

Bor-Stickstoff-Verbindungen. LXVIII [1]

## Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an 1,3,2-Diazaboracycloalkanen und Phenylboranderivaten

Von K. NIEDENZU, K.-D. MÜLLER, W. J. LAYTON und L. KOMOROWSKI

Lexington, Kentucky (USA), Department of Chemistry, University of Kentucky

**Inhaltsübersicht.** Die  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungsdifferenz  $\Delta\delta = \delta(\text{NCH}_2) - \delta(\text{NCH}_3)$  von 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaboracycloalkanen ist ebenso von der Ringgröße abhängig wie die entsprechende Differenz der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen. Zwischen  $\delta_{11\text{B}}$  und  $\delta_{13\text{C}}$  des borgebundenen Phenylkohlenstoffatoms von Phenylboranderivaten besteht keine direkte Beziehung, doch zeigt sich ein stereochemischer Effekt auf die Absolutwerte von  $\delta_{13\text{C}}$ . Mit Hilfe  $^{13}\text{C}$ -kernmagnetischer Messungen lassen sich Konformationsisomere von Bis(methylamino)phenylboran und N-Trimethyl-B-triphenylborazin bei tiefen Temperaturen nachweisen und auch der pseudoaromatische Charakter von 1,3,2-Diazaborolinen bestätigen.

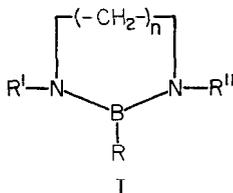
### Boron-Nitrogen Compounds. LXVIII.

#### Nuclear Magnetic Resonance Studies on 1,3,2-Diazaboracycloalkanes and Phenylborane Derivatives

**Abstract.** The  $^1\text{H}$  chemical shift differences  $\Delta\delta = \delta(\text{NCH}_2) - \delta(\text{NCH}_3)$  of 1,3-dimethyl-1,3,2-diazaboracycloalkanes as well as the corresponding differences of  $^{13}\text{C}$  chemical shifts are dependent upon the ring size. No simple correlation exists between  $\delta_{11\text{B}}$  and  $\delta_{13\text{C}}$  of the boron-bonded phenyl carbon atom of phenylborane derivatives, although stereochemical factors appear to influence the absolute values of  $\delta_{13\text{C}}$ .  $^{13}\text{C}$  Nuclear magnetic resonance measurements permit the observation of conformational isomers of bis(methylamino)phenylborane and N-trimethyl-B-triphenylborazine at low temperatures and confirm the pseudoaromatic nature of the 1,3,2-diazaboroline ring system.

#### Einleitung

Vor etwa zwanzig Jahren wurde erstmals eine heterocyclische Verbindung mit Bor, Stickstoff und Kohlenstoff als Ringgliedern beschrieben [2]; seitdem ist die Chemie derartiger Substanzen schon recht eingehend untersucht worden [3]. Neben den Borazaromaten wurden dabei den 1,3,2-Diazaboracycloalkanen der allgemeinen Struktur I besondere Aufmerksamkeit gewidmet [4].



Mit der Entwicklung neuer Synthesemethoden wurde diese Verbindungsklasse leicht zugänglich, eine Vielzahl neuer Substanzen konnte hergestellt und ihr chemisches Verhalten untersucht werden. Die Schwingungsspektren verschiedener 1,3,2-Diazaboracycloalkane wurden eingehend diskutiert [2, 5—8] und  $^1\text{H}$ -kernmagnetische Untersuchungen beschäftigen sich im wesentlichen mit der Ringkonformation solcher Systeme [9, 10]. Daneben sind die Röntgenstrukturanalyse einer Verbindung [11] und Elektronenbeugungsdaten zweier 1,3,2-Diazaboracycloalkane bekannt [12, 13]; außerdem wurden  $^{11}\text{B}$ - sowie  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzspektren der Verbindungsklasse zusammenfassend diskutiert [14]. Eine systematische Auswertung weiterer Daten steht aber noch aus. Hierzu wird im folgenden versucht, eine kritische Betrachtung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzdaten zu geben.

### $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren von 1,3-Dimethyl-2-diazaboracycloalkanen

In Tab. 1 sind  $^1\text{H}$ -Kernresonanzdaten einer Reihe borsubstituierter 1,3-Dimethyl-2-diazaboracyclopentane  $\text{RB}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-)_2$  der Struktur I mit  $n = 2$  aufgeführt; eine entsprechende Zusammenstellung der Daten von 1,3-Dimethyl-2-diazaboracyclohexanen  $\text{RB}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-)_2\text{CH}_2$  (I,  $n = 3$ ) findet sich in Tab. 2.

Die Verbindungen wurden hierbei nach zunehmender Verschiebung der N-Methylenprotonensignale  $\delta(\text{NCH}_2)$  zu tieferem Feld geordnet, die hier eine direkte Folge der exocyclischen Borsubstituenten sein sollte. Qualitativ ist dieser Einfluß bei beiden Verbindungsreihen einander recht ähnlich und läuft gleichsinnig mit der Verschiebung der N-Methylprotonen  $\delta(\text{NCH}_3)$ .

Tabelle 1 Chemische Verschiebungen  $\delta_{1\text{H}}$  der  $\text{NCH}_2$ - und  $\text{NCH}_3$ -Protonen in 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaboracyclopentanen  $\text{RB}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-)_2$  in ppm bezogen auf Tetramethylsilan = 0

R	$\delta(\text{NCH}_2)$	$\delta(\text{NCH}_3)$	$\Delta\delta$
$\text{N}(\text{CH}_3)_2^{\text{a}}$	2,98	2,57	0,41
$\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2^{\text{b}}$	3,00	2,63	0,37
$\text{CH}_3^{\text{c}}$	3,07	2,58	0,49
$\text{H}^{\text{d}}$	3,23	2,73	0,50
$\text{OCH}_3^{\text{e}}$	3,24	2,82	0,42
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^{\text{f}}$	3,24	2,73	0,51
$\text{C}_6\text{H}_5^{\text{g}}$	3,25	2,69	0,56
$\text{Cl}^{\text{h}}$	3,51	2,96	0,55
$\text{SCH}_3^{\text{i}}$	3,58	3,05	0,53
$\text{Br}^{\text{h}}$	3,73	3,17	0,56
$\text{J}^{\text{h}}$	4,01	3,43	0,58

<sup>a</sup>) [15]  $\delta(\text{NCH}_3) = 2,64$  ppm (in Neopentan); <sup>b</sup>) [16]; <sup>c</sup>) [15]  $\delta(\text{BCH}_3) = 0,04$  ppm (in Neopentan); <sup>d</sup>) [17]; <sup>e</sup>) Reinsubstanz; Tetramethylsilan als externer Standard; <sup>f</sup>) [18]; <sup>g</sup>) Reinsubstanz [9]; <sup>h</sup>) [1]; <sup>i</sup>) [19].

Tabelle 2 Chemische Verschiebungen  $\delta_{\text{H}}$  der  $\text{NCH}_2$ - und  $\text{NCH}_3$ -Protonen in 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaboracyclohexanen  $\text{RB}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-)_2\text{CH}_2$  in ppm bezogen auf Tetramethylsilan = 0

R	$\delta(\text{NCH}_2)$	$\delta(\text{NCH}_3)$	$\Delta\delta$
$\text{CH}_3^{\text{a}}$ )	2,73	2,55	0,18
$\text{OCH}_3^{\text{b}}$ )	2,73	2,49	0,24
$\text{H}^{\text{c}}$ )	2,76	2,67	0,09
$\text{N}(\text{CH}_3)_2^{\text{d}}$ )	2,78	2,54	0,24
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3^{\text{e}}$ )	2,83	2,73	0,10
$\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2^{\text{f}}$ )	2,85	2,73	0,12
$\text{C}_6\text{H}_5^{\text{g}}$ )	2,92	2,47	0,45
$\text{SCH}_3^{\text{f}}$ )	2,98	2,87	0,11
$\text{Cl}^{\text{h}}$ )	3,33	3,13	0,20
$\text{Br}^{\text{h}}$ )	3,52	3,35	0,17
$\text{J}^{\text{h}}$ )	3,72	3,60	0,12

<sup>a</sup>) in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta(\text{CCH}_2\text{C}) = 1,77$  ppm;  $\delta(\text{BCH}_3) = 0,17$  ppm; <sup>b</sup>) Reinsubstanz:  $\delta(\text{CCH}_2\text{C}) = 1,70$  ppm;  $\delta(\text{OCH}_3) = 3,42$  ppm; <sup>c</sup>) [17]; <sup>d</sup>) [15]  $\delta(\text{NCH}_3) = 2,54$  ppm,  $\delta(\text{CCH}_2\text{C}) = 1,68$  ppm (in Neopentan); <sup>e</sup>) [18]  $\delta(\text{CCH}_2\text{C}) = 1,88$  ppm (in  $\text{CCl}_4$ ); <sup>f</sup>) [1]; <sup>g</sup>) in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta(\text{CCH}_2\text{C}) = 1,90$  ppm; <sup>h</sup>) [19].

Die Elektronegativität des exocyclischen Borsubstituenten scheint nach den hier vorliegenden Daten kein dominierender Faktor für die Absolutwerte der chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{H}}$  zu sein, wie dies schon früher an Hand von  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzdaten vermutet wurde [4]. Man muß deshalb annehmen, daß der Verschiebungseffekt zu einem wesentlichen Anteil sterischer Natur ist. Damit im Einklang steht auch die Beobachtung, daß sowohl  $^{11}\text{B}$ - als auch  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzwerte der 1,3,2-Diazaboracyclopentane wie auch  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzdaten an 1,3,2-Diazaboracyclohexanen weniger mit denen der chemisch verwandten Bis(dialkylamino)borane  $\text{R}'\text{B}(\text{NR}_2)_2$  sondern eher mit denen entsprechender Borazine  $(-\text{BR}'-\text{NR}-)_3$  verglichen werden können. Berücksichtigt man hier als weiteren Faktor die Differenz  $\Delta\delta = \delta(\text{NCH}_2) - \delta(\text{NCH}_3)$ , so zeigt sich ein deutlicher Einfluß der Ringgröße auf den Wert von  $\Delta\delta$ . Während die in Tab. 1 und 2 zusammengestellten Daten der beiden Verbindungsreihen einen nahezu parallelen Gang der Absolutwerte der chemischen Verschiebungen mit den Borsubstituenten zeigen, so spiegelt die Differenz  $\Delta\delta$  eine deutliche Abhängigkeit dieser Werte von der Ringgröße wieder. In den 1,3,2-Diazaboracyclopentanen überstreicht  $\Delta\delta$  einen Bereich von 0,37 bis 0,58 ppm, also im Mittel  $0,48 \pm 0,10$  ppm. In den entsprechenden sechsgliedrigen Ringsystemen liegt  $\Delta\delta$  zwischen 0,09 und 0,45 ppm; vernachlässigt man den Wert für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-)_2\text{CH}_2$ , so ist bei letzteren der Schwankungsbereich für  $\Delta\delta$  nur etwa  $0,16 \pm 0,07$  ppm. Die  $\Delta\delta$ -Werte für das fünfgliedrige Ringsystem betragen somit etwa das drei- bis fünffache der Werte der entsprechenden 1,3,2-Diazaboracyclohexane. Dies dürfte eine eindeutige Folge sterischer Effekte sein, wie die folgenden Bindungswinkel [12, 13] andeuten:

	$\text{ClB}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-)_2$	$\text{ClB}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-)_2\text{CH}_2$
$\star \text{ N}-\text{B}-\text{N}$	110,8°	120,8°
$\star \text{ B}-\text{N}-\text{C}(\text{H}_2)$	108,6°	121,6°
$\star \text{ B}-\text{N}-\text{C}(\text{H}_3)$	128,0°	124,1°

Leider sind von entsprechenden 1,3,2-Diazaboracycloheptanen (I, n = 4) nicht genügend Vergleichsverbindungen und keine Strukturdaten bekannt. Doch liegt der  $\Delta\delta$ -Wert von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_2$  mit 0,67 ppm wiederum in einem anderen Bereich als die Werte der entsprechenden fünf- bzw. sechsgliedrigen Ringsysteme.

### $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren von 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaboracycloalkanen

Die  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzdaten  $\delta(\text{NCH}_2)$  und  $\delta(\text{NCH}_3)$  der bisher untersuchten 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaboracycloalkane sind in Tab. 3 und 4 zusammengestellt. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale erscheinen in den Protonen-entkoppelten Spektren als scharfe Singulets. Bei Protonenkopplung wird für die  $(\text{NCH}_2)$ -Signale eine Aufspaltung in ein Quartett mit einer Kopplungskonstanten  $^3\text{J}_{\text{CNCH}} < 4$  Hz beobachtet, die durch die Kopplung der Methylprotonen mit den Methylenkohlenstoffatomen verursacht wird. Die umgekehrte Kopplung der Methylenprotonen mit den N-Methylkohlenstoffatomen ist dagegen so gering, daß eine Feinkopplungskonstante nicht bestimmt werden konnte.

Der Einfluß der Borsubstituenten R auf die Absolutwerte der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebung der  $\text{NCH}_2$ - und  $\text{NCH}_3$ -Kohlenstoffatome ist deutlich geringer als der im vorstehenden besprochene Einfluß der Substituenten auf die Protonenresonanzsignale der 1,3-Dimethyl-2-diazaboracycloalkane. Die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der fünfgliedrigen Ringsysteme überstreichen nur den Bereich von 50,3 bis 52,9 ppm, die der 1,3,2-Diazaboracyclohexane schwanken zwischen 46,7 und 50,6 ppm. Auch hier sind, wie schon in den  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren, die  $(\text{NCH}_2)$ -Resonanzsignale der 1,3,2-Diazaboracyclopentane bei tieferem Feld

Tabelle 3 Chemische Verschiebungen  $\delta_{^{13}\text{C}}$  der  $\text{NCH}_2$ - und  $\text{NCH}_3$ -Kohlenstoffatome in 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaboracyclopentanen  $\text{RB}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-)_2$  in ppm bezogen auf Tetramethylsilan = 0; Kopplungskonstanten  $^1\text{J}_{\text{CH}}$  in Hz

R	$\delta(\text{NCH}_2)$	$^1\text{J}_{\text{CH}}$	$\delta(\text{NCH}_3)$	$^1\text{J}_{\text{CH}}$	$\Delta\delta$
$\text{Br}^{\text{a}}$ )	50,3	141	33,3	135	17,1
$\text{Cl}^{\text{a}}$ )	50,4	139	33,0	135	17,4
$\text{OCH}_3^{\text{b}}$ )	50,6	140	33,4	133	17,2
$\text{SCH}_3^{\text{c}}$ )	51,2	139	33,5	134	17,7
$\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2^{\text{c}}$ )	51,3	137	33,7	133	17,6
$\text{H}^{\text{a}}$ )	51,5	136	33,7	133	17,8
$\text{C}_6\text{H}_5^{\text{d}}$ )	51,5	139	34,3	133	17,1
$\text{C}(\text{CH}_3)_3^{\text{e}}$ )	52,9	138	35,7	133	17,2

<sup>a</sup>) in  $\text{CDCl}_3$ ; <sup>b</sup>) in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta(\text{OCH}_3) = 52,8$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 141$  Hz; <sup>c</sup>) [1]; <sup>d</sup>) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-41^\circ\text{C}$  [20]; <sup>e</sup>) in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3) = 29,5$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 125$  Hz;  $\delta(\text{BCl}) = 17,7$  ppm bei  $-35^\circ\text{C}$ .

Tabelle 4 Chemische Verschiebungen  $\delta_{\text{aC}}$  der  $\text{NCH}_2$ - und  $\text{NCH}_3$ -Kohlenstoffatome in 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaboracyclohexanen  $\text{RB}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-)_2\text{CH}_2$  in ppm bezogen auf Tetramethylsilan = 0; Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{CH}}$  in Hz

R	$\delta (\text{NCH}_2)$	$^1J_{\text{CH}}$	$\delta (\text{NCH}_3)$	$^1J_{\text{CH}}$	$\Delta\delta$
H <sup>a)</sup>	46,7	135	40,6	133	6,1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>b)</sup>	48,2	133	39,3	133	8,9
CH <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	48,8	136	38,5	133	10,3
OCH <sub>3</sub> <sup>d)</sup>	49,5	135	36,1	133	13,4
NH-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>e)</sup>	50,2	134	37,0	133	13,2
SCH <sub>3</sub> <sup>e)</sup>	50,6	132	39,7	133	10,9

<sup>a)</sup> in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta (\text{CCH}_2\text{C}) = 26,9$  ppm,  $^1J_{\text{CH}} = 125$  Hz; <sup>b)</sup> in  $\text{CDCl}_3$  [16];  $\delta (\text{CCH}_2\text{C}) = 26,6$  ppm  $^1J_{\text{CH}} = 125$  Hz; <sup>c)</sup> in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta (\text{CCH}_2\text{C}) = 27,0$  ppm,  $^1J_{\text{CH}} = 125$  Hz;  $\delta (\text{BC}) = -2,5$  ppm bei  $-33^\circ\text{C}$ ; <sup>d)</sup> in  $\text{CDCl}_3$ ;  $\delta (\text{CCH}_2\text{C}) = 27,1$  ppm,  $^1J_{\text{CH}} = 125$  Hz;  $\delta (\text{OCH}_3) = 53,2$  ppm,  $^1J_{\text{CH}} = 140$  Hz; <sup>e)</sup> [1].

als die entsprechenden Signale der sechsgliedrigen Heterocyclen, während die  $(\text{NCH}_3)$ -Signale der letzteren durchweg bei tieferem Feld auftreten als die der entsprechenden 1,3,2-Diazaboracyclopentane.

Auch für die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen scheint die Differenz  $\Delta\delta$  eine Abhängigkeit von der Ringgröße zu zeigen. Sie beträgt für die 1,3,2-Diazaboracyclopentane etwa  $17,5 \pm 0,4$  ppm, während sie in den sechsgliedrigen Heterocyclen bei etwa  $9,5 \pm 4$  ppm liegt. Der auffallend geringe Schwankungsbereich von  $\Delta\delta$  bei den 1,3,2-Diazaboracyclopentanen deutet auf eine nur geringfügige Beeinflussung der Ringkohlenstoffe durch den Borsubstituenten, während bei den 1,3,2-Diazaboracyclohexanen offensichtlich stärkere Wechselwirkungen vorhanden sind. Anscheinend zeigt sich hier die im Fünfring größere Ringspannung, die sich auch aus den oben erwähnten Strukturdaten ergibt. Für das 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,3,2-diazaboracycloheptan wurde  $\Delta\delta$  mit 11,0 ppm gefunden.

### Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an 2-Phenyl-1,3,2-diazaboracycloalkanen

Ausgewählte kernresonanzspektroskopische Daten einiger 2-Phenyl-1,3,2-diazaboracycloalkane (I,  $n = 2, 3, 4$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}', \text{R}'' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta_{1\text{H}}$  der anularen  $\text{NCH}_2$ -Protonen erweisen sich dabei für konstante Ringgröße praktisch unabhängig von  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$ . Andererseits reflektieren die hier aufgeführten Werte die Ringgröße; so findet sich für  $n = 2$  stets  $\delta(\text{NCH}_2, \text{anular}) = 3,2 \pm 0,1$  ppm, für  $n = 3$  ist  $\delta = 2,9 \pm 0,05$  ppm, und für  $n = 4$  ist  $\delta = 3,2 \pm 0,1$  ppm.

Dagegen zeigen die chemischen Verschiebungen  $\delta_{13\text{C}}$  der anularen  $\text{NCH}_2$ -Kohlenstoffatome eine klare Abhängigkeit von  $\text{R}'$  bzw.  $\text{R}''$ . Besonders deutlich ist dies im Fall von 1-Methyl-2-phenyl-1,3,2-diazaboracyclopentan. Während sich

Tabelle 5 Ausgewählte Werte der chemischen Verschiebungen von 2-Phenyl-1,3,2-diazaboracycloalkanen (alle Werte in ppm bezogen auf Tetramethylsilan = 0; Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{CH}}$  in Hz (in Klammern); Strukturabbildung s. o.)

Verbindung			$\delta_{1\text{H}}$	$\delta_{13\text{C}}$	
n	R'	R''	$\delta(\text{NCH}_2, \text{anular})$	$\delta(\text{NC}, \text{anular})$	$\delta(\text{NC}, \text{exocyclisch})$
2	H	$\text{CH}_3$	32,7	52,9 (139)	33,3 (133)
				42,4 (139)	—
2	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	32,5	51,5 (139)	34,3 (133)
2	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	3,16	48,2 (137)	41,4 (133)
3	H	H	2,92	39,7 (136)	—
3	H	$\text{CH}_3$	2,95	nicht vermessen	
3	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	2,92	48,2 (133)	39,3 (133)
3	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	2,95	45,6 (133)	45,0 (131)
4	H	H	3,28	nicht vermessen	
4	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	3,20	50,9 (133)	39,7 (133)
4	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	3,16	47,6 (133)	46,5 (133)

hier für die  $\text{NCH}_2$ -Protonen nur ein scharfes Singulett findet, treten im  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektrum zwei voneinander verschiedene Resonanzsignale für die beiden anularen Methylenkohlenstoffe auf; auf Grund der Feinkopplung läßt sich dabei das mit einer chemischen Verschiebung  $\delta_{13\text{C}} = 52,9$  ppm gefundene Signal dem an die N-Methylgruppe gebundenem Methylenkohlenstoff zuordnen.

Ersatz einer exocyclischen Methylgruppe durch  $\text{C}_2\text{H}_5$  führt zu einer Hochfeldverschiebung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignale der anularen N-Methylengruppen. Die Differenz  $\Delta\delta = \delta(\text{NCH}_2, \text{anular}) - \delta(\text{NCH}_2, \text{exocyclisch})$  scheint ebenfalls ein Maß für die Ringgröße zu sein. So beträgt für die 1,3-Diäthyl-2-phenyl-1,3,2-diazaboracycloalkane mit  $n = 2$  die Differenz  $\Delta\delta = 6,8$  ppm, für  $n = 3$  ist sie 0,6 ppm und für  $n = 4$  wird der Wert 1,1 ppm gefunden. Ob dies auch für andersartige Borsubstituenten gilt, läßt sich mangels ausreichenden Vergleichsmaterials derzeit noch nicht übersehen.

### $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren von Phenylboranderivaten

Zwischen den chemischen Verschiebungen  $\delta_{11\text{B}}$  und  $\delta_{13\text{C}}$  der borständigen Methylgruppe von Methylboranen besteht eine lineare Beziehung [21]; ein entsprechender Zusammenhang von  $\delta_{11\text{B}}$  und  $\delta_{13\text{C}}$  des ans Bor gebundenen Kohlenstoffatoms von Phenylboranderivaten konnte dagegen nicht gefunden werden [20]. Zur Erklärung dieser unterschiedlichen Beobachtungen lassen sich sowohl sterische als auch elektronische Faktoren — bedingt durch die Natur der Phenylgruppe — heranziehen. So ist schon lange bekannt, daß eine borständige Phenylgruppe in Abhängigkeit von den weiteren Borsubstituenten als Elektronendonator

Tabelle 6  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -chemische Verschiebungen der  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$ -Gruppe ausgewählter Phenylboranderivate (Kopplungskonstanten  $^1\text{J}_{\text{CH}}$  in Hz)

Lfd. Nr.	Verbindung	$^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen in ppm						$\delta_{11\text{B}}$ in ppm	
		(B)C	ortho-C	$^1\text{J}_{\text{CH}}$	meta-C	$^1\text{J}_{\text{CH}}$	para-C		$^1\text{J}_{\text{CH}}$
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OCH}_3)_2^{\text{a}}$	131,8	127,0	161	132,9	159	129,1	160	-30,2
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OH})_2^{\text{b}}$	132,2	127,6		133,7		130,5		-32,2
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{S}-\text{CH}_2-)_2^{\text{c}}$	132,6	127,4	160	134,4	158	131,4	160	-66,0
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{O}-\text{CH}_2-)_2\text{CH}_2^{\text{d}}$	132,8	127,6	160	133,7	157	130,8	160	-27,0; -27,7
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-)_2^{\text{e}}$	134,3	127,7	158	132,3	157	129,7	160	-31,1; -32,2
6	$(-\text{BC}_6\text{H}_5-\text{O}-)_2^{\text{f}}$	134,3	127,4	161	133,6	158	130,3	159	-29,0
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{NC}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-)_2^{\text{g}}$	134,8	127,7	158	132,9	155	127,7	158	-31,5
8	$(-\text{BC}_6\text{H}_5-\text{NH}-)_2^{\text{h}}$	135,4	127,9	158	132,3	157	129,7	160	-33,8
9	$(-\text{BC}_6\text{H}_5-\text{NCH}_3-)_2^{\text{i}}$	135,6	128,4		133,3		129,0		-37,7
		136,1							
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{S}-\text{CH}_2-)_2\text{CH}_2^{\text{k}}$	137,9	127,7	160	131,3	158	131,0	160	-58,7
11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{SCH}_3)_2^{\text{k}}$	138,1	127,8	158	131,5	160	129,4	160	-64,7
12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{NH}-\text{CH}_2-)_2\text{CH}_2^{\text{l}}$	138,1	127,6	160	131,1	156	128,5	160	-27,1m); -28,7
13	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHCH}_3)_2^{\text{o}}$	140,0	127,7	160	132,8	156	127,7	160	-30,4p)
14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-)_2\text{CH}_2^{\text{q}}$	140,0	127,5	158	132,3	159	126,8	158	-32,5; -29,0e)
15	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{NC}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-)_2\text{CH}^{\text{r}}$	140,8	127,5	158	131,6	156	126,7	159	-29,4
16	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_2^{\text{u}}$	140,8	127,4	157	134,2	156	127,4	157	-32,5
17	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2^{\text{v}}$	141,2	127,4		134,0		127,4		-32,4
18	$\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{NC}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_2^{\text{w}}$	142,1	127,3	158	132,8	159	127,3	158	-31,9

a) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-49^\circ\text{C}$ ; 9,5 s Pulsverzögerung;  $\delta(\text{OCH}_3) = 51,8$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 143$  Hz; b) in  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{D}_2\text{O}$  bei  $-41^\circ\text{C}^{14}$ ;  $\delta_{11\text{B}}$ : [24]; c) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-49^\circ\text{C}$ ;  $\delta(\text{SCH}_3) = 37,7$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 143$  Hz; d) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-49^\circ\text{C}$ ;  $\delta(\text{OCH}_2) = 63,3$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 146$  Hz;  $\delta(\text{CCH}_2\text{C}) = 28,8$  ppm,  $^1\text{C}_{\text{CH}} = 128$  Hz;  $\delta_{11\text{B}}$  [10]; e) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-41^\circ\text{C}$  [16];  $\delta_{11\text{B}}$ : [25]; f) in  $\text{THF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-34^\circ\text{C}$  [16];  $\delta_{11\text{B}}$ : [26]; g) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-31^\circ\text{C}$ ; h) in  $\text{THF}/\text{CDCl}_3$  bei  $-43^\circ\text{C}$  [16];  $\delta_{11\text{B}}$ : [27]; i) in Dimethylformamid-d<sub>7</sub> bei  $-31^\circ\text{C}$ ;  $\delta_{11\text{B}}$ : [28]; k) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-31^\circ\text{C}$ ; l) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-32^\circ\text{C}$ ; m) [29]; o) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-33^\circ\text{C}$ ; p) [30]; q) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-50^\circ\text{C}$  [20]; r) [20]; t) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-38^\circ\text{C}$ ;  $\delta(\text{CCH}_2\text{C}) = 27,1$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 126$  Hz;  $\delta(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 15,4$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 125$  Hz; u) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-43^\circ\text{C}$ ;  $\delta(\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}) = 25,8$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 126$  Hz; v) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-50^\circ\text{C}$  [16];  $\delta(\text{NCH}_2) = 41,0$  ppm; w) in  $\text{CDCl}_3$  bei  $-38^\circ\text{C}$ ;  $\delta(\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}) = 27,4$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 126$  Hz;  $\delta(\text{NCH}_2\text{CH}_2) = 16,4$  ppm,  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 125$  Hz

oder -akzeptor wirken kann [22, 23]. Zu einer Entscheidung, welche Faktoren im einzelnen die oben erwähnten chemischen Verschiebungen einer  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$ -Gruppe beeinflussen, bedarf es dementsprechend nicht nur einer sorgfältigen Auswahl, sondern auch einer großen Anzahl von Vergleichsverbindungen. Im Hinblick auf die auch im vorstehenden beobachtete gewisse Sonderstellung von Phenylboranderivaten, wurden zusätzliche Daten über derartige Verbindungen zusammengetragen, von denen sich eine Auswahl in Tab. 6 findet. Die Substanzen wurden nach den  $\delta_{13\text{C}}$ -Werten des borgebundenen Phenylkohlenstoffatoms geordnet.

Eine eindeutige Beziehung zwischen  $\delta_{13\text{C}}$  des an das Bor gebundenen Phenylkohlenstoffatoms und  $\delta_{11\text{B}}$  läßt sich wiederum nicht erkennen. Betrachtet man aber die  $\delta_{13\text{C}}$ -Werte chemisch verwandter Verbindungen, also beispielsweise solcher mit einer  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BN}_2$ -Einheit, so fallen die Werte in zwei Gruppen mit  $\delta_{13\text{C}}$  von etwa 134 bis 135 ppm (Verbindungen Nr. 5, 7, 8 und 9 der Tab. 6) bzw. 138 bis 142 ppm (Verbindungen Nr. 12 bis 18). Bei der ersten Gruppe handelt es sich zweifelsohne um Verbindungen mit einer relativ starren  $\text{BN}_2$ -Einheit, während man in der zweiten Gruppe ein relativ freie Beweglichkeit aller Borsubstituenten zur Einstellung der jeweils günstigsten Bindungswinkel annehmen darf. Ein ähnlicher Zusammenhang läßt sich bei den Verbindungen mit einem  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BS}_2$ -Gerüst erkennen, während das Bild bei entsprechenden  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}_2$ -Derivaten nicht klar ist, insbesondere da es nicht gelang, das Resonanzsignal des borständigen Kohlenstoffatoms in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{O}-\text{CH}_2-)_2$  aufzufinden.

Das  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektrum von Bis(methylamino)phenylboran  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$  zeigt bei einer Meßtemperatur von  $-33^\circ\text{C}$  zwei Resonanzsignale für die Methylgruppen bei 30,2 bzw. 27,5 ppm, während bei  $+38^\circ\text{C}$  nur ein einziges Signal mit einer chemischen Verschiebung von 28,9 ppm beobachtet wird. Das Auftreten zweier Resonanzsignale bei tiefer Temperatur dürfte auf ein Einfrieren zweier Konformationsisomere zurückzuführen sein. Eine ähnliche Aufspaltung sowohl des Methylkohlenstoffsignals als auch des borständigen Phenylkohlenstoffsignals konnte im  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektrum von N-Trimethyl-B-triphenyl-borazin ( $-\text{NCH}_3-\text{BC}_6\text{H}_5-$ ) $_3$  bei  $-31^\circ\text{C}$  beobachtet werden; hier ist  $\delta(\text{NC}) = 25,0$  bzw. 26,8 ppm und  $\delta(\text{BC}) = 135,4$  bzw. 136,1 ppm. Somit zeigen sich auch hier Konformationsisomere, wie das bereits früher [31] auf Grund der UV-Spektren einiger Borazine gefordert wurde.

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{14}\text{N}$ -Kernresonanzspektren von 1,3-Dimethyl-2-phenyl- bzw. 2-t-butyl-1,3,2-diazaborolin sowie MO-Rechnungen an diesem Ringsystem zeigen einen pseudoaromatischen Charakter für den  $\text{BN}_2\text{C}_2$ -Heterocyclus dieser Verbindungen [25]. Dies steht im Einklang mit  $^{13}\text{C}$ -kernmagnetischen Messungen. So wird für die anularen Kohlenstoffatome der beiden erwähnten 1,3,2-Diazaboroline  $\delta_{13\text{C}} = 118,1$  ppm (Phenylderivat) bzw. 117,9 ppm (t-Butylderivat) mit einer Kopplungskonstanten  $^1\text{J}_{\text{CH}} = 182$  Hz gefunden. Diese Werte liegen im Bereich der  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen anderer heterocyclischer pseudoaromatischer Verbindungen. So finden sich für Imidazol  $\delta(\text{C}^{4,5}) = 121,2$  ppm ( $^1\text{J}_{\text{CH}} = 189$  Hz) und  $\delta(\text{C}^2) = 134,7$  ppm ( $^1\text{J}_{\text{CH}} = 205$  Hz,  $^3\text{J}_{\text{CNCH}} = 9,1$  Hz). Für das 2-Phenylderivat konnte kein (B) $^{13}\text{C}$ -Resonanzsignal zugeordnet werden, während das der t-Butylverbindung bei  $-42^\circ\text{C}$  als breites, intensitätsschwaches Singulett bei 17,6 ppm auftritt. Die Werte für  $\delta(\text{NCH}_3)$  betragen 33,5 ppm ( $^1\text{J}_{\text{CH}} = 136$  Hz) bzw. 35,1 ppm ( $^1\text{J}_{\text{CH}} = 135$  Hz) für die Phenyl- bzw. t-Butylverbindung;  $\delta_{13\text{C}}$  der Methylkohlenstoffatome der t-Butylgruppe ist 29,8 ppm ( $^1\text{J}_{\text{CH}} = 124$  Hz).

## Experimenteller Teil

Die  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian-Spektrometer Modell T-60 bei  $38^\circ\text{C}$  aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta_{1\text{H}}$  sind gegen Tetramethylsilan als internen Standard unter Verwendung eines positiven Vorzeichens für Tieffeldverschiebung angegeben.  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian-Spektrometer CFT-20 unter Benutzung von Tetramethylsilan als Standard aufgenommen und positive Vorzeichen bedeuten Tieffeldverschiebung. Als sekundäres Referenzsignal wurde  $\text{CDCl}_3$  bei  $-76,9$  ppm verwendet; als Locksignal dienten die deuterierten Lösungsmittel. Die chemischen Verschiebungen  $\delta_{11\text{B}}$  sind in ppm gegen Bortrifluorid-Ätherat als Standard mit negativem Vorzeichen für Tieffeldverschiebung angegeben.

1,3,2-Diazaboracycloalkane wurden nach den entsprechenden Literaturvorschriften hergestellt [3].  $\text{CH}_3\text{OB}(-\text{NCH}_3-\text{CH}_2-)_2\text{CH}_2$  wurde durch Umsetzung der 2-Hydroverbindung mit überschüssigem  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei Raumtemperatur und anschließende fraktionierte Destillation ( $\text{Kp}_{-25} = 73^\circ\text{C}$ ) erhalten. Die Phenylboranderivate wurden nach den jeweils angegebenen Literaturvorschriften hergestellt:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{S}-\text{CH}_2-)_2$  [32],  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{O}-\text{CH}_2-)_2\text{CH}_2$  [33],  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(-\text{S}-\text{CH}_2-)_2\text{CH}_2$  [32],  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{NHCH}_3)_2$  [34],  $(-\text{NCH}_3-\text{BC}_6\text{H}_5-)_3$  [35]. Die Umsetzung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  bzw.  $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$  ergab  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  ( $\text{Kp}_{-4} = 39-40^\circ\text{C}$ ) und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  ( $\text{Kp}_{-2} = 89^\circ\text{C}$ ; [36]:  $\text{Kp}_{0,1} = 53-54^\circ\text{C}$ ). Die 1,3,2-Diazaboroline sind an anderer Stelle [25] beschrieben.

Der eine von uns (K.-D. M.) dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst, ein anderer (L. K.) für Beurlaubung von der Technischen Universität Wroclaw (Polen), Institut für Organische und Physikalische Chemie. Diese Arbeit wurde teilweise durch das Kentucky Tobacco and Health Research Institute unterstützt.

**Literatur**

- [1] LXVII. Mitteilung: K. NIEDENZU u. B. K. CHRISTMAS, *Z. anorg. allg. Chem.* **439**, 103 (1978).  
[2] J. GOUBEAU u. A. ZAPPEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **279**, 38 (1955).  
[3] U. W. GERWARTH, B. MATTHIASCH u. K. D. MÜLLER in: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.-Werk zur 8. Auflage, Bd. 13, Borverbindungen, Teil 1*, 88/244 (1974).  
[4] K. NIEDENZU u. C. D. MILLER, *Fortschr. chem. Forschung* **15** (2), 191 (1970).  
[5] J. GOUBEAU u. H. SCHNEIDER, *Liebigs Ann. Chem.* **675**, 1 (1964).  
[6] K. NIEDENZU, J. W. DAWSON u. P. FRITZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **342**, 297 (1966).  
[7] J. W. DAWSON, P. FRITZ u. K. NIEDENZU, *J. Organomet. Chem.* **5**, 211 (1966).  
[8] K. NIEDENZU u. P. FRITZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **344**, 329 (1966).  
[9] K. NIEDENZU, C. D. MILLER u. S. L. SMITH, *Z. anorg. allg. Chem.* **372**, 337 (1970).  
[10] F. A. DAVIS, I. J. TURCHI, B. E. MARYANOFF u. R. O. HUTCHINS, *J. Org. Chem.* **37**, 1583 (1972).  
[11] G. J. BULLEN u. N. H. CLARK, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 404.  
[12] H. M. SEIP, R. SEIP u. K. NIEDENZU, *J. Mol. Struct.* **17**, 361 (1973).  
[13] R. SEIP u. H. M. SEIP, *J. Mol. Struct.* **28**, 441 (1975).  
[14] H. NÖTH in: *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Erg.-Werk zur 8. Auflage, Bd. 23, Borverbindungen, Teil 5*, 262/277 (1975).  
[15] P. J. BUSSE, Dissertation, University of Kentucky (1972);  
[16] B. K. CHRISTMAN u. K. NIEDENZU, *Z. Naturforsch.* **32 b**, 157 (1977).  
[17] E. F. ROTHGERY, P. J. BUSSE u. K. NIEDENZU, *Inorg. Chem.* **10**, 2343 (1971).  
[18] E. B. BRADLEY, R. H. HERBER, P. J. BUSSE u. K. NIEDENZU, *J. Organomet. Chem.* **52**, 297 (1973).  
[19] T.-T. WANG, P. J. BUSSE u. K. NIEDENZU, *Inorg. Chem.* **9**, 2150 (1970).  
[20] B. R. GRAGG, W. J. LAYTON u. K. NIEDENZU, *J. Organomet. Chem.* **132**, 29 (1977).  
[21] W. MCFARLANE, B. WRACKMEYER u. H. NÖTH, *Chem. Ber.* **108**, 3831 (1975).  
[22] G. M. WYMAN, K. NIEDENZU u. J. W. DAWSON, *J. Chem. Soc.* 4068 (1962).  
[23] J. J. KAUFMAN u. J. R. HAMANN, *Adv. Chem. Series* **42**, 95 (1964).  
[24] W. D. PHILLIPS, H. C. MILLER u. E. L. MUETTERTIES, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 4496 (1959).  
[25] K. NIEDENZU u. I. S. MERRIAM, *Z. anorg. allg. Chem.* **406**, 251 (1974).  
[26] W. WEBER, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1975.  
[27] H. NÖTH, K. TINHOF u. T. TAEGER, *Chem. Ber.* **107**, 3113 (1974).  
[28] H. NÖTH u. M. J. SPRAGUE, *J. Organomet. Chem.* **23**, 323 (1970).  
[29] K. NIEDENZU, P. FRITZ u. J. W. DAWSON, *Inorg. Chem.* **3**, 1077 (1964).  
[30] W. BECK, W. BECKER, H. NÖTH u. B. WRACKMEYER, *Chem. Ber.* **105**, 2883 (1972).  
[31] H. J. BECHER u. S. FRICK, *Z. Phys. Chem. [Frankfurt/M.]* **12**, 241 (1957).  
[32] M. WIEBER u. W. KÜNZEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **403**, 107 (1974).  
[33] A. FINCH u. J. C. LOCKHART, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3723.  
[34] P. A. BARFIELD, M. F. LAPPERT u. J. LEE, *J. Chem. Soc. Sect. A*, 554 (1968).  
[35] B. M. MIKHAILOV u. P. M. ARONOVICH, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1957**, 1123.  
36] W. SIEBERT, F. R. RITTIG u. M. SCHMIDT, *J. Organomet. Chem.* **22**, 511 (1970).

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1977.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. K. NIEDENZU, Dr. K.-D. MÜLLER, W. J. LAYTON, M. S. u. Mr. L. KOMOROWSKI, Dept. of Chemistry, Univ. of Kentucky, Lexington, Kentucky 40506/USA