

Beiträge zur Chemie des Bors, LXX<sup>1)</sup>

## 2,4,6,8-Tetramethyl-3,7-dithia-1,5-diaza-2,4,6,8-tetraborabicyclo[3.3.0]octan: Kristall- und Molekülstruktur

Heinrich Nöth\* und Richard Ullmann

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

Eingegangen am 3. März 1975

Die bicyclische Titelverbindung **4** kristallisiert monoklin. Die Gitterkonstanten betragen  $a = 16.189 \pm 0.006 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.188 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.919 \pm 0.003 \text{ \AA}$  und  $\beta = 114.13 \pm 0.01^\circ$ , Raumgruppe  $C2/c$ . Die Elementarzelle enthält vier Moleküle **4**, die  $D_2$ -Symmetrie besitzen. Charakteristisch sind zwei um  $18^\circ$  gegeneinander verdrillte CBNBC-Ebenen, gemäß denen man das Molekül als ein über Schwefelatome verbrücktes und über eine N–N-Bindung miteinander verbundenes Bis(diborylamin) ansehen kann. Der gemittelte BN-Abstand beträgt  $1.42 \text{ \AA}$ . Anomal kurz sind die BC-Bindungslängen. Einem sehr kleinen BSB-Bindungswinkel von  $93^\circ$  steht ein abnorm großer NBC-Bindungswinkel von  $132^\circ$  gegenüber. Die Bindungsverhältnisse in **4** werden auf der Basis der ermittelten Daten diskutiert.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXX<sup>1)</sup>

### 2,4,6,8-Tetramethyl-3,7-dithia-1,5-diaza-2,4,6,8-tetraborabicyclo[3.3.0]octane: Crystal and Molecular Structure

The bicyclic title compound **4** crystallizes in the monoclinic state. The lattice constants are  $a = 16.189 \pm 0.006 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.188 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.919 \pm 0.003 \text{ \AA}$ , and  $\beta = 114.13 \pm 0.01^\circ$ , space group  $C2/c$ . The unit cell contains four molecules of **4**. These possess the point group symmetry  $D_2$ . Two CBNBC planes, twisted by  $18^\circ$  against one another, are characteristic for this molecule, which can be regarded as a bis(diborylamine) joined by a N–N bond and bridged by two sulfur atoms. The mean B–N bond distance is  $1.42 \text{ \AA}$ . The BC bond length is anomalously short. There is also a small BSB bond angle of  $93^\circ$  in contrast to a rather wide NBC angle of  $132^\circ$ . The bonding in **4** is discussed on the basis of these data.

Derivate des Trithiadiborolans<sup>2)</sup> eignen sich hervorragend zur Synthese bekannter und neuer Heterocyclen des Bors<sup>3,4)</sup>. Beispielsweise reagiert das 3,5-Dimethyltrithiadiborolan **1** mit  $N,N'$ -Dimethylhydrazin zu **2**<sup>5)</sup>, das sich seinerseits mit Methylamin zum Pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin **3** umsetzt. **2** und **3** eigneten sich wegen ihres relativ niedrigen Schmelzpunktes ( $< -20^\circ\text{C}$ ) nicht zur Röntgenstrukturanalyse. Setzt man hingegen **1** mit wasserfreiem Hydrazin um, dann läßt sich ein gut kristallisiertes

<sup>1)</sup> LXIX. Mittel.: H. Nöth und W. Tinhof, Chem. Ber. 108, 3109 (1975), vorstehend.

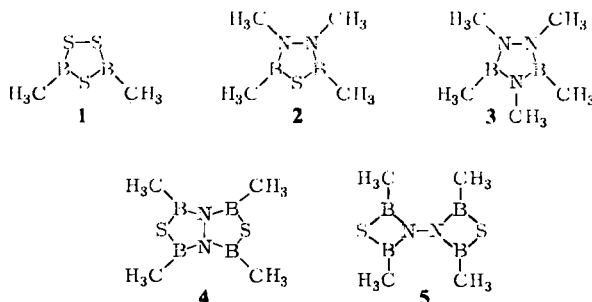
<sup>2)</sup> M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. 102, 2752 (1969).

<sup>3)</sup> W. Siebert und F. Riegel, unveröffentl. Ergebnisse, zit. in W. Siebert, Chem.-Ztg. 98, 479 (1974).

<sup>4)</sup> H. Nöth und D. Nölle, unveröffentlichte Untersuchungen.

<sup>5)</sup> D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch. 27B, 1425 (1972).

$C_4H_{12}B_4N_2S_2$  isolieren, dem man auf Grund von NMR-Daten die Struktur **4** oder **5** zuordnen kann<sup>4)</sup>. Die hohe Bildungstendenz fünfgliedriger Heterocyclen des Bors<sup>6)</sup> begünstigt den Strukturvorschlag **4**. Eine Röntgenstrukturanalyse sollte aber den unwiderlegbaren Beweis erbringen; außerdem benötigen wir die Strukturparameter der Verbindung für die Interpretation von Photoelektronenspektren.



### Beschreibung der Struktur

**4** sublimiert bei 40°C i. Hochvak. und liefert dabei prismatische Kristalle. Nach Oszillations-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen kristallisiert es monoklin. Die systematische Abwesenheit von Reflexen für  $h + k + l = 2n + 1$  wies auf eine innenzentrierte Elementarzelle hin; dieser ist im monoklinen System eine flächenzentrierte Zelle äquivalent. Wählt man konventionsgemäß die  $ab$ -Fläche als zentrierte Fläche  $ab$ <sup>7)</sup>, dann erhält man als systematisch abwesende Reflexe  $hkl$ , wenn  $h + k = 2n + 1$  und  $h0l$ , wenn  $l = 2n + 1$  ist. Diese Beziehung war erfüllt. Als mögliche Raumgruppen ergeben sich hieraus  $Cc$  und  $C2/c$ .

Zur genauen Bestimmung der Elementarzelle wurde ein Kristall der ungefähren Größe  $0.3 \times 0.4 \times 0.5$  mm unter Argon in eine Kapillare eingeschlossen. 24 indizierte Reflexe wurden diffraktometrisch lokalisiert. Nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate ergaben sich die Dimensionen der monoklinen Elementarzelle zu  $a = 16.189 + 0.006$  Å,  $b = 9.188 \pm 0.003$  Å,  $c = 7.919 \pm 0.003$  Å und  $\beta = 114.13 \pm 0.01^\circ$ . Die experimentell bestimmte Dichte von  $1.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ergibt vier Moleküle **4** je Elementarzelle.

Mit einem Siemens-AED-Diffraktometer wurden mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung die Beugungsintensitäten in zwei Quadranten bis  $2\Theta = 42^\circ$  gemessen. Nach Berücksichtigung der Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden die Daten gemittelt und auf die asymmetrische Einheit reduziert. Es verblieben 347 unabhängige Reflexe mit einem Untergrund-Signal-Verhältnis kleiner als 0.6. Der relativ kleine lineare Absorptionskoeffizient von  $3.3 \text{ cm}^{-1}$  erlaubte den Verzicht auf eine Absorptionskorrektur.

Der statistische Test nach Wilson<sup>8)</sup> ergab eindeutig das Vorliegen von Zentrosymmetrie und damit die Raumgruppe  $C2/c$ . Da in dieser Raumgruppe 8 Symmetrieoperationen ausgeführt werden können<sup>9)</sup>, jedoch vier Moleküle je Elementarzelle vorhanden sind, folgt, daß in der asymmetrischen

<sup>6)</sup> H. Nöth, Pure Appl. Chem., XXIVth IUPAC, 4, 13 (1973).

<sup>7)</sup> International Tables for X-ray Crystallography, Vol. I, N. F. M. Henry and K. Lonsdale (ads.), Kynoch Press, Birmingham 1969.

<sup>8)</sup> A. J. C. Wilson, Nature (London) **150**, 151 (1942).

<sup>9)</sup> l. c. <sup>7)</sup>, S. 101.

Tab. 1. Atomare Parameter von  $(\text{CH}_3)_4\text{B}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (4)

Atom	x	y	z	B
S(1)	0.1585(3)	0.2502(2)	0.2684(3)	3.6(4)
N(1)	0.0176(7)	0.2498(6)	0.3502(8)	4.8(5)
B(1)	0.0499(5)	0.2258(6)	0.0832(7)	5.3(5)
B(2)	0.1124(6)	0.2740(5)	0.4381(7)	5.8(6)
C(1)	0.0443(9)	0.2041(8)	-0.1041(9)	6.9(6)
C(2)	0.1717(9)	0.2959(9)	0.6262(10)	7.2(8)

Tab. 2. Bindungsabstände und -winkel im  $(\text{CH}_3)_4\text{B}_4\text{N}_2\text{S}_2$ -Molekül

Abstände (in Å)		Winkel (in Grad)	
S(1)–B(1)	1.795(9)	B(1)–S(1)–B(2)	93.0(3)
S(1)–B(2)	1.806(9)	S(1)–B(1)–C(1)	120.0(3)
B(1)–C(1)	1.455 (11)	S(1)–B(1)–N(1')	108.7(3)
B(2)–C(2)	1.445(11)	S(1)–B(2)–C(2)	119.6(3)
B(1)–N(1')	1.420(8)	S(1)–B(2)–N(1)	108.9(3)
B(2)–N(1)	1.420(8)	N(1')–B(1)–C(1)	131.0(7)
N(1)–N(1')	1.450(10)	N(1)–B(2)–C(2)	132.8(8)
C(1)–C(2)	3.549(23)	N(1)–N(1')–B(1)	113.4(3)

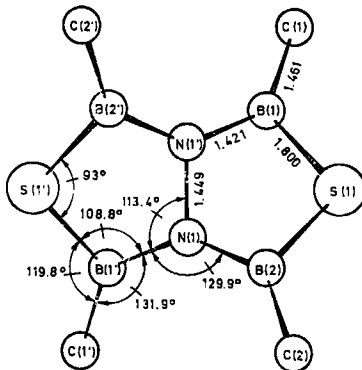
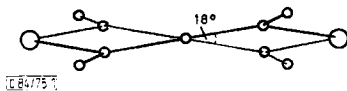


Abb. 1. Molekülstruktur von 4. Eingetragen sind gemittelte Bindungslängen und Bindungswinkel. Schematisch dargestellt ist das Molekül auch in Blickrichtung der N–N-Bindungsachse



Einheit eine Hälfte der 4-Moleküle zu finden ist. Die andere wird durch eine  $C_2$ -Achse oder ein Symmetriezentrum erzeugt.

Das Patterson-Diagramm zeigte Vektoren hauptsächlich in der Höhe von  $y = 0$  und  $y = 1/2$ . Dies legte nahe, daß sich die Schwefelatome in  $y = 1/4$  befinden und durch das Molekülzentrum eine zweizählige Achse geht. Durch Fourier-Synthesen, die durch die bekannten Atomlagen phasiiert waren, wurden der Reihe nach die Lagen der Kohlenstoff-, Bor- und Stickstoffatome sichtbar. Die Verfeinerung der Atomkoordinaten nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerqua-

drate<sup>10)</sup> ergab nach 4 Zyklen Konvergenz bei  $R = 8.3\%$ . Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte zwar deutlichen Untergrund, erlaubte aber nicht die Lokalisierung der Wasserstoffatome. Die erhaltenen atomaren Parameter finden sich in der Tab. 1. Tab. 2 listet die ermittelten Bindungslängen und Bindungswinkel auf. Die hieraus abzulesende Molekülstruktur gibt die Abb. 1 wieder. Abb. 2 zeigt die Lage der 4-Moleküle im Gitterverband.

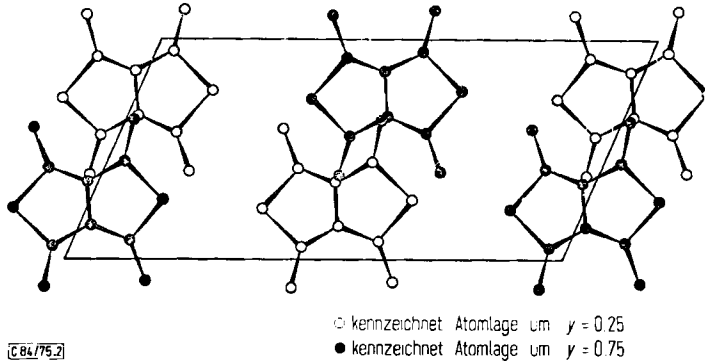


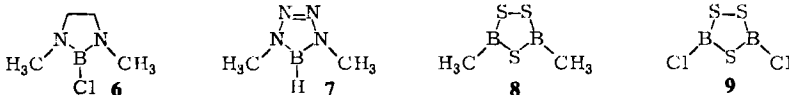
Abb. 2. Darstellung der Lage der 4-Moleküle in der Elementarzelle

Die Kristallstruktur von 4 entspricht einem typischen Molekülgitter. Intermolekulare  $B \cdots N$ - oder  $B \cdots S$ -Wechselwirkungen sind nicht erkennbar. Dies belegen die kürzesten intermolekularen  $B-S$ -Abstände von  $5.30 \text{ \AA}$  bzw.  $B-N$ -Abstände von  $4.90 \text{ \AA}$ .

## Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse von  $(\text{CH}_3)_4\text{B}_4\text{N}_2\text{S}_2$  belegt eindeutig, daß dieser Verbindung die Struktur 4, nicht jedoch 5 zukommt. Es liegt ein aplanares bicyclisches Ringsystem mit  $D_2$ -Symmetrie vor.

In 4 umgeben je ein Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelatom ein Boratom in einer stark verzerrten trigonal-planaren Anordnung. Während der SBC-Bindungswinkel dem idealen Bindungswinkel für  $sp^2$ -Hybridisierung des B-Atoms entspricht, sind die Ringinnenwinkel SBN auf  $108.8^\circ$  verengt. Dementsprechend resultiert ein auf  $131.9^\circ$  aufgeweiteter NBC-Bindungswinkel. Die Anpassung des Boratoms an den optimalen Bindungswinkel eines Pentagons ist nicht ungewöhnlich. Im 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (6)<sup>11)</sup> beträgt der NBN-Bindungswinkel  $111^\circ$ , im 1,4-Dimethyl- $\Delta^2$ -1,2,3,4,5-tetrazaborolin<sup>12)</sup> (7)  $110.8^\circ$ , im 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan<sup>13)</sup> (8)  $117.7^\circ$  und im analogen Dichlorderivat 9<sup>14)</sup>  $121.7^\circ$ .



<sup>10)</sup> Herrn Dr. A. Huttner, Techn. Univ. München, danken wir für die Überlassung der Rechenprogramme.

<sup>11)</sup> H. M. Seip, R. Seip und K. Niedenzu, *J. Mol. Struct.* **17**, 361 (1973).

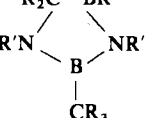
<sup>12)</sup> S. H. Bauer, C. H. Chang und R. F. Porter, *Inorg. Chem.* **8**, 1677 (1969).

<sup>13)</sup> H. M. Seip und R. Seip, *Acta Chem. Scand.* **27**, 15 (1973).

<sup>14)</sup> A. Almenningen, H. M. Seip und P. Vassbotn, *Acta Chem. Scand.* **27**, 21 (1973).

Auch die N-Atome in **4** kann man als nahezu vollständig  $sp^2$ -hybridisiert ansehen, denn die Winkelsumme liegt sehr nahe bei  $360^\circ$ . Der endocyclische NNB-Winkel weicht vom  $120^\circ$ -Idealwinkel im Mittel um  $6.6^\circ$  ab, also weniger als der des Bors. Sehr klein ist mit  $93^\circ$  der BSB-Bindungswinkel. Der dazu analoge Bindungswinkel BSC in Methylthioborane wurde in  $B(SCH_3)_3$  zu  $104^\circ$ <sup>15)</sup>, in  $(CH_3)_2BSCH_3$  zu  $107^\circ$ <sup>16)</sup> ermittelt. In den beiden Fünfringsystemen **8** und **9** sinkt der BSB-Bindungswinkel auf  $101.6^\circ$  bzw.  $96.9^\circ$  ab, erreicht aber jenen in **4** noch nicht. Der BSB-Bindungswinkel in **4** entspricht dem HSH-Winkel in  $H_2S$ . Dies legt nahe, daß der Schwefel zum Aufbau der BS-Bindung p-Orbitale einbringt. Der Vergleich der Fünfringsysteme **8**, **9** und **4** zeigt, daß sich vor allem der BSB-Bindungswinkel den geometrischen Verhältnissen in diesen Ringsystemen anpaßt. Die Länge der S-S-Bindung in **8** und **9** einerseits und der N-N-Bindung in **4** andererseits bestimmen diese Adaption.

Tab. 3. Bindungslängen verschiedener Borane und cyclischer Borverbindungen

Verbindung	B-C [Å]	Verbindung	B-S [Å]	Verbindung	B-N [Å]
$(CH_3)_2B_2S_3$ <sup>13)</sup> <b>8</b>	1.569	<b>8</b> <sup>13)</sup>	1.803	$CIB(NCH_3CH_2)_2$ <sup>10)</sup> <b>6</b>	1.413
$(CH_3)_2BSCH_3$ <sup>16)</sup>	1.57	$(CH_3)_2BSCH_3$ <sup>16)</sup>	1.78	$HB(NCH_3N)_2$ <sup>12)</sup> <b>7</b>	1.413
$[(CH_3)_2BS]_2$ <sup>17)</sup>	1.57	$[(CH_3)_2BS]_2$ <sup>17)</sup>	1.805	$(CH_3NBH)_3$ <sup>23)</sup>	1.42
$B(CH_3)_3$ <sup>18)</sup>	1.56	$CH_3B(SCH_3)_2$ <sup>17)</sup>	1.797	$R_2C-BR$ <sup>b) 24)</sup>	1.421
$(CH_3)_2BF$ <sup>19)</sup>	1.55	$B(SCH_3)_3$ <sup>15)</sup>	1.805		1.433
$CH_3BF_2$ <sup>19, 20)</sup>	1.60	$[HSBS]_3$ <sup>22)</sup>	1.807	$Cl_2BN(CH_3)_2$ <sup>25)</sup>	1.379
$(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ <sup>21)</sup>	1.65 <sup>a)</sup>	$Cl_2B_2S_3$ <sup>14)</sup> <b>9</b>	1.813		
			1.794	$(CH_3)_2BN(CH_3)_2$ <sup>21)</sup>	1.42 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Gemittelte Abstände.

<sup>b)</sup>  $R = C_2H_5$ ,  $R' = C_6H_4Cl$ .

Unter den Bindungslängen in **4** fallen die sehr kurzen B-C-Bindungsabstände und die normale N-N-Bindungslänge auf. Zum Vergleich dienen die in der Tab. 3 zusammengetragenen Daten. Hieraus wird ersichtlich, daß in Methylboranen der B-C-Abstand im Mittel 1.57 Å beträgt. Dieser Wert entspricht der Summe der Kovalenzradien von C und

<sup>15)</sup> R. Johansen, E. W. Nilssen, M. Seip und W. Siebert, Acta Chem. Scand. **27**, 3015 (1973).

<sup>16)</sup> K. Brendhaugen, E. W. Nilssen und H. M. Seip, Acta Chem. Scand. **27**, 2965 (1973).

<sup>17)</sup> H. M. Seip, unveröffentl. Untersuchungen, zit. bei W. Siebert, Chem.-Ztg. **98**, 479 (1974).

<sup>18)</sup> H. A. Levy und L. O. Brockway, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2085 (1937).

<sup>19)</sup> S. H. Bauer und J. M. Hastings, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2686 (1942).

<sup>20)</sup> R. E. Naylor jr. und E. B. Wilson jr., J. Chem. Phys. **26**, 1057 (1957).

<sup>21)</sup> J. G. Bullen und N. H. Clark, J. Chem. Soc. A **1970**, 992.

<sup>22)</sup> W. Schwarz, H. D. Hausen, H. Hess, M. Mandt, W. Schmelzer und B. Krebs, Acta Crystallogr. **B29**, 2029 (1973).

<sup>23)</sup> K. P. Coffin und S. H. Bauer, J. Phys. Chem. **59**, 193 (1955).

<sup>24)</sup> W. E. Streit und C. C. Tsai, Acta Crystallogr. **B26**, 835 (1970).

<sup>25)</sup> F. B. Clippard jr. und L. S. Bartell, Inorg. Chem. **9**, 2439 (1970).

B ( $0.77 + 0.80 = 1.57 \text{ \AA}$ ). Berechnungen der BC-Bindungsordnungen in **4** nach dem CNDO/S-Verfahren<sup>26)</sup> weisen diese Bindungen als Einfachbindungen aus<sup>27)</sup>.

Die BS-Bindungslängen in **4** liegen mit  $\approx 1.80 \text{ \AA}$  im Bereich der bisher bekannt gewordenen. Sie entsprechen dem für das Fünfringsystem des Trithiadiborolan gefundenen. Da in der Reihe  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$  ein zunehmender  $\pi$ -Bindungsanteil in der BS-Bindung PE-spektroskopisch nachweisbar ist<sup>28)</sup> und damit eine Verkürzung der BS-Abstände einhergeht, wird auch für die in **4** vorliegenden BS-Bindungen ein Doppelbindungsanteil wahrscheinlich<sup>29)</sup>.

Auch der Bor-Stickstoff-Bindungsabstand in **4** ist mit  $1.42 \text{ \AA}$  kurz und entspricht dem der Bisaminoborane, Borazine und Diazaborolidine. Jedoch liegt in **4** ein CB(N)S-System vor. Von Monoaminoboranen sind der sehr kurze BN-Abstand in  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  ( $1.38 \text{ \AA}$ ) und der längere in  $(\text{CH}_3)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$  ( $1.42 \text{ \AA}$ ) bekannt. In beiden ist die B–N-Bindungsordnung  $> 1$ . Da nach <sup>11</sup>B- und <sup>14</sup>N-Kernresonanzuntersuchungen<sup>30)</sup> in Alkylthio-(amino)boranen die BN-Bindung mehr zur Rückbindung unter Abbau des Elektronendefizits am B-Atom beiträgt als die BS-Rückbindung, spricht der BN-Abstand in **4** ebenfalls für eine BN-Bindungsordnung  $> 1$ . Die Planarität zweier CBNBC-Teilstrukturen in **4** belegt dies ebenfalls.

Der N–N-Bindungsabstand von **4** hat sich im Vergleich zu Hydrazin ( $1.449 \text{ \AA}$ )<sup>31)</sup> oder 1,2-Dimethylhydrazin ( $1.45 \pm 0.03 \text{ \AA}$ )<sup>32)</sup> praktisch nicht verändert. Dies ist insofern ungewöhnlich als die Geometrie die beiden N-Atome als  $\text{sp}^2$ -hybridisiert ausweist und damit eine Abstandsverkürzung im Vergleich zu Hydrazin verbunden sein müßte. Als Beispiel hierfür steht das 1,2-Diformylhydrazin mit einem N–N-Abstand von  $1.392 \pm 0.007 \text{ \AA}$ <sup>33)</sup>. Auch das annähernd planare 3,6-Dibrom-1,3a,4,6a-tetrazapentalen<sup>34)</sup> enthält einen kurzen N–N-Abstand von  $1.36 \text{ \AA}$  für die beiden verbrückenden N-Atome. Offenbar kompensiert die abstoßende Wechselwirkung der „freien“ Elektronenpaare an den beiden N-Atomen in **4** die durch  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung zu erwartende Abstandsverkürzung.

Eine planare Struktur sollte man für die Gerüstatome  $\text{C}_2\text{BNBC}_2$  von Diborylaminen  $\text{R}_2\text{B}–\text{NR}'–\text{BR}_2$  erwarten, jedoch liegt noch keine Strukturanalyse eines Diborylamin dieses Typs vor. **4** enthält zwei Diborylamin-Einheiten, die über eine gemeinsame N–N-Bindung miteinander verknüpft sind. Die beiden CBNBC-Ebenen stehen in einem Winkel von  $18^\circ$  (vgl. Abb. 1) zueinander. Sie sind außerdem über die Schwefelatome miteinander verbunden. Der Bindungswinkel an den S-Atomen legt nahe, daß ein p-Elektronenpaar

<sup>26)</sup> J. Kroner, D. Proch, W. Fuss und H. Bock, *Tetrahedron* **28**, 1585 (1972); J. Del Bene und H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.* **48**, 1807, 4050 (1968).

<sup>27)</sup> Ein kurzer BC-Abstand liegt auch im  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex des Benzothiadiborols vor. Privatmitteil. von Prof. Dr. W. Siebert, Univ. Marburg.

<sup>28)</sup> J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **26B**, 416 (1973).

<sup>29)</sup> Aus den nach <sup>26)</sup> durchgeführten Berechnungen folgt eine Bindungsordnung von  $\approx 1.4$ . Diese werden zusammen mit dem PE-Spektrum von **4** und weiteren Borabicyclo[3.3.0]octanen publiziert.

<sup>30)</sup> H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **106**, 1145 (1973).

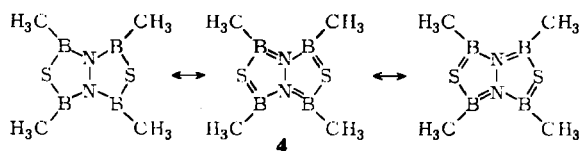
<sup>31)</sup> Y. Morino, T. Jigimina und Y. Murata, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 46 (1960).

<sup>32)</sup> W. Beamer, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2979 (1948).

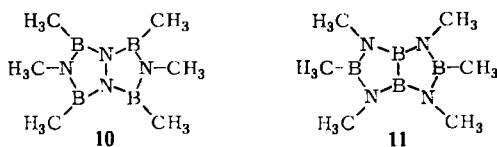
<sup>33)</sup> Y. Tomice, C. H. Koo und I. Nitta, *Acta Crystallogr.* **11**, 774 (1958).

<sup>34)</sup> M. Brusani, W. Fedeli, G. Giacomello und A. Vaciano, *Chem. Ber.* **96**, 1840 (1963). In der Arbeit ist die Abweichung der Atomlagen von der besten Ebene nur für 2C-Atome, nicht aber für die übrigen Atome aufgeführt. Bindungswinkel sind ebenfalls nicht zu entnehmen.

je S-Atom zum Aufbau von  $\pi$ -Bindungen zusätzlich zu den p-Elektronenpaaren an den N-Atomen zur Verfügung steht. Dementsprechend kann man **4** als ein bicyclisches  $8\pi$ -Elektronensystem betrachten und im Sinne von VB-Strukturen beschreiben:



Die  $D_2$ -Symmetrie von **4** belegt aber, daß zwar eine Tendenz zur Bildung eines total-planaren Bicyclus besteht, die Planarität als Folge der Abstoßung der freien Elektronenpaare des Stickstoffs jedoch nicht erreicht wird. Dennoch ermöglicht auch die gefundene Geometrie in **4** eine gute Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronenpaare. Es kommt dadurch zu einer recht günstigen Ladungsverteilung<sup>29)</sup>. **4** und seine Struktur weisen formale Analogien zum Pentalen auf. Jedoch ist dieses carbocyclische  $8\pi$ -Elektronensystem im Gegensatz zu **4** in Form des 1,3,5-Tri-*tert*-butyl-Derivates nicht unerwartet planar<sup>35)</sup>. Auch in den Rutheniumkomplexen des Pentalens findet sich ein planarer Carbobicyclus<sup>36)</sup>. Im Hinblick auf die Struktur von **4** und der aus PE-spektroskopischen Daten folgenden  $D_{2d}$ -Symmetrie des Hexamethyl-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborins<sup>37)</sup> wird man auch für **10**<sup>38)</sup> eine zu **4** analoge, aplanare Struktur erwarten dürfen, während das dazu isomere **11** im festen Zustand planar sein könnte.



Alle Berechnungen wurden auf der Rechenanlage des Leibniz-Rechenzentrums der Universität München durchgeführt. Die Strukturfaktorliste kann bei den Autoren angefordert werden. Herrn Dipl.-Chem. D. Nölle danken wir für die Kristalle von **4**. Dank gilt auch dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>35)</sup> K. Hafner und H. U. Süss, *Angew. Chem.* **85**, 626 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 575 (1973).

<sup>36)</sup> J. A. K. Howard, S. A. R. Knox, V. Riera, F. G. A. Stone und P. Woodward, *J. C. S. Chem. Commun.* **1974**, 452.

<sup>37)</sup> J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, *Z. Naturforsch.* **29B**, 476 (1974).

<sup>38)</sup> D. Nölle und H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **27B**, 1425 (1972).