auch hier nicht beobachtet werden. Das  $^{77}\text{Se}$ -INDOR-Spektrum ist lediglich verbreitert, so daß die Kopplung  $^2J(^{77}\text{Se}^1\text{H})$  gerade noch aufgelöst ist.  $|^1J(^{77}\text{Se}^{11}\text{B})|$  ist  $< 10$  Hz; das Vorzeichen konnte nicht bestimmt werden.

$(\text{CH}_3)_2\text{Se} \cdot \text{BCl}_3$  (**33**) wurde mit  $^1\text{H}$ - $\{^{11}\text{B}\}$ - und  $^1\text{H}$ - $\{^{77}\text{Se}\}$ -Messungen untersucht. Austauschvorgänge bei diesem Addukt kommen bei  $-10^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung zum Stillstand, und die  $^{77}\text{Se}$ -Satellitensignale der  $\text{CH}_3\text{Se}$ -Gruppen sind trotz des verbreiterten Hauptsignals [ $^3J(^{11}\text{BSe}^1\text{H})$ ] gerade noch aufgelöst. Jedoch konnte auch hier die Kopplungskonstante mit Hilfe von  $^1\text{H}$ - $\{^{11}\text{B}\}$ -Versuchen nicht exakt bestimmt werden. Das  $^{77}\text{Se}$ -INDOR-Spektrum legt einen Wert von  $|^1J(^{11}\text{B}^{77}\text{Se})| < 20$  Hz nahe.

Noch schlechtere Erfahrungen machten wir mit  $(\text{CH}_3\text{Se})_2 \cdot \text{BCl}_3$  (**34**). Hier treten ebenfalls Austauschvorgänge auf, zudem aber noch langsame Zersetzung unter Se-Abscheidung. Daher ließen sich keine verlässlichen Doppelresonanzexperimente zur Bestimmung von  $^1J(^{11}\text{B}^{77}\text{Se})$  durchführen.

### $^1J(^{11}\text{B}^{19}\text{F})$

Wie für  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_2$  gezeigt wurde<sup>11</sup>, ist es möglich,  $^1J(^{11}\text{B}^{19}\text{F})$  auch in Bis(dialkylamino)fluorboranen zu beobachten. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren von  $\text{FB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  (**39**) und  $\text{FB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2]_2$  (**40**) (vgl. Tab. 5) zeigen angenähert die einer  $^{11}\text{B}^{19}\text{F}$ -Kopplung entsprechende Quartettstruktur. Außerdem erscheint die  $\text{NCH}_3$ -, bzw. die  $\text{NCH}_2$ -Gruppe

<sup>10</sup>) H. Nöth und W. Storch, Chem. Ber. **110**, 2607 (1977).

<sup>11</sup>) N. N. Greenwood und J. Walker, J. Chem. Soc. A **1967**, 959.

im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beider Verbindungen als Dublett [ $^4J(^{19}\text{FBNC}^1\text{H})$ ], und  $^1\text{H}$ - $\{^{11}\text{B}\}$ -Experimente zeigen, daß  $^1J(^{11}\text{B}^{19}\text{F})$  und  $^4J(^{19}\text{FBNC}^1\text{H})$  verschiedene Vorzeichen besitzen. Die Kopplung zwischen  $^{13}\text{C}$  der  $\text{NCH}_3$ -, bzw.  $\text{NCH}_2$ -Gruppen und  $^{19}\text{F}$  ist jedoch zu klein, um das Vorzeichen von  $^4J(^{19}\text{FBNC}^1\text{H})$  gegenüber  $^3J(^{19}\text{FBN}^{13}\text{C})$ ,  $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$  und damit auch  $^1J(^{11}\text{B}^{19}\text{F})$  bestimmen zu können. Wir nehmen jedoch an, daß  $^1J(^{11}\text{B}^{19}\text{F})$  in diesen Fluorboranen ebenso wie in  $\text{HBF}_2$ <sup>12)</sup> ein negatives Vorzeichen hat.

Tab. 5. NMR-Daten von Fluorboranen

Nr.	Verbindung	$^1J(^{11}\text{B}^{19}\text{F})$ [Hz]	$^1K(^{11}\text{B}^{19}\text{F})$ [nm <sup>-3</sup> ]	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{19}\text{F}$ [ppm]	$^1K(^{13}\text{C}^{19}\text{F})$
35	$\text{H}-\text{BF}_2$	-84 <sup>b)</sup>	-2.31	22.0 <sup>b)</sup>	-66 <sup>b)</sup>	
36	$\text{H}_3\text{C}-\text{BF}_2$	-77 <sup>c)</sup>	-2.12	28.1 <sup>d)</sup>	-73 <sup>e)</sup>	
37	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{F}$	-122 <sup>c)</sup>	-3.36	59.0 <sup>d)</sup>	-21	-9.88 <sup>a)</sup>
38	$\text{Cl}_2\text{B}-\text{F}$	-74 <sup>e)</sup>	-2.04	32.3 <sup>d)</sup>	-29 <sup>e)</sup>	
39	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{F}^{\text{f)}$	(-25)	(-0.69)	21.8 <sup>d)</sup>	-134 <sup>e)</sup>	
40		(-30.3)	(-0.83)	23.4	-168	
41	$\text{Cl}-\text{BF}_2$	(-34 <sup>e)</sup>	(-0.94)	19.8 <sup>d)</sup>	-77 <sup>e)</sup>	
42	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}-\text{BF}_2$	(-37.5 <sup>h)</sup>	(-1.03)	17.5 <sup>i)</sup>	-102.6 <sup>h)</sup>	
43	$\text{BF}_3$	(-10 <sup>j)</sup>	(-0.28)	11.6 <sup>d)</sup>	-128 <sup>j)</sup>	
44	$\text{F}_4\text{B}^-$	( $\pm$ )1.0 <sup>e)</sup>	( $\pm$ )0.03	-1.1 <sup>d)</sup>	-153 <sup>e)</sup>	
45	$\text{>N}-\text{BF}_3$	0 bis (-)80	0 bis (-)2.30	0.6 <sup>d)</sup>	-163 <sup>e)</sup>	

a)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{F}$ ; Lit. in Fußnote <sup>a)</sup>, Tab. 1.

b) Lit.<sup>12)</sup>

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

d) Fußnote <sup>f)</sup> in Tab. 1.

e) A. G. Massey, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **10**, 1 (1967).

f) W. Winterstein, Dissertation, Univ. München 1977.  $\delta^1\text{H}(\text{NCH}_3)$  2.62 ppm;  $^4J(^{19}\text{FBNC}^1\text{H})$  1.3 Hz.

g)  $\delta^1\text{H}(\text{NCH}_2)$  2.87,  $(\text{NCH}_3)$  2.43 ppm;  $^4J(^{19}\text{FBNC}^1\text{H}_2)$  1.3 Hz.

h) G. Elter, Dissertation, Univ. Göttingen 1972,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBF}_2$ ;  $^1J(^{11}\text{B}^{19}\text{F})$  15 Hz; Lit.<sup>11)</sup>

i) W. Haubold und U. Kraatz, Z. Anorg. Allg. Chem. **421**, 105 (1976).

j) E. L. Muettterties und W. D. Phillips, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1084 (1959).

## Diskussion

Um die individuellen kernmagnetischen Eigenschaften zu eliminieren, diskutiert man die Kopplungskonstanten direkt gebundener Kerne mit Hilfe der reduzierten Kopplungskonstanten

$$^1K_{(\text{AB})} = (4\pi^2/h) \cdot ({}^1J(\text{AB})/\gamma_{\text{A}}\gamma_{\text{B}})$$

Dominiert nach Pople und Santry<sup>13)</sup> der Fermi-Kontakt-Term die Kopplungskonstante, so gilt die Formel (1) für  $^1K(\text{AB})$ .

<sup>12)</sup> E. B. Whipple, T. H. Brown, T. C. Fassar und T. D. Coyle, J. Chem. Phys. **43**, 1841 (1965).

<sup>13)</sup> J. A. Pople und D. P. Santry, Mol. Phys. **8**, 1 (1964).

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

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

$\Psi_{ns(A)}^{(0)}$  ist die Valenz-s-Elektronendichte am Kern A, die mit der Kernladungszahl zunimmt.  $\Pi_{AB}$  wird vom Valenz-s-Überlappungsintegral  $\beta_{AB}$  zwischen A und B bestimmt, und das Vorzeichen von  ${}^1K(AB)$  ist positiv, wenn  $\beta_{AB}$  groß ist und kann negativ werden, wenn  $\beta_{AB}$  klein wird<sup>13)</sup>. Somit sind die relativen Energien verschiedener angeregter Zustände zu berücksichtigen, was in vielen Fällen zu einer Vereinfachung von Gl. (1) führen kann, wenn nur der niedrigste angeregte Zustand als bedeutsam angesehen wird.  $\Pi_{AB}$  wird dann durch  $\alpha_A^2 \alpha_B^2 / \Delta E$  ersetzt, was zu Formel (2) führt.  $\alpha^2$  kennzeichnet nun den s-Charakter der Bindungs(hybrid)-Orbitale, und  $\Delta E$  stellt die mittlere Anregungsenergie dar<sup>13)</sup>. Während  ${}^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})^{14)}$  und  ${}^1J(^{11}\text{B}^1\text{H})^{2b, 15)}$  mittels Formel (2) sehr gut interpretiert werden können, gelingt für  ${}^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C})^{16)}$  und  ${}^1J(^{11}\text{B}^{13}\text{C})^{3a)}$  gerade noch die Voraussage eines Trends; die Übereinstimmung von Theorie und experimentellem Befund ist hier oft nicht zufriedenstellend. Diese Diskrepanz geht zurück auf die der Formel (2) zugrundeliegenden Vereinfachungen, u. a. auf die nicht berücksichtigte Beteiligung des Spin-Dipol- und des Orbital-Terms an der Kopplung. Der Spin-Dipol-Term wird als positiv angesehen<sup>13)</sup>. Er nimmt mit der Kernladungszahl zu, weshalb er für Kerne aus höheren Perioden Bedeutung erlangen kann, während der Orbital-Term auf Null abfällt, wenn keine Mehrfachbindungen zwischen A und B vorliegen<sup>13)</sup>. Somit könnte der Orbitalterm insbesondere für Kerne aus der zweiten Periode eine Rolle spielen.

Die Vorzeichen von  ${}^1K(^{11}\text{BX})$  in den Tabellen 1–5 bestätigen grundsätzlich den von Jameson und Gutowsky<sup>6)</sup> aufgefundenen Gang in Kopplungskonstanten zwischen direkt gebundenen Atomen. Eine Vorzeichenumkehr findet bei  ${}^1K(^{11}\text{B}^{77}\text{Se})$  statt, da  ${}^1K(^{11}\text{B}^{77}\text{Se})$  für **31** absolut größer ist als für **32**. Im allgemeinen findet man  ${}^1K(^{11}\text{BX})$  von 1,3,2-Diazaborolidinen bei positiveren Werten als in  $\text{RBX}_2$  oder  $\text{R}_2\text{BX}$  ( $\text{R} = \text{Organylrest}$ ); ein negatives Vorzeichen für  ${}^1K(^{11}\text{B}^{77}\text{Se})$  in **31** ist daher wahrscheinlich. Für  $^{13}\text{C}$  erfolgt die Umkehr der Vorzeichen von  ${}^1K(^{13}\text{CX})$  bereits bei Phosphinen. Auch bei tetrakoordiniertem Phosphor ist  ${}^1K(^{13}\text{C}^{31}\text{P})$  positiv, während  ${}^1K(^{11}\text{B}^{31}\text{P})$  trotz des geringeren s-Anteils des Bors in der P–B-Bindung in Phosphinoboranen im allgemeinen noch größere positive Werte annimmt.

In den Tabellen 1–5 haben wir auch repräsentative Werte für  ${}^1K(^{13}\text{CX})$  angegeben. Es handelt sich dabei um Verbindungen, in denen der Kohlenstoff  $\text{sp}^3$ -hybridisiert ist, weshalb in den meisten Fällen keine direkte Analogie zu den Borverbindungen gegeben ist. Die positiven Beiträge zu  ${}^1K(^{11}\text{BX})$  sind danach größer als zu  ${}^1K(^{13}\text{CX})$ . Dies gilt insbesondere für  $\text{X} = {}^{31}\text{P}$ ,  ${}^{77}\text{Se}$  und  ${}^{19}\text{F}$ , wo  ${}^1K(^{13}\text{CX})$  stark negativ ist, während  ${}^1K(^{11}\text{BX})$  sich oft gegen Null bewegt ( $\text{X} = {}^{77}\text{Se}$ ,  ${}^{19}\text{Fe}$ ). Die Werte der reduzierten Kopplungskonstanten  ${}^1K(^{11}\text{BX})$  ( $\text{X} = {}^{13}\text{C}$ ,  ${}^{29}\text{Si}$ ,  ${}^{119}\text{Sn}$ ,  ${}^{207}\text{Pb}$ ) der Verbindungen von **11**, **14**, **16** und **22**

<sup>14)</sup> G. E. Maciel, J. W. McIver jr., N. S. Ostlund und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1 (1970).

<sup>15)</sup> J. Kroner und B. Wrackmeyer, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **1976**, 2283.

<sup>16)</sup> G. E. Maciel, J. W. McIver jr., N. S. Ostlund und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **92**, 11 (1970).

(vgl. Tab. 2) bieten sich zum Vergleich untereinander an. Nach (1) oder (2) sollte man folgern, daß die Werte für  ${}^1K({}^{11}\text{BX})$  sich wie die Valenz-s-Elektronendichten  $\Psi_{\text{X}}^2$  verhalten, wenn der Fermi-Kontakt-Term die Kopplung dominiert. Für eine Anzahl von Kopplungskonstanten gilt  $\Psi_{\text{O}}^2 \approx 9\Psi_{\text{C}}^2$ <sup>4)</sup>, was ein vernünftiger Wert ist. Auch das Verhältnis der berechneten Valenz-s-Elektronendichten<sup>17)</sup> für Sn und Si (ca. 4) wird ungefähr vom Verhältnis der Werte  ${}^1K({}^{11}\text{BX})$  reproduziert (ca. 5). Dies ist jedoch nicht der Fall für  $\text{X} = {}^{207}\text{Pb}$  [ $\Psi_{\text{Pb}}^2/\Psi_{\text{Sn}}^2 = 1.7$ ;  ${}^1K({}^{11}\text{B}^{207}\text{Pb})/{}^1K({}^{11}\text{B}^{119}\text{Sn}) = 2.55$ ;  $\Psi_{\text{Pb}}^2/\Psi_{\text{Si}}^2 = 6.7$ ,  ${}^1K({}^{11}\text{B}^{207}\text{Pb})/{}^1K({}^{11}\text{B}^{29}\text{Si}) = 13.03$ ] und ein Hinweis darauf, daß der Spin-Dipol-Term zu  ${}^1K({}^{11}\text{B}^{207}\text{Pb})$  beiträgt. Die Werte  ${}^1K({}^{11}\text{B}^{119}\text{Sn})$  für die Verbindungen **15** und **17–20** sind grundsätzlich mit Daten für  ${}^1K({}^{11}\text{B}^{13}\text{C})$  in analogen Verbindungen<sup>3c)</sup> vergleichbar, wo der Gang der Werte weitgehend von der Elektronegativität der Liganden am Bor abhängt.

In Übereinstimmung mit den Formeln (1) und (2) nimmt  ${}^1K({}^{11}\text{BX})$  beim Übergang vom dreifach zum vierfach koordinierten Bor bei gleichbleibender Hybridisierung von X geringere positive Werte an, was aus den Daten für  $\text{X} = {}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$  und  ${}^{31}\text{P}$  in den Tab. 1–3 hervorgeht. Danach ist zu erwarten, daß  ${}^1K({}^{11}\text{B}^{14}\text{N})$  in **25** (Tab. 3) ein positives Vorzeichen besitzt.

Unregelmäßigkeiten findet man im Gang der Werte  ${}^1K({}^{11}\text{B}^{19}\text{F})$  (Tab. 5). Formel (1) läßt den Unterschied für  ${}^1K({}^{11}\text{B}^{19}\text{F})$  zwischen **37** und **38** bzw. **39** nicht verstehen. Ebenso unerklärlich sind die großen Schwankungen, denen  ${}^1K({}^{11}\text{B}^{19}\text{F})$  in Verbindungen mit tetrakoordiniertem Bor unterliegt. Andererseits zeichnet sich für die Fluorborane eine Abhängigkeit zwischen  $\delta^{11}\text{B}$  und  ${}^1K({}^{11}\text{B}^{19}\text{F})$  ab. Die früher diskutierte lineare Beziehung zwischen  $\delta^{19}\text{F}$  und  ${}^1J({}^{11}\text{B}^{19}\text{F})$ , die zu einer Vorzeichenumkehr für  ${}^1K({}^{11}\text{B}^{19}\text{F})$  von  $\text{BF}_3$  führte, muß im Hinblick auf die  $\delta^{19}\text{F}$ - und  ${}^1K({}^{11}\text{B}^{19}\text{F})$ -Daten von Aminofluorboranen wohl als spekulativ angesehen werden. Die Tatsache, daß eine gewisse Abhängigkeit zwischen der elektronischen Absättigung des Bors und den Werten  ${}^1K({}^{11}\text{B}^{19}\text{F})$  besteht, scheint uns ein wichtiger Hinweis darauf, daß neben dem Fermi-Kontakt-Term auch der Orbital-Term einen merklichen Beitrag zur Kopplung zwischen  ${}^{11}\text{B}$  und  ${}^{19}\text{F}$  liefert. Dies steht in Übereinstimmung mit der Bindungsordnung  $> 1$  in Fluorboranen.

Die Tabellen enthalten eine Reihe bisher nicht beschriebener Verbindungen, z. B. die Stannyborane. Deren  ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Daten diskutieren wir im Zusammenhang mit präparativen und strukturellen Ergebnissen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit, desgleichen dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Herrn Dr. R. Köster wissen wir Dank für eine Probe von **25**. Dank gebührt auch dem *Science Research Council* (UK) für das zur Verfügung gestellte Kernresonanzspektrometer.

<sup>17)</sup> W. D. Knight, *Solid State Phys.* **2**, 120 (1956).

## Experimenteller Teil

Die  $^1\text{H}\{-\text{X}\}$ -Doppelresonanzexperimente wurden an einem modifizierten JEOL-C-60-H-NMR-Spektrometer durchgeführt, wobei ein Schlumberger-FS-30-Frequenzgenerator zusammen mit einem abgestimmten Verstärker die Entkopplungsfrequenzen lieferte. Die grundlegende Spektrometerfrequenz wurde ebenfalls vom Frequenzgenerator kontrolliert.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimente wurden an einem JEOL-FX-60-NMR-Spektrometer vorgenommen.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten ergaben sich entweder aus  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$ -Versuchen oder wurden durch direkte Messung mit Hilfe eines Varian-HA-100-NMR-Spektrometers bei 32.1 MHz ermittelt. „Resolution-enhancement“-Versuche für  $^{11}\text{B}$  wurden an einem Varian-HR-220-NMR-Spektrometer bei 70.6 MHz durchgeführt<sup>18)</sup>.

Die Darstellung der *B*-substituierten 1,3,2-Diazaborolidine ( $\text{X} = ^1\text{H}, ^{31}\text{P}, ^{77}\text{Se}, ^{19}\text{F}$ ) erfolgte nach bekannten Methoden; bezüglich Details sei auf die Dissertation von Fußstetter verwiesen<sup>19)</sup>. Für die Darstellung der Stannylborane **20** und **21** setzten wir **16** mit  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  bzw.  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  um und benutzten die Reaktionslösungen für die Doppelresonanzexperimente  $^1\text{H}\{-^{11}\text{B}\}$  und  $^1\text{H}\{-^{119}\text{Sn}\}$ .  $^{15}\text{N}$ -**23** stellten wir durch Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$  mit der äquivalenten Menge  $\text{C}_6\text{H}_5^{15}\text{NH}_2$  (96.5% angereichert, Prochem. Ltd.) her.

Als Standard für  $\delta\text{X}$  dienen:  $\text{X} = ^1\text{H}$  (internes  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ );  $^{11}\text{B}$  (externes  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ );  $^{13}\text{C}$  (internes  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ );  $^{14}\text{N}$ ,  $^{15}\text{N}$  (externe gesättigte Lösung von  $\text{NaNO}_3$  in Wasser);  $^{19}\text{F}$  (internes  $\text{CFCl}_3$ );  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ );  $^{31}\text{P}$  (externe 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ );  $^{77}\text{Se}$  ( $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{119}\text{Sn}$  ( $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ );  $^{207}\text{Pb}$  ( $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ). Positive Vorzeichen kennzeichnen Verschiebungen zu tieferem Feld bezüglich des Standards.

<sup>18)</sup> NMR-Untersuchungen von Frau P. Ragatz, Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Indiana, USA.

<sup>19)</sup> H. Fußstetter, Dissertation, Univ. München 1977.