

Beiträge zur Chemie des Bors, 146¹⁾

Über die Reaktion von Tetrazadiborinanen mit Heterokumulenen: Pseudodipolare [2 + 3]-Cycloadditionen

Fritz Kumpfmüller^{a)}, Dieter Nölle^{b)}, Heinrich Nöth^{*}, Hans Pommerening^{c)} und Rudolf Staudigl^{d)}

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

Eingegangen am 18. Januar 1984

CO₂, COS und CS₂ fangen aus den Tetrazadiborinanen 3^{e)} den 1,3-Dipol $R'B^{\oplus}-NR-NR^{\ominus}$ ab. In einer pseudodipolaren Reaktion bilden sich als [2 + 3]-Cycloaddukte die Oxadiazaborolidine 7, 8 und 4. Ein Reaktionsmechanismus wird diskutiert. – Nach Röntgenstrukturanalyse enthält 4b einen planaren Fünfring. Kurze BN-, NN- und CN-Abstände legen ein heteroaromatisches System nahe, wobei der Thioxo-Gruppe eine erhebliche Polarität zuzuweisen ist. Die Oxadiazaborolidinone 8a, b stehen in Lösung im Gleichgewicht mit ihrem Dimeren.

Contributions to the Chemistry of Boron, 146¹⁾

Reactions of Tetrazadiborinanes with Heterocumulenes: Pseudodipolar [2 + 3]-Cycloadditions

CO₂, COS, and CS₂ scavenge the 1,3-dipolar unit $R'B^{\oplus}-NR-NR^{\ominus}$ from the tetrazadiborinanes 3^{e)}. [2 + 3]-Cycloadducts are formed in a pseudodipolar reaction, namely oxadiazaborolidines of type 7, 8 and 4. A reaction mechanism is suggested. – The thiadiazaborolidine 4b contains a planar five-membered ring according to an X-ray structure determination. Short BN, NN, and CN bond distances suggest a heteroaromatic ring system. High polarity is associated with the thioxo group. In contrast, the oxadiazaborolidinones 8a, b are in an equilibrium with their dimers in solution.

1,2,4,5,3,6-Tetrazadiborinane^{2–8), e)} sind reaktive 8 π -Elektronen-Heterocyclen, die leicht dimerisieren^{5,7,9,10)}, der Einelektronen-Oxidation zum planaren Radikal-Kation unterliegen¹¹⁾ und mit Ammoniak, primären Aminen und Hydrazinen H₂N–NR₂ in die 6 π -Heterocyclen der 1,2,4,3,5-Triazadiborolidine übergehen¹²⁾. Nach Röntgenstrukturuntersuchungen am Dimethylamino-Derivat 1 liegt der B₂N₄-Ring in der Twist-Konformation vor¹³⁾, die auch nach geometrie-optimierten EHT-Rechnungen energetisch gegenüber anderen Sechsringkonformationen begünstigt ist¹⁴⁾. Die Interplanar-

a) F. Kumpfmüller, Staatsexamensarbeit, Univ. München 1983.

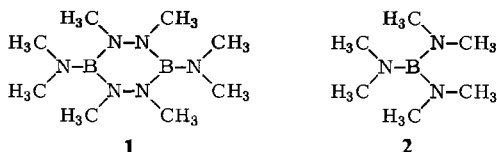
b) D. Nölle, Dissertation, Univ. München 1975.

c) H. Pommerening, Staatsexamensarbeit, Univ. München 1976.

d) R. Staudigl, Dissertation, Univ. München 1981.

e) Früher Hexahydrotetrazadiborine genannt, von der IUPAC kürzlich in Tetrazadiborinane umbenannt, s. W. H. Powell, Pure Appl. Chem. 55, 409 (1983), speziell S. 413.

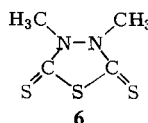
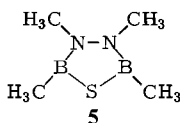
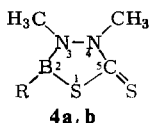
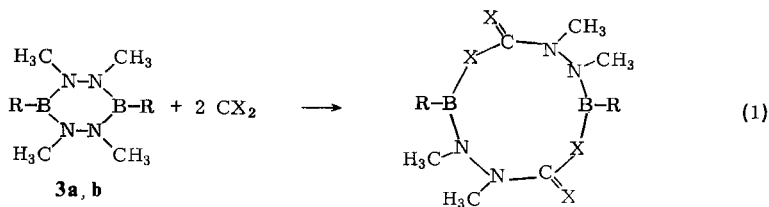
winkel der CNBNC-Gruppen in **1** entsprechen angenähert denen des Tris(dimethylamino)borans (**2**), dessen Dimethylamino-Gruppen um $\approx 32^\circ$ gleichsinnig gegeneinander verdreht sind; das Molekül besitzt die Punktsymmetrie D_3 ^{15,16}. Daher kann man **1** auch als ein N,N' -verknüpftes Tris(amino)boran auffassen.



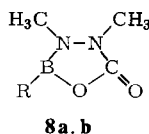
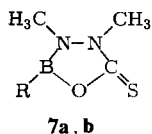
Da nichtcyclische und cyclische Aminoborane mit CO_2 bzw. CS_2 leicht Insertionsreaktionen unter Bildung borylierter Harnstoff- und Thioharnstoff-Verbindungen eingehen¹⁷⁻¹⁹, übertrugen wir diesen Reaktionstyp auf Tetrazadiborinane. Danach waren 8-, 10-, 12- und 14gliedrige Ringsysteme zu erwarten. Tatsächlich entstehen aber, wie nachstehend beschrieben, Fünfring-Heterocyclen.

Synthese und Reaktionsverlauf

Von den Aminoboranen der Reihe $(\text{CH}_3)_3\text{-}_n\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ reagieren alle mit CO_2 . Mit CS_2 setzt sich aber nur $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ zu $\text{CH}_3\text{B}[\text{SC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ um²⁰. Die Tetrazadiborinane **3a, b**, die man als Bis(amino)borane auffassen kann, reagieren sowohl mit CS_2 als auch mit COS und CO_2 unter milden Bedingungen. Unabhängig vom Molverhältnis der Edukte **3** und CX_2 erfolgt stets eine 1:2-Umsetzung. Dies legt nach den bekannten Insertionsreaktionen an BN-Systemen die Bildung von 10gliedrigen Ringsystemen gemäß (1) nahe. Die kernresonanzspektroskopische Verfolgung der Umsetzung



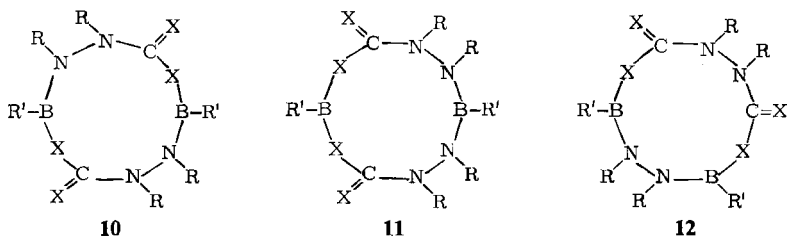
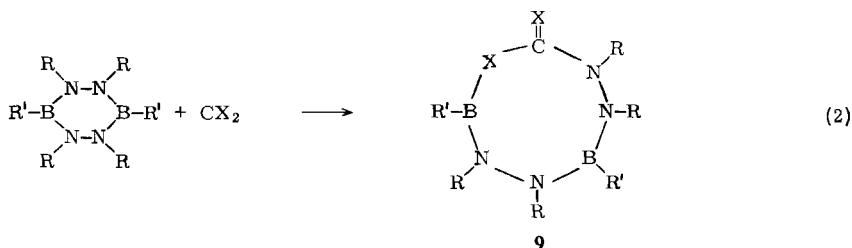
	R
a	CH_3
b	C_6H_5



zwischen **3a** und CS_2 , die mit einer intensiven Gelbfärbung der Reaktionslösung eingeleitet wird, zeigt daß *zwei* borhaltige sowie *eine* borfreie Verbindung entstehen, die als **4a**, **5** und **6** charakterisiert und von denen **4a** und **6** isoliert wurden. **4a** stellt das Hauptprodukt; **5** und **6** bilden sich bei Raumtemperatur in äquimolaren Mengen zu $\approx 10\%$.

Bei der Umsetzung von **3b** mit CS_2 sinkt der Anteil an **6** und der zu **5** analogen Phenylverbindung auf $< 3\%$ ab. Mit COS und CO_2 erhält man aus **3a, b** die Heterocyclen **7a, b** bzw. **8a, b**. **3b** reagiert langsamer mit den Heterocumulenen als **3a**.

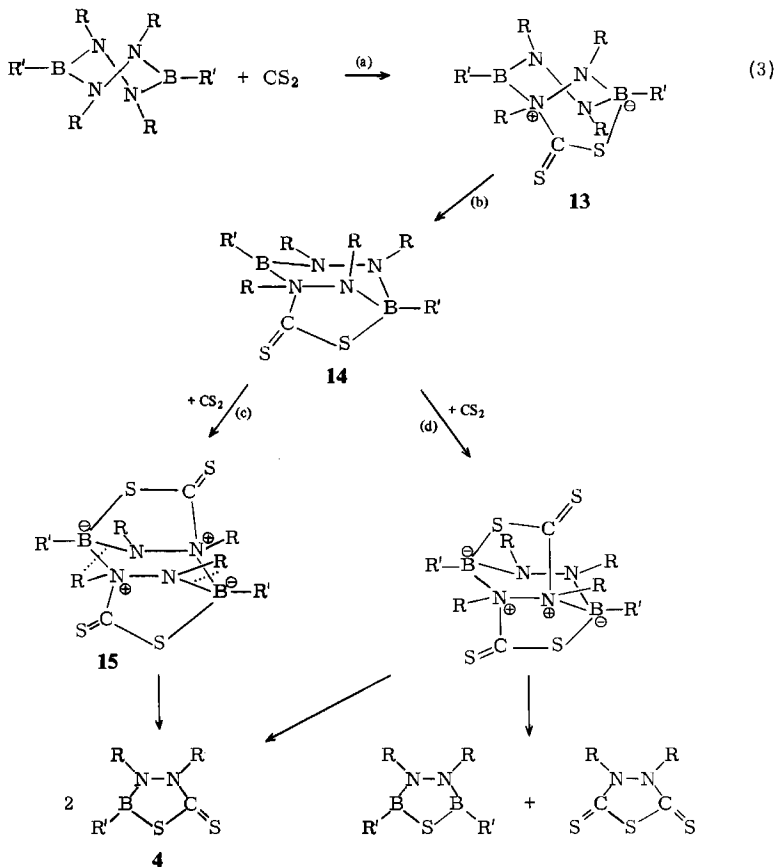
Die tiefgelbe Farbe, die zu Beginn der Umsetzung von CS_2 mit **3a, b** auftritt, läßt auf eine CT-Wechselwirkung zwischen den Edukten schließen²¹⁾. Würde die Insertion gemäß (2) wie bei cyclischen Aminoboranen verlaufen, so müßte eine achtegliedrige Ringzwischenstufe **9** resultieren. Nur unter der Prämisse, daß diese als mittlerer Ring wesentlich reaktiver als das Sechsringsystem **3** ist, ließe sich die beobachtete Stöchiometrie verstehen.



Nimmt man an, daß aus **9** unter Einschiebung eines zweiten Moleküls CX_2 die Intermediate **10** – **12** statistisch entstünden, ist für die Produkte **4** – **6** ein Molverhältnis von **10**:**1**:**1** zu erwarten; experimentell wurde **18**:**1**:**1** gefunden. Somit ist **9** wahrscheinlich kein Zwischenprodukt. Wir nehmen daher an, daß CS_2 mit einer B – N – N-Einheit des Sechsrings **3** im Sinne einer 1,3-dipolaren Wechselwirkung gemäß dem postulierten Reaktionsverlauf (3) reagiert.

Die über den CT-Komplex einsetzende Reaktion führt danach zunächst zum bicyclischen Addukt **13**. Die Addition eines zweiten Mols CS_2 ist nun begünstigt, weil der Ammoniumstickstoff in **13** die Acidität des nachbarständigen Bor-Atoms und das Borat-Bor die Basizität der benachbarten N-Atome erhöht. Folglich sollte sich ein zweites Mol CS_2 nach (3c) rascher addieren als das erste und über den Tricyclus **15** zu **4** führen. Nimmt man ferner an, daß durch die Bildung von **13** die konformative Beweglichkeit des B_2N_4 -Sechsrings im Addukt erhöht wird, dann ist ein Umklappen in die Sesselkonformation des Sechsrings wahrscheinlich. Für die weitere Addition von CS_2 ergeben

sich von **14** ausgehend zwei Möglichkeiten: eine führt über ein tricyclisches System wieder nur zu **4**; die zweite liefert hingegen äquimolare Mengen an **5** und **6**. Formal fängt CS_2 somit die 1,3-dipolare Einheit $\text{R}'\text{B}-\text{NR}-\text{NR}$ aus den Heterocyclen **3** ab, wobei die Bildung der Nebenprodukte **5** und **6** nur bei **3a** signifikant ist. Die dipolare Spezies $\text{R}'\text{B}-\text{NR}-\text{NR}$ tritt aller Wahrscheinlichkeit nach nicht frei auf. Daher sprechen wir von einer pseudodipolaren Cycloaddition.



Spektroskopische Untersuchungen

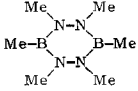
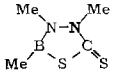
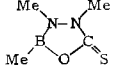
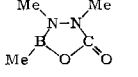
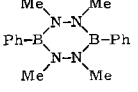
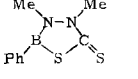
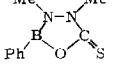
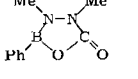
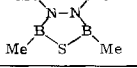
Molmassebestimmungen, kryoskopisch oder massenspektrometrisch, zeigen, daß die Produkte der CX_2 -Reaktionen mit **3** Fünfringheterocyclen sind. Von diesen sind die Verbindungen vom Typ **8** in Lösung assoziiert.

Die Ergebnisse der kernresonanzspektroskopischen Messungen finden sich in Tab. 1.

Die *B*-Substituenten in **3a, b** beeinflussen die Abschirmung der Bor-Kerne nicht. Sie entspricht nahezu der für Bis(dimethylamino)borane $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BR}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $\delta^{11}\text{B} = 33.5, 32.4^{22b}$) beobachteten und unterstreicht damit die oben zitierte Analogie zwischen beiden Verbindungsklassen. In den Thiadiazaborolidinthionen **4** liegt eine

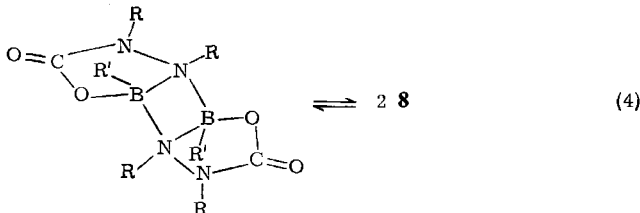
CSBN-Struktureinheit vor. Für diese findet man $\delta^{11}\text{B}$ -Werte im Bereich 41–45 ppm. Somit sind in **4a**, **b** die B-Atome etwas besser abgeschirmt. Berücksichtigt man, daß die Abschirmung des Bors in Fünfringen meist deutlich geringer als in vergleichbaren nichtcyclischen Verbindungen ist, dann legen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte für **4** ein delokalisiertes 6π -Elektronen-System nahe. Die aus **3** und COS erhaltenen „Cycloaddukte“ könnten Thiadiazaborolidin oder Oxadiazaborolidine sein. $\delta^{11}\text{B}$ weist ihnen eindeutig die Oxadiazaborolidin-Struktur zu, da der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert dem des CO_2 -Cycloaddukts entspricht. Diese Spezifität der Reaktion steht sicher im Zusammenhang mit der hohen Bindungsenergie der BO-Bindung.

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten der Tetrazadiborinane **3**, der Oxadiazaborolidine **7** und **8** sowie der Thiadiazaborolidine **4** (Lösungsmittel CH_2Cl_2 ; Standards TMS, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^1\text{H}$		
		CNCH ₃	BNCH ₃	BR
 3a	32.3		2.72	0.11
 4a	40.0	3.83 (1)	3.43 (1)	0.78 (1)
 7a	31.4	3.60 (1)	3.23 (1)	0.58 (1)
 8a	31.7 10.0	3.11 3.05	3.05 2.57	0.48 0.20
 3b	32.2		2.78	7.2–7.5m
 4b	39.0	3.91 (1)	3.54 (1)	7.2–7.6m (5)
 7b	29.0	3.67 (1)	3.44 (1)	7.3–7.6m (5)
 8b	28.9 9.0	3.39 3.21	3.29 3.13	7.2–7.6m
 5	39.3		3.18	0.60

Im Gegensatz zu **4** und **7** tritt bei den Verbindungen **8** neben dem ^{11}B -NMR-Signal für dreibindiges Bor ein weiteres im Bereich des vierbindigen Bors auf. Somit muß Assoziation erfolgen, die auch durch ^1H -NMR-Daten gestützt wird und die nach Molmassebestimmungen ein Assoziationsgleichgewicht gemäß (4) belegen. Dies geht bei **8a**

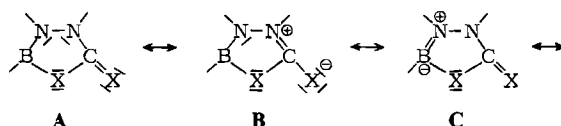
auch daraus hervor, daß bei höheren Temperaturen die Intensität des ^{11}B -NMR-Signals bei 31.7 ppm zunimmt. Die für das Dimere vorgeschlagene Struktur lehnt sich an die Konstitution an, die röntgenstrukturanalytisch für ein dimeres 1,2,4,3,5-Triazadiborolidin bestimmt wurde²³⁾. Die NMR-Daten schließen aber z. B. eine *syn*-Stellung der Ringe zueinander oder BO-Koordination nicht aus.



Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel von 1,2,4,5-Tetramethyl-3,6-diphenyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborinan (**3b**)

a) Bindungsabstände (in pm)			
Molekül A		Molekül B	
B1-N1	140,6(3)	B3-N5	141,5(4)
B1-N4	141,2(3)	B3-N8	141,4(3)
B1-C11	158,0(4)	B3-C31	157,6(3)
B2-N2	141,5(3)	B4-N6	141,5(3)
B2-N3	141,3(3)	B4-N7	141,7(4)
B2-C21	157,9(4)	B4-C41	157,1(3)
N1-N2	144,5(3)	N5-N6	143,7(2)
N3-N4	144,5(3)	N7-N8	144,0(3)
N1-C1	145,5(3)	N5-C5	145,7(3)
N2-C2	145,9(4)	N6-C6	145,4(3)
N3-C3	145,8(3)	N7-C7	146,0(3)
N4-C4	145,7(3)	N8-C8	146,1(3)
b) Bindungswinkel (in Grad)			
N1-B1-N4	120,6(2)	N5-B3-N8	119,2(2)
N1-B1-C11	120,3(2)	N5-B3-C31	119,8(2)
N4-B1-C11	119,1(2)	N8-B3-C31	121,0(2)
N2-B2-N3	119,8(2)	N6-B4-N7	118,9(2)
N2-B2-C21	120,6(2)	N6-B4-C41	120,3(2)
N3-B2-C21	119,6(2)	N7-B4-C41	120,8(2)
B1-N1-N2	118,7(2)	B3-N5-N6	119,1(2)
B1-N1-C1	125,4(2)	B3-N5-C5	124,3(2)
N2-N1-C1	112,9(2)	B6-N5-C5	112,6(2)
B2-N2-N1	119,0(2)	B4-N6-N5	119,2(2)
B2-N2-C2	125,7(2)	B4-N6-C6	124,9(2)
N1-N2-C2	112,5(2)	N5-N6-C6	112,1(2)
B2-N3-N4	119,0(2)	B4-N7-N8	119,4(2)
B2-N3-C3	124,5(2)	B4-N7-C7	124,9(2)
N4-N3-C3	112,1(2)	N8-N7-C7	113,3(2)
B1-N4-N3	118,5(2)	B3-N8-N7	119,1(2)
B1-N4-C4	125,6(2)	B3-N8-C8	125,2(2)
N3-N4-C4	111,8(2)	N7-N8-C8	112,5(2)
c) Torsionswinkel (in Grad)			
N4-B1-N1-N2	-10,6	N8-B3-N5-N6	14,0
N4-B1-N3-C1	148,6	N8-B3-N5-C5	-141,7
N1-B1-N3-N4	-8,7	N5-B3-N8-N7	6,7
N3-B2-N2-N1	-7,8	N7-B4-N6-N5	9,0
N3-B2-N2-C2	151,8	N7-B4-N6-C6	-147,4
N2-B2-N3-N4	-11,6	N6-B4-N7-N8	11,9
N2-B2-N3-C3	142,9	N6-B4-N7-C7	-149,2
B1-N1-N2-B2	19,1	B3-N5-N6-B4	-22,2
C1-N1-N2-C2	55,2	C5-N5-N6-C6	-64,5
B2-N3-N4-B1	20,0	B4-N7-N8-B3	-20,0
C3-N3-N4-B4	64,1	C7-N7-N8-C8	-56,0

Im Vergleich mit den Edukten **3** bewirkt ihre Überführung in die Fünfringsysteme **4**, **7** und **8** entsprechend den vorgeschlagenen Strukturen eine Aufspaltung des $^1\text{H-NMR}$ -Signals der Dimethylhydrazin-Gruppe in zwei intensitätsgleiche Signale. Das bei höherer Frequenz liegende Signal ordnen wir der CH_3N -Gruppe zu, die in Nachbarstellung zur Carbonyl- bzw. Thiocarbonyl-Gruppe steht. Die erhebliche Tieffeldverschiebung, die dieses Signal in **4** erfährt, legt nahe, daß der Ring-CN-Bindung ein erheblicher Doppelbindungsanteil zukommt, entsprechend einem hohen Beitrag von **B** zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **4** durch VB-Strukturen. Dementsprechend müßte die exocyclische CS-Bindung relativ polar sein. In Verbindungen vom Typ **8** sollte die Ring-CN-Bindung hingegen über einen weitaus geringeren Doppelbindungsanteil verfügen, da die Protonen der betreffenden CH_3N -Gruppe erheblich besser abgeschirmt sind. Dies entspräche einem höheren Beitrag von **C** zum Grundzustand.



Röntgenstrukturuntersuchungen

Wenn, wie oben diskutiert, **B** für die VB-Beschreibung von **4** wesentlich ist, dann sollte in diesen Verbindungen eine kurze endocyclische CN- und eine relativ lange exocyclische CS-Bindung beobachtbar sein. Aus diesem Grunde haben wir **4b** einer Röntgenstrukturuntersuchung unterworfen und auch das Edukt **3b** mit einbezogen. Relevante Bindungsabstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel finden sich in den Tab. 2 und 3. Abb. 1 und 2 zeigen ORTEP-Darstellungen der Moleküle.

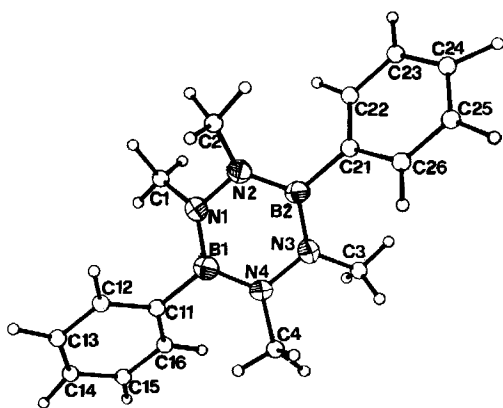


Abb. 1 (links). ORTEP-Plot des Tetrazadiborinans **3b**

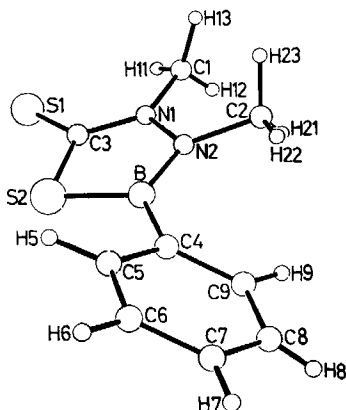


Abb. 2 (rechts). ORTEP-Plot des Thiadiazaborolidin-5-thions **4b**

Die Struktur von **3b** gleicht in den wesentlichen Merkmalen jener des Bis(dimethylamino)-Derivats **1**¹³⁾, d.h. der B_2N_4 -Sechsring besitzt Twist-Konformation. Seine Ringatome sind als sp^2 -hybridisiert aufzufassen: die Summe der Bindungswinkel an

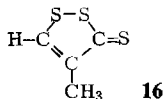
den Bor-Atomen beträgt jeweils 360° , an den N-Atomen variieren sie zwischen 355.6 und 356.6° . Diese Abweichungen wurden auch bei **1** gefunden¹³⁾, jedoch liegen in **3b** um durchschnittlich 1.4 pm kürzere BN-Bindungen vor. Die Abstandsverkürzung weist damit auf etwas stärkere BN- π -Bindungen in **3b** im Vergleich zu **1** hin und legt ferner nahe, daß die π -Wechselwirkung zwischen dem Bor-Atom und der Phenylgruppe nicht stark sein kann. Letzteres ist u. a. darauf zurückzuführen, daß die Ebene der Phenylgruppe zur jeweiligen CBN₂-Ebene um 43.9° verdreht ist. Trotz dieser Verdrehung verbleibt ein sterischer Einfluß auf die benachbarte Methylgruppe, da der zugehörige BNC-Winkel um $4-6^\circ$ größer ist als der Ideal-Winkel von 120° für trigonal planaren Stickstoff; diesen Einfluß sehen wir auch als Ursache für die im Vergleich mit dem 360° -Winkel kleinere Winkelsumme an den N-Atomen an. In **3b** liegt außerdem ein im Vergleich mit **1** stärker eingeebnetter B₂N₄-Ring vor, d. h. die Interplanarwinkel sind deutlich kleiner ($\approx 11^\circ$ gegenüber $\approx 21^\circ$).

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel von 3,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3,4,2-thiadiazaborolidin-5-thion (**4b**)

a) Bindungsabstände (in pm)			
B-N2	138,4(5)	B-S2	182,1(4)
N1-N2	140,6(4)	N1-C3	133,3(4)
C3-S2	174,5(3)	C3-S1	167,2(3)
N1-C1	145,6(5)	N2-C2	146,4(4)
B-C4	155,8(5)		
b) Bindungswinkel (in Grad)			
N2-B-S2	107,2(3)	S2-C3-N1	111,0(2)
N2-B-C4	128,8(3)	S2-C3-S1	123,5(2)
S2-B-C4	124,0(3)	S1-C3-N1	125,5(2)
C3-N1-N2	115,6(3)	N1-N2-B	114,5(3)
C3-N1-C1	123,8(3)	N1-N2-C2	116,0(3)
N2-N1-C1	120,6(3)	B-N2-C2	129,3(3)
B-S2-C3	91,6(2)		
c) Torsionswinkel (in Grad)			
B-N2-N1-C3	6,5°	S2-B-C4-C5	37,9°
C3-N1-N2-C2	7,0°		
CC-Abstände im Phenylring: 136,1 - 140,0 pm; CH-Abstände 100,7 - 102,2 pm für die Phenylgruppe, 73 - 112 pm für die Methylgruppen.			

Im Gegensatz zur Twist-Konformation des sechsgliedrigen Heterocyclus **3b** enthält **4b** ein praktisch planares Fünfringsystem: der größte Abstand eines Ring-Atoms zur Ausgleichsebene beträgt nur 0.9 pm. Damit liegen optimale Bedingungen für π -Wechselwirkungen vor, d. h. **4b** kann als 6π -Elektronen-System betrachtet werden. Dafür

sprechen die mit 138.4 bzw. 133.3 pm kurzen BN- und CN-Bindungen, ferner die nur 140.6 pm lange NN-Bindung. Vergleichbar lange BN- und NN-Bindungen stellten wir auch beim planaren Tetramethyl-thiadiazaborolidin **5** fest²³. Mit 174.5 pm übertrifft der Ring-CS-Abstand jenen des Thiophens (171.8 pm) nur wenig²⁴. Hingegen ist der exocyclische CS-Abstand für eine CS-Doppelbindung mit 167.2 pm groß, wie der Vergleich mit dem des Thions **16** (162.7 pm)²⁵ zeigt; er nähert sich den CS-Abständen von Thioharnstoffen²⁶ oder Thioacetamid²⁷ (171 pm). Somit unterstützen Ring-CN- und C=S-Abstand den hohen Anteil der Grenzstruktur **B** am Grundzustand von **4b**.



Der Phenylring von **4b** ist gegenüber der Ringebene um 37.9° verdreht. Wichtig für die Auffassung, daß **4b** ein delokalisiertes Elektronensystem enthält, ist ferner, daß der Interplanarwinkel C1N1N2C2 nur 7° beträgt, die C-Atome der CH₃-Gruppen somit nahezu koplanar zur Ringebene stehen.

Folgerungen

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß Tetrazadiborinane **3** eine ideale Quelle für den 1,3-Dipol R'[⊕]B[⊖] – NR – NR[⊖] sind. Dieser Dipol tritt unter den milden Reaktionsbedingungen sicher nicht frei auf, wird aber von Dipolarophilen unter Cycloaddition dann leicht abgefangen, wenn sich ein 6π-Elektronensystem ausbilden kann; dies ist bei den hier beschriebenen Reaktionen mit Heterocumulenen der Fall, aber auch bei zahlreichen weiteren Systemen, über die wir noch berichten werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung des Bruker-WP-200-Kernresonanzspektrometers. Für Mithilfe bei der experimentellen Durchführung der Arbeit gilt unser Dank auch Frau R. Wagner und Frau D. Ewald.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß, unter N₂-Schutzgas oder in einer konventionellen Hochvakuumapparatur ausgeführt. – NMR-Untersuchungen: Bruker WP 200, Jeol FX 90, Varian A 60 A. – Massenspektren: Varian CH 7. – Röntgenstrukturanalyse: Syntex P 3 Diffraktometer, SHELXTL-Programme für die Strukturlösung.

Nach Literaturvorschriften erhalten wurden C₆H₅B(SCH₃)₂²⁸, (CH₃BNCH₃NCH₃)₂ (**3a**)⁶ und COS²⁹.

Reaktion von CS₂ mit Hexamethyltetrazadiborinan **3a**

a) 276 mg **3a** (1.64 mmol) wurden mit 0.25 g CS₂ (3.3 mmol) durchmischt. Aus der tiefgelben bis orangefarbenen Lösung schieden sich im Laufe weniger min lange Nadeln ab. Schließlich erstarrte das Gemisch. Nach Lösen in CH₂Cl₂ wurden ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren aufgenommen und die Signale wie folgt zugeordnet: **4a**: δ¹¹B = –40.0, δ¹H = –0.76 (1), –3.42 (1), –3.81 (1), **5**: δ¹¹B = –39.2 (Schulter bei –40.0), δ¹H = –0.63 (1), –3.1 (1) und **6**: δ¹H = –3.92; Molmasse *m/e* = 178. Im Vak. wurde alles Flüchtige aus der Lösung verjagt; dabei ging **5** bei

30°C/Hochvak. über ($\delta^{11}\text{B}$ – 39.1). Bei 60°C/Hochvak. sublimierte eine geringe Menge eines nicht definierten Produkts, bei 95°C/Hochvak. **6**, das mit wenig **4a** verunreinigt war.

2,3,4-Trimethyl-1,3,4,2-thiadiazaborolidin-5-thion (**4a**) sublimierte bei 100°C/10⁻³ Torr (Resublimation 40°C/10⁻⁵ Torr), Schmp. 112°C.

C₄H₉BN₂S₂ (160.1) Ber. C 30.01 H 5.67 B 6.75 N 17.50
Gef. C 29.30 H 5.56 B 6.7 N 17.73

Molmasse (massenspektroskop.) MZ 159 160 161 162 163 164
Ber. 24.0 100.0 8.17 9.02 0.52 0.23
Gef. 24.4 100.0 8.2 8.7 0.4 0.2

3,4-Dimethyl-1,3,4,2-thiadiazolidin-2,5-dithion (**6**)

C₄H₆N₂S₃ (178.3) Ber. C 26.95 H 3.39 N 15.71
Gef. C 26.92 H 4.01 N 15.72

Molmasse (massenspektroskop.) MZ 178 179 180 181 182
Ber. 100.0 8.86 13.45 0.81 0.59
Gef. 100.0 7.25 13.27 0.9 0.6

b) 2.52 g **3a** (15 mmol) wurden wie oben mit 2.28 g CS₂ (30 mmol) umgesetzt. Nach Erstarren des Reaktionsgemisches wurde alles Flüchtige i. Hochvak. verjagt, danach **5** absublimiert (Ausb. ≈ 10%) und schließlich **4a** bei 95°C/10⁻³ Torr isoliert. Ausb. an (nicht ganz reinem) **4a**: 3.9 g (81%), Schmp. 97°C.

3,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3,4,2-thiadiazaborolidin-5-thion (**4b**): Die Lösung von 1.5 g **3b** (5.1 mmol) in 20 ml CH₂Cl₂ wurde unter Rühren mit 0.78 g CS₂ (10.2 mmol) versetzt. Nach 2 h kühlte man auf –10°C, saugte das Unlösliche ab und kristallisierte aus CH₂Cl₂. Ausb. 2.1 g (95%), Schmp. 111°C.

C₉H₁₁BN₂S₂ (222.1) Ber. C 48.66 H 4.99 N 12.61 Gef. C 48.78 H 4.92 N 12.37

2,3,4-Trimethyl-1,3,4,2-oxadiazaborolidin-5-thion (**7a**): Bei –60°C kondensierte man zu 1.68 g **3a** (10 mmol) 1.2 g COS (20 mmol). Die Mischung färbte sich beim Erwärmen auf Raumtemp. zunächst gelbgrün, entfärbte sich aber bald unter Abscheiden farbloser Nadeln. Aus dem Kristallkuchen sublimierte **7a** bei 74°C/10⁻³ Torr, Ausb. 2.2 g (77%), Schmp. 65°C.

C₄H₉BN₂OS (144.0) Ber. C 33.23 H 6.25 B 7.64 N 19.45
Gef. C 32.17 H 6.14 B 7.4 N 19.54 Molmasse 144 (kryoskop., Benzol)

3,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3,4,2-oxadiazaborolidin-5-thion (**7b**): Zu einer Lösung von 1.00 g **3b** (3.45 mmol) in 5 ml CH₂Cl₂ wurden 0.40 g COS (6.7 mmol) kondensiert. Nach 2 h Rühren wurde das gebildete Produkt abgefrittet und dieses aus CH₂Cl₂ umgelöst. Ausb. 1.2 g (85%), Schmp. 117°C.

C₉H₁₁BN₂OS (206.1) Ber. C 52.56 H 5.38 N 13.59 Gef. C 52.12 H 5.47 N 14.08

2,3,4-Trimethyl-1,3,4,2-oxadiazaborolidin-5-on (**8a**): Eine Lösung von 1.68 g **3a** (10 mmol) in 40 ml Ether wurde einer CO₂-Atmosphäre ausgesetzt und so lange gerührt, bis die CO₂-Absorption beendet war (24 h). Schon kurz nach dem Einsetzen der CO₂-Aufnahme fiel Produkt aus der Lösung aus. Es wurde nach 26 h abgesaugt und aus CH₂Cl₂ umgelöst. Gemäß dem ¹¹B-NMR-Spektrum lag in Lösung drei- und vierbindiges Bor vor; bei 40°C in CH₂Cl₂ beobachtete man nur mehr das Signal des dreibindigen Bors. Ausb. 2.33 g (91%), Schmp. 155°C.

C₄H₉BN₂O₂ (127.9) Ber. C 37.40 H 7.03 B 8.59 N 21.90
Gef. C 36.27 H 6.81 B 8.4 N 22.00 Molmasse 168 (kryoskop., Benzol)

3,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3,4,2-oxadiazaborolidin-5-on (**8b**): Wie vorstehend wurden 1.5 g **3b** (5.1 mmol) mit CO₂ umgesetzt. Nach 3 Tagen zeigte das ¹¹B-NMR-Spektrum kein Edukt mehr

an. Nach Verjagen des Lösungsmittels blieb eine klebrig-feste Masse zurück, die sich weder aus CH_2Cl_2 noch anderen Lösungsmitteln gut umlösen ließ. Sie sublimierte bis $180^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr nicht. Die im Hochvak. „getrocknete“ Substanz schmolz bei $92-94^\circ\text{C}$; Ausb. 1.1 g (70%).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BN}_2\text{O}_2$ (190.0) Ber. C 58.89 H 5.84 N 14.74 Gef. C 58.63 H 6.43 N 14.85

Röntgenstrukturanalyse von 3b: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_4$, $M = 292.0$, Kristallgröße $0.3 \times 0.25 \times 0.4$ mm; $a = 8.6630(56)$, $b = 8.9643(73)$, $c = 22.035(12)$ Å, $\alpha = 88.17(6)$, $\beta = 86.62(5)$, $\gamma = 80.12(6)^\circ$, ermittelt aus den Diffraktometerwinkeln von 21 automatisch zentrierten Reflexen nach der Methode der Kleinsten-Quadrate. $V = 1682.5$ (17) Å³, $Z = 4$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $d_r = 1.15$, $F(000) = 623.85$, $\mu = 0.64$ cm⁻¹. Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator. Datensammlung im ω -Scan mit variabler Meßgeschwindigkeit ($1.2-29.3^\circ/\text{min}$). Peak: Untergrund = 1:1; Messen aller Reflexe h von -8 bis 8 , k von 0 bis 9 , l von -23 bis 23 im Bereich $2.5^\circ < 2\theta < 45^\circ$. 4885 gemessene Reflexe, davon 4010 symmetrieeunabhängige mit $I > 4\sigma(I)$. Keine Absorptionskorrektur. Mit direkten Methoden wurden alle Nichtwasserstoffatome der beiden unabhängigen Moleküle lokalisiert. Verfeinerung mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren. Lokalisierung aller H-Atome aus Differenz-Fourier-Synthese. H-Atom-Lagen wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Zahl der zur Verfeinerung freigegebenen Parameter in den letzten 12 Cyclen: 573. $R = 0.0645$, $R_w = 0.061$ mit $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0003(F_o)^2$. Höchste Restelektronendichte: 0.23 e/Å³. Tab. 4 enthält die Ortskoordinaten und U_{eq} -Werte der Nichtwasserstoffatome³⁰.

Tab. 4. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope U -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren ($\times 10^3$); Standardabweichungen in Klammern. U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Atomkoordinaten der H-Atome: siehe³⁰

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
B1	.75091(31)	.80092(29)	.50782(12)	3.4(1)	B3	-.22815(32)	.67883(30)	.14529(12)	3.6(1)
B2	.79594(31)	.99946(29)	.40804(12)	3.5(1)	B4	-.01901(33)	.42863(30)	.09328(12)	3.7(1)
N1	.73277(21)	.96754(20)	.51707(8)	3.6(1)	N5	-.28304(21)	.58118(21)	.10550(8)	3.9(1)
N2	.77953(22)	1.05393(20)	.46804(8)	3.7(1)	N6	-.16310(22)	.44203(20)	.08866(9)	3.8(1)
N3	.78580(22)	.84674(20)	.39782(8)	3.7(1)	N7	.04012(21)	.54397(21)	.12245(9)	4.1(1)
N4	.78852(22)	.74202(20)	.44911(8)	3.8(1)	N8	-.06672(22)	.65553(21)	.15665(8)	3.9(1)
C1	.62768(32)	1.04062(30)	.56306(12)	4.2(1)	C5	-.40359(28)	.63012(29)	.06232(12)	4.7(1)
C2	.85018(33)	1.17756(29)	.48953(13)	4.4(1)	C6	-.26826(31)	.31546(29)	.08972(14)	5.8(1)
C3	.71255(30)	.79537(27)	.34623(10)	4.4(1)	C7	.19233(29)	.58862(31)	.10736(12)	5.4(1)
C4	.88496(31)	.59600(27)	.43536(11)	4.8(1)	C8	-.00176(31)	.69475(31)	.21255(12)	5.5(1)
C11	.72378(27)	.68897(25)	.56273(11)	3.7(1)	C31	-.34803(27)	.80685(25)	.17845(10)	3.7(1)
C12	.63684(31)	.57431(28)	.55685(12)	4.9(1)	C32	-.32092(29)	.95493(27)	.18497(11)	4.2(1)
C13	.61285(37)	.47465(30)	.60510(15)	6.7(1)	C33	-.42709(33)	1.06224(27)	.21667(11)	4.9(1)
C14	.67620(42)	.49075(35)	.66015(15)	7.2(1)	C34	-.56480(33)	1.02447(29)	.24249(12)	5.1(1)
C15	.76163(37)	.60307(34)	.66758(13)	6.3(1)	C35	-.59593(30)	.87970(31)	.23674(12)	5.2(1)
C16	.78602(30)	.70175(27)	.61978(11)	4.5(1)	C36	-.48982(29)	.77307(28)	.20495(12)	4.4(1)
C21	.82708(28)	1.10756(25)	.35231(11)	3.9(1)	C41	.09464(27)	.28524(26)	.06842(11)	4.0(1)
C22	.94305(30)	1.05975(28)	.30681(11)	4.7(1)	C42	.21905(31)	.20886(30)	.10096(12)	5.1(1)
C23	.97165(36)	1.15141(36)	.25722(13)	6.1(1)	C43	.31502(33)	.08100(31)	.07985(13)	6.1(1)
C24	.88204(40)	1.29431(37)	.25112(13)	6.6(1)	C44	.29041(33)	.02370(30)	.02437(13)	5.9(1)
C25	.76670(39)	1.34458(30)	.29507(13)	6.2(1)	C45	.16921(32)	.09520(29)	-.00945(12)	5.1(1)
C26	.73910(33)	1.25187(28)	.34472(12)	5.0(1)	C46	.07386(29)	.22464(28)	.01236(11)	4.5(1)

Röntgenstrukturanalyse von 4b: $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BN}_2\text{S}_2$, $M = 222.1$, Kristallgröße $0.5 \times 0.3 \times 0.2$ mm; $a = 12.709$ (5), $b = 7.262$ (3), $c = 11.872$ (6) Å; $\beta = 90.87$ (4) $^\circ$, ermittelt aus den Diffraktometerwinkeln von 24 automatisch zentrierten Reflexen nach der Methode der Kleinsten Quadrate. $V = 1095.5$ (8) Å³, $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/c$, $d_r = 1.35$, $\mu = 4.3$ cm⁻¹, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Messen aller Reflexe h von 0 bis 15 , k von 0 bis 9 und l von -14 bis 14 im Bereich $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$. Anzahl gemessener Reflexe: 2057, davon 1817 symmetrieeunabhängig, 1679 mit $I > 1.96\sigma(I)$. Keine Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit direkten Methoden; alle H-Atome konnten über Differenz-Fourier-Synthese nach Verfeinerung der Parameter der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren lokalisiert werden. Sie wurden in die ab-

schließende Verfeinerung mit $U_c = 0.08$ miteinbezogen. Konvergenz bei $R = 0.041$. Tab. 5 enthält die Ortskoordinaten und Parameter der Temperaturfaktoren³⁰⁾.

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope U_{eq} -Werte ($\times 10^3$); Standardabweichungen in Klammern. Definition von U_{eq} : siehe Tab. 4

atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
S (1)	8805 (1)	-1918 (1)	11542 (1)	56 (1) *
S (2)	7472 (1)	-1130 (1)	9480 (1)	47 (1) *
N (1)	8657 (1)	1270 (2)	10421 (1)	39 (1) *
N (2)	8194 (1)	2206 (2)	9504 (1)	39 (1) *
B	7493 (2)	1161 (2)	8863 (2)	41 (1) *
C (1)	9377 (2)	2210 (3)	11189 (2)	52 (1) *
C (2)	8570 (2)	4076 (2)	9301 (2)	56 (1) *
C (3)	8370 (1)	-483 (2)	10531 (1)	40 (1) *
C (4)	6832 (1)	1745 (2)	7809 (1)	44 (1) *
C (5)	6662 (1)	498 (3)	6935 (2)	54 (1) *
C (6)	6062 (2)	955 (4)	6000 (2)	68 (1) *
C (7)	5602 (2)	2653 (4)	5920 (2)	74 (1) *
C (8)	5742 (2)	3894 (3)	6769 (2)	74 (1) *
C (9)	6352 (2)	3471 (3)	7706 (2)	60 (1) *

- 1) 145. Mitteil.: R. Lang, H. Nöth, P. Otto und W. Storch, Chem. Ber. **118**, 86 (1985).
- 2) B. M. Mikhailov und T. K. Kozminskaya, Invest. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1965**, 439.
- 3) J. J. Miller und F. A. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **90**, 218 (1968).
- 4) H. Nöth und W. Regnet, Chem. Ber. **102**, 2241 (1969).
- 5) J. J. Miller und F. A. Johnson, Inorg. Chem. **9**, 69 (1970).
- 6) D. Nölle und H. Nöth, Chem. Ber. **111**, 469 (1978).
- 7) H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. **111**, 2469 (1978).
- 8) D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. **111**, 2465 (1978).
- 9) H. Nöth und W. Regnet, Chem. Ber. **102**, 167 (1969).
- 10) P. C. Thomas und I. C. Paul, Chem. Commun. **1968**, 1930.
- 11) H. Bock, W. Kaim, A. Semkov und H. Nöth, Angew. Chem. **90**, 308 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 286 (1978).
- 12) D. Nölle, Dissertation, Univ. München 1975.
- 13) J. C. Huffman, H. Fußstetter und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 289 (1976).
- 14) J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 476 (1974).
- 15) A. H. Clark und C. A. Anderson, Chem. Commun. **1969**, 1082.
- 16) G. Schmid, R. Boese und D. Blaaser, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1230 (1982).
- 17) M. F. Lappert und B. Prokai, Adv. Organomet. Chem. **5**, 225 (1967).
- 18) K.-D. Müller und U. W. Gerwarth, J. Organomet. Chem. **110**, 15 (1976).
- 19) U. W. Gerwarth und K.-D. Müller, J. Organomet. Chem. **96**, C 33 (1975).
- 20) R. H. Cragg, M. F. Lappert, H. Nöth, P. Schweizer und B. P. Tilley, Chem. Ber. **100**, 2377 (1967).
- 21) Denkbar ist auch eine dipolare Zwischenstufe, wie sie bei der Addition von CS_2 an Triorganylphosphanen auftritt.
- 22) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds in NMR, Basic Principles and Progress, Vol. 14, Herausgeber P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- 23) H. Fußstetter, H. Nöth, K. Peters, H. G. von Schnering und J. C. Huffman, Chem. Ber. **113**, 3881 (1980).
- 24) B. Bak, D. Christensen, J. Rastrup-Andersen und E. Tannenbaum, J. Chem. Phys. **25**, 892 (1956).
- 25) G. A. Jeffrey und R. Shiono, Acta Crystallogr. **12**, 447 (1959).
- 26) P. J. Wheatley, Acta Crystallogr. **6**, 369 (1953).
- 27) N. R. Kunchus und M. R. Truter, J. Chem. Soc. **1958**, 2551.
- 28) In Analogie zu J. Goubeau und H. W. Wittmeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **270**, 16 (1952).
- 29) J. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. 2, S. 625, Ferdinand-Enke-Verlag, Stuttgart 1978.
- 30) Weitere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats unter CSD 50691 angefordert werden.

[9/84]