

Synthese und Charakterisierung von 1,3,2,4-Thiazadiboretidinen

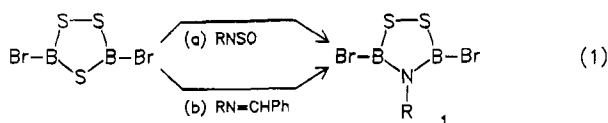
Carl D. Habben

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

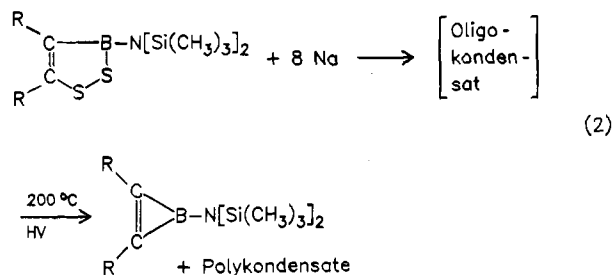
Eingegangen am 14. Januar 1987

Die 3,5-Bis(diamino)-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidine **1d–j** reagieren mit metallischem Natrium unter Ringkontraktion zu den 1,3,2,4-Thiazadiboretidinen **2d–j**. NMR (^1H , ^{11}B , ^{13}C) und MS-Daten werden mitgeteilt.

Die Umsetzung von 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan mit Sulfinylaminen RNSO [$\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$, C_6F_5 ; Gl. (1a)]¹⁾ und aromatischen Iminen $\text{RN}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ [$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, 2,4,6-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_2$, 3- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$; Gl. (1b)]²⁾ führt zu 3,5-difunktionellen 1,2,4,3,5-Dithiazadiborolidinen **1**.

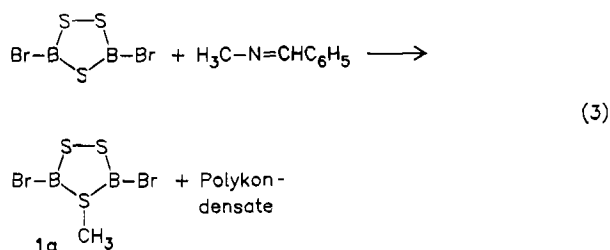


3-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1,2,3-dithiaborole reagieren mit Natrium gemäß (2) unter Ringkontraktion zu 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]borirenen³⁾.



Von Interesse war nun die Beständigkeit der Disulfan-gruppierung aminosubstituierter 1,2,4,3,5-Dithiazadiborolidine gegenüber Alkalimetallen.

Analog Gl. (1b) reagiert *N*-Benzylidenmethanamin mit 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan unter Bildung von **1a**.

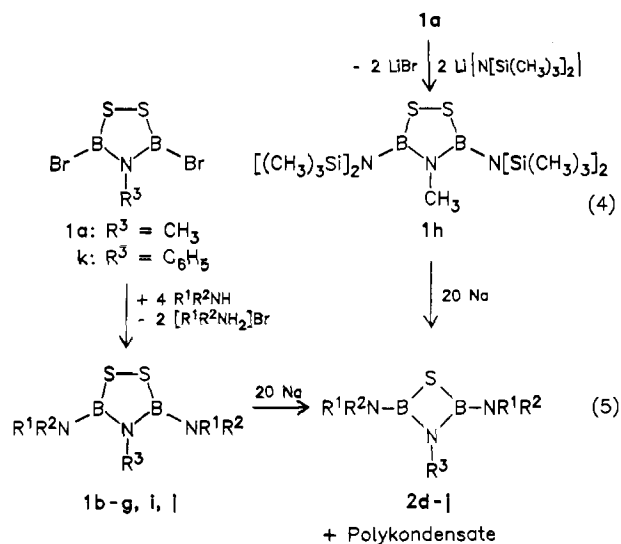


Die Umsetzung von **1a,k** mit Aminen oder Lithiohexamethyldisilazan führt zu den aminosubstituierten Derivaten

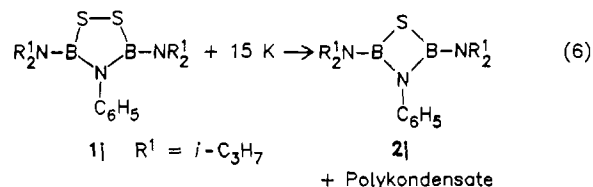
Synthesis and Properties of 1,3,2,4-Thiazadiboretidines

Reaction of the 3,5-bis(diamino)-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidines **1d–j** with elemental sodium leads to ring contraction and formation of the 1,3,2,4-thiazadiboretidines **2d–j**. NMR (^1H , ^{11}B , ^{13}C) and MS data are reported.

1b–j. Die 3,5-Diamino-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidine **1** reagieren mit Natrium in Toluol unter Ringkontraktion zu den 1,3,2,4-Thiazadiboretidinen **2**.



	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
1b	H	<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	1g	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	CH ₃
c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	h	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	CH ₃
d	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	CH ₃	i	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	j	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₆ H ₅
f	C ₂ H ₅	<i>i</i> -C ₃ H ₇	CH ₃				



1b und **1c** ergeben mit Natrium unter analogen Bedingungen bisher nicht trennbare Produktgemische. **2g** war auch durch Umsetzung von **1j** mit Kalium in *n*-Hexan darstellbar.

Spektren

Massenspektren: Ein Vergleich der Massenspektren gleichwertig substituierter 4-Methyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidine (**1d–h**) mit denen der 3-Methyl-1,3,2,4-thiazadiboretidine (**2d–h**) zeigt Übereinstimmungen in der Fragmentierung. Die Basispeaks werden durch Abspaltung von Alkylgruppen entstandenen Fragmenten zugeordnet: **1d**, **2d** [$M - C_2H_5$], **1e–g**, **2e–g** [$M - CH_3$]. Die [Bis(trimethylsilyl)amino]-substituierten Derivate **1h** und **2h** zeigen als Basispeak m/z 73 [$[Si(CH_3)_3]$]. Der Ersatz von $R^3 = CH_3$ durch C_6H_5 führt zu anderen relativen Intensitäten für [$M - CH_3$]; Verbindung/[%]: **1i**: 49, **2i**/71, **1j**/6, **2j**/100. Die relativen Intensitäten der Molekülpeaks von **1d–h** mit $R^3 = CH_3$ liegen 7–23% über den Werten des entsprechend substituierten viergliedrigen Ringsystems **2d–h**. Für $R^3 = C_6H_5$ dagegen werden bei **2i** (32%) und **2j** (16%) höhere rel. Intensitäten für M^+ gefunden als in den Derivaten des fünfgliedrigen Ringsystems **1** (**1i**/28, **1j**/1).

1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der 4-Methyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidine **1d–h** zeigen für die δ -Werte der *N*-Methylgruppe gegenüber den 1,3,2,4-Thiazadiboretidinen **2d–h** eine geringe (1H) bzw. regelmäßige (^{13}C) (**1d–g**, **2d–g** ca. 6 ppm, **1h/2h** ca. 3 ppm) Hochfeldverschiebung beim Übergang von **1** nach **2**. Für die Lage der 1H - und ^{13}C -NMR-Signale der *N*-ständigen Methylengruppen der Dialkylaminosubstituenten von **1d–f** im Vergleich mit **2d–f** bzw. **i** ist dieser Zusammenhang nicht ersichtlich.

^{11}B -NMR-Spektren: Für 3,5-Dimethyl- bzw. 3,5-Bis(diethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan⁴⁾ wurden im ^{11}B -NMR δ -Werte von 70.6 bzw. 44.7 gefunden. Nach Ersatz der Sulfanbrücke durch die NCH_3 -Gruppierung erhielt man für 3,4,5-Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin einen δ -Wert von 54.2. Bei Berücksichtigung der eintretenden Hochfeldverschiebung beim Wechsel von Methyl- gegen Dialkylaminogruppen liegen die für **1b–j** gemessenen chemischen Verschiebungen im Erwartungsbereich. Die Ringkontraktion des 1,2,4,3,5-Dithiazadiborolidinsystems zum 1,3,2,4-Thiazadiboretidin führt zu einer Hochfeldverschiebung um ca. 8 ppm auf Werte zwischen 29.6 und 31.1 ppm. Abweichungen zeigen die der [Bis(trimethylsilyl)amino]-substituierten Derivate **1h/2h**, die, relativ zu denen der Bis(dialkylamino)-Verbindungen, zu tiefem Feld verschoben sind. Das viergliedrige 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-dimethyl-1,3,2,4-diazadiboretidin⁵⁾ zeigt im Vergleich dazu $\delta(^{11}B) = 43.9$.

Die Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Experimenteller Teil

C-, H-, B- und N-Bestimmungen: Mikroanalytisches Labor Belter, Göttingen. — **NMR-Spektren** (Solvens/Standard): 1H (CH_2Cl_2/TMS int.): Bruker WP 80 SY. — ^{11}B ($CDCl_3/BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ ext.), ^{13}C ($CDCl_3/TMS$ int.): Bruker AM 250. — **Massenspektren:** 70 eV, Varian MAT-CH 5 Spektrometer. Molekülpeaks sind durch Feldionisation gesichert.

Ausgangsverbindungen: 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan⁶⁾, 3,5-Dibrom-4-phenyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (**1k**)²⁾ sowie *N*-

Benzylidenmethanamin und *N*-Methylphenylmethanimin⁷⁾ wurden nach Literaturangaben, Lithiohexamethyldisilazan aus Hexamethyldisilazan und *n*-Butyllithium in *n*-Hexan hergestellt (Abtrennung des Solvens im Hochvakuum). Methylpropyl- und Ethylisopropylamin waren Spenden der Fa. BASF Ludwigshafen.

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

Tab. 1. Siedepunkte, Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Verbindung	Summenformel	Ausbeute (g/%)	Molmasse Ber.	Molmasse Gef. (MS)	Sdp. bei 10 ⁻² mbar [°C]	Schmp. [°C]	Analyse			
							C	H	B	N
1g	$CH_3B_2Br_2NS_2$	18,7/68	274,59	275	58	Ber. 5,95 Gef. 5,95	4,37 1,10	7,87 7,60	5,10 5,15	
1h	$C_9H_{13}B_2N_3S_2$	9,2/71	259,05	259	100 (a)	103 Ber. 41,73 Gef. 41,44	8,95 8,69	8,35 8,49	16,22 16,14	
1i	$C_5H_9B_2N_3S_2$	5,7/56	202,94	203	93	58 Ber. 29,59 Gef. 29,82	7,45 7,47			
1d	$C_9H_{13}B_2N_3S_2$	8,0/62	259,05	259	139	Ber. 41,73 Gef. 42,13	8,95 8,73			
1e	$C_9H_{13}B_2N_3S_2$	8,4/65	259,05	259	142	Ber. 41,73 Gef. 41,45	8,95 8,93	8,35 8,13	16,22 16,06	
1f	$C_{11}H_{17}B_2N_3S_2$	9,0/63	287,11	287	100 (a)	66 Ber. 46,02 Gef. 45,97	9,48 9,70			
1g	$C_{13}H_{21}B_2N_3S_2$	9,5/60	315,16	315	120 (a)	127 Ber. 49,54 Gef. 49,45	9,91 9,81			
1h	$C_{13}H_{21}B_2N_3S_2Si_2$	15,2/70	435,50	435	100 (a)	110 Ber. 35,85 Gef. 36,03	9,03 9,09	9,45 9,14		
1i	$C_{14}H_{25}B_2N_3S_2$	9,0/56	321,12	321	141	62 Ber. 52,36 Gef. 52,69	7,85 7,84	6,73 6,97		
1j	$C_{18}H_{33}B_2N_3S_2$	8,5/45	377,23	377	120 (a)	106 Ber. 57,31 Gef. 58,19	8,82 8,42			
2d	$C_9H_{13}B_2N_3S_2$	1,0/44	226,99	227	109	Ber. 47,42 Gef. 49,33	10,21 10,32	9,52 9,21	18,51 18,14	
2e	$C_9H_{13}B_2N_3S_2$	1,1/48	226,99	227	80 (a)	57 Ber. 47,42 Gef. 47,30	10,21 10,09	9,52 9,39	18,51 18,31	
2f	$C_{11}H_{17}B_2N_3S_2$	1,2/47	255,04	255	114	Ber. 51,80 Gef. 52,32	10,67 10,73	8,48 8,30	16,48 16,38	
2a	$C_{13}H_{21}B_2N_3S_2$	1,4/50	283,10	283	100 (a)	148 Ber. 55,16 Gef. 54,58	11,04 10,89			
2b	$C_{13}H_{21}B_2N_3S_2Si_2$	2,5/62	403,52	403	70 (a)	79 Ber. 38,70 Gef. 39,84	9,74 9,66	5,36 5,20	10,41 10,30	
2k	$C_{14}H_{25}B_2N_3S_2$	0,8/28	289,06	289	103	Ber. 58,17 Gef. 58,16	8,72 8,70			
2j	$C_{18}H_{33}B_2N_3S_2$	0,7/20 (b) 1,1/32 (c)	345,17	345	100 (a)	119 Ber. 62,44 Gef. 64,11	9,44 9,48	6,26 5,81	12,17 11,37	

(a) Sublimationstemperatur. — (b) Synthese nach Gl. (5). — (c) Synthese nach Gl. (6).

3,5-Dibrom-4-methyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (1a**):** In eine Lösung von 27.8 g (0.10 mol) 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan in 250 ml CCl_4 wurden 11.9 g (0.10 mol) *N*-Benzylidenmethanamin, gelöst in 100 ml CCl_4 , getropft. Nach einer Rückflußzeit von 24 h folgten die Abtrennung des Lösungsmittels und Destillation im Hochvakuum.

3,5-Bis(tert-butylamino)-4-methyl- (1b**), 4-Methyl-3,5-bis(methylpropylamino)- (**1d**), 3,5-Bis(diethylamino)-4-methyl- (**1e**), 3,5-Bis(ethylpropylamino)-4-methyl- (**1f**), 3,5-Bis(diisopropylamino)-4-methyl- (**1g**), 3,5-Bis(diethylamino)-4-phenyl- (**1i**) und 3,5-Bis(diisopropylamino)-4-phenyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (**1j**):** Eine Lösung von 13.72 g (50 mmol) 3,5-Dibrom-4-methyl- (**1a**) bzw. 16.83 g (50 mmol) 3,5-Dibrom-4-phenyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (**1k**) in 250 ml CCl_4 wurde bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.20 mol des entsprechenden Amins, gelöst in 100 ml CCl_4 , versetzt (je 14.63 g *tert*-Butyl für **1b**, Methylpropyl für **1d**, Diethyl für **1e** und **1i**, 17.43 g Ethylisopropyl für **1f** sowie 20.24 g Diisopropyl für **1g** und **1j**). Die auf Raumtemp. erwärmten Reaktionsmischungen wurden 4 h unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und filtriert. Anschließend erfolgte nach der Abtrennung des Lösungsmittels die Produktisolierung durch Destillation bzw. Sublimation im Hochvakuum.

3,5-Bis(dimethylamino)-4-methyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (1c**):** Bei -10°C wurden 9.02 g Dimethylamin (0.20 mol) auf eine Lösung von 13.72 g **1a** (0.050 mol) in CCl_4 (250 ml) kondensiert.

Tab. 2. Massenspektrometrische Fragmente und ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -NMR-Daten der dargestellten Verbindungen

Verbindung	MS m/z M ⁺ /n ⁺ [Basispeak]	Fragment	δ (ppm)	Int.	^{13}C δ (ppm)	^{11}B δ (ppm)
1a	275/100 [275]	N-CH ₃	3,34 (s)		34,92	43,4
1b	259/30 [244]	C(CH ₃) ₃	1,26 (s)	[18 H]	32,16	34,7
		N-CH ₃	2,53 (s)	[3 H]	30,34	
		N-H	3,11 (s)	[2 H]		
		C(CH ₃) ₃			49,35	
1c	203/49 [44]	N-CH ₃	2,74 (s)	[12 H]	40,33	37,5
		N-CH ₃	3,02 (s)	[3 H]	36,41	
1d	259/31 [230]	CH ₃	0,82 (t)	[6 H]	11,23	37,6
		CH ₂	1,25-1,71 (m)	[4 H]	21,89	
		N-CH ₃	2,64 (s)	[6 H]	37,55	
		N-CH ₂	2,85 (s)	[4 H]	55,12	
		N-CH ₃	2,88 (s)	[3 H]	36,70	
1e	259/56 [244]	CH ₃	1,23 (t)	[12 H]	15,37	37,6
		N-CH ₃	3,01 (s)	[3 H]	34,23	
		N-CH ₂	3,31 (s)	[8 H]	43,56	
1f	287/28 [272]	CH(CH ₃) ₂	1,15 (d)	[12 H]	22,25	37,9
		CH ₃	1,12 (t)	[6 H]	18,46	
		N-CH ₃	2,97 (s)	[3 H]	34,25	
		N-CH ₂	2,98 (q)	[4 H]	37,60	
		CH	3,95 (sp)	[2 H]	50,56	
1g	315/23 [300]	CH(CH ₃) ₂	1,24 (d)	[24 H]	23,39	38,5
		N-CH ₃	2,94 (s)	[3 H]	38,29	
		CH	3,51 (sp)	[4 H]	47,52	
1h	435/21 [73]	Si(CH ₃) ₃	0,15 (s)	[36 H]	2,70	44,8
		N-CH ₃	2,86 (s)	[3 H]	33,19	
1i	321/28 [58]	CH ₃	0,82 (t)	[12 H]	15,09	35,6
		CH ₂	2,42 (s)	[8 H]	43,50	
		C ₆ H ₅	6,94-7,18 (br)	[5 H]	124,31 126,84 129,23 130,90 147,24	
1j	377/1 [91]	CH ₃	0,90 (d)	[24 H]	22,70	37,7
		CH	3,36 (sp)	[4 H]	47,03	
		C ₆ H ₅	7,05-7,30 (br)	[5 H]	125,31 128,46 130,90 147,24	
2d	227/20 [198]	CH ₃	0,79-0,97 (br)	[6 H]	11,08	29,6
		CH ₂	1,24-1,78 (br)	[4 H]	21,94	
		N-CH ₃	2,81 (s)		34,24	
		N-CH ₃	2,84 (s)	[13 H]	36,73	
		N-CH ₂	2,93-3,11 (br)		53,11	
2e	227/33 [212]	CH ₃	1,12 (t)	[12 H]	16,12	29,8
		N-CH ₂	3,15 (s)	[8 H]	42,3	
		N-CH ₃	2,83 (s)	[3 H]	30,68	
2f	255/19 [240]	CH(CH ₃) ₂	1,13 (d)	[12 H]	22,78	30,1
		CH ₃	1,14 (t)	[6 H]	19,43	
		N-CH ₃	2,83 (s)	[3 H]	30,80	
		N-CH ₂	3,08 (q)	[4 H]	37,13	
		CH	3,78 (sp)	[2 H]	49,46	
2g	283/15 [268]	CH(CH ₃) ₂	1,25 (d)	[24 H]	23,85	31,1
		N-CH ₃	2,78 (s)	[3 H]	32,32	
		CH	3,59 (sp)	[4 H]	46,16	
2h	403/14 [73]	Si(CH ₃) ₃	0,23 (s)	[36 H]	2,99	39,5
		N-CH ₃	2,58 (s)	[3 H]	30,11	
2i	289/32 [91]	CH ₃	1,02 (t)	[12 H]	15,41	29,17
		N-CH ₂	2,91 (q)	[8 H]	41,13	
		C ₆ H ₅	7,04-7,27 (br)	[5 H]	125,05 127,30 128,75 144,48	
2j	345/16 [330]	CH(CH ₃) ₂	1,11 (d)	[36 H]	23,38	29,9
		CH	3,30 (sp)	[4 H]	45,74	
		C ₆ H ₅	7,04-7,27 (br)	[5 H]	124,83 126,84 128,70 144,94	

Nach Auftauen auf Raumtemp. wurde 3 h unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung: Filtration der erkalteten Reaktionsmischung, Abtrennung des Solvens und Produktdestillation im Hochvakuum.

3,5-Bis(trimethylsilyl)amino-4-methyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (1h): Eine Lösung von 13,72 g **1a** (0,050 mol) in 300 ml *n*-Hexan wurde portionsweise mit 16,74 g festem Lithiohexamethyl-disilazan (0,10 mmol) versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wurde 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Dekantieren von unlöslichen Li-Salzen und Abtrennen des Solvens wird im Hochvakuum sublimiert.

3-Methyl-2,4-bis(methylpropylamino)- (2d), 2,4-Bis(diethylamino)-3-methyl- (2e), 2,4-Bis(ethylisopropylamino)-3-methyl- (2f), 2,4-Bis(diisopropylamino)-3-methyl- (2g), 2,4-Bis[bis(trimethylsilyl)amino]-3-methyl- (2h), 2,4-Bis(diethylamino)-3-phenyl- (2i) und 2,4-Bis(diisopropylamino)-3-phenyl-1,3,2,4-thiazadiboretidin (2j): In eine Suspension von 0,2 mol Natrium (4,6 g) in 300 ml siedendem Toluol wurde unter Rühren portionsweise eine Lösung von 10 mmol des jeweiligen 3,5-Bis(dialkylamino)-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidins **1** in 50 ml Toluol gegeben (2,59 g **1d** und **1e**, 2,87 g **1f**, 3,15 g **1g**, 4,36 g **1h**, 3,21 g **1i**, 3,77 g **1j**). Nach 24 h Kochen unter Rückfluß folgten Dekantieren der erkalteten Reaktionsmischung von überschüssigem Natrium und ausgefallenen Salzen, Abtrennen des Solvens und Destillation bzw. Sublimation im Hochvakuum bei Badtemperaturen bis 200°C. Resublimation bzw. -destillation war erforderlich.

2,4-Bis(diisopropylamino)-3-phenyl-1,3,2,4-thiazadiboretidin (2j): Eine Suspension von 5,87 g Kalium (0,15 mol) in 250 ml siedendem *n*-Hexan wurde tropfenweise mit einer Lösung von 3,77 g **1j** (10 mmol) versetzt. Nach 24 h Kochen unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel abgetrennt und das Produkt im Hochvakuum sublimiert.

CAS-Registry-Nummern

1a: 83757-73-7 / **1b:** 107384-52-1 / **1c:** 107384-53-2 / **1d:** 107384-54-3 / **1e:** 107384-55-4 / **1f:** 107407-78-3 / **1g:** 107384-56-5 / **1h:** 107384-57-6 / **1i:** 107384-58-7 / **1j:** 107407-79-4 / **1k:** 94397-75-8 / **2d:** 107384-59-8 / **2e:** 107384-60-1 / **2f:** 107384-61-2 / **2g:** 107384-62-3 / **2h:** 107384-63-4 / **2i:** 107384-64-5 / **2j:** 107384-65-6 / PhCH=NMe: 622-29-7 / 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan: 13863-77-9

- 1) A. Meller, C. Habben, *Monatsh. Chem.* **113** (1982) 139.
- 2) C. Habben, A. Meller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1022.
- 3) C. Habben, A. Meller, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2531.
- 4) H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- 5) K. Delpy, H. U. Meier, P. Paetzold, Chr. v. Plötho, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1696.
- 6) M. Schmidt, W. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345** (1966) 87.
- 7) *Org. Syntheses*, Coll. Vol. IV, 605 (1963).

[9/87]