

Borverbindungen, LIV*)

¹⁷O-NMR-Untersuchungen an Organo-Bor-Sauerstoff-Cyclen

Bernd Wrackmeyer*^a und Roland Köster^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität München^a,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2, und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim (Ruhr)

Eingegangen am 21. Oktober 1981

¹⁷O-Chemische Verschiebungen ($\delta^{17}\text{O}$) für verschiedene cyclische Organo-Bor-Sauerstoffverbindungen (Borolane, Borinane, 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane, Boroxine) werden mitgeteilt (Tab. 1). Die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte belegen die Abhängigkeit der magnetischen Abschirmung des Sauerstoffs von BO(pp) π -Bindungen. Der Beitrag des paramagnetischen Terms σ_p zur Gesamtabschirmung (σ) wird durch Vergleich der $\delta^{17}\text{O}$ -Werte linearer und gewinkelter Systeme deutlich, ebenso wie Parallelen zwischen $\delta^{17}\text{O}$ und $\delta^{14}\text{N}$. Unterschiede zwischen 2-Ethyl-1,3,2-dioxaborolanen und 2-Ethyl-1,3,2-dioxaborinanen zeigen sich besonders bei den $\delta^{17}\text{O}$ -Werten verschiedener methyl-substituierter Derivate.

Boron Compounds, LIV*)

¹⁷O NMR Studies of Cyclic Organo-Boron-Oxygen Compounds

¹⁷O-Chemical shifts ($\delta^{17}\text{O}$) of various cyclic organo-boron-oxygen compounds (borolanes, borinanes, 9-borabicyclo[3.3.1]nonanes, boroxins) are reported (Table 1). The $\delta^{17}\text{O}$ values show that the magnetic screening of oxygen depends upon BO(pp) π -bonds. The contribution of the paramagnetic term σ_p to the screening (σ) of oxygen is evident from the comparison of $\delta^{17}\text{O}$ of linear and bent systems, as is true for $\delta^{14}\text{N}$ values of comparable compounds. Differences between 2-ethyl-1,3,2-dioxaborolanes and 2-ethyl-1,3,2-dioxaborinanes are shown by comparison of the $\delta^{17}\text{O}$ data of the methyl substituted derivatives.

Zahlreiche direkte und indirekte Methoden zur Strukturaufklärung wurden bisher eingesetzt, um die Natur der Bor-Sauerstoffbindung zu untersuchen¹⁾. Weitgehende Übereinstimmung besteht heute in der Annahme von B–O(pp) π -Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff und dreifach koordiniertem Bor. Diese qualitative Beschreibung stützt sich besonders auf B–O-Bindungslängen^{1,2)}, Berechnung von Kraftkonstanten $f_{(\text{BO})}$ ¹⁾, MO-Rechnungen³⁾, ¹¹B-NMR-⁴⁾ und erste ¹⁷O-NMR Daten⁵⁾.

Die B–O(pp) π -Wechselwirkungen können natürlich nicht unabhängig von den jeweiligen B–O- σ -Bindungen diskutiert werden. So geben uns die ¹¹B-chemischen Verschiebungen ($\delta^{11}\text{B}$) grundsätzlich nur Auskunft über die Summe von B–O- π - und - σ -Wechselwirkungen, Abschätzungen über die Änderung von B–O-($\pi + \sigma$)-Bindungsanteilen in Verbindungen des Typs (RO)_{3-n}BR_n ($n = 0, 1, 2$) und (R₂B)₂O wurden kürzlich mitgeteilt, wobei Strukturuntersuchungen mittels Elektronenbeugung und *ab initio*-Rechnungen benutzt wurden⁶⁾. Eine Alternative hierzu ist der Versuch, die quali-

tativen Aussagen der ^{11}B -NMR-Spektroskopie zu erhärten, indem ein weiterer Kern, in diesem Fall ^{17}O , als Sonde für NMR-Messungen benutzt wird.

Trotz der geringen natürlichen Häufigkeit des magnetisch aktiven Sauerstoffisotops ^{17}O (0.037%) und seiner ungünstigen kernmagnetischen Eigenschaften ($I = 5/2$, relative Empfindlichkeit gegenüber ^1H $1.08 \cdot 10^{-5}$, gegenüber ^{13}C $6.11 \cdot 10^{-2}$) gewinnt die Messung von ^{17}O -NMR-Spektren zunehmend an Interesse. Dies ist eine Folge der verbesserten apparativen Möglichkeiten der Puls-Fourier-Transform (PFT)-Technik. ^{17}O -NMR-Messungen wurden in den letzten Jahren bereits an zahlreichen organischen, metallorganischen und anorganischen Systemen vorgenommen^{5,7-12}.

Die ersten systematischen ^{17}O -NMR-Untersuchungen verschiedener Bor-Sauerstoffverbindungen des dreibindigen Bor-Atoms⁹ haben ergeben, daß für B–O(pp) π -Wechselwirkungen ganz bestimmte ^{17}O -chemische Verschiebungen ($\delta^{17}\text{O}$) charakteristisch sind. Dabei ist die Geometrie um die B–O-Bindung von Bedeutung. Während sich bei Aminoboranen ebene Ethen-Anordnungen leicht einstellen¹³, ist in der Regel die Rotation um die B–O-Bindung viel weniger behindert^{6,13,14}. Bei aufgezwungener Geometrie, in weitgehend starren Bor-Sauerstoff-Cyclen, sollten sich deshalb B–O(pp) π -Bindungsanteile mittels ^{17}O -NMR-Spektroskopie besonders gut demonstrieren lassen. Nachdem bisher nur wenige derartige Beispiele untersucht worden sind⁹, befaßt sich die vorliegende Arbeit mit ^{17}O -NMR-Daten von cyclischen Bor-Sauerstoffverbindungen. Hierbei soll die magnetische Abschirmung des Sauerstoffs indikativ für B–O(pp) π -Wechselwirkungen sein. Zudem soll der Einfluß der Ringgröße (Borolan, Borinan) und der Methylsubstituenten an den Ringkohlenstoffen untersucht werden. Schließlich werden mit Hilfe von 9-Alkoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonanen Einflüsse verschiedener Alkylgruppen auf $\delta^{17}\text{O}$ untersucht. Der starre Diorganoborylrest sollte einen konstanten Beitrag zur Abschirmung der ^{17}O -Atome liefern.

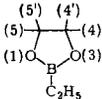
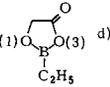
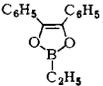
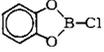
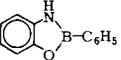
Ergebnisse

Die ermittelten ^{17}O -NMR-Daten finden sich in Tab. 1 zusammen mit den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten.

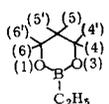
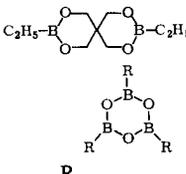
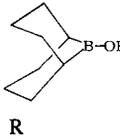
Das Borolan **1** und das Borinan **16** haben nahezu gleiche $\delta^{17}\text{O}$ -Werte, während die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte bekanntlich empfindlich auf den Unterschied in der Ringgröße ansprechen⁴. Erst mit zunehmender Methylsubstitution (**2–5**; **17–19**) werden Unterschiede der $\delta^{17}\text{O}$ -Werte offenkundig, wobei die ^{17}O -Resonanzen der 1,3,2-Dioxaborolane bei höheren Frequenzen (tieferem Feld) als die der 1,3,2-Dioxaborinane zu finden sind.

Wichtig ist auch die Frage nach dem Einfluß des Ringes auf die Abschirmung der Sauerstoff-Atome im Vergleich zu entsprechenden offenkettigen Verbindungen. Bei vergleichbaren cyclischen Ethern und Acetalen wird meist nur eine geringe Verschiebung der ^{17}O -Resonanzen zu höheren Frequenzen beobachtet¹⁵. Im Gegensatz hierzu findet sich für das 1,3,2-Dioxaborolan **1** und das 1,3,2-Dioxaborinan **16** gegenüber dem offenkettigen Diethoxy-ethyl-boran eine um ca. 7 ppm erhöhte Abschirmung der ^{17}O -Kerne (vgl. Tab. 2). Methylsubstituenten in den 1,3,2-Dioxaborolanen **2–5** bewirken umgekehrt eine zunehmende Entschirmung von ^{17}O im Vergleich zu den offenkettigen Derivaten. Bei den 1,3,2-Dioxaborinanen **17, 19** bleibt dagegen die größere Abschirmung erhalten.

Tab. 1. $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{17}\text{O}$ -Werte [ppm] sowie Halbwertsbreiten ($h^{1/2}$) von Bor-Sauerstoff-Verbindungen

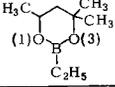
Nr.	Verbindung	$\delta^{17}\text{O}^{\text{a)}$	$h^{1/2}$ [Hz]	Temp./Solv. [°C]	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a)}$
					
	(4) (4') (5) (5')				
1	H H H H ^{b)}	77.5	75	80 C ₆ D ₆	34.5
2	CH ₃ H H H	81.0 (1) 113.0 (3)	80 80	70 C ₇ D ₈	35.4
3	CH ₃ H CH ₃ H ^{c)}	121.6	110	80 C ₇ D ₈	35.0
4	CH ₃ CH ₃ CH ₃ H	111.5 (1) 137.0 (3)	115 240	80 C ₇ D ₈	34.8
5	CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃	147.0	120	80 C ₇ D ₈	35.0
6	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	150.0	—	70 CDCl ₃	36.4
7		161.8	35	80 C ₇ D ₈	57.0
8		88.0 (1) 222.4 (3) 360.0 (C=O)	155 85 100	70 C ₇ D ₈	38.6
9		97.0	100	28 C ₆ D ₆	60.8
10		145.0	120	28 C ₆ D ₆	60.9
11		181.0	120	70 C ₇ D ₈	34.4
12		172.0	—	70 CDCl ₃	34.7
13		159.0	120	40 C ₆ D ₆	29.0
14		150.5	140	70 C ₆ D ₆	33.8
15		148.0	—	70 CDCl ₃	32.4

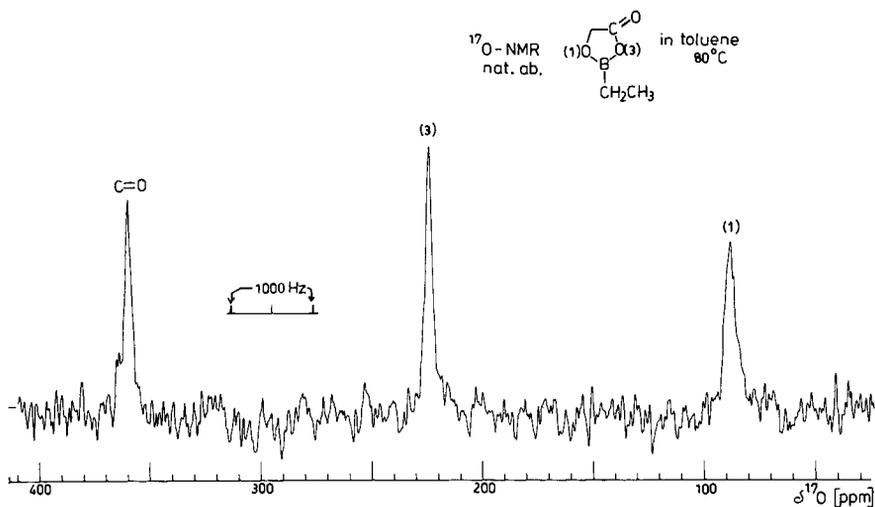
Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	$\delta^{17}\text{O}^{\text{a}}$	$h^{1/2}$ [Hz]	Temp./Solv. [°C]	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a}}$
					
	(4) (4') (5) (5') (6) (6')				
16	H H H H H H	78.0	100	70 C ₇ D ₈	31.2
17	CH ₃ H H H H H	76.0 (1) 109.0 (3)	100 150	70 C ₇ D ₈	31.1
18	H H CH ₃ CH ₃ H H	74.0	140	70 C ₆ D ₆	30.8
19	CH ₃ CH ₃ H H CH ₃ H	90.0 (1) 120.0 (3)	–	70 C ₆ D ₆	30.8
20		59.0	550	70 C ₆ D ₆	31.5
21	(CH ₃) ₂ N ^b	75.0	–	28 CDCl ₃	21.0
22	CH ₃ O ^b	87.0 21.0 (OCH ₃)	–	28 C ₆ D ₆	17.3
23	CH ₃ ^b	152.0	100	28 CDCl ₃ /CCl ₄	33.2
24	23 · N(CH ₃) ₃	132.0	140	28 C ₇ D ₈	23.4
25	C ₂ H ₅	145.0	60	70 C ₆ D ₆	33.5
26	C ₆ H ₅	128.0	–	70 C ₆ D ₆	30.4
27	H	115.0	190	70 CDCl ₃	58.8
28	CH ₃ ^b	90.0	170	28 C ₆ D ₆	56.3
29	C ₂ H ₅	127.5	180	70 C ₆ D ₆	56.5
30	i-C ₃ H ₇	155.0	220	70 C ₆ D ₆	57.0
31	t-C ₄ H ₉	176.0	315	50 C ₇ D ₈	55.7
32	Si(CH ₃) ₃	132.0	180	65 C ₆ D ₆	58.9
33		204.3	180	70 C ₆ D ₆	59.3

a) $\delta^{11}\text{B}$ gegen $\text{F}_3\text{B}-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (extern) und $\delta^{17}\text{O}$ gegen H_2O (extern). – b) Lit. ⁵⁾. – c) Isomeren-gemisch. – d) Vgl. Abb. 1.

Tab. 2. Vergleich der $\delta^{17}\text{O}$ -Werte von cyclischen und offenkettigen Bis(alkoxy)ethylboranen

Nr.	Verbindung	$\delta^{17}\text{O}$	$\Delta^{17}\text{O}$
1		77,5 ⁵⁾	-7,5
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	85,0	
16		78,0	-7,0
	C_2H_5		
3		121,6	+7,6
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$	114,0	
17		109,0 (3)	-5,0
	C_2H_5		
5		147,0	+19,0
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{B}(\text{O}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$	128,0 ⁵⁾	
19		120,0 (3)	-8,0
	C_2H_5		

Abb. 1. 27,1-MHz- ^{17}O -NMR-Spektrum von 2-Ethyl-1,3,2-dioxaborolan-4-on (**8**) (bei 80°C, ca. 60% in Toluol- d_6); Aquisitionszeit 0,1 s, Sweepbreite 10000 Hz, 5000 scans, Line Broadening 15 Hz

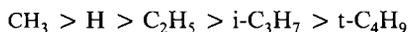
Ein Vergleich von $\delta^{17}\text{O}$ des 2-Ethyl-1,2-oxaborolans (**7**) mit $\delta^{17}\text{O}$ des *B*-Ethoxyborolans (**10**) weist dem endocyclischen Sauerstoff in **7** die geringere Abschirmung zu.

Erwartungsgemäß finden sich drei ^{17}O -Resonanzen für 2-Ethyl-1,3,2-dioxaborolan-4-on (**8**) (Abb. 1). Die Zuordnung folgt durch Vergleich mit den $\delta^{17}\text{O}$ -Werten für γ -Butyrolacton ($\delta^{17}\text{O}$ 176.0 (–O–), 335.0 (C=O)¹⁰). Der Vergleich zeigt ferner, daß die ^{17}O -Resonanzen für O(3) und C=O in **8** gegenüber γ -Butyrolacton merklich zu höheren Frequenzen verschoben werden.

Die ^{17}O -Resonanzen der Borolene sind gegenüber Borolanen zu höheren Frequenzen verschoben (z. B. **11** und **3**, $\Delta^{17}\text{O}$ 59.4 ppm). Das entspricht den Befunden für Vinylen- und Ethylencarbonat ($\Delta^{17}\text{O}$ 83 ppm). Ebenso finden sich die ^{17}O -Resonanzen für die benzoaniellierten 1,3,2-Dioxaborolane **13**, **14** bei vergleichsweise hohen Frequenzen. Dies ergibt sich aus dem Vergleich von $\delta^{17}\text{O}$ für **13** mit $\delta^{17}\text{O}$ von 1,3-Benzodioxol ($\delta^{17}\text{O}$ 82.0 ppm⁹) ($\Delta^{17}\text{O}$ 77 ppm), während $\Delta^{17}\text{O}$ für **1** und 1,3-Dioxolan nur 44 ppm beträgt.

Die Abstufung der $\delta^{17}\text{O}$ -Werte für Boroxine (**21**–**26**) wurde zum Teil bereits diskutiert⁵). Bemerkenswert ist die gemittelte Verschiebung der ^{17}O -Resonanzen im Trimethylamin-Addukt des Trimethylboroxins (**24**) um –20 ppm verglichen mit Trimethylboroxin (**23**) selbst.

Die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte der 9-Alkoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan-Derivate **27**–**33** sind typisch für den Einfluß verschiedener Substituenten am Sauerstoff. Hierbei nimmt, wie bei Alkoholen oder Ethern⁸), die Abschirmung des Sauerstoffs in der Reihe



ab. Ähnlich wie bei $\delta^{14}\text{N}$ für *N*-Silylverbindungen¹⁶) liegt auch die ^{17}O -Resonanz von **32** bei niedrigerer Frequenz als in dem entsprechenden *tert*-Butyl-Derivat **31**. Die signifikante Verschiebung der ^{17}O -Resonanz in **33** gegenüber **27**–**32** steht im Einklang mit den $\delta^{17}\text{O}$ -Werten für Tetraethylboroxan ($\delta^{17}\text{O}$ 223.0⁵).

Die gefundenen Linienbreiten $h^{1/2}$ [Hz] der ^{17}O -Resonanzen entsprechen in ihrem Gang den Erwartungen für Quadrupolkerne bei gegebener Symmetrie¹⁷). Die Linienbreite steigt mit der Abnahme der Korrelationszeit τ_c , d. h. mit zunehmender Molekülgröße. Auffallend ist die relativ geringe Linienbreite der benzoaniellierten 1,3,2-Dioxaborolane **13**, **14**.

Neben τ_c spielt für die Linienbreite auch die Quadrupolkopplungskonstante χ [Hz] eine Rolle, wobei χ direkt proportional zur Linienbreite ist. χ nimmt zu mit steigender Elektronegativität der Bindungspartner, woraus z. B. folgt, daß die ^{17}O -Resonanz von **31** merklich breiter ist als die von **32**.

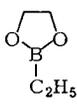
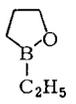
Diskussion

B–O(pp) π -Wechselwirkungen

Die teilweise Besetzung des freien Bor- p_z -Orbitals durch B–O(pp) π -Wechselwirkungen führt zu einer besseren magnetischen Abschirmung des ^{11}B -Kerns, wie aus der annähernd linearen Beziehung¹⁸) zwischen $\delta^{11}\text{B}$ -Werten und berechneter π -Elektronendichte $q_{(11\text{B})}^\pi$ hervorgeht. Die Abnahme der π -Elektronendichte am Sauerstoff⁵) gibt offenbar zur verstärkten Magnetfeld-induzierten Mischung von Grund- und angeregten

elektronischen Zuständen Anlaß, da sich die magnetische Abschirmung des ^{17}O -Kerns verringert, gleichbedeutend mit einem erhöhten Beitrag des paramagnetischen Terms $\sigma_{\text{p}(^{17}\text{O})}$ der Abschirmkonstante $\sigma_{(^{17}\text{O})}$ ¹⁹⁾.

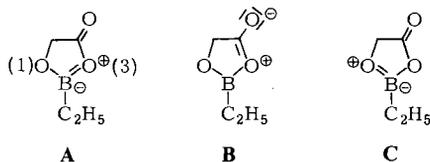
Eine wichtige Frage betrifft das Problem der Separierung von σ - und π -Beiträgen zu Änderungen der Abschirmung von ^{17}O . Zu diesem Zweck ist ein Vergleich der $\delta^{17}\text{O}$ -Werte der Dioxo- und Oxaborolane **1** und **7** mit $\delta^{17}\text{O}$ -Werten für 1,3-Dioxolan und Tetrahydrofuran instruktiv.

	$\Delta^{17}\text{O}$ [ppm]			$\Delta^{17}\text{O}$ [ppm]	
					
1		7			
$\delta^{17}\text{O}$ 77,5	+ 84,3	161,8		33,0 ⁸⁾	-19,0
[ppm] 51,0 ⁵⁾	+ 44,0	95,0 ⁵⁾		3,0 ⁸⁾	-22,5 ⁸⁾
$\text{CH}_3\text{B}(\text{OCH}_3)_2$		$(\text{CH}_3)_2\text{BOCH}_3$		$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$

Hieraus resultiert, daß der Gang der $\delta^{17}\text{O}$ -Werte bei den Boranen (cyclisch und nichtcyclisch) entgegengesetzt zu den Kohlenstoffverbindungen verläuft, wenn eine Sauerstofffunktion durch eine Methylen- oder Methylgruppe ersetzt wird. Geht man davon aus, daß bei den Ethern und Acetalen σ -Effekte von entscheidender Bedeutung für $\delta^{17}\text{O}$ sind, dann folgt für die Borane, daß σ - und π -Bindungseffekte gegenläufig sind. Die Verstärkung der B–O(pp) π -Wechselwirkungen, wie sie beim Übergang von **1** nach **7** zu erwarten ist, kompensiert den σ -Bindungseffekt (der in Analogie zu $\delta^{17}\text{O}$ von 1,3-Dioxolan und Tetrahydrofuran eine bessere Abschirmung für ^{17}O in **7** als in **1** fordert) und bewirkt zudem eine Abschirmungsminderung für den ^{17}O -Kern von $\Delta^{17}\text{O} = 84,3$ ppm.

Aufgrund der ähnlichen Substituenten am Bor und am Sauerstoff sind 2-Ethyl-1,2-oxaborolan (**7**) und 1-Ethoxyborolan (**10**) vergleichbar. Dennoch treten sowohl bei den $\delta^{17}\text{O}$ - als auch bei den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten merkbare Unterschiede auf. Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert für **7** (57,0 ppm) deutet auf bessere endocyclische als exocyclische B–O(pp) π -Wechselwirkungen hin (**10**, $\delta^{11}\text{B}$ 60,9 ppm). Diese Vermutung wird gestützt durch die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte, die dem Sauerstoff in **7** entsprechend einer stärkeren Beanspruchung seiner π -Elektronendichte eine geringere Abschirmung als in **10** zuweisen ($\Delta^{17}\text{O}$ 16,8 ppm).

Am 2-Ethyl-1,3,2-dioxaborolan-4-on (**8**) (vgl. Abb. 1) wird deutlich, wie die ^{17}O -NMR-Daten die aus ^{11}B -NMR-Werten gewonnene Information ergänzen. Vergleicht man den $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von **8** (38,6 ppm) mit $\delta^{11}\text{B}$ von 2-Ethyl-1,3,2-dioxaborolan (**1**) (34,5 ppm) dann wird die verminderte Abschirmung des Bor-Atoms in **8** einfach mit der Konkurrenz der Carbonylfunktion um die π -Elektronendichte des benachbarten Sauerstoffs erklärt, entsprechend der Grenzstruktur **B**. Erst die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte ermöglichen jedoch den Schluß, daß neben **B** und **C** auch die Grenzstruktur **A** zum Grundzustand beiträgt:



(i) Der Abschirmungsverlust für $^{17}\text{O}(1)$ im Vergleich zu $^{17}\text{O}(1,3)$ in **1** beträgt 10.5 ppm und belegt die Bedeutung der Grenzstrukturen **B** und **C**.

(ii) Im Vergleich zu γ -Butyrolacton ist in **8** die Abschirmung von $^{17}\text{O}(3)$ und des Carbonylsauerstoffs um 48.0 bzw. um 25.0 ppm vermindert, gleichbedeutend mit einer signifikanten Beteiligung der Grenzstruktur **A**.

Die 1,3,2-Dioxaborolene **11**, **12** und die Benzo-1,3,2-dioxaborolane **13**, **14** sind als $(4n + 2)\pi$ -Elektronensysteme hinsichtlich ihrer spektroskopischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Da sich z. B. die Abschirmung von ^{11}B in **11** gegenüber **3** kaum ändert, ist die Verschiebung der ^{17}O -Resonanzen in **11** um 59.4 ppm zu höheren Frequenzen gegenüber **3** eine Folge der benachbarten C=C-Doppelbindung in **11**. Es ist bemerkenswert, daß auch die ^{14}N -Resonanzen von 2-Organo-1,3,2-diazaborolenen um ca. 50 ppm gegenüber 2-Organo-1,3,2-diazaborolanen zu höheren Frequenzen verschoben sind²⁰. Generell scheint die Nachbarschaft der C=C-Doppelbindung zum Sauerstoff eine absolute Zunahme des Beitrags von $\sigma_{p(17\text{O})}$ zur Abschirmung zu bewirken, da auch bei ungesättigten Ethern ein Abschirmungsverlust auftritt (z. B. $\Delta^{17}\text{O}$ 71.0 ppm zwischen Ethyl-vinyl-ether und Diethylether¹¹).

Bei Berücksichtigung der Symmetrieabhängigkeit von σ_p läßt sich der Beitrag von σ_p zur Abschirmung beweisen. In einer linearen Anordnung von drei Zentren ist zu erwarten, daß sich Beiträge zu σ_p für die terminalen Kerne teilweise gegenseitig aufheben. Die Folge ist eine Verschiebung der Resonanzen dieser Kerne zu niedrigeren Frequenzen im Vergleich zu gewinkelten Systemen, wenn die gleiche Sequenz der Atome eingehalten

Tab. 3. $\delta^{17}\text{O}$ - und $\delta^{14}\text{N}$ -Werte einiger gewinklter und linearer Systeme

Verbindung	$\delta^{17}\text{O}$	$\delta^{14}\text{N}^{\text{a)}$	Verbindung
	+ 240 ^{b)}	- 233 ^{c)}	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+ 77.5 ^{b)}	- 310 ^{d)}	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2$
SO_2	+ 513 ^{e)}	- 22 ^{d)}	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{S}=\text{O}$
$\text{C}\equiv\text{O}$	+ 350 ^{f)}	- 99 ^{c)}	$[\text{C}\equiv\text{N}]^-$
$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	+ 63 ^{f)}	- 300 ^{c)}	$[\text{N}=\text{C}=\text{O}]^-$
$[\text{N}=\text{C}=\text{O}]^-$	+ 43 ^{d)}	- 342 ^{d)}	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}\equiv\text{CH}$	+ 9.0 ^{d)}		$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$

^{a)} $\delta^{14}\text{N}$ gegen $[\text{NO}_3]^-$. - ^{b)} Lit. 8). - ^{c)} *M. Witkowski und G. A. Webb*, Nitrogen NMR, Plenum Press, London 1973. - ^{d)} Diese Arbeit. - ^{e)} *B. N. Figgis, R. G. Kidd und R. S. Nyholm*, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **269**, 469 (1962). - ^{f)} *J. Reuben*, zitiert in *A. Velenick und R. M. Lynden-Bell*, Mol. Phys. **19**, 371 (1970).

wird. Dies trifft in vergleichbaren Verbindungen sowohl für ^{17}O - als auch für ^{14}N -Resonanzen zu (vgl. Tab. 3).

Kürzlich wurde mittels ^{13}C -NMR-Untersuchungen von benzoanelierten 1,3,2-Diheteroborolanen die π -Wechselwirkung zwischen dem Benzosystem und den Heterokernen (N, O, S) aufgezeigt²¹. Die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte der Verbindungen **13** – **15** bestätigen die Beanspruchung der Sauerstoff- π -Elektronendichte durch das Bor-Atom und den Benzoring. Sie ergänzen somit die Information aus ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Messungen.

Wie für die Triorganoboroxin-Derivate **21** – **23** bereits diskutiert⁵), lassen die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte auf unterschiedliche B – O(pp) π -Bindungsanteile schließen. In dieses Bild ordnen sich die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte für Triethylboroxin (**25**) und Triphenylboroxin (**26**) ein. Die Stärke der BO(pp) π -Wechselwirkungen läßt sich offenbar durch geeignete Wahl der Substituenten am Bor steuern (**21**, $\delta^{17}\text{O}$ 75.0; **23**, $\delta^{17}\text{O}$ 152.0 ppm). Die Adduktbildung von Triorganoboroxinen mit geeigneten Donatoren sollte darum nicht nur in den ^{11}B -NMR-Daten erkennbar sein, sondern auch die Abschirmung von ^{17}O beeinflussen. Triorganoboroxine geben mit verschiedenartigen Aminen 1:1-Addukte²²), deren NMR-Spektren bei Raumtemperatur und darüber für schnellen Austausch charakteristisch sind. Beispielsweise resultiert für Trimethylamin-Trimethylboroxin (**24**) bei 28 °C jeweils nur ein ^{11}B - und ein ^{17}O -Resonanzsignal. Die ^{11}B -Resonanz von **24** ist gegenüber **23** um 9.8 ppm zu niedrigerer Frequenz verschoben, d. h. durch die Adduktbildung kommt es im Mittel zu einer verstärkten elektronischen Absättigung der Bor-Atome und damit zu einer Verminderung der BO(pp) π -Wechselwirkungen. In Übereinstimmung hiermit steht die Verschiebungsdifferenz $\Delta^{17}\text{O} - 20$ ppm zwischen dem Addukt **24** und dem freien Trimethylboroxin **23**. Auch hier ergänzen sich also die Aussagen von ^{11}B - und ^{17}O -NMR-Spektroskopie.

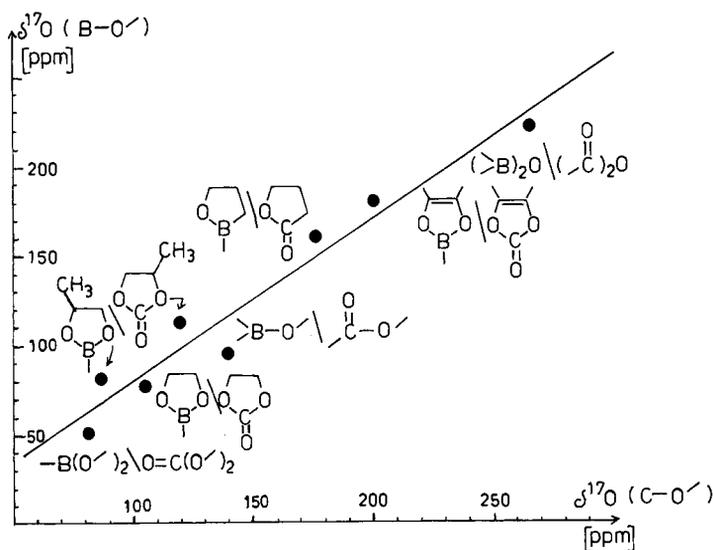
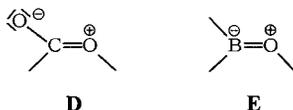


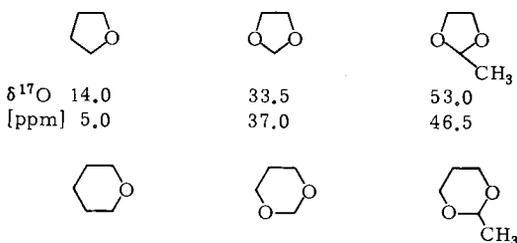
Abb. 2. Korrelation der $\delta^{17}\text{O}$ -Werte von Oxyboranen und Carbonsäureestern, Carbonsäureanhydriden und Kohlensäureestern

C–O(pp) π -Bindungsanteile in Oxycarbokationen sind gut dokumentiert²³⁾ und ein Vergleich von $\delta^{13}\text{C}^\oplus$ und $\delta^{11}\text{B}$ isoelektronischer Verbindungen belegt Analogie und Unterschiede in $\text{>C}^\oplus\text{–O-}$ und >B–O- -Bindungen²⁴⁾. In Ermangelung von $\delta^{17}\text{O}$ -Werten entsprechender Oxycarbokationen bieten sich jedoch die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte von cyclischen und offenkettigen Carbonsäureestern sowie von Carbonsäureanhydriden und Kohlen-säureestern⁸⁾ zum Vergleich mit den $\delta^{17}\text{O}$ -Werten von Oxyboranen an. Hierbei steht die Carbonyl-Gruppe für die Alkylborandiyl-Gruppe^{24a)}. Abb. 2 zeigt die Korrelation der $\delta^{17}\text{O}$ -Werte für vergleichbare Verbindungen. Die annähernd lineare Beziehung läßt auf ähnliche Bindungsverhältnisse für die Sauerstoffatome (–O–) in den Verbindungsklassen schließen. Im Einklang damit ist der jeweilige Beitrag der Grenzstrukturen **D** und **E** zum Grundzustand in den Carboxylaten und den Oxyboranen. Die größere Elektronegativität des O-Atoms der Carbonyl-Gruppe im Vergleich zum C¹-Atom des Alkylrests der Borandiylgruppe erklärt vermutlich die geringere Abschirmung der Carboxylat-O-Atome.



Ringgröße und Substituenteneffekte

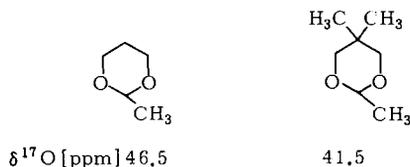
In 1-Alkylborolanen findet man generell eine geringere Abschirmung des Bor-Atoms als in vergleichbaren 1-Alkylborinanen oder in offenkettigen Boranen⁴⁾. Im Gegensatz hierzu sind die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte der 2-Alkyl-1,3,2-dioxaborolane **1–5** und der 2-Alkyl-1,3,2-dioxaborinane **16–19** nicht geeignet, die Ringsysteme leicht zu unterscheiden. Die folgenden $\delta^{17}\text{O}$ -Werte von cyclischen Ethern und Acetalen⁸⁾ zeigen, daß die Abschirmung der Sauerstoff-Atome auch hier offensichtlich verschiedenartigen Einflüssen unterliegt:



Von Bedeutung hierbei dürfte unter anderem die unterschiedliche Ringspannung in 5- und 6-Ring sein, die natürlich auch bei Borolanen und Borinanen vorhanden ist.

Wie die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte für **2–5**, **17** und **19** in Tab. 1 zeigen, führen Methyl-Gruppen am Nachbaratom zum Sauerstoff in Borolanen und in Borinanen durch den β -Effekt zu einer geringeren Abschirmung der Sauerstoff-Atome im Vergleich zu **1** bzw. zu **16**. Die Effekte sind jedoch nicht additiv. In den Borinanen wirkt sich der entschirmende Einfluß einer zweiten Methyl-Gruppe am Nachbaratom zum Sauerstoff weniger aus

(19) als in den Borolanen (4, 5). Dies entspricht im Trend der Änderung der $^{13}\text{C}(2)$ -Resonanzen in 1,1-Dimethylcyclopentan und 1,1-Dimethylcyclohexan im Vergleich zu den Monomethyl-Derivaten oder zu den Grundkörpern²⁵⁾. Vermutlich beruht der Effekt auf der größeren Flexibilität der 6-Ringe. In den 1,3,2-Dioxaborinanen führen zwei Alkylgruppen in 5-Stellung zu einer Erhöhung der Abschirmung der ^{17}O -Atome (18, 20). Der gleiche Trend findet sich für $\delta^{17}\text{O}$ für die beiden 1,3-Dioxane⁸⁾ und ent-



spricht damit auch dem $\delta^{13}\text{C}(3)$ -Wert von 1,1-Dimethylcyclohexan ($\delta^{13}\text{C}(3)$ 23.2 ppm) gegenüber Cyclohexan ($\delta^{13}\text{C}$ 27.7 ppm). Bemerkenswert ist jedoch, daß der Abschirmungsgewinn für diese ^{17}O -Kerne in der Spiroverbindung **20** ($\delta^{17}\text{O}$ 59.0 ppm) gegenüber **16** besonders groß ist ($\Delta^{17}\text{O}$ -18 ppm). Dies deutet auf eine Änderung der Struktur der 6-Ringe in **20** im Vergleich zu den 1,3,2-Dioxaborinanen **16**–**19** hin.

Die $\delta^{17}\text{O}$ -Werte der 9-Alkoxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonane **27**–**32** eignen sich zum Vergleich mit den $\delta^{17}\text{O}$ -Werten von Trialkoxyboranen $\text{B}(\text{OR})_3$ ⁵⁾. Hierbei ergeben sich nahezu konstante Differenzen für $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, t\text{-C}_4\text{H}_9$ ($\Delta^{17}\text{O}$ 79.0–84.0 ppm) und kleinere $\Delta^{17}\text{O}$ Werte für $\text{R} = \text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (64.0 ppm). Dies steht im Einklang mit der Erwartung, daß die $\text{B}-\text{O}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen relativ unabhängig von der Natur des Alkylrestes R sind. Bei den Borsäuren jedoch sind $\text{B}-\text{O}(\text{pp})\pi$ -Bindungsanteile geringer infolge von Assoziation über Wasserstoffbrückenbindungen. Hiervon wird natürlich auch die BO σ -Bindungssphäre beeinflusst.

In den Trimethylsilyloxyboranen ist aufgrund der geringeren Polarisierung des σ -Bindungsgerüsts und der möglichen Konkurrenz des Siliciums um die π -Elektronendichte am Sauerstoff mit einer Verminderung der $\text{B}-\text{O}(\text{pp})\pi$ -Wechselwirkungen zu rechnen. Entsprechende Trends der $\delta^{14}\text{N}$ -Werte von *N*-Silylaminoboranen wurden in gleicher Weise gedeutet¹⁶⁾.

Halbhöhenbreiten ($h^{1/2}$)

Die Breite der ^{17}O -Resonanzen schränkt die Anwendung der ^{17}O -NMR-Spektroskopie ein, zumindest für den ^{17}O -Kern in natürlicher Häufigkeit. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, ist für kleinere Moleküle der Zeitaufwand für die Messung vergleichsweise gering, und die verschiedenen ^{17}O -Resonanzen lassen sich leicht zuordnen. Die Linienbreite des ^{17}O -Resonanzsignals der Verbindung **20** (550 Hz bei 70 °C) zeigt jedoch die Grenzen auf. Attraktive Stoffklassen für die ^{17}O -NMR-Spektroskopie, wie etwa Zucker-Derivate, sind ohne ^{17}O -Anreicherung nicht für die Untersuchung geeignet. Einige spezifisch ^{17}O -angereicherte (10%) Monosaccharid-Derivate sind bereits mittels ^{17}O -NMR untersucht worden²⁶⁾, und die gefundenen Linienbreiten zwischen 300 und 600 Hz bestätigen den ungünstigen Sachverhalt. Es ist jedoch zu erwarten, daß ^{17}O -Anreicherung

und Messung der ^{17}O -Resonanzen bei sehr hohen Feldstärken (11.7 T) auch hier noch zum Erfolg führt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Beschaffung des NMR-Spektrometers. Herrn Dr. *W. V. Dahlhoff*, Dr. *W. Fenzl* und *G. Seidel* (Mülheim-Ruhr), Prof. Dr. *H. Nöth*, Dr. *W. Biffar* und Dr. *R. Goetze* (Universität München) sind wir für die Überlassung zahlreicher Substanzen zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

^{11}B - (64.21 MHz) und ^{17}O -NMR (27.1 MHz)-Spektren wurden mit einem Bruker WP 200 PFT-NMR-Spektrometer – ausgerüstet mit einer Multikernereinheit – aufgenommen. Die Reinheit der Substanzen wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie überprüft.

Die Herstellung der Organobor-Sauerstoffverbindungen erfolgte nach Literaturmethoden: **1**, **2**, **3**, **5**, **16**, **17**, **18** und **20**²⁷⁾; **4** (aus Ethyldiboran(6) und 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanon), **7** (aus aktiviertem Triethylboran, Alkylalkohol und Ethyldiboran(6)), **8** (durch Erhitzen von aktiviertem Triethylboran mit Milchsäure), **19** (aus Ethyldiboran(6) und 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon)²⁸⁾; **6** (aus Dichloretethylboran und Benzophenon/Kalium)²⁹⁾; **9** und **10** (aus 1-(Methylthio)borolan ($\delta^{11}\text{B}$ 80.3 ppm) und ROH)³⁰⁾; **11** und **12**³¹⁾; **13**³²⁾; **14**³³⁾; **15**³⁴⁾; **24**^{22,35)}; **27** und **33** (aus 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan und Wasser), **31** (aus 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan und Kalium-*tert*-butylat), **32** (aus 9-Lithiooxy-9-borabicyclo[3.3.1]nonan und Chlortrimethylsilan)³⁶⁾; **28**, **29** und **30** (aus Bis-9-borabicyclo[3.3.1]nonan und ROH)³⁷⁾.

*) LIII. Mitteil.: *R. Köster* und *G. Seidel*, *Angew. Chem.* **94**, 225 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 207 (1982).

- 1) ^{1a)} *G. Heller*, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl.*, Bd. 28, Springer, Berlin, Heidelberg 1977. – ^{1b)} *A. Meller*, *Lit.* ^{1a)}, Bd. 44, S. 125.
- 2) ^{2a)} *F. Zettler, H. D. Hausen* und *H. Hess*, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **30**, 1876 (1974). – ^{2b)} *W. H. Zachariassen*, *Acta Crystallogr.* **7**, 305 (1954). – ^{2c)} *S. Kuribayashi*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 1045 (1973).
- 3) ^{3a)} *J. D. Dill, P. v. R. Schleyer* und *J. A. Pople*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3402 (1975). – ^{3b)} *O. Gropen* und *R. Johansen*, *J. Mol. Struct.* **25**, 161 (1975).
- 4) *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR-Basic Principles and Progress*; Herausgeber *P. Diehl, E. Fluck* und *R. Kosfeld*, Bd. 14, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- 5) *W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening* und *B. Wrackmeyer*, *Chem. Ber.* **113**, 333 (1980).
- 6) *G. Gundersen*, *Acta Chem. Scand.*, im Druck.
- 7) *C. Rodger*, in *NMR and the Periodic Table*, S. 383, Herausgeber *R. K. Harris* und *B. E. Mann*, Academic Press, New York-San Francisco 1978.
- 8) *J. P. Kintzinger*, *Oxygen NMR*, in *NMR-Basic Principles and Progress*, Herausgeber *P. Diehl, E. Fluck* und *R. Kosfeld*, Bd. 17, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1981.
- 9) *T. St. Armour* und *D. Fiat*, *Bull. Magn. Reson.* **1**, 118 (1980).
- 10) *T. Sugawara, Y. Kawada, M. Katoh* und *H. Iwamura*, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **52**, 3391, 3475 (1979).
- 11) *J. P. Kintzinger, C. Delseth* und *T. T. T. Nguyên*, *Tetrahedron* **36**, 3431 (1980).
- 12) ^{12a)} *J. K. Crandall* und *M. A. Centano*, *J. Org. Chem.* **44**, 1183, 1184 (1979). – ^{12b)} *E. Block, A. A. Bazzi, J. B. Lambert, S. M. Wharry, K. K. Andersen, D. C. Dittmer, B. H. Patwardhan* und *D. J. H. Smith*, *J. Org. Chem.* **45**, 4807 (1980). – ^{12c)} *K. Kobayashi, T. Sugawara* und *H. Iwamura*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 479. – ^{12d)} *C. A. M. Vijverberg, J. A. Peters, A. P. G. Kieboom* und *H. van Bekkum*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **99**, 403 (1980).
- 13) *H. C. Beall* und *C. H. Bushweller*, *Chem. Rev.* **73**, 465 (1973).
- 14) ^{14a)} *B. Meissner* und *H. A. Staab*, *Liebigs. Ann. Chem.* **753**, 92 (1971). – ^{14b)} *P. Finocchiaro, D. Gust* und *K. Mislow*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7029 (1973). – ^{14c)} *N. M. D. Brown, F. Davidson* und *J. W. Wilson*, *J. Organomet. Chem.* **210**, 1 (1981).

- 15) Für die Änderung der $\delta^{17}\text{O}$ -Werte bei der Cyclisierung muß der Einfluß des Alkylrestes berücksichtigt werden: Verglichen werden sollte z. B. $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ und nicht $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ mit 1,3-Dioxolan wie in Lit.¹¹⁾
- 16) ^{16a)} H. Nöth, W. Tinhof und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 518 (1974). – ^{16b)} K. Barlos, G. Hübler, H. Nöth, P. Wanninger, N. Wiberg und B. Wrackmeyer, J. Magn. Reson. **31**, 363 (1978). – ^{16c)} W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöffer, W. Storch und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **114**, 49 (1981).
- 17) A. Abragam, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press, 1961.
- 18) J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 416 (1973).
- 19) N. F. Ramsey, Phys. Rev. **78**, 699 (1950).
- 20) J. Kroner, H. Nöth und K. Niedenzu, J. Organomet. Chem. **71**, 165 (1974).
- 21) R. Goetze, H. Nöth, H. Pommerening, D. Sedlak und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **114**, 1884 (1981).
- 22) M. Yalpani, Mülheim-Ruhr, unveröffentlichte Ergebnisse 1981.
- 23) G. A. Olah, Angew. Chem. **85**, 183 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 173 (1973).
- 24) ^{24a)} H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 3089 (1974). – ^{24b)} B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 439 (1980).
- 25) E. Breitmaier und W. Voelter, ¹³C NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 26) P. A. J. Gorin und M. Mazurek, Carbohydr. Res. **67**, 479 (1978).
- 27) W. V. Dahlhoff und R. Köster, Liebigs. Ann. Chem. **1975**, 1625.
- 28) W. Fenzl, Mülheim-Ruhr, unveröffentlichte Versuche, 1978–1980.
- 29) E. Blanck, Mülheim-Ruhr, unveröffentlichte Versuche 1963.
- 30) W. Biffar, Dissertation, Univ. München 1981.
- 31) R. Köster und W. Fenzl, Manuskript in Vorbereitung.
- 32) H. C. Brown, Boranes in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaka, N. Y. 1972.
- 33) W. Gerrard, M. F. Lappert und B. Mountfield, J. Chem. Soc. **1959**, 1529.
- 34) R. Goetze, Dissertation, Univ. München 1976.
- 35) M. W. Rathke und H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2607 (1966).
- 36) R. Köster und G. Seidel, Mülheim-Ruhr, unveröffentlichte Versuche 1978–1980.
- 37) H. C. Brown und G. W. Kramer, J. Organomet. Chem. **73**, 1 (1974).

[368/81]