

NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN BORVERBINDUNGEN III*. ¹H-NMR-SPEKTREN VON METHYL- UND ÄTHYLBORANEN

H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 16. Oktober 1967)

SUMMARY

¹H NMR spectra of 71 methyl- and ethylboranes R_{3-n}BX_n (R = Me, Et; X = NMe₂, OMe, F, SMe, Cl, Br, I) and derivatives thereof are reported. From the chemical shifts the electronegativity of boron in these compounds has been estimated and the inductive effect, π-bonding and neighbour anisotropy effect of the substituents X on the spectra are discussed. The conclusions arrived at are further substantiated by the ¹H NMR data of the substituents X = NMe₂, OMe and SMe and by comparison with ¹¹B chemical shifts.

ZUSAMMENFASSUNG

Die ¹H-NMR-Spektren von 71 Methyl- und Äthylboranen R_{3-n}BX_n (R = Me, Et; X = NMe₂, OMe, F, SMe, Cl, Br, J) und Derivaten werden mitgeteilt. Aus den chemischen Verschiebungen ergeben sich Aussagen über die Elektronegativität des Bors sowie über die Größe des induktiven Effekts, der π-Wechselwirkungen und des Nachbargruppen-Anisotropie-Effekts der Substituenten X. Diese Aussagen werden durch Vergleich mit den ¹H-NMR-Daten der Substituenten X = NMe₂, OMe und SMe sowie mit ¹¹B-NMR-Daten bestätigt.

EINLEITUNG

Die beobachteten chemischen Verschiebungen in der ¹¹B-Kernresonanz von Boranderivaten erlauben Aussagen über die Bindungs- bzw. Strukturverhältnisse in diesen Verbindungen². Da auch die ¹H-NMR-Spektren von Alkylverbindungen R-Y auf eine Veränderung des Zentralatoms Y ansprechen, ist zu erwarten, daß Protonenresonanzuntersuchungen von Alkylboranen R_{3-n}BX_n die durch ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie erhaltenen Aussagen ergänzen oder erweitern werden.

Über Methyl- und Äthylverbindungen liegen bereits umfangreiche NMR-Untersuchungen vor. Aus diesen resultiert, daß die chemische Verschiebung des Methyl-Signals und die interne chemische Verschiebung δ(CH₃)-δ(CH₂) = Δδ(C₂H₅) der Äthylgruppe für ausgewählte Substanzklassen CH₃Y bzw. C₂H₅Y in linearer

* Teil II siehe Ref. 1.

Beziehung zur "Elektronegativität" der Substituenten Y stehen³⁻⁸. Diese Beziehung läßt sich durch verschiedene empirische Gleichungen ausdrücken, deren theoretische Fundierung naturgemäß derselben Kritik unterliegt wie die Definition des Elektronegativitätsbegriffs selbst. Darüber hinaus zeigt es sich, daß eine Variation des Zweitsubstituenten X in Verbindungen vom Typ $(\text{CH}_3)_{m+n}\text{YX}_n$ einen ungleich geringeren Einfluß auf $\delta(\text{CH}_3)$ im Vergleich zu einer Änderung des Zentralatoms Y besitzt. So unterscheiden sich die CH_3 -Signale von Methyllithium ($\text{Y}=\text{Li}$) und von Methylfluorid ($\text{Y}=\text{F}$) um etwa 6 ppm, während die Signale von Methylverbindungen $(\text{CH}_3)_{m+n}\text{YX}_n$ eines Elements Y (z.B. Si, Sn, P, As) selten mehr als 1 ppm überstreichen⁹⁻¹¹.

Die Bindungsverhältnisse in Boranderivaten sind stark von Rückbindungseffekten gekennzeichnet. Durch diesen starken Einfluß der Rückbindung sollte die Elektronegativität des Bors beachtlich variieren, denn der Elektronenzug durch das Bor sollte in beträchtlichem Maße von der Inanspruchnahme seines freien p_z -Orbitals, d.h. der Rückbindung, abhängen. Protonenresonanz-Messungen an Alkylboranen könnten deshalb Aufschluß über Größe und Änderung dieser "NMR-Elektronegativität" des Bors in Abhängigkeit von den verschiedensten Zweitsubstituenten

TABELLE 1

PROTONENRESONANZSPEKTREN VON METHYLBORANEN
Chemische Verschiebungen von CH_3 -Protonen (in ppm gegen int. TMS)

Verbindung	$\delta(\text{B}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{X}-\text{CH}_3)$	Verbindung	$\delta(\text{B}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{X}-\text{CH}_3)$
<i>Trimethylborane</i>			Me_2BNH_2	-0.20	
Me_3B^a	-0.76		Me_2BNHMe	-0.20	-2.63
$\text{Me}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$	+0.34	-2.38	Me_2BNMe_2	-0.25	-2.75
LiBMe_4	+0.50 ^b		$\text{Me}_2\text{BNHNHBMMe}_2$	-0.22	
<i>Methyl-Halogenoborane</i>			$\text{Me}_2\text{BNHBMMe}_2$	-0.52	
Me_2BF	-0.49		$\text{Me}_2\text{BNMeBMe}_2$	-0.57	-2.87
Me_2BCl	-1.00		$(\text{Me}_2\text{B})_3\text{N}$	-0.79	
Me_2BBr	-1.14		$(\text{MeBNH})_3$	-0.25	
Me_2BJ	-1.34		$(\text{MeBNMe})_3$	-0.46	-2.86
MeBF_2	-0.48		$\text{MeB}(\text{NHMe})_2$	± 0.00	-2.52
MeBCl_2	-1.21		$\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$	-0.12	-2.65
MeBBr_2	-1.42		$\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{F}$	-0.23	-2.62
MeBJ_2	-1.66		$\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$	-0.59	-2.84
<i>Methyl-Chalkogenoborane</i>					-2.90
Me_2BOH	-0.38		$\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{Br}$	-0.74	-2.86
Me_2BOMe	-0.32	-3.63			-2.97
$\text{Me}_2\text{BOBMe}_2$	-0.39		$\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{J}$	-0.96	-2.95
Me_2BSMe	-0.78	-2.15			-3.13
$(\text{MeBO})_3$	-0.38		$\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{OMe}$	-0.17	-2.55
$\text{MeB}(\text{OMe})_2$	-0.17	-3.50			-2.59
$\text{MeB}(\text{SMe})_2$	-0.86	-2.20			-3.47
$\text{MeB}(\text{OMe})\text{SMe}$	-0.50	-2.11	$\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{SMe}$	-0.48	-2.70
		-3.70			-2.79
$\text{MeB}(\text{OMe})\text{F}$	-0.27	-3.54			-2.00
$\text{MeB}(\text{OMe})\text{Cl}$	-0.65	-3.77	$[\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}]_2$	-0.18	-2.75
<i>Methyl-Aminoborane</i>			$[\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{B}]_2\text{NH}$	-0.24	-2.69
Me_2BN_3	-0.58				

^a $\text{Me}=\text{CH}_3$. ^b $J(\text{B}-\text{C}-\text{H})=3.3$ Hz.

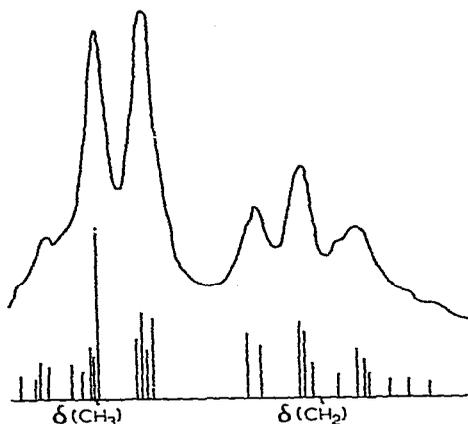


Fig. 1. 100 MHz-¹H-NMR-Spektrum von symm. Diäthylbis(dimethylamino)diboran; $\Delta\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = -9$ Hz; $J(\text{HC}-\text{CH}) = 6.5$ Hz.

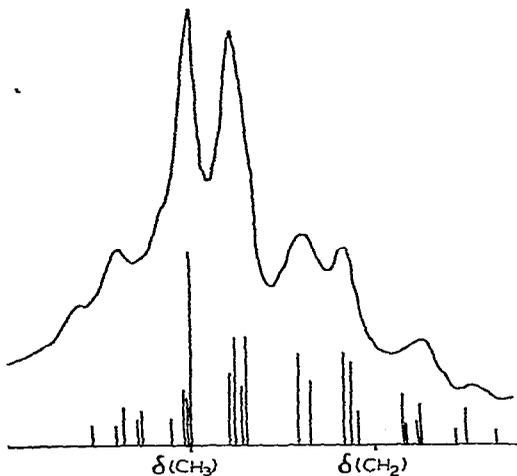


Fig. 2. 100 MHz-¹H-NMR-Spektrum von Äthylbis(methylamino)boran; $\Delta\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = -21$ Hz; $J(\text{HC}-\text{CH}) = 7.0$ Hz.

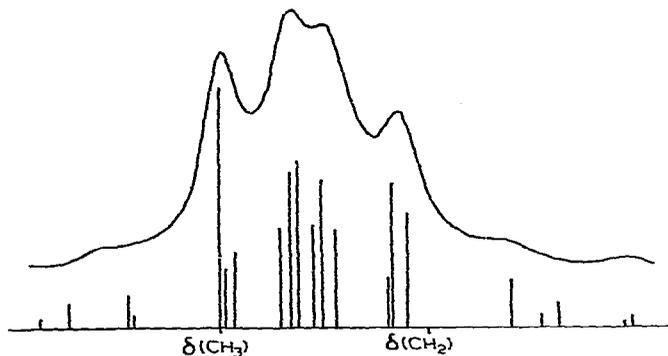


Fig. 3. 100 MHz-¹H-NMR-Spektrum von Diäthylchloroboran-Trimethylamin; $\Delta\delta(\text{C}_2\text{H}_5) = -29$ Hz; $J(\text{HC}-\text{CH}) = 7.0$ Hz.

X liefern. Um dies zu prüfen, haben wir Methyl- und Äthylborane $R_{3-n}BX_n$ unter systematischer Variation der Substituenten X 1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

MESSERGEBNISSE

Bisher sind verhältnismäßig wenige 1H -NMR-Daten von einfachen Methyl-¹²⁻²⁰ und Äthylboranen^{13,14,18,21-24} publiziert, die für eine Diskussion der genannten Fragestellung geeignet sind. Die Angaben über Alkylborane, die Phenylgruppen enthalten²⁵⁻³¹, werden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, denn der aromatische Ringstrom der Phenylgruppe beeinflusst die Lage der Bor-Alkyl-Signale entscheidend.

Damit ein Vergleich aller untersuchten Verbindungen und damit eine konsistente Diskussion der Daten möglich ist, wurden die Spektren von bereits untersuchten Verbindungen unter standardisierten Bedingungen erneut vermessen. In

TABELLE 2

PROTONENRESONANZSPEKTREN VON ÄTHYLBORANEN

Chemische Verschiebungen von CH_2 - und CH_3 -Gruppe, sowie von $\Delta\delta(C_2H_5)$ (in ppm gegen int. TMS) und $J(HC-CH)$ (in Hz).

Verbindung	$\delta(CH_2)$	$\delta(CH_3)$	$\Delta\delta(C_2H_5)$	$J(HC-CH)$	$\delta(X-Me)$
Et_3B^a	-1.19	-0.95	+0.24	6.7	
$Et_3B \cdot NMe_3$	-0.32	-0.78	-0.46	7.3	-2.33
$NaBEt_4$	+0.24	-0.64 ^b	-0.88	7.5	
Et_2BF	-0.92	-0.92	± 0.00		
Et_2BCl	-1.38	-1.05	+0.33	7.3	
Et_2BBr	-1.43	-1.08	+0.35	7.4	
Et_2BJ	-1.48	-1.11	+0.37	7.6	
$EtBF_2$	-0.93	-0.93	± 0.00		
$EtBCl_2$	-1.53	-1.12	+0.41	6.4	
$EtBBr_2$	-1.58	-1.16	+0.42	7.5	
$EtBJ_2$	-1.59	-1.15	+0.44	7.8	
$Et_2BF \cdot NMe_3$			-0.41	7.2	-2.49
$EtBF_2 \cdot NMe_3$			-0.52	5.9	-2.40
$Et_2BCl \cdot NMe_3$	-0.66	-0.95	-0.29	7.0	-2.55
$EtBCl_2 \cdot NMe_3$	-0.69	-0.95	-0.26	6.5	-2.87
Et_2BOMe	-0.83	-0.85	-0.02		-3.65
Et_2BOCMe_3	-0.87	-0.88	-0.01		
Et_2BOBEt_2	-0.92	-0.88	+0.04		
$EtB(OMe)_2$	-0.69	-0.89	-0.20		-3.50
$EtB(OCMe_3)_2$	-0.72	-0.90	-0.18		
Et_2BNH_2	-0.80	-0.83	-0.03		
Et_2BNHMe	-0.80	-0.83	-0.03		-2.70
Et_2BNMe_2	-0.78	-0.82	-0.04		-2.75
$Et_2BNHBEt_2$	-0.97	-0.90	+0.07		
$Et_2BNMeBEt_2$	-0.98	-0.91	+0.07		-2.85
$EtB(NHMe)_2$	-0.65	-0.86	-0.21		-2.51
$EtB(NMe_2)_2$	-0.68	-0.85	-0.17		-2.65
$(EtBNH)_3$	-0.81	-0.96	-0.15		
$(EtBNMe)_3$	-1.00	-1.00	± 0.00		-2.93
$[Et(Me_2N)B]_2$	-0.76	-0.85	-0.09	6.5	-2.75

^a $Et = C_2H_5$, $Me = CH_3$. ^b $J(B-CH) = 3.5$ Hz, $J(BC-CH) = 2.5$ Hz.

vielen Fällen ergab sich dabei gute bis befriedigende Übereinstimmung mit den Literaturangaben.

Die an den untersuchten Verbindungen gemessenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 (Methylborane) und Tabelle 2 (Äthylborane) aufgeführt. Diese enthalten ausserdem noch die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von den an die Substituenten X gebundenen Methylgruppen.

Die Analyse der $(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{B-NMR}$ -Spektren erfolgte mittels der Angaben von Corio³². Die Figuren 1–3 geben einige repräsentative Beispiele theoretischer und gemessener $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Äthylboranen, gemessen bei 100 MHz, wieder.

DISKUSSION

1. Zum Vergleich von Methyl- und Äthylboranen

Die Korrelationen zwischen chemischer Verschiebung und Elektronegativität^{3,4} beziehen sich für Methylverbindungen auf $\delta(\text{CH}_3)$ und für Äthylverbindungen auf die interne chemische Verschiebung $\Delta\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$. Da beide eine Funktion der Elektronegativität von Y sein sollen, müßten beide in einem linearen Zusammenhang stehen. Trägt man $\delta(\text{CH}_3)$ und $\Delta\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$ für Alkylborane gegeneinander auf, so

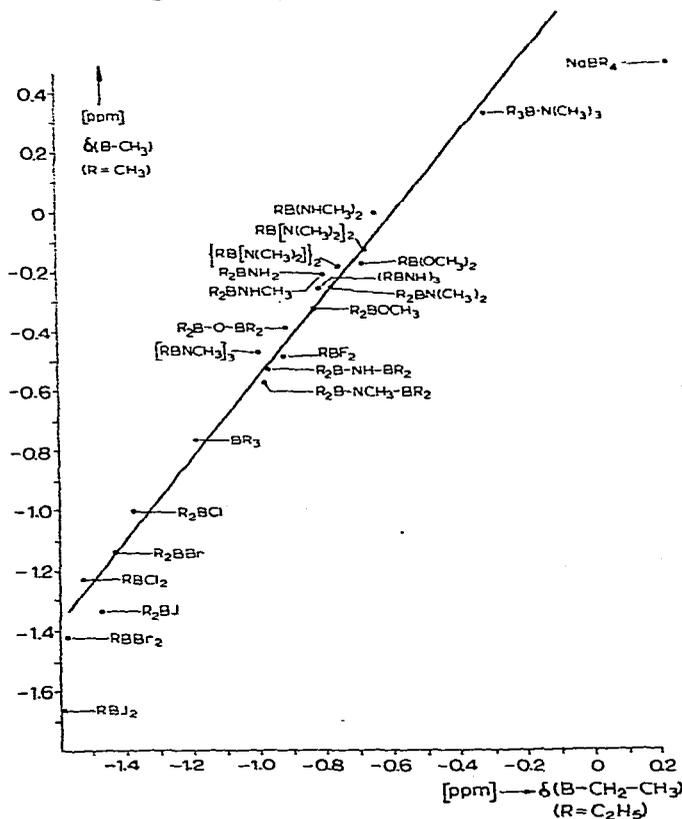


Fig. 4. Zusammenhang zwischen $\delta(\text{CH}_3)$ in Methylboranen und $\delta(\text{CH}_2)$ in Äthylboranen (ppm gegen int. TMS).

ergibt sich dieser nicht. Er findet sich hingegen, wenn man $\delta(\text{CH}_3)$ der Methylborane gegen $\delta(\text{CH}_2)$ der Äthylborane aufträgt, wie dies Figur 4 zeigt.

Nur bei extremen Werten für die chemischen Verschiebungen, wie man sie in den Tetraalkyloboraten und den Alkylborjodiden antrifft, treten Abweichungen auf, die zunächst schwer zu deuten sind. Proportionalität zwischen $\delta(\text{CH}_3)$ und $\Delta\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$ sollte bestehen, wenn $\delta(\text{CH}_3)$ der Äthyl-Bor-Gruppe von X unbeeinflusst bliebe. Dies ist aber nicht der Fall, denn dieses $\delta(\text{CH}_3)$ wandert bei Variation von X stets in die gleiche Richtung wie $\delta(\text{CH}_2)$. Dieser Effekt findet sich besonders ausgeprägt bei den Alkyl-halogeno-boranen mit schweren Halogenen und zeigt somit, daß der Substituenteneinfluß von X über (CH_2) hinweg auch noch merklich auf (CH_3) übergreifen kann. Im großen und ganzen gilt aber, da $\delta(\text{CH}_3)$ und $\delta(\text{CH}_2)$ etwa gleich große Bereiche überstreichen, daß die Wirkung von X auf die α -C-Atome in den Methyl- und Äthylboranen gleich oder sehr ähnlich ist. Deshalb können beide Verbindungsklassen gemeinsam besprochen werden.

2. Zur Elektronegativität des Bors

Die ursprünglichen Gleichungen^{3,4} über den Zusammenhang von chemischer Verschiebung und Elektronegativität^{3,3} für Verbindungen CH_3Y und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Y}$ gelten exakt nur für $\text{Y} = \text{Halogen}$. Um auch Zentralatome Y aus der ersten Achterperiode zu erfassen, sind von diesen stark abweichende Funktionen erforderlich^{7,8}. Die Ursache dafür fanden Spiess und Schneider⁸ im Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt der Atome Y. Dieser verschiebt die NMR-Signale der direkt an Y gebundenen Atome ^1H ^{3,4}, ^{11}B ² oder ^{13}C ⁸ zu höherem, die der weiter entfernt gebundenen Atome im gleichen Molekül aber zu niedrigerem Feld. Er wächst mit zunehmender Zahl freier Elektronenpaare und steigender Hauptquantenzahl, und sein Einfluß auf die ^1H -NMR-Spektren von Alkylverbindungen aus der ersten Achterperiode des Periodensystems erscheint vernachlässigbar. Weil Elektronegativität und Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt sich in der ersten Achterperiode gleichsinnig, bei den Halogenen aber gegenläufig ändern, kann die Beziehung zwischen chemischer Verschiebung und Elektronegativität nicht durch eine einzige Gleichung ausgedrückt werden.

Da das Bor zur ersten Achterperiode des Periodensystems zählt und Nachbargruppen-Anisotropie-Effekte in erster Näherung unberücksichtigt bleiben können, folgt bei Benutzung entsprechender Funktionen^{7,8} aus den Werten der Tabellen 1 und 2 für das Bor in Bortrialkylen die erstaunlich hohe Elektronegativität von etwa 2.45, während sie sich für das Bor in Tetraalkyloboraten im Mittel zu 1.93 berechnet. Unter den dreibindigen Borverbindungen kommt dem Boratom in den Alkylbis(monomethylamino)-boranen $\text{RB}(\text{NHMe})_2$ die geringste Elektronegativität mit 2.20 zu. Die thermochemisch ermittelten Elektronegativitäten EN_{th} ^{3,5} von Verbindungen des dreibindigen Bors liegen immer um den Wert 2.0 der Pauling'schen Skala, was angesichts der verschiedenen starken elektronischen Absättigung der B-Atome z.B. in BR_3 und $\text{B}(\text{OR})_3$ überrascht und deshalb eigentlich unverständlich ist. Hinzu kommt, daß die EN_{th} -Werte für zahlreiche metallische Elemente wegen der Unsicherheit der Werte für die Element-Element-Bindungsenergie ohnehin starker Kritik unterliegen. Der Mulliken'sche Elektronegativitätswert von 2.01^{3,5} für Bor bezieht sich auf ein "nacktes" Boratom im hypothetischen sp^2 -Valenzzustand.

Gemäß den einleitenden Ausführungen sollte das Bor ein Element sein, dessen

Elektronegativität sich durch Substituentenwechsel besonders stark variieren läßt. zum einen, weil durch die Rückbindungseffekte eine verschieden starke Absättigung des Bors erreicht wird, zum anderen, weil das trigonal-planare System in ein tetraedrisch koordiniertes übergehen kann. Der aus den hier vorliegenden NMR-Messungen ermittelte Bereich von 0.7 Elektronegativitätseinheiten für Bor-Verbindungen, die weitgehend frei von Nachbargruppen-Anisotropie-Einflüssen sind, bestätigt diese Ansicht. Selbst die unerwartet hohen Werte für die Bortrialkylé bewegen sich im Bereich chemischer Erfahrung.

Für die folgende Diskussion einzelner Verbindungsklassen ist die absolute Größe der *EN*-Werte für das Bor nicht ausschlaggebend. Voraussetzung ist die von Spiesscke und Schneider⁸ übernommene Annahme, daß Nachbargruppen-Anisotropie-Effekte bei Borverbindungen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode des Periodensystems nicht wirksam sind, sondern sich erst bei Bor-Substituenten aus höheren Perioden dem induktiven σ -Bindungs-Effekt überlagern.

3. Verbindungsklassen

Der Einfluß von Substituenten X auf die ^1H -NMR-Spektren von Alkylverbindungen anderer Elemente ist noch wenig untersucht. Bisher zeigte sich, daß sich bei den Elementen Silicium^{36,37}, Phosphor²⁴ und Zinn¹⁰ die Elektronegativität der Substituenten NR₂, OR und F ausnahmslos über das Zentralatom hinweg fortpflanzt. Dementsprechend liegt bei diesen Elementen das Signal der Methylgruppe in Me₄Si, Me₃P bzw. Me₄Sn jeweils bei höchstem Feld.

Der Reihe $\text{>B-C} \leftarrow \text{>B-N} <$ oder >B-O^- (*sp*²-hybridisiertes B-Atom) am nächsten vergleichbar ist der Übergang $\text{>C=C} < \text{>C=N}^-$ oder >C=O (*sp*²-hybridisiertes C-Atom). Der Vergleich lehrt, daß auch in dieser Reihe das Signal einer am Kohlenstoff gebundenen Methylgruppe mit zunehmender Elektronegativität des an der Doppelbindung beteiligten Atoms nach niedrigerem Feld wandert¹¹, d.h. die NMR-Elektronegativität von C zunimmt. In den entsprechenden CH₃-CH₂-X-Verbindungen zeigt das CH₂-Signal die gleiche Tendenz⁸.

Die auffallendste Eigenschaft der Bor-Alkyl-NMR-Spektren ist es dagegen, daß beim Übergang $\text{>B-C} \leftarrow \text{>B-N} < \text{>B-O}^- \rightarrow \text{>B-F}$ mit zunehmender Elektronegativität des Substituenten die "NMR-Elektronegativität" des Bors *abnimmt*, und zwar umso stärker, je mehr X-Gruppen an das Bor-Atom gebunden sind. Dieser Effekt tritt nur auf bei den π -bindungsfähigen Substituenten X aus der ersten Achterperiode. Die Auffüllung des leeren *p*_z-Orbitals am Bor senkt den Elektronenzug entlang der B-C-Bindung und demonstriert in den positiven chemischen Verschiebungen des B-CH₃ (bzw. B-CH₂)-Signals die π -Wechselwirkung des Bors mit seinen Substituenten X.

Der induktive Effekt der Substituenten X = NMe₂, OMe und F tritt gegenüber dem mesomeren kaum in Erscheinung, deutet sich jedoch im Gang der chemischen Verschiebungen des B-CH₃ (bzw. B-CH₂)-Signals an, das von R₂BNMe₂ nach R₂BF bzw. von RB(NMe₂)₂ nach RBF₂ leicht absinkt.

In den Boranen mit Substituenten aus höheren Perioden (X = SMe, Cl, Br, J) kann man dagegen nur eine geringfügigere π -Wechselwirkung erwarten: Die Signale dieser Verbindungen R₂BX bzw. RBX₂ finden sich demgemäß alle negativ in Bezug auf BR₃. Wiederum scheint der induktive Einfluß von X nur geringfügig zu sein, denn bei den Alkylhalogenoboranen verlaufen Elektronegativität von X und chemische

Verschiebung $\delta(\text{B}-\text{CH}_3)$ [bzw. $\delta(\text{B}-\text{CH}_2)$] entgegengesetzt zueinander. Maßgeblich beeinflußt hier der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt die NMR-Spektren dieser Verbindungen. Dieser bewirkt die in der Reihenfolge $\text{SMe} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ zunehmenden negativen chemischen Verschiebungen in der ^1H -Kernresonanz von substituierten Alkylboranen. Sein Einfluß wirkt sich auch noch auf $\delta(\text{CH}_3)$ (β -C-Atom) in Äthylboranen aus, welches in den Verbindungen Et_2BJ und EtBJ_2 um 0.15 und 0.20 ppm negativ gegenüber $\delta(\text{CH}_3)$ in Et_3B verschoben ist, während es sonst höchstens 0.1 ppm vom Et_3B entfernt liegt.

Die Figur 5 verdeutlicht die π -Bindungs- und Nachbargruppen-Anisotropie-

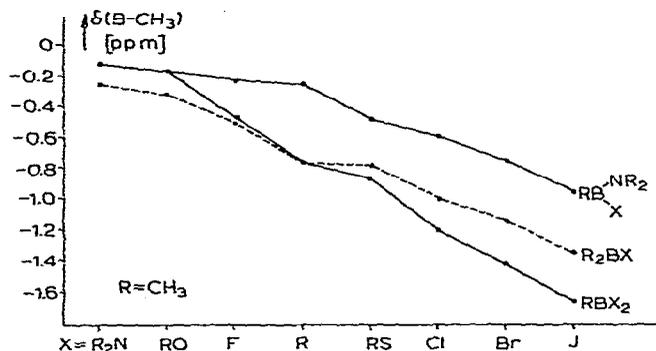


Fig. 5. Chemische Verschiebungen $\delta(\text{B}-\text{CH}_3)$ in Methylboranen in Abhängigkeit von den Substituenten (in ppm gegen int. TMS).

Einflüsse am Beispiel der substituierten Methylborane. In dem Diagramm sind links vom Verbindungstyp mit $\text{X}=\text{CH}_3$ die π -bindenden, rechts davon die weniger stark π -bindenden Substituenten X eingezeichnet. Die beiden Linien für die Verbindungen Me_2BX und MeBX_2 zeigen deutlich die positiven chemischen Verschiebungen durch den B-X-Doppelbindungsanteil an ($\text{X}=\text{F}$, OMe, NMe₂) die negativen chemischen Verschiebungen durch den Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt von X (=SMe, Cl, Br, J). Gleiches gilt auch für die Reihe $\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{X}$, die rechts von $\text{X}=\text{Me}$ den gleichen Verlauf wie die für Me_2BX zeigt, jedoch um durchschnittlich 0.35 ppm für $\text{X}=\text{CH}_3$, SCH₃, Cl, Br, J positiv verschoben ist. Das verdeutlicht einen weitgehend konstanten π -Bindungs-Anteil durch die NMe₂-Gruppe und den in beiden Reihen gleichen Nachbargruppen-Anisotropie-Einfluß durch X. Analoges gilt für die Verbindungsreihe $\text{MeB}(\text{OMe})\text{X}$, die, soweit vermessen, der für $\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{X}$ sehr ähnlich ist. Der induktive Einfluß der Substituenten X läßt sich von den beiden anderen Effekten naturgemäß nicht getrennt beobachten. Er ist, wie auch aus Figur 5 erkennbar, nicht eindeutig abzulesen.

Die Variation von Zweitsubstituenten* in Alkylboranen beeinflußt die ^1H -NMR-Spektren weniger als die ^{11}B -NMR-Spektren². Dies ist verständlich, da dieser Effekt über vier Bindungen, bei der B-Kernresonanz nur über zwei wirkt. Der Vergleich von $\text{R}_2\text{B}-\text{OMe}$ mit $\text{R}_2\text{B}-\text{OH}$ und $\text{R}_2\text{B}-\text{O-tert-C}_4\text{H}_9$ oder von $\text{RB}(\text{OMe})_2$ mit $\text{RB}(\text{O-tert-C}_4\text{H}_9)_2$ zeigt nur unwesentliche Veränderungen von $\delta(\text{B}-\text{CH}_3)$ bzw. $\delta(\text{B}-\text{CH}_2)$ auf. Gleiches gilt für die Reihe $\text{R}_2\text{B}-\text{NMe}_2$, $\text{R}_2\text{B}-\text{NHMe}$, $\text{R}_2\text{B}-\text{NH}_2$ und

* Bezüglich der Definition siehe Ref. 2.

$\text{R}_2\text{B-NH-NH-BR}_2$. Nur die $\delta(^1\text{H})$ -Werte für $\text{RB}(\text{NHMe})_2$ liegen deutlich über jenen von $\text{RB}(\text{NMe}_2)_2$. Zur Erklärung bietet sich hier der mit dem sterischen Effekt verknüpfte π -Bindungs-Effekt an, der nur für $\text{RB}(\text{NHMe})_2$ ein völlig ebenes $\text{CB}(\text{NHC})_2$ -Gerüst zuläßt.

Die chemischen Verschiebungen für die Tetraalkyldiborylamine, Tetraalkyldiboroxide und das Triborylamin $(\text{Me}_2\text{B})_3\text{N}$ liegen deutlich negativer im Vergleich zu $\text{R}_2\text{B-NMe}_2$ bzw. $\text{R}_2\text{B-OMe}$. Das verdeutlicht das geringere Ausmaß der Rückbindung pro Bor-Atom, denn das π -Donor-Atom wird hier durch zwei bzw. drei Boratome beansprucht, sowie den Einfluß des induktiven Effekts. Ebenfalls sehr gering ist das Ausmaß der B-N-Doppelbindung im Dimethylborazid, das stark negativ im Vergleich zu den Aminoboranen absorbiert und damit den Pseudohalogen-Charakter der Azidgruppe demonstriert.

Die geringste Bor-Elektronegativität zeigen die Verbindungen des vierbindigen Bors, aber regelmäßige Verschiebungen mit der Variation der Substituenten treten hier ebensowenig auf wie in der ^{11}B -NMR-Spektroskopie. Das Boratom in den Tetraalkyloboraten hat erwartungsgemäß Minimalwerte in der NMR-Elektronegativitätsskala der Borverbindungen.

4. Zum Ringstrom der Borazole

Die ^1H -NMR-Spektren der Alkylborazole zeigen am Bor und am Stickstoff zu niedrigem Feld verschobene Methylsignale, wenn man sie mit denen der Aminoborane vergleicht. Das läßt auf einen aromatischen Ringstrom schließen, dessen Größe im Folgenden abgeschätzt sei.

Das Methylsignal des Hexamethylbenzols ($\delta = -2.13$ ppm) ist gegenüber dem der an einem (auch konjugierten) Olefin stehenden CH_3 -Gruppe ($\delta = -1.65 \pm 0.03$ ppm) um etwa -0.5 ppm durch den Ringstrom verschoben. Ein kettenförmiges Aminoboran, das mit einem Borazol verglichen werden könnte, gibt es noch nicht. Deshalb kann zum Vergleich nur ein Durchschnitt der an den Aminoboranen mit der Struktur $>\text{B-NMe-B}<$, $\text{Me}_2\text{B-NMe}_2$ und $>\text{N-BMe-N}<$ gewonnenen Werte herangezogen werden. Dieser Durchschnitt (vgl. Tabelle 1) beträgt für B-CH_3 -0.31 ppm und für N-CH_3 -2.76 ppm. Es ergeben sich also im Vergleich zu diesen Werten sowohl für die B- als auch für die N-Methylgruppe im Hexamethylborazol Verschiebungen von etwa -0.1 ppm. Die Ursache dieser Verschiebungen könnte der Borazol-Ringstrom sein, dessen Effekt demnach ein Fünftel des Benzol-Ringstroms betragen würde, und der darum in Berechnungen²⁶ nicht vernachlässigt werden sollte. Eine Erhärtung dieses Befundes müßte sich aus Messungen der Signalverschiebungen ergeben, die in Borazolen gelöste Verbindungen erfahren.

Analoge Überlegungen ergeben auch für das B-Trimethylboroxol einen Ringstrom, der jedoch kleiner als der in Borazolen ist.

5. ^1H -NMR-Daten der Boran-Substituenten

Die Tabellen 1 und 2 enthalten auch die chemischen Verschiebungen $\delta(\text{N-Me})$, $\delta(\text{O-Me})$ und $\delta(\text{S-Me})$ der substituierten Alkylborane. Da das N- bzw. O-Atom vom Zentrum der elektronischen Wechselwirkung, der B-N- bzw. B-O-Bindung, gleichweit entfernt ist wie das B-Atom, sollten sich aus den N-CH_3 - und O-CH_3 -Spektren die gleichen Aussagen ergeben wie aus den chemischen Verschiebungen $\delta(\text{B-CH}_3)$.

Unter der Annahme, daß jede Zunahme der B-Methyl-Abschirmung eine Abnahme der N-Methyl-Abschirmung zur Folge haben sollte, ergeben sich gute Übereinstimmungen. Zum Beispiel sind die $\Delta\delta(\text{CH}_3)$ -Daten für BMe_3 und $\text{Me}_2\text{B-NR}_2$ einerseits und NMe_3 und $\text{Me}_2\text{N-BR}_2$ andererseits vergleichbar groß (0.5 und 0.7 ppm) sowie beim Vergleich von $\text{Me}_2\text{B-NR}_2$ mit $\text{MeB(NR}_2)_2$ und $\text{Me}_2\text{N-BR}_2$ mit $\text{MeN(BR}_2)_2$ mit 0.1 ppm sogar identisch. Dies erachten wir als starke Stütze dafür, daß die chemischen Verschiebungen von Bor- und Stickstoff-Alkyl-Gruppen vorwiegend die π -Wechselwirkungen zwischen beiden Elementen repräsentieren (in Abwesenheit von Nachbargruppen-Anisotropie-Einflüssen).

Ein völlig analoges Ergebnis erbringt der Vergleich bei Alkoxyboranen. Für BMe_3 und $\text{Me}_2\text{B-OR}$ bzw. OMe_2 und MeO-BR_2 beträgt $\Delta\delta(\text{CH}_3)$ 0.4 ppm (in entgegengesetzter Richtung). In dem Maße, wie die NMR-Elektro negativität des Bors abnimmt, nimmt also diejenige seiner Substituenten zu.

In den Halogen- und Mercapto-Boranen $\text{MeB(NMe}_2)_X$ und MeB(OMe)_X wirkt der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt auch auf das N- CH_3 bzw. O- CH_3 -Signal und verschiebt es in der bekannten Reihenfolge $\text{SMe} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ zunehmend zu niedrigerem Feld. In derselben Reihenfolge nimmt die Aufspaltung der beiden N-Methylsignale der Verbindungen $\text{MeB(NMe}_2)_X$ zu, die durch die planare Einstellung des Moleküls hervorgerufen wird. Dies deshalb, weil die eine CH_3 -N-Gruppe dem Anisotropie-Effekt aus geometrischen Gründen stärker unterliegt als die andere.

6. Vergleich der ^{11}B - und ^1H -NMR-Daten

Die chemischen Verschiebungen $\delta(^1\text{H})$ von Alkylboranen lassen sich nicht in

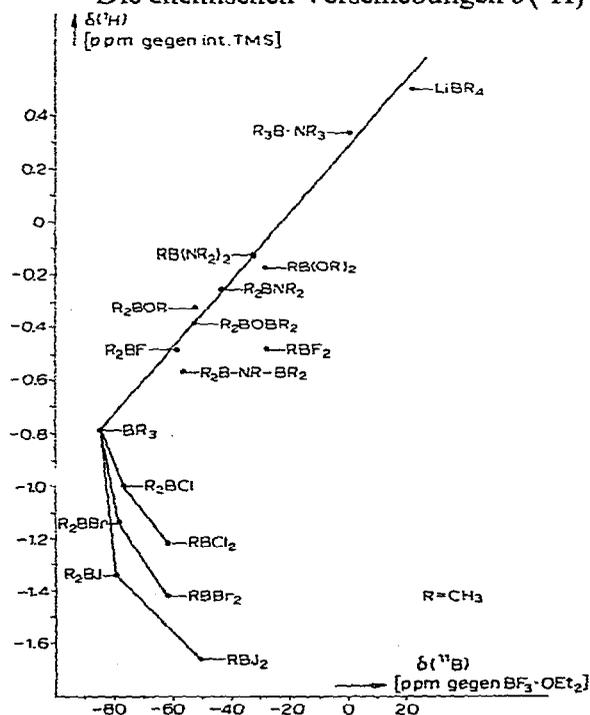


Fig. 6. Zum Vergleich von $\delta(^{11}\text{B})$ und $\delta(^1\text{H})$ einiger Methylborane.

so einfacher Weise wie die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte aufteilen in Parameter für induktiven Einfluß, π -Bindungseffekte und Nachbargruppen-Anisotropie². Das liegt daran, daß nicht das Boratom, sondern die von diesem durch mindestens zwei Bindungen getrennten Wasserstoffatome betrachtet werden. Aus diesem Grunde besteht auch nur eine angenäherte lineare Proportionalität der $\delta(^{11}\text{B})$ - und $\delta(^1\text{H})$ -Werte. Die Figur 6, in der $\delta(^{11}\text{B})$ und $\delta(^1\text{H})$ für einige Methylborane gegeneinander aufgetragen sind, verdeutlicht dies.

Man erkennt, daß für die Bor-Verbindungen, die frei vom Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt sind, eine einigermaßen gute Proportionalität zwischen $\delta(^{11}\text{B})$ und $\delta(^1\text{H})$ besteht. Insbesondere ist in den Reihen BR_3 , R_2BX , RBX_2 jeweils der Schritt von BR_3 nach R_2BX größer als zwischen R_2BX und RBX_2 und in den Dialkylboranen R_2BX nimmt die Abschirmung von $\text{X}=\text{F}$ nach $\text{X}=\text{NMe}_2$ hin zu. Bei den Alkylhalogenboranen RBX_2 versagt allerdings dieser Zusammenhang: Die ^1H -NMR-Signale der Alkylbördifluoride liegen an derselben Stelle wie die der Dialkylborfluoride. Hier dominiert im ^1H -NMR-Spektrum der starke induktive Effekt des Fluors, und dieser überwiegt die Auffüllung des Bor- p_z -Orbitals durch π -Rückbindung. Weiterhin verlaufen die chemischen Verschiebungen in der Reihe $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2 \rightarrow \text{MeB}(\text{OMe})_2 \rightarrow \text{MeBF}_2$ im ^{11}B -NMR-Spektrum entgegengesetzt zu dem im ^1H -NMR-Spektrum.

Gleiches gilt in der Reihe der Halogen- und Mercaptoborane. Hier tritt die charakteristische Eigenschaft des Nachbargruppen-Anisotropie-Effekts in Erscheinung, die die ^{11}B -Signale positiv und die ^1H -Signale der am Bor gebundenen Methylgruppen negativ verschiebt, und zwar vom Schwefel zum Jod hin zunehmend.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Messungen

Die Methylborane wurden auf einem Varian A-60-A-NMR-Spektrometer in 1–5 Vol.proz. CCl_4 -Lösungen vermessen. Durch Meßreihen wurde festgestellt, daß bei diesen Konzentrationen die Werte für unendliche Verdünnung erreicht sind. Alle chemischen Verschiebungen sind auf internes TMS bezogen. Die Übereinstimmung mit Literaturwerten ist bei Messungen im gleichen Lösungsmittel gut, sonst treten z.T. sehr starke Abweichungen auf¹⁷. Die Halbwertsbreiten der Bor-Methyl-Signale liegen zwischen 3 und 10 Hz.

Die Äthylborane wurden bei 60 MHz und auf dem Varian HA-100-NMR-Spektrometer bei 100 MHz in 20–30 proz. CCl_4 -Lösung vermessen. Die internen chemischen Verschiebungen $\Delta\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$ sind lösungsmittel- und konzentrationsunabhängig. Die meisten Äthylborane ergaben auch bei 100 MHz noch nicht das einfache A_3B_2 -Spektrum, sondern die bei kleinen $\Delta\delta$ -Werten auftretenden Multipletts. Wegen der durch die beiden Bor-Isotope ^{10}B und ^{11}B hervorgerufenen verstärkten NMR-Relaxation sind diese Multipletts breit und unaufgelöst und zeigen bei weitem nicht die theoretische Anzahl von Linien (vgl. Fig. 1–3).

Zum Vergleich und zur Angabe von $\Delta\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$ und den Kopplungskonstanten $J(\text{HC}-\text{CH})$ wurden die von Corio³² berechneten A_3B_2 -Spektren sowie einige zwischen den angegebenen Werten interpolierte Spektren graphisch dargestellt. Die Genauigkeit, mit der bei diesem Verfahren $\Delta\delta(\text{C}_2\text{H}_5)$, besonders bei kleinen Werten, angegeben werden konnte, war zunächst gering. Erst eine Betrachtung des gesamten

Spektralmaterials zeigte die stetigen und charakteristischen Veränderungen der Multipletts, die unterhalb von $\Delta\delta = 0.06$ ppm nur noch aus zwei Signalen bestehen. So gelang es, die $\Delta\delta$ -Werte mit einer Genauigkeit von ± 0.02 ppm anzugeben. Eine Angabe von J/δ und damit der Kopplungskonstanten J war aber um so schwieriger, je kleiner $\Delta\delta$ wurde. In Tabelle 2 sind darum nur die mit einiger Sicherheit ermittelten Werte von $J(\text{HC}-\text{CH})$ angegeben. Die bisher in der Literatur enthaltenen Angaben weichen zum Teil von den hier beschriebenen stark ab. Das hat seinen Grund darin, daß sie bei niederen Frequenzen aufgenommen wurden, was die Auswertung erschwert.

2. Darstellung der Verbindungen

Die Trialkylborane und ihre Derivate³⁸ sowie alle bekannten Bor-Stickstoff-³⁹ und Bor-Sauerstoff-Verbindungen^{38,40} wurden nach Literaturvorschriften gewonnen. Die Mercaptoborane entstanden bei der Umsetzung der entsprechenden Borbromide mit $\text{Pb}(\text{SMe})_2$ ⁴¹. Über die Darstellung der Alkylborhalogenide und der Diborylamine wird an anderer Stelle berichtet⁴². Das Dimethylborazid stellte freundlicherweise Herr Dr. P. J. Paetzold, München, zur Verfügung.

Äthylbis(monomethylamino)boran. Zu einem Überschuß von MeNH_2 in 500 ml n-Pentan wurden in einer Std. bei -78° 12 g (108 mMol) EtBCl_2 getropft. Es bildete sich zunächst ein öliges, dann sehr harter Niederschlag. Nach einstündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde abgefrittet, das Pentan abdestilliert, wonach ohne Vorlauf 4.0 g (40% d.Th.) $\text{EtB}(\text{NHMe})_2$ vom Sdp. $47-48^\circ/50$ mm, $n_D^{20} = 1.4255$ übergangen. (Gef.: C, 47.73; H, 14.16; B, 10.85; N, 26.98. $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{BN}_2$ ber.: C, 48.05; H, 13.11; B, 10.82; N, 28.02%). Im flüssigen Rückstand befand sich B-Triäthylborazol, das im ^{11}B -NMR-Spektrum erkannt wurde.

Methylbis(monomethylamino)boran. In gleicher Weise wurde Methylborbis(monomethylamid) aus MeBBr_2 und MeNH_2 dargestellt⁴³.

Diäthyl(monomethylamino)boran. In 19 g (134 mMol) Et_2BNet_2 wurde langsam MeNH_2 eingeleitet. Die Flüssigkeit erwärmte sich anfänglich und wurde danach auf 90° erhitzt. In 4 Std. destillierten über eine Vigreux-Kolonnen 7 g (71% d.Th.) Et_2NH ab. Destillation der verbleibenden Flüssigkeit lieferte 9.5 g (72% d.Th.) Et_2BNHMe vom Sdp. $101^\circ/720$ mm, $n_D^{20} = 1.4149$. (Gef.: C, 60.65; H, 13.85; B, 10.68; N, 14.51. $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{BN}$ ber.: C, 60.66; H, 14.25; B, 10.93; N, 14.15%.)

Methyl(dimethylamino)fluoroboran. Bei -190° wurden zu 1.5 g (23 mMol) MeBF_2 2.3 g (20 mMol) $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ gefügt. Nach Auftauen auf -78° wurde durchmischt, wobei heftige Reaktion eintrat. Destillation ergab 3.0 g (85% d.Th.) $\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{F}$ vom Sdp. $44-46^\circ/720$ mm. (Gef.: B, 11.92; F, 21.02; N, 15.81. $\text{C}_3\text{H}_9\text{BFN}$ ber.: B, 12.21; F, 21.42; N, 15.80%.)

Methyl(dimethylamino)jodoboran. 1.44 g (12.7 mMol) $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ wurden bei -78° zu 3.55 g (12.7 mMol) MeBJ_2 getropft. Destillation ergab 3.1 g (62% d.Th.) $\text{MeB}(\text{NMe}_2)\text{J}$ vom Sdp. $149-151^\circ/760$ mm. (Gef.: B, 5.14; J, 63.60; N, 6.57. $\text{C}_3\text{H}_9\text{BJN}$ ber.: B, 5.49; J, 64.45; N, 7.12%.)

Methyl(dimethylamino)methoxyboran. 1.52 g (17 mMol) $\text{MeB}(\text{OMe})_2$ und 1.95 g (17 mMol) $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ wurden bei 0° vereinigt. Das gesamte Produkt destillierte bei 88° . Deshalb wurde auf eine Analyse verzichtet. $\delta^{11}\text{B} = -31.8$ ppm, $n_D^{20} = 1.3949$.

Diäthylmethoxyboran. Zu 19.3 g (137 mMol) Et_2BNet_2 und 4.22 g (132 mMol)

Methanol in Äther wurden 137 mMol 0.9 N HCl in Äther getropft. In sehr heftiger Reaktion bildete sich ein voluminöser Niederschlag von $\text{Et}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$. Nach dem Abfrühen ergab die Fraktionierung 7.0 g (51 % d.Th.) Et_2BOME vom Sdp. $85\text{--}86^\circ/720$ mm, $n_D^{20} = 1.3866$. (Gef.: B. 10.70. $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{BO}$ ber.: B. 10.82 %.) Die C/H-Analyse des ^{11}B -NMR-spektroskopisch reinen Produktes lieferte stets zu niedrige Werte.

Diäthyl-tert-butoxyboran. 9.3 g (66 mMol) Et_2BNEt_2 und 4.9 g (66 mMol) tert-Butanol wurden 2 Stdn. auf $100\text{--}150^\circ$ erhitzt. Dabei entwichen über eine kleine Kolonne 4.1 g (85 % d.Th.) HNEt_2 . Bei der Fraktionierung des Produktes destillierten bei $137\text{--}139^\circ/720$ mm 3.9 g (42 % d.Th.) $\text{Et}_2\text{BOCMe}_3$, $n_D^{20} = 1.4005$. (Gef.: C, 67.61; H, 13.89; B, 7.70. $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{BO}$ ber.: C, 67.64; H, 13.48; B, 7.62 %.)

Äthylbis(tert-butoxy)boran. 18.1 g (0.24 Mol) tert-Butanol und 19.0 g (0.24 Mol) Pyridin wurden in Chloroform bei -78° langsam mit 13.0 g (0.12 Mol) EtBCl_2 versetzt. Darauf wurde 11 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann das Chloroform abgezogen. Nach Zugabe von n-Pentan wurde vom kristallinen Niederschlag ($\text{Py}\cdot\text{HCl}$) abgefrittet. Fraktionierung des Filtrats lieferte 6.5 g (29 % d.Th.) $\text{EtB}(\text{OCMe}_3)_2$, Sdp. $43^\circ/9$ mm, $n_D^{20} = 1.3968$. (Gef.: C, 64.18; H, 12.39; B, 5.82. $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{BO}_2$ ber.: C, 64.54; H, 12.46; B, 5.81 %.)

Die Verbindungen $\text{MeB}(\text{OMe})\text{F}$ und $\text{MeB}(\text{OMe})\text{Cl}$ wurden durch Vereinigung äquimolarer Mengen von $\text{MeB}(\text{OMe})_2$ mit MeBF_2 bzw. MeBCl_2 bei tiefer Temperatur erhalten. Sie disproportionierten beim Versuch der Destillation in die Ausgangsverbindungen. Deshalb wurden nur die NMR-Spektren von den bis etwa 0° stabilen Rohprodukten aufgenommen.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Mittel zur Beschaffung der ^{11}B -Sende- und Meßeinheit und Herrn Prof. WIBERG für die Möglichkeit an einem A 60-A-NMR-Gerät der Fraunhofer-Gesellschaft e.V. zu messen. Den Herren G. PFAHLER, P. GRUNDKE und K. ZECHEL sei für ihre wertvolle Mithilfe bei den präparativen Arbeiten herzlich gedankt.

LITERATUR

- 1 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3353.
- 2 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1049.
- 3 B. P. DAILEY UND J. N. SHOOLERY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3977.
- 4 A. L. ALLRED UND E. G. ROCHOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5361.
- 5 A. L. ALLRED UND E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269.
- 6 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5983.
- 7 I. R. CAVANAUGH UND B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1099.
- 8 H. SPIESECKE UND W. G. SCHNEIDER, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 722.
- 9 M. P. BROWN UND D. E. WEBSTER, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 698.
- 10 J. LORBERTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 111.
- 11 *Varian-NMR-Spectra Catalog*, I (1962) und II (1963), Varian Associates, Palo Alto, California.
- 12 C. D. GOOD UND D. M. RITTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1162.
- 13 T. D. COYLE UND F. G. A. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4138.
- 14 K. ITO, M. WATANABE UND M. KUBO, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1043.
- 15 C. W. HEITSCH, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1019.
- 16 A. G. MASSEY UND A. J. PARK, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 218.
- 17 J. E. DEMOOR UND G. P. VAN DER KELEN, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 235.

- 18 A. GRACE UND P. POWELL, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1468.
 - 19 K. C. WILLIAMS UND T. L. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4134.
 - 20 A. G. MASSEY, E. W. RANDALL UND D. SHAW, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 263.
 - 21 A. G. MASSEY, E. W. RANDALL UND D. SHAW, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 379.
 - 22 O. OHASHI, Y. KURITA, T. TOTANI, H. WATANABE, T. NAKAGAWA UND M. KUBO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 35 (1962) 1317.
 - 23 L. H. TOPORCER, R. E. DESSY UND S. J. E. GREEN, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1649.
 - 24 R. R. HOLMES UND R. P. CARTER, JR., *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1146.
 - 25 H. J. BECHER UND H. T. BAECHLE, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2159.
 - 26 I. M. BUTCHER, W. GERRARD, J. B. LEANE UND E. F. MOONEY, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4528.
 - 27 G. E. RYSCHKEWITSCH, W. S. BREY UND A. SAJI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1010.
 - 28 W. S. BREY, M. E. FULLER, G. E. RYSCHKEWITSCH UND A. S. MARSHALL, *Advan. Chem. Series*, No. 42, Amer. Chem. Soc., Washington, 1964, p. 100.
 - 29 H. BAECHLE, H. J. BECHER, H. BEYER, W. S. BREY, J. W. DAWSON, M. E. FULLER UND K. NIEDENZU, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1065.
 - 30 E. F. MOONEY, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 1355.
 - 31 H. WATANABE, K. NAGASAWA, T. TOTANI, O. OHASHI UND M. KUBO, *Advan. Chem. Series*, No. 42, Amer. Chem. Soc., Washington, 1964, p. 108.
 - 32 P. L. CORIO, *Chem. Rev.*, (1960) 363.
 - 33 M. L. HUGGINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4123.
 - 34 J. A. POPLE, *Proc. Roy. Soc., Ser. A.*, 239 (1957) 550.
 - 35 H. O. PRITCHARD UND H. A. SKINNER, *Chem. Rev.*, (1955) 745.
 - 36 T. OSTDICK UND P. A. MCCUSKER, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 98.
 - 37 H. SCHMIDBAUR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2336.
 - 38 W. GERRARD, *The Organic Chemistry of Boron*, Academic Press, New York, 1961.
 - 39 K. NIEDENZU UND J. W. DAWSON, *Boron-Nitrogen-Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1965.
 - 40 H. STEINBERG, *Organoboron Chemistry*, Vol. 1, Interscience, New York, 1964.
 - 41 H. NÖTH, H. VAHRENKAMP UND K. ZECHEL, unveröffentlichte Ergebnisse.
 - 42 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, in Vorbereitung.
 - 43 H. NÖTH UND G. ABELER, unveröffentlicht, vgl. G. ABELER, *Dissertation*, Univ. München, 1967.
- J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 23-36