

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

## Die Hydrazinolyse von Methylbis(methylthio)boran: Borylhydrazine und ihre Konformation<sup>2)</sup>

Dieter Nölle und Heinrich Nöth\*

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

Eingegangen am 13. April 1977

Die Solvolyse von  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) mit  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$  (**2**) verläuft über  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**3**) zu  $\text{CH}_3\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  (**4**), wobei selbst bis 150°C keine Cyclocondensation von **3** zum *N,N',N''*-Tris(dimethylamino)borazin **5** erfolgt. Im Gegensatz dazu findet man im System  $1/\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$  keine Analogprodukte. Vielmehr führt die Umsetzung rasch zum Hexamethyltetrazadiborin **12** oder Bis[(methyl-methylthioboryl)methylhydrazino]methylboran **13**, das erst bei 160°C mit **1** zum Bis(boryl)hydrazin **10** abgebaut wird. Im System  $1/\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2$  ließ sich als einziges Solvolyseprodukt der 6π-Fünfringheterocyclus **15** isolieren. – Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Hydrazinoborane **10** und **13** sind komplex und zeigen, daß mehrere Konformere vorliegen.

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

### The Hydrazinolysis of Methylbis(methylthio)borane: Borylhydrazines and Their Conformation<sup>2)</sup>

The solvolysis of  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) by  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$  (**2**) proceeds via  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**3**) to give  $\text{CH}_3\text{B}[\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  (**4**). No cyclocondensation of **3** occurs up to 150°C to yield a *N,N',N''*-tris(dimethylamino)borazine **5**. In contrast, no analogous products were observed in the system  $1/\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$ . Here rapid reactions lead to hexamethyltetrazadiborine **12** or to the bis(borylhydrazino)borane **13** which in turn reacts with **1** only at 160°C yielding the bis(boryl)hydrazine **10**. Finally in the system  $1/\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2$  only the 6π-five membered triazadiborolidine **15** could be detected and isolated. – The <sup>1</sup>H NMR spectra of the hydrazinoboranes **10** and **13** are complex and indicate the presence of several conformers.

1,2,4,5,3,6-Tetrazadiborine zeichnen sich durch hohe Reaktivität aus<sup>2-10)</sup>. Verantwortlich dafür ist die Twistkonformation<sup>11, 12)</sup> dieses 8π-Elektronensystems, die in

<sup>1)</sup> IXC. Mittel.: H. Nöth und U. Schuchardt, J. Organomet. Chem. **134**, 297 (1977).

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation D. Nölle, Univ. München 1975.

<sup>3)</sup> W. Winterstein, Dissertation, Univ. München 1976.

<sup>4)</sup> P. Pommerening, Staatsexamensarbeit, Univ. München 1976.

<sup>5)</sup> H. Nöth und W. Regnet, Chem. Ber. **102**, 2241 (1969).

<sup>6)</sup> J. J. Miller und F. A. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **90**, 218 (1968).

<sup>7)</sup> J. J. Miller, J. Organomet. Chem. **24**, 595 (1970).

<sup>8)</sup> J. J. Miller und F. A. Johnson, Inorg. Chem. **9**, 69 (1970).

<sup>9)</sup> K. Niedenzu, H. Beyer und J. W. Dawson, Inorg. Chem. **1**, 738 (1962).

<sup>10)</sup> B. M. Mikhailov und T. K. Kozminkaya, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1965**, 439 [Chem. Abstr. **63**, 623 b (1965)].

<sup>11)</sup> J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 476 (1974).

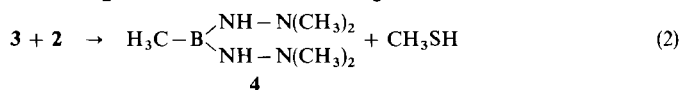
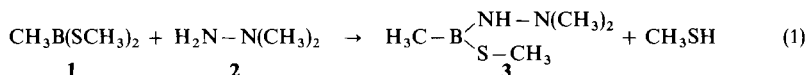
<sup>12)</sup> J. Huffman, H. Fußstetter und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 289 (1976).

Reaktionen vom Additions-Eliminierungstyp energetisch günstige Übergangszustände ermöglicht. Zudem unterliegt insbesondere das Hexamethylderivat **12** einer Redoxreaktion, die unter Ringkontraktion zu Pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin<sup>2)</sup> führt. Daher erhält man bei der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  mit  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$  kein reines **12**<sup>13)</sup>. Ein geeignetes Verfahren zur Darstellung von **12** fanden wir in der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) mit  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$  (**11**). In diesem Zusammenhang untersuchten wir das System **1/11** eingehender, sowie weitere Hydrazinolyse von **1**.

### Reaktionen von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Substitutionsreaktionen an Boran-Derivaten  $\text{BX}_3$  laufen im allgemeinen nach dem Additions-Eliminierungsmechanismus ab. Dies trifft auch für die Umsetzung von Mercaptoboranen mit polaren Reagentien zu<sup>14)</sup>. Die Isolierung von Pyridin- und Trimethylamin-Addukten der Methylthioboran-Reihe  $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}(\text{SCH}_3)_n$  erhärtet diese Annahme<sup>15)</sup>.

Bei der 1:1-Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) mit  $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**2**) läßt sich kein bei Raumtemperatur stabiles Addukt fassen<sup>16)</sup>. Die Lösung enthält nach Entfernen von  $\text{CH}_3\text{SH}$  die Verbindungen **1**, **3** und **4** im Molverhältnis 1 : 2 : 1, das sich nach dreitägigem Stehenlassen nach 1 : 8 : 1 veränderte. Demnach reagiert nach (1) entstehendes **3**



etwa ebenso rasch wie **1** mit **2**. Jedoch ist **3** das energieärmste Produkt im System **1/3/4**, wie die bei Raumtemperatur langsam ablaufende Komproportionierung nach (3) lehrt.

Beim Erhitzen des Gemisches auf 100°C oder von **3** auf 150°C wird kaum  $\text{CH}_3\text{SH}$  frei; eine Cyclokondensation von **3** zum *N*-Dimethylaminoborazin-Derivat **5** unterbleibt<sup>17)</sup>.

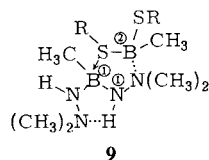
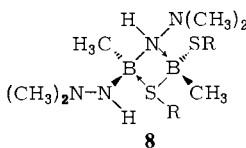
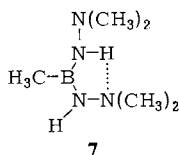
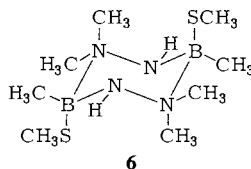
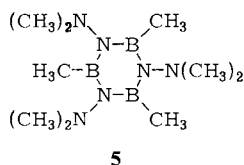
<sup>13)</sup> H. Nöth und W. Regnet, Chem. Ber. **102**, 167 (1969).

<sup>14)</sup> B. M. Mikhailov, Prog. Boron Chem. **3**, 313 (1970).

<sup>15)</sup> N. Nöth und U. Schuchardt, Chem. Ber. **107**, 3104 (1974).

<sup>16)</sup> In der Kälte (-78°C) fällt aus einer Etherlösung ein farbloses Produkt aus, bei dem es sich um das Addukt handeln könnte.

<sup>17)</sup> Unter diesen Bedingungen entstehen Borazin-Derivate leicht aus Thioboranen und Aminen, vgl. B. M. Mikhailov, T. K. Kozminskaya, N. S. Fedotov und V. A. Dorokhov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **127**, 1023 (1957) [Chem. Abstr. **54**, 514g (1960)]. Die Ursache für die erschwerte Borazin-Bildung könnte in einer ungünstigen Orientierung im Additionsschritt liegen, der wegen der basischen  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe nach  $\text{>B}-\text{NH}-\text{NR}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{B}}-\text{NH}-\text{NR}_2$  und nicht in der für die Eliminierung erforderlichen Orientierung  $\text{>B}-(\text{R}_2\text{N})\text{NH} \cdot \overset{\cdot}{\text{B}}-\text{NH}-\text{NR}_2$  zu erfolgen scheint.



**3** erstarrt bei längerem Stehenlassen als Folge einer Oligomerisierung, die durch Erhitzen leicht rückgängig gemacht werden kann. Wahrscheinlich liegt das Dimere **6** vor, mit dem die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten verträglich sind. Man beobachtet zwei magnetisch verschiedene  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppen, die im Vergleich mit **3** zu tieferem Feld verschoben sind und so den Ammoniumcharakter ihres Stickstoffatoms anzeigen. Die axiale Stellung der  $\text{CH}_3\text{S}$ -Gruppe und damit die äquatoriale der  $\text{B}-\text{CH}_3$ -Gruppe nehmen wir auf Grund der zu erwartenden geringeren van der Waals-Spannung an. Diese Konfiguration ist jedoch experimentell nicht eindeutig gesichert. Das  $\text{NH}$ -Proton von **6** konnten wir im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht mit Sicherheit erkennen. Die NMR-Daten von **3** und **6** finden sich in Tab. 1. Sie zeigen, daß auch **3** in zwei Konformeren vorliegt, da zwei Signale für die  $\text{CH}_3\text{B}$ -Protonen auftreten. Jedoch fanden wir keine Signalaufspaltungen für die übrigen Gruppen sondern lediglich eine Verbreiterung bei den  $\text{CH}_3\text{S}$ -Protonen, so daß eine gehinderte Rotation um die  $\text{B}-\text{S}$ -Bindung zusätzlich zu jener um die  $\text{B}-\text{N}$ -Bindung dieses Phänomen erklären könnte. Bei  $100^\circ\text{C}$  war diese Aufspaltung der  $\text{CH}_3\text{B}$ -Signale nicht mehr erkennbar.

Tab. 1. NMR-Daten von monomerem (**3**) und dimerem (**6**)  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  bei  $30^\circ\text{C}$

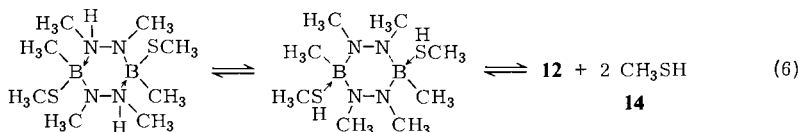
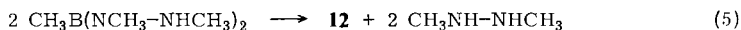
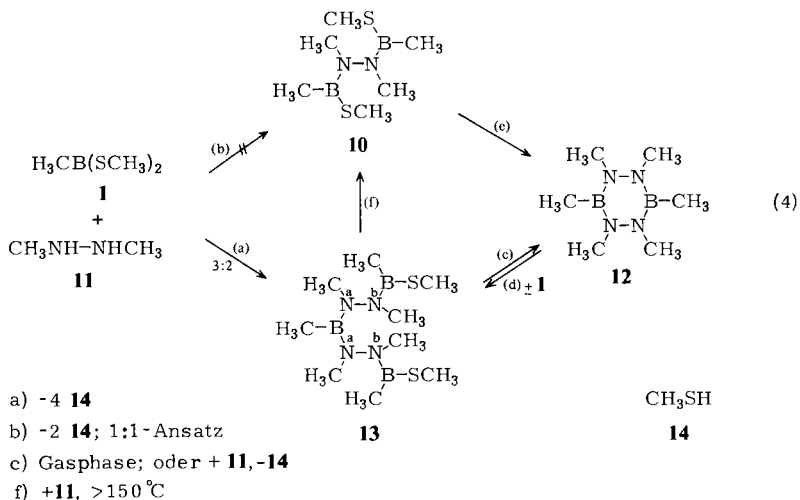
	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^1\text{H}$		
		$\text{CH}_3\text{B}$	$\text{CH}_3\text{S}$	$\text{CH}_3\text{N}$
<b>3</b>	43.9	0.53/0.39(1)	2.00(1) breit	2.41(2)
<b>6</b>	11.0	0.40(1)	2.04(1)	2.70/2.78(1.1)

Warum erfolgt die Komproportionierung von **1** mit **4** so langsam? Als Ursache sehen wir eine „falsche“ Orientierung im Adduktstadium an. In **4** ist die bevorzugte Konformation durch **7** gegeben, d. h. begünstigt ist eine Säure-Base-Wechselwirkung mit **1** über eine Dimethylaminogruppe gemäß **9**; dies ist der Einstellung des komproportionierungsgünstigen Übergangszustandes **8** abträglich. Der langsame Ligandenaustausch zu **3** ist daher verständlich. Dieser könnte auch von **9** ausgehen, da bei vierfach koordiniertem Bor-Atom (**1**) das N-Atom (**1**) über ein freies Elektronenpaar verfügt, das den nucleophilen Angriff am Bor-Atom (**2**) erlaubt, der aber sterisch und ohne vorherige  $\text{B}-\text{S}$ -Bindungstrennung sehr erschwert ist.

### Reaktionen von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit $\text{CH}_3\text{HN}-\text{NHCH}_3$

Wir zeigten früher, daß die 1:1-Reaktion von  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) mit dem Dimethylhydrazin **11** zu **12** führt, wobei das Diborylhydrazin **10** als Zwischenprodukt angesehen wurde<sup>18</sup>). Dieses muß und kann nicht das einzige sein, denn die Reaktion zwischen zwei bifunktionellen Verbindungen läßt eine Vielzahl von Produkten erwarten.

Die Ergebnisse einer eingehenderen Untersuchung faßt der Überblick (4) zusammen:



Fügt man **11** langsam zu **1** im Molverhältnis 1:2 hinzu, entfernt danach entstandenes  $\text{CH}_3\text{SH}$  (**14**), so resultiert das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Abb. 1a. Die Signale wurden ursprünglich<sup>18</sup>) den drei Verbindungen **1** ( $d_1, d_2$ ), **12** ( $c_1, c_4$ ) und **10** ( $c_2, c_3, c_4$ ) zugeordnet, zumal auch drei  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale ( $\delta^{11}\text{B} = 66.7, 45.5$  und  $31.1$  im Verhältnis 1:2:1) beobachtet wurden. Eine 1:2-Mischung von **12** mit **1** lieferte ein mit Abb. 1a identisches  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Bei der Destillation (10–20 Torr) läßt sich das leichterflüchtige **1** abtrennen und **12** im Rückstand anreichern, und die Zugabe eines primären Amins zum „Gleichgewichtsgemisch“ führte neben **14** in hohen Ausbeuten zu 1,2,4,3,5-Triaza-diborolidinen<sup>18, 19</sup>).

<sup>18</sup>) D. Nölle und H. Nöth, *Angew. Chem.* **83**, 112 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 126 (1971).

<sup>19</sup>) D. Nölle und H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **27**, 1425 (1972).

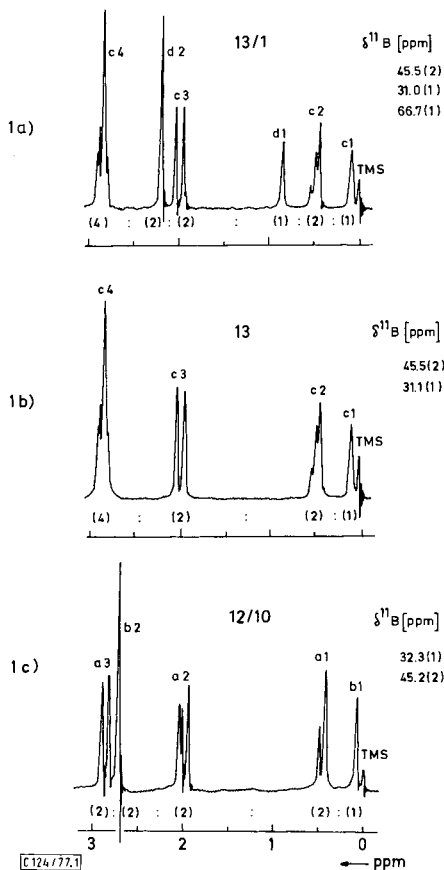


Abb. 1. a) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des von CH<sub>3</sub>SH befreiten Reaktionsprodukts von CH<sub>3</sub>NH–NHCH<sub>3</sub> (**11**) mit 2 Moläquiv. CH<sub>3</sub>B(SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**1**). Es resultiert ein Gemisch von **13** (Signale von c<sub>1</sub>–c<sub>4</sub>) mit **1** (Signale d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>)

b) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von reinem **13** (ohne Lösungsmittel)

c) <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer Mischung von **12** (Signale b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>) mit **10** (Signale a<sub>1</sub>–a<sub>3</sub>) zum Nachweis, daß sich bei Raumtemperatur kein Gleichgewicht  $2\ 10 \rightleftharpoons 12 + 2\ 1$  einstellt

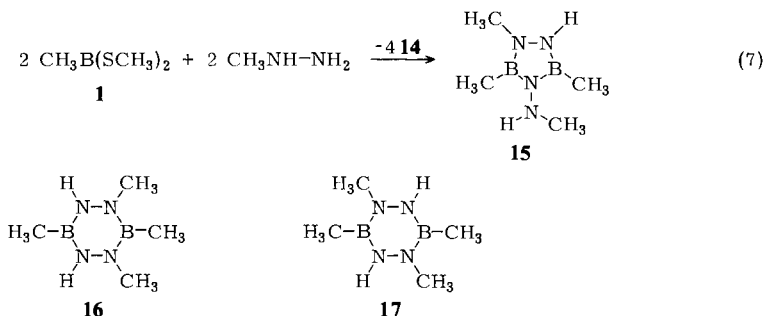
Die obige Zuordnung hielt jedoch einer genaueren Überprüfung nicht stand. So ließ sich etwa keine Verschiebung des „Gleichgewichts“ ( $2\ 10 \rightleftharpoons 12 + 2\ 1$ ) in Richtung von **12** mit steigender Verdünnung nachweisen. Ebenso wenig war eine Temperaturabhängigkeit bis 140°C mit Ausnahme eines Verlustes an Feinstruktur der Signale c<sub>2</sub>, c<sub>3</sub> und c<sub>4</sub> erkennbar. Ab 150°C gewann jedoch c<sub>2</sub> stark an Intensität, während jene von c<sub>1</sub>, d<sub>1</sub> und d<sub>2</sub> zurückgingen und bei 160°C letztlich das Spektrum der Abb. 2b entsteht. Es ist **10** zuzuordnen (s.w.u.), das sich quantitativ bildet, unzersetzt destilliert und auch bei Raumtemperatur stabil ist und nicht zu **1** und **12** rückreagiert. Sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zeigt Abb. 2a. Der Vergleich mit Abb. 1a demonstriert eindeutig, daß **10** nicht Zwischenprodukt der Umsetzung von **1** mit **11** bei Raumtemperatur sein kann. Die Signale c<sub>1</sub>–c<sub>4</sub> in Abb. 1a kennzeichnen das Bis(borylhydrazino)boran **13**

(s. w. u.), das in reiner Form bei der Umsetzung nach (4a)<sup>20)</sup> auch bei 1-Überschuß bis 150°C nicht zu **10** weiterreagiert<sup>21)</sup>. **13** bildet sich praktisch quantitativ auch nach (4d).

Die Verbindung  $\text{CH}_3\text{B}(\text{NCH}_3-\text{NHCH}_3)_2$  ließ sich ebensowenig wie  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)-(\text{NCH}_3-\text{NHCH}_3)$  als Intermediat bei der Umsetzung von **1** mit **11** nachweisen. Verantwortlich dafür ist wohl, daß das Gleichgewicht (5) ganz auf der rechten Seite liegt. Zwar entsteht bei der Umsetzung von **1** mit **11** ein festes Produkt der Zusammensetzung  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)(\text{NCH}_3-\text{NHCH}_3)$ . Dabei handelt es sich aber sehr wahrscheinlich um dessen Dimeres, da es auch aus **12** und  $\text{CH}_3\text{SH}$  dargestellt werden kann. Die Frage, welches der beiden Tautomeren vorliegt oder begünstigt ist, war NMR-spektroskopisch nicht zu entscheiden. Dieses „Dimere“ zersetzt sich beim Erwärmen i. Vak. zu **12** und  $\text{CH}_3\text{SH}$ . Desgleichen bewirkt Ether seine Zersetzung.

### Reaktionen von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ mit $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2$

Bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2$  in Ether fällt bei  $-60^\circ\text{C}$  ein unlösliches Produkt aus, mutmaßlich das 1:1-Addukt, das sich ab  $-20^\circ\text{C}$  unter  $\text{CH}_3\text{SH}$ -Bildung zu **15** zersetzt, ohne daß sich  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ein Zwischenprodukt nachweisen läßt. Anstelle von **15** könnten auch die Isomeren **16** und **17** entstehen<sup>23)</sup>. Die NMR-spektroskopischen Daten von **15** schließen aber eine Tetrazadiborin-Struktur eindeutig aus<sup>24)</sup>, wie Vergleiche mit authentischen Tetrazadiborinen, z. B. **12**, belegen.



<sup>20)</sup> Daß **13** kein Gemisch von **12** mit **10** sein kann, geht auch daraus hervor, daß bei Zugabe von  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  die Signale unverändert bleiben und nur zusätzlich die des Mercaptoborans hinzukommen. In Benzol-Lösung beobachtet man allerdings eine geringe Abnahme der Signalaufspaltungen sowie Signalverbreiterungen, ein Hinweis auf einen Austausch zwischen **1** und **13** und das postulierte Gleichgewicht (4c)(4d).

<sup>21)</sup> Die Reaktion von **1** mit **11** zu **10** ist kinetisch gehemmt, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, da **1** hierzu am N-Atom a in **13** angreifen muß. Zudem ist zu erwarten, daß die N-Atome in **13** weniger basisch als in **12** sind<sup>22)</sup>. Diese Verhaltensweise ist auch auf Grund der ausbleibenden Cyclokondensation von **3** verständlich.

<sup>22)</sup> Damit in Übereinstimmung steht die relativ hohe Flüchtigkeit von **13**. Bei 150°C zersetzt sich **13** irreversibel. Nun wird **10** nachweisbar, jedoch nicht mehr **12**, das unter diesen Bedingungen bereits in das Pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin übergeht<sup>2)</sup>.

<sup>23)</sup> Das Produkt der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  wurde als **17** formuliert<sup>13)</sup>. Da jedoch seine NMR-Daten mit dem nach (7) erhaltenen **15** übereinstimmen, fallen nach beiden Verfahren Triazadiborolidine an. Wahrscheinlich haben die aus Aminoboranen und primären Hydrazinen hergestellten und als Sechsringe formulierten Verbindungen<sup>13)</sup> alle die Struktur von *N*-Amino-triazadiborolidinen.

<sup>24)</sup> Diese Daten diskutieren wir in einer der folgenden Arbeiten. Hier sei auf die Diskussion in Lit.<sup>2,3)</sup> hingewiesen.

## Isomere und Konformation

Aminoborane vom Typ  $R_2BNR'R''$  besitzen ein planares Atomgerüst. In Übereinstimmung mit dem Doppelbindungscharakter der BN-Bindung in diesen Verbindungen ist die Rotation um die BN-Bindung gehindert. Dementsprechend beobachtet man zwei verschiedene Signale für die beiden nichtäquivalenten Gruppen R. Analoges trifft auch für Aminoborane  $R'(X)BNR_2$  zu, und zu diesem Typ zählen auch die beiden Hydrazinoborane **10** und **13**.

**10** besteht aus den zwei Molekülhälften  $CH_3(CH_3S)B-N(CH_3)-$ . Sie können in **10** gemäß Abb. 2 in *syn/syn*-, *anti/syn*- und *anti/anti*-Form vorliegen. Dabei wird angenommen, daß die Rotation um die N-N-Achse zwar frei ist, die *gauche*-Konformation mit orthogonaler Stellung der  $p_z$ -Elektronenpaare an den benachbarten N-Atomen aber energetisch bevorzugt ist<sup>25)</sup>. Statistisch sollte der *syn/anti*-Form doppeltes Gewicht

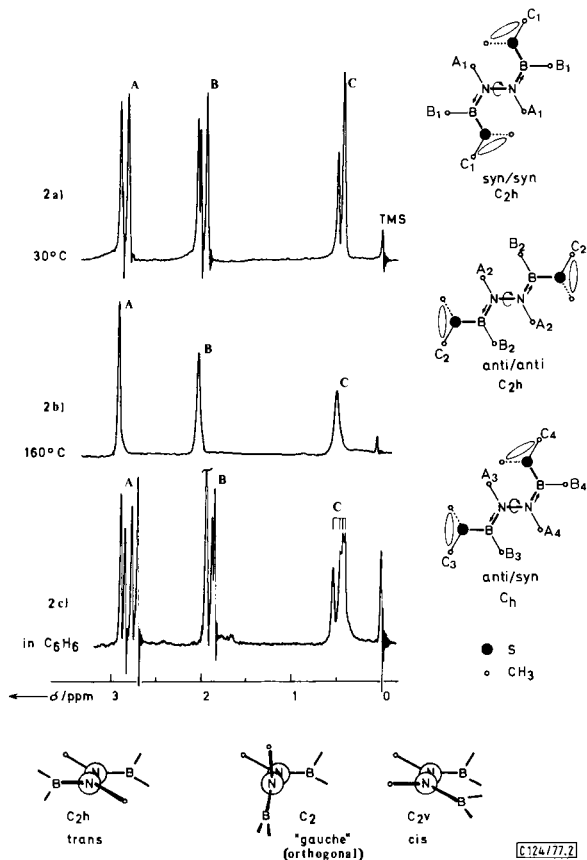


Abb. 2.  $^1H$ -NMR-Spektren von **10**; a) bei  $30^\circ C$  in Reinsubstanz; b) bei  $160^\circ C$ ; c) in Benzol bei  $30^\circ C$  (A =  $CH_3N$ -Gruppe, B =  $CH_3S$ -Gruppe, C =  $CH_3B$ -Gruppe)

<sup>25)</sup> Nach He(I)-PE-Spektren stehen in  $(CH_3)_2B-NCH_3-NCH_3-B(CH_3)_2$  die beiden Aminoborane-Hälften orthogonal zueinander<sup>2)</sup>. Eine analoge Konformation sollte daher auch für **10** wahrscheinlich sein.

gegenüber den beiden anderen Formen zukommen, und demgemäß sollte man drei Isomere beobachten. Abb. 2 zeigt einige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Die  $\text{CH}_3\text{N-}$ ,  $\text{CH}_3\text{S-}$  und  $\text{CH}_3\text{B-}$ Gruppen sind in den Molekülhälften der *syn/anti*-Form nicht identisch und gemäß dem angegebenen Schema in  $\text{A}_3/\text{A}_4$ ,  $\text{B}_3/\text{B}_4$  und  $\text{C}_3/\text{C}_4$  mit jeweils gleicher Aufenthaltswahrscheinlichkeit aufgespalten. Folglich sollten für jede der drei  $\text{CH}_3$ -Protonentypen vier Signale beobachtbar werden ( $\text{A}_{1-4}$ ,  $\text{B}_{1-4}$ ,  $\text{C}_{1-4}$ ), mit gleicher Intensität, falls kein Isomeres bevorzugt ist. In Benzol (Abb. 2c) wird diese Aufspaltung gefunden, allerdings fallen zwei  $\text{CH}_3\text{S-}$ Signale hier praktisch zusammen (bei 10facher Dehnung findet man zwei Signale für das „verdoppelte“ Signal mit  $\Delta = 0.5$  Hz). In reinem **10** findet man zwar jeweils drei Signale für die  $\text{CH}_3\text{N-}$  und  $\text{CH}_3\text{S-}$ Gruppen; die Breite der  $\text{CH}_3\text{B-}$ Signale läßt aber nur 2 verschiedene  $\text{CH}_3\text{B-}$ Gruppen erkennen. Bei  $160^\circ\text{C}$  liegt freie Rotation vor. Dementsprechend zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 2b) jeweils nur ein Signal für jede  $\text{CH}_3\text{X-}$ Gruppe. Koaleszenz erfolgt bei  $\approx 155^\circ\text{C}$ . Diese hohe Temperatur ist sicher kein Indiz für eine besonders starke  $\text{BN-}\pi$ -Bindung, sondern für starke sterische Hinderung, worauf auch Kalottenmodelle hinweisen.

Für die Signalaufspaltungen ist es unerheblich, ob die Isomeren in ekliptischer (*cis-*, *trans-*) oder gestaffelter (*gauche-*)Konformation vorliegen. Sterische Überlegungen sprechen zusammen mit dem PE-Befund<sup>25)</sup> am permethylierten Diborylhydrazin für eine geringe Bevorzugung der *anti-gauche*-Form. Allerdings ist eine definitive Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale noch nicht möglich.

Naturgemäß bietet sich das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **13** als ein komplexeres System an (vgl. Abb. 3). Es sind zwar die Signale der  $\text{CH}_3\text{N-}$ ,  $\text{CH}_3\text{S-}$  und  $\text{CH}_3\text{B-}$ Gruppen klar getrennt. Eine Zuordnung zu einzelnen Isomeren und Konformeren ist aber nicht möglich.

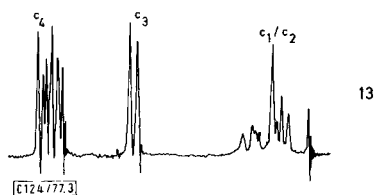


Abb. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{CH}_3\text{B}(\text{NCH}_3-\text{NCH}_3-\text{BCH}_3(\text{SCH}_3))_2$  **13**

Von den drei Borzentren in **13** sind zwei äquivalent und es liegen  $2 \times 2$  voneinander unabhängige  $\text{BN}$ -Bindungen vor. Von den zu erwartenden 16 Isomeren ( $2^2 \times 2^2$ ) können aber aus Symmetriegründen nur 10 Isomere erwartet werden. Da durch die  $\text{N-N}$ -Bindungen keine Symmetrieelemente festgelegt werden, folgen bei sterisch behinderter Rotation pro  $\text{N-N}$ -Bindung zusätzlich zwei stabile, nicht mehr identische orthogonale Einstellungen der  $\text{BNCS}$ -Ebene bezüglich der  $\text{N-N}$ -Achse, d. h. bei zwei  $\text{N-N}$ -Bindungen insgesamt vier. Da aber beide Operationen in der gleichen Ebene erfolgen, reduzieren sich diese Konformationen aus Symmetriegründen auf zwei. Somit sind insgesamt  $2 \times 10 = 20$  Isomere von **13** denkbar. Diese werden jedoch sicher nicht alle die gleiche Stabilität zeigen, zum anderen werden aber nicht alle Signale im  $\text{NMR}$ -Bereich aufgelöst werden.



Die beste Trennung einzelner  $^1\text{H-NMR}$ -Signale, insbesondere im Bereich der  $\text{CH}_3\text{N}$ - und  $\text{CH}_3\text{B}$ -Gruppen gelingt in Benzol. Im  $\text{CH}_3\text{S}$ -Bereich fanden wir stets nur zwei Signale. Bei starker Spreizung und unter optimaler Auflösung war zu erkennen, daß das bei höherem Feld liegende Signal aus zwei Signalen bestand.

Die Protonensignale der  $\text{CH}_3\text{B}$ -Gruppe  $c_1$  sind in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu einem Singulett entartet, in  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  spaltet es in drei Signale auf. In Benzol liefert **13** für die  $\text{CH}_3\text{B}$ -Gruppen  $c_1$  und  $c_2$  gut getrennte Signale und **7** für die  $\text{CH}_3\text{N}$ -Gruppen  $c_4$ .

## Folgerungen

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit folgt, daß bei der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) mit Methylhydrazinen bevorzugt cyclische oder nichtcyclische Bis(hydrazino)borane entstehen und daß Methylthio-hydrazinoborane nur dann gebildet werden, wenn entweder die Cyclocondensation erschwert ist (z. B. bei  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{NH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) oder  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  im Überschuß angeboten wird (z. B. **10**, **13**). Die Kenntnis dieser Umstände ist für die Synthese von BN-Heterocyclen<sup>2)</sup>, in denen diese Produkte als Zwischenstufen auftreten, von entscheidender Bedeutung.

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft*. Fräulein *G. Bienlein* unterstützte uns durch die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Ihr danken wir ebenso wie Herrn *K. Schönauer* und Frau *L. Moser* für die durchgeführten Mikroanalysen.

## Experimenteller Teil

$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$  (**2**) wurde über  $\text{CaH}_2$  getrocknet,  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$  (**11**) aus  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3 \cdot 2\text{HCl}$  mit  $\text{KOH}$  in Freiheit gesetzt und mit  $\text{BaO}$  getrocknet,  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2$  mit  $\text{BaO}$  entwässert.  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) wurde aus  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  und  $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$  bei  $100^\circ\text{C}$  hergestellt<sup>26)</sup>. Alle Produkte waren NMR- und massenspektroskopisch rein.

Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden von Wasser befreit und unter nachgereinigtem  $\text{N}_2$  aufbewahrt. Die Umsetzungen erfolgten unter Wasser- und Luftausschluß.

NMR-Spektren registrierten wir mit den Varian-Geräten A 60 und HA 100. Positives Vorzeichen zeigt Signale feldabwärts vom Standard an. Verwendet wurden TMS, intern, und  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , extern. Massenspektren wurden bei 70 und 20 eV aufgenommen mit einem Varian CH 7-Gerät. Elementaranalysen mußten ohne Verbrennungszuschläge ausgeführt werden.

(2,2-Dimethylhydrazino)(methyl)(methylthio)boran (**3**): 5.00 ml  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) (4.85 g, 40.5 mmol) in 30 ml Ether wurden unter Eiskühlung mit 3.07 g  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$  (**2**) (41 mmol) in 30 ml Ether versetzt und bis zur Beendigung der  $\text{CH}_3\text{SH}$ -Entwicklung unter Rückfluß erhitzt (3 h). Nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lagen danach 48% **3** ( $\delta = 0.42(1), 1.93(1), 2.37(2)$ ) neben 26% **4** ( $\delta = 0.07(1), 2.30(4)$ ) und 26% **1** ( $\delta = 0.87(1), 2.19(2)$ ) vor. Nach 3 d hatte sich das Produktverhältnis verschoben: neben  $\approx 80\%$  **3** je  $\approx 10\%$  **4** und **1**. Nach Abziehen des Ethers erstarrte der flüssige Rückstand über Nacht fast vollständig. Er verflüssigte sich bei  $\approx 80^\circ\text{C}$ , und zwischen  $65$  und  $70^\circ\text{C}/40$  Torr destillierte ein Gemisch von 80% **3**, 10% **4** und 10% **1** über. Dieses zeigte nach  $\approx 15$  min drei weitere  $^1\text{H-NMR}$ -Signale ( $\delta = 2.78(1), 2.70(1), 2.04(1)$ ;  $\delta^{11}\text{B} = 11.0$ ), die von dimerem **3** (= **6**) stammen. Bei der Redestillation konnte **1** im Vorlauf ( $65^\circ\text{C}/40$  Torr)

<sup>26)</sup> Analog zur Vorschrift für  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  aus  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  dargestellt, vgl. *J. Goubeau* und *H. Wittmeyer*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **270**, 16 (1952).

abgetrennt werden. Es folgten 0.86 g **3** (16%) vom Sdp. 74°C/38 Torr;  $\delta^{11}\text{B} = 43.9$ ;  $\delta^1\text{H} = 0.53/0.39(1)$ , 2.00(1), 2.41(2), das beim Stehenlassen zum Dimeren **6** erstarrte.

$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{BN}_2\text{S}$  (132.0) Ber. C 36.39 H 9.93 B 8.19 N 21.22  
Gef. C 35.87 H 9.97 B 7.5 N 21.70

*Hexamethyl-1,2,3,4,5,6-hexahydro-1,2,4,5,3,6-tetrazadiborin* (**12**): 12.3 ml  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) (12.0 g, 0.1 mol) in 30 ml Ether wurden bei  $-60^\circ\text{C}$  mit 6.00 g  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$  (**11**) (7.25 ml, 0.1 mol) in 30 ml Ether unter Rühren versetzt. Nach langsamem Auftauen bis  $0^\circ\text{C}$  wurde so lange bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt, bis der gebildete Niederschlag\*) sich aufgelöst hatte<sup>27)</sup>. Danach entfernte man den Ether und gebildetes  $\text{CH}_3\text{SH}$  i. Vak. Die zurückbleibende Flüssigkeit war trübe und viskos ( $\delta^{11}\text{B} = 32.3$ ; im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben Etherspuren  $\delta^1\text{H}$  von **12** (0.11 (1), 2.72 (2)) sowie von Penta-methyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (0.30 (2), 2.80 (1), 3.00 (2)),  $\approx 10\%$ ). Nach 2 h Rühren bei 0.1 Torr und  $0^\circ\text{C}$  waren praktisch alle flüchtigen Verunreinigungen abkondensiert. Nach Umkondensieren (von  $20^\circ\text{C}$  nach  $-40^\circ\text{C}$ ) lag reines **12** vor, das sich bei  $80^\circ\text{C}/15$  Torr praktisch unzersetzt destillieren ließ und bei  $-20^\circ\text{C}$  mindestens 2 Wochen stabil war. Ausb. 6.8 g (81%).

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_4$  (167.9) Ber. C 42.93 H 10.81 B 12.88 N 33.38  
Gef. C 42.61 H 10.33 B 12.79 N 33.78

Molmasse (12eV,  $20^\circ\text{C}$ ): MZ 166 167 168 169 170  
Ber. 5.75 47.6 100.0 6.61 0.18  
Gef. 5.7 47.4 100.0 6.6 0.2

*Bis{1,2-dimethyl-2-[(methyl)(methylthio)boryl]hydrazino}methylboran* (**13**): 1.00 g  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$  (**11**) (16.6 mmol) und 3.0 g  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) (25.0 mmol) in jeweils 10 ml Ether wurden bei  $0^\circ\text{C}$  unter Rühren vereint. Nach Einengen und Verjagen von  $\text{CH}_3\text{SH}$  war das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem identisch, das beim Mischen von 1.0 g **12** (6 mmol) mit 0.72 g  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) (6 mmol) entstand. Bei Raumtemp. änderte sich das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht. Die nach Entfernung alles Flüchtigen bei  $10^{-3}$  Torr/ $10^\circ\text{C}$  zurückbleibende viskose Flüssigkeit ergab nach Umkondensieren bei  $30-35^\circ\text{C}$  reines **13** (2.0 g, 83%). Bei einer Destillation bei 20 Torr reicherte sich in der 1. Fraktion **1** an.

$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{B}_3\text{N}_4\text{S}_2$  (287.9) Ber. C 37.55 H 9.45 B 11.27 N 19.46  
Gef. C 37.21 H 9.30 B 10.83 N 18.89

Die massenspektrometr. Analyse der Dampfphase über **13** bringt als intensivste Peak-Gruppe die Molekül-Ionen von **12** (MZ = 168) sowie von  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) (MZ = 120) in etwa gleicher Häufigkeit. Das Molekül-Ion von **13** (MZ = 288) war nicht nachweisbar, das von **10** (MZ = 204) nur mit 1.5% rel. Häufigkeit.

*1,2-Dimethyl-1,2-bis[methyl(methylthio)boryl]hydrazin* (**10**): Zu 15 ml  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) (125 mmol) in 30 ml Ether wurden 4.5 ml  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NHCH}_3$  (**11**) (63 mmol) getropft, nach 1 h Ether und  $\text{CH}_3\text{SH}$  entfernt und der Rückstand 1 h auf  $160^\circ\text{C}$  erhitzt. Danach ließen sich 11 g **10** (86%) als klare, leicht viskose Flüssigkeit bei  $99^\circ\text{C}/5$  Torr isolieren.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$  (204.0) Ber. C 35.33 H 8.90 B 10.60 N 13.73  
Gef. C 35.97 H 8.75 B 10.1 N 14.13

Molmasse: MZ 202 203 204 205 206  
Ber. 5.68 47.1 100.0 12.3 9.11  
Gef. 6.7 46.68 100.0 12.3 9.0

\*)  $\text{C}_8\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}_2$  (264.1) Ber. C 36.39 H 9.92 B 8.18 N 21.22  
Gef. C 35.45 H 9.92 B 7.81 N 21.71

<sup>27)</sup> Dasselbe Produkt entsteht auch aus **12** und  $\text{CH}_3\text{SH}$  (1:2);  $\delta^{11}\text{B} = 8.7$ .

Vereint man **1** mit **11** im Molverhältnis 1 : 2 in wenig Ether und entfernt nach 1 h das Lösungsmittel, dann zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Vorliegen eines 1 : 1-Gemisches von **13** und **1** an ( $\delta^{11}\text{B} = 45.5(2), 31.1(1); 66.7(1)$ ). Das gleiche Ergebnis erzielt man durch Mischen von **12** mit **1** im Molverhältnis 1 : 2 bei Raumtemp.

*1,3,5-Trimethyl-4-methylamino-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (15)*: 5.00 ml  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  (**1**) wurden unter Eiskühlung mit 2.12 ml  $\text{CH}_3\text{NH}-\text{NH}_2$  (je 40.5 mmol) in 60 ml Ether umgesetzt und unter Rückfluß gekocht. Die Destillation lieferte 1.6 g **15** (56%) vom Sdp.  $49^\circ\text{C}/3$  Torr ( $\delta^{11}\text{B} = 29$ , breit; in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  30.5(1), 29.6(1)) neben einem nichtflüchtigen Rückstand. Beim Stehenlassen von **15** schied sich ein festes Produkt aus und ein  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei 5 ppm nahm dabei an Intensität zu. Gleichzeitig erschienen neue  $^1\text{H-NMR}$ -Signale ( $\delta = 0.35(1), 0.28(1), 2.82(1), 3.03(1)$ ), zusätzlich noch ein breiteres, teilweise aufgespaltenes bei 2.35 und zwei NH-Signale bei 4.0(0.3) sowie 5.4(0.33)). Im Massenspektrum des „gealterten“ **15** wurde ein Molekül-Ion der Masse 210 mit einem Isotopenmuster für 3 B-Atome in geringer Intensität ( $\approx 5\%$ ) nachgewiesen.

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{B}_2\text{N}_4$  (139.8) Ber. C 34.37 H 10.09 B 15.47 N 40.08

Gef. C 34.26 H 10.15 B 15.23 N 39.47

Molmasse (massenspektroskop.): MZ 138 139 140 141

Ber. 5.82 48.00 100.0 4.43

Gef. 4.9 48.2 100.0 4.45

$\delta^1\text{H} = 0.35(3), 0.37(3), 2.57(3)$  d oder breit,  $3.00(3), 3.30(1)$  q oder breit,  $5.27(1)$ ,  $^3J_{\text{HNCH}_3} = 6$  Hz.

[124/77]