Vergleich zwischen ^{11}B- und ^{13}C-chemischen Verschiebungen dreifach koordinierter Borverbindungen und Carbenium-Ionen

Comparison between ^{11}B and ^{13}C Chemical Shifts of Three-Coordinate Boron Compounds and Carbenium Ions

Bernd Wrackmeyer*

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

Z. Naturforsch. **35b**, 439–446 (1980); eingegangen am 5. November/14. Dezember 1979

Boranes, Carbenium Ions, ^{13}C NMR Spectra, ^{11}B NMR Spectra

The relationship between ^{11}B chemical shifts ($\delta^{11}B$) of trigonal boranes and $^{13}C^{\oplus}$ chemical shifts ($\delta^{13}C^{\oplus}$) of carbenium ions was found to be more complex than previously reported. The trends observed allow for the comparison of (pp) π bonding between boron and suitable substituents with the π-charge delocalization in carbenium ions. In case of the ferrocenyl boranes and ferrocenyl carbenium ions the markedly different trend in the shielding of ^{11}B and $^{13}C^{\oplus}$ favours a fulvene-like structure for the substituted cyclopentadienyl ring in the latter. Structural features are analogously reflected by $\delta^{11}B$ and $\delta^{13}C^{\oplus}$ data for both series of compounds. Comparison of $\delta^{13}C$ data of organoboranes and carbenium ions can be useful in conformational studies.

Einführung

Wesentliche Fortschritte in der Chemie des Bors in Boranen, Organoboranen, Polyboranen und Heteropolyboranen [1] sind der ^{11}B–NMR-Spektroskopie zu verdanken. Gleiches gilt für die ^{13}C–NMR-Spektroskopie im Hinblick auf die Struktur und das dynamische Verhalten von Carbokationen [2]. Da Borane und Carbokationen isoelektronisch und in vielen Fällen isostrukturell sind, ist der Vergleich von NMR-Parametern beider Verbindungsklassen besonders reizvoll. Eine große Zahl von $\delta^{11}B$-Werten für Verbindungen des dreiwertigen Bors steht zur Verfügung [3] und insbesondere Olah *et al.* gelang es, eine Vielzahl von $\delta^{13}C^{\oplus}$-Werten von analogen Carbokationen zu ermitteln [4].

Bisher wurden Beziehungen gefunden zwischen $\delta^{11}B$-Werten von Boraten und $\delta^{13}C$-Werten analog substituierter Kohlenwasserstoffe [5, 6], für $\delta^{11}B$ und $\delta^{13}C$ isoelektronischer Polyborane und Carborane [7] und für $\delta^{13}C$ nichtklassischer Carbokationen und $\delta^{11}B$ der entsprechenden Polyborane oder Carborane [8, 9]. Eine lineare Beziehung zwischen $\delta^{11}B$ trigonaler Borverbindungen und $\delta^{13}C$ vergleichbarer Carbeniumionen wurde unabhängig von zwei Arbeitsgruppen ermittelt [10, 11]. Die vorliegende Arbeit setzt sich zum Ziel, die letztere Beziehung kritisch zu untersuchen unter Berücksichtigung zahlreicher $\delta^{11}B$- und $\delta^{13}C^{\oplus}$-Daten, die in jüngster Zeit zugänglich wurden. Es wurde berichtet [10, 11], daß die Daten für einige Verbindungspaare signifikant von der linearen Beziehung $\delta^{11}B/\delta^{13}C^{\oplus}$ abweichen, ohne daß eine befriedigende Erklärung hierfür gegeben werden konnte. Die Einbeziehung zusätzlicher Daten ermöglicht nun eine mehr konsistente Interpretation.

Ergebnisse und Diskussion

Chemische Verschiebungen ($\delta^{11}B$, $\delta^{13}C^{\oplus}$) sind in Tab. I zusammengestellt. Abb. 1 enthält die graphische Darstellung der Beziehung $\delta^{11}B/\delta^{13}C^{\oplus}$.

Borane $R_{3-n}BX_n$

($n = 1$–3; $R = Alkyl$, H; $X = F$, Cl, Br, OR)

Die Einträge **1–4**, **26**, **30**, **33**, **35**, **36**, **42**, **43**, **46** in Tab. I entsprechen der ursprünglich berichteten Beziehung [10, 11] (Gl. (1)) (durchgezogene Linie):

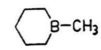
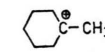
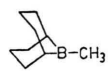
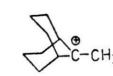
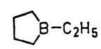
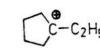
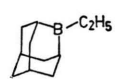
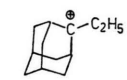
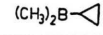
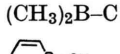
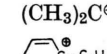
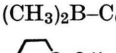
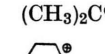
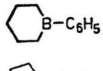
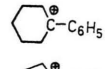
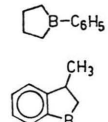
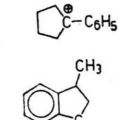
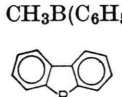
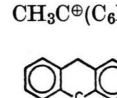
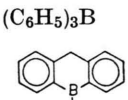
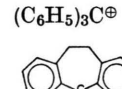
$$\delta^{11}B[BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2] = 0{,}384\ \delta^{13}C^{\oplus}[(CH_3)_4Si] - 42{,}8 \quad (1)$$

Wie ersichtlich, unterstützen einige neuere Daten diesen Befund, jedoch zeigt Abb. 1 deutlich, daß zahlreiche Wertepaare verstreut sind und mehr oder weniger weit entfernt von dieser Kurve liegen. Das Ausmaß dieser Abweichungen ist nicht mit Lösungsmitteleinflüssen auf $\delta^{11}B$ oder $\delta^{13}C$ zu erklären, sondern muß seine Ursache in unterschiedlicher elektronischer und/oder struktureller Konstitution der Verbindungen haben.

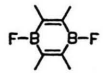
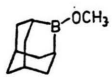
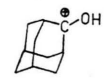
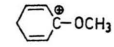
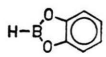
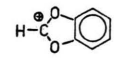
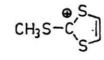
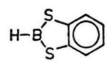
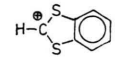
* Sonderdruckanforderungen an Dr. Bernd Wrackmeyer.

0340–5087/80/0400–0439/$ 01.00/0

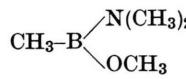
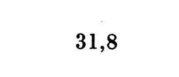
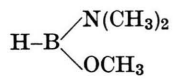
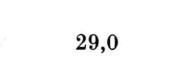
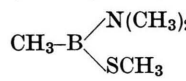
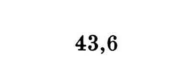
Tabelle I. $\delta^{11}B$-Werte für trigonale Borane und $\delta^{13}C$-Werte für Carbeniumionen.

Nr.	Verbindung	$\delta^{11}B$[a]	$\delta^{13}C$[b]	Verbindung	Nr.
1a	$(CH_3)_3B$	86,0	335,2[c]	$(CH_3)_3C^{\oplus}$	**1b**
2a	$(CH_3)_2BC_2H_5$	86,1[d]	335,4[c]	$(CH_3)_2CC_2H_5$	**2b**
3a	$CH_3B(C_2H_5)_2$	86,2[d]	336,4[c]	$CH_3C^{\oplus}(C_2H_5)_2$	**3b**
4a	$(C_2H_5)_3B$	86,5	336,8[c]	$(C_2H_5)_3C^{\oplus}$	**4b**
5a		86,0[e]	329,6[f]		**5b**
6a		89,4[e]	325,7[f]		**6b**
7a		93,0[e]	340,2[g]		**7b**
8a	$[(CH_3)_2CH{-}C(CH_3)_2]_2BH$	81,0	320,6[c]	$(CH_3)_2\overset{\oplus}{C}H$	**8b**
9a		82,6	299,8[h]		**9b**
10a		85,0[i]	322,7[j]		**10b**
11a		81,8	281,4[k]		**11b**
12a	$(CH_3)_2B{-}CH{=}CH_2$	74,5	274,3[l]	$(CH_3)_2C^{\oplus}{-}CH{=}CH_2$	**12b**
13a	$(CH_3)_2B{-}C{\equiv}C{-}CH_3$	71,7	269,0[m]	$(CH_3)_2\overset{\oplus}{C}{-}C{\equiv}C{-}CH_3$	**13b**
14a	$(CH_3)_2B{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5$	71,0[e]	237,1[m]	$(CH_3)_2C^{\oplus}{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5$	**14b**
15a		52,8	209,7[c]		**15b**
16a	$(CH_3)_2B{-}C_6H_5$	77,6	254,3[o]	$(CH_3)_2C^{\oplus}{-}C_6H_5$	**16b**
17a		77,6	259,5[j]		**17b**
18a		84,5	278,0[o]		**18b**
19a		82,6[q]	251,8[r]		**19b**
20a	$CH_3B(C_6H_5)_2$	70,6	229,9[o]	$CH_3C^{\oplus}(C_6H_5)_2$	**20b**
21a		60,0	200,5[s]		**21b**
22a	$(C_6H_5)_3B$	68,0[q]	212,7[o]	$(C_6H_5)_3C^{\oplus}$	**22b**
23a		58,0	205,1[t]		**23b**

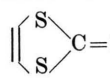
Tab. I (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	$\delta^{11}B$[a]	$\delta^{13}C$[b]	Verbindung	Nr.
24a	$C_5H_5FeC_5H_4B(CH_3)_2$	71,6	158,6[u]	$C_5H_5FeC_5H_4C^{\oplus}(CH_3)_2$	**24b**
25a	$[(CH_3)_2BC_5H_4]_2Fe$	72,7	217,8[v]	$[(CH_3)_2\overset{\oplus}{C}C_5H_4]_2Fe$	**25b**
26a	$(CH_3)_2B-F$	60,1	282,8[w]	$(CH_3)_2C^{\oplus}-F$	**26b**
27a	$(C_2H_5)_2B-F$	59,6	285,0[w]	$(C_2H_5)_2C^{\oplus}-F$	**27b**
28a		40,0	187,0[x]		**28b**
29a	$C_6H_5BF_2$	25,5	178,5[x]	$C_6H_5\overset{\oplus}{C}F_2$	**29b**
30a	$(CH_3)_2B-Cl$	77,2	314,6[w]	$(CH_3)_2C^{\oplus}-Cl$	**30b**
31a		76,5	318,6[w]		**31b**
32b		83,5[e]	316,3[w]		**32b**
33a	$(C_6H_5)_2B-Cl$	61,0	269,5[y]	$(C_6H_5)_2C^{\oplus}-Cl$	**33b**
34a	$C_6H_5BCl_2$	55,0	212,1[z]	$C_6H_5\overset{\oplus}{C}Cl_2$	**34b**
35a	$(CH_3)_2BBr$	78,8	320,6[aa]	$(CH_3)_2\overset{\oplus}{C}Br$	**35b**
36a	$(CH_3)_2B-OH$	53,0	250,3[k]	$(CH_3)_2C^{\oplus}-OH$	**36b**
37a		53,0[e]	251,1[g]		**37b**
38a		58,5[e]	259,5[g]		**38b**
39a		52,9[i]	267,1[j]		**39b**
40a		38,0[bb]	191,9[cc]		**40b**
41a	$(C_6H_5)_2B-OH$	45,0[e]	209,1[o]	$(C_6H_5)_2C^{\oplus}-OH$	**41b**
42a	$CH_3-B(OH)_2$	31,9	193,0[k]	$CH_3-C^{\oplus}(OH)_2$	**42b**
43a	$C_6H_5-B(OH)_2$	28,4	181,9[z]	$C_6H_5-C^{\oplus}(OH)_2$	**43b**
44a	$H-B(OCH_3)_2$	26,1	176,0[k]	$H-C^{\oplus}(OH)_2$	**44b**
45a		29,0[e]	170,4[dd]		**45b**
46a	$B(OH)_3$	18,8	166,3[k]	$C^{\oplus}(OH)_3$	**46b**
47a		59,2[ee]	190,4[e,ff]		**47b**
48a		53,0[gg]	184,9[dd]		**48b**
49a	$(CH_3)_2B-N(CH_3)_2$	44,6	189,5[hh]	$(CH_3)_2C^{\oplus}-N(CH_3)_2$	**49b**
50a	$(CH_3)_2B-NHCH_3$	45,7	195,5[hh]	$(CH_3)_2C^{\oplus}-NHCH_3$	**50b**

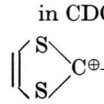
Tab. I (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung	$\delta^{11}B$[a]	$\delta^{13}C$[b]	Verbindung	Nr.
51a	$H_2B–N(CH_3)_2$	37,9	167,6–170,0[hh,ii]	$H_2C^{\oplus}–N(CH_3)_2$	**51b**
52a	$HB[N(CH_3)_2]_2$	28,6	157,7[jj]	$HC^{\oplus}[N(CH_3)_2]_2$	**52b**
53a	$B(NR_2)_3$	22–30	*ca.* 160[kk]	$C^{\oplus}(NR_2)_3$	**53b**
54a	$Cl_2B–N(CH_3)_2$	30,8	160,5[ii]	$Cl_2C^{\oplus}–N(CH_3)_2$	**54b**
55a	$Cl–B[N(CH_3)_2]_2$	27,9	160,0[ll]	$Cl\ C^{\oplus}[N(CH_3)_2]_2$	**55b**
56a	$Cl–B[N(CH_3)CH_2]_2$	26,7	157,4[al]	$Cl–C^{\oplus}[N(CH_3)CH_2]_2$	**56b**
57a		31,8	176,3[ii]		**57b**
58a		29,0	168,9[ii]		**58b**
59a	$CH_3O–B[N(CH_3)_2]_2$	25,1	164,3[ii]	$CH_3O–C^{\oplus}[N(CH_3)_2]_2$	**59b**
60a	$C_6H_5O–B[N(CH_3)CH_2]_2$	24,7	158,9[kk]	$C_6H_5O–C^{\oplus}[N(CH_3)CH_2]_2$	**60b**
61a	$(C_6H_5O)_2B–N(CH_3)_2$	21,3	157,8[ii]	$(C_6H_5O)_2C^{\oplus}–N(CH_3)_2$	**61b**
62a		43,6	191,6[ii]		**62b**
63a	$CH_3S–B[N(CH_3)_2]_2$	34,6	176,7[kk]	$CH_3S–C^{\oplus}[N(CH_3)_2]_2$	**63b**
64a	$(CH_3S)_2B–N(CH_3)_2$	43,4	193,7[ii]	$(CH_3S)_2C^{\oplus}–N(CH_3)_2$	**64b**

[a] In ppm zu tiefem Feld von $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$; Daten aus Lit. [3] wenn nicht anders angezeigt; [b] in ppm zu tiefem Feld von $(CH_3)_4Si$; [c] G. A. Olah und D. J. Donovan, J. Am. Chem. Soc. **99,** 5026 (1977); [d] E. J. Stampf und J. D. Odom, J. Organomet. Chem. **131,** 171 (1977); [e] diese Arbeit; [f] Lit. [19]; [g] R. P. Kirchen und T. S. Sorenson, J. Am. Chem. Soc. **99,** 6687 (1977); [h] G. A. Olah und G. Liang, J. Am. Chem. Soc. **95,** 194 (1973); [i] B. M. Mikhailov, T. A. Shchegoleva, E. M. Shashkova und V. G. Kiselev, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. **1977,** 894; [j] G. A. Olah, G. Liang und G. P. Matiescu, J. Org. Chem. **39,** 3750 (1974); [k] Lit. [2]; [l] Lit. [18]; [m] G. A. Olah, R. J. Spear, P. W. Westerman und J.-M. Denis, J. Am. Chem. Soc. **96,** 5855 (1974); [n] G. A. Olah, R. J. Spear, G. Messina und P. W. Westerman, J. Am. Chem. Soc. **97,** 4051 (1975); [o] G. A. Olah, P. W. Westerman und J. Nishimura, J. Am. Chem. Soc. **96,** 3548 (1974); [p] Lit. [20]; [q] Lit. [13]; [r] G. A. Olah, G. Asensio und H. Mayr, J. Org. Chem. **43,** 1518 (1978); [s] G. A. Olah, J. S. Staral, G. Asensio, G. Liang, D. A. Forsyth und G. D. Mateescu, J. Am. Chem. Soc. **100,** 6299 (1978); [t] G. A. Olah und R. J. Spear, J. Am. Chem. Soc. **97,** 1539 (1975); [u] Lit. [22a]; [v] Lit. [23]; [w] G. A. Olah, G. Liang und Y. K. Mo, J. Org. Chem. **39,** 2394 (1974); [x] R. J. Spear, D. A. Forsyth und G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. **98,** 2493 (1976); [y] Lit. [11]; [z] G. A. Olah, P. W. Westerman und D. A. Forsyth, J. Am. Chem. Soc. **97,** 3419 (1975); [aa] G. A. Olah, Y. K. Mo und Y. Halpern, J. Am. Chem. Soc. **94,** 3551 (1972); [bb] G. E. Herberich und B. Hessner, J. Organomet. Chem. **161,** C 36 (1978); [cc] G. A. Olah und D. J. Donovan, J. Org. Chem. **43,** 1743 (1978); [dd] G. A. Olah und J. L. Grant, J. Org. Chem. **42,** 2237 (1977); [ee] R. Goetze und H. Nöth, in Vorbereitung; [ff] da die ursprünglich berichteten Daten (siehe Fußnote dd) nicht korrekt erschienen, wurde das System neu untersucht:


$\delta^{13}C$ 212,9 (C=S) 129,1 (C=C)

in $CDCl_3$ (J(CH)) (—) (189,2; 3,7)


$\delta_1{}^3C$ 190,4 (C^+) 140,6 (C=C) 25,7 (SCH_3)

in D_2O (J(CH)) (—) (199,4; 6,8) (145,1)

[gg] Extrapolierter Wert ($\delta^{11}B$ des $B–CH_3$-Derivats ist 62,0 ppm [3]); [hh] G. A. Olah und D. J. Donovan, J. Org. Chem. **43,** 860 (1978); [ii] C. Rabiller, J. P. Renou und G. J. Martin, J. Chem. Soc. Perkin II **1977,** 536; [jj] J. Schmetzler, J. Daub und P. Fischer, Angew. Chem. **87,** 489 (1975); Int. Ed. Engl. **14,** 487 (1975); [kk] H. O. Kalinowski und H. Kessler, Org. Magn. Reson. **7,** 128 (1975); [ll] H. O. Kalinowski und H. Kessler, Org. Magn. Reson. **6,** 305 (1974).

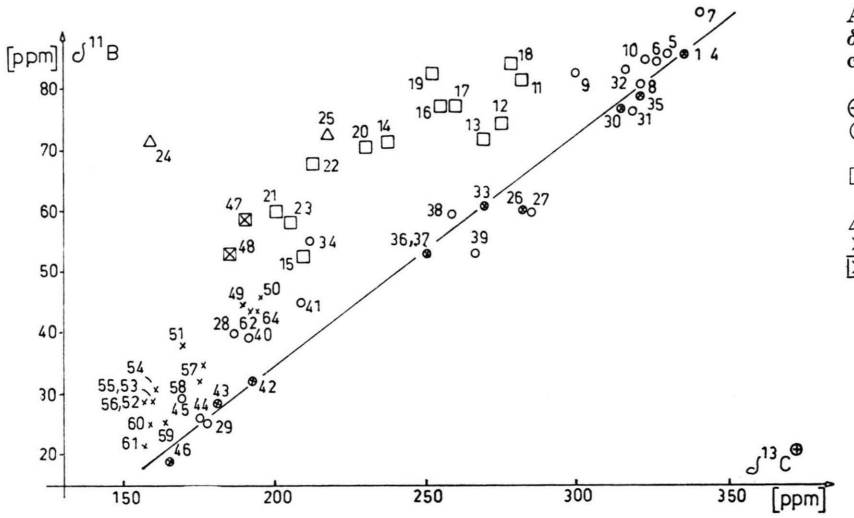


Abb. 1. Korrelation von $\delta^{11}B$- und $\delta^{13}C^{\oplus}$-Werten. Nummern entsprechen den Einträgen in Tab. I.

⊕ Für Berechnung von Gl. (1);
○ Trialkylborane, Alkoxo-, Fluor- und Chlor-Derivate;
□ Phenyl-, Alkenyl-, Alkinyl- und Cyclopropyl-Derivate;
△ Ferrocenyl-Derivate;
× Amino-Derivate;
⊠ Dithiolium-Derivate.

Obwohl keine strikte theoretische Grundlage besteht, zeigen Berechnungen, daß die Abschirmung von ^{11}B- und $^{13}C^{\oplus}$-Kernen in trigonalen Boranen und Carbeniumionen wesentlich von den π-Elektronendichten $q_{B\pi}$ [12] und $q_{C^{\oplus}\pi}$ [13] bestimmt wird. Unter der Voraussetzung, daß Substituenteneffekte sterischer Natur analog auf $\delta^{11}B$ und $\delta^{13}C^{\oplus}$ wirken, kann eine lineare Beziehung $\delta^{11}B/\delta^{13}C^{\oplus}$ nur dann erwartet werden, wenn Änderungen des Anteils der π-Rückbindung zwischen Bor, bzw. Kohlenstoff, und geeigneten Substituenten ein konstantes Verhältnis annehmen. Nach Abb. 1 wird diese Forderung jedoch nur von einem Teil der Verbindungspaare erfüllt.

Der Trend der $\delta^{11}B$- und $\delta^{13}C^{\oplus}$-Werte in Tab. I ist mit (pp)-π-Bindungsanteilen abhängig von der Natur der Substituenten X zu erklären. $\delta^{11}B$-Werte in $R_{3-n}BX_n$ ($n = 1, 2, 3$; R = Alkyl, H; X = F, OR, NR_2) können konsistent interpretiert werden, wenn man die Änderung von BX-π-Bindungsanteilen aufgrund der Gegenwart anderer Substituenten bedenkt [3]. Verstärkte Polarisation der σ-Bindungen in trigonalen Boranen durch elektronegative Substituenten X erhöht die π-Akzeptorfähigkeit des Bors, und damit auch den Anteil der BX-π-Bindung. Obwohl der gleiche Mechanismus für die Abschirmung der $C^{\oplus}$-Kerne in Carbeniumionen gilt, wird er im Gegensatz zu den Boranen für CX-π-Bindungen von geringerer Bedeutung sein, da das carbokationische Zentrum bereits eine formal positive Ladung aufweist. Die Analyse der durchgezogenen Linie in Abb. 1 zeigt darum auch, daß die lineare Beziehung $\delta^{11}B/\delta^{13}C^{\oplus}$ dann erfüllt ist, wenn stark elektronegative Substituenten am Bor oder Kohlenstoff gebunden sind (OR, F, Cl), oder im Fall von Substituenten die nicht signifikant zur π-Elektronendichte $q_{B\pi}$ oder $q_{C\pi^{\oplus}}$ beitragen (H, Alkyl, Br). Für die übrigen Verbindungspaare sind die Daten in Abb. 1 weit verstreut. Allgemein folgt daraus, daß weniger elektronegative Substituenten, obwohl fähig zur π-Rückbindung, eine bessere Abschirmung von $C^{\oplus}$ im Vergleich zum Bor bewirken.

Amino- und Thioborane $R_{3-n}BX_n$ ($n = 1, 2$; $R = H$, Alkyl; $X = NR_2$, SR)

Bereits der Vergleich von $\delta^{11}B$- und $\delta^{13}C^{\oplus}$-Werten der Aminoderivate **49–64** belegt die relative Verminderung der BN-π-Rückbindung im Vergleich zur $C^{\oplus}N$-Bindung infolge unzureichender Polarisierung des σ-Bindungsgerüstes in Aminoboranen. Dieser Trend verstärkt sich erwartungsgemäß für BS-π-Bindungen, wie die Abweichung der $\delta^{13}C^{\oplus}$-Werte von Dithioliumkationen und der $\delta^{11}B$-Werte entsprechender Borane (**47**, **48**) von Gl. (1) zeigt. Dies steht in Übereinstimmung mit schwachen BS-π-Bindungen, wie nach Photoelektronen Spektren gefordert [12].

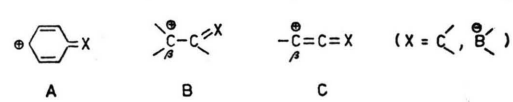
Phenyl-, Alkenyl-, Alkinyl- und Cyclopropylborane

Von besonderem Interesse sind die Bindungsverhältnisse in Phenyl-, Alkenyl-, Alkinyl- und Cyclopropylboranen, für die verschiedentlich BC-π-Bindungsanteile postuliert wurden [13–17]. Ein Vergleich der $\delta^{11}B$-Werte dieser Verbindungen mit

$\delta^{13}C^{\oplus}$-Werten entsprechender Carbeniumionen (**11** bis **23**) belegt deutlich die verstärkte π-Ladungsdelokalisierung in den Carbokationen im Vergleich zu den Boranen nach Gl. (1). Dies wird z.B. überzeugend demonstriert, wenn man δ^{11}B- und $\delta^{13}C^{\oplus}$-Werte der Alkinylborane **13a**, **14a** mit den Alkinylcarbeniumionen **13b** und **14b** vergleicht. Bei letzteren bewirkt der Ersatz der Methylgruppe an der C≡C-Dreifachbindung durch eine Phenylgruppe eine Verschiebung der $^{13}C^{\oplus}$-Resonanz um 32 ppm zu höherem Feld, während die ^{11}B-Resonanz in den analogen Boranen sich nicht ändert.

Sterische Effekte auf die Abschirmung des Bors und des $C^{\oplus}$-Kerns in 1-Phenyl-1-boracyclopentan und dem 1-Phenylcyclopentylcarbeniumion (**18**) im Vergleich zu den entsprechenden 6-Ringderivaten (**17**) sind analog: δ^{11}B- und $\delta^{13}C^{\oplus}$-Werte für die 5-Ringe sind größer als für die 6-Ringe. Bemerkenswert ist jedoch, daß der Ringschluß zum Boraindan (**19a**) die Abschirmung des Bors nur wenig erhöht, während die $^{13}C^{\oplus}$-Resonanz im Indanylkation (**19b**) merklich zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist. Dies belegt, daß die Eingliederung des dreibindigen Bors und des carbokationischen Zentrums in einen geeigneten Ring die BC- und $C^{\oplus}C$-(pp)-π-Wechselwirkungen erhöht, daß dieser Effekt jedoch für $C^{\oplus}$ wesentlich stärker ausgeprägt ist.

Die signifikante π-Ladungsdelokalisierung in Phenyl-, Alkenyl- und Alkinylcarbeniumionen im Vergleich zu den entsprechenden Boranen folgt auch aus den δ^{13}C-Werten der para-Kohlenstoffe [2, 13], bzw. der β-Kohlenstoffe [14–16, 18] im Einklang mit der Beteiligung der Grenzstrukturen **A–C** am Grundzustand.



A B C

Sterische Effekte

Der Gang der δ^{11}B- und $\delta^{13}C^{\oplus}$-Werte in Trialkylboranen und -carbeniumionen **1–7**, **9**, **10** ist sehr ähnlich, insbesondere was die Konstanz der Werte für **1–4** angeht. In den cyclischen Verbindungen **5** und **7**, sowie **17** und **18** wird zwar der gleiche Trend aufgefunden, die Differenzen δ^{11}B und δ^{13}C sind jedoch unterschiedlich. Für die Verbindungen **6** wird eine schlechtere Abschirmung des Bors und eine bessere Abschirmung des $C^{\oplus}$-Kohlenstoffs beobachtet. Dies mag zum Teil mit verschiedenen Ringkonformationen [19] zu erklären sein, möglich ist jedoch auch eine verstärkte CC-σ-Elektronendelokalisierung in den cyclischen Carbeniumionen, wie sie für das 2-Methyl-2-norbornyl-Kation postuliert wurde [20]. Bemerkenswert ist, daß sich δ^{11}B- und $\delta^{13}C^{\oplus}$-Werte für die Adamantanderivate **9**, **10** analog ändern.

Die Streuung der Werte in Abb. 1 demonstriert, daß eine lineare Beziehung δ^{11}B und $\delta^{13}C^{\oplus}$ nicht generell gilt. Innerhalb verschiedener Verbindungsklassen bestehen jedoch Trends, die darauf schließen lassen, daß ähnliche Strukturen vorliegen und daß die Größe von δ^{11}B und $\delta^{13}C^{\oplus}$ überwiegend von pp(π)-Wechselwirkungen bestimmt wird.

Metallocen-Derivate

In Anbetracht der Ergebnisse neuer ^{57}Fe–NMR-Untersuchungen von Organoeisen-Komplexen, die für Ferrocenylcarbokationen ($FcC^{\oplus}<$) eine fulvenartige Struktur des substituierten Cyclopentadienrestes unterstützen [21] ist der Vergleich von δ^{11}B für Ferrocenylborane und $\delta^{13}C^{\oplus}$ von $FcC^{\oplus}<$ [22] sowie $Fc(C^{\oplus}<)_2$ [23] besonders interessant. δ^{11}B-Werte von Ferrocenylboranen [24] lassen ähnliche BC-(pp)-π-Wechselwirkungen wie in Phenylboranen erwarten. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, weicht das Wertepaar $\delta^{11}B/\delta^{13}C^{\oplus}$ für **24** weit von dem Bereich ab, der für Phenylderivate gefunden wurde. Hingegen finden sich $\delta^{11}B/\delta^{13}C^{\oplus}$-Werte für **25** in diesem Bereich. Dies bestätigt einerseits Ergebnisse der ^{57}Fe–NMR-Meesungen [21] und legt zudem nahe, daß die Borylgruppe als Substituent die Bindungsverhältnisse im Ferrocensystem viel weniger beeinflußt als ein $\overset{\oplus}{C}R_2$-Rest. Die Strukturen des Dikations **25b** und des Diborylferrocens **25a** sollten aufgrund der $\delta^{11}B/\delta^{13}C^{\oplus}$-Werte ähnlich sein und nur wenig von der Ferrocenstruktur abweichen.

In diesem Zusammenhang scheint es wichtig darauf hinzuweisen, daß sich auch die $\delta^{13}C^{\oplus}$-Daten von Aryltricarbonylchromkationen [25] und δ^{11}B-Daten von borylsubstituierten Aryltricarbonylchromkomplexen [26] nicht in den allgemeinen Gang einfügen. Die ^{11}B-Resonanzen liegen bei vergleichsweise hohen Frequenzen, während die $^{13}C^{\oplus}$-Kerne überraschend gut abgeschirmt sind. In der Tat sprechen die übrigen δ^{13}C-Werte für die Kationen [25] nicht gegen eine Struktur vom Pentadienyl-Typ, sondern sind gut vergleichbar mit δ^{13}C-Daten für Pentadienyltricarbonyleisen-Kation

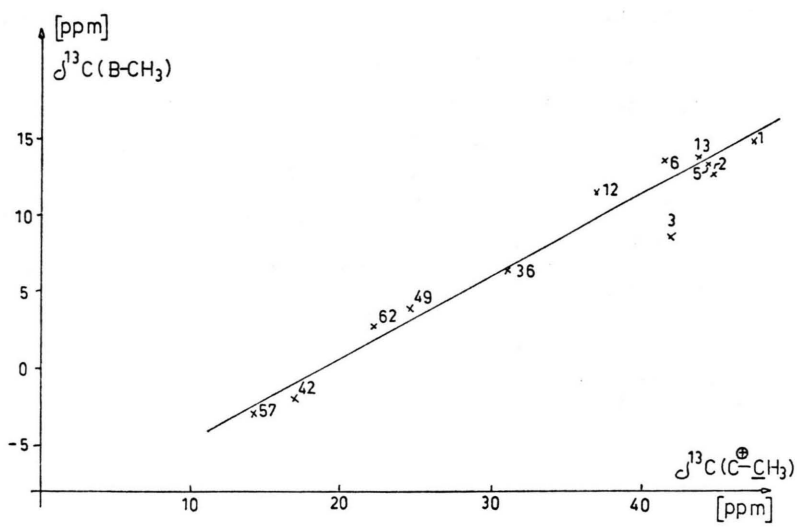


Abb. 2. Korrelation von $\delta^{13}C(\underline{B}CH_3)$ und $\delta^{13}C(C^{\oplus}-\underline{C}H_3)$ von trigonalen Boranen und Carbeniumionen. Die Numerierung entspricht den Einträgen in Tab. I.

[27] und für protoniertes Cyclooctatetraentricarbonyleisen [28].

Vergleich von $\delta^{13}C$ für Organoborane mit $\delta^{13}C$ für Carbokationen

Abb. 2 zeigt die lineare Beziehung zwischen ^{13}C-Resonanzen von B–$\underline{C}H_3$- und $C^{\oplus}$–$\underline{C}H_3$-Kohlenstoffen. Bedenkt man die weniger exakte Bestimmung von $\delta^{13}C(BCH_3)$ ($\pm$ 1 ppm), ist die Übereinstimmung zufriedenstellend. Die Ausweitung dieser Korrelation unter Einbeziehung von $\delta^{13}C$-Daten cyclischer Organoborane und cyclischer Carbokationen kann sich als hilfreich in der Konformationsanalyse beider Verbindungsklassen erweisen. Dies ist besonders attraktiv hinsichtlich der unerwarteten Resultate, die kürzlich für 1-Alkyl-cyclohexylcarbokationen erhalten wurden [19].

Experimentelles

^{11}B- und ^{13}C–NMR-Spektren wurden mit einem BRUKER WP 200-Gerät registriert. Soweit Verbindungen neu untersucht wurden (**5a–7a**, **14a**, **31a**, **37a**, **38a**, **41a**, **45a**, **47b**) erfolgte die Darstellung nach bekannten Verfahren, und als Reinheitskontrolle dienten ^{1}H-, ^{11}B- und ^{13}C–NMR-Spektren.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth danke ich für zahlreiche Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

[1] a) E. L. Muetterties, Boron Hydride Chemistry, Academic Press, New York 1975;
b) T. Onak, Organoborane Chemistry, Acadmic Press, New York 1975.
[2] a) G. A. Olah, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **12,** 173 (1973);
b) G. A. Olah, Topics in Current Chemistry **80,** 19 (1979).
[3] H. Nöth und B. Wrackmeyer, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Herausg.): NMR Spectroscopy of Boron Compounds, in NMR Basic Principles and Progress, Springer Verlag, Berlin–Heidelberg–New York 1978.
[4] a) Vergleiche Fußnoten in Tab. I betreffend $\delta^{13}C^{\oplus}$-Werte;
b) R. N. Young, Progr. NMR Spectrosc. **12,** 261 (1979).
[5] H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99,** 1049 (1966).
[6] a) B. F. Spielvogel und J. M. Purser, J. Am. Chem. Soc. **89,** 5294 (1967);
b) J. M. Purser und B. F. Spielvogel, Inorg. Chem. **7,** 2156 (1968);
c) B. F. Spielvogel und J. M. Purser, J. Am. Chem. Soc. **93,** 4418 (1971).
[7] L. J. Todd, A. R. Siedle, G. M. Bodner, S. B. Kahl und J. P. Hickey, J. Magn. Reson. **23,** 301 (1976).
[8] H. O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **112,** 2884 (1979).
[9] R. E. Williams, IME BORON IV, Salt Lake City/Snowbird, Abstracts, 1979.
[10] H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107,** 3089 (1974).
[11] B. F. Spielvogel, W. R. Nutt und R. A. Izydore, J. Am. Chem. Soc. **97,** 1609 (1975).
[12] J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch. **28b,** 416 (1973).
[13] J. D. Odom, T. F. Moore, R. Goetze, H. Nöth und

B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem. **173,** 15 (1979).
[14] L. W. Hall, J. D. Odom und P. D. Ellis, J. Am. Chem. Soc. **97,** 4527 (1975).
[15] Y. Yamamoto und I. Moritani, J. Org. Chem. **40,** 3434 (1975).
[16] H. O. Berger, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **112,** 2866 (1979).
[17] B. Wrackmeyer und H. Nöth, Chem. Ber. **110,** 1086 (1977).
[18] G. A. Olah und H. Mayr, J. Am. Chem. Soc. **98,** 7333 (1976).
[19] R. P. Kirchen und T. S. Sorensen, J. Am. Chem. Soc. **100,** 1487 (1978).
[20] G. A. Olah, G. Liang und S. P. Jindal, J. Am. Chem. Soc. **98,** 2508 (1976).
[21] A. A. Koridze, N. M. Astakhova, P. V. Petrovskii und A. I. Lutsenko, Dokl. Akad. Nauk SSSR **242,** 117 (1978).
[22] a) S. Braun, T. S. Abram und W. E. Watts, J. Organomet. Chem. **97,** 429 (1975);
b) G. A. Olah und G. Liang, J. Org. Chem. **40,** 1848 (1975).
[23] C. R. Jablonski, J. Organomet. Chem. **174,** C 3 (1979).
[24] a) T. Renk, W. Ruf und W. Siebert, J. Organomet. Chem. **120,** 1 (1976);
b) W. Ruf, T. Renk und W. Siebert, Z. Naturforsch. **31b,** 1028 (1976).
[25] M. Acampora, A. Ceccon, M. DalFarra, G. Giacometti und G. Rigatti, J. Chem. Soc. Perkin II **1977,** 483.
[26] R. Goetze und H. Nöth, J. Organomet. Chem. **145,** 151 (1978).
[27] a) G. A. Olah, S. H. Yu und G. Liang, J. Org. Chem. **41,** 2227, 2383 (1976);
b) G. A. Olah und G. Liang, ibid. **41,** 2659 (1976).
[28] G. A. Olah, G. Liang und S. Yu, J. Org. Chem. **42,** 4262 (1977).
[29] B. Wrackmeyer, Progr. NMR Spectrosc. **12,** 227 (1979).