

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen an Bor-Verbindungen, XI¹⁾**¹⁴N- und ¹¹B-Kernresonanzstudien an Borazinen****Bernd Wrackmeyer und Heinrich Nöth***Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 4. März 1976

Die ¹⁴N- und ¹¹B-chemischen Verschiebungen von 30 Borazinen lassen sich im Sinne einer Delokalisierung der p_z-Elektronenpaare der Stickstoffatome im Ringsystem interpretieren. Berechnete π -Elektronendichten an den N-Atomen korrelieren linear mit $\delta^{14}\text{N}$. Substituenteneffekte werden diskutiert.

N. M. R. Spectroscopic Investigations on Boron Compounds, XI¹⁾**¹⁴N- and ¹¹B-Nuclear Magnetic Resonance Studies on Borazines**

¹⁴N and ¹¹B chemical shifts of 30 borazines can be interpreted in terms of delocalised p_z electron pairs of the nitrogen atoms in the ring system. Calculated π charge densities at the N-atoms correlate linearly with $\delta^{14}\text{N}$. Substituent effects are discussed.

Der „aromatische Charakter“ von Borazin und seinen Derivaten gab zu manchen kontroversen Ansichten Anlaß, zumal dem Ringsystem nur wenige Reaktionen zu eigen sind, die man als typisch für aromatische Systeme ansieht^{2, 3)}. Strukturuntersuchungen sicherten eine D_{3h}-Symmetrie, und die kurzen, gleichlangen Ring-BN-Bindungen legen eine Bindungsordnung > 1 und damit eine mehr oder minder starke Delokalisierung der p_z-Elektronenpaare der Ringstickstoff-Atome nahe^{2–4)}. Theoretische Untersuchungen stützen dieses Modell⁵⁾; insbesondere ergibt sich, daß das höchste besetzte Molekül-orbital π -Charakter hat^{6, 7)}. Eingehende photoelektronenspektroskopische Studien an Borazin und 7 Borazinderivaten stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von CNDO-Rechnungen⁷⁾. Als weitere Sonde für elektronische Effekte in Borazinen eignet sich die ¹H- und ¹¹B-kernmagnetische Resonanz. Dies wird besonders deutlich bei unsymmetrisch substituierten Borazinen⁸⁾. Aber auch ¹⁴N-NMR-Untersuchungen

¹⁾ X. Mitteil.: B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. 109, 1075 (1976).

²⁾ K. Niedenzu und J. W. Dawson, Boron Nitrogen Compounds, Springer Verlag, Berlin, 1965.

³⁾ I. Haiduc, The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Wiley-Interscience, London, 1970.

⁴⁾ J. J. Lagowski in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk, 8. Aufl., Bd. 22, S. 321, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1975.

⁵⁾ P. M. Kuznesof und D. F. Shriver, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1683 (1968); vgl. die dort zit. Lit.

⁶⁾ S. D. Peyerimhoff und R. J. Buenker, Theor. Chim. Acta 19, 1 (1970).

⁷⁾ J. Kröner, D. Proch, W. Fuß und H. Bock, Tetrahedron 28, 1585 (1972).

⁸⁾ O. T. Beachley, Inorg. Chem. 12, 2503 (1973).

sollten Einblicke in die elektronischen Verhältnisse bei Borazinen erlauben, die bei Aminoboranen nicht nur qualitative sondern auch halbquantitative Aussagen über die pp(π)-Wechselwirkungen zwischen Bor- und Stickstoffatomen ermöglichen⁹⁻¹¹⁾. Nach Hensen und Messer¹²⁾, die von einigen Borazinderivaten ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Daten bestimmten, besteht ein Zusammenhang zwischen den $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{14}\text{N}$ -Werten und der nach einem einfachen Hückel-MO-Ansatz berechneten π -Elektronendichte an diesen Atomen. Durch π -Komplexbildung mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ wandern ^{11}B - und ^{14}N -Signale nach höherem Feld^{13, 14)}. Dadurch wird eine formale Minderung der BN- π -Bindung im Verein mit einer Metall-Bor-Wechselwirkung angezeigt.

^{14}N -Kernresonanzdaten

Da Borazin und seine Derivate schon sehr eingehend ^1H - und z. T. auch ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht sind^{4, 15)}, enthält Tab. 1 nur wenige neue ^{11}B -chemische Verschiebungen dieser Verbindungsklasse. In ihr finden sich auch die chemischen Verschiebungen und die Halbhöhenbreiten der ^{14}N -NMR-Signale sowie die nach dem CNDO/2-Verfahren berechneten π -Ladungsdichten am Stickstoff q_N^{π} .

Tab. 1. Kernresonanzdaten von Borazinen und Vergleichsverbindungen sowie einige π -Elektronendichten am Stickstoff q_N^{π}

Nr.	Verbindung	$\delta^{14}\text{N}^{\text{a)}$ (ppm)	$h_{1/2}^{\text{b)}$ (Hz)	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a)}$ (ppm)	LM	$q_N^{\pi\text{c)}$
1	$(\text{HBNH})_3$	+278 ^{d)}	—	-29.1 ^{e)}	—	-0.292
2	$(\text{HBNCH}_3)_3$	+271	116	-31.6 ^{e)}	Et_2O	-0.300
3	$(\text{HBNC}_2\text{H}_5)_3$	+253	155	-31.9	C_6H_6	—
4	$(\text{HBNCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	+235	—	-34.6	CH_2Cl_2	—
5	$(\text{CH}_3\text{BNH})_3$	+290	105	-34.5 ^{e)}	CH_2Cl_2	-0.277
6	$(\text{CH}_3\text{BNCH}_3)_3$	+275	190	-35.8 ^{e)}	CH_2Cl_2	-0.292
7	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{BNH})_3$	+291	225	-35.5 ^{e)}	C_6H_6	—
8	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{BNCH}_3)_3$	+275	773	-36.6 ^{e)}	Et_2O	—
9	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{BNH})_3$	+268	—	-33.8 ^{f)}	CH_2Cl_2	—
10	$(\text{C}_6\text{F}_5\text{BNCH}_3)_3$	+245	extrem breit	-33.9	CH_2Cl_2	—
11	$(\text{FBNH})_3$	+313 ^{d)}	—	-25.0 ^{g)}	C_6H_6	-0.238
12	$(\text{FBNCH}_3)_3$	+307	245	-24.3 ^{g)}	CH_2Cl_2	-0.251
13	$(\text{FBNC}_2\text{H}_5)_3$	+284	385	-24.7	C_6H_6	—
14	$(\text{CIBNH})_3$	+280	197	-30.3	C_6H_6	-0.288
15	$(\text{CIBNCH}_3)_3$	+274	266	-31.2 ^{e)}	C_6H_6	-0.306
16	$(\text{CIBNC}_2\text{H}_5)_3$	+256	305	-31.4	C_6H_6	—
17	$(\text{CIBNCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	+245	—	-33.3	CH_2Cl_2	—
18	$(\text{CIBNC}_6\text{H}_5)_3$	+227	—	-31.5	CH_2Cl_2	—

⁹⁾ W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **105**, 2883 (1972).

¹⁰⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **106**, 1145 (1973).

¹¹⁾ H. Nöth, W. Tinhof und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 518 (1974).

¹²⁾ K. Hensen und K. P. Messer, Theor. Chim. Acta **9**, 17 (1967).

¹³⁾ R. Prinz und H. Werner, Angew. Chem. **79**, 63 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 63 (1967).

¹⁴⁾ H. Werner, R. Prinz und E. Deckelmann, Chem. Ber. **102**, 95 (1969).

¹⁵⁾ H. Nöth in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk, 8. Aufl., Bd. 23, S. 197, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1975.

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	$\delta^{14}\text{N}^{\text{a})}$ (ppm)	$h_{1/2}^{\text{b})}$ (Hz)	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a})}$ (ppm)	LM	$q_{\text{N}}^{\text{c})}$
19	$(\text{BrBNH})_3$	+274	195	-28.6	C_6H_6	-
20	$(\text{BrBNCH}_3)_3$	+254	267	-28.7	CH_2Cl_2	-
21	$(\text{BrBNC}_2\text{H}_5)_3$	+246	380	-26.1	CH_2Cl_2	-
22	$(\text{OCNBNC}_2\text{H}_5)_3$ ^(b) ^(a)	+280 (a) +342 (b)	-	-24.2	CH_2Cl_2	-
23	$(\text{SCNBNCH}_3)_3$ ^(b) ^(a)	+280 (a) +261 (b)	-	-22.9	CH_2Cl_2	-
24	$(\text{SCNBNC}_2\text{H}_5)_3$ ^(b) ^(a)	+269 (a, b)	-	-22.7	CH_2Cl_2	-
25	$(\text{N} \equiv \text{CBNC}_2\text{H}_5)_3$ ^(b) ^(a)	+240 (a) +108 (b)	± 15 breit	-24.0	CH_2Cl_2	-
26	$(\text{CH}_3\text{OBNH})_3$	+302	380	-26.1	CH_2Cl_2	-
27	$(\text{CH}_3\text{SBNCH}_3)_3$	+281	-	-37.3	CH_2Cl_2	-
28	$[(\text{CH}_3)_2\text{NBNH}]_3$ ^(b) ^(a)	+312 (a) +355 (b)	-	-27.2	C_6H_6	-
29	$[(\text{CH}_3)_2\text{BNBNC}_2\text{H}_5]_3$	- ^{h)}	-	-28.8	CH_2Cl_2	-
30	$[(\text{CH}_3)_2\text{HN} - \text{BNCH}_3]_3$	- ^{h)}	-	-27.2	CH_2Cl_2	-
	$\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$	+365 ⁱ⁾	500	-27.3 ^{e)}	-	-0.350
	$\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	+337 ⁱ⁾	308	-33.5 ^{e)}	-	-0.369
	$(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$	+296 ⁱ⁾	156	-44.6 ^{e)}	-	-0.227
	$(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{NCH}_3 -$					
	$\text{B}(\text{CH}_3)_2$	+249 ⁱ⁾	-	-58.5 ^{k)}	-	-
	$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{BF}_2$	+360 ^{j)}	-	-17.0 ^{j)}	-	-0.166
	$(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{BCl}_2$	+297 ⁱ⁾	215	-30.8 ^{e)}	-	-0.252

^{a)} Externe Standards: gesättigte wäbrige NaNO_3 -Lösungen, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; positives Vorzeichen kennzeichnet Verschiebung zu höherem Feld.

^{b)} Bei fehlenden Angaben von $h_{1/2}$ waren die Signale zu breit, um genaue Angaben zuzulassen.

^{c)} Nach einem CNDO/2-Verfahren⁷⁾ gerechnet.

^{d)} Lit.-Zit.¹²⁾; keine Angaben von $h_{1/2}$.

^{e)} H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

^{f)} H. Nöth, W. Tinhof und T. Taeger, Chem. Ber. **107**, 3113 (1974).

^{g)} H. Vahrenkamp, Dissertation, Univ. München 1967.

^{h)} Ein nicht auswertbares breites ^{14}N -Resonanzsignal.

ⁱ⁾ Lit.⁹⁾.

^{j)} $\delta^{14}\text{N}$ abgeschätzt aus $\delta^{14}\text{N}$ von $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{NBF}_2$ (+295 ppm) und $\Delta^{14}\text{N}$ von $(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (+296 ppm) und $(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{N}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2$ (+231 ppm) = 65 ppm; angenommener $\delta^{11}\text{B}$ -Wert, da $\delta^{11}\text{B}$ von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} - \text{BF}_2$ bei -17.2 ppm liegt.

^{k)} H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **16**, 357 (1969).

^{l)} W. Storch, Dissertation, Univ. München 1974.

Die Abschirmung der B- und N-Kerne in trigonal-planarer Umgebung wird von der π -Ladungsdichte kontrolliert^{12, 16, 17)}. Eine Verminderung der π -Ladungsdichte führt zu einer Entschirmung dieser Kerne. Dieser Zusammenhang trifft, wie Abb. 1 zeigt, für die Borazine zu und er ist weitgehend linear.

¹⁶⁾ J. Kröner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 413 (1973).

¹⁷⁾ M. Witanowski und G. A. Webb, Nitrogen Nuclear Magnetic Resonance, Plenum Press, London 1973.

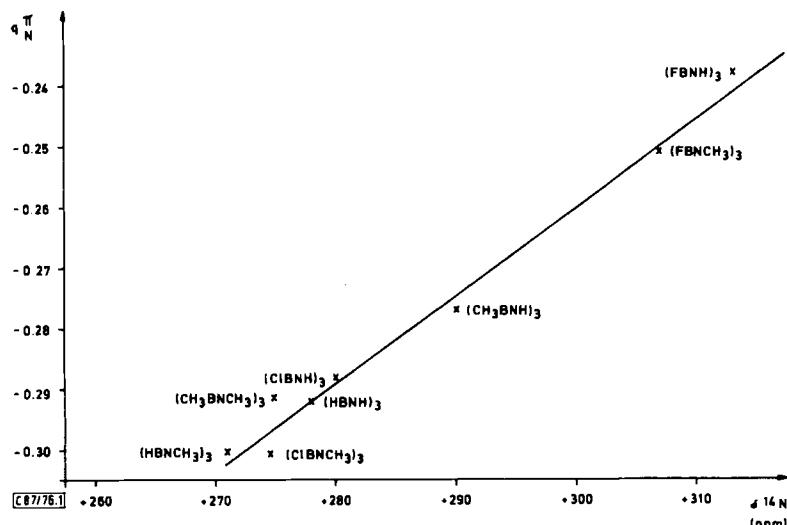


Abb. 1. Korrelation zwischen $\delta^{14}\text{N}$ und π -Ladungsdichte q_{N}^* von Borazinen

In den Borazinen erkennt man Strukturelemente der Diborylamine $(\text{B})_2\text{N}-$ und Bis(amino)borane $(\text{N})_2\text{B}-$; ihr B:N-Verhältnis entspricht mit 1:1 jedoch dem der Monoaminoborane. Ein erster grober Vergleich der ^{11}B -NMR-Daten dieser Verbindungs-¹⁵⁾ typen untereinander lehrt, daß die Borazine im Bereich der Bis(amino)borane liegen. Dieses Indiz auf eine gute Delokalisierung der p_z -Elektronendichte der Ring-N-Atome fordert eine im Vergleich mit Monoaminoboranen geringe verbleibende π -Ladungsdichte an den N-Atomen und damit wenig positive $\delta^{14}\text{N}$ -Werte. In der Tat belegen die Daten der Tab. 1 Abschirmungen, die in Richtung der Diborylamine tendieren, deren ^{14}N -NMR-Signale¹⁵⁾ noch weniger abgeschirmt sind.

Substitutionen an den Boratomen der Borazine beeinflussen $\delta^{11}\text{B}$ etwa ebenso wie in nichtcyclischen Bor-Stickstoff-Verbindungen. Im Gegensatz dazu unterliegen die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte meist einem geringeren Substituenteneinfluß. Ihre N-Atome bleiben immer weniger gut abgeschirmt als die der einfachen Aminoborane¹⁸⁾. Tab. 2 gibt einen Überblick über Änderungen der chemischen Verschiebungen $\Delta^{14}\text{N}$. Bezugsbasis sind die jeweiligen B-Methylderivate, da die ^{14}N -NMR-Messungen nicht von allen Wasserstoff-Verbindungen vorliegen. Der – I-Effekt der Methylgruppe führt in den Borazinen zu einem deutlichen Abschirmungsgewinn der N-Atome im Vergleich zu den Wasserstoff-Verbindungen.

Substituenten mit starkem + M-Effekt, wie F, OCH_3 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, bedingen erwartungsgemäß eine starke Hochfeldverschiebung des ^{14}N -NMR-Signals der Borazine. Die Coplanarität der Dimethylaminogruppen in **28**¹⁹⁾ bewirkt eine stärkere Einbeziehung

¹⁸⁾ Zum Beleg seien folgende $\delta^{14}\text{N}$ -Werte genannt: $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$: +298 ppm, $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{SCH}_3$: +291 ppm, $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{OCH}_3$: +325 ppm. Sie sind mit $\delta^{14}\text{N}$ von 14, 27 und 26 der Tab. 1 zu vergleichen.

¹⁹⁾ H. Hess und B. Reiser, Z. Anorg. Allg. Chem. **381**, 91 (1971).

dieser N-Atome in die Ladungsverteilung als im aplanaren $B[N(CH_3)_2]_3$, die sich in einer um 10 ppm geringeren Abschirmung der N-Kerne dieser Gruppe äußert. Die Aminoborazine **29** und **30** ergaben keine auswertbaren ^{14}N -Signale. Die geringere Abschirmung der B-Atome in **28** legt aus sterischen Gründen erzwungene nicht koplanare $(CH_3)_2N$ -Gruppen nahe.

Tab. 2. Einfluß von Substituenten in Bor-Stickstoff-Verbindungen auf $\Delta^{14}N$ (in ppm).
Werte bezogen auf $X = CH_3$

X	XBNH	XBNCH ₃	XB[N(CH ₃) ₂]	XB 	X ₂ BN(CH ₃) ₂
H	-12	-4	+2	-3	-
CH ₃	0	0	0	0	0
C ₂ H ₅	+1	0	0	-	+6
C ₆ H ₅	-22	-	-55	-2	-
F	+23	+32	-	-	-
Cl	-10	-1	0	+1	+1
Br	-16	-21	-57	+16	-37
OCH ₃	+12	-	-	+13	+50
SCH ₃	-	+6	-	+9	+8
N(CH ₃) ₂	+22	-	+28	+16	+69
NHCH ₃	-	-	-	-	-

Die Methoxygruppe führt ebenfalls zu einem Abschirmungsgewinn der Borazin-N-Atome; ihr Effekt ist jedoch deutlich kleiner als der einer Aminogruppe, in Übereinstimmung mit Beobachtungen an Aminoboranen^{10, 11)}.

Wie üblich nimmt Fluor als Substituent eine Sonderstellung ein. Seine Wirkung auf die Abschirmung entspricht etwa der Aminogruppe. Etwa denselben Effekt²⁰⁾ beobachtet man bei den nahezu planaren²¹⁾ 1,3,2-Diazaborolidinen (hier aber B:N = 1:2!), während er bei den nichtcyclischen Aminoboranen mit +60 ppm doppelt so groß ist. Auch diese Beobachtung lässt sich mit der cyclischen Ladungsverteilung in den Borazinen deuten, die einen besseren „internen“ Ladungsausgleich ermöglicht. Brom übt im Gegensatz zum Fluor einen starken Anisotropieeffekt aus. Dieser bewirkt eine Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals zu höherem, des ^{14}N -NMR-Signals hingegen zu tieferem Feld. Bei den Aminoboranen kommt dieser Effekt noch stärker zur Geltung.

Die ^{14}N -NMR-Messungen an **22** und **23** führen zu jeweils zwei deutlich getrennten Signalen. Für **24** sind sie entartet. Das Signal bei 280 ppm kann auf Grund aller übrigen Daten den Ring-N-Atomen von **22** bzw. **23** zugeordnet werden. Die Lage des zweiten Signals bei 342 ppm bzw. 261 ppm belegt eindeutig die Bindung der Cyanat- respektive Thiocyanatgruppe über ihre Stickstoffatome an das Bor²²⁾. Das hochfeldverschobene

²⁰⁾ H. Fußstetter und H. Nöth, unveröffentl. Untersuchungen.

²¹⁾ H. M. Seip, R. Seip und K. Niedenzu, J. Mol. Struct. 17, 361 (1973).

²²⁾ $\delta^{14}N$ (ppm) von CH_3NCO : +363, CH_3OCN : +231, CH_3NCS : +291, CH_3SCN : +100 ppm. Vgl. M. Witanowski, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5683 (1968); W. Becker, Dissertation, Univ. München 1971.

^{14}N -NMR-Signal der Borazin-N-Atome zeigt, daß der NCO- und NCS-Gruppe ein + M-Effekt zukommt. Somit belegt auch die ^{14}N -NMR-Untersuchung von 22 und 23 die Isocyanat- bzw. Isothiocyanatstruktur, die IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde²³⁾. In Analogie zu 22 und 23 beweist das einzige ^{14}N -NMR-Signal von 24 ebenfalls die N-gebundenen NCS-Gruppen²²⁾ in Übereinstimmung mit dem IR-Befund²³⁾. Die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte für 25 sprechen für das Vorliegen der Nitrilform. Ebenso wird deutlich, daß die Hochfeldverschiebung von $\delta^{11}\text{B}$ weitgehend auf einen Anisotropieeffekt der C≡N-Dreifachbindung zurückzuführen ist, da das ^{14}N -NMR-Signal der Ringstickstoffatome bei vergleichsweise tiefem Feld erscheint (vgl. etwa 16: $\Delta 14 = -16$ ppm). Die Werte lassen sich somit ähnlich wie bei den Aminoboranen interpretieren²⁴⁾.

Der Einfluß von N-Substituenten auf $\delta^{14}\text{N}$ bei gleichem B-Substituenten bringt keine ungewöhnlichen Effekte. Er entspricht dem bei Aminen¹⁷⁾ und Aminoboranen⁹⁾ beobachteten Einfluß, daß das ^{14}N -NMR-Signal mit zunehmender Zahl von CH₂-Gruppen zu tieferem Feld wandert. Besonders starken Einfluß hat in gleiche Richtung die Phenyl- und Benzylgruppe. Die Konsistenz der $\delta^{11}\text{B}$ - und $\delta^{14}\text{N}$ -Werte bestätigt somit Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse in Borazinen.

Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *BASF Aktiengesellschaft* für die Förderung unserer Arbeiten. Zu danken haben wir Herrn Prof. *A. Meller*, der uns eine Reihe von Borazinen für Messungen zur Verfügung stellte, sowie Herrn Dr. *J. Kröner* für die berechneten π -Ladungsdichten.

Experimentelles

Die Borazine, soweit sie nicht zur Verfügung standen, wurden nach bekannten Verfahren hergestellt⁴⁾ und mittels ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektroskopie auf ihre Reinheit überprüft.

Die ^{11}B - und ^{14}N -NMR-Spektren wurden an einem Varian-HA-100-Spektrometer bei 32.1 bzw. 7.2 MHz aufgenommen.

²³⁾ *M. F. Lappert und H. Pyszora, J. Chem. Soc. A* 1967, 854, 1744.

²⁴⁾ $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{11}\text{B}$ von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BC}\equiv\text{N}$: +312 (a), +107 (b); -20.1 ppm; von $[\text{CH}_2\text{NCH}_3]_2\text{B}-\text{C}\equiv\text{N}$: +296 (a), +95 (b); -20.8 ppm, vgl. *R. Geltinger, Dissertation, Univ. München* 1974.