

Beiträge zur Chemie des Bors, 162¹⁾

Zur Reaktion von Chlorwasserstoff mit (*tert*-Butylimino)-(tetramethylpiperidino)boran und seinem Diazadiboretidin-Dimeren

Heinrich Nöth *, Manfred Schwartz und Siegfried Weber

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

Eingegangen am 27. Februar 1985

Chlorwasserstoff addiert sich an das Amino-imino-boran **1** zu $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ (**3**) ($\text{tmp} = 2,2,6,6$ -Tetramethylpiperidino-Gruppe), das auch das erste faßbare Produkt der Einwirkung von HCl auf $[\text{tmp-B}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**2**) ist. Die weitere Umsetzung führt zum Salz $\text{tmpHBCINHC}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ (**7c**), das mit HCl letztlich zu tmpH_2Cl weiterreagiert. Die Aminolyse von tmpBCl_2 (**9**) mit *tert*-Butylamin liefert kein Diazadiboretidin **2**, sondern **3** und $\text{tmpB}[\text{NHC}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**10**). – Nach der Röntgenstrukturanalyse besitzt **2** (monoklin, $P2_1/n$, $Z = 2$) die Symmetrie der Punktgruppe C_i . Der planare B_2N_2 -Vierring ist schwach rautenförmig gebaut. Die tmp-Gruppe steht fast orthogonal zum Vierring. Alle BN-Abstände sind gleich lang (BN 146.7 pm).

Contributions to the Chemistry of Boron, 162¹⁾

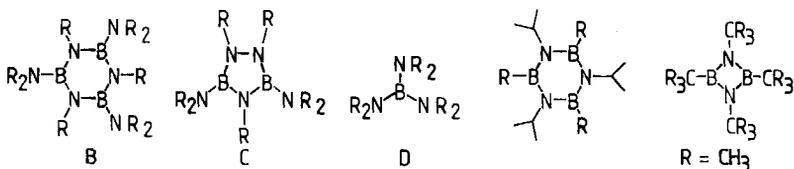
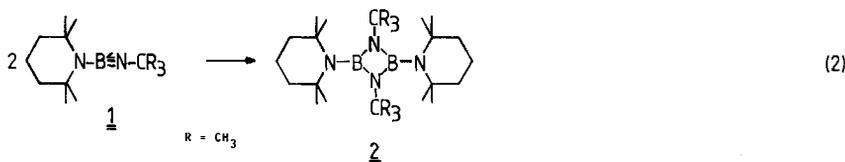
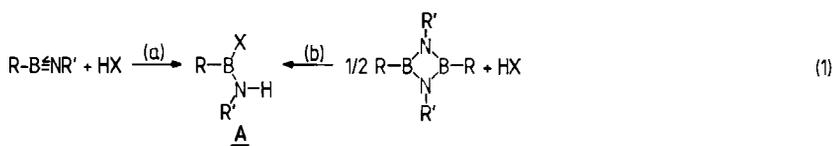
The Reaction of Hydrogen Chloride with (*tert*-Butylimino)(tetramethylpiperidino)borane and its Diazadiboretidine Dimer

Hydrogen chloride adds to the amino-imino-borane **1** to give $\text{tmpB}(\text{Cl})\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$ (**3**) ($\text{tmp} = 2,2,6,6$ -tetramethylpiperidino group), which is also the first product to be isolated in the reaction of HCl with $[\text{tmp-B}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**2**). Further interaction leads to the salt $\text{tmpHBCINHC}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ (**7c**), which reacts with HCl to finally yield tmpH_2Cl . Aminolysis of tmpBCl_2 (**9**) with *tert*-butylamine produces no diazadiboretidine **2** but **3** and $\text{tmpB}[\text{NHC}(\text{CH}_3)_3]_2$ (**10**). – The X-ray structure analysis of **2** (monoclinic, $P2_1/n$, $Z = 2$) reveals a point group symmetry C_i for this molecule. Its planar B_2N_2 four-membered ring has the shape of a slightly diamond distorted square. The tmp groups are almost orthogonally oriented towards the B_2N_2 ring. All BN bond lengths are equal (BN 146.7 pm).

Protonenaktive Verbindungen, wie Chlorwasserstoff, Alkohole, Carbonsäuren, Thiole, Ammoniak sowie primäre und sekundäre Amine^{1,2)}, addieren sich an die BN-Dreifachbindung von Iminoboranen gemäß (1a). Diese Reaktionen verlaufen dann problemlos, wenn die Additionsgeschwindigkeit die Dimerisierungsgeschwindigkeit der Iminoborane deutlich übertrifft. Jedoch könnten Aminoborane des Typs A auch dann auftreten, wenn Diazadiboretidine im Sinne von (1b) reagieren. Chemische Eigenschaften von Diazadiboretidinen sind noch vergleichsweise wenig untersucht. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Reaktionen von HCl mit dem Amino-imino-boran **1** und seinem Dimeren **2** sowie über dessen Molekülstruktur.

Dimerisierung von (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (1)

Aus dem flüssigen Iminoboran **1** kristallisiert bei Raumtemperatur in etwa 24 h das Diazadiboretidin **2** aus. Die Dimerisierungsgeschwindigkeit von **1** in Lösung ist erwartungsgemäß wesentlich geringer: in ≈ 1 M Hexan-Lösung beobachtet man bei Raumtemperatur in 8 Tagen einen etwa 10proz. Anteil am Dimeren, das bei höheren Konzentrationen aus der Lösung auskristallisiert. Die Dimerisierung gehorcht dem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung; $RG = k \cdot [1]^2$ mit $k = 7.21 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ bei 294.5 K, $k = 3.51 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ bei 304.5 K und $k = 7.20 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ bei 313.0 K. Die Aktivierungsenthalpie für die Dimerisierung ergibt sich hieraus zu $96.2 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Die Dimerisierung nach (2) kann durch Erhitzen von **2** über seinen Schmelzpunkt (240°C) nicht rückgängig gemacht werden. Obwohl in **2** ein Triaminoboran-System vorliegt, sind seine Bor-Kerne schlechter als in Triaminoboranen oder *B, B', B''*-Triaminoborazinen abgeschirmt. Dies zeigen die ^{11}B -NMR-Daten von **B** – **D**. Im Falle von **2** geht dies nicht nur auf das Vierring-System³⁾, sondern auch auf die fast orthogonal zur B_2N_2 -Ebene stehenden Tetramethylpiperidino-Gruppen zurück (s. w. u.).

Reaktionen mit Chlorwasserstoff

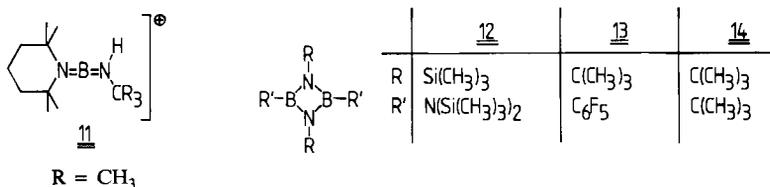
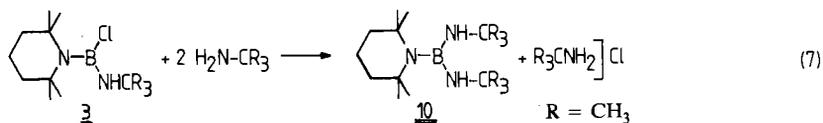
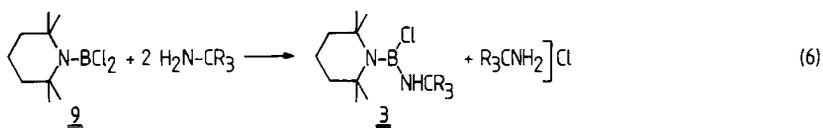
1 schließt sich in seinem Verhalten gegenüber HCl den von *Paetzold et al.*²⁾ untersuchten Iminoboranen $\text{RB} \equiv \text{NR}'$ ⁴⁾ an. Gemäß (3) entsteht quantitativ das Bis(amino)borchlorid **3**, aus dem in Umkehrung dieser Reaktion mit einer starken Base HCl zu **1** eliminiert werden kann⁵⁾.

Auch das Diazadiboretidin **2** reagiert mit HCl bereitwillig. Dabei kommt es jedoch nicht zur Abspaltung der Tetramethylpiperidino-Gruppen unter Bildung des 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-dichlordiazadiboretidins **5**, vielmehr entsteht unter Öffnung von BN-Ringbindungen das Diaminoboran **3**. Damit verhält sich **2** gegenüber HCl völlig anders

Die weitere Umsetzung von **7** mit HCl dürfte, in Analogie zur Reaktion von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ mit HCl⁹⁾, über **8** zur Abspaltung von Tetramethylpiperidiniumchlorid führen, da dadurch **8** sterisch entlastet wird. Das dabei freigesetzte $(\text{CH}_3)_3\text{CNHBCl}_2$ dimerisiert oder wird von HCl zu in Ether instabilem $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2 \cdot \text{BCl}_3$ ¹⁰⁾ abgefangen. Diese Verbindung ließ sich allerdings nur als Nebenprodukt nachweisen; sie spaltet bei Raumtemperatur leicht HCl ab; dies begünstigt die Bildung von dimerem $(\text{CH}_3)_3\text{CNHBCl}_2$. Etherspaltung führt zu dem nur ¹¹B-NMR-spektroskopisch identifizierten $\text{tmpBCl}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ ³⁾.

Aminolyse von (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)bordichlorid (**9**)

Im Zusammenhang mit der Reaktion von **1** bzw. **2** mit HCl interessierte uns, ob bei der Aminolyse von (Tetramethylpiperidino)bordichlorid (**9**) mit *tert*-Butylamin unter HCl-Abspaltung das Diazadiboretidin **2** gebildet wird oder ob eine „normale“ Aminolyse der BCl-Bindung stattfindet. Letzteres ist der Fall. Dabei beobachtet man, daß bei der durch Gleichung (6) gegebenen Stöchiometrie bereits die Weiterreaktion nach (7), die Aminolyse von **3**, in nicht unerheblichem Maße einsetzt. Bei schneller Umsetzung lagen nach Ablauf der Reaktion **9**, **3** und **10** im Molverhältnis 53:35:12 vor, bei langsamer Umsetzung ließ sich die Bildung von **10** unterdrücken.



2 wurde bei dieser Umsetzung ¹¹B-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen. Somit legen die Ergebnisse nahe, daß diese Aminolyse dem bekannten Additions-Eliminierungs-Schema gehorcht; erstaunlich ist allerdings, daß die Geschwindigkeit der Reaktion gemäß (7) mit jener der Umsetzung (6) vergleichbar ist. Aus sterischen Gründen sollten sich die Geschwindigkeiten beider Reaktionen stark unterscheiden. Daher ist eine Kation-Zwischenstufe vom Typ **11** in der Reaktion (7) nicht auszuschließen¹¹⁾.

Kristall- und Molekülstruktur des 1,3-Di-*tert*-butyl-2,4-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-diazadiboretidins (2)

Das im Vergleich mit **2** sterisch weniger abgeschirmte Diazadiboretidin $[\text{CH}_3[\text{CH}_2]_5\text{B}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2]_2$ wirkt als Vierelektronen-Donor gegenüber dem $(\text{CO})_4\text{Cr}$ -Fragment¹²⁾. Im Vergleich dazu ist für das Diazadiboretidin **2** eine stärkere sterische Abschirmung des B_2N_2 -Ringsystems zu erwarten. Eine Röntgenstrukturanalyse sollte über diese sterische Abschirmung informieren. Tab. 1 enthält ausgewählte Bindungsabstände und Bindungswinkel, Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) von **2**. Standardabweichungen in Klammern

Bindungslängen				Bindungswinkel			
B-N	146.6(3)	C3-C4	151.5(4)	N-B-N'	93.4(2)	C2-N1-C6	118.1(2)
B-N'	147.0(3)	C4-C5	152.0(4)	N-B-N1	134.3(2)	N1-C2-C3	110.1(2)
B-N1	146.5(3)	C5-C6	154.1(4)	N1-B-N'	132.3(2)	C2-C3-C4	113.5(2)
N-C11	148.4(3)	C6-C7	153.9(4)	B-N-B'	86.6(2)	C3-C4-C5	109.8(2)
N1-C2	149.5(3)	C6-C8	153.2(4)	B-N-C11	137.6(2)	N1-C6-C5	110.4(2)
N1-C6	150.0(3)	C11-C12	150.0(5)	B'-N-C11	134.3(2)	B-N1-C2	119.5(2)
C2-C3	154.9(4)	C11-C13	154.6(5)			B-N1-C6	122.1(2)
C2-C10	152.8(4)	C11-C14	150.8(4)				

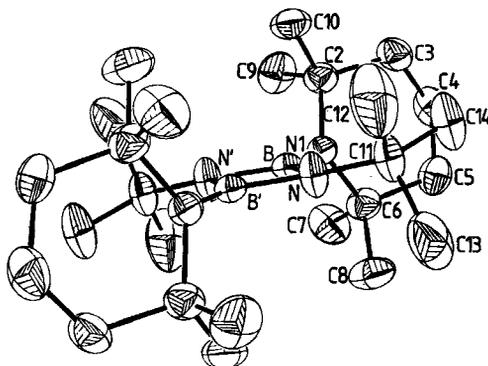


Abb. 1. ORTEP-Plot eines Diazadiboretidin-Moleküls **2**. H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren eine 50proz. Wahrscheinlichkeit

Charakteristisch für die Molekülstruktur des Diazadiboretidins **2** ist der planare, schwach rautenförmige B_2N_2 -Vierring. Damit gleicht er den Diazadiboretidinen **12**¹³⁾ und **13**¹⁴⁾. **2** besitzt ein kristallographisch bedingtes Symmetriezentrum, das zugleich die Symmetrie der Punktgruppe C_i für **2** festlegt. Die C2-N1-C6-Ebene der Tetramethylpiperidino-Gruppe enthält ein N-Atom vom sp^2 -Typ, da die Summe der Bindungswinkel am N-Atom 359.7° beträgt. Die genannte Ebene ist gegenüber dem B_2N_2 -Ring um 78.3° verdrillt. Folglich kann sich praktisch keine BN- π -Bindung zum Nachbar-

Boratom ausbilden. Daher überrascht der experimentelle Befund, daß die drei voneinander unabhängigen BN-Bindungen in **2** innerhalb der Signifikanzgrenzen gleich lang sind (BN 146.7 pm). In **12** scheinen die exocyclischen BN-Bindungen etwas kürzer als die BN-Ringbindungen zu sein, obschon auch hier die R_2N -Gruppe um 75° gegen die Ringebene verdrillt vorliegt. Sowohl für **2** als auch für **12** stehen die exocyclischen BN-Abstände mit dem BN- π -Bindungsmodell nicht im Einklang. Beiden Verbindungen gemeinsam sind relativ lange Ring-BN-Bindungen (145–146 pm). Im planaren Diazadiboretidin **13** findet man im Vergleich mit **2** deutlich kürzere BN-Abstände (142.6 bis 143.6 pm), im nichtplanaren **14**⁴⁾ sind sie im Durchschnitt (148.6 pm) länger als in **2**. Modellrechnungen nach der MINDO/1-Methode führen für das $(CH_3B=NCH_3)_2$ -Molekül mit C_{2h} -Symmetrie zu einem BN-Abstand von 146 pm⁴⁾. Dieser ist deutlich größer als in Borazinen (143 pm) und Diaminoboranen (142 pm).

Den Temperaturparametern der Ring-Stickstoffe von **2** entnimmt man, daß diese Atome sehr viel stärker senkrecht zur Ringebene schwingen als die Boratome, d. h. das Molekül führt Knickschwingungen um die $B \cdots B$ -Achse aus.

2 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 2$. Die Packung der Moleküle im Gitter bestimmen intermolekulare $H \cdots H$ -Kontakte. Ebenfalls im monoklinen System kristallisieren **12** und **13**. Die Raumgruppen sind aber $P2_1/a$ mit $Z = 4$ bzw. $C2/c$ mit $Z = 4$, d. h. nur **2** besitzt eine kristallographisch bedingte Punktsymmetrie C_1 , obgleich die Symmetrie der beiden anderen Diazadiboretidine praktisch auch dieser Punktgruppe entspricht.

Die Tetramethylpiperidino-Gruppe in **2** nimmt Halbsesselkonformation ein. Die Winkel zwischen den Ebenen C3–C4–C5 bzw. C2–N1–C6 und C2–C3–C5–C6 betragen 49.2° und 47.7° .

Nach dem Kalottenmodell von **2** sind die Ring-Stickstoffe sterisch wesentlich weniger abgeschirmt als die N-Atome der Tetramethylpiperidino-Gruppen; sie unterliegen daher sehr viel leichter einem elektrophilen Angriff als die N-Atome der sterisch blockierten Piperidino-Gruppe. Dies erklärt zwanglos das chemische Verhalten von **2**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft gilt Dank für die Förderung unserer Arbeiten. Frau R. Wagner danken wir für die geschickte Ausführung von Experimenten.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß unter N_2 -Schutzgas durchgeführt. **1** erhielten wir nach Lit.⁵⁾. – NMR-Spektren: Bruker WP 200, Jeol FX 90. – Röntgenstrukturbestimmung: Syntex P3-Vierkreisdiffraktometer; SHELXTL-Programm-Paket zur Strukturlösung.

(*tert*-Butylamino)chlor(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**3**)

a) *Aus 1 und HCl in Ether*: Bei $-40^\circ C$ wurden zu 5.0 mmol **1** in 24.2 ml Pentan unter Rühren 8.0 ml einer 0.625 M HCl-Lösung in Ether getropft. Dabei bildete sich ein Niederschlag. Nach Auftauen lag eine klare Lösung vor, deren ^{11}B -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta = 30.6$ zeigte. Nach Abkondensieren alles Flüchtigen blieben 1.3 g (91%) eines wachsartigen, festen Stoffs zurück, dessen 1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Daten mit denen von authentischem **3** übereinstimmten.

b) *Aus 2 und HCl in Ether*: Bei $-50^\circ C$ wurden zu einer Suspension von 3.5 mmol **2** in ca. 10 ml Ether unter Rühren 1.4 ml (7.0 mmol) einer 4.9 M HCl-Lösung in Ether getropft. Nach Auftauen

auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel bei ca. 50 Torr abgezogen. Die anschließende Destillation lieferte bei 63–66°C/10⁻³ Torr 1.3 g **3** (70%), $\delta^{11}\text{B} = 30.5$.

c) *Aus (2,2,6,6-Tetramethylpiperidino)bordichlorid (9) und tert-Butylamin*: 0.18 g **9** (1.6 mmol) wurden in 10 ml Hexan gelöst und unter Rühren bei –78°C mit einer Lösung von 0.34 ml *tert*-Butylamin (3.2 mmol) in 10 ml Hexan in 30 min versetzt. Den gebildeten Niederschlag entfernte man nach dem Auftauen auf Raumtemperatur. Er war frei von Bor und bestand aus fast reinem *tert*-Butylammoniumchlorid (0.16 g, 91%, ¹H-NMR-spektroskop. identifiziert). Abkondensieren des Lösungsmittels vom Filtrat lieferte 0.39 g **3** (94%). – $\delta^{11}\text{B}$ (CDCl₃): 30.6. – $\delta^1\text{H}$ (CDCl₃): 1.20 (9H, C(CH₃)₃), 1.29 (12H, 6,7-H), 1.57 (4H, 2,4-H), 1.69 (2H, 3-H), 4.07 (1H, NH)¹⁵.

Umsetzung des Diazadiboretidins 2 mit HCl-Überschuß: 1.12 g **2** (2.5 mmol) wurden unter Rühren in 23 ml Diethylether suspendiert und bei –78°C mit 10.0 ml einer 4.9 M HCl-Lösung in Ether versetzt. Nach 4 h Rühren wurde das Unlösliche abgefrittet und bei 10⁻³ Torr getrocknet: Ausb. 0.75 g **2,2,6,6-Tetramethylpiperidiniumchlorid** (86%), ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert. Vom klaren Filtrat kondensierte man bei –55°C i. Vak. alles Flüchtige ab. Es enthielt 28.0 mmol HCl (alkalimetr.). Somit haben sich 21.0 mmol HCl mit 2.5 mmol **2** umgesetzt. Der Rückstand entwickelte bei Raumtemp. i. Vak. HCl. Dieses wurde abkondensiert. Der in CH₂Cl₂ gelöste Rückstand zeigte im ¹¹B-NMR-Spektrum Signale bei 30.5, 23.2, 9.1 und 5.4 ppm im ungefähren Intensitätsverhältnis 2:1:0.2:4. Diese Signale entsprechen den Verbindungen **3**, tmpBCl(OC₂H₅), (CH₃)₃CNH₂ · BCl₃ und [(CH₃)₃CNHBCl₂]₂. Bei längerem Stehenlassen der Lösung verschwindet das Signal bei 9.1 ppm. Aus dem Gemisch konnte keine reine Verbindung isoliert werden.

HCl-Addition an 3: Zu einer Suspension von 1.02 g **3** (3.9 mmol) in 10 ml Hexan tropfte man unter Rühren bei –78°C langsam 0.8 ml einer 4.9 M HCl-Lösung in Ether (3.9 mmol). Nach 1 h wurde das Unlösliche abgefrittet und bei 10⁻³ Torr getrocknet: Ausb. 0.92 g (80%) **7c** vom Schmp. 197–198°C (Zers. unter Braunfärbung). – NMR-Daten in CDCl₃-Lösung: $\delta^{11}\text{B}$: 28.5 ($h_{1/2} = 190$ Hz), Schulter bei 30.3. – $\delta^1\text{H}$: 1.30 (9H, C(CH₃)₃), 1.51, 1.56 (12H, 6,7-H)¹⁵; 1.70 (br., 4H, 2,4-H), 2.02 (br., 2H, 3-H); 8.51 (br., 1H, NH), 9.45 (br., 1H, NH). – $\delta^{13}\text{C}$ ¹⁵: 16.2 (C-3), 25.4, 30.0 (C-6,7), 30.4 (C(CH₃)₃), 35.6 (C-2,4), 56.7 (C(CH₃)₃), 62.6 (C-1,5), daneben Signale geringer Intensität bei 27.3, 34.8 und 52.1 ppm. Die NMR-Daten – vor allem die starke Tieffeldverschiebung der Signale von C-1,5 sowie zwei NH-Signale – sprechen für das Vorliegen von **7c**.

1,3-Di-tert-butyl-2,4-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-diazadiboretidin (2): Frisch destilliertes **1** kristallisierte in 24 h zu einer festen Masse. Sie wurde mit wenig Pentan aufgeschlämmt, Schmp. 237–240°C. – $\delta^{11}\text{B}$ (CDCl₃): 36.8. – $\delta^1\text{H}$ (CH₂Cl₂)¹⁵: 1.60 m (2,3,4-H); 1.42 s (6,7-H), 1.45 (C(CH₃)₃) im Verhältnis 6:12:9. – $\delta^{13}\text{C}$ (C₆D₆)¹⁵: 51.7 (C-1,5), 49.3 (C(CH₃)₃), 38.5 (C-2,4), 31.0 (C-6,7), 34.6 (C(CH₃)₃), 17.7 (C-3).

C₂₆H₅₄B₂N₄ (444.4) Ber. C 70.28 H 12.25 N 12.61 Gef. C 70.18 H 12.66 N 12.49
Molmasse 444 (MS, ¹¹B)

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung und der Aktivierungsenthalpie der Dimerisierung von **1** wurden 1 M Lösungen von **1** in C₆D₆ eingesetzt und die Intensitätsänderung des ¹H-NMR-Signals bei 1.22 ppm (CH₃-Gruppen des tmp) verfolgt.

Röntgenstrukturanalyse von 2: C₂₆H₅₄B₂N₄, M = 444.36, $a = 9.690(4)$, $b = 14.912(11)$, $c = 9.229(5)$ Å, $\beta = 98.40(4)^\circ$, $V = 1419(1)$ Å³, Raumgruppe P2₁/n, $D_r = 1.04$ g · cm⁻³, $Z = 2$, $\mu\text{-Mo-K}_\alpha = 0.56$ cm⁻¹, $F(000) = 495.90$. Die Dimensionen der Elementarzelle wurden mit den Diffraktometer-Winkeln von 19 zentrierten Reflexen ($16 < 2\theta < 23^\circ$) nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate verfeinert. Zur Datensammlung diente ein Einkristall (0.3 × 0.3 × 0.4 mm), der in einer Glaskapillare montiert war. Verwendet wurde graphitmonochromatisierte Mo-K_α-Strahlung.

Die Intensitäten der im Bereich $2 < 2\Theta < 45^\circ$ liegenden Reflexe mit $h, k, \pm l$ wurden mit variabler Meßgeschwindigkeit ($1.0 - 29.3^\circ/\text{min}$) und einer Scan-Breite von 0.75° (Reflex: Untergrund = 1:1) gemessen. Nach je 48 Messungen wurden zwei Kontrollreflexe angesteuert. Von 2082 gemessenen Intensitäten waren 1980 symmetrieunabhängig. Von diesen zeigten 1653 eine Intensität $I > 3\sigma(I)$.

Mit Direkten Methoden fand man in der besten E -Karte die Lage aller Nicht-Wasserstoffatome. Nach Verfeinerung mit isotropen und danach mit anisotropen Temperaturfaktoren wurden bei $R = 0.124$ die Lagen aller H-Atome erkannt und in die abschließende Verfeinerung mit fixiertem $U_j = 0.07$ mit einbezogen. Sie konvergierte bei $R = \Sigma|\Delta F|/\Sigma|F_o| = 0.062$ und $R_w = \Sigma(|w| \Delta F|)/\Sigma|w|F_o| = 0.065$ mit $1/w = \sigma^2(F_o) + 0.0002(F_o)^2$. Die Berechnungen erfolgten nach dem Blocked-Cascade-Verfahren. Das $F_o/\text{Parameter-Verhältnis}$ in den letzten Verfeinerungszyklen betrug 7.31 (226 Parameter).

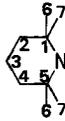
Die Atomkoordinaten finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome von **2** und äquivalente U -Werte des anisotropen Temperaturfaktorexponenten, definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Tensoren¹⁶⁾

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
B	.4454 (3)	.4525 (2)	.0414 (2)	.032 (1)
N	.5466 (2)	.5202 (1)	.0995 (2)	.042 (1)
N1	.3667 (2)	.3818 (1)	.0988 (2)	.035 (1)
C2	.4198 (3)	.2876 (2)	.1036 (2)	.043 (1)
C3	.4324 (3)	.2507 (2)	.2508 (3)	.052 (1)
C4	.3011 (3)	.2630 (2)	.3149 (3)	.058 (1)
C5	.2598 (3)	.3614 (2)	.3108 (3)	.054 (1)
C6	.2416 (2)	.4019 (2)	.1665 (3)	.045 (1)
C7	.1043 (3)	.3664 (2)	.0868 (3)	.065 (1)
C8	.2263 (3)	.5039 (2)	.1769 (4)	.064 (1)
C9	.3279 (4)	.2223 (2)	.0074 (3)	.065 (1)
C10	.5654 (3)	.2870 (2)	.0616 (3)	.055 (1)
C11	.6311 (3)	.5398 (2)	.2333 (2)	.047 (1)
C12	.7827 (4)	.5468 (3)	.2191 (4)	.091 (2)
C13	.5864 (6)	.6298 (3)	.2909 (4)	.094 (2)
C14	.6098 (4)	.4700 (2)	.3379 (3)	.065 (1)

- 1) 161. Mitteil.: A. Brandl und H. Nöth, Chem. Ber. **118**, 3759 (1985).
- 2) P. Paetzold, Chr. von Plotho, H. Schwan und H.-U. Klein, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 610 (1984).
- 3) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Vol. 14 der Serie NMR: Basic Principles and Progress, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- 4) P. Paetzold, Chr. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber. **117**, 1089 (1984).
- 5) H. Nöth und S. Weber, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1460 (1984).
- 6) W. Gerrard und E. F. Mooney, J. Chem. Soc. **1960**, 4028.
- 7) H. S. Turner und R. J. Warne, Adv. Chem., Ser. **42**, 290 (1964).
- 8) I. M. Butcher und W. Gerrard, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 823 (1965).
- 9) H. Nöth und S. Lukas, Chem. Ber. **95**, 1505 (1962).
- 10) H. S. Turner und R. J. Warne, J. Chem. Soc. **1965**, 6421.
- 11) Kationen dieses Typs wurden in Form von Salzen bisher noch nicht isoliert, wohl aber Kationen $\text{tmp} = \text{B} = \text{NR}(\text{CR}_3)^+$ (H. Nöth und S. Weber, Chem. Ber. **118**, 2144 (1985)).
- 12) K. Delpy, D. Schmitz und P. Paetzold, Chem. Ber. **116**, 2994 (1983).

- ¹³⁾ H. Hess, *Angew. Chem.* **79**, 995 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 975 (1967); *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 2342 (1969).
¹⁴⁾ P. Paetzold, A. Richter, Th. Thijssen und St. Würtenberg, *Chem. Ber.* **112**, 3811 (1979).
¹⁵⁾ Abweichend von der IUPAC-Nomenklatur gilt für den tmp-Ring folgende Bezifferung:



- ¹⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51259, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[46/85]