

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

Carl D. Habben

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

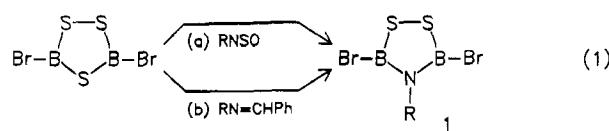
Eingegangen am 14. Januar 1987

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.

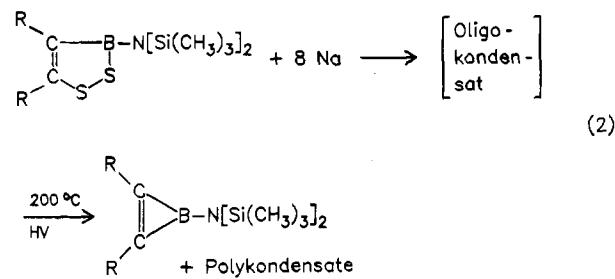
Synthesis and Properties of 1,3,2,4-Thiazadiboretidines

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.

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-($\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$, 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**.

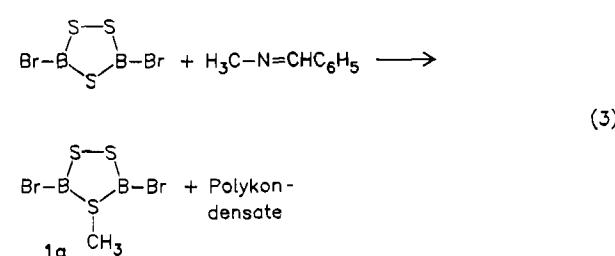


3-[Bis(trimethylsilyl)amino]-1,2,3-dithiaborole reagieren mit Natrium gemäß (2) unter Ringkontraktion zu 1-[Bis(trimethylsilyl)amino]borirenen³⁾.



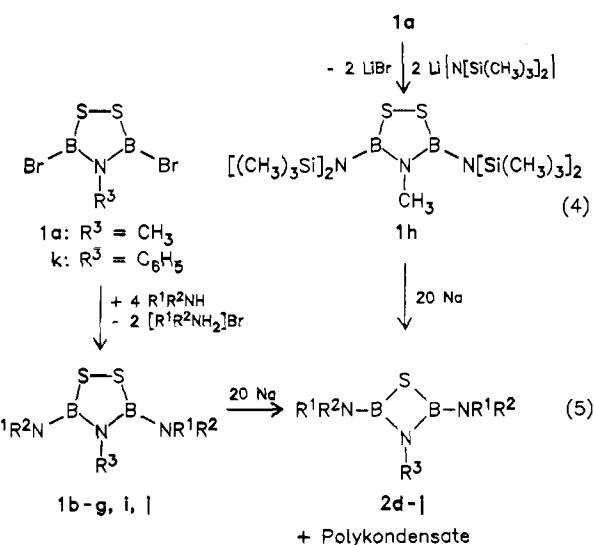
Von Interesse war nun die Beständigkeit der Disulfangruppierung aminosubstituierter 1,2,4,3,5-Dithiazadiborolidine gegenüber Alkalimetallen.

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

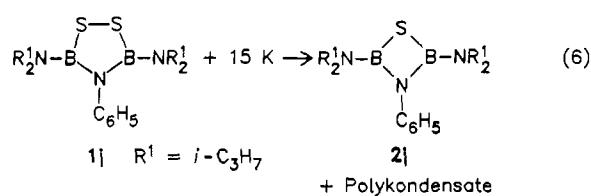


Die Umsetzung von **1a,k** mit Aminen oder Lithiohexamethyldisilazan führt zu den aminosubstituierten Derivaten

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	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	CH ₃	1g	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	CH ₃
c	CH ₃	CH ₃	CH ₃	h	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	CH ₃
d	CH ₃	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	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	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	C ₆ H ₅
f	C ₂ H ₅	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	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(CH₃)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 ¹³C-NMR-Spektren: Die ¹H- und ¹³C-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 (¹³C) (**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 ¹³C-NMR-Signale der *N*-ständigen Methylengruppen der Dialkylaminosubstituenten von **1d–f** im Vergleich mit **2d–f** bzw. **i** ist dieser Zusammenhang nicht ersichtlich.

¹¹B-NMR-Spektren: Für 3,5-Dimethyl- bzw. 3,5-Bis(diethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan⁴ wurden im ¹¹B-NMR δ -Werte von 70.6 bzw. 44.7 gefunden. Nach Ersatz der Sulfanbrücke durch die NCH₃-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 Beller, Göttingen. — **NMR-Spektren (Solvans/Standard):** ¹H (CH₂Cl₂/TMS int.); Bruker WP 80 SY. — ¹¹B (CDCl₃/BF₃·O(C₂H₅)₂ ext.); ¹³C (CDCl₃/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 N₂ und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

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

Verbindung	Summenformel	Ausbeute [g/%]	Molmasse Ber. Gef. (MS)	Sdp. bei 10 ³ mbar [°C]	Schmp. [°C]	Analyse				
						10 ³ mbar [°C]	C	H	B	N
1g	CH ₃ B ₂ Br ₂ N ₅	18,7/68	274,59 275	58	Ber. 4,37 Gef. 5,95	1,10 1,23	7,87 7,60	5,10 5,15		
1h	C ₉ H ₂₃ B ₂ N ₅	9,2/71	259,05 259	100 (o) 103	Ber. 41,73 Gef. 41,44	8,95 8,69	8,35 8,49	16,22 16,14		
1i	C ₅ H ₁₅ B ₂ N ₅	5,7/56	202,94 203	93	Ber. 29,59 Gef. 29,82	7,45 7,47				
1j	C ₉ H ₂₃ B ₂ N ₅	8,0/62	259,05 259	139	Ber. 41,73 Gef. 42,13	8,95 8,73				
1k	C ₉ H ₂₃ B ₂ N ₅	8,4/65	259,05 259	142	Ber. 41,73 Gef. 41,65	8,95 8,93	8,35 8,13	16,22 16,06		
1l	C ₁₁ H ₂₇ B ₂ N ₅	9,0/63	287,11 287	100 (o) 66	Ber. 46,02 Gef. 45,97	9,48 9,70				
1m	C ₁₃ H ₃₁ B ₂ N ₅	9,5/60	315,16 315	120 (o) 127	Ber. 49,54 Gef. 49,65	9,91 9,81				
1n	C ₁₃ H ₃₃ B ₂ N ₅ S ₂	15,2/70	435,58 435	100 (o) 110	Ber. 35,85 Gef. 36,03	9,03 9,09			9,45 9,14	
1o	C ₁₄ H ₂₅ B ₂ N ₅	9,0/56	321,12 321	161	Ber. 52,36 Gef. 52,69	7,85 7,84	6,73 6,97			
1p	C ₁₈ H ₃₃ B ₂ N ₅	8,5/45	377,23 377	120 (o) 106	Ber. 57,31 Gef. 58,19	8,82 8,42				
2d	C ₉ H ₂₃ B ₂ N ₅	1,0/44	226,99 227	109	Ber. 47,62 Gef. 49,33	10,21 10,32	9,52 9,21	18,51 18,14		
2e	C ₉ H ₂₃ B ₂ N ₅	1,1/48	226,99 227	80 (o)	Ber. 47,62 Gef. 47,30	10,21 10,09	9,52 9,39	18,51 18,31		
2f	C ₁₁ H ₂₇ B ₂ N ₅	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		
2g	C ₁₃ H ₃₁ B ₂ N ₅	1,4/50	283,10 283	100 (o) 148	Ber. 55,16 Gef. 54,58	11,04 10,89				
2h	C ₁₃ H ₃₃ B ₂ N ₅ SSi ₂	2,5/62	403,52 403	70 (o) 79	Ber. 38,70 Gef. 39,84	9,74 9,66	5,36 5,20	10,41 10,30		
2i	C ₁₄ H ₂₅ B ₂ N ₅	0,8/28	289,06 289	103	Ber. 58,17 Gef. 58,16	8,72 9,00				
2j	C ₁₈ H ₃₃ B ₂ N ₅	0,7/20 (b) 1,1/32 (c)	345,17 345	100 (o) 119	Ber. 62,64 Gef. 64,11	9,64 9,48	4,26 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 CCl₄ wurden 11.9 g (0.10 mol) *N*-Benzylidenmethanamin, gelöst in 100 ml CCl₄, 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 CCl₄ wurde bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 0.20 mol des entsprechenden Amins, gelöst in 100 ml CCl₄, 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 CCl₄ (250 ml) kondensiert.

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

Verbindung	MS m/z [Basispeak]	^1H	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 N-CH ₃ N-H	1,26 (s) 2,53 (s) 3,11 (s)	[18 H] [3 H] [1 H]	32,16 30,34 49,35	34,7
1c	203/49 [44]	N-CH ₃ N-CH ₃	2,74 (s) 3,02 (s)	[12 H] [3 H]	40,33 36,61	37,5
1d	259/3 [230]	CH ₃ CH ₂ N-CH ₃ N-CH ₂ N-CH ₃	0,82 (t) 1,25-1,71 (m) 2,64 (s) 2,85 (t) 3,88 (s)	[6 H] [4 H] [4 H] [4 H] [3 H]	11,23 21,89 37,55 55,12 34,70	37,6
1e	259/56 [244]	CH ₃ N-CH ₃ N-CH ₂	1,23 (s) 3,01 (s) 3,31 (s)	[12 H] [3 H] [8 H]	15,37 36,23 43,56	37,6
1f	287/28 [372]	CH(CH ₃) ₂ CH ₃ N-CH ₃ N-CH ₂ CH	1,15 (s) 1,12 (s) 2,97 (s) 2,98 (s) 3,95 (s)	[12 H] [4 H] [3 H] [4 H] [2 H]	22,25 18,66 36,25 37,40 50,56	37,9
1g	315/23 [300]	CH(CH ₃) ₂ N-CH ₃ CH	1,24 (d) 2,94 (s) 3,51 (sp)	[24 H] [3 H] [4 H]	23,39 38,29 47,52	38,5
1h	435/21 [79]	Si(CH ₃) ₃ N-CH ₃	0,15 (s) 2,86 (s)	[36 H] [3 H]	2,70 33,19	44,8
1i	321/26 [56]	CH ₃ CH ₂ C ₆ H ₅	0,82 (t) 2,62 (s) 6,94-7,18 (m)	[12 H] [8 H] [5 H]	15,09 43,50 126,31 128,44 129,23 145,73	35,6
1j	377/1 [91]	CH ₃ CH ₂ C ₆ H ₅	0,90 (d) 3,36 (sp) 7,05-7,30 (m)	[24 H] [4 H] [5 H]	22,70 47,03 125,31 128,44 130,90 147,24	37,7
2d	227/20 [198]	CH ₃ CH ₂ N-CH ₃ N-CH ₂ N-C ₂ H ₅	0,79-0,97 (br) 1,24-1,78 (br) 2,61 (s) 2,84 (s) 2,73-3,11 (br)	[6 H] [4 H] [13 H]	11,08 21,94 34,26 36,73 53,11	29,6
2e	227/33 [212]	CH ₃ N-C ₂ H ₅ N-CH ₃	1,12 (t) 3,15 (d) 2,03 (s)	[12 H] [8 H] [3 H]	16,12 42,3 30,68	29,8
2f	255/19 [240]	CH(CH ₃) ₂ CH ₃ N-CH ₃ N-CH ₂ CH	1,15 (d) 1,16 (t) 2,83 (s) 3,08 (s) 3,78 (sp)	[12 H] [6 H] [3 H] [4 H] [2 H]	22,78 19,43 30,80 37,13 49,44	30,1
2g	283/15 [268]	CH(CH ₃) ₂ N-CH ₃ CH	1,25 (s) 2,78 (s) 3,59 (sp)	[24 H] [3 H] [4 H]	23,85 32,32 46,16	31,1
2h	403/14 [79]	Si(CH ₃) ₃ N-CH ₃	0,23 (s) 2,58 (s)	[36 H] [3 H]	2,99 30,11	39,5
2i	289/32 [91]	CH ₃ N-CH ₂ C ₆ H ₅	1,02 (t) 2,91 (s) 7,0-7,27 (m)	[12 H] [8 H] [5 H]	15,61 41,13 125,05 127,30 128,73 144,48	29,17
2j	345/16 [330]	CH(CH ₃) ₂ CH C ₆ H ₅	1,11 (s) 3,30 (sp) 7,04-7,33 (br)	[36 H] [4 H] [5 H]	23,38 45,74 124,83 126,84 128,70 144,94	29,9

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

3,5-*f*-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=NM₂: 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. Pllotho, *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).