Organic Magnetic Resonance, 1976, Vol. 8, pp. 287 to 292.

Protonenresonanzuntersuchungen an Aminoboranen—II†

Einflüsse von *para*-Phenylsubstituenten auf die Rotationsbarriere um die N—B-Bindung

H. Friebolin,* R. Rensch und H. Wendel

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Heidelberg, Germany

(Received 2 December 1975; accepted in the U.K. 13 February 1976)

Abstract—The electronic influence of substituents on the free enthalpy of rotation around the N—B bond in aminoboranes was investigated in two series of compounds: (a) $(CH_3)_2N{=}BCl$ (phenyl-*p*-X), containing the *para*-phenyl substituent at the boron atom, and (b) (*p*-X-phenyl)$CH_3N{=}B(CH_3)_2$, containing the *para*-phenyl substituent at the nitrogen atom of the N—B linkage (X = $-NR_2$, $-OCH_3$, $-C(CH_3)_3$, $-Si(CH_3)_3$, –H, –F, –Cl, –Br, –I, $-CF_3$ and $-NO_2$). By comparing the rotational barriers in corresponding compounds of both series, a reverse effect of the substituents could be observed.

Electron-withdrawing substituents in the *para* position of the phenyl ring increase the $\Delta G_c^{\ddagger}$ if the phenyl group is attached to the boron atom; on the other hand, a lower $\Delta G_c^{\ddagger}$ is observed if the phenyl ring is bonded to the nitrogen atom of the N—B system. Substitution of the phenyl ring with electron-donating substituents in the *para* position exerts the opposite effect. Within each series of compounds, the differences of $\Delta G_c^{\ddagger}$ values $[\delta(\Delta G_c^{\ddagger}) = \Delta G_c^{\ddagger}(X) - \Delta G_c^{\ddagger}(X = H)]$ between substituted and unsubstituted compounds can be explained in terms of inductive and mesomeric effects of the ring substituents and can be correlated with the Hammett σ constant of each substituent.

A comparison of the slopes of the plotted lines shows that the influence of the ring substituents is more pronounced in compounds with *N*-phenyl-*p*-X than in those with B-phenyl-*p*-X.

Zusammenfassung—Um den elektronischen Einfluß von Substituenten auf die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um die N—B-Bindung in Aminoboranen zu studieren, synthetisierten wir zwei Reihen von Verbindungen: (a) $(CH_3)_2{=}BCl$(Phenyl-*p*-X) mit *para*-Phenylsubstituenten am Boratom und (b) (*p*-X-Phenyl)$CH_3N{=}B(CH_3)_2$ mit *para*-Phenylsubstituenten am Stickstoffatom der N—B-Bindung (X = $-NR_2$, $-OCH_3$, $-C(CH_3)_3$, $-Si(CH_3)_3$, –H, –F, –Cl, –Br, –J, $-CF_3$ und $-NO_2$). Beim Vergleich der Rotationsbarrieren entsprechender Verbindungen beider Reihen ist ein entgegengesetzter Effekt des Substituenteneinflusses festzustellen:

Elektronenziehende *p*-Phenylsubstituenten erhöhen $\Delta G_c^{\ddagger}$, wenn der Phenylkern am Bor steht, senken $\Delta G_c^{\ddagger}$ jedoch, wenn er am Stickstoff der N—B-Bindung gebunden ist. Elektronenspendende *p*-Phenylsubstituenten zeigen das entgegengesetzte Verhalten.

Die Unterschiede der $\Delta G_c^{\ddagger}$-Werte von substituierten und unsubstituierten Verbindungen $[\delta(\Delta G_c^{\ddagger}) = \Delta G_c^{\ddagger}(X) - \Delta G_c^{\ddagger}(X = H)]$ innerhalb jeder Reihe lassen sich gut mit den Hammett'schen σ-Konstanten der entsprechenden Substituenten korrelieren, d.h. mit Hilfe induktiver und mesomerer Substituenteneinflüsse erklären.

Ein Vergleich der Steigungen der Korrelationsgeraden zeigt, daß diese Substituenteneinflüsse bei Verbindungen mit *N*-Phenyl-*p*-X wesentlich stärker sind als bei solchen mit B-Phenyl-*p*-X.

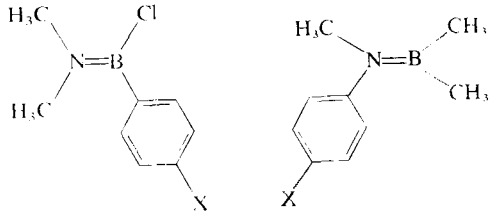
EINFÜHRUNG UND PROBLEMSTELLUNG

DIE VON Wiberg[1] postulierte partielle Doppelbindung zwischen Stickstoff und Bor in Aminoboranen wurde durch eine Vielzahl von Untersuchungen auf IR-,[2,3] UV-,[4] photoelektronen-,[5] massen-[6] und kernresonanzspektroskopischem Gebiet[7–11] bestätigt und gilt heute als allgemein akzeptiert.

Die partielle Doppelbindung kommt durch eine Überlappung des mit zwei Elektronen besetzten nichtbindenden 2p-Orbitals am Stickstoff mit dem freien 2p-Orbital des Bors zustande und hat eine Behinderung der Rotation um die N–B-Bindung in Aminoboranen zur Folge.

Die Werte für die freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G_c^{\ddagger}$ dieser Rotation, die mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie zugänglich sind, hängen von den sterischen und den elektronischen Einflüssen der Substituenten am Bor und am Stickstoff ab,[7–16] sowie vom verwendeten Lösungsmittel.

Um allein die Auswirkungen der elektronischen Effekte von Substituenten auf die N—B-Bindung zu untersuchen, synthetisierten wir zwei Reihen von Aminoboranen, die *para*-substituierten Dimethylaminochlorphenylborane und die *para*-substituierten Methylphenylamino-dimethylborane mit den folgenden Strukturen:[15–17]



(Da die Ladungsverteilung zwischen N und B in Aminoboranen nicht genau bekannt ist,[18,19] verzichten wir auf deren Angabe und schreiben lediglich eine Doppelbindung zwischen Bor und Stickstoff.)

Bei beiden Aminoboransystemen ist eine elektronische Beeinflussung der N—B-Bindung durch die Substituenten X über den Phenylkern möglich. Dies sollte sich bei den einzelnen Verbindungen in einer unterschiedlichen elektronischen Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Bor und damit in unterschiedlichen $\Delta G_c^{\ddagger}$-Werten für die Rotation um diese Bindung äußern.

Die sterischen Einflüsse der *para*-Substituenten X auf die Rotationsbarrieren sind vernachlässigbar, da die *para*-Position des Aromaten vom 'Reaktionszentrum'—der N—B-Bindung — weit entfernt ist.

Um den Einfluß der Solvatation möglichst klein zu halten, verwendeten wir für alle $\Delta G_c^{\ddagger}$-Bestimmungen als Lösungsmittel Hexachlorbutadien.

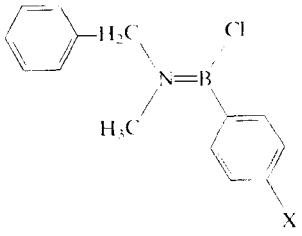
Somit sollten die für die Rotation um die N—B-Bindung bestimmten $\Delta G_c^{\ddagger}$-Werte ein Maß für den Doppelbindungsgrad darstellen.

† Mitteilung I: siehe Lit.11.

* Author to whom correspondence should be addressed.

© Heyden & Son Limited.
Printed in Northern Ireland.

Ein ähnlicher Versuch an einer, der Aminoboranserie des Typs $(CH_3)_2N{=}BCl(p\text{-Phenyl-X})$ entsprechenden



Verbindungsreihe mit X = $-N(CH_3)_2$, $-OCH_3$, $-CH_3$, -H, -Cl ($-NO_2$) wurde von Lemarchand *et al.*[13] durchgeführt. Dort tritt jedoch eine zusätzliche Fehlerquelle bei der $\Delta G_c^{\ddagger}$-Bestimmung auf, weil immer zwei Rotamere ungleicher Energie vorliegen.[20] Außerdem sind die Resultate für die Verbindung mit X = NO_2, die für die Diskussion besonders wichtig sind, offensichtlich nur Schätzwerte.

Meßergebnisse

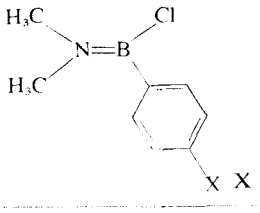
Die $\Delta G_c^{\ddagger}$-Werte bei der Koaleszenztemperatur sind zusammen mit den NMR-spektroskopischen Daten für die Aminoborane in den Tabellen 1 und 2 aufgezeichnet; zusätzlich sind für jede Verbindung die Werte für $\delta(\Delta G_c^{\ddagger}) = \Delta G_c^{\ddagger}(X) - \Delta G_c^{\ddagger}(X = H)$ und die Wellenzahl für die von uns zugeordnete Valenzschwingung ν_{N-B}, sowie die Werte für $\delta\nu_{N-B} = \nu_{N-B}(X) - \nu_{N-B}(X = H)$ angegeben.

Bei den Aminoboranen mit B-Phenyl-X (Tabelle 1) fanden wir im Vergleich zur Ausgangsverbindung **1** (X = H) eine Senkung der Rotationsbarriere fü X = $-N(C_2H_5)_2$ (−2,8 kcal.mol^{-1}), $-OCH_3$ (−1,3 kca mol^{-1}), $-C(CH_3)_3$ (−0,3 kcal.mol^{-1}), $-CH_3$ (−0, kcal.mol^{-1}), $-Si(CH_3)_3$ (−0,2 kcal.mol^{-1}) und -F (−0, kcal.mol^{-1}). Ein Chloratom verändert den Wert fü $\Delta G_c^{\ddagger}$ nicht, während die Substituenten Brom- (+0, kcal.mol^{-1}) Jod- (+0,1 kcal.mol^{-1}) und Nitro- (+1, kcal.mol^{-1}) die Rotationsbarriere dieser Verbindunge erhöhen.

Die Aminoboranreihe mit den Derivaten des Methyl phenylaminodimethylborans (*N*-Phenyl-X) (Tabelle 2 erbrachte das umgekehrte Bild: Während die Gruppe $-N(CH_3)_2$ (+1,3 kcal.mol^{-1}), $-OCH_3$ (+1,2 kcal.mol^{-1}) $-CH_3$ (+0,4 kcal.mol^{-1}) und -F (+0,6 kcal.mol^{-1}) di Rotationsbarriere gegenüber der Standardverbindun **12** (X = H) erhöhen, bewirken die Halogene Chlo (−0,3 kcal.mol^{-1}) und Brom (−0,4 kcal.mol^{-1}) al *p*-Substituenten, sowie die Trifluormethyl-(−1,8 kcal mol^{-1}) und die Nitrogruppe (−4,1 kcal.mol^{-1}) i *p*-Stellung am *N*-Phenylring eine—z.T. sehr starke—Senkung der $\Delta G_c^{\ddagger}$-Werte.

Die Differenzen der Wellenzahlen der N—B-Valenz schwingung von substituierten und unsubstituierte Verbindungen zeigen in beiden Reihen einen zu de $\delta(\Delta G_c^{\ddagger})$-Werten parallelen Verlauf: Bei den Dimethyl amino-chlorphenylboranen (Tabelle 1) senken die Sub stituenten $-OCH_3$ (−8 cm^{-1}), $-CH_3$ (−2 cm^{-1}), -I (−5 cm^{-1}) (**3**, **5** und **7**) die Wellenzahlen gegenüber de Standardverbindung mit X = H (**1**), was eine kleiner Kraftkonstante und damit einen kleineren Doppel bindungsgrad bedeutet; die Verbindungen mit X = -B

TABELLE 1. *p*-SUBSTITUIERTE DIMETHYLAMINO-CHLORPHENYLBORANE[a]

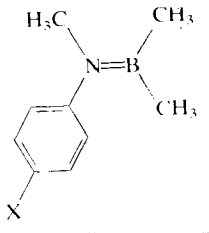


X	Verbindung Nummer	δ_{NCH_3} (ppm)	$\Delta\nu_{NCH_3}$ (Hz)	ϑ_c (°C)	$\Delta G_c^{\ddagger}$ (k cal.mol^{-1})	$\delta(\Delta G_c^{\ddagger})$	ν_{N-B} (cm^{-1})	$\delta\nu_{N-B}$
-H	**1**[b]	2,86 3,02	9,5	112	20,6	±0	1420	0
$-N(C_2H_5)_2$	**2**	2,96 3,01	3,5	50	17,8	−2,8	—	—
$-OCH_3$	**3**	2,88 2,99	6,5	84	19,3	−1,3	1412	−8
$-C(CH_3)_3$	**4**	2,91 3,03	7,5	102	20,3	−0,3	—	—
$-CH_3$	**5**	2,82 2,95	8,0	103	20,3	−0,3	1418	−2
$-Si(CH_3)_3$	**6**	2,88 3,01	8,5	108	20,4	−0,2	1420	0
-F	**7**	2,87 3,01	8,5	102	20,1	−0,5	1415	−5
-Cl	**8**	2,85 3,01	9,5	112	20,6	±0	1420	0
-Br	**9**	2,88 3,04	9,5	113	20,7	+0,1	1423	+3
-J	**10**	2,85 3,01	9,5	114	20,7	+0,1	1425	+5
$-NO_2$	**11**	2,98 3,80	12,0	147	22,2	+1,7	1431	+11

[a] Meßfehler ±0,2 kcal.mol^{-1}, für Verb. **2** ± 0,4 kcal.mol^{-1}; Lösungsmittel Hexachlorbutadien; δ = Chemische Verschiebung gegen TMS als inneren Standard; $\Delta\nu$ = Differenz der chemischen Verschiebung der magnetisch nicht äquivalenten N—CH_3-Gruppen; $\Delta G_c^{\ddagger}$ = Freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um die N—B-Bindung bei ϑ_c; ϑ_c = Koaleszenztemperatur; $\delta(\Delta G_c^{\ddagger}) = \Delta G_c^{\ddagger}(X) - \Delta G_c^{\ddagger}(H)$; ν_{N-B} = N—B-Valenzschwingung (IR); reine Substanz (Film), $\delta\nu_{N-B} = \nu_{N-B}(X) - \nu_{N-B}(X = H)$.

[b] Vgl. 0194 A und B in Lit.[11].

TABELLE 2. *p*-SUBSTITUIERTE METHYLPHENYLAMINO-DIMETHYLBORANE[a]



X	Verbindung Nummer	δ_{BCH_3} (ppm)	$\Delta\nu_{BCH_3}$ (Hz)	ϑ_c (°C)	$\Delta G_c^{\ddagger}$ (kcal.mol^{-1})	$\delta(\Delta G_c^{\ddagger})$	ν_{N-B} (cm^{-1})	$\delta\nu_{N-B}$
–H	**12**	0,28 0,62	20	95	19,1	±0	1388	0
–N(CH$_3$)$_2$	**13**	0,30 0,63	20	119	20,4	+1,3	1403	+15
–OCH$_3$	**14**	0,18 0,53	21	117	20,3	+1,2	1392	+4
–CH$_3$	**15**	0,16 0,50	20	103	19,5	+0,4	1388	0
–F	**16**	0,17 0,52	21	107	19,7	+0,6	1390	+2
–Cl	**17**	0,26 0,58	20	88	18,8	–0,3	1385	–3
–Br	**18**	0,22 0,55	19,5	86	18,7	–0,4	1380	–8
–CF$_3$	**19**	0,25 0,56	19	60	17,3	–1,8	1380	–8
–NO$_2$	**20**	0,25 0,50	15	14	14,9	–4,1	1340[b]	–48

[a] Meßfehler ±0,2 kcal.mol^{-1}; Lösungsmittel Hexachlorbutadien; δ = Chemische Verschiebung gegen TMS, innerer Standard Methylenchlorid ($\delta_{CH_2Cl_2}$ = 5,27); $\Delta\nu$ = Differenz der chemischen Verschiebung der magnetisch nicht äquivalenten B–CH$_3$-Gruppen; Erklärung der übrigen Symbole siehe Tabelle 1.
[b] In CHCl$_3$.

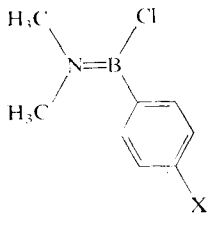
(+3 cm^{-1}), –J (+5 cm^{-1}) und –NO$_2$ (+11 cm^{-1}) (**9–11**) haben höhere Wellenzahlen und entsprechend einen größeren Doppelbindungsgrad. Bei den Methylphenylamino-dimethylboranen (Tabelle 2) haben die Verbindungen mit den Substituenten –N(CH$_3$)$_2$ (+15 cm^{-1}), –OCH$_3$ (+4 cm^{-1}) und –F (+2 cm^{-1}) (**13**, **14**, **16**) die höheren Wellenzahlen und somit größere Doppelbindungsgrade als die Stammverbindung, die Verbindungen mit X = –Cl (–3 cm^{-1}), –Br (–8 cm^{-1}), –CF$_3$ (–8 cm^{-1}) und –NO$_2$ (–48 cm^{-1}) (**17–20**) die niedrigeren Wellenzahlen, was kleineren Doppelbindungsgraden entspricht.

DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

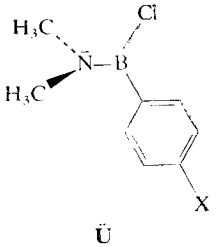
Substituenteneinfluss auf Grund- und Übergangszustand der Rotation

Die beschriebenen Meßergebnisse können in beiden Aminoboransystemen auf eine Stabilisierung bzw. Destabilisierung von Grund- und Übergangszustand der Rotation um die N—B-Bindung aufgrund elektronischer Effekte der entsprechenden Substituenten zurückgeführt werden.

Geht man davon aus, daß ein Aminoboranmolekül im Grundzustand (**G**) vollständig oder nahezu planar ist,[2,3,21] so ist in diesem Fall die Überlappung der 2p-Orbitale von Stickstoff und Bor maximal; im Übergangszustand (**Ü**) sind dann im Gegensatz dazu die beiden Molekülhälften um 90° gegeneinander verdreht, was die bindende Wechselwirkung dieser Orbitale aufhebt.

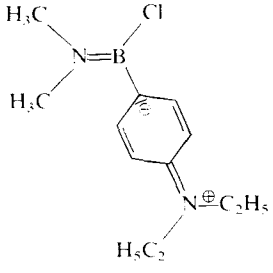


G



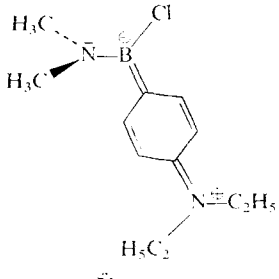
Ü

Eine Betrachtung der elektronischen Einflüsse der Substituenten X auf die Energie von Grund- und Übergangszustand zeigt, daß elektronenspendende (+*M*- und +*I*-) Substituenten bei den Derivaten des Dimethylamino-chlorphenylborans eine energetische Stabilisierung des Übergangszustandes bewirken, während der Grundzustand wegen der hohen π-Elektronendichte am Boratom destabilisiert wird:



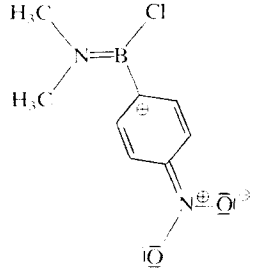
G

2



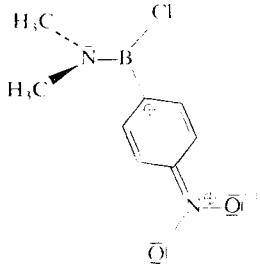
Ü

Substituenten, die einen Elektronenzug ausüben (–*M*, –*I*), wie z.B. die Nitrogruppe, begünstigen im Gegensatz dazu energetisch den Grundzustand, während der Übergangszustand destabilisiert wird:



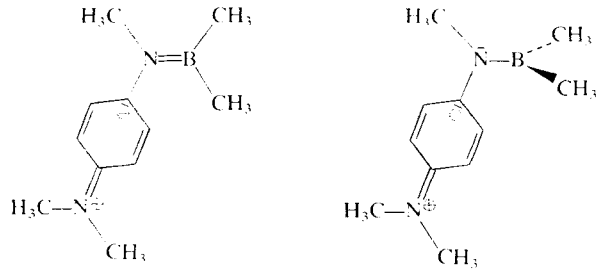
G

11



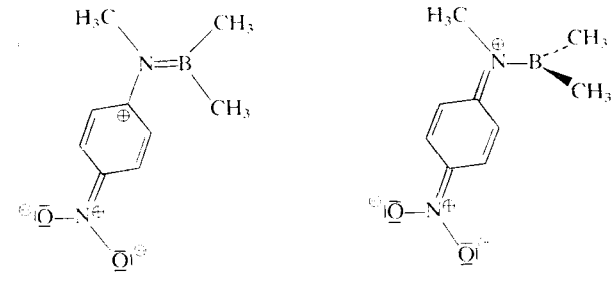
Ü

Da die Energiedifferenz zwischen Grund- und Übergangszustand der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_c^{\neq}$ der Rotation entspricht, ist es verständlich, daß wir bei den Verbindungen mit den Substituenten $-N(C_2H_5)_2$, $-OCH_3$, $-C(CH_3)_3$, $-CH_3$, $-Si(CH_3)_3$ (**2–6**) kleinere, und bei den Verbindungen mit –Br, –J, $-NO_2$ (**9–11**) größere $\Delta G_c^{\neq}$-Werte fanden als bei der Ausgangsverbindung mit X = H (**1**).



G 13 Ü

Bei den Derivaten des Methylphenylamino-dimethylborans ist nach diesem Modell die Umkehrung der Substituenteneffekte auf die N—B-Bindung zu erwarten: in den Verbindungen mit elektronenspendenden Gruppen wie $-N(CH_3)_2$, $-OCH_3$, $-CH_3$ (**13–15**) am Phenylring ist der Grundzustand stabilisiert und der Übergangszustand destabilisiert, was im Vergleich zur Standardverbindung mit X = H (**1**) höhere $\Delta G_c^{\neq}$-Werte erbringt, während elektronenziehende Substituenten wie –Cl, –Br, $-CF_3$, NO_2 (**17–20**) die Energie des Grundzustandes erhöhen und die des Übergangszustandes senken, was entsprechend dieser Modellvorstellung zu kleineren $\Delta G_c^{\neq}$-Werten führt:



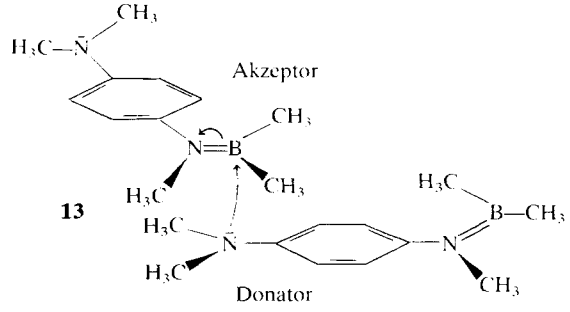
G 20 Ü

Die gefundenen Rotationsbarrieren stimmen damit überein (s. Tabelle 2).

Bei den fluorsubstituierten Verbindungen **7** und **16** unterscheiden sich die $\Delta G_c^{\neq}$-Werte von denen der übrigen Halogenverbindungen in der jeweiligen Verbindungsreihe. Das Dimethylamino-chlor-(*p*-fluorphenyl)-boran (**7**) zeigt einen kleineren $\Delta G_c^{\neq}$-Wert als die Aminoborane (**8**) (*p*-Cl), **9** (*p*-Br) und **10** (*p*-J); die Rotationsbarriere liegt sogar um 0,5 kcal.mol^{-1} tiefer als die der Standardverbindung **1** (*p*-H). Bei den Aminoboranen der Struktur (*p*-X–Phenyl)$CH_3N{=}B(CH_3)_2$ ist der $\Delta G_c^{\neq}$-Wert des Methyl-(*p*-fluorphenyl)-aminodimethylborans (**16**) größer als jene der Verbindungen **17** (*p*-Cl) und **18** (*p*-Br) und liegt um 0,6 kcal.mol^{-1} über dem $\Delta G_c^{\neq}$-Wert der Ausgangsverbindung **12** (*p*-H). Als Erklärung hierfür mag angesehen werden, daß das Fluoratom infolge einer starken Überlappung seines 2p-Orbitals mit dem des benachbarten direkt gebundenen Kohlenstoffatoms im Aromaten einen wesentlich größeren + *M*-Effekt ausüben kann, als z.B. ein Chloratom, bei dem eine π-Wechselwirkung nur durch die ungünstigere Überlappung von dessen 3p-Orbital mit dem 2p-Orbital des Kohlenstoffs möglich ist.[22]

Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen

Der $\delta(\Delta G_c^{\neq})$-Wert der Verbindung mit X = $N(CH_3)$ (**13**)(+1,3 kcal.mol^{-1}) unterscheidet sich von dem der Verbindung mit X = OCH_3 (**14**)(+1,2 kcal.mol^{-1}) nur um 0,1 kcal.mol^{-1}. Die entsprechenden Verbindungen der Dimethylamino-chlorphenylboranreihe mit X = $N(C_2H_5)_2$ (**2**)(−2,8 kcal.mol^{-1}) und X = OCH_3 (**3**) (−1,3 kcal.mol^{-1}) unterscheiden sich dagegen um 1,5 kcal.mol^{-1}. Wir vermuteten daher, daß der $\Delta G_c^{\neq}$-Wert von **13** (X = $N(CH_3)_2$) durch eine intermolekulare Donator-Akzeptor-Wechselwirkung verfälscht wird, wie sie zwischen Aminoboranen und tertiären Aminen schon nachgewiesen wurde:[17,23]



13

Als Folge einer solchen Wechselwirkung wird der Anteil des Elektronenpaares des N-Atoms der Akzeptorverbindung an der N—B-Bindung verringert. Dies äußert sich nach unseren Erfahrungen in einer Erniedrigung der Rotationsbarriere.[15,17,23] (Gleichzeitig wird die N—B-Bindung des Donators gelockert, da die *para*-Dimethylaminogruppe dieses Moleküls einen verringerten + *M*-Effekt hat.)

Eine derartige Wechselwirkung ist prinzipiell auch bei Verbindung **2** $(CH_3)_2N{=}BCl$(Phenyl-*p*-$N(C_2H_5)_2$), zu diskutieren. Eine Reihe von entsprechenden Untersuchungen[17] ergab jedoch, daß Aminoborane dieses Typs mit elektronenspendenden Gruppen X nur eine geringe Empfindlichkeit der $\Delta G_c^{\neq}$-Werte bei Anwesenheit eines Donators zeigen und dieser Einfluß daher vernachlässigt werden kann.

Eine solche Erniedrigung war bei Betrachtung der IR-Daten nicht zu erwarten (s. Tabelle 2). Ein Vergleich der ν_{N-B}-Werte für die Verbindungen mit X = OCH_3 (**14**)(ν_{N-B} = 1392 cm^{-1}) und X = $N(CH_3)_2$ (**13**)(ν_{N-B} = 1403 cm^{-1}) zeigt eine besonders starke Erhöhung des Doppelbindungsgrades beim Übergang von OCH_3 nach $N(CH_3)_2$, während sich, wie oben gezeigt, die $\Delta G_c^{\neq}$-Werte kaum unterscheiden (0,1 kcal.mol^{-1}).

Ein direkter Vergleich dieser beiden Größen ist jedoch nicht zulässig. Während die N—B-Valenzschwingung Aussagen über die Bindungsordnung des Grundzustandes gestattet, stellt der $\Delta G_c^{\neq}$-Wert den Energieunterschied zwischen Grund- und Übergangszustand bei der Rotation dar. Daraus schließen wir, daß der intermolekulare Donator-Akzeptor-Effekt besonders im Übergangszustand der Rotation wirksam ist, da hier keine π-Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Bor möglich ist und das Boratom infolge der

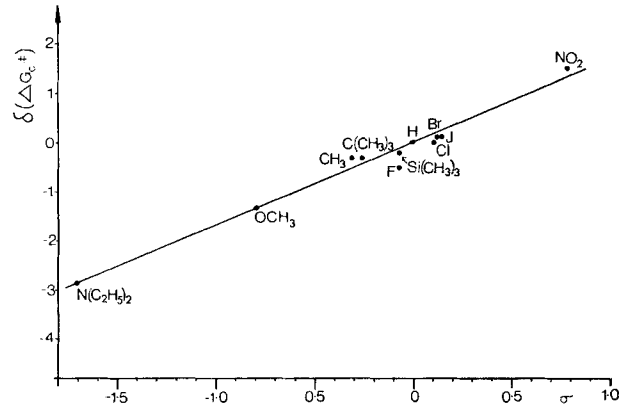


ABB. 1. Korrelationsdiagramm der $\delta(\Delta G_c^{\ddagger})$-Werte mit den σ bzw. σ_+-Werten für die *para*-substituierten Dimethylamino-chlorphenylborane.

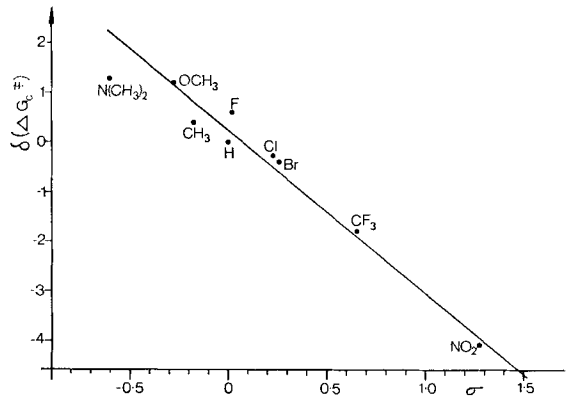


ABB. 2. Korrelationsdiagramm der $\delta(\Delta G_c^{\ddagger})$-Werte mit den σ bzw. σ_--Werten für die *para*-substituierten Methylphenyl-amino-dimethylborane.

Elektronenlücke eine starke Akzeptorfähigkeit besitzt. Somit ist es verständlich, daß die intermolekulare Wechselwirkung wohl die Rotationsbarriere um die N—B-Bindung — nicht aber die Kraftkonstante der N—B-Valenzschwingung schwächt.

Korrelation von $\delta(\Delta G_c^{\ddagger})$-Werten und σ-Konstanten

Die erhaltenen $\delta(\Delta G_c^{\ddagger})$-Werte verglichen wir mit den Hammett'schen σ-Konstanten.[24–26] (Für die Korrelation müßten hier streng genommen die $\Delta G_c^{\ddagger}$-Werte zuvor auf eine Standardtemperatur normiert werden. Dies setzt die Kenntnis der Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ der Rotation voraus. Da die experimentell bestimmten $\Delta S^{\ddagger}$-Werte i.a. klein (<10 cal·mol^{-1}·grad^{-1}) und außerdem stark fehlerbehaftet sind,[27] stellten die so korrigierten $\delta(\Delta G^{\ddagger})$-Standardwerte auch keine bessere Diskussionsgrundlage dar als die von uns verwendeten $\delta(\Delta G_c^{\ddagger})$-Werte.) Für die Aminoborane mit B-Phenyl-*p*-X korrelierten wir dabei im Falle elektronenspendender Substituenten X die in der Literatur beschriebenen σ_+-Werte, da hier die Möglichkeit einer 'Direktresonanz' mit dem Reaktionszentrum — der N–B-Bindung — gegeben ist. Abbildung 1 zeigt ein Diagramm der σ-Konstanten gegen $\delta(\Delta G_c^{\ddagger})$. Die eingezeichnete Gerade, die mit einem Tischrechner Diehl Algotronic mit Hilfe des Programms 'Lineare Regression' (Diehl Archiv Nummer 40 505) berechnet wurde, hat eine Steigung von $+1{,}7$. Diese Steigung entspricht bis auf einen konstanten Faktor einer Reaktionskonstanten mit negativem Vorzeichen.[28,29]

In Abb. 2 sind die Meßwerte für $\delta(\Delta G_c^{\ddagger})$ der zweiten Aminoboranreihe mit *N*-Phenyl-*p*-X gegen die entsprechenden Hammett-Konstanten aufgetragen. Wir verwendeten hier—soweit in der Literatur vorhanden—für elektronenziehende Substituenten die σ_--Werte, da in diesem Fall eine 'Direktresonanz' von X über den Phenylkern mit der N–B-Bindung möglich ist.

Wegen der oben erläuterten Gründe vernachlässigten wir das Wertepaar für Verbindung **13** (X = $N(CH_3)_2$) bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden. Die Steigung der so errechneten Geraden beträgt $-3{,}3$; dies entspricht einer positiven Reaktionskonstanten.

Die Streuung der Punkte ist größer als bei den Aminoboranen des Typs $(CH_3)_2N{=}BCl$ (*p*-Phenyl–X).

Ein Vergleich der aus beiden Aminoboranreihen erhaltenen Steigungen zeigt, daß eine Variation von Substituenten in *p*-Stellung am N-Phenylring des Methylphenylamino-dimethylboran-Systems einen größeren Effekt auf die $\Delta G_c^{\ddagger}$-Werte ausübt, als eine entsprechende Variation von Gruppen am B-Phenylring des Systems $(CH_3)_2N{=}BCl$(Phenyl-*p*-X). Dieses Ergebnis bestätigt quantitativ frühere Aussagen,[14,30] die beinhalten, daß die Einführung eines Phenylkerns anstelle eines aliphatischen Restes auf der Aminseite eines Aminoborans eine größere Änderung des Doppelbindungsgrades infolge einer mesomeren Wechselwirkung Phenyl–N bewirkt, als dies durch eine analoge Manipulation auf der Borseite infolge einer mesomeren Wechselwirkung B–Phenyl erreicht werden kann.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^{1}H-NMR-spektroskopischen Messungen wurden mit einem analytischen Spektrometer des Typs Varian A 60 durchgeführt, das mit einem 'Variable Temperature Controller' ausgerüstet war. Die Substanzen wurden in Hexachlorbutadien gelöst; die Konzentration betrug etwa 15%. Die Temperatur bestimmten wir mit Hilfe einer Eichkurve über die temperaturabhängige Differenz der chemischen Verschiebung zwischen den Methylen- und den Hydroxylprotonen von Diäthylenglykol.

Die Werte für die Rotationsbarrieren der Aminoborane wurden nach der Eyringschen Gleichung errechnet, wobei wir die Geschwindigkeitskonstante der Rotation bei der Koaleszenztemperatur nach Gutowsky und Holm[31] bestimmten. Wir schätzen den Meßfehler von $\Delta G_c^{\ddagger}$ auf maximal $\pm 0{,}2$ kcal.mol^{-1}; bei **2** ist dieser Fehler infolge einer Verunreinigung der Substanz größer anzusetzen, wir schätzen ihn hier auf $\pm 0{,}4$ kcal.mol^{-1}. Die Aminoborane stellten wir dar,[32] indem wir die sekundären Amine $(CH_3)_2NH$ bzw. *p*-X–Phenyl–NH—CH_3 mit den entsprechenden Halogenboranen Cl_2B–Phenyl-*p*-X bzw. $(CH_3)_2BBr$[33] umsetzten und von den gebildeten Addukten mittels Triäthylamin HCl bzw. HBr abspalteten. Die Dichlorphenylboranderivate Cl_2B–Phenyl-*p*-X erhielten wir durch Transmetallierungsreaktionen über die entsprechenden Tetraphenylzinnverbindungen[34] oder Phenylquecksilberchloride.[35] Mit Ausnahme des N-Methyl-*p*-nitroanilins und des N-Methyl-*p*-trifluormethylanilins wurden die *p*-substituierten N-Methylaniline aus den käuflichen unmethylierten Anilinverbindungen durch Umsetzung mit Ameisensäure und Reduktion der gebildeten Formanilide mit Lithiumalanat erhalten.[16,36]

Das N-Methyl-*p*-nitroanilin wurde durch Kernnitrierung von N-Methylformanilid dargestellt.[37] N-Methyl-*p*-trifluormethylanilin konnte in einer Autoklavenreaktion von *p*-Chlorbenzotrifluorid und Methylamin in N-Methylpyrrolidon[38] dargestellt werden.

Die physikalischen Daten und die Analysenwerte der Verbindungen **1–20** sind in Tabelle 3 verzeichnet.

TABELLE 3. SIEDEPUNKTE UND ANALYSENWERTE

Verbindung Nummer	Siedepunkt mmHg	°C	Verbrennungsanalysen %C ber.	%C gef.	%H ber.	%H gef.	%B ber.	%B gef.
1	1,0	76						
2	0,05	114						
3	1,5	107	54,73	54,67	6,58	6,54	5,47	5,40
4	0,25	80	64,48	64,43	8,50	8,52	—	—
5	0,8	78	59,56	59,52	7,17	7,03	—	—
6	0,25	87	55,16	55,31	7,93	7,87	—	—
7	3	63	51,80	51,92	5,39	5,44	—	—
8	3	99	47,57	47,54	4,95	4,80	—	—
9	1	106	38,97	39,10	4,06	4,15	—	—
10	0,25	101	32,73	33,05	3,40	3,40	—	—
11	0,1	107	45,12	45,04	4,74	4,83	5,08	5,05
12	6	61						
13	0,15	64	69,48	69,95	10,08	9,90	5,69	5,50
14	1,8	72	67,84	67,87	9,11	9,12	6,10	6,25
15	5	73	74,58	74,50	10,02	9,96	6,71	6,20
16	15	78	65,51	65,34	7,94	7,80	6,55	6,70
17	2,7	71	59,57	59,60	7,22	7,06	5,95	5,78
18	0,2	51	47,83	47,51	5,80	5,90	4,70	4,75
19	5	62	55,84	55,98	6,10	6,10	5,03	4,94
20	0,15	95	56,27	56,35	6,83	6,82	5,63	5,55

Dimethylamino-chlorphenylboran (**1**). 31,8 g Dichlorphenylboran (0,2 mol) werden in N_2-Atmosphäre in 200 ml abs. Pentan gelöst und auf −10 °C abgekühlt. Dann tropft man 6,8 g Dimethylamin (0,15 mol), das in 150 ml abs. Pentan gelöst wurde, langsam unter Rühren zu. Danach läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und fügt 15,5 g Triäthylamin (0,2 mol), das in 50 ml abs. Pentan gelöst wurde, rasch hinzu. Das Gemisch erwärmt sich, und Triäthylaminhydrochlorid fällt aus. Man läßt über Nacht rühren, saugt vom Niederschlag ab, befreit das Filtrat vom Lösungsmittel und fraktioniert das Rohprodukt: Kp_1 76 °C. Ausbeute 65% d.Th. Die Verbindungen **2–11** wurden analog dargestellt.[15,17]

Das für **11** benötigte *p*-Nitrophenyl-dichlorboran ist wesentlich hydrolyseempfindlicher als die übrigen Dichlorphenylboranderivate. Die Substanz wurde durch Sublimation gereinigt ($Subl._{0,1}$: 100 °C). Dabei ist zu beachten, daß die angegebene Temperatur nicht überschritten wird, da sonst explosionsartige Zersetzung erfolgen kann.

Das *p*-N,N-Diäthylamino-dichlorphenylboran wurde nicht isoliert, sondern in Lösung mit Dimethylamin zu **2** umgesetzt, um eine Polymerisation zu vermeiden.

Versuche zur Darstellung der *p*-NO_2- und der *p*-NR_2-Verbindungen nach den in der Literatur[13] angegebenen Vorschriften schlugen stets fehl.

Methylphenylamino-dimethylboran (**12**). 8,2 g N-Methylanilin (0,073 mol) werden in einer Apparatur mit N_2-Spülung in 100 ml abs. Benzol vorgelegt und mit Eis gekühlt. Dann tropft man 9,0 g Dimethylbromboran (0,067 mol, Unterschuß) in 100 ml abs. Benzol langsam unter starkem Rühren zu. Danach läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und gibt schnell 7,6 g Triäthylamin (0,067 mol) in 100 ml abs. Benzol zu. Der Kolbeninhalt erwärmt sich, und Triäthylaminhydrobromid fällt aus. Es wird über Nacht gerührt. Man saugt vom Niederschlag ab, entfernt das Benzol durch Destillation und unterwirft das Rohprodukt einer Drehbanddestillation: Kp_6 61 °C. Ausbeute 71% d.Th. Die anderen Verbindungen dieser Reihe (**13–20**) wurden analog dargestellt.[16]

Bei der Darstellung des Methyl-(*p*-nitrophenyl)-amino-dimethylborans (**20**) ist eine Umsetzung von N-Methyl-*p*-nitroanilin mit Dimethylbromboran in homogener Reaktion nicht möglich. Das in organischen Lösungsmitteln sehr schlecht lösliche N-Methyl-*p*-nitroanilin wurde fein gepulvert und in Chloroform suspendiert vorgelegt. Bei der Aufbereitung und Handhabung des Endproduktes ist zu beachten, daß **20** extrem hydrolyseempfindlich ist.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

1. E. Wiberg, *Naturwissenschaften* **35**, 182, 212 (1948).
2. J. Goubeau und H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **268**, 133 (1952).
3. J. Goubeau, *Adv. Chem. Ser.* **42**, 87 (1964).
4. W. Fuß, *Z. Naturforsch. (B)* **29**, 514 (1974).
5. H. Bock und W. Fuß, *Chem. Ber.* **104**, 1687 (1974).
6. J. C. Baldwin, M. F. Lappert, J. B. Pedley, R. N. K. Riley und R. D. Sedgwick, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1**, 57 (1965).
7. H. Watanabe, T. Totani, K. Tori und T. Nakagawa, Proc. XIIIth Colloque Ampère, North-Holland, 1965, S. 374.
8. G. E. Ryschkewitsch, W. S. Brey Jr und A. Saji, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1010 (1961).
9. P. A. Barfield, M. F. Lappert und J. Lee, *J. Chem. Soc. A* 554 (1968).
10. P. A. Barfield, M. F. Lappert und J. Lee, *Proc. Chem. Soc. London* 421 (1961).
11. D. Imbery, A. Jaeschke und H. Friebolin, *Org. Magn. Reson.* **2**, 271 (1970).
12. K. Niedenzu und J. W. Dawson, *Boron-Nitrogen Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1965, S. 51.
13. D. Lemarchand, J. Braun und P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 777 (1973).
14. H. Morgenthaler, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1973.
15. H. Wendel, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1973.
16. R. Rensch, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1974.
17. H. Wendel, Dissertation, Universität Heidelberg, 1975.
18. H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **270**, 273 (1952).
19. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **40**, 2474 (1964).
20. A. Jaeschke, H. Muensch, H. G. Schmid, H. Friebolin und A. Mannschreck, *J. Mol. Spectrosc.* **31**, 14 (1969).
21. F. B. Clippard Jr und L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* **9**, 2439 (1970).
22. E. S. Gould, *Mechanismus und Struktur in der org. Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1969, S. 262.
23. T. Totani, K. Tori, J. Murakami und H. Watanabe, *Org. Magn. Reson.* **3**, 627 (1971).
24. L. P. Hammett, *Physikalische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973, S. 353.
25. H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 222 (1953).
26. W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1314 (1963).
27. I. O. Sutherland, in E. F. Mooney (Ed.), *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Vol. **4**, Academic Press, London, 1971, S. 106.
28. C. D. Johnson, *The Hammett Equation*, University Press, Cambridge, 1973, S. 142 ff.
29. J. Shorter, *Correlation Analysis in Organic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, 1973, S. 11.
30. H. J. Becher und H. T. Baechle, *Adv. Chem. Ser.* **42**, 75 (1964).
31. H. S. Gutowsky und C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956).
32. J. F. Brown Jr, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1219 (1952).
33. P. I. Paetzold und H. J. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345**, 85 (1966).
34. K. Niedenzu und J. W. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4223 (1960).
35. W. Gerrard, M. Howarth, E. F. Mooney und D. E. Pratt, *J. Chem. Soc.* 1583 (1963).
36. J. Ehrlich, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2286 (1948).
37. G. T. Morgan und W. R. Grist, *J. Chem. Soc.* **113**, 690 (1918).
38. J. S. Dix, Phillips Petroleum Co., U.S. Patent 3484 487 (1969).