Enthalogenierung von Bis(diisopropylamino-chloroboryl)methan: Lösungsmittelabhängige Bildung eines 1,2,4,5-Tetraborinan- und eines 1-Aza-2,4-diborolidin-Derivats

Dehalogenation of Bis(diisopropylamino-chloroboryl)methane:
Solvent-dependent Formation of a 1,2,4,5-Tetraborinane and of a
1-Aza-2,4-diborolidine Derivative

Herbert Fisch, Hans Pritzkow und Walter Siebert*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Herrn Prof. Dr. H. Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **43b**, 658–664 (1988); eingegangen am 7. Dezember 1987

1,2,4,5-Tetrakis(diisopropylamino-chloroboryl)-1,2,4,5-tetraborinane,
1-Aza-2,4-diborolidine Derivatives

Dehalogenation of bis(diisopropylamino-chloroboryl)methane **1b** with sodium/potassium alloy in petroleum ether yields the 1,2,4,5-tetraborinane **2b** (38%), whereas in tetrahydrofuran the five-membered 1-aza-2,4-diborolidine derivative **3a** (36%) is formed. The constitution of **2b** and **3a** follows from spectroscopic data and has been confirmed by X-ray structure analyses.

Bis(dialkylaminoboryl)methanderivate sind als Edukte zur Synthese kleiner und mittlerer Heterocyclen mit einem B–C–B-Strukturelement geeignet. Ein Ringschluß kann durch Substitutionsreaktionen mit difunktionellen Bausteinen sowie durch reduktive Methoden erfolgen [1a, 2], wobei die reduktive Enthalogenierung von Aminochlorboranen mit Na/K-Legierung Verbindungen mit Bor-Bor-Bindungen [3] liefert. Durch intra- und intermolekulare Reaktionen lassen sich so Ringe mit ein oder zwei Diboran(4)-Anordnungen synthetisieren [4, 5]. Wir berichten hier über die Lösungsmittelabhängigkeit des Reaktionsverlaufes der reduktiven Enthalogenierung der Diborylmethanderivate **1a** und **1b**.

Ergebnisse

Darstellung

Die Umsetzung von **1a** mit Na/K-Legierung führt in Petrolether (29% Ausbeute, [2]) und in Tetrahydrofuran (89% Ausbeute) zum 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetraborinan (**2a**) [1b].

Die Enthalogenierung des sterisch anspruchsvollen **1b** mit Na/K-Legierung in Benzol erfordert dreitägiges Erhitzen unter Rückfluß, wobei das neue 1,2,4,5-Tetraborinanderivat **2b** (Ausbeute 38%) ent-

steht. In Tetrahydrofuran führt diese Umsetzung jedoch durch intramolekularen Ringschluß zum Derivat **3a** des neuen 1-Aza-2,4-diborolidin-Heterocyclus und bei längerer Reaktionszeit (12 h) zum Hydroderivat **3b** [5].

Man erhält **3a** nach 2 h Rühren der Edukte bei 25 °C als farblose, wenig hydrolyseempfindliche Kristalle in 36% Ausbeute. **3b** ist eine farblose, hydrolyseempfindliche Verbindung (Kp.: 30 °C/0,01 Torr); sie entsteht nur in Tetrahydrofuran durch vollständi-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Siebert.

ge Enthalo-genierung von **3a**; in Petrolether findet keine Reaktion statt. Dem koordinierenden Lösungsmittel (THF) muß bei der Bildung von **3a** die entscheidende Funktion hinsichtlich der B–C-Bindungsknüpfung zukommen.

Reaktionen

Die Tetraborinanderivate **2** lassen sich durch Umsetzung mit Brom in CH_2Cl_2 oxidativ zu Bis(bromdialkylaminoboryl)methanderivaten spalten. Versuche zur Darstellung von 1,2,4,5-Tetraalkyltetraborinane durch Umsetzung von **2a** und **2b** mit MeLi oder *tert*-BuLi führen zu schwer löslichen, nicht charakterisierten Produkten.

Die reaktive B–Cl-Funktion des 1,2,4-Azadiborolidins **3a** ermöglicht die Synthese weiterer Derivate. Die Wasserstoffverbindung **3b** läßt sich durch Umsetzung von **3a** mit LiAlH_4 darstellen. Zur Einführung einer Methylfunktion wird **3a** mit MeLi in Et_2O umgesetzt, wobei **3c** in 31% Ausbeute entsteht. Durch Reaktion von **3a** mit $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ bildet sich das Dimethylamin-Derivat **3d**.

NMR-Spektren

Die ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten der Tetraborinane **2** sind im experimentellen Teil aufgeführt. Die ^{11}B -chemische Verschiebung liegt in dem für alkyl- und aminosubstituierte Diboran(4)-Derivate charakteristischen Bereich [6]. Im ^1H -NMR-Spektrum deuten die Signale für die B– CH_2 –B-Protonen von **2a** und **2b** unterschiedliche Ringkonformationen an. Die Methylenprotonen von **2a** sind chemisch inäquivalent, es tritt eine geminale Kopplung auf, woraus ein AB-Spinsystem für diese Kerne resultiert. Eine Rotationsbarriere der B–N-Bindungen folgt aus den beiden Singulett für die Methylenprotonen des Dimethylaminosubstituenten. Das ^1H -NMR-Spektrum von **2b** legt eine Twistkonformation des Ringsystems nahe. Für die Methylenprotonen beobachtet man ein Sin-

gulett, während die Methylgruppen der Diisopropylaminosubstituenten vier Dubletts ergeben. Diese NMR-Befunde werden durch die ^{13}C -NMR-Daten bestätigt. Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren in D_8 -Toluol zeigen, daß die starre Konformation der Tetraborinane selbst bei 108 °C vorliegt.

Im ^1H -NMR-Spektrum des 1,2,4-Azadiborolidinderivates **3a** treten drei deutlich getrennte Septetts mit jeweils gleicher Intensität auf. Das bei tiefem Feld erscheinende Septett wird den Methinprotonen der frei drehbaren Isopropylgruppe am Ring-N-Atom zugeordnet. Die beiden Hochfeldseptetts resultieren aus der magnetischen Inäquivalenz der Isopropylgruppen des exocyclischen Aminosubstituenten. Die Methylenprotonen der BCH_2B -Gruppierung sowie die Methylprotonen am Ring-C-Atom ergeben jeweils ein Singulett und deuten auf ein planares Ringsystem hin. **3b** zeigt die gleichen spektroskopischen Eigenschaften, jedoch wird zusätzlich ein stark verbreitertes Singulett (B–H) gefunden. Die B–H-Gruppe ergibt im IR-Spektrum eine intensive Absorptionsbande bei $\nu = 2475\text{ cm}^{-1}$, was in Einklang mit vergleichbaren Verbindungen steht. Die ^{11}B -NMR-Spektren von **3a** und **3b** zeigen jeweils zwei Singulett (1:1) im erwarteten Bereich.

Röntgenstrukturanalysen von **2a**, **2b** und **3a**

2a liegt in einer Sesselkonformation vor, während die im Vergleich zum Dimethylaminosubstituenten voluminöseren Diisopropylaminogruppen bei **2b** die Twist-Form des C_2B_4 -Ringsystems bewirken. Die Elementarzelle von **2a** enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle (Abb. 1 [2]). Der Winkel zwischen den Ebenen durch die vier Boratome und durch B1C1B2 beträgt 49,6 und 48,7°. Die Bor- und Stickstoffatome sind planar koordiniert, wobei die Boratome Abweichungen bis zu 0,05 Å von der besten Ebene aufweisen. Die geringe Verdrehung zwischen den Ebenen NBBC und BNC_2 von 2–6° ermöglicht eine gute π -Wechselwirkung mit einer kurzen B–N-Bindung. Die Abstände im Ring entsprechen den Werten für die Einfachbindungen. Tab. I enthält wichtige Bindungslängen und -winkel.

In **2b** liegen die beiden Kohlenstoffatome C1 und C8 auf einer zweizähligen Achse (C_2 -Symmetrie). Der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen B1C1B1' und B2C8B2' beträgt 40°, im 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4,2,3,5,6-dithiatetaborinan

Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit).

Abb. 2. Molekülstruktur von **2b** (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit).

32° [7]. Das Molekül **2b** nimmt die Twistkonformation ein. Auch in dieser Konformation ist durch die geringe Verdrillung der Bindungsebenen der Bor- und Stickstoffatome eine gute π -Überlappung möglich. Die Bindungslängen im Heterocyclus sind mit denen des Derivates **2a** vergleichbar (Tab. I).

Abb. 3 zeigt die Molekülstruktur von **3a**. Der Fünfring ist nahezu planar ($\pm 0,015$ Å). Die NC₂-Gruppierung des Aminosubstituenten, das Cl-Atom sowie das C6-Atom des Isopropylrestes liegen in der Ringebene. Die Bor- und Stickstoffatome sind trigonal planar koordiniert. Sowohl die *endo*- als auch die *exocyclischen* BN-Bindungslängen weisen auf starke π -Anteile in diesen Bindungen hin. Die übrigen Abstände im Ring entsprechen den Werten von Einfachbindungen. Einige Bindungslängen und -winkel sind in Tab. II aufgeführt.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel waren nach Standardmethoden getrocknet. Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Geräten Bruker-

Tab. I. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] für die 1,2,4,5-Tetraborinane **2a** und **2b**.*

	2a	2b
B–C	1,590	1,604
B–B	1,711	1,705
B–N	1,405	1,411
B–C–B	105,5	110,0
B–B–C	113,3	109,7
B–B–N	124,0	124,2
C–B–N	122,2	125,7

* Gemittelte Werte, die Standardabweichungen für die Einzelwerte betragen für **2a**: 0,002 Å und 0,1°, für **2b**: 0,004 Å und 0,2°.

Tab. II. Abstände [Å] und Winkel [°] für das 1-Aza-2,4-diborolidin **3a**.

N1–B2	1,376(2)	B2–N1–C5	113,0(1)
B2–C3	1,538(3)	N1–B2–C3	114,3(1)
B2–Cl	1,808(2)	B2–C3–B4	102,0(1)
C3–B4	1,587(3)	C3–B4–C5	108,1(1)
B4–C5	1,630(2)	B4–C5–N1	102,5(1)
B4–N9	1,394(2)		
C5–N1	1,516(2)

Abb. 3. Molekülstruktur von **3a** (ORTEP-Plot, Ellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit).

FX-90Q, Varian EM-360 und Bruker WH 300; die Massenspektren wurden mit dem Spektrometer Varian MAT-CH 7 aufgenommen.

Bis(diisopropylamino-chlorboryl)methan (1b)

Zu 8,9 g (50 mmol) Bis(dichlorboryl)methan [8, 9] in 100 ml PE werden unter Eiskühlung und Rühren 20,45 g (202 mmol) HNiPr_2 in 60 ml PE getropft. Die Reaktion verläuft stark exotherm. Man beobachtet sofort die Ausfällung eines voluminösen Ammoniumhydrochlorid-Niederschlags. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird 4 h am Rückfluß erhitzt, der Niederschlag abfiltriert und mit 50 ml PE nachgewaschen. Nach Abziehen des PE wird **1b** bei $55-57^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr destilliert. Ausbeute: 14,1 g (91%) farblose Kristalle, Fp. $28-30^\circ\text{C}$.

MS (EI, 70 eV): m/z 306 (21,7, M^+); 291 (100, $(\text{M}-\text{Me})^+$); 206 (63,9, $(\text{M}-i\text{Pr})^+$); 191 (6,6, $(\text{M}-i\text{Pr}-\text{Me})^+$); 171 (13,3, $(\text{M}-i\text{Pr}-\text{Cl})^+$); 100 (8,0, NiPr_2^+); 86 (38,6, $\text{N}(i\text{Pr})(\text{C}_2\text{H}_4)^+$); 43 (80,7, C_3H_7^+). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): 3,71 (m, 4H); 1,29 (d, 12H, $^2J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz); 1,06 (d, 12H, $^2J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz); 1,25 (s, 2H) ppm (in CDCl_3). – $^{11}\text{B-NMR}$ (28,75 MHz): 38,5 ppm (in CDCl_3).

1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)-1,2,4,5-tetra-borinan (2a)

Zu der aus 0,15 g (6,5 mmol) Na und 1,0 g (25,6 mmol) K hergestellten flüssigen Legierung werden 50 ml THF gegeben und mit einer Eis/Kochsalzmischung auf -10°C gekühlt. Dazu wird unter Rühren 3,0 g (15,5 mmol) **1a** [2] getropft. Man beobachtet nach ca. 30 sec eine intensive Blaufärbung der Lösung. Die Reaktionsmischung wird 1 h bei -10°C , dann 2 h bei R.T. gerührt, und der gebildete graublaue Niederschlag aus KCl/NaCl wird abfiltriert. Nach Abziehen des THF im Vakuum bei R.T. bleibt eine bräunliche Flüssigkeit zurück, in der allmählich farblores **2a** kristallisiert, das bei $65-67^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr sublimiert. Ausbeute: 1,73 g (89%), Fp. 144°C (Zers.). – MS (EI, 70 eV): m/z 248 (100, M^+); 233 (14, $\{\text{M}-\text{Me}\}^+$); 204 (14, $\{\text{M}-\text{NMe}_2\}^+$); 190 (41, $\{\text{M}-\text{NMe}_2-\text{CH}_2\}^+$); 175 (16, $\{\text{M}-\text{NMe}_2-\text{CH}_2, \text{Me}\}^+$); 160 (12, $\{\text{M}-\text{NMe}_2-\text{CH}_2, 2\text{Me}\}^+$); 145 (8,5, $\{\text{M}-\text{NMe}_2-\text{CH}_2, 3\text{Me}\}^+$); 99 (29,5, $\{\text{B}(\text{NMe}_2)_2\}^+$); 44 (20,6, $\{\text{NMe}_2\}^+$). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): 0,91 (d, 2H, $J = 10,3$ Hz); 1,50 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 10,3$ Hz); 2,8 (s, 12H); 2,83 (s, 12H) ppm (in $[\text{D}_8]\text{-Toluol}$). – $^{11}\text{B-NMR}$ (28,75 MHz): 53,7 ppm (in C_6D_6). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75,5 MHz): 45,20 (s, 4C, N- CH_3); 38,62 (s,

4C, N- CH_3); 25,46 (s, 2C, Ring-C-Atom) ppm (in C_6D_6).

$\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{B}_4\text{N}_4$ (247,6)

Ber. C 48,51 H 11,40,

Gef. C 48,28 H 11,93.

1,2,4,5-Tetrakis(diisopropylamino)-1,2,4,5-tetra-borinan (2b)

Zu der Suspension von NaK (0,18 g (8 mmol) Na; 1,22 g (31,2 mmol) K) in 50 ml Benzol werden 6 g (19,6 mmol) **1b** unter Rühren getropft. Die Reaktionsmischung wird 3 d am Rückfluß erhitzt. Der graublaue Alkalisalzniederschlag wird über eine Umkehrfritte G4 abfiltriert und Benzol im Vakuum abdestilliert. Es fällt ein gelblicher Feststoff an, der mit CH_2Cl_2 aufgenommen und bei -60°C umkristallisiert wird. Ausbeute: 1,76 g (38%) farblores **2b**, Fp.: $174-176^\circ\text{C}$. – MS (EI, 70 eV): m/z 472 (51,5, M^+); 457 (100, $\{\text{M}-\text{Me}\}^+$); 429 (28,1, $\{\text{M}-\text{NiPr}\}^+$); 236 (36,7, $\{\text{M}/2\}^+$); 221 (35,2, $\{\text{M}/2-\text{Me}\}^+$); 136 (27,8, $\{\text{M}/2-\text{NiPr}_2\}^+$); 43 (80,8, $i\text{Pr}^+$). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): 3,58 (sept., 4H); 3,27 (sept., 4H); 1,31 (d, 6H); 1,25 (d, 6H); 1,11 (d, 6H); 1,05 (d, 6H) ($^2J_{\text{HH}}$ jeweils 6,9 Hz); 0,58 (s, 4H) ppm (in CDCl_3). – $^{11}\text{B-NMR}$ (28,75): 53,2 ppm. – $^{13}\text{C-NMR}$ (75,46 MHz): 57,2; 44,7 (jeweils 4C, N-C); 25,6; 25,1 (jeweils 4C, CH_3); 23,2 (8C, CH_3); 22,6 (2C, B-C-B) ppm (in CDCl_3).

$\text{C}_{26}\text{H}_{60}\text{B}_4\text{N}_4$ (472,0)

Ber. C 66,16 H 12,81 N 11,90,

Gef. C 66,04 H 12,76 N 11,84.

1-Isopropyl-2-chloro-4-diisopropylamino-5,5-dimethyl-1-aza-2,4-diborolidin (3a)

3,5 g (11,5 mmol) **1b** in 20 ml THF werden zu der Suspension von Na/K-Legierung [65 mg (2,8 mmol) Na; 0,47 g (12 mmol) K] in 25 ml THF gegeben und 2 h bei R.T. gerührt. Nach 15 min tritt Blaufärbung und leichte Erwärmung der Reaktionsmischung ein. Entstandenes KCl/NaCl wird dann über eine Umkehrfritte G4 abfiltriert und THF abdestilliert. Aus dem Rückstand sublimiert bei $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr **3a**, das aus Pentan bei -28°C umkristallisiert wird. Ausbeute: 0,93 g (34%) **3a**, Fp. $72-74^\circ\text{C}$. – MS (EI, 70 eV): m/z 270 (7,6, M^+); 255 (63,3, $(\text{M}-\text{Me})^+$); 227 (16,5, $(\text{M}-i\text{Pr})^+$); 185 (13,1, $(\text{M}-2i\text{Pr})^+$); 170 (23,6, $(\text{M}-\text{NiPr}_2)^+$); 127 (11,8, $(\text{M}-\text{NiPr}_2-i\text{Pr}_2)^+$); 43 (100, $i\text{Pr}^+$). – $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): 3,87 (sept., 1H)^a; 3,28 (sept., 1H)^b; 3,27 (sept., 1H)^b; 1,33 (d, 6H)^b; 1,10 (d, 6H)^a; 1,23 (d, 6H)^b; 0,60 (s, 2H) ppm (in CDCl_3), ^a $J_{\text{HH}} = 6,6$ Hz, ^b $J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz. – $^{11}\text{B-NMR}$ (28,75 MHz): 37,3 (s); 46,0 (s) ppm (in CDCl_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (75,5 MHz):

49,8; 48,5; 45,5; 43,0 (jeweils s, 1C, N–C). – (¹H-entkoppelt): 23,9; 22,6; 21,7; 19,5 (jeweils s, 4C, –CH₃); 13,1 (s, br., B–C–B) ppm (in CDCl₃).

C₁₃H₂₉B₂ClN₂ (270,2)

Ber. C 57,73 H 10,81 N 10,36,

Gef. C 57,79 H 10,69 N 10,39.

1-Isopropyl-2-hydro-4-diisopropylamino-5,5-dimethyl-1-aza-2,4-diborolidin (**3b**)

a) Analog zur Darstellung von **3a**, jedoch doppelter Menge an Na/K-Legierung. Wird die Reaktionszeit auf 12 h verlängert, so isoliert man nach Abziehen des THF bei 30–35 °C/10^{–2} Torr eine klare Flüssigkeit. Ausbeute: 1,35 g (46%) **3b**. – MS (DCI): *m/z* 237 (7,5, (M+1)⁺); 221 (2,9, (M–Me)⁺); 193 (2,6, (M–iPr)⁺); 178 (0,7, (M–iPr–Me)⁺); 150 (1,8, (M–2iPr)⁺); 101 (7,7, (M–iPr₂)⁺); 44 (100, iPr⁺). – ¹H-NMR (300 MHz): 2,93 (sept., 1H, ²J_{HH} = 6,6 Hz); 3,26 (sept., br., 2H); 1,25 (d, 6H); 1,17 (d, 6H); 1,11 (d, 6H); 1,11 (s, 6H); 0,32 (s, 2H); 4,8 (s, br., 1H) ppm (in CDCl₃). – ¹¹B-NMR (28,75 MHz): 41,4 (s); 49,1 (s) ppm (in CDCl₃). – IR: ν_{BH} = 2475 cm^{–1}.

b) Eine Lösung von 0,11 g (2,8 mmol) LiAlH₄ in 20 ml Et₂O wird langsam unter Eiskühlung zu einer Lösung von 1,5 g (5,5 mmol) **3a** in 30 ml Ether getropft und 1 h am Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird filtriert, das LM im Vakuum abgezogen und der Rückstand bei 30 °C/10^{–2} Torr destilliert. Ausbeute: 0,37 g (29%) **3b**.

Röntgenstrukturanalyse

Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen sind in Tab. III, die Atomparameter in den Tabellen

Tab. III. Einzelheiten zu den Röntgenstrukturanalysen.

Verbindung	2a	2b	3a
Raumgruppe	P $\bar{1}$	A2/a	P2 ₁ /n
<i>a</i>	11,386(6)	20,331(4)	17,030(4)
<i>b</i>	9,940(2)	8,194(2)	8,667(6)
<i>c</i>	7,242(2)	22,948(4)	11,961(6)
α	96,78(3)	90	90
β	90,04(7)	121,31(1)	102,54(4)
γ	90,39(2)	90	90
<i>V</i>	813,9	3266,4	1723,3
<i>Z</i>	2	4	4
Gem. Reflexe	2950	2872	3115
Beob. Reflexe (<i>I</i> ≥ σ_I)	2539	1883	2322
<i>R</i>	0,058	0,078	0,059
<i>R_w</i>	0,064	0,052	0,049

IV–VI zusammengefaßt. Die Intensitäten wurden mit einem Stoe-Zweikreisdiffraktometer gemessen (Mo–K α -Strahlung, ω -scan, Graphitmonochromator, $\theta_{\max}$ = 25°).

Tab. IV. Atomparameter für C₂H₄B₄[N(CH₃)₂]₄ (**2a**).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\bar{u}^a$
C1a	0,43500(15)	0,14948(16)	0,5304(2)	0,049
B1a	0,36878(15)	0,01081(18)	0,4653(2)	0,043
B2a	0,54270(15)	0,10868(17)	0,6523(2)	0,043
N1a	0,25405(11)	–0,01514(14)	0,52375(17)	0,050
N2a	0,55285(11)	0,15446(14)	0,84294(17)	0,050
C2a	0,1825(2)	0,0770(3)	0,6483(3)	0,070
C3a	0,19245(19)	–0,1419(2)	0,4702(4)	0,070
C4a	0,4742(2)	0,2492(2)	0,9491(3)	0,070
C5a	0,64581(19)	0,1094(3)	0,9597(3)	0,073
C1b	0,06981(16)	0,4722(2)	0,6917(2)	0,059
B1b	0,13109(16)	0,46410(18)	0,4941(3)	0,049
B2b	–0,03541(16)	0,57650(19)	0,6865(2)	0,047
N1b	0,24929(12)	0,50002(14)	0,4724(2)	0,058
N2b	–0,04057(12)	0,69792(14)	0,80668(17)	0,053
C2b	0,3307(2)	0,5440(3)	0,6235(4)	0,082
C3b	0,3048(2)	0,4973(3)	0,2902(4)	0,080
C4b	0,0444(2)	0,7438(3)	0,9507(3)	0,074
C5b	–0,1336(2)	0,7972(2)	0,7992(3)	0,074

^a $\bar{u}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U-Tensors.

Tab. V. Atomparameter für C₂H₄B₄[N(C₃H₇)₂]₄ (**2b**).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\bar{u}^a$
N1	0,22361(11)	0,3812(2)	0,37629(11)	0,045
B1	0,21632(15)	0,4123(3)	0,43309(14)	0,040
C1	0,250	0,2997(3)	0,500	0,044
C2	0,19005(17)	0,4977(3)	0,31848(13)	0,061
C3	0,22660(18)	0,0800(3)	0,36611(15)	0,073
C4	0,34922(17)	0,2422(4)	0,41500(18)	0,077
C5	0,26273(17)	0,2417(3)	0,36639(13)	0,056
C6	0,12767(19)	0,4224(4)	0,25186(15)	0,087
C7	0,2509(2)	0,5826(3)	0,30958(16)	0,091
N2	0,10157(11)	0,6184(2)	0,41832(11)	0,045
B2	0,18071(16)	0,5888(3)	0,44541(13)	0,040
C8	0,250	0,7006(3)	0,500	0,044
C9	0,06666(15)	0,7579(3)	0,43278(15)	0,057
C10	0,41521(16)	0,9197(3)	0,58792(16)	0,076
C11	0,08425(19)	0,7591(3)	0,50562(17)	0,079
C12	0,04447(14)	0,4974(3)	0,37076(13)	0,055
C13	0,00128(16)	0,4137(3)	0,39967(15)	0,074
C14	–0,01081(17)	0,5708(3)	0,30017(15)	0,087

^a $\bar{u}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U-Tensors.

Tab. VI. Atomparameter für
(C₃H₇)₂NCIBCH₂B[N(C₃H₇)₂]C(CH₃)₂ (**3a**).

Atom	x	y	z	ū ^a
Cl	0,65376(5)	1,20674(6)	0,49215(7)	0,099
N1	0,66398(11)	0,88512(17)	0,51801(15)	0,054
B2	0,64270(17)	1,0081(3)	0,4450(3)	0,063
C3	0,6080(2)	0,9626(3)	0,3197(3)	0,072
B4	0,61303(14)	0,7799(3)	0,3254(2)	0,050
C5	0,64807(12)	0,7303(2)	0,45834(17)	0,048
C6	0,69800(17)	0,8846(3)	0,6430(2)	0,072
C7	0,6407(3)	0,9541(6)	0,7097(4)	0,109
C8	0,7806(2)	0,9591(5)	0,6726(4)	0,096
N9	0,59105(11)	0,67733(18)	0,23417(14)	0,053
C10	0,56034(15)	0,7259(3)	0,11326(19)	0,066
C11	0,48166(19)	0,8133(4)	0,0959(3)	0,089
C12	0,6234(2)	0,8108(5)	0,0649(3)	0,096
C13	0,59521(15)	0,5071(2)	0,2482(2)	0,060
C14	0,5127(2)	0,4314(4)	0,2190(3)	0,082
C15	0,6535(3)	0,4315(4)	0,1857(4)	0,093
C16	0,58604(18)	0,6434(3)	0,5093(3)	0,066
C17	0,72744(16)	0,6414(3)	0,4758(3)	0,061

^a $\bar{u}$ ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U-Tensors.

Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. Alle Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX 76 durchgeführt [10, 11].

- [1] a) H. Nöth und D. Nölle, unveröffentlicht; D. Nölle, Dissertation, Universität München (1975);
b) analog wurde 1,2,4,5-Tetrakis(diethylamino)-1,2,4,5-tetraborinan erhalten, H. Nöth *et al.*, unveröffentlicht.
- [2] H. Fisch, H. Pritzkow und W. Siebert, *Angew. Chem.* **96**, 595 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 608 (1984).
- [3] R. Köster und G. Schmid in: Houben-Weyl, *Organoborverbindungen* **13/3b**, 403 (1983).
- [4] H. Seyffer, Dissertation, Universität Heidelberg (1986).
- [5] H. Fisch, Dissertation, Universität Heidelberg (1987).
- [6] H. Nöth und B. Wrackmeyer, *NMR-Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag, Berlin (1978).
- [7] H. Nöth, H. Fußstetter, H. Pommerening und T. Taeger, *Chem. Ber.* **113**, 342 (1980).
- [8] H. Lehmkuhl und R. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* **22**, 2315 (1966).
- [9] W. Siebert, U. Ender und R. Schütze, *Z. Naturforsch.* **40b**, 996 (1985).
- [10] G. M. Sheldrick, *SHELX 76 Program for crystal structure determination*, Cambridge (1976).
- [11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50832 (für **2a**), CSD 52879 (für **2b** und **3a**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.