

Synthese und Charakterisierung neuer mono- und bicyclischer BNS-Systeme

Dietmar Fest, Carl Habben und Anton Meller*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

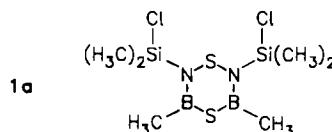
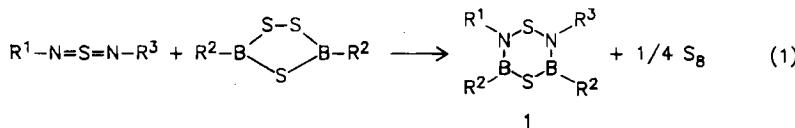
Eingegangen am 5. Juni 1986

S,S-Dialkyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)sulfodiimide reagieren mit 1,2,4,3,5-Trihiadiborolanen unter SiN-Spaltung zu 1λ⁶,4,2,6,3,5-Dithiadiazadiborinen 2. Deren Ammonolyse ergibt Derivate des 1λ⁶,2,4,6,3,5-Thiaazadiborins 3, die Hydrolyse führt zu 1λ⁶,4,2,6,3,5-Thioxadiadiborinen 4. 2,6-Bis(chlorodimethylsilyl)-3,5-dimethyl-1,4,2,6,3,5-dithiadiazadiborinan (1a) bildet mit primären Aminen mono- oder bicyclische Systeme (5, 6). ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ²⁹Si-NMR- und MS-Daten werden mitgeteilt.

Synthesis and Characterization of New Mono- and Bicyclic BNS Systems

S,S-Dialkyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)sulfodiimides react with 1,2,4,3,5-trihiadiborolanes by splitting of the SiN bond to yield 1λ⁶,4,2,6,3,5-dithiadiazadiborines 2. The ammonolysis of 2 leads to derivatives of 1λ⁶,2,4,6,3,5-thiaazadiborine 3, the hydrolysis to 1λ⁶,4,2,6,3,5-thioxadiadiborines 4. 2,6-Bis(chlorodimethylsilyl)-3,5-dimethyl-1,4,2,6,3,5-dithiadiazadiborinan (1a) forms mono- or bicyclic systems with primary amines. ¹H, ¹¹B, ¹³C, ²⁹Si NMR and MS data are reported.

Schwefieldiimide reagieren mit 1,2,4,3,5-Trihiadiborolanen unter Reduktion der SN-Doppelbindungen und Erhaltung der Koordinationszahl zwei des Schwefels^{1,2)} zu Dithiadiazadiborinanen 1.



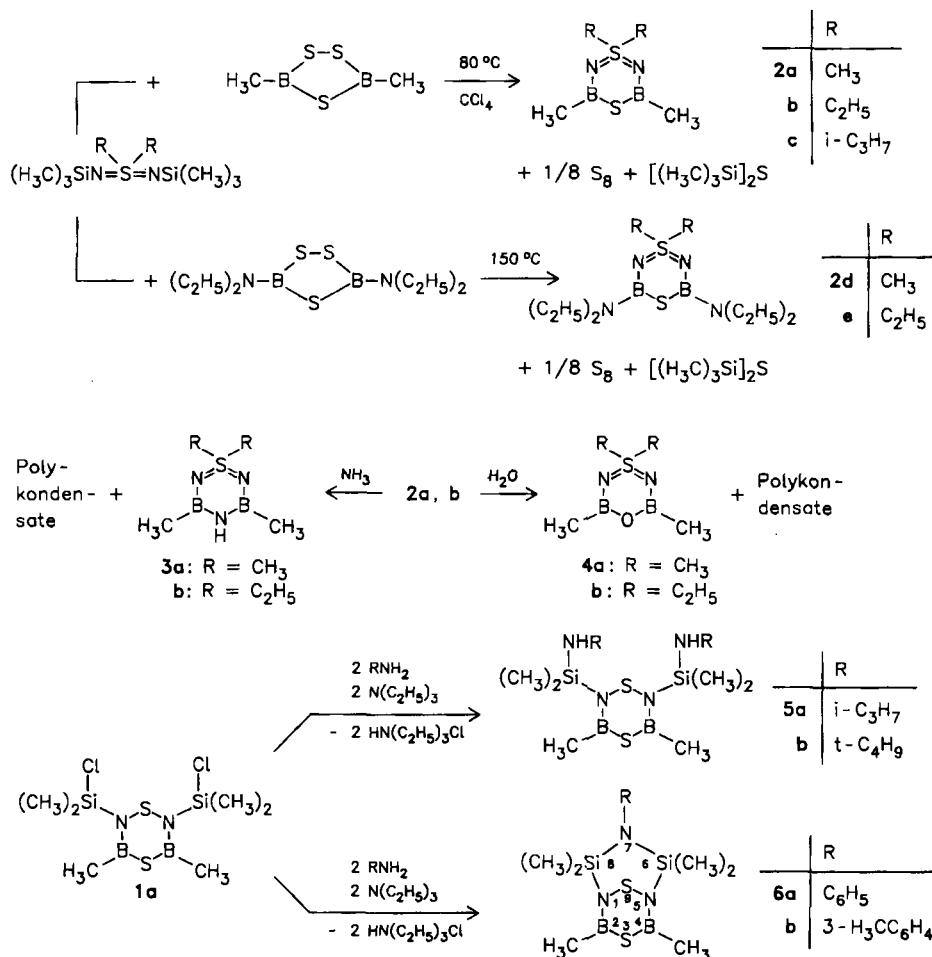
Umsetzungen von *S,S-Dialkyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)sulfodiimiden* mit Element-Halogenverbindungen verlaufen unter SiN-Bindungsspaltung^{3–5)}. Von Interesse war es nun zu vergleichen, wie sich der Ersatz des Schwefels der Oxidationsstufe II (im Dithiadiazadiborinan-System) durch Schwefel der Oxidationsstufe

VI in Ringen mit den gleichen Atomsequenzen auswirken würde. Dies sowohl bezüglich der Darstellung solcher Verbindungen, ausgehend von Trithiadiborolan-Derivaten und *S,S*-Dialkyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfodiimiden, als auch im reaktiven Verhalten der Produkte.

Nach der Synthese einer Reihe von 1,4,2,6,3,5-Dithiazadiborinanen gewann die Frage nach der Verwendbarkeit des difunktionellen **1a** zur Synthese bicyclischer Systeme an Bedeutung.

Ergebnisse und Diskussion

S,S-Dialkyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfodiimide reagieren mit 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan unter SiN-Bindungsspaltung und Ersatz der Disulfanbrücke durch die $\text{--N}=\text{S}=\text{N}$ -Gruppierung zu 1 λ^6 ,4,2,6,3,5-Dithiadiazadiborinen **2a–c**. Ohne Lösungsmittel findet bei höheren Temperaturen mit 3,5-Bis(diethyl-



amino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan eine analoge Umsetzung zu **2d,e** statt. Die Ammonolyse von **2a,b** führt zu den $1\lambda^6$ -2,4,6,3,5-Thatriazadiborinen **3**, Hydrolyse zu den $1\lambda^6$ -4,2,6,3,5-Thioxadiazadiborinen **4**.

2,6-Bis(chlordinethylsilyl)-3,5-dimethyl-1,4,2,6,3,5-dithiadiazadiborinan (**1a**) reagiert mit Isopropyl- und *tert*-Butylamin unter Bildung der einfachen Substitutionsprodukte **5a,b**, mit Anilin und *m*-Toluidin zu den bicyclischen Verbindungen **6**.

Spektren

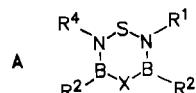
Massenspektren: Die Elektronenstoßionisationsspektren der 3,5-Dimethyl- $1\lambda^6$ -2,6,3,5-thiadiazadiborine zeigen Übereinstimmungen in der Fragmentierung. Mit zunehmender Größe des S-ständigen Alkylrestes nimmt die relative Intensität des Molekülpeaks ab (Verb./[%]): **2a**/100, **2b**/32, **2c**/9; **3a**/28, **3b**/16; **4a**/32, **4b**/5). Bei den 3,5-Bis(diethylamino)-1 λ^6 -4,2,6,3,5-dithiadiazadiborinen dagegen nimmt die relative Intensität von M^+ beim Übergang von Methyl zu Ethyl zu (Verb./[%]: **2d**/14, **2e**/34). Intensive Peaks können durch Abspaltung von S-Alkylgruppen entstandenen Fragmenten zugeordnet werden ([Fragment]⁺/Verb./rel. Int. [%]: [M - CH₃]: **2a**/92, **3a**, **4a**/100; **2d**/61. [M - C₂H₅]: **2e**/100. [M - 2 C₂H₅]: **3b**/100. [C₂H₅]: **2b**, **4b**/100. [C₃H₇]: **2c**/100). Übereinstimmend tritt in den Elektronenstoßionisationsspektren der 1,4,2,6,3,5-Dithiadiazadiborinane **5** und **6** bei *m/z* 98 jeweils der Basispeak auf, welcher dem Fragment [H,CBNSi-(CH₃)₂] entspricht.

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Die Signale für die borständige Methylgruppe zeigen beim Ersatz von S durch NH oder O Hochfeldverschiebungen. Bei an B gebundenem C ist dieser Effekt deutlicher als bei an C gebundenem H (Tab. 1).

Der Wechsel des borverbrückenden Ringgliedes übt keinen merklichen Einfluß auf die Lage der NMR-Signale der S-ständigen Alkylgruppen aus. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der monocyclischen 1,4,2,6,3,5-Dithiadiazadiborinane **5** zeigen die erwarteten Signale in Lage und Intensität. Die in **1a** und **5** beobachtete Gleichwertigkeit der SiCH₃-Gruppen wird durch die Cyclisierung in **6** aufgehoben. An die Stelle eines Singulets in **1a** ($\delta = 0.76^{2)}$ treten in **6** zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:1 auf, von denen eines im Bereich der monocyclischen Derivate **5**, das andere hochfeldverschoben dazu liegt. Auch die ¹³C-NMR-Spektren zeigen je zwei nichtäquivalente SiCH₃-Gruppen.

¹¹B- und ²⁹Si-NMR-Spektren: Der Ersatz des Schwefelatoms in den 1,4,2,6,3,5-Dithiadiazadiborinen **2** durch NH (**3**) oder O (**4**) führt zu Hochfeldverschiebungen um ca. 11 ppm (Tab. 1).

Gegenüber den ¹¹B-NMR-Werten der 3,5-Dimethyl-1,4,2,6,3,5-dithiadiazadiborine **2a,b** liegen die der Bis(diethylamino)-Derivate **2d,e** um weitere 17 ppm hochfeldverschoben. Vergleichbare Ringsysteme mit Schwefel der Koordinationszahl zwei ergaben für 1,4,2,6,3,5-Dithiadiazadiborinane und 1,2,4,6,3,5-Thatri-



azadiborinane (**A**) ^{11}B -NMR-Werte von 50–53 ppm (für X = S) bzw. 37–38 ppm (für X = NR³). Für **1a** wurden $\delta^{11}\text{B} = 54.9$ gefunden²⁾. Die Isopropyl- und *tert*-Butylderivate **5** weisen im Vergleich dazu eine bemerkenswerte Hochfeldverschiebung zu Werten von ca. 34 ppm auf; der Übergang zu den Bicyclen **6** ist dagegen von einer Verschiebung zu tieferem Feld auf ca. 40 ppm begleitet.

Tab. 1. Massenspektrometrische Fragmente und ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -NMR-Daten der dargestellten Verbindungen

Verbindung	MS m/z M ⁺ /Int. [Basispeak]	^1H	δ [ppm]	Int.	$^3\text{J}_{\text{HH}}$ [Hz]	^{13}C δ [ppm]	^{11}B NMR δ [ppm]
<u>2a</u>	174/100 [174]	B-CH ₃ S-CH ₃	0,54(s) 3,11(s)	[6H] [6H]		10,52 48,75	46,9
<u>2b</u>	202/32 [29]	B-CH ₂ CH ₃ S-CH ₂	0,57(s) 1,43(t) 2,77–3,09(br)	[6H] [6H] [4H]	7	10,35 4,95 52,18	48,5
<u>2c</u>	230/9 [43]	B-CH ₃ CH ₃ CH	0,60(s) 1,34(d) 3,35(s,p)	[6H] [12H] [2H]	7	10,4 14,06 53,51	48,2
<u>2d</u>	288/14 [58]	CH ₃ S-CH ₃ N-CH ₂	1,02(t) 3,01(s) 3,13(q)	[2H] [6H] [8H]	7	15,51 50,19 40,66	29,2
<u>2e</u>	316/34 [287]	NCH ₂ CH ₃ SCH ₂ CH ₃ N-CH ₂ S-CH ₂	1,04(r) 1,35(r) 3,00(q) 3,20(q)	[12H] [6H] [8H] [4H]	7	15,58 5,43 40,66 52,49	29,8
<u>3a</u>	157/28 [142]	B-CH ₃ S-CH ₃ N-H	0,30(s) 3,10(s) 4,25–4,36(br)	[6H] [6H] [1H]		3,9 49,76	35,7
<u>3b</u>	185/16 [127]	B-CH ₂ CH ₃ S-CH ₂ NH	0,32(s) 1,40(t) 3,07(q) 4,15–4,26(br)	[6H] [6H] [4H] [1H]	7	3,8 4,41 52,58	35,9
<u>4a</u>	158/32 [143]	B-CH ₃ S-CH ₃	0,42(s) 3,12(s)	[6H] [6H]		3,6 50,14	35,1
Verbindung	MS m/z M ⁺ /Int. [Basispeak]	^1H	δ [ppm]	Int.	$^3\text{J}_{\text{HH}}$ [Hz]	^{13}C δ [ppm]	^{11}B δ [ppm]
<u>4b</u>	186/5 [29]	B-CH ₃ CH ₃ S-CH ₂	0,35(s) 1,37(t) 2,99(q)	[6H] [6H] [4H]	7	3,2 4,22 51,74	35,6
<u>5a</u>	376/48 [98]	B-CH ₃ Si-CH ₃ CH(CH ₃) ₂ CH ₃ NH	0,27(s) 0,51(s) 1,07(d) 3,29–3,41(br) 3,78–3,85(br)	[6H] [2H] [2H] [2H] [2H]	7	6,82 26,45 43,48	33,9 14,80
<u>5b</u>	404/40 [98]	B-CH ₃ Si-CH ₃ CH ₃ NH	0,44(s) 0,54(s) 1,27(s) 4,12–4,23(br)	[6H] [12H] [18H] [2H]		2,6 6,90 32,68 48,93	34,5 12,88
<u>6a</u>		SICH ₃ SiCH ₃ BCH ₃ C ₆ H ₅	0,20(s) 0,48(s) 0,74(s) 6,92–7,29(br)	[6H] [6H] [5H] [5H]		5,37 5,52 121,19 128,12 128,68 146,99	40,5 6,59
<u>6b</u>		Si-CH ₃ Si-CH ₃ B-CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₃ C ₆ H ₄	0,23(s) 0,48(s) 0,72(s) 2,24(s) 6,65–7,15(br)	[6H] [6H] [6H] [3H] [4H]		5,40 5,54 21,25 122,30 125,17 128,45 138,44 146,89	39,9 6,48

Die ^{29}Si -NMR-Spektren liefern für **1a** $\delta^{29}\text{Si} = 18.5^2)$. Leicht hochfeldverschoben liegen die Werte für die Monocyclen **5** (14.8 und 12.9 ppm), eine größere Verschiebung zu hohem Feld wird beim Übergang zu den Bicyclen **6** auf ca. 6.5 ppm beobachtet.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, die Teilbereiche dieser Untersuchungen unterstützt hat.

Experimenteller Teil

C-, H- und B-Bestimmungen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. — NMR-Spektren (Solvans/Standard): $^1\text{H}(\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$ int.); Bruker WP 80 SY, $^{11}\text{B}(\text{CDCl}_3/\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ext.), ^{13}C , $^{29}\text{Si}(\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ int.); Bruker AM 250. — Massenspektren: 70 eV, Varian MAT-CH 5 Spektrometer. Molekülpeaks durch Feldionisation gesichert.

Ausgangsverbindungen: *S,S*-Dialkyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfodiimide⁶⁻⁸⁾, 3,5-Dimethyl- und 3,5-Bis(diethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan⁹⁾ sowie **1a**²⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter N_2 und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Tab. 2. Siedepunkte [(a) Sublimationstemperaturen], Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Verbindung	Summenformel	Ausbeute [g %]	Molmasse ber. gef. MS	Sdp. bei 10^{-2} mbar [°C]	Schmp. [°C]	Analyse				
						C	H	B		
2a	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$	1,5/32	173,90	174	100(a)	135	Ber. Gef.	27,62 26,77	6,96 6,96	12,43 11,21
2b	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$	2/37	201,96	202	100(a)	147	Ber. Gef.	35,69 36,22	7,99 8,26	10,71 10,21
2c	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$	2,2/35	230,01	230	100(a)	118	Ber. Gef.	41,78 41,66	8,76 8,80	
2d	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_2$	0,7/20	288,09	288	123		Ber. Gef.	41,69 41,25	9,10 8,73	
2e	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_2$	0,7/18	316,15	316	142		Ber. Gef.	45,59 45,16	9,57 9,20	6,84 7,14
3a	$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{B}_2\text{N}_3\text{S}$	0,7/37	156,85	157	90(a)	126	Ber. Gef.	30,63 30,86	8,35 8,30	
3b	$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{B}_2\text{N}_3\text{S}$	0,8/36	184,91	185	90(a)	139	Ber. Gef.	38,97 39,14	9,27 9,32	
4a	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}_2\text{OS}$	0,3/19	157,84	158	90(a)	115				
4b	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{OS}$	0,4/22	185,89	186	90(a)	149				
5a	$\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_2$	2/44	376,35	376	114		Ber. Gef.	38,30 38,04	9,11 8,12	5,74 5,50
5b	$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_2\text{Si}_2$	1,6/33	404,41	404	132		Ber. Gef.	41,58 40,99	9,47 8,78	5,35 5,70
6a	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{B}_2\text{N}_3\text{S}_2\text{Si}_2$	2/47	351,26	351	118	72	Ber. Gef.	41,03 40,75	6,60 6,66	6,16 6,66
6b	$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{B}_2\text{N}_3\text{S}_2\text{Si}_2$	1,8/41	365,29	365	136		Ber. Gef.	42,75 43,54	6,90 7,40	

*1,1,3,5-Tetramethyl- (2a), 1,1-Diethyl-3,5-dimethyl- (2b), und 1,1-Diisopropyl-3,5-dimethyl-1 *λ* ⁶,4,2,6,3,5-dithiadiazadiborin (2c):* In eine Lösung von 4.0 g (27 mmol) 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan in 100 ml CCl_4 wurden 6.4 g (27 mmol) *S,S*-Dimethyl- (für **2a**), 7.16 g (27 mmol) *S,S*-Diethyl- (für **2b**) bzw. 7.92 g (27 mmol) *S,S*-Diisopropyl-*N,N'*-bis(tri-

methylsilyl)sulfodiimid (für **2c**), gelöst in 25 ml CCl_4 , getropft. Nach 15 h Kochen unter Rückfluß folgten Abtrennung des Lösungsmittels und Sublimation im Hochvak.

3,5-Bis(dimethylamino)-1,1-dimethyl- (2d) und 3,5-Bis(diethylamino)-1,1-diethyl-1*A*⁶,4,2,6,3,5-dithiadiazadiborin (2e): 3.0 g (12 mmol) 3,5-Bis(diethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan und 2.86 g (12 mmol) S,S-Dimethyl- (für **2d**) bzw. 3.20 g (12 mmol) S,S-Diethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfodiimid (für **2e**) wurden unter Rühren 4 h auf 130°C erhitzt. Produktisolierung durch Destillation bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar.

4,5-Dihydro-1,1,3,5-tetramethyl- (3a) und 1,1-Diethyl-4,5-dihydro-3,5-dimethyl-3*H*-1*A*⁶,2,4,6,3,5-thia In eine Steckfalle mit einer Lösung von 2.1 g (12 mmol) **2a (für **3a**) bzw. 2.42 g (12 mmol) **2b** (für **3b**) in 50 ml n-Hexan wurden bei -196°C ca. 0.24 g (14 mmol) Ammoniak kondensiert. Die Reaktion setzte beim Aufstauen ein. Nach 48 h Rühren bei Raumtemp. wurde durch Abtrennung des Solvens und Sublimation im Hochvak. aufgearbeitet.**

1,1,3,5-Tetramethyl- (4a) und 1,1-Diethyl-3,5-dimethyl-1*A*⁶,4,2,6,3,5-thioxadiazadiborin (4b): Einer Lösung von 1.7 g (10 mmol) **2a** (für **4a**) bzw. 2.0 g (10 mmol) **2b** (für **4b**) in 150 ml CCl_4 wurden unter Rühren ca. 0.2 g Wasser (11 mmol) zugesetzt. Es folgten 10 h Kochen unter Rückfluß, Filtrieren der erkalteten Reaktionsmischung, Abtrennung des Solvens und Sublimation bei $2 \cdot 10^{-2}$ mbar.

2,6-Bis(isopropylamino)dimethylsilyl]-3,5-dimethyl- (5a) und 2,6-Bis(tert-butylamino)-dimethylsilyl]-3,5-dimethyl-1,4,2,6,3,5-dithiadiazadiborinan sowie 2,4,6,6,8,8-Hexamethyl-7-phenyl- (6a) und 2,4,6,6,8,8-Hexamethyl-7-(3-methylphenyl)-3,9-dithia-1,5,7-triaza-6,8-disila-2,4-diborabicyclo[3.3.1]nonan (6b): Eine Mischung von 24 mmol des jeweiligen Amins (1.43 g Isopropylamin für **5a**, 1.77 g tert-Butylamin für **5b**, 2.25 g Anilin für **6a** bzw. 2.59 g *m*-Toluidin für **6b**) und 2.45 g (24 mmol) Triethylamin, gelöst in 40 ml n-Hexan, wurde langsam in die gut gerührte, auf -70°C gekühlte Lösung von 4.0 g (12 mmol) **1a** in 200 ml n-Hexan getropft. Nach langsamem Aufstauen folgten eine Rührzeit von 12 h, Filtrieren, Abtrennen des Solvens und Destillation bei $2 \cdot 10^{-3}$ mbar. Redestillation war erforderlich.

¹⁾ C. Habben, A. Meller, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. **288**, 1 (1985).

²⁾ C. Habben und A. Meller, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1022 (1984).

³⁾ M. Haake, Topics in Sulfur Chem., S. 187, Thieme, Stuttgart 1976.

⁴⁾ E. Fluck und W. Haubold, Chem.-Ztg. **101**, 523 (1977).

⁵⁾ H. W. Roesky, S. K. Mehrotra und S. Pohl, Chem. Ber. **113**, 2063 (1980).

⁶⁾ Org. Syntheses **32**, 20 (1952).

⁷⁾ M. Haake, Tetrahedron Lett. **1970**, 4449.

⁸⁾ W. Wolfsberger und H. Försterling, Chem.-Ztg. **100**, 35 (1976).

⁹⁾ M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. **102**, 2752 (1969).