

Beiträge zur Chemie des Bors, 159¹⁾

[2 + 2]-Cycloadditionen von (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran mit Kohlenstoffdichalkogeniden

Detlef Männig, Chaitanya K. Narula, Heinrich Nöth*
und Ulrich Wietelmann

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

Eingegangen am 30. Oktober 1984

CO_2 , COS , CS_2 und CSe_2 reagieren mit dem Aminoiminoboran **1** unter [2 + 2]-Cycloaddition zu den Azaboretidinen **2–5**. Diese zerfallen thermisch oder photolytisch unter Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{E}'$ ($\text{E}' = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) und Bildung der dimeren (Tetramethylpiperidino)borchalkogenide **7–9**. Die Röntgenstrukturanalyse der schwefelhaltigen Heterocyclen **4** und **8** zeigt planare Vierringe auf. In **4** bildet das C_2N -Strukturelement der Tetramethylpiperidino-Gruppe mit der Vierring-Ebene einen Winkel von 72° , in **8** sind die beiden Ebenen dagegen nur um 17° verdrillt.

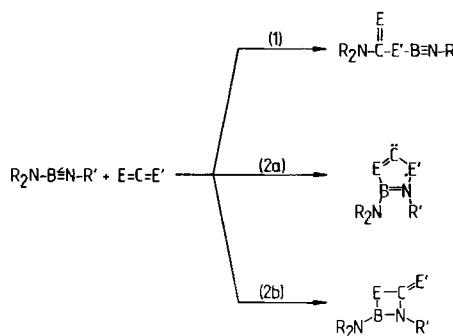
Contributions to the Chemistry of Boron, 159¹⁾

[2 + 2] Cycloadditions of (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borane with Carbon Dichalcogenides

[2 + 2] Cycloadditions of CO_2 , COS , CS_2 , and CSe_2 and the aminoiminoborane **1** give access to the azaboretidines **2–5**. These decompose thermally or photolytically with formation of $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{E}'$ ($\text{E}' = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) and the dimers of the (tetramethylpiperidino)boron chalcogenides **7–9**. The X-ray structure analyses of the sulfur containing heterocycles **4** and **8** reveal the presence of planar four-membered rings. The C_2N -unit of the tetramethylpiperidino group in **4** approaches a perpendicular arrangement with four-membered ring (interplanar angle 72°), in **8** however, the two planes are twisted to each other by 17° only.

Iminoborane sind nach Untersuchungen von Paetzold gute Cycloadditionsreagenzien²⁾; dies gilt insbesondere für [2 + 3]-Cycloadditionen. Ursache der hohen Reaktivität der Iminoborane ist ihr den Acetylenen vergleichbarer ungesättigter Charakter, während die Regiospezifität der Cycloaddition auf die Polarität der BN-Bindung zurückgeht. Als typische [2 + 2]-Cycloaddition der Iminoborane kann ihre Dimerisierung zu 1,3,2,4-Diazadiboretidinen gelten^{3,4)}.

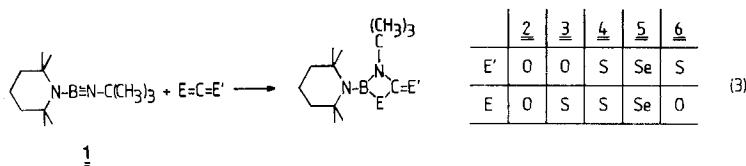
Die chemische Reaktivität der Aminoiminoborane, $\text{R}_2\text{N}-\text{B}=\text{N}-\text{R}'$, ist im Vergleich mit Iminoboranen, $\text{RB}=\text{NR}'$, um die funktionelle Aminogruppe erweitert. So ist etwa mit ungesättigten Systemen, wie CO_2 , nicht nur eine Reaktion an der BN-Dreifachbindung zu erwarten, sondern auch eine Insertion von CO_2 in die Aminoboran-BN-Bindung. Derartige Einschiebungsreaktionen sind ausführlich untersucht⁵⁾.



Die Konkurrenzreaktionen (1), (2a) und (2b) untersuchten wir am Beispiel des leicht zugänglichen (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)borans⁶⁾ (1) mit Kohlenstoffdichalkogeniden. Diese können auch als Modellsubstanzen für eine vergleichende Untersuchung der Reaktivität von Iminoboranen mit den entsprechenden isoelektronischen Alkinen dienen. Heteroallene reagieren im allgemeinen nicht mit Alkinen⁷⁾ mit der Ausnahme von CS₂, das mit sehr reaktionsfreudigen Alkinen bei erhöhter Temperatur im Zuge einer 1,3-dipolaren Addition (Reaktionsweg (2a)) 1,3-Dithiolium-2-carben-Intermediate bildet⁸⁾.

Die [2 + 2]-Cycloadditionsreaktionen

Kohlendioxid wird bei Raumtemperatur vom Aminoiminoboran **1** bereitwillig aufgenommen. Selbst bei CO₂-Überschuß erfolgt die Umsetzung nur im Molverhältnis 1:1 unter [2 + 2]-Cycloaddition zum Oxazaboretidinon **2** gemäß (3). Auch COS reagiert sehr rasch mit **1**. Es entsteht dabei, wie die ¹¹B-chemische Verschiebung zeigt, nur **3** und nicht das isomere Oxazaboretidinthion **6**. Diese hier zum Ausdruck kommende Selektivität ist überraschend, wenn man die thermodynamisch bevorzugte BO-Bindung berücksichtigt. Offenbar ist aber die Energiedifferenz zwischen C=O- und C=S-Bindung größer als zwischen B—O- und B—S-Bindung. Eine Umlagerung von **3** in **6** wurde nicht beobachtet; daher ist **3** allem Anschein nach kein kinetisch kontrolliertes Reaktionsprodukt. Das gelbe Cycloaddukt **4** von **1** mit CS₂ bildet sich vergleichsweise langsam, während die Addition von CSe₂ an **1** zum rubinroten **5** wieder rasch stattfindet. Die Reaktivitätsreihe CO₂ > CSe₂ > CS₂ der Cycloaddition spiegelt sterische und elektrostatische Effekte gleichermaßen wider.



Im Gegensatz zu den ¹H-NMR-Daten von **2**–**5**, die nicht signifikant variieren (vgl. Tab. 1), erlauben die ¹³C-NMR-Daten Rückschlüsse auf ihre Konstitution

und Konformation. Für **2** tritt nur ein einziges scharfes Signal für die tmp-Methylgruppen (tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino) bei 31.48 ppm auf. Dies belegt eine freie Rotation der raumfüllenden tmp-Gruppe um seine BN-Achse. Das Thia-boretidin **3** zeigt bei Meßtemperatur (28 °C) kein Signal für die tmp-Methylgruppen (Koaleszenz-Temperatur!); bei –18 °C beobachtet man sie aber als zwei breite Resonanzen bei 26.6 und 33.9 ppm. Beim Selenaboretidin **5** findet man für diese Methylgruppen bereits bei Raumtemperatur zwei scharfe Signale bei 27.14 und 32.96 ppm. Mit zunehmender Größe des Chalkogens steigt somit die Rotationsbehinderung der tmp-Gruppe um die exocyclische BN-Bindung.

Tab. 1. ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten der Cycloaddukte **2–5** und ihrer Zersetzungsprodukte **7–9**. Standards: iTMS für ^1H , ^{13}C , $\text{cBF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ für ^{11}B . Positives Vorzeichen bei höherer Frequenz des Signals im Vergleich zum Standard. Meßtemperatur $\approx 28^\circ\text{C}$, δ in ppm, Halbhöhenbreite in Hz. Lösungsmittel C_6D_6 , falls nicht anders angegeben

	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	tmp-CH_3	$\delta^1\text{H}$	tmp-CH_2	$\delta^{11}\text{B}$	$h(1/2)$
2	1.29		1.19	1.5–1.2	27.9	219
3	1.30		1.13	1.5–1.0	43.4 ^{a)}	129
4	1.50		1.13	1.5–1.1	44.8	190
5	1.61	1.17	1.14	1.5–1.1	44.2	233
7			1.43	1.32	28.2	220
8			1.59	1.34	40.0	210
9			1.59	1.34	34.9	190

	C-4	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\delta^{13}\text{C}$				
			C-7, -7'	C-8, -8'	C-3, -5	C-2, -6	C = E
2	15.44	30.06 51.56		31.48	35.84	52.95	155.8
3	18.09	29.07 56.45	26.6 ^{b)}	33.9 ^{b)}	38.98	52.50	164.5
4	18.15	28.95 59.14	27.8	33.3	38.91	53.22	203.6
5	17.74	29.02 62.30	27.14	32.96	38.53	53.13	198.5
7	17.01			32.17	40.85	52.94	
8	16.07			33.23	40.98	57.02	
9	15.81			33.53	40.69	58.17	

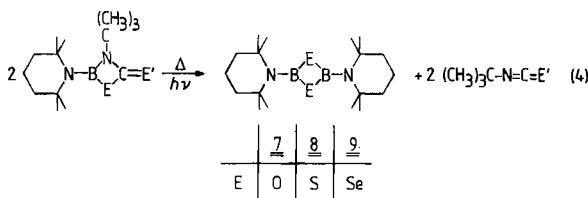
^{a)} In Hexan. – ^{b)} In CDCl_3 , –18 °C.

Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen von **3** und **4** liegen bei 43.4 bzw. 44.8 ppm. Für eine N_2S -Umgebung des Bors ist dieser Kern ungewöhnlich stark entschirmt, da die ^{11}B -NMR-Signale für BN_2S -Systeme gewöhnlich um 10 ppm bei höherem Feld liegen (z. B. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BSMe}$, 34.6 ppm⁹⁾. Wir erklären diesen Befund durch

verminderte π -Rückbindung des Piperidino-Stickstoffs zum Bor, die bereits den ^{13}C -NMR-Spektren zu entnehmen ist, denn die räumlichen Voraussetzungen für eine koplanare Orientierung des tmp-Substituenten zum Boretidin-Ring, Voraussetzung für π -Überlappung, sind nicht gegeben.

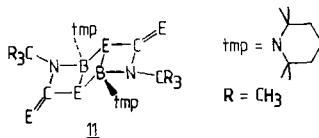
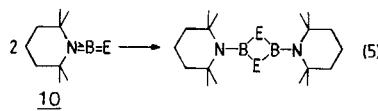
Zersetzung der Cycloaddukte 2–5

5 entfärbt sich sowohl beim Erhitzen als auch unter Lichteinfluß. Dies legt nahe, daß die Cycloaddukte 2–5 nicht sonderlich stabil sind. Tatsächlich zersetzen sie sich leicht beim Erhitzen. Die thermische Stabilität sinkt in der Reihe 4 (110°C) > 2 (70°C) > 5 (40°C). Sie erfolgt gemäß Gl. (4) und liefert das Dioxadiboretan 7, das Dithiadiboretan 8 sowie das Diselenadiboretan 9. Neben 7 entsteht bei der thermischen Zersetzung von 2 auch 2,4,6-Tris(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boroxin.



Diselenadiboretane waren bisher unbekannt. Von Dioxadiboretanen ist bisher nur ein Dimesityl-Derivat beschrieben worden, dessen Molmasse kryoskopisch bestimmt wurde¹⁰⁾.

Die Bildung der neuen Vierringheterocyclen weist darauf hin, daß sie durch Dimerisierung monomerer (Tetramethylpiperidino)borchalkogenide gemäß (5) entstehen. Daß Verbindungen vom Typ 10 Zwischenstufen der Zersetzung von 2–5 sind, folgt auch aus ihrem photolytischen Zerfall. Er führt bei Raumtemperatur mit UV-Licht zu den gleichen Produkten 7–9 wie die Thermolyse. Würde die Zersetzung durch eine Assoziation gemäß 11 eingeleitet, so könnte man zwar die Vierring-Systeme 7–9 erwarten, jedoch verbietet die Sperrigkeit der Tetramethylpiperidino- und der *tert*-Butylamino-Gruppe eine Assoziation zu 11; daher entsteht die Zwischenstufe 10 als Zersetzungprodukt von 2–5, wie auch durch andere Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnte¹¹⁾.



Molekül- und Kristallstruktur von 4 und 8

Obwohl die Konstitution der Verbindungen **2–5** und **7–9** durch spektroskopische Methoden eindeutig belegt ist, ermittelten wir die Molekülstruktur von **4** und **8** durch Röntgenbeugungsanalyse zur Sicherung der Stellung der tmp-Gruppe relativ zum Vierring-Heterocyclus. Abb. 1 und 2 zeigen die Molekülstrukturen in ORTEP-Darstellung. Bindungsabstände und -winkel enthalten Tab. 2 und 3.

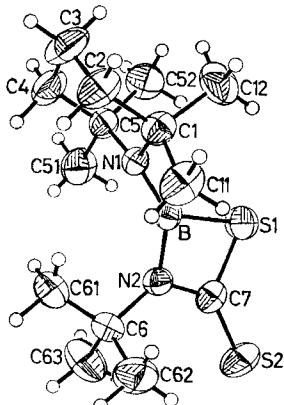


Abb. 1. ORTEP-Plot des 3-*tert*-Butyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2-thiaza-boretidin-4-thion-Moleküls (**4**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit

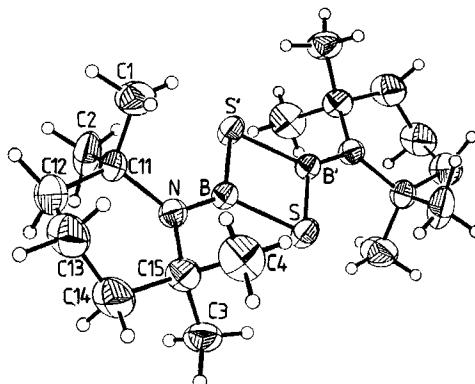


Abb. 2. ORTEP-Plot des 2,4-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-dithiadiboretan-Moleküls (**8**). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit

Das Cycloaddukt **4** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Packung der Moleküle ist durch van-der-Waals-Kontakte vor allem zwischen den H-Atomen gekennzeichnet. Intermolekulare $B\cdots S$ - oder $C\cdots S$ -Kontakte erkennt man nicht.

In **4** liegt ein planares BNCS-Vierring-System vor; wegen der vier verschiedenen Ringatome besitzt es trapezoide Form. Der Bindungswinkel am Ring-Schwefelatom ist mit 71.3° überraschend klein. Alle übrigen Ringatome, obwohl planar von je drei Nachbaratomen umgeben, weisen Ringinnenswinkel $> 90^\circ$ auf. Am wenigsten gibt der Ringkohlenstoff der Ringspannung nach, denn der $S1-C7-N2$ -Bindungswinkel übertrifft mit 99.2° den des Bors (91.9°) und Stickstoffs (97.7°) deutlich. Auf die Ringspannung führen wir auch die vergleichsweise langen Abstände zwischen den Ringatomen zurück. Dies wird deutlich bei dem Vergleich zwischen **A** und **B**¹²⁾.

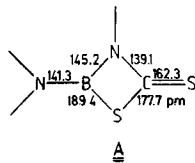
Zwischen zweifach koordiniertem Schwefel und dreifach koordiniertem Bor ist der in **4** gefundene BS -Abstand der bisher größte. Die Ring-BN-Bindung ist ebenfalls vergleichsweise lang, entspricht aber der von Diazadiboretidinen¹³⁾. Die Ring-NC- und Ring-SC-Bindungen in **A** sind ebenfalls deutlich länger als in **B**. Dafür weist die exocyclische CS-Bindung von **4** Doppelbindungscharakter auf: diese Bindung ist deutlich kürzer als in Thioharnstoffen (171 pm)¹⁴⁾ oder Thioacetamid

(171.3(6) pm)¹⁵⁾, aber länger als in CS₂ (155.6 pm)¹⁶⁾. Sie ist jedoch praktisch gleich lang wie in 4-Methyl-1,2-dithia-4-cyclopenten-3-thion (162.7 pm)¹⁷⁾. Durch die hohe CS-Bindungsordnung in 4 wird die längere CN-Bindung verständlich.

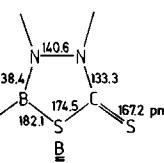
Tab. 2. Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) sowie Standardabweichungen (in Klammern) von 4

Bindungslängen			
S(2)-C(7)	162.3(2)	S(1)-C(7)	177.7(3)
S(1)-B	189.4(3)	N(1)-C(1)	150.0(3)
N(1)-C(5)	149.8(3)	N(1)-B	141.3(3)
C(2)-C(1)	153.2(4)	C(2)-C(3)	152.1(4)
C(61)-C(6)	151.9(4)	C(1)-C(11)	152.8(4)
C(1)-C(12)	153.3(4)	N(2)-C(7)	139.1(3)
N(2)-C(6)	150.5(3)	N(2)-B	145.2(3)
C(5)-C(4)	153.8(4)	C(5)-C(51)	153.1(4)
C(5)-C(52)	150.0(4)	C(6)-C(62)	152.4(4)
C(6)-C(63)	152.4(4)	C(4)-C(3)	150.8(5)

Bindungswinkel			
C(7)-S(1)-B	71.3(1)	C(1)-N(1)-C(5)	119.2(2)
C(1)-N(1)-B	117.9(2)	C(5)-N(1)-B	117.3(2)
C(1)-C(2)-C(3)	112.9(2)	N(1)-C(1)-C(2)	108.1(2)
N(1)-C(1)-C(11)	108.1(2)	C(2)-C(1)-C(11)	108.5(2)
N(1)-C(1)-C(12)	113.2(2)	C(2)-C(1)-C(12)	111.7(2)
C(1)-C(1)-C(12)	107.0(2)	C(7)-N(2)-C(6)	126.2(2)
C(7)-N(2)-B	97.7(2)	C(6)-N(2)-B	136.1(2)
N(1)-C(5)-C(4)	107.3(2)	N(1)-C(5)-C(51)	108.3(2)
C(4)-C(5)-C(51)	109.2(2)	N(1)-C(5)-C(52)	114.4(2)
C(4)-C(5)-C(52)	111.0(2)	C(5)-C(5)-C(52)	106.5(2)
S(2)-C(7)-S(1)	127.3(2)	S(2)-C(7)-N(2)	133.5(2)
S(1)-C(7)-N(2)	99.2(1)	C(61)-C(6)-N(2)	109.2(2)
C(61)-C(6)-C(62)	108.9(3)	N(2)-C(6)-C(62)	109.0(2)
C(61)-C(6)-C(63)	109.6(3)	N(2)-C(6)-C(63)	109.1(2)
C(62)-C(6)-C(63)	111.0(3)	S(1)-B-N(1)	132.4(2)
S(1)-B-N(2)	91.9(1)	N(1)-B-N(2)	135.7(2)
C(5)-C(4)-C(3)	113.3(3)	C(2)-C(3)-C(4)	110.2(2)



A



B

Charakteristisch für 4 ist ferner, daß der C₂N-Teil der Tetramethylpiperidino-Gruppe um 72° gegen die BNCS-Ringebene verdrillt ist. Dennoch ist die BN-Bindung zur Tetramethylpiperidino-Gruppe kürzer als die Ring-BN-Bindung, obgleich in ihr wegen der starken Verdrillung in erster Näherung nur geringe π -Bindungsanteile enthalten sein sollten, so daß für diese Bindung ein größerer Abstand zu erwarten wäre. Einen Hinweis auf fehlende BN-Wechselwirkung gibt die Summe der Bindungswinkel am N1-Atom: sie beträgt 354.4° und weicht damit deutlich von einem ideal sp²-hybridisierten N-Atom ab.

Der Tetramethylpiperidin-Ring in 4 besitzt Sesselkonformation, die sich für diese Gruppe auch im Molekül 8 wiederfindet. Das N-Atom in 8 entspricht mit einer Winkelsumme von 358.9° fast der für eine sp²-Hybridisierung geforderten.

Im Gegensatz zu **4** ist die C_2N -Ebene des Tetramethylpiperidino-Substituenten gegen die B_2S_2 -Ringebene nur um 17° verdrillt. Der mit 139.9 pm für Monoaminoborane nicht untypische BN-Abstand weist auf eine der BN-Doppelbindung nahe kommende Bindungsordnung hin.

8 besitzt, kristallographisch bedingt, die Symmetrie der Punktgruppe C_i . Der planare Dithiadiboretan-Ring enthält gleich lange BS-Bindungen (BS 186.1(2) pm) und ist damit höher symmetrisch als in dem bekannten Diethylamino-Derivat $((C_2H_5)_2NBS)_2$ ¹⁸⁾ (BS 184(4) pm). Im Vergleich mit dem B—S—C-Winkel in **4** ist der B—S—B-Bindungswinkel in **8** mit 81.5° deutlich weniger spitz; ferner findet man einen größeren Ringinnenswinkel am Bor. Daher dürfte die Ringspannung in **8** deutlich geringer als in **4** sein. Die Ringspannung in **4** erklärt die Neigung von **4** und **5** zum thermischen und photochemischen Zerfall.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*. Frau Dipl.-Chem. *A. Bittner* und Frau *U. Stara* gilt Dank für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in einer N_2 -Schutzgasatmosphäre oder in einem Hochvakuumsystem durchgeführt. Wasserfreie Lösungsmittel standen unter N_2 -Schutzgas, Glasgeräte wurden unter Vakuum ausgeheizt.

CS_2 wurde mit P_4O_{10} getrocknet; COS erhielten wir nach Lit.¹⁹⁾, CSe_2 aus CH_2Cl_2 und Se bei $65^\circ C$ ¹⁷⁾. (*tert*-Butylimino)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran (**1**) wurde nach Lit.⁶⁾ gewonnen.

Kernresonanzspektren: Jeol FX 90, Bruker WP 200. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 (Nujol-Hostaflon). — Massenspektren: Varian CH 7. — Röntgenstrukturbestimmungen: Syntex P3-Vierkreisdiffraktometer, SHELXTL-81-Programm-Paket zur Strukturlösung und für Plot-Routinen. — Molmassen wurden massenspektrometrisch ermittelt.

3-*tert*-Butyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2-oxazaboretidin-4-on (2): In eine Lösung von 1.55 g (7.0 mmol) **1** in 8 ml Benzol wurde unter kräftigem Rühren trockenes CO_2 (Feuchtigkeit durch Kühlen auf $-70^\circ C$ entfernt) eingeleitet. Die Einleitgeschwindigkeit wurde dabei so gewählt, daß nur wenig Gas einem Überdruckventil (3 cm Weißölsäule) entwich. Die Umsetzung war in etwa 10 min beendet, erkennbar daran, daß sich nach Abstellen des Gasstroms kein Unterdruck einstellte. Nach Verjagen des Benzols i. Vak. wurde der feste Rückstand aus Pentan umgelöst. Ausb. 1.34 g **2** (72%) vom Schmp. $72-73^\circ C$. — IR: 1814 cm^{-1} , sst (vC=O).

$C_{14}H_{27}BN_2O_2$ (266.2) Ber. C 63.17 H 10.22 N 10.52
Gef. C 63.31 H 10.43 N 10.45 Molmasse 266 (^{11}B)

3-*tert*-Butyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2-thiazaboretidin-4-on (3): Zu 1.30 ml (17.5 mmol) COS, das bei $-78^\circ C$ kondensiert wurde, tropfte man unter Rühren eine $-78^\circ C$ kalte Lösung von 2.53 g (11.4 mmol) **1** in 20 ml Hexan. Nach 1 h Rühren bei $-78^\circ C$ wurde in 2 h auf Raumtemp. erwärmt. Das ^{11}B -Kernresonanzspektrum der Lösung zeigte danach vollständige Umsetzung an. Die Lösung wurde auf etwa 1/3 ihres Volumens ein-

geengt. Bei -15°C ausgefallene Kristalle, 2.9 g **3** (90%), zeigten einen Schmp. von 78°C . – IR: 1760 cm^{-1} , sst (vC=O).

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{BN}_2\text{OS}$ (282.3) Ber. C 59.58 H 9.64 N 9.92
Gef. C 57.68 H 9.55 N 9.60 Molmasse 282 (^{11}B)

3-tert-Butyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2-thiazaboretidin-4-thion (**4**): Eine Lösung von 710 mg (3.2 mmol) **1** in 4 ml Hexan versetzte man mit 0.4 ml CS_2 (6.0 mmol) und erhielt das Gemisch 8 h unter Rückfluß. Die Lösung färbte sich dabei intensiv gelb. Nach Abkondensieren alles Flüchtigen erhielt man durch Umlösen des festen Rückstandes aus wenigen ml Pentan 0.9 g **4** (95%), Schmp. $100-102^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{BN}_2\text{S}_2$ (298.3) Ber. C 56.37 H 9.12 N 9.39
Gef. C 55.32 H 8.59 N 9.48 Molmasse 298 (^{11}B , ^{32}S)

3-tert-Butyl-2-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2-selenazaboretidin-4-selenon (**5**): Zu 200 mg (1.18 mmol) CSe_2 in 5 ml Toluol fügte man unter Röhren rasch 2.9 ml einer 0.41 M 1-Lösung (1.19 mmol) in Toluol. Die zunächst gelbe Lösung nahm in wenigen Minuten eine tief rubinrote Farbe an. Nach 5 h Röhren unter Lichtausschluß wurde das Toluol i. Vak. abkondensiert und der Rückstand in wenig Hexan gelöst. Bei -15°C fielen zinnoberrote Kristalle von **5** aus (0.31 g, 68%); Zers. 50°C (Gelbfärbung); Schmelze bei 65°C (fast farblos).

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{BN}_2\text{Se}_2$ (392.1) Ber. C 42.85 H 6.89 N 7.14 Gef. C 40.06 H 6.63 N 7.16

2,4-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-dioxadiboretan (**7**)

a) *Thermolyse*: 0.5 g (1.88 mmol) **2** wurden in einem 10-ml-Schlenkgefäß mit aufgesetztem wassergekühltem Sublimationsfinger bei 10^{-3} Torr auf 130°C erwärmt. Innerhalb weniger Minuten sublimierten 0.2 g **7**. Eine C_6H_6 -Lösung zeigte mit $\delta^{11}\text{B} = 28.6$ reines **7** an. In einer nachgeschalteten Kühlzelle war *tert*-Butylisocyanat nachweisbar ($^1\text{H-NMR}$: 0.95 ppm, Nachweis durch Zufügen einer authentischen Probe). Der Sublimationsrückstand bestand im wesentlichen aus dem schwerer flüchtigen Boroxin, $(\text{tmpBO})_3$, dessen Identität durch Vergleich mit bekannten spektroskopischen Daten gesichert wurde ($\delta^{11}\text{B} = 21.2$). Zers. 290°C (Braunfärbung).

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (334.2) Ber. C 64.71 H 10.86 N 8.38
Gef. C 56.55 H 10.00 N 8.79 Molmasse 334 (^{11}B)

b) *Photolyse*: Bei 15°C wurde eine benzolische Lösung von 35 mg (0.10 mmol) **2** in einem NMR-Röhrchen mit UV-Licht bestrahlt. **2** zerfiel mit einer Halbwertszeit von ca. 30 h. Es entstanden die gleichen Produkte wie beim thermischen Zerfall ($\delta^{11}\text{B} = 28.6$, **7**, ca. 60%; 21.2 ppm, $(\text{tmpBO})_3$, ca. 35%). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde *tert*-Butylisocyanat sowie das Dioxadiboretan **7** durch Zumischen authentischer Proben nachgewiesen.

2,4-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-dithiadiboretan (**8**)

a) *Thermolyse*: Eine gelbe Lösung von 0.90 g (3.0 mmol) **4** in 20 ml Xylol war nach 2 h Kochen unter Rückfluß praktisch farblos geworden. Nach Abkühlen auf -15°C fielen aus der Lösung 0.47 g **8** (85%) in gut ausgebildeten Kristallen an, Schmp. $245-246^{\circ}\text{C}$. Vom Filtrat kondensierte man alles Flüchtige in eine Falle. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wies ein Signal bei $\delta = 1.04$ von *tert*-Butylisothiocyanat auf, bestätigt durch Zugabe einer authentischen Probe.

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (366.2) Ber. C 59.03 H 9.91 N 7.91
Gef. C 57.67 H 9.82 N 7.45 Molmasse 366 (^{11}B , ^{32}S)

b) *Photolyse*: In einem 5-mm-NMR-Röhrchen wurde eine Lösung von 50 mg **4** in 0.3 ml Benzol 15 h mit UV-Licht bestrahlt. Danach zeigte das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum mit einem

einziges Signal bei 40.4 ppm quantitative Zersetzung zu **8** an. $\delta^1\text{H} = 1.58$ s, 1.27 s (Tetramethylpiperidino-Gruppe), 1.04 s ((CH₃)₃CNCS). Intensitätsverhältnis 12:6:9.

2,4-Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-diselenadiboretan (9)

a) *Thermolyse*: 200 mg **5** (0.52 mmol) wurden im Schlenkgefäß 5 min bei 50 °C zersetzt. Das nun fast farblose Material wurde in 10 ml heißem Hexan gelöst. Langsames Abkühlen auf –15 °C führte zu 80 mg **9** (72%). Schmp. 207 °C.

C₁₈H₃₆B₂N₂Se₂ (460.0) Ber. C 46.95 H 7.83 N 6.09
Gef. C 44.70 H 7.16 N 6.01 Molmasse 462 (¹¹B, ⁷⁹Se)

b) *Photolyse*: 30 mg **5** in 0.4 ml Benzol wurden im NMR-Röhrchen bei 15 °C mit UV-Licht bestrahlt. **5** zerfiel dabei mit einer Halbwertszeit von ca. 20 min zu **9**: $\delta^{11}\text{B} = 34.2$, $h(1/2) = 190$ Hz, $\delta^1\text{H}(\text{C}_6\text{H}_6) = 1.57$ s, 1.27 s (Tetramethylpiperidino-Rest), 0.69 s ((CH₃)₃CNCS), Intensitätsverhältnis 12:6:9.

Röntgenstrukturbestimmungen

Einkristalle wurden unter Argon in einem Lindemann-Röhrchen fixiert und die Kristalle am Diffraktometer optisch justiert. 15 einer Rotationsaufnahme entnommene Reflexe wurden automatisch zentriert und aus den Diffraktometerwinkel die Elementarzelle bestimmt; die endgültigen Werte wurden durch Zentrieren von 24 zwischen 18° < 2θ < 29° liegenden Reflexen nach dem Kleinsten-Quadrat-Verfahren ermittelt.

Tab. 4. Aus kristallographischen Daten und Angaben zur Datensammlung sowie zur Strukturlösung

	4	8
Summenformel	C ₁₄ H ₂₇ BN ₂ S ₂	C ₁₈ H ₃₆ B ₂ N ₂ S ₂
Molmasse	298.26	366.24
<i>a</i> (Å)	10.540(3)	8.780(3)
<i>b</i> (Å)	12.079(6)	11.081(3)
<i>c</i> (Å)	13.570(4)	11.222(4)
α (°)	90	90
β (°)	90	103.11(3)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	1727(1)	1063(1)
<i>d</i> _r (gh · cm ⁻³)	1.147	1.143
<i>Z</i>	4	2
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Größe des Einkristalls (mm)	0.3 × 0.3 × 0.5	0.25 × 0.3 × 0.4
μ (cm ⁻¹)	5.7	20.1
2θ-Bereich	2–50	2–50
Gemessene Reflexe	<i>h</i> , ± <i>k</i> , <i>l</i>	<i>h</i> , <i>k</i> , ± <i>l</i>
Reflexbreite/Untergrund (°)	0.8/0.8	0.9/0.9
Meßgeschw. (°/min)	3–29.3	3–29.3
Zahl unabhängiger Reflexe	3402	1877
Reflexe mit <i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)	3052	1679
Verfeinerte Parameter	247	163
<i>R</i>	0.055	0.047
<i>R</i> _w	0.045	0.047
Höchste Restelektronendichte (e/Å ³)	0.27	0.24

Die Datensammlung erfolgte mit graphitmonochromatisierter Mo- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) im $\omega-2\Theta$ -Scan-Verfahren bei 295 K. Angaben zur Datensammlung und kristallographische Ergebnisse finden sich in Tab. 4

Die Intensitäten wurden nach Intensitätsänderungen der Standardreflexe (je 2 nach 48 Messungen) korrigiert. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Mit Direkten Methoden (SHELXTL bei 4, MULTAN 80 bei 8) ließen sich die Lagen der Nichtwasserstoffatome erkennen. Nach isotroper und anisotroper Verfeinerung waren alle H-Atomlagen erkennbar. Bei 4 wurde die Methylgruppe C(62) als rigide Gruppe in die Verfeinerung miteinbezogen; die U_i -Werte der Wasserstoffatome besaßen den 1.2fachen Wert der U_{eq} -Werte des zugehörigen C-Atoms. In die abschließende Verfeinerung der Parameter von 4 wurden die U_i -Werte der H-Atome mit 0.08 \AA^2 fixiert. $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o| \cdot R_w = \sum |\Delta F| / \sqrt{w} / \sum |F_o| / \sqrt{w}$ mit $w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0.003 \cdot (F_o)^2)^{20}$.

Tab. 5. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{eq} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von 4. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors. Standardabweichungen in Klammern

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
S(2)	4904(1)	601(1)	-2056(1)	72(1)
S(1)	2256(1)	1609(1)	-2128(2)	65(1)
N(1)	230(2)	463(2)	- 917(1)	39(1)
C(2)	-1218(3)	630(3)	490(2)	68(1)
C(61)	1932(3)	-1607(3)	- 145(3)	76(1)
C(1)	- 134(2)	1192(2)	- 70(2)	49(1)
N(2)	2650(2)	- 61(2)	-1189(1)	42(1)
C(5)	- 780(2)	70(2)	-1609(2)	48(1)
C(7)	3411(2)	619(2)	-1766(2)	46(1)
C(6)	3068(3)	-1090(2)	- 656(2)	54(1)
B	1475(2)	557(2)	-1292(2)	40(1)
C(4)	-1836(2)	- 456(3)	- 985(2)	66(1)
C(51)	- 203(3)	- 814(2)	-2281(2)	71(1)
C(62)	4053(3)	- 775(3)	116(2)	81(1)
C(11)	1009(3)	1285(3)	617(2)	69(1)
C(63)	3618(4)	-1905(3)	-1397(3)	91(1)
C(12)	-488(4)	2374(3)	- 385(3)	76(1)
C(3)	-2310(3)	289(3)	- 175(3)	82(1)
C(52)	-1314(3)	969(3)	-2285(2)	68(1)

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und U_{ij} -Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Nichtwasserstoffatome von 8. Standardabweichungen in Klammern

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S	3822(1)	574(0)	5459(0)	47.1(3)	40.3(3)	41.4(3)	10.4(2)	22.5(2)	13.5(3)
B	4828(3)	732(2)	4177(2)	33.7(12)	31.8(12)	33.2(12)	1.2(9)	10.7(10)	0.6(9)
N	4649(2)	1594(1)	3244(1)	35.7(9)	35.7(9)	36.3(10)	6.4(7)	10.7(8)	2.4(8)
C11	5803(3)	1610(2)	2420(2)	40.2(12)	52.0(13)	36.8(12)	11.4(10)	13.3(10)	- 2.7(10)
C12	5369(4)	2512(3)	1350(3)	62.6(18)	84.2(21)	57.2(17)	31.9(15)	19.8(15)	5.0(15)
C13	4760(4)	3703(3)	1675(3)	68.3(19)	62.1(18)	74.5(20)	37.2(16)	11.3(16)	- 1.3(15)
C14	3280(3)	3432(3)	2082(3)	64.3(18)	54.9(16)	71.2(19)	27.8(14)	12.4(15)	9.0(14)
C15	3512(3)	2644(2)	3243(2)	48.3(13)	34.2(11)	50.3(14)	10.8(9)	12.3(11)	9.6(10)
C1	7427(3)	1941(1)	3183(3)	43.0(15)	96.2(25)	72.4(20)	28.7(18)	10.6(14)	9.8(15)
C2	5857(4)	365(3)	1822(3)	92.8(23)	74.6(20)	47.5(16)	1.9(14)	36.5(16)	9.6(17)
C3	1878(3)	2152(3)	3226(3)	43.7(14)	60.1(16)	66.4(17)	19.2(14)	14.4(13)	16.4(12)
C4	4096(4)	3422(3)	4374(3)	84.7(23)	39.7(15)	74.9(20)	- 7.5(14)	9.6(18)	8.0(15)

- ¹⁾ 158. Mitteil.: *H. Nöth und S. Weber*, *Chem. Ber.* **118**, 2554 (1985).
- ²⁾ *P. Paetzold, Ch. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer*, *Chem. Ber.* **117**, 1089 (1984).
- ³⁾ *P. Paetzold, Ch. v. Plotho, E. Niecke und R. Rüger*, *Chem. Ber.* **116**, 1678 (1983).
- ⁴⁾ *S. Weber*, Dissertation, Univ. München 1984.
- ⁵⁾ *R. H. Cragg, M. F. Lappert, H. Nöth, P. Schweiger und B. P. Tilley*, *Chem. Ber.* **100**, 2377 (1967); *G. Abeller, H. Nöth und H. Schick*, ebenda **101**, 3981 (1968); *M. F. Lappert und B. Prokai*, *Adv. Organomet. Chem.* **5**, 225 (1967).
- ⁶⁾ *H. Nöth und S. Weber*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **38**, 1460 (1983).
- ⁷⁾ *Methoden der organischen Chemie, (Houben-Wely-Müller)*, Kohlensäure-Derivate, Bd. E4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1983.
- ⁸⁾ *H. D. Hartzler*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4379 (1973).
- ⁹⁾ *H. Nöth und B. Wrackmeyer*, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Vol. 14 of the series NMR, Principles and Progress, publ.: *P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld*, Springer Verlag, Heidelberg 1978.
- ¹⁰⁾ *R. T. Hawkins, W. J. Lennarz und H. R. Snyder*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3053 (1960).
- ¹¹⁾ *H. Nöth und U. Wietelmann*, unveröffentlichte Untersuchungen.
- ¹²⁾ *H. Nöth, H. Pommerening, F. Kumpfmüller und R. Staudigl*, *Chem. Ber.* **118**, 483 (1985).
- ¹³⁾ *H. Nöth, M. Schwartz und S. Weber*, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ¹⁴⁾ *N. R. Kurchur und M. R. Truter*, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2551.
- ¹⁵⁾ *M. R. Truter*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 997.
- ¹⁶⁾ *A. H. Guenther*, *J. Chem. Phys.* **31**, 1095 (1959).
- ¹⁷⁾ *G. A. Jeffrey und R. Shiono*, *Acta Crystallogr.* **12**, 447 (1959).
- ¹⁸⁾ *G. W. Bushnell und G. A. Rivett*, *Can. J. Chem.* **55**, 3294 (1977).
- ¹⁹⁾ *G. Brauer*, Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, 3. Aufl., Vol. 1, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1975.
- ²⁰⁾ Weitere Angaben zur Strukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Autoren und des Literaturzitats unter CSD 51176 abzurufen.

[334/84]