

Beiträge zur Chemie des Bors, 166¹⁾

Kernresonanz- und He(I)-photoelektronenspektroskopische Untersuchung an Diisopropyl- und Di-*tert*-butylboranen

Heinrich Nöth* und Helene Prigge

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

Eingegangen am 8. Mai 1985

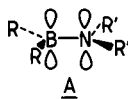
Die kernresonanzspektroskopischen Daten (¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁴N) einer Reihe von Diisopropyl- und Di-*tert*-butylboranen belegen, daß erstere mehr den Dimethyl- und Diethylboranen entsprechen, sterische Effekte somit nur einen geringen Einfluß haben. Diese kommen hingegen bei Di-*tert*-butyl(diorganylamino)boranen zum Tragen. Mit zunehmender Sperrigkeit der Amino-Gruppe wird eine orthogonale Einstellung der R₂N-Gruppe zur C₂BN-Ebene angestrebt. He(I)-PE-Spektren bestätigen die aus NMR-Daten abgeleiteten Folgerungen.

Contributions to the Chemistry of Boron, 166¹⁾

NMR and He(I) PE Spectroscopic Studies on Diisopropyl- and Di-*tert*-butylboranes

NMR data (¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁴N) of a series of diisopropyl- and di-*tert*-butylboranes indicate that the former correspond favourably with dimethyl- and diethylboranes. Steric effects, therefore, are not very pronounced. However, di-*tert*-butyl(diorganylamino)boranes deviate from a planar C₂BNC₂ conformation; the more bulky the R₂N group the stronger is the deviation, approaching an orthogonal conformation. He(I) photoelectron spectra confirm the conclusions drawn from NMR data.

Dimethyl- und Diethylborane sind schon lange bekannt^{2–4)} und eingehend spektroskopisch untersucht⁵⁾. Im Gegensatz dazu sind bisher nur wenige Diisopropyl- und Di-*tert*-butylborane beschrieben worden^{6,7)}, bei denen sterische Effekte nicht nur die Reaktivität, sondern auch die Struktur beeinflussen können. Nach Modellbetrachtungen hat man wesentliche Unterschiede vor allem bei Alkoxydiorganyl- und Aminodiorganylboranen zu erwarten. Beispielsweise besitzt (CH₃)₂B–N(CH₃)₂ eine planare Gerüststruktur **A**⁸⁾; für [(CH₃)₃C]₂B–N(CH₃)₂ ist hingegen eine orthogonale Einstellung der Aminogruppe gemäß **B** zu erwarten. Die damit verbundene Änderung der Bindungsverhältnisse müßte in den spektroskopischen Eigenschaften ihren Niederschlag finden.



Nachdem wir Wege zur isomerenfreien Einführung der *tert*-Butyl-Gruppe in Borane gefunden haben und damit eine Reihe von Di-*tert*-butylboranen darstellen konnten¹⁾, berichten wir nachstehend über die Ergebnisse NMR- und PE-spektroskopischer Untersuchungen an diesen Verbindungen.

¹¹B-NMR-Spektren

Die ¹¹B-chemische Verschiebung trigonal koordinierter Borane ist weitgehend eine Funktion der π -Elektronendichte am Bor-Atom⁹⁻¹⁴⁾. Dies gilt insbesondere dann, wenn sich in Verbindungen $\text{BR}_{3-n}(\text{XY})_n$ nur der Zweitsubstituent Y ändert. Die für die Abschirmung wichtige mittlere Anregungsenergie ΔE wird vor allem durch die Energie von $\pi\pi^*$ -Übergängen bestimmt¹⁵⁾. Diese einfache Interpretation von $\delta^{11}\text{B}$ gilt allerdings nur mehr bedingt, wenn man die Substituenten X innerhalb einer Periode variiert, und sie versagt, wenn sich X innerhalb einer Gruppe des Periodensystems ändert. Zu einer qualitativ befriedigenden Beschreibung von $\delta^{11}\text{B}$ kommt man in diesen Fällen jedoch, wenn man σ -Effekte mitberücksichtigt¹⁶⁾.

Substituenteneffekte, die borständige Organylgruppen R hervorrufen, kann man durch Vergleich der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte analoger Organylborane $\text{R}_2\text{BR}'$, R_2BX und RBX_2 aufzeigen¹⁷⁾. Die Verfügbarkeit von Isopropyl- und *tert*-Butylboranen erlaubt es nun, den Einfluß der Verzweigung der Organylgruppe R auf $\delta^{11}\text{B}$ zu untersuchen. Dieser sollte dem β -Effekt der ¹³C-NMR-Spektroskopie entsprechen, der meist eine Tieffeldverschiebung¹⁸⁾ verursacht. In der ¹¹B-NMR-Spektroskopie scheint er eine Hochfeldverschiebung hervorzurufen. Einige wenige $\delta^{11}\text{B}$ -Daten für Triorganylborane mögen diese Aussage belegen: $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, $\delta = 86.3$, $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 86.8, $\text{B}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_3$, 86.0, $\text{B}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$, 83.1, $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, 87.0, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{BC}(\text{CH}_3)_3$, 83.0¹⁸⁾.

Den Daten der Tab. 1 entnimmt man, daß in der jeweiligen Reihe von Diorganylborhalogeniden die Variation der Organyl-Gruppe $\delta^{11}\text{B}$ nur wenig beeinflusst. Bei den Fluoriden zeichnet sich ein Trend zu einem geringfügigen Abschirmungsgewinn mit steigender Verzweigung der Organyl-Gruppe ab, während bei den Bromiden, ausgeprägter noch bei den Iodiden, ein Abschirmungsverlust resultiert. Wesentlich deutlicher fällt hingegen eine Hochfeldverschiebung für die *tert*-Butyl- und Di-*tert*-butylborane bei den Alkoxyderivaten aus. Abb. 1 zeigt dies sowohl für $\text{R}'_2\text{BX}$ als auch $\text{R}'\text{BX}_2$ auf, und man erkennt, daß bei den Alkoxydialkylboranen der Effekt der *tert*-Butyl-Gruppe größer als bei den Dialkoxyalkylboranen ist. In beiden Fällen ist der Bor-Kern in den *tert*-Butoxy-Verbindungen stärker abgeschirmt als in den Methoxyboranen. Der Grund dafür könnte in einer sterisch bedingten Aufweitung des BOC-Bindungswinkels und verbunden damit einer besseren BO- π -Bindung liegen; mangels direkter Strukturinformation ist diese Annahme aber ebenso spekulativ wie Überlegungen zu einer bevorzugten Konformation.

Bei den Aminodialkylboranen $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'_{2-n}\text{H}_n$ kann man zwei Gruppen unterscheiden: In der ersten Gruppe beeinflusst die Verzweigung der Alkylgruppe R $\delta^{11}\text{B}$ nur wenig; dabei zeigen die *tert*-Butyl-Verbindungen stets eine etwas bessere Abschirmung als die entsprechenden Diisopropylborane, während von den Methyl- über die Ethyl- zu den Isopropylboranen ein Abschirmungsverlust zu verzeichnen ist, der mit $\Delta^{11}\text{B}$ 1–3 ppm allerdings sehr klein ausfällt. In der zweiten

Tab. 1. NMR-Parameter ($\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{14}\text{N}$) einer Reihe von Diorganylboranen $\text{R}'_2\text{BX}$ (Daten der Diethyl- und Dimethylborane entstammen Lit.¹⁸⁾, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$ = Pyrrolyl, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}$ = Carbazolyl)

R	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$			$(\text{CH}_3)_2\text{HC}$			H_3CCH_2		CH_3	
	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{14}\text{N}$	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{14}\text{N}$	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$
F	57.5	24.4	-	59.0	-	-	59.6	-	-	-
Cl	77.7	29.5	-	77.8	25.0	-	78.0	-	-	-
Br	82.4	30.4	-	82.4	26.5	-	81.9	-	-	-
I	87.7	27.8	-	86.1	-	-	84.4	-	-	-
CH_3O	51.0	24.4	-	53.3	16.0	-	53.6	-	-	-
$(\text{CH}_3)_3\text{CO}$	49.9	25.0	-	52.0	-	-	52.0	-	-	-
H_2N	48.7	22.7	-298	49.5	17.5	-303	48.7	-295	47.1	-293
CH_3NH	46.5	22.9	-293	47.5	16.4/14.7	-297	46.8	-290	45.7	-289
$(\text{CH}_3)_2\text{HCNH}$	45.2	-	-251	46.4	17.2/14.9	-258	-	-	45.3	-259
$(\text{CH}_3)_3\text{CNH}$	45.9	-	-245	47.6	15.1/17.1	-253	-	-	45.1	-244
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}$	53.1	23.9	-282	53.3	15.9	-287	53.0	-288	51.6	-282
$(\text{CH}_3)_3\text{SnNH}$	51.6	24.2	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$	47.2	22.5	-256	49.3	15.9	-263	-	-	48.0	-255
$[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{BNH}$	60.9	25.6	-	58.1	18.0	-	-	-	-	-
$[(\text{CH}_3)_2\text{HC}]_2\text{BNH}$	61.4	25.4	-	-	-	-	-	-	-	-
$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	49.9	24.8	-296	45.6	17.0	-292	45.7	-302	44.6	-296
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$	50.9	-	-	46.1	16.4	-258	45.9	-262	44.9	-295
$[(\text{CH}_3)_2\text{HC}]_2\text{N}$	50.5	-	-	45.9	-	-	-	-	44.0	-
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$	60.1	27.8	-	48.5	-	-	-	-	49.6	-
$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$	67.0	26.8	-197	56.7	17.9	-192	56.8	-189	56.1	-186
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}$	73.6	-	-	61.9	-	-	-	-	58.9	-
Cl·py	14.3	28.0	-132.8	14.0	20.4	-135.4	-	-	-	-
Br·py	18.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Gruppe findet man einen Abschirmungsverlust mit steigender Verzweigung von R, wobei dieser bei den Di-*tert*-butyl(diorganylamino)boranen besonders drastisch ausfällt. Die erste Gruppe von Aminoboranen enthält entweder eine NH_2 - oder eine NHR-Gruppe, und wir nehmen an, daß die geringen Schwankungen der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte bei gegebener Amino-Gruppe mit der energetisch bevorzugten Koplanarität der Aminoboran-Gerüststruktur C_2BNHC vereinbar sind¹⁹⁾. Zur zweiten Gruppe gehören nur (Dialkylamino)borane $\text{R}_2\text{B}-\text{NR}'_2$. Die Abschirmung des Bor-Kerns

in den Diisopropyl- bzw. Di-*tert*-butyl(diorganylamino)boranen sinkt in der Reihe $R'_2N = N(CH_3)_2 > N(C_2H_5)_2 > N[CH(CH_3)_2]_2 \gg NC_4H_4 \gg NC_{12}H_8$, d. h. mit zunehmendem Raumanspruch bzw. sterischer Wechselwirkung der R'_2N - mit der R_2B -Gruppe. Den beträchtlichen Abschirmungsverlust von 6.5 ppm, den $[(CH_3)_3C]_2B-N[CH(CH_3)_2]_2$ im Vergleich mit $(CH_3)_2B-N[CH(CH_3)_2]_2$ erleidet, führen wir darauf zurück, daß ersteres nicht mehr bevorzugt die Konformation **A**, sondern im zeitlichen Mittel zunehmend häufiger die elektronisch zwar weniger, sterisch aber günstige Konformation **B** einnimmt. Im Pyrrolyl-Derivat wird letztere noch stärker bevorzugt, und sie sollte im Carbazolyl-Derivat $[(CH_3)_3C]_2B-NC_{12}H_8$ eingefroren sein, wie Kalottenmodelle nahelegen. Fehlende BN- π -Wechselwirkung macht die R_2N -Gruppe nun zu einem elektronenziehenden Substituenten.

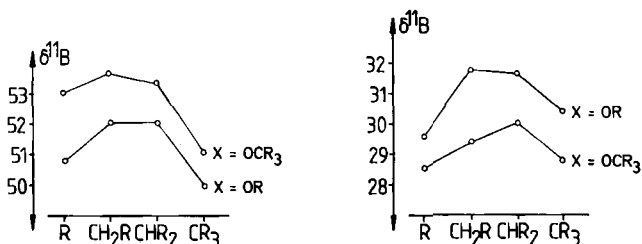


Abb. 1. $\delta^{11}B$ -Werte von Alkoxydialkylboranen R'_2BX (links) sowie Dialkoxyalkylboranen $R'BX_2$ (rechts) in Abhängigkeit von der Verzweigung der Organylgruppe R' ($R = CH_3$)

^{14}N -NMR-Spektren

Wird das freie Elektronenpaar an einem sp^2 -hybridisierten N-Atom eines Aminoborans durch eine BN- π -Bindung beansprucht, dann wird der ^{14}N -Kern als Folge des Verlustes an Elektronendichte abgeschirmt²⁰. In der Reihe der Aminoborane findet man daher im allgemeinen eine lineare Abhängigkeit zwischen $\delta^{11}B$ und $\delta^{14}N$ ^{20,21}. Trendmäßig gilt diese Beziehung auch für Aminodiisopropyl- und Aminodi-*tert*-butylborane mit Amino-Gruppen geringen sterischen Anspruchs. Während bei den Aminodiisopropylboranen die ^{14}N -Kerne stärker als bei den vergleichbaren Aminodi-*tert*-butylboranen abgeschirmt sind (vgl. die Daten der Tab. 1), enthalten die Di-*tert*-butyl(diorganylamino)borane einen deutlich stärker abgeschirmten ^{14}N -Kern. Besonders instruktiv ist hier ein Vergleich der $\delta^{11}B$ - und $\delta^{14}N$ -Werte von *N*-(Dimethylboryl)- und *N*-(Di-*tert*-butylboryl)pyrrol bzw. -carbazol. Für die Pyrrole beträgt $\Delta^{11}B - 10.9$ und $\Delta^{14}N + 8$ ppm, für die Carbazole $\Delta^{11}B$ jedoch -15.1 und $\Delta^{14}N 59$ ppm! Damit bestätigen die ^{14}N -NMR-Daten die aus den ^{11}B -NMR-Werten abgeleitete Folgerung, daß die Verbindungen $[(CH_3)_3C]_2B-NR_2$ Aminoborane der Konformation **B** entsprechen.

1H -NMR-Spektren

Nach Protonenresonanzuntersuchungen an zahlreichen Dimethyl- und Diethylboranen $R_{3-n}BX_n$ hängt die Elektronegativität des Bors nicht nur von der des Substituenten X, sondern auch von der π -Rückbindung zwischen dem Bor-

Tab. 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (ohne borgebundene C-Atome (siehe Tab. 1)) von Diisopropylboranen $i\text{Pr}_2\text{BX}$. δ -Werte in ppm, J in Hz. Wenn nicht anders angegeben, wurde in C_6D_6 -Lösung gemessen (NC_4H_4 = Pyrrolyl, NC_{12}H_8 = Carbazolyli; $\text{R} = \text{CH}_3$)

X	$\delta^{13}\text{C}$		$^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$	$\delta^1\text{H}$			$^3J(^1\text{H}^1\text{H})$ CHR_2
	BC-C	X		BC-C	CHR ₂	CHR ₂	
NH ₂	19.19	-	125.5 (6.0)	0.91	1.13	3.27	+
NHR	18.99 19.74	28.94	-	0.94 0.86	1.12 1.16	2.68 ^{a)}	++ 6.5-7.0
NHCHR ₂	19.62 19.96	26.39 43.04	-	-	-	-	-
NHCR ₃	19.11 20.89	32.84 49.20	124.6 125.1	0.91 1.03	1.25 1.69	1.12 ^{b)}	7.2
NHSiR ₃	18.96 20.08	1.97 ^{c)}	123.0 125.0	0.88 0.99	1.31	0.09 ^{d)}	7.0
NHC ₆ H ₅	19.01 19.80	143.56 123.96 124.68 128.94	-	-	-	-	-
NR ₂	19.11	39.86 ^{e)}	124.2 ^{f)}	1.05	1.39	2.55	7.0
N(CH ₂ R) ₂	19.52	42.87 ^{g)} 16.42 ^{h)}	125.5 ⁱ⁾	1.02	1.24	2.94 ^{k)} 0.95 ^{k)}	6.1
NC ₄ H ₄	19.03	l)	125.5	1.03	1.79	6.29 7.10	7.3
NC ₁₂ H ₈	17.98	m)	126.1	1.09	2.44	7.15 ⁿ⁾ 7.89 ⁿ⁾ 7.57 ⁿ⁾	7.3
OR	18.02	50.23	124.3	0.93	1.11	4.03	6.1
OCR ₃	18.56	67.91 31.04	-	0.87	+	1.30	6.1
OH	18.08	-	-	0.97	1.25+	4.81	5.5
F ^{o)}	16.41	-	-	0.91	+	-	+
Cl	17.88	-	-	1.07	1.55	-	6.8
Br	18.14	-	-	0.92	1.51	-	6.1
I ^{p)}	19.08	-	-	0.90	1.49	-	6.6
Cl·py	19.74 18.91	145.01 140.14 124.25	-	0.83 1.11	1.38	6.60 6.94 8.53	7.1

+ Kopplung bzw. Signal wegen zu geringer Aufspaltung (90-MHz-Gerät) nicht mehr eindeutig erkennbar.

++ Durch gehinderte Rotation Überlagerung von Signalen, daher sind die angegebenen Werte Näherungswerte.

a) $J(\text{HNCH}) = 6$. - b) $\delta^1\text{H}(\text{NH}) = 4.01$. - c) $J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 118.1$. - d) $\delta^1\text{H}(\text{NH}) 3.5$. - e) $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 134.1$. - f) $^3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 5.2$. - g) $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 131.1$, $^2J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 5.2$. - h) $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 125.5$, $^2J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 5.6$. - i) $^3J(\text{HC}-\text{CH}) = 6.0$. - j) $^3J(^1\text{H}^1\text{H}) = 7$. - k) $\delta^{13}\text{C}$, $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$, $^2-4J(^{13}\text{C}^1\text{H})$: NC 124.71, 184.8, 7.8; NCC 113.97, 170.2, 7.8. - l) Von N benachbart aus gezählt: $\delta^{13}\text{C}$, $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$, $^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$ 143.76, -8.6; 115.03, 160.1, 7.4; 121.49, 158.6, 7.4; 126.14, 157.6, 8.6; 120.37, 158.6, 8.6; 127.72. - m) $J = 8$. - n) In CDCl_3 . - o) In CD_2Cl_2 .

Atom und X ab²²⁾. Dabei beeinflusst X in Diethylboranen praktisch nur $\delta^1\text{H}$ der CH_2 -Gruppe. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen stehen die ^1H -NMR-Daten der untersuchten Diisopropyl- und Di-*tert*-butylborane (vgl. Tab. 2 und 3). Dementsprechend ist die Verschiebungsdifferenz $\Delta^1\text{H} = \delta^1\text{H}(\text{C}(\text{CH}_3)_3) - \delta^1\text{H}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ mit +0.07(1) ppm für die meisten Verbindungspaare konstant. Grö-

Tab. 3. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten (ohne borgebundene C-Atome (siehe Tab. 1)) von Di-*tert*-butylboranen $t\text{Bu}_2\text{BX}$. δ -Werte in ppm, J in Hz. Wenn nicht anders angegeben, wurde in C_6D_6 -Lösung gemessen (NC_4H_4 = Pyrrolyl, NC_{12}H_8 = Carbazolyll; $\text{R} = \text{CH}_3$)

X	$\delta^{13}\text{C}$		$^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$	$\delta^1\text{H}$	
	BCC	X		BCC	CR ₃
NH ₂	29.54	-	123.8	0.97	a)
NHR	29.20	31.79	-	0.95	2.59 ^{b)}
	30.30			1.02	
NHCHR ₂	29.20	26.25	-	-	c)
	30.92	44.20	-	-	c)
NHCR ₃	30.12	33.63	-	0.85	1.18
	32.12	50.18	-	1.03	
NHSiR ₃	30.09	3.23 ^{d)}	123.9 ^{e)}	1.07	0.17
NHSnR ₃	30.63 ^{f)}	- 3.04 ^{g)}	124.5	1.06	0.20
NHC ₆ H ₅	30.37	144.99	-	-	c)
		128.82			c)
		128.62			
		125.62			
NR ₂ ^{h)}	31.26 ⁱ⁾	43.98 ^{k)}	124.3	1.10	2.82
N(CH ₂ R) ₂	28.99	34.26	-	1.10	3.1
		66.57			0.88 - 1.32M
N(CHR ₂) ₂	28.85	34.39	-	1.03	0.83 - 1.6 M
		66.45			
NC ₄ H ₄	29.06	1)	125.1 ^{m)}	1.02	6.31(2) 6.71(2)
NC ₁₂ H ₈	27.96	n)	126.0 ^{o)}	0.99	7.99 - 8.09 M 7.09 - 7.34 M
N(C ₆ H ₅) ₂	31.88	p)	-	1.03	6.37 - 7.17 M
OR ^{h)}	28.60	55.1	-	1.01	3.78
OCR ₃	29.85	75.95	-	1.02	1.38
		32.18			
F ^{h)}	26.60	-	-	1.00	-
Cl	28.50	-	-	1.25	-
Br ^{h)}	28.81	-	-	1.24	-
I ^{h)}	29.50	-	-	1.21	-
Cl-py	31.70	146.1 139.7 123.6	-	1.3	

^{a)} $\delta^1\text{H}(\text{NH}_2)$: nicht sicher beobachtet. - ^{b)} $J(^1\text{H}^1\text{H}) = 6.6$. - ^{c)} Nicht gemessen. - ^{d)} $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 118.4$, $^4J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 7.3$. - ^{e)} $^3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 5.5$. - ^{f)} Gemessen bei 340 K, bei 303 K zwei Signale bei 30.96 und 30.30. - ^{g)} $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 129.0$, $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{C}) = 397.7$. - ^{h)} In CDCl_3 . - ⁱ⁾ $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 30.8$. - ^{k)} $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 143.7$. - ^{l)} $\delta^{13}\text{C}$, $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$, $^2\text{-}^4J(^{13}\text{C}^1\text{H})$: NC 122.59, 182.1, 6.6; NCC: 110.63; 169.4, 4.8-7.7, $^1J(^{13}\text{C}^{13}\text{C}) = 66.1$. - ^{m)} $^3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 5.3$. - ⁿ⁾ Von N benachbart aus gezählt: $\delta^{13}\text{C}$, $^1J(^{13}\text{C}^1\text{H})$, $^2J(^{13}\text{C}^1\text{H})$: 142.58, -, 9.11; 113.19, 157.7, 8.2; 120.75, 160.0, 8.2; 125.59, 166.4, 7.6; 119.39, 160.0, 7.6; 128.30. - ^{o)} $^3J(^{13}\text{C}^1\text{H}) = 5.0$. - ^{p)} $\delta^{13}\text{C} = 151.30, 128.1, 128.80, 124.8$.

Bere Abweichungen zeigen nur die Pyrrolylborane ($\Delta^1\text{H} = -0.01$ ppm) und insbesondere die Carbazolyllborane ($\Delta^1\text{H} = -0.10$ ppm). Dies unterstreicht erneut die Nichtplanarität der betreffenden Di-*tert*-butylborane: die Hochfeldverschiebung belegt, daß die Protonen der Isopropyl-, im zeitlichen Mittel noch stärker die der *tert*-Butyl-Gruppen, vom Ringstrom des Aromatengerüsts der beiden N-

Heterocyclen beeinflusst werden. Würde nämlich nur der negativ induktive Effekt einer zur C_2BN -Ebene senkrecht stehenden Pyrrolyl- bzw. Carbazolyl-Gruppe zum Tragen kommen, dann wäre eine Tieffeldverschiebung und damit ein positives Δ^1H zu erwarten. Positive Δ^1H -Werte und damit den erwarteten -I-Effekt findet man bei den Halogenboranen $[(CH_3)_3C]_2BX$, wobei dieser bei der Fluorverbindung mutmaßlich wegen der BF - π -Rückbindung weniger deutlich ausfällt als bei den Chloriden, Bromiden und Iodiden. Hier spielen offenbar zusätzlich paramagnetische Anisotropieeffekte eine Rolle.

^{13}C -NMR-Spektren

Aussagekräftiger als die Protonenresonanzdaten sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der bor-gebundenen Kohlenstoff-Atome (vgl. Tab. 1), da diese am stärksten von den Änderungen der Elektronendichte am Bor-Atom durch X beeinflusst werden²³. Dies belegen die $\delta^{13}C$ -Werte der Tab. 1–3, die außerdem zeigen, daß die chemische Verschiebung $\delta^{13}C$ der Methylkohlenstoffe der Isopropyl- und tert-Butyl-Gruppen nahezu substituentenunabhängig ist. In Analogie zu Alkanen findet man auch bei den Organylboranen α -, β - und γ -Effekte sowie Effekte der Kettenverzweigung auf $\delta^{13}C$ ²⁴. Die bei Methyl- und Ethylboranen geltende lineare Abhängigkeit zwischen $\delta^{11}B$ und $\delta^{13}C$ der borständigen C-Atome^{23,25} trifft auch auf die hier untersuchten Verbindungen, allerdings nur für Substituenten der 1. Achterperiode, zu. Daher sind in Abb. 2 nur die Amino-, Alkoxy- und Fluor-Verbindungen aufgeführt.

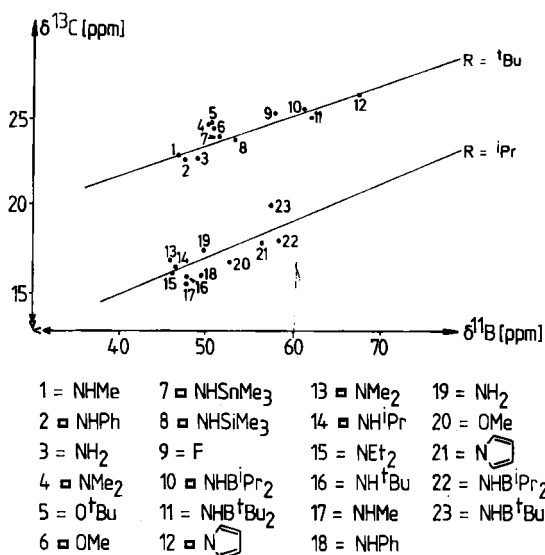
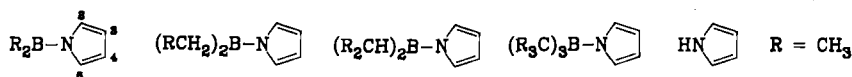


Abb. 2. Korrelation der $\delta^{13}C(BC)$ - und $\delta^{11}B$ -Werte von Di-tert-butyl- und Diisopropylboranen. Die Parameter der Regressionsgeraden $\delta^{13}C = A + B \cdot \delta^{11}B$ sowie die Summen der Fehlerquadrate S haben die Werte 15.619, 0.163, 5.127 für die tert-Butyl-Verbindungen und 6.536, 0.206 und 9.88 für die Isopropylborane

Auffällig unter den Aminoboranan sind wieder $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{13}\text{C}$ der beiden Pyrrolyl- und Carbazolylborane. Beide Kerne sind in den Di-*tert*-butylboranen beachtlich entschirmt, und zwar im Carbazolylboran wesentlich stärker als im Pyrrolylboran. Dies ist nur mit der bereits diskutierten Konformation **B** erklärbar.

Dieser Konformationseffekt äußert sich ferner deutlich auch in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Pyrrolyl-Kohlenstoffe, wie folgende Daten zeigen.



$\delta^{13}\text{C}$ (2,5)	124.6	124.1	124.7	122.6	118.4
$\delta^{13}\text{C}$ (3,4)	114.2	113.6	114.0	110.6	108.0

Bei Vorliegen einer BN- π -Wechselwirkung sollte sich ein Aromatizitätsverlust des Pyrrols in einer Tieffeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale äußern. Erst bei der sperrigen *tert*-Butyl-Gruppe erfahren die Signale der C-Kerne des Pyrrols eine Hochfeldverschiebung, die in Di-*tert*-butyl-1-pyrrolylboran zu $\delta^{13}\text{C}$ -Werten führt, die denen des Pyrrols schon sehr nahekommen. Somit stützen auch diese Daten die diskutierte Konformationsänderung. Diisopropyl-1-pyrrolylboran entspricht hingegen weitgehend den Methyl- und Ethyl-Verbindungen.

He(I)-Photoelektronenspektren

Die NMR-Daten der Aminodiorganylborane sprechen konsistent auf die durch sterische Effekte bedingte Konformationsänderung an. Zunehmende Verdrihlung der Amino-Gruppe führt zu einem Abschirmungsverlust am Bor- und einem Abschirmungsgewinn am Stickstoff-Kern. Verbunden damit muß sich die BN- π -Bindung schwächen. Dies äußert sich auch in einer verstärkt auftretenden BN-Bindungsspaltung beim massenspektrometrischen Zerfall²⁶⁾.

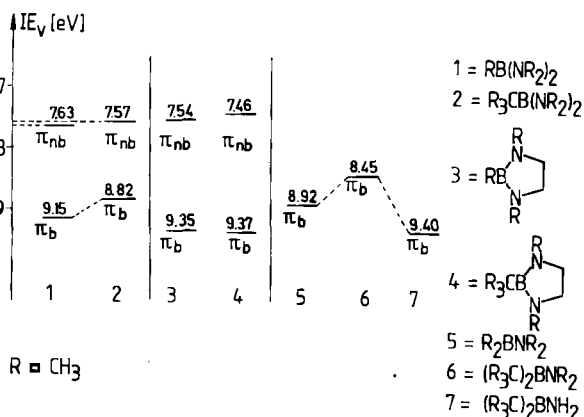


Abb. 3. Korrelation von He(I)-PE-Banden einiger (Dimethylamino)borane, die einer vertikalen Ionisation aus BN- π -Niveaus zuzuordnen sind

Zur Stütze der oben vorgetragenen Argumente wurden die Verbindungen $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{B}-\text{NH}_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ sowie einige Vergleichsverbindungen photoelektronen-spektroskopisch untersucht. Abb. 3 zeigt schematisch die Lagen der vertikalen Ionisierungsenergien aus $\text{BN}-\pi$ -Niveaus. Die gemessenen Ionisierungsenergien enthält Tab. 4.

Bei Monoaminoboranen wird das $\text{BN}-\pi$ -Niveau relativ zum n -Niveau des Amins umso stärker abgesenkt, je höher die BN -Bindungsordnung und damit die Stärke der $\text{BN}-\pi$ -Bindung ist. Bei Diaminoboranen wird die Differenz der Energien zwischen nichtbindendem und bindendem $\text{BN}-\pi$ -Niveau maximal, wenn beide Amino-Gruppen koplanar zur CBN_2 -Ebene stehen^{27,28}.

Nach Abb. 3 nimmt die Energiedifferenz zwischen den beiden $\text{BN}-\pi$ -Niveaus der Bis(dimethylamino)borane $\text{RB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$) von 1.52 eV für die Methylverbindung auf 1.25 eV im *tert*-Butylboran ab. Der Energieunterschied ΔE zwischen den beiden Systemen beträgt somit 0.27 eV. Dies entspricht im zeitlichen Durchschnitt einer Zunahme der gleichsinnigen Verdrillung der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe in der *tert*-Butyl-Verbindung, verglichen mit $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$; für das letztere wurde die Verdrillung der Dimethylamino-Gruppen zu 17.3° bestimmt²⁹. Die Struktur von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist hingegen noch nicht ermittelt.

Im Gegensatz dazu beträgt die Energiedifferenz ΔE zwischen den entsprechenden Energieniveaus bei den 1,3-Dimethyl-2-organyl-diazaborolidinen -0.1 eV. Dieser Unterschied zu den beiden nichtcyclischen Bis(dimethylamino)boranen ist auf die Starrheit des cyclischen Diaminoboran-Systems zurückzuführen; hinzu kommt, daß der Bindungswinkel NBN mit $\approx 108^\circ$ klein ist und dadurch bereits eine sterische Entlastung der Wechselwirkung der 1,3-Dimethylgruppen mit der B -ständigen Organyl-Gruppe erfolgt³⁰. Auch die Stabilisierung des bindenden $\text{BN}-\pi$ -Niveaus ist mit einer Koplanarität des CBN_2 -Gerüsts verträglich und bestätigt damit zugleich, daß die Anhebung des entsprechenden Niveaus in $(\text{CH}_3)_3\text{CB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ auf Verdrillung der Dimethylamino-Gruppen und damit auf eine Schwächung der BN -Bindung zurückgeht. In Analogie dazu liegt das bindende $\text{BN}-\pi$ -Niveau von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ um 0.5 eV höher als das des allplanaren $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ⁸.

Mit 0.95 eV fällt der Energieunterschied zwischen dem $\text{BN}-\pi$ -Niveau von $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{B}-\text{NH}_2$ besonders drastisch aus. Er ist aufgrund des $+I$ -Effekts der Methylgruppen nicht erklärbar, denn dieser bewirkt nur einen Energieunterschied von 0.58 eV zwischen $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{NH}_2$ ^{31,32}. Hieraus folgt, daß $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ kein allplanares C_2BNC_2 -Gerüst besitzen kann. Die für $\text{R}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Verbindungen beobachtete relativ geringe Abschirmung des Bor-Kerns war dafür ein erstes Indiz.

Während die Diisopropylborane aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften noch weitgehend den Dimethyl- und Diethylboranen gleichen und somit analoge Strukturen besitzen sollten, bewirkt nach den hier diskutierten Daten der sterische Effekt der *tert*-Butyl-Gruppe in Di-*tert*-butylboranen, daß sperrige Substituenten X wie NR_2 aus der C_2BN -Ebene herausgedreht werden. Diese Verdrillung gegen die C_2BN -Ebene führt zu einer Abnahme der Elektronendichte am

Bor-Atom, die sich in einer Entschirmung des Bors, einem Abschirmungsgewinn am N-Kern und einer Entschirmung des borgebundenen C-Atoms äußert.



Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Chemetall GmbH*. Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Schmidt danken wir für die Aufnahme der PE-Spektren.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der untersuchten Verbindungen ist in Lit.¹⁾ beschrieben. — ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem JEOL-FX-90-Gerät (Standard iTMS) aufgenommen, alle übrigen mit einem Bruker WP 200 Multikernresonanzspektrometer (D-Lock, Standards: BF₃ · O(C₂H₅)₂ extern für ¹¹B; TMS intern für ¹³C, gesätt. NaNO₃-Lösung extern für ¹⁴N).

Die He(I)-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-PS-10-Spektrometer registriert. Tab. 4 enthält die beobachteten Banden der untersuchten Verbindungen im Bereich bis 16 eV.

Tab. 4. Vertikale Ionisierungsenergien (in eV) einiger Aminoborane (R = CH₃)

	Ionisierungsenergie (eV)					
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
(R ₃ C) ₂ B-NH ₂	9.40	11.4	12.7	14.4		
(R ₃ C) ₂ B-NR ₂	8.45	9.40	-	-		
R ₂ B-NR ₂	8.92	10.40	11.9	12.4	13.2	15.3
<hr/>						
R-B(NR ₂) ₂	7.63	9.15	11.1	12.0	12.8	-
R ₃ C-B(NR ₂) ₂	7.57	8.82	10.0	10.69	12.41	-
	7.54	9.35	11.4	11.85	12.2	12.67
	7.46	9.37	9.92	10.76	11.5	12.35

¹⁾ 165. Mitteil.: U. Höbel, H. Nöth und H. Prigge, Chem. Ber. **119**, 325 (1986), vorstehend.

²⁾ E. Frankland, Liebigs Ann. Chem. **124**, 129 (1962).

³⁾ E. Wiberg, K. Hertwig und A. Bolz, Z. Anorg. Allg. Chem. **256**, 177 (1948).

⁴⁾ E. Wiberg, FIAT Rev. **23**, 226, 228 (1948).

⁵⁾ Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 13/3c, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984.

⁶⁾ T. Taeger, Dissertation, Univ. München 1977.

⁷⁾ R. Köster und M. A. Graßberger, Liebigs Ann. Chem. **719**, 169 (1968).

- ⁸⁾ G. J. Bullen, J. Chem. Soc. A **1970**, 992.
- ⁹⁾ F. A. Davies, M. J. S. Dewar und R. Jones, J. Am. Chem. Soc. **90**, 706 (1968).
- ¹⁰⁾ F. A. Davies, F. J. Turcki und D. N. Greenly, J. Org. Chem. **36**, 1300 (1971).
- ¹¹⁾ J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 416 (1973).
- ¹²⁾ J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 476 (1974).
- ¹³⁾ J. Kroner, H. Nöth und K. Niedenzu, J. Organomet. Chem. **71**, 164 (1974).
- ¹⁴⁾ M. Karplus und J. A. Pople, J. Chem. Phys. **38**, 2803 (1963).
- ¹⁵⁾ B. Wrackmeyer und H. Nöth, Publikation in Vorbereitung.
- ¹⁶⁾ In der vorliegenden Arbeit beschränken wir uns auf R = CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ und C(CH₃)₃, da z. B. die erforderlichen Daten für R = C₃H₇, C₄H₉, *sec*-C₄H₉ und *i*-C₄H₉ für eine hinreichende Anzahl von Substituenten fehlen.
- ¹⁷⁾ H.-O. Kalinowski, St. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984.
- ¹⁸⁾ Falls nicht explizit zitiert, werden δ¹¹B-Werte angegeben, die zu finden sind in H. Nöth und B. Wrackmeyer, NMR Spectroscopy of Boron in NMR Basic Principles and Progress, Bd. 14, Herausgeber P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Heidelberg 1978.
- ¹⁹⁾ R. Hoffmann, Adv. Chem., Ser. **42**, 78 (1964).
- ²⁰⁾ W. Beck, H. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972).
- ²¹⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **106**, 1145 (1973).
- ²²⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **12**, 23 (1968).
- ²³⁾ B. Wrackmeyer, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **12**, 227 (1979).
- ²⁴⁾ D. M. Grant und E. G. Paul, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2984 (1964).
- ²⁵⁾ W. McFarlane, B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. **108**, 3831 (1975); H. Nöth und B. Wrackmeyer, ebenda **114**, 1150 (1981).
- ²⁶⁾ H. Prigge, Dissertation, Univ. München 1984.
- ²⁷⁾ H. Bock und B. G. Ramsey, Angew. Chem. **85**, 773 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 734 (1973).
- ²⁸⁾ H. Bock in Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bor, Bd. 23, Springer, Berlin 1975.
- ²⁹⁾ A. Almennigen, G. Gundersen, M. Mangerud und R. Seip, Acta Chem. Scand., Ser. A **35**, 341 (1981).
- ³⁰⁾ H. Fußstetter, J. C. Huffman, H. Nöth und R. Schaeffer, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1441 (1976).
- ³¹⁾ H. Bock und W. Fuß, Chem. Ber. **104**, 1687 (1971).
- ³²⁾ H. Fußstetter, Dissertation, Univ. München 1977.

[98/85]