

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Bor-Verbindungen, XVII¹⁾

¹⁷O-NMR-Studien an Organyloxyboranen, Organyloxydiboranen(4), Dioxaborolanen und Boroxinen

Werner Biffar, Heinrich Nöth*, Hans Pommerening und Bernd Wrackmeyer*

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

Eingegangen am 17. April 1979

Die ¹⁷O-chemischen Verschiebungen von 30 Bor-Sauerstoff-Verbindungen, die dreifach koordiniertes Bor enthalten, sind mit B–O(pp)π-Wechselwirkung zu interpretieren. In Übereinstimmung mit anderen physikalischen Daten legen die δ¹⁷O-Werte eine Abnahme der π-Bindungsordnung in der Reihe (R₂B)₂O > (RBO)₃ > R₂BOR > RB(OR)₂ > B(OR)₃ (R = CH₃ oder C₂H₅) nahe. ¹⁷O-NMR-Spektren von Verbindungen mit natürlicher Isotopenhäufigkeit werden mittels PFT-NMR-Spektroskopie relativ rasch in „Routinemessungen“ erhalten.

NMR Studies of Boron Compounds, XVII¹⁾






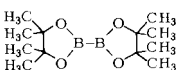
¹⁷O NMR Studies on Organyloxyboranes, Organyloxydiboranes(4), Dioxaborolanes, and Boroxins

¹⁷O chemical shifts of 30 boron-oxygen compounds containing tricoordinate boron atoms can be interpreted in terms of B–O(pp)π interaction. In consonance with other physical data a decrease in the π bond order is indicated by the δ¹⁷O data along the series (R₂B)₂O > (RBO)₃ > R₂BOR > RB(OR)₂ > B(OR)₃ (R either CH₃ or C₂H₅). Natural abundance ¹⁷O NMR spectra are recorded by PFT NMR spectroscopy in relatively short time as “routine” measurements.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Bor-Verbindungen lehren, daß zur Beurteilung der Bindungsverhältnisse die Ergebnisse der ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie²⁾ durch die der Kerne ¹³C³⁾, ¹⁴N⁴⁾ oder ³⁵Cl⁵⁾ unterstützt und weiter abgesichert werden. Wir berichten hier über ¹⁷O-NMR-Messungen an Boran(3)- und Diboran(4)-Derivaten, in denen B–O-Bindungen vorliegen.

Aufgrund thermochemischer, schwingungsspektroskopischer und direkter Strukturuntersuchungen schloß man auf das Vorliegen von B–O(pp)π-Wechselwirkungen in Sauerstoff-Verbindungen des dreifach koordinierten Bors⁶⁾. Dementsprechend richtete sich das Hauptaugenmerk unserer Untersuchungen darauf, herauszufinden, ob die magnetische Abschirmung des Sauerstoffs ¹⁷O von dieser Wechselwirkung bestimmt wird. In Hinblick auf die Fülle leicht zugänglicher B–O-Verbindungen könnte die ¹⁷O-NMR-Spektroskopie im Verein mit der ¹¹B-NMR-Spektroskopie insbesondere dann diagnostische Bedeutung erlangen, wenn sich die in der ¹⁴N-NMR-Spektroskopie von BN-Verbindungen aufgefundenen, von der B–N(pp)π-Wechselwirkung bestimmten Trends auch in der ¹⁷O-NMR-Spektroskopie fänden. Unabhängig davon sollte der ¹⁷O-NMR-

Tab. 1. Chemische Verschiebungen $\delta^{17}\text{O}$ und Linienbreiten $h_{1/2}$ von B-O-Verbindungen

		$\delta^{17}\text{O}^{\text{a)}$ ppm	$h_{1/2}^{\text{b)}$ Hz	Lösungs- mittel
1	$\text{B}(\text{OH})_3^{\text{c)}$	51.0	—	$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$
2	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3^{\text{d)}$	11.0	160	CDCl_3
3	$\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	46.0	190	CDCl_3
4	$\text{B}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	38.0	530	C_6D_6
5	$\text{B}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	92.0	350	C_6D_6
6	$\text{B}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$	68.0	160	CDCl_3
7	$\text{B}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_3)_3^{\text{e)}$	41.0 (a) — 30.0 (b)	— —	C_6D_6
8	$\text{CH}_3\text{-B}(\text{OCH}_3)_2$	51.0	120	C_6D_6
9	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-B}(\text{OCH}_3)_2$	50.0	160	CDCl_3
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-B}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	128.0	210	C_6D_6
11	$(\text{CH}_3)_2\text{N-B}(\text{OCH}_3)_2^{\text{f)}$	5.0	100	C_6D_6
12	$\text{CH}_3\text{S-B}(\text{OCH}_3)_2^{\text{g)}$	44.0	—	CDCl_3
13	$(\text{CH}_3)_2\text{B-OCH}_3$	95.0	160	C_6D_6
14		97.0	100	C_6D_6
15		90.0	170	C_6D_6
16	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B-OCH}_3^{\text{h)}$	11.0	—	C_6D_6
17	$[\text{CH}_3\text{OBNH}]_3$	15.0	300	CDCl_3
18	$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{B-OCH}_3^{\text{g)}$	76.0	—	CDCl_3
19	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}]_2\text{O}^{\text{i)}$	223.0	70	C_6D_6
20	$[\text{CH}_3\text{BO}]_3$	152.0	100	$\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$
21	$[\text{CH}_3\text{OBO}]_3^{\text{j)}$	87.0 (a) 21.0 (b)	370 —	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_6$
22	$[(\text{CH}_3)_2\text{NBO}]_3$	75.0	160	CDCl_3
23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-B}$ 	77.5	75	C_6D_6
24	$\text{CH}_3\text{O-B}$ 	44.0 (a) 11.0 (b)	—	—
25	$(\text{CH}_3)_2\text{N-B}$ 	39.5	150	CDCl_3
26	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{B-B}(\text{OCH}_3)_2$	68.0	250	C_6D_6
27		161.0	400	$\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$
28	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{-B-OCH}_3$ $\text{CH}_3\text{O-B-t-C}_4\text{H}_9$	134.0	200	C_6D_6
29	$(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{B-B-OCH}_3$ $t\text{-C}_4\text{H}_9$	123.0	150	C_6D_6

Tab. 1 (Fortsetzung)

	$\delta^{17}\text{O}^{\text{a)}}$ ppm	$h_{1,2}^{\text{b)}}$ Hz	Lösungs- mittel
30 $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{OCH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \quad \quad \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	53.0	250	CDCl_3

^{a)} Gegen externes H_2O , + -Vorzeichen kennzeichnen chemische Verschiebungen zu tiefem Feld. –
^{b)} $h_{1,2} \leq 100 \text{ Hz} \pm 10$; $\leq 150 \text{ Hz} \pm 15$; $\leq 200 \text{ Hz} \pm 20$; $\leq 300 \text{ Hz} \pm 30$; $> 300 \text{ Hz} \pm 50$; ohne
zusätzliche Angabe bei Raumtemperatur ermittelt. – ^{c)} Gesättigte Lösung bei 90°C ; Fehler von
 $\delta^{17}\text{O} \pm 5 \text{ ppm}$. – ^{d)} $\delta^{17}\text{O}$ nicht temperaturabhängig. Messungen bei 25, 50 und 65°C in CDCl_3 ,

C_6D_6 . – ^{e)} $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ $\delta^{17}\text{O}$ (a) -7.0 ; (b) -27.0 ppm . – ^{f)} Gleichgewicht $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$
+ $2 \text{B}(\text{OCH}_3)_3$ bei 50°C . – ^{g)} Gleichgewicht $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ + $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ bei 60°C . – ^{h)} 9-Methoxy-
9-borabicyclo[3.3.1]nonan. – ⁱ⁾ Bei 70°C ; bei 30°C $h_{1,2}$ 90 Hz, $\delta^{17}\text{O}$ bei 30 und 70°C identisch. –
^{j)} Bei 60°C . – ^{k)} Bei 80°C ; bei 25°C $\delta^{17}\text{O}$ 73.0 ppm und $h_{1,2}$ 165 Hz.

Spektroskopie aber strukturanalytische Bedeutung auch in der Borchemie zukommen, da trotz des Quadrupolmoments relativ scharfe Signale und damit eine Trennung nahe benachbarter Resonanzsignale in Verbindungen mit Sauerstoff-Atomen in verschiedener chemischer Umgebung oder in Substanzgemischen erwartet werden darf. Voraussetzung ist allerdings, daß der Zeitaufwand für Messungen in Verbindungen mit Sauerstoff-17 in natürlicher Häufigkeit (0.037%) vertretbar ist.

^{17}O -NMR-Messungen wurden bisher vor allem mittels CW-Spektroskopie durchgeführt⁷⁾. PFT-NMR-Messungen, über die erst wenige Beispiele bekannt sind, können mit Schwierigkeiten verbunden sein⁸⁾. An B–O-Verbindungen wurden unseres Wissens bisher keine ^{17}O -PFT-NMR (und auch keine CW-) Messungen durchgeführt. Die von uns bestimmten chemischen Verschiebungen $\delta^{17}\text{O}$ und Linienbreiten für 30 B–O-Verbindungen finden sich in Tab. 1.

Diskussion der chemischen Verschiebungen $\delta^{17}\text{O}$

Die Interpretation von $\delta^{17}\text{O}$ -Werten kann sich bisher auf vergleichsweise wenige Verbindungsklassen stützen. Berechnungen zur magnetischen Abschirmung des Sauerstoffs⁹⁾ konzentrieren sich auf doppelt gebundenen Sauerstoff, z. B. in Carbonyl- oder Nitrosylgruppen. Dem paramagnetischen Term σ_p der Abschirmkonstante wird dabei, erwartungsgemäß, die dominierende Rolle zuerkannt. $\delta^{17}\text{O}$ von Sauerstoff in Alkoholen und Ethern, d. h. Systemen mit einfachen C–O-Bindungen, wird durch den Alkylrest in der gleichen Weise beeinflusst wie $\delta^{13}\text{C}$ in Alkanen¹⁰⁾ oder $\delta^{14}\text{N}$ in Aminen und Ammoniumsalzen¹¹⁾; dies ist ein weiterer Hinweis auf den starken Einfluß des σ_p -Terms. Verschiedentlich wurde jedoch auch auf signifikante Beiträge durch den diamagnetischen Term σ_d hingewiesen¹²⁾. Die Abschätzung der Beiträge von σ_p bzw. σ_d zur Abschirmkonstante ist oft schwierig; der lokale paramagnetische Term resultiert gewöhnlich aus semiempirischen MO-Rechnungen, während ein realistischeres Bild sich abzeichnet, wenn man versucht, die Atom-Ligand-Wechselwirkung in den diamagnetischen und paramagnetischen Term einzubeziehen¹³⁾.

Die Verschiebungsdifferenz Δ zwischen den chemischen Verschiebungen $\delta^{17}\text{O}$ von $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (**2**) und $(\text{CH}_3)_2\text{BOCH}_3$ (**13**) beträgt +84 ppm. Dies spricht gegen einen starken

diamagnetischen Einfluß. In der Tat lehren die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte der Tab. 1, daß die ^{17}O -Abschirmung vom paramagnetischen Term kontrolliert wird.

Die π -Elektronendichte an den Atomen B und N bestimmen $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{11}\text{B}^{2,4d,14}$. Dabei bewährten sich insbesondere die $\delta^{14}\text{N}$ -Daten, um relative π -Donoreigenschaften von B-Substituenten in Aminoboranen (Störung des BN- π -Bindungssystems) zu beurteilen^{4b)} Die nun ermittelten $\delta^{17}\text{O}$ -Werte eignen sich analog für BO-Verbindungen. Eine zunehmende Zahl von zur π -Bindung mit dem Bor fähigen B-gebundenen Substituenten (OR, NR₂) führt zur Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals und auch zur Hochfeldverschiebung des ^{17}O - bzw. ^{14}N -NMR-Signals.

	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{OCH}_3$ (13) Δ		$\text{CH}_3\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ (8) Δ		$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (2)
$\delta^{17}\text{O}$	95.0	44	51.0	40	11.0
$\delta^{11}\text{B}$	53.0	23.5	29.5	11.2	18.3
$\delta^{11}\text{B}$	44.6	11.1	33.5	6.2	27.3
$\delta^{14}\text{N}$	-296	41	-337	28	-365
	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$		$\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$		$\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$

Der Abschirmungsgewinn, den ^{17}O und ^{14}N in der Reihe **13** < **8** < **2** bzw. $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ erfahren, ist auf die Zunahme der π -Elektronendichte an diesen Atomen bzw. abnehmende π -Bindungsordnung zurückzuführen. Beleg dafür ist die in Abb. 1 gezeigte lineare Korrelation zwischen $\delta^{17}\text{O}$ und π -Ladungsdichte. Die Abweichung des $\delta^{17}\text{O}$ -Wertes für $[\text{CH}_3\text{BO}]_3$ (**20**) von der Ausgleichsgeraden belegt, daß die cyclische Delokalisierung in Boroxinen stärker als in nichtcyclischen BO-Verbindungen ist. Hingegen weist der $\delta^{17}\text{O}$ -Wert von **19** formal auf eine geringere Delokalisierung hin. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß für **19** die zur Berechnung verwendeten Parameter¹⁵⁾ ($\angle \text{BOB } 144^\circ$, B-O 1.26 Å, 32° Interplanarwinkel CBO/OBC') in Lösung nicht zutreffen, denn die extrem starke Entschirmung von ^{17}O in **19** legt starke BO- π -Bindungen nahe.

Die Unterschiede in den $\delta^{17}\text{O}$ -Werten der Tris(alkyloxy)borane **1**–**7** sowie der Bis(alkyloxy)borane **8**–**10** beruhen auf dem Einfluß der O-gebundenen Alkyl- (bzw. Silyl-)gruppe. Ähnliche Effekte beobachtet man bei den entsprechenden Alkoholen, wobei ein weitergehender Vergleich der Daten wegen der Assoziation von ROH-Molekülen, die $\delta^{17}\text{O}$ merklich beeinflusst, nicht sinnvoll scheint. Beim Übergang von ROH zu $\text{B}(\text{OR})_3$ resultiert ein Abschirmungsverlust von ≈ 20 ppm für $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ bis zu 50 ppm für $\text{R} = \text{H}$ oder CH_3 .

Der Tausch von $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ in **5** gegen $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (**6**) bringt dem Sauerstoff einen Abschirmungsgewinn. Analoges gilt für entsprechende B–N-Systeme, für die gezeigt wurde, daß dafür der +I-Effekt der Silylgruppe verantwortlich ist^{4c,17)}, was offensichtlich auch für B–O-Systeme zutrifft.

Im Gegensatz dazu beeinflussen verschiedene B-ständige Alkylgruppen $\delta^{17}\text{O}$ (vgl. **8** mit **9** oder **13**–**15**) nicht signifikant. Dies unterstreicht weiter den dominierenden Einfluß von σ_p auf die Abschirmung des Sauerstoffs. Noch deutlicher geht dies aus dem Vergleich der entsprechenden Werte für die beiden Reihen $(\text{CH}_3\text{S})_{3-n}\text{B}(\text{OCH}_3)_n$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_{3-n}\text{B}(\text{OCH}_3)_n$ hervor. In der ersten Reihe (**2**, **12**, **18**) verschiebt sich das ^{17}O -

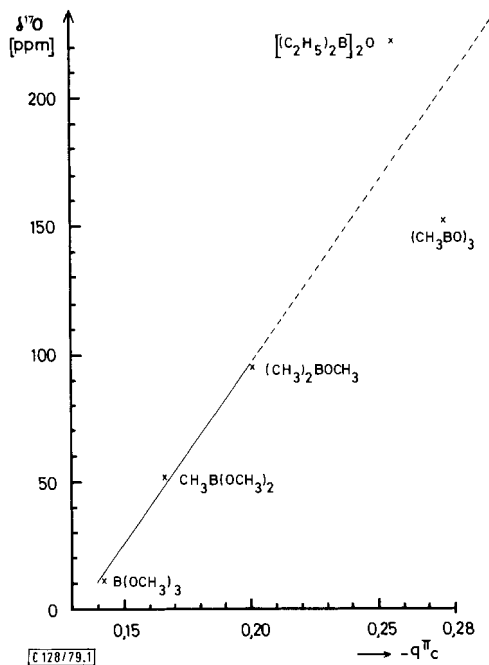


Abb. 1. Korrelation zwischen $\delta^{17}\text{O}$ und π -Ladungsdichte für einige Methoxyborane. Für $\text{CH}_3\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ wurde der Mittelwert der q_{π}^{O} -Werte für die beiden nichtäquivalenten O-Atome in der C_s -Konfiguration eingesetzt ¹⁶⁾

NMR-Signal zu tieferem Feld, während in der Reihe **2**, **11**, **16** der Sauerstoff in **11** besser als in **2** und **16** abgeschirmt wird. Die im Vergleich mit Sauerstoff schlechtere π -Donoreigenschaft des Schwefels hat zur Folge, daß der oben genannte Gang der $\delta^{17}\text{O}$ -Werte jenem der Reihe $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}(\text{OCH}_3)_n$ gleicht, jedoch eine bessere Abschirmung resultiert, da der Schwefel, trotz seiner im Vergleich mit Kohlenstoff höheren Elektronegativität, über schwache BS- π -Bindungen die B-O- π -Wechselwirkung schwächt. Hingegen ist die B-N- π -Bindung stärker als die B-O- π -Bindung in vergleichbaren Verbindungen; daher ist die Hochfeldverschiebung des ^{17}O -Signals beim Übergang von **2** nach **11** ($\Delta^{17}\text{O} = 6$ ppm) verständlich. Das ^{17}O -NMR-Signal von **16** liegt im Vergleich zu **11** wieder um 6 ppm bei tieferem Feld, entspricht also **2**. Da durch die sterisch bedingte Verdrehung der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen in **16** die BN- π -Bindung geschwächt wird, kann die B-O- π -Wechselwirkung wieder stärker werden. Damit bestätigen die $\delta^{17}\text{O}$ -Daten die Ergebnisse und die Interpretation der ^{14}N -Kernresonanzdaten ^{4b)}. In dieses Konzept fügt sich zwanglos auch der $\delta^{17}\text{O}$ -Wert von B,B',B''-Trimethoxyborazin (**17**) ein, und ebenso gilt dies für die $\delta^{17}\text{O}$ -Daten der Dioxaborolane **23**–**25**.

Besonders starke B-O- π -Bindungen sind in Boroxinen und Diboroxiden zu erwarten. Das bei sehr tiefem Feld ($\delta^{17}\text{O} = 152$) liegende ^{17}O -NMR-Signal des Trimethylboroxins ist dafür ein eindeutiges Indiz, und die Hochfeldverschiebung von 152 über 87 nach 75 ppm in der Reihe **20**, **21**, **22** belegt eine Störung des planaren Ring- π -Systems ¹⁸⁾ durch die zur π -Bindung fähigen Substituenten CH_3O und $(\text{CH}_3)_2\text{N}$. Die stärkste Tieffeldverschiebung

des ^{17}O -NMR-Signals beobachteten wir im Tetraethylboroxid. Tetramethylboroxid soll im festen Zustand eine lineare B–O–B-Struktur (Molekülsymmetrie D_{2h}) besitzen^{15, 19}, im flüssigen und gasförmigen Zustand aber C_2 -Symmetrie mit einem stark aufgeweiteten B–O–B-Winkel (144°)¹⁵. Insgesamt fließt aber in dieser Verbindung mehr π -Elektronendichte vom Sauerstoff zu den beiden B-Atomen.

Vergleich der chemischen Verschiebungen $\delta^{17}\text{O}$ und $\delta^{14}\text{N}$

Aus einem Vergleich der chemischen Verschiebungen $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{17}\text{O}$ für Verbindungen mit den Strukturelementen BN_3 , CBN_2 , C_2BN und $(\text{C}_2\text{B})_2\text{N}$ einerseits und BO_3 , CBO_2 , C_2BO und $(\text{C}_2\text{B})_2\text{O}$ andererseits folgt, daß sich die Abschirmung von ^{17}O stärker ändert als jene von ^{14}N , wenn π -Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Dies gilt auch beim Vergleich von Kohlenstoff-Verbindungen wie Ethern mit Ketonen ($\Delta^{17}\text{O}$ 500 ppm) oder von Aminen mit Iminen ($\Delta^{14}\text{N}$ 250 ppm). Da $\Delta^{17}\text{O}$ in der Reihe der Alkoxyborane ($\Delta^{17}\text{O} \approx 80$ ppm) für **2** und **13** etwa ebenso groß ist wie $\Delta^{14}\text{N}$ zwischen $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ^{4a}, folgt, daß die B–N(pp) π -Wechselwirkung $\delta^{14}\text{N}$ stärker beeinflußt als die B–O(pp) π -Wechselwirkung $\delta^{17}\text{O}$ bzw. daß die BN- π -Bindung stärker als die BO- π -Bindung ist. Andererseits ergibt sich aus den ^{14}N -NMR-Daten von Aminodialkylboranen R_2BNR_2 und Borazinen (RBNR')₃, daß die $\Delta^{14}\text{N}$ -Werte um den Faktor 2 kleiner sind als $\Delta^{17}\text{O}$ für R_2BOR und $(\text{RBO})_3$. Dasselbe Verhältnis findet man auch für die Δ -Werte der Verbindungspaare $(\text{RBNR})_3$ und $(\text{R}_2\text{B})_2\text{NR}$ einerseits sowie $(\text{RBO})_3$ und $(\text{R}_2\text{B})_2\text{O}$ andererseits. Hieraus kann man auf eine analoge Änderung der π -Wechselwirkung in diesen Verbindungsreihen schließen. Da sich dieses 2:1-Verhältnis für $\Delta^{17}\text{O}/\Delta^{14}\text{N}$ auch beim Vergleich von Trimethylboroxin ($\delta^{17}\text{O} = 152$ ppm) mit Furan ($\delta^{17}\text{O} = 241$ ppm^{7b}), $\Delta^{17}\text{O} = 89$ ppm) bzw. Hexamethylborazin ($\delta^{14}\text{N} = -275.0$ ppm^{4d}) mit *N*-Methylpyrrol ($\delta^{14}\text{N} = -227$, $\Delta^{14}\text{N} = 48$ ppm) bestätigt, könnte dieses Verhältnis generell für Verbindungen gelten, in denen Sauerstoff bzw. Stickstoff eine (pp) π -Wechselwirkung eingeht.

Chemische Verschiebungen bei Diboran(4)-Derivaten

Die thermische Stabilität von Diboran(4)-Derivaten nimmt mit steigender Elektronendichte an den Bor-Atomen zu. Die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte von Aminodiboran(4)-Verbindungen belegen eine schlechtere Abschirmung der N-Kerne als in einfachen Aminoboranen; dies entspricht einer stärkeren B–N(pp) π -Wechselwirkung^{4b}). Diesem Trend folgen auch die hier beschriebenen Diboran(4)-Verbindungen **26**–**30** mit B–O-Bindungen. So ist die Abschirmung für ^{17}O im Tetramethoxydiboran(4) (**26**) deutlich geringer als für $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ (**2**) und $\text{CH}_3\text{B}(\text{OCH}_3)_2$ (**8**). Dies gilt auch für das Di-*tert*-butyldimethoxydiboran(4) (**28**) im Vergleich mit **13** oder **15** sowie von **27** mit **10** bzw. **23**. Somit scheint in den Diboran(4)-Verbindungen **28** und **29** die B–O(pp) π -Bindung stärker als in Alkoxydiorganylboranen zu sein. Die sehr gute Abschirmung des Sauerstoffs in **30** belegt hingegen, daß die starke π -Donorwirkung des Stickstoffs die B–O(pp) π -Bindung beträchtlich schwächt.

Einige Bemerkungen zur Aufnahme von ^{17}O -NMR-Spektren

Die geringe natürliche Häufigkeit des ^{17}O -Isotops, seine geringe Empfindlichkeit für das NMR-Experiment sowie sein Quadrupolmoment ($I = 5/2$) vereitelte bisher eine

breitere Anwendung der ^{17}O -NMR-Spektroskopie. Bei Aufnahme von ^{17}O -NMR-Spektren mit PFT-NMR-Spektrometern liegt die ^{17}O -Resonanz bei Geräten mit ^1H -Meßfrequenzen von 60–100 MHz in Bereichen, in denen meist das „accoustical ringing“²⁰⁾ auftritt. Dies erschwert die Messung von Resonanzsignalen mit Linienbreiten > 200 Hz bereits erheblich, und diese Gegebenheiten sind für ^{17}O -NMR-Messungen wenig attraktiv.

Unsere Messungen wurden bei 27.13 MHz (200 MHz für ^1H) im Pulsbetrieb durchgeführt, und selbst bei konventioneller Aufnahmetechnik war der Zeitbedarf für die Beobachtung eines

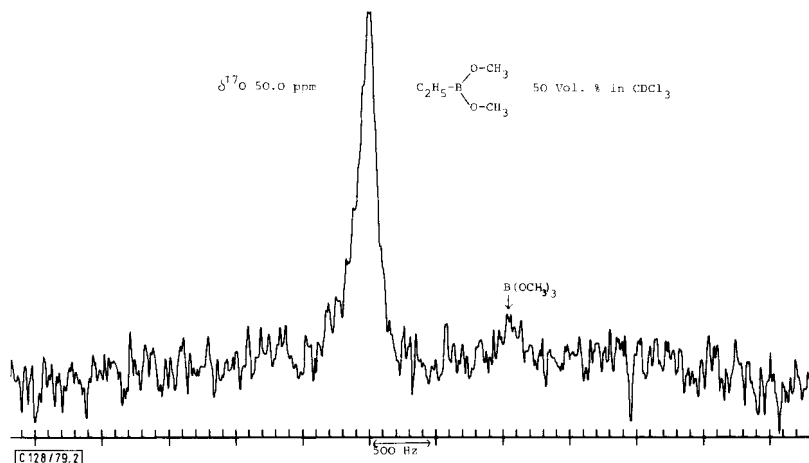


Abb. 2. ^{17}O -NMR-Spektrum von $\text{C}_2\text{H}_5\text{B(OCH}_3)_2$ (9), 50 Vol.-% in CDCl_3 mit Zusatz von 2.5 Vol.-% $\text{B(OCH}_3)_3$. Sweepbreite 6 KHz, Acquisitionszeit 0.17 s, Pulswinkel 90° , 5000 Scans; Aufnahmedauer 15 min

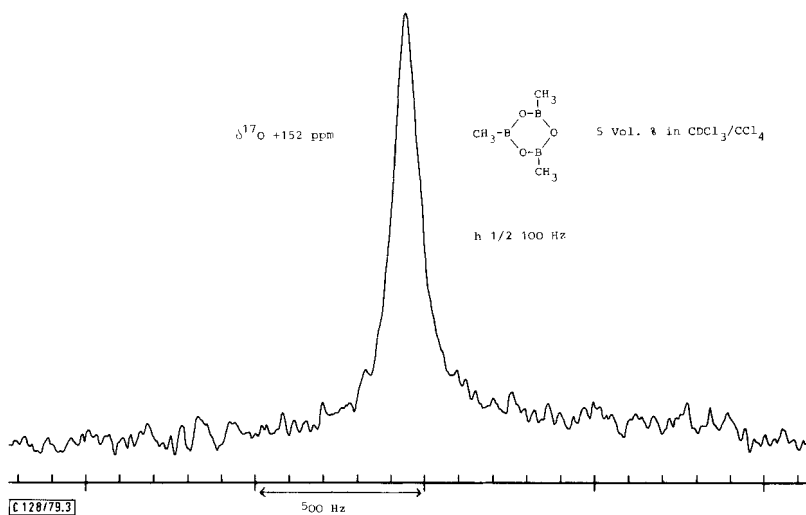


Abb. 3. ^{17}O -NMR-Spektren von $[\text{CH}_3\text{BO}]_3$ (20), 5 Vol.-% in $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$. Aufnahmebedingungen wie Abb. 2; 370000 Scans; Aufnahmedauer 17.5 h

akzeptablen Signal-Rausch-Verhältnisses (S/N) nicht sehr groß. Außerdem erfolgten bei Spektrenbreiten > 15 kHz nur bei tagelanger Akkumulation Verzerrungen der Basislinie, die mit linearer Phasenkorrektur nicht mehr zu beheben waren. Die Abb. 2 und 3 zeigen einige typische Spektren.

Bei Flüssigkeiten und gut löslichen Verbindungen erhält man bereits nach Minuten auswertbare Spektren. Zudem erlaubt die thermische Stabilität der Bor-Sauerstoff-Verbindungen die Aufnahme von NMR-Spektren bei erhöhter Temperatur. Die damit bewirkte langsamere Quadrupolrelaxation führt zu schärferen Resonanzlinien und damit zu einem günstigeren S/N -Verhältnis.

Die bisher erzielten Ergebnisse erlauben den optimistischen Schluß, daß man über die ^{17}O -NMR-Spektroskopie von Bor-Verbindungen Einblick in Assoziationsphänomene (vgl. Tab. 1, Fußnote k), Austauschprozesse und Adduktbildung gewinnen sowie über Relaxationszeit-Messungen Kopplungskonstanten $^1J(^{11}\text{B}^{17}\text{O})$ ermitteln kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Bereitstellung des Bruker WP 200 Multikernresonanzgerätes. Der Hoechst AG danken wir für verschiedene Borsäureester.

Experimenteller Teil

Die ^{17}O -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WP 200-Gerät bei 27.131 MHz in 10-mm-Proberöhrchen aufgenommen. Bekannte Verbindungen stellten wir nach Literaturangaben her^{6,21}. Die Synthese der Diboran(4)-Derivate 27–29 beschreiben wir an anderer Stelle²². Der Reinheitsgrad aller Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch kontrolliert. Die Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_{3-n}\text{B}(\text{OCH}_3)_n$ und $(\text{CH}_3\text{S})_{3-n}\text{B}(\text{OCH}_3)_n$ wurden als Gleichgewichtsgemische eingesetzt, deren quantitative Zusammensetzung aus ^{11}B -NMR-Spektren ermittelt wurde.

Literatur

- ¹) XVI. Mittel.: J. D. Odom, T. F. Moore, R. Goetze, H. Nöth und B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem. **173**, 15 (1979).
- ²) N. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, NMR-Basic Principles and Progress; Herausgeber P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Bd. 14, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- ³) B. Wrackmeyer, Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **12**, 227 (1979).
- ^{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 (1973). — ^{4d}) B. Wrackmeyer und H. Nöth, ebenda **109**, 3480 (1976).
- ⁵) K. Barlos, J. Kroner, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **110**, 2774 (1977).
- ⁶) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 28, Borverbindungen, Springer Verlag, Berlin 1975.
- ^{7a}) H. A. Christ, Helv. Phys. Acta **33**, 572 (1960). — ^{7b}) H. A. Christ, P. Diehl, H. R. Schneider und H. Dahn, Helv. Chim. Acta **44**, 865 (1961). — ^{7c}) H. A. Christ und P. Diehl, Helv. Phys. Acta **36**, 170 (1963). — ^{7d}) B. L. Silver und Z. Luz, Q. Rev., Chem. Soc. **21**, 458 (1967). — ^{7e}) L.-O. Anderson und J. Mason, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 202. — ^{7f}) G. Großmann, M. Grüner und G. Seifert, Z. Chem. **16**, 362 (1976).
- ^{8a}) D. Casset, C. Goulon-Ginet und J. P. Marshal, J. Magn. Reson. **22**, 537 (1976), und die dort zitierte Literatur. — ^{8b}) O. Lutz, W. Nepple und A. Nepple, Z. Naturforsch., Teil A **31**, 1046 (1976). — ^{8c}) G. A. Gray und T. A. Albright, J. Am. Chem. Soc. **99**, 3243 (1977). — ^{8d}) R. K. Harris und B. J. Komber, Org. Magn. Reson. **7**, 460 (1975).
- ⁹) K. A. K. Ebraheem und G. A. Webb, J. Magn. Reson. **25**, 399 (1977), und dort zitierte Literatur.
- ¹⁰) J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, New York-London 1972.
- ¹¹) M. Witanowski und G. A. Webb, Nitrogen NMR, Plenum Press, London 1973.
- ¹²) J. Mason, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 1671.
- ¹³) J. Mason, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **18**, 197 (1976).

- ¹⁴⁾ J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 416 (1973).
- ¹⁵⁾ G. Gundersen und H. Vahrenkamp, J. Mol. Struct. **33**, 97 (1976).
- ¹⁶⁾ In der C_s -Konfiguration sind die beiden Sauerstoffatome nicht äquivalent. Da für $CH_3B(OCH_3)_2$ aber nur ein einziges ^{17}O -NMR-Signal beobachtet wird und sich die beiden berechneten q_c^0 -Werte nicht stark voneinander unterscheiden, wurde der Mittelwert für das Diagramm verwendet.
- ¹⁷⁾ K. Barlos, G. Hübler, H. Nöth, P. Wanninger, N. Wiberg und B. Wrackmeyer, J. Magn. Reson. **31**, 363 (1978).
- ¹⁸⁾ ^{18a)} C. H. Chang, R. F. Porter und S. H. Bauer, Inorg. Chem. **8**, 1689 (1969). — ^{18b)} C. R. Peters und M. E. Milburg, Acta Crystallogr. **17**, 229 (1964).
- ¹⁹⁾ J. R. Durig, M. J. Flanagan, E. J. Stampf und J. D. Odom, J. Mol. Struct. **42**, 13 (1977).
- ²⁰⁾ M. L. Buess und G. L. Petersen, Rev. Sci., Instrum. **49**, 1151 (1978), und dort zitierte Literatur.
- ²¹⁾ H. Steinberg, Organoboron Chemistry, Vol. 1, Interscience Publishers, New York-London 1964; K. Torsell, Prog. Boron Chem. **1**, 369 (1964).
- ²²⁾ H. Nöth und H. Pommerening, unveröffentlichte Ergebnisse.

[128/79]