

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Borverbindungen, XX¹⁾

¹¹B- und ¹³C-NMR-Studien an benzanellierten Heteroborolenen

Richard Goetze, Heinrich Nöth*, Hans Pommerening,
Dieter Sedlak und Bernd Wrackmeyer*

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

Eingegangen am 25. September 1980

¹³C-Chemische Verschiebungen benzanellierter Heteroborolene belegen, daß die BX(pp)π-Wechselwirkung die mesomere Donorwirkung von X (= O, N, S) auf den C₆-Ring schwächt. Der Vergleich mit isoelektronischen benzanellierten Carbokationen zeigt, daß der Effekt der CX(pp)π-Wechselwirkung übertrifft.

NMR Spectroscopic Studies of Boron Compounds, XX¹⁾

¹¹B- and ¹³C-NMR Studies of Benzanellated Heteroborolenes


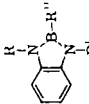
¹³C Chemical shifts of benzanellated heteroborolenes demonstrate that the BX(pp)π-interaction weakens the mesomeric donor ability of X (= O, N, S) towards the C₆ ring. In addition, the comparison with isoelectronic benzanellated carbocations shows that the effect of the CX(pp)π-interaction exceeds that of the corresponding BX(pp)π-interaction.

Die elektronische Absättigung des Bor-p_z-Orbitals bestimmt weitgehend die Bindungsverhältnisse und die Reaktivität von Boran-Derivaten BXYZ. Sie korreliert mit einer Reihe physikalischer Größen, insbesondere mit der ¹¹B-chemischen Verschiebung²⁾. Ergänzende Informationen liefern die NMR-Daten weiterer Kerne, die in der betreffenden Bor-Verbindung enthalten sind, z. B. die Kerne ¹³C^{1,3,4)}, ¹⁴N⁵⁾, ¹⁷O⁶⁾, ³⁵Cl⁷⁾ oder ¹¹⁹Sn³⁾.


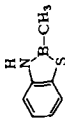
Die magnetische Abschirmung dieser Kerne wird dann besonders stark beeinflusst, wenn (pp)π-Wechselwirkungen zwischen dem betrachteten Bor-Atom und freien Elektronenpaaren an nachbarständigen Atomen vorliegen und/oder dem Bor-Atom Konkurrenz um diese freien Elektronenpaare erwächst. Die ¹¹B- und ¹⁴N-NMR-Daten für Diboryl- und Triborylamine⁸⁾ belegen dies ebenso wie die der Silylaminoborane^{5c)}.

Der Benzorest besitzt π-Akzeptoreigenschaften. Benzanellierte Heteroborolene zählen somit zum Kreis der oben genannten Verbindungen. Ihre weitgehend planare Struktur bietet die Voraussetzungen für optimale BX- und CX-π-Wechselwirkungen (X = O, S, N). Beispielsweise ist das Tris(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)amin planar gebaut⁹⁾. Als Sonden für die Beurteilung der durch diese π-Wechselwirkungen zu erwartenden Effekte eignen sich zusätzlich zur NMR-Untersuchung des ¹¹B-Kerns die ¹³C-Kerne des Benzoringes. Zudem sind eine Reihe von δ¹³C-Daten isoelektronischer Carbokationen bekannt^{10,11)}, die sich aufgrund der linearen Beziehungen zwischen δ¹¹B und δ¹³C iso-

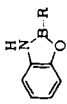
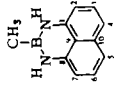
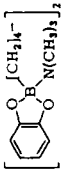
Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten von Benzoborolen

Nr.	Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ (R-B, Sonstige) [ppm]	C-1	C-2	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] C-3	C-4	C-5	C-6
1									
1a	X = H	29.9	—	147.9	112.9	123.2	123.2	112.9	147.9
1b	$\text{C}_6\text{H}_{13}^{\text{a}}$	35.5	12.2, 25.2, 33.4, 33.2, 24.0, 15.3	149.6	113.2	123.3	123.3	113.2	149.6
1c	$\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9^{\text{b}}$	—	114.3, 158.2, 37.0, 31.8, 23.7, 15.1	149.6	113.3	123.4	123.4	113.3	149.6
1d	Cl	29.0	—	148.4	112.7	123.5	123.5	112.7	148.4
1e	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	25.6	36.2 (NCH_3)	149.3	111.2	121.2	121.2	111.2	149.3
2									
3a	R = R' = H, R'' = CH_3	30.7	6.0	136.8	110.7	119.1	119.1	110.7	136.8
3b	R = R' = CH_3 , R'' = CH_3	31.1	-6.9 (BCH_3), 29.0 (NCH_3)	138.5	107.4	118.4	118.4	107.4	138.5
4	R = H, R' = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, R'' = CH_3	29.4	132.7 (i), 133.9 (o), 127.9 (m), 128.0 (p)	138.4	108.2	118.9	118.9	108.2	138.4
4	R = H, R' = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, R'' = CH_3	33.3	-2.6 (BCH_3), 1.3 (SiCH_3)	139.0	110.3	118.4	119.3	113.4	139.6

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ (R-B, Sonstige) [ppm]	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
									
	R'								
	R								
5a	H	43.1	42.1	139.1	124.9	125.9	125.9	124.9	139.1
5b	H	63.4 33.6	41.9	143.9	124.9	125.9	125.9	124.9	143.9
5c	H	58.6	-	143.9	126.6	125.7	125.7	126.6	143.9
6a	CH ₃	62.2	0.2 (BCH ₃) 20.9 (CH ₃)	141.6	126.4	135.1	126.5	125.7	138.3
6b	CH ₃	59.8	133.2 (i), 134.1 (o), 128.2 (m), 131.5 (p), 20.9 (CH ₃)	141.2	126.7	135.5	126.8	126.1	137.8
6c	CH ₃	43.0	41.8 (NCH ₃) 20.9 (CH ₃)	139.1	126.5	134.7	126.0	125.6	135.7
6d	CH ₃	51.0	21.1 (CH ₃)	138.6	127.2	136.0	127.0	126.2	135.4
7		45.1	-2.5	145.7	113.1	125.8	121.0	124.7	129.3

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ (R - B, Sonstige) [ppm]	C-1	C-2	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] C-3	C-4	C-5	C-6
									
8a	R = CH ₃	34.4	-5.5	149.9	110.0	121.9	119.8	112.0	136.6
8b	R = C ₆ H ₅	32.4	128.9 (i), 133.7 (o), 128.1 (m), 130.9 (p)	149.7	111.2	121.9	120.2	112.3	136.2
9		31.5	-1.6 (BCH ₃) 120.1 (C-9) 137.0 (C-10)	141.6	105.7	127.7	117.8		
10a	R = CH ₃	10.0	45.5 (NCH ₃)	151.9	109.4	119.2	119.2	109.4	151.9
10b	R = C ₂ H ₅		46.8 (NCH ₂), 8.5 (CH ₃)	151.9	109.3	119.0	119.0	109.3	151.9
11		17.0	15.7, 24.6, 33.2, 29.7, 46.8 (NCH ₃)	152.1	109.6	119.5	119.5	109.6	152.1










a) Lit. 4a); $\delta^{11}\text{B}$ für X = CH₃, - b) Lit. 4a).

elektronischer Systeme einerseits^{12,13}), sowie zwischen $\delta^{13}\text{C}$ von Organoboranen und $\delta^{13}\text{C}$ vergleichbarer C-Atome in Carbokationen andererseits^{4b,13}) zum Vergleich anbieten.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. 1 führt die $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der untersuchten Benzo-Verbindungen auf. Vergleichswerte von Carbokationen und einigen weiteren Verbindungen faßt die Tab. 2 zusammen.

Tab. 2. ^{13}C -Chemische Verschiebungen einiger heteroaromatischer Carbokationen und einiger weiterer Vergleichsverbindungen

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}^+$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]					
		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
 a)	170.4	144.4	114.8	132.3	132.3	114.8	144.8
 a)	(118.5)	146.0	108.0	121.7	121.7	108.0	146.0
 a)	(152.5)	144.0	111.6	126.1	126.1	111.6	144.0
 b)	139.6	129.8	114.4	127.3	127.3	114.4	129.8
 c, d)	153.7 (15.6 (CH ₃))	133.2	116.6	129.2	129.2	116.6	133.2
 a)	184.9	145.5	127.7	131.8	131.8	127.7	145.5
 c, e)	(211.8)	141.3	121.8	127.4	127.4	121.8	141.3
 c, d)	167.6	152.9	119.8	133.5	127.3	122.3	120.5
 c, d)	164.8	142.3	120.5	131.1	132.4	126.6	133.0

a) Lit.¹⁰⁾. – b) Lit.¹¹⁾. – c) Diese Arbeit. – d) In [D₆]DMSO (39.79 ppm)/konz. Salzsäure. – e) In CDCl₃.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{11}\text{B}\}$ -Tripelresonanzexperimente^{1,3,4b)} dienen zur Ermittlung der ^{13}C -(BC)-Resonanzen und ^1H -gekoppelte ^{13}C -NMR-Spektren zur Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale. Beispielhaft belegt Abb. 1 den Bereich der Arylkohlenstoffe des ^{13}C -NMR-Spektrums von **6b**. $^3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) \gg ^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ erlaubt die sichere Unterscheidung von C-1 und C-6 sowie von C-2, 4 und C-5. Zur Zuordnung dienen ferner bekannte Substituenteneffekte und relative Signalintensitäten.

^{11}B -Chemische Verschiebungen

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte korrelieren für dreifach koordiniertes Bor linear mit den berechneten π -Ladungsdichten¹⁴⁾. Dies erlaubt bei Verbindungen gleichen Strukturtyps diese Daten

in Beziehung zu setzen mit der elektronischen Absättigung des Bors durch (pp) π -Wechselwirkungen mit seinen Nachbaratomen X. Tab. 3 enthält $\delta^{11}\text{B}$ -Werte einer Reihe von Verbindungen mit vergleichbarer X-Umgebung. Sie zeigen, daß bei gleichen Nachbaratomen der Bor-Kern weniger abgeschirmt wird, wenn das Bor-Atom statt in einen Sechsring in einen Fünfring eingebaut ist (vgl. Spalten 3 und 4). Der Vergleich mit

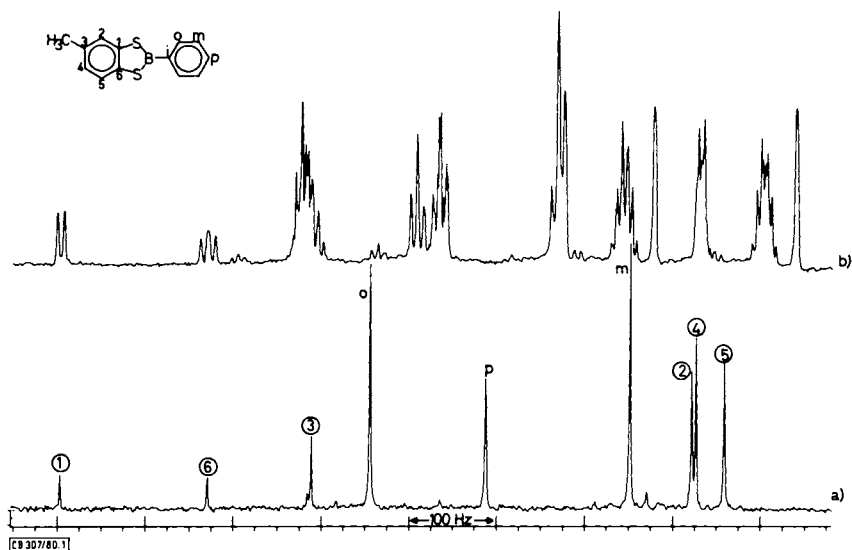


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren von 5-Methyl-2-phenyl-1,3,2-benzodithiaborol (**6b**).
a) ^1H -Breitband-entkoppelt, b) ^1H -gated entkoppelt

Tab. 3. $\delta^{11}\text{B}$ -Werte [ppm] für analoge Dioxo-, Diamino- und Dithioalkyl- und -phenylborane

Verbindung	$\text{R}-\text{B}(\text{XCH}_3)_2$	$\text{R}-\text{B} \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	$\text{R}-\text{B} \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	$\text{R}-\text{B} \begin{array}{c} \text{X}-\text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{X}-\text{B}-\text{R} \end{array}$	$\text{R}-\text{B} \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \end{array}$	$\text{R}-\text{B} \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{X} \end{array}$
X = O R = CH_3	29.5	30.5	34.9	35.4	34.4 ^{a)}	35.5
X = O R = C_6H_5	28.6	26.7	31.2	—	—	32.0
X = NCH_3 R = CH_3	31.7 ^{b)}	29.2	32.4	31.3	27.0 ^{c)}	31.1
X = NCH_3 R = C_6H_5	30.4 ^{b)}	29.5	32.2	30.2	25.7	29.4
X = S R = CH_3	66.3	—	69.6	70.6	61.5	62.2
X = S R = C_6H_5	65.0	—	66.2	65.9	59.1	59.8

a) $\delta^{11}\text{B}$ für R = C_2H_5 . — b) $\text{CH}_3\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$. — c) R = *tert*- C_4H_9 .

nichtcyclischen Verbindungen ist aufgrund von Verdrillungseffekten, die insbesondere in Dimethylaminoderivaten eine Rolle spielen, oft nicht schlüssig. Besser vergleichbar sind die Ringverbindungen und hier vor allem die Fünfringsysteme der Diheteroelement-borolane, -borolene und Benzodiheteroelementborole (Spalten 4, 6 u. 7, Tab. 3). In allen in Tab. 3 aufgeführten Verbindungsklassen erkennt man die Abhängigkeit der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte vom Element $X = \text{O}, \text{N}, \text{S}$. Am besten abgeschirmt sind die B-Atome im Borolen-System; es folgt dann das Benzoborol-System, während in den Borolanen ein relativ wenig abgeschirmtes Bor vorliegt. Die Einführung der CC-Doppelbindung verursacht also einen beträchtlichen Abschirmungsgewinn, der u. a. bei den Dithia-borolen¹⁵⁾ und Diazaborolinen¹⁶⁾ auf das Vorliegen eines 6π -Elektronensystems zurückgeführt wurde. Der erzielte Abschirmungsgewinn (Spalten 4 und 6) nimmt in der Reihe $X = \text{O} < \text{N} < \text{S}$, d. h. in der Reihenfolge der Elektronegativität dieser Elemente zu.

Die starke σ -Polarisierung der Bindungsgerüste durch $X = \text{O}$ bewirkt, daß das Ethylen- bzw. Benzosystem effektiv mit dem Bor um die π -Elektronendichte der Sauerstoffatome konkurriert. Dies hat zur Folge, daß die elektronische Absättigung des Bors trotz der verbesserten Konjugationsmöglichkeit nur eine geringe Änderung im Vergleich zum Dioxaborolan-Ring erfährt, wobei insgesamt ein mäßiger Abschirmungsgewinn resultiert. Die im Vergleich mit Sauerstoff geringere Elektronegativität des Schwefels erhöht die Akzeptorstärke der Ethylen- bzw. Benzogruppe nur wenig. Der Konjugationseffekt kommt daher besser zur Wirkung. Die geringere Abschirmung des Bors in den Benzoverbindungen führen wir auf die stärkere π -Akzeptorfunktion des Benzosystems relativ zur Ethylengruppe zurück. Der Stickstoff nimmt eine Mittelstellung zwischen O und S ein. Dementsprechend ist die Polarität der σ -BN- und -CN-Bindungen kleiner als die der BO- bzw. CO-Bindung. Die kurzen Atomabstände ermöglichen aber starke π -Wechselwirkungen und eine effektivere Konjugation. Daher ist das Bor-Atom im Diazaborolin-System besonders gut abgeschirmt¹⁶⁾.

Die schlechtere Abschirmung des Bor-Kerns im 1,8-Diaminonaphthalinderivat **9** im Vergleich zu den 1,3,2-Diazaborinanen dürfte ebenfalls auf mesomere Effekte zurückgehen.

¹³C-Chemische Verschiebung

Zur Beurteilung von π -Bindungseffekten in substituierten Benzolen dienen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des zum Substituenten *para*-ständigen Kohlenstoffatoms. Die magnetische Abschirmung dieses Kerns wird nur geringfügig von induktiven und Anisotropieeffekten beeinflusst¹⁷⁾. Geringeren diagnostischen Wert besitzen die ¹³C-Resonanzen der *ortho*-C-Atome, und gleiches gilt für $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des den Substituenten tragenden Ringkohlenstoffs. Kaum beeinflusst werden hingegen die ¹³C-Resonanzen der C-Atome in *meta*-Position.

Nach Tab. 1 liegen die ¹³C-Resonanzen für die C-Atome 3 und 4 für $X = \text{O}$ oder N bei merklich niedrigeren Frequenzen (höherem Feld) als in Benzol (128.7 ppm). Dies ist u. a. typisch für 1,2-Dialkoxy- bzw. 1,2-Diaminobenzole. Für $X = \text{S}$ finden sich die $\delta^{13}\text{C}$ -3,4-Werte bei höheren Frequenzen als für $X = \text{O}, \text{N}$, in Übereinstimmung mit 1,2-Bis(alkylthio)-Derivaten. Hieraus folgt, daß trotz der BX(pp) π -Bindungen mesomere Wechselwirkungen zwischen dem π -System des Benzolrings und den Substituen-

ten $X = O, N$ vorliegen¹⁸). Die ^{13}C -NMR-Daten der Trimethylamin-Addukte **10** und **11** stützen diese Interpretation, denn ^{13}C -3,4 liegt bei niedrigeren Frequenzen als in **1a-d**; die Ausschaltung der $\text{BO}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen in **1** sollte zu einer Zunahme der π -Elektronendichte des Benzorings führen. Die $\delta^{13}\text{C}$ -3,4-Werte für **1e** liegen zwischen jenen für **1a-d** und **10/11**, in Übereinstimmung mit der ausgeprägten π -Donorfunktion der Dimethylaminogruppe.

Ebensowenig wie $\delta^{13}\text{C}$ -3,4 beeinflussen in der Reihe der Benzodioxaborole (**1a-d**) die B-Substituenten die Abschirmung des ^{13}C -Kerns in 1,6-Stellung. Bei den Dithia-borolenen¹⁵) ist dieser Effekt stärker ausgeprägt.

Analogien ergeben sich auch mit dem 1,8-Diaminonaphthalinderivat **9**. Die ^{13}C -4 (bzw. -5)-Resonanzen sind gegenüber Naphthalin (128.3 ppm) signifikant zu niedrigeren Frequenzen verschoben, ein Hinweis auf die $\text{CN}-\pi$ -Wechselwirkung.

Einen kurzen Kommentar verlangen die $\delta^{13}\text{C}$ -Daten der borgebundenen Substituenten. Für Phenylgruppen wurde diese Diskussion bereits an anderer Stelle vorgenommen^{4b,c}). Generell gilt, daß $^{13}\text{C}(\text{BC})$ -Resonanzen bei deutlich niedrigeren Frequenzen liegen, wenn das Bor-Atom Teil eines Fünfringes ist. Dies zeigt der Vergleich mit nicht-cyclischen Verbindungen oder Sechsringen (vgl. **2**, **3a**, **9**). $\delta^{13}\text{C}(\text{BC})$ ändert sich annähernd linear mit $\delta^{11}\text{B}$, wenn die sterischen Verhältnisse vergleichbar sind, z. B. **2**, **7**, **8a** und **6a**. Der entschirmende Einfluß von δ -ständigen Methylgruppen³) wird durch die Verschiebungsdifferenz $\Delta^{13}\text{C} = 3.4$ ppm zwischen **2** und **4** deutlich.

Vergleich von Carbokationen mit isoelektronischen Boranen

Eine lineare Beziehung zwischen $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{13}\text{C}^+$ von vergleichbaren Boranen und Carbokationen liegt nur dann vor, wenn sich die BX - und C^+X -Bindungen in gleichsinniger Weise ändern¹³). Diese Voraussetzung trifft aber nicht immer zu, da unterschiedliche BX - und CX^+ - σ -Bindungspolarisierungen gegeben sein können, wie auch MO-Rechnungen zeigen¹⁹).

Die nachfolgende Gegenüberstellung von δ - und Δ -Werten für ^{11}B und ^{13}C zeigt keine konstanten Änderungen auf; dementsprechend sollten sich die BX - und C^+X -Bindungen nicht um den gleichen Anteil ändern. Auf den besonders hohen Abschirmungsgewinn des Kation-Kohlenstoffs in den Verbindungen mit zwei CN -Bindungen bzw. einer CS - und CN -Bindung sei hingewiesen²⁰).

^{11}B	30,7	34,4	35,5	45,1	62,3
^{11}B		3,7	1,1	9,6	17,2
^{13}C	28,0	2,8	-5,6	20,1	
^{13}C	139,6	167,6	170,4	164,8	184,9

Die ^{13}C -3,4-Resonanzen der Carbokationen (vgl. Tab. 2) liegen bei signifikant höheren Frequenzen im Vergleich mit den entsprechenden Bor-Heterocyclen. Dies entspricht einer sehr effektiven C^+X - π -Bindung und einer Verminderung der π -Elektronendichte des Benzorings durch mesomere Effekte.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß ^{13}C -NMR-Daten von Arylkohlenstoffatomen für die Diskussion der Bindungsverhältnisse in BX-Bindungen zusätzliche Argumente liefern. Es wird deutlich, daß Aromaten erfolgreich mit dem Bor um freie X-Elektronenpaare „ringen“ können. Die Frage nach der „Aromatizität“ BN-iso-konjugierter Polyene (Borazaro-Verbindungen)²¹⁾ wird damit wieder aktuell, da die ^{13}C -Kerne eine gute Sonde darstellen sollten. Auch die Untersuchung der Konformation von nichtcyclischen Boranen des Typs $\text{R}_3\text{-}_n\text{B}(\text{XAr})_n$ ($n = 1,2,3$) erscheint aussichtsreich, wenn die Richtwerte für $\delta^{13}\text{C}$ des Arylrestes in planaren Modellverbindungen ermittelt sind. Erste Untersuchungen an *N*-Phenylborazinen lassen z. B. im Mittel auf eine weitgehend orthogonale Stellung der Phenylgruppe zum Borazin-Ring schließen²²⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung des Kernresonanzgeräts, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft für die Förderung unserer Arbeiten, den Mitgliedern des Arbeitskreises für die zur Verfügung gestellten Verbindungen.

Experimenteller Teil

^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-WP 200 Gerät bei 64.21 bzw. 50.3 MHz aufgenommen. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ($\delta^{11}\text{B}$) diente als externer Standard, die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind auf $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ bezogen (C_6D_6 128.0 ppm, CDCl_3 76.9 ppm). Die Messungen erfolgten in 10-mm-NMR-Röhrchen in CDCl_3 oder C_6D_6 als ca. 25proz. Lösungen bei 27–28 °C.

Die untersuchten Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften erhalten (siehe Literaturverzeichnis). Sie waren NMR-spektroskopisch rein. Die Addukte **10a**, **b** und **11** wurden durch Vereinigen äquimolarer Mengen Boran-Derivat und Amin in Lösung erhalten.

- 1) XIX. Mitteil.: H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **114**, 1150 (1981).
- 2) H. Nöth und B. Wrackmeyer, NMR Spectroscopy of Boron Compounds, Bd. 14 der Reihe NMR-Basic Principles and Progress, Herausgeber: P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- 3) W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöffer, W. Storch und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **114**, 49 (1981).
- 4) 4a) B. Wrackmeyer, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **12**, 227 (1979). – 4b) J. D. Odom, T. F. Moore, R. Goetze, H. Nöth und B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem. **173**, 15 (1979). – 4c) B. G. Ramsey und K. Longmuir, J. Org. Chem. **45**, 1322 (1980).
- 5) 5a) W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972). – 5b) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **106**, 1145 (1973). – 5c) H. Nöth, W. Tinhof und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 518 (1974). – 5d) B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. **109**, 3480 (1976).
- 6) W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **113**, 333 (1980).
- 7) K. Barlos, J. Kroner, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **110**, 2158 (1977).
- 8) W. Storch und H. Nöth, Chem. Ber. **110**, 1636 (1977), und die dort zitierte Literatur.
- 9) G. J. Bullen und P. R. Mallinson, J. Chem. Soc. A **1970**, 2213.
- 10) G. A. Olah und J. L. Grant, J. Org. Chem. **42**, 2237 (1977).
- 11) R. J. Pugmire und D. M. Grant, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1880 (1971).

- 12) ^{12a)} H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 3089 (1974). – ^{12b)} B. F. Spielvogel, W. R. Nutt und R. A. Izydore, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1609 (1975).
- 13) B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 439 (1980).
- 14) J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 416 (1973); J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. **108**, 3807 (1975).
- 15) R. Goetze und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1212 (1980).
- 16) J. Kroner, H. Nöth und K. Niedenzu, J. Organomet. Chem. **71**, 165 (1974).
- 17) D. F. Ewing, Org. Magn. Reson. **12**, 499 (1979), und die dort zitierte Literatur.
- 18) Für eine quantitative Aussage sind quantenmechanische Rechnungen erforderlich, da der σ -Effekt der Substituenten relativ zur π -Donorwirkung qualitativ schlecht abzuschätzen ist.
- 19) J. D. Dill, P. v. R. Schleyer und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3402 (1975).
- 20) Lösungsmittelleffekte können auf diese Unterschiede einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß haben.
- 21) B. M. Mikhailov und M. E. Kuimova, J. Organomet. Chem. **116**, 123 (1976); M. J. S. Dewar, Progr. Boron Chem. **1**, 235 (1964); M. J. S. Dewar und R. C. Dougherty, J. Am. Chem. Soc. **86**, 433 (1964); M. J. S. Dewar und R. Jones, ebenda **89**, 2408 (1967).
- 22) In $(\text{CIBNC}_6\text{H}_5)_3$ liegen im festen Zustand um 77° gegen den Borazinring verdrillte Phenylringe vor. W. Schwarz, D. Lux und H. Hess, Cryst. Struct. Commun. **6**, 431 (1977).

[307/80]