

Beiträge zur Chemie des Bors, CIV¹⁾

Neue Ringsysteme mit Dibor-Einheiten als Ringglieder: Dithiadisilaboracyclopentane, Dithiatriborolane und Dithiatetraborinane

Heinrich Nöth*, Hermann Fußstetter, Hans Pommerening und Tilman Taeger

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

Eingegangen am 17. April 1979

Die mit Pyridin katalysierte Komproportionierung der Cyclothiasilane **1** und **4** mit dem Dithiatetrasilacyclohexan **2** liefert das Dithiatrisilacyclopentan **3**. Dieses reagiert spezifisch mit $R_2N(Cl)B-B(Cl)NR_2$ (**5**) zu einem Dithiasiladiboracyclopentan (**6**), ebenfalls erhältlich aus **5** und **1** bzw. **4**. Mit weiterem **5** setzt sich **6** zum Dimethylamino-Derivat eines Dithiatetraborinans (**7**) um. Ein Dithiadisilaboracyclopentan (**8**) entsteht aus dem S_2Si_4 -System **2** und Phenylbordichlorid, ein Dithiatriborolan-Derivat (**10**) aus **6** und $CH_3B(SCH_3)_2$. Die neuen Heterocyklen werden chemisch und spektroskopisch charakterisiert. Die Röntgenstrukturanalyse sicherte für **6** und **7** nichtplanare Ringsysteme mit kurzen B–N-Bindungen.

Contributions to the Chemistry of Boron, CIV¹⁾

New Ring Systems Containing Diboron Units:

Dithiadisilaboracyclopentanes, Dithiatriborolanes, and Dithiatetraborinanes

The pyridine-catalysed comproportionation between the cyclothiasilanes **1** or **4** and the dithiatetrasilacyclohexane **2** yields the dithiatrisilacyclopentane **3**. **3** reacts with $R_2N(Cl)B-B(Cl)NR_2$ (**5**), and the $R_2Si-SiR_2$ group is specifically eliminated from **3** yielding the dithiasiladiboracyclopentane **6**, which is also obtained from **5** and **1** or **4**, respectively. Further action of **5** on **6** results in the dimethylamino derivative of a dithiatetraborinane (**7**). Moreover, a dithiadisilaboracyclopentane (**8**) results from the S_2Si_4 system **2** and phenylborane dichloride, and finally, a dithiatriborolane (**10**) is obtained from **6** and $CH_3B(SCH_3)_2$. The new heterocyclic compounds were fully characterized chemically and spectroscopically. The X-ray structure analysis of **6** and **7** reveals nonplanar rings with short B–N bonds.

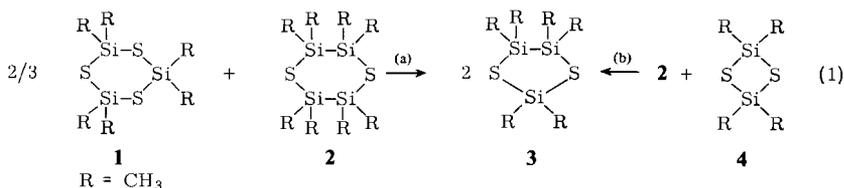
Die Silazanspaltung eroberte sich im Laufe der letzten Jahre einen festen Platz als präparative Methode zur Darstellung der vielfältigsten kovalenten Element-Stickstoff-Verbindungen²⁾. Der Siloxanspaltung kommt wegen der Stärke der Si–O-Bindung einerseits und der relativ geringen Basizität des Sauerstoffs andererseits nur eine begrenzte Anwendungsbreite zu³⁾, während die bislang noch wenig systematisch untersuchte Silthianspaltung zahlreiche synthetische Variationen⁴⁾ ermöglicht. Im Gegensatz zu (Silylamino)boranen, die man z. B. über die Silazanspaltung durch Borhalogenide erhält²⁾, sind (Silylthio)borane instabil: sie disproportionieren in Disilylsulfide und Diborylsulfide^{4c)}. Auch bei der Einwirkung eines Alkylbordihalogenid-Unterschusses

auf das Cyclosilthian $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_3$ ließen sich keine Heterocyklen mit B-, S- und Si-Ringatomen (Thiasilaborine) gewinnen^{4a)}. Die Frage, ob solche „gemischte“ Heterocyklen instabil sind oder nicht, ist damit aber nicht beantwortet⁵⁾, da hierfür kinetische Gründe entscheidend sein können.

Uns interessierte im Zusammenhang mit der Synthese von Bor-Silicium-Schwefel-Heterocyklen auch die Frage, wie ein SiS-Heterocyclus durch Borhalogenide geöffnet wird. Als Modellheterocyclus diente dafür 2,2,4,4,5,5-Hexamethyl-1,3-dithia-2,4,5-trisilacyclopentan (3), da man aus dem Herausspalten entweder der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Einheit oder der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Ringgruppe Einblick in den Reaktionsverlauf erhält.

2,2,4,4,5,5-Hexamethyl-1,3-dithia-2,4,5-trisilacyclopentan (3)

Erhitzen eines Gemisches von Hexamethyl-1,3,5-trithia-2,4,6-trisilacyclohexan **1** mit Octamethyl-1,4-dithia-2,3,5,6-tetrasilacyclohexan **2** führt selbst bei langen Reaktionszeiten (8 Tage bei 70 °C) nicht zum Hexamethyl-1,3-dithia-2,4,5-trisilacyclopentan **3**. Nach Zugabe von Pyridin als Katalysator setzt jedoch die Reaktion (1a) ein, und nach dreitägigem Erhitzen auf 70 °C fällt **3** in 75 proz. Ausbeute an. Da sich **1** beim Erhitzen in **4** umwandelt⁶⁾, läßt sich auch **4** mit **2** pyridin-katalysiert zu **3** umsetzen.

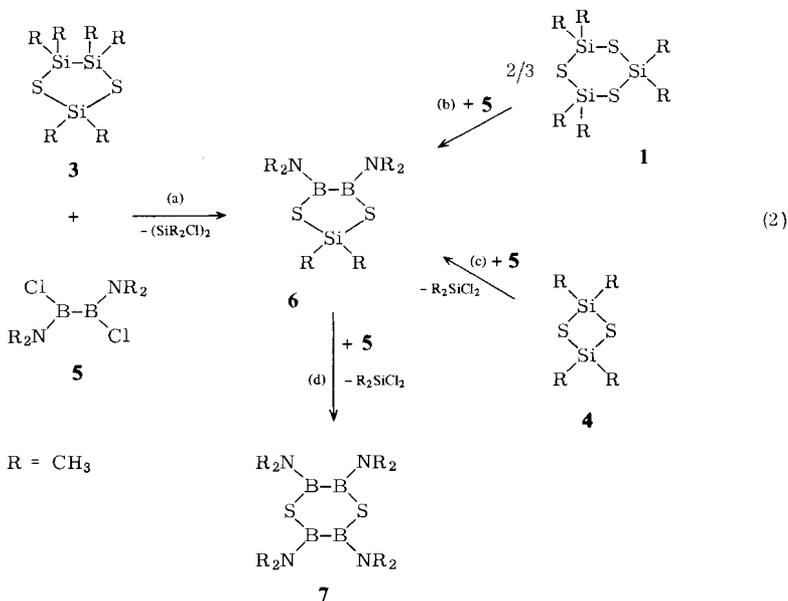


In beiden Reaktionen kommt es also zu einem Austausch von Ringgliedern im Sinne einer Umverteilung, nämlich der $(\text{CH}_3)_2\text{SiS}$ -Einheit von **1** bzw. **4** und der $(\text{CH}_3)_2\text{SiSi}(\text{CH}_3)_2\text{S}$ -Einheit von **2**. Reaktionen dieser Art sind noch vergleichsweise wenig untersucht, obschon sie wichtige Informationen zur Stabilität und Reaktivität cyclischer Systeme liefern könnten. Das schwachviskose, farblose **3** besitzt einen ekelregenden Geruch. Seine beiden Protonenresonanzsignale legen zwar eine planare Ringstruktur nahe, beweisen sie aber nicht. Den beiden starken IR-Banden bei 500 und 435 cm^{-1} sind im Vergleich mit anderen schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an Silicium-Schwefel-Verbindungen⁷⁾ Ringschwingungen mit hohem SiS-Anteil zuzuordnen.

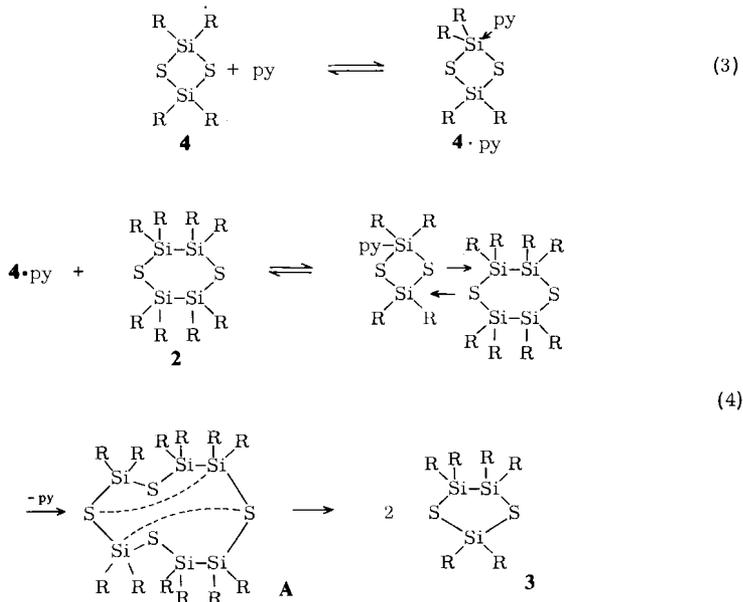
1,3-Dithia-2-sila-4,5-diboracyclopentan und 1,4,2,3,5,6-Dithiatetraborinan

Der Angriff eines bifunktionellen Borhalogenids auf **3** kann entweder zur Abspaltung der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ - oder der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe führen. Die Einwirkung von Bis-(dimethylamino)dibordichlorid (**5**) verwirklicht die zweite Möglichkeit. Zugabe von Pyridin beschleunigt die Reaktion.

Entsprechend verhalten sich auch die Cyclothiasilane **1** und **4** gegenüber **5**. Nach (2b) und (2c) fällt **6** ebenfalls in hoher Ausbeute an. Da **6** mit der Dibor-Verbindung **5** zu 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4,2,3,5,6-dithiatetraborinan⁷⁾ (**7**) weiterreagiert, gelingt durch Variation der Molverhältnisse auch die Synthese von **7** aus **1** und **4**, wenn auch nur mit mäßiger Ausbeute.

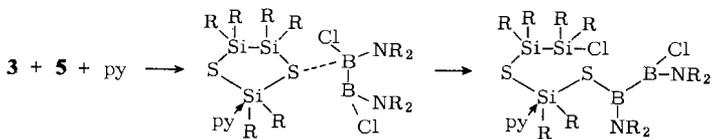


Da bei allen Reaktionen Pyridin katalytische Hilfestellung leistet, stellt sich die Frage seiner Funktion. Weil es auch die Ringkomproportionierung (1a) fördert, dürfte es nucleophil am Silicium angreifen; dadurch müßte der Schwefel basischer und intermolekulare Säure-Basen-Wechselwirkungen müßten gemäß (4) begünstigt werden. Nach dieser Überlegung wäre etwa die Umsetzung zwischen 2 und 4 nach (3), (4) zu formulieren.

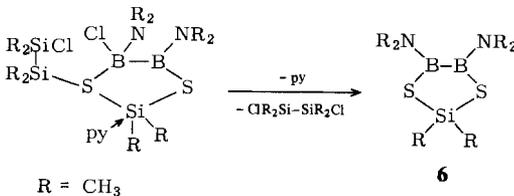


Wahrscheinlich wird eine zehngliedrige, konformativ flexible Zwischenstufe **A** durchlaufen, die sich über transannulare Si-S-Wechselwirkung schließlich zum Fünfring **3** stabilisiert. Einen Reaktionsverlauf dieser Art konnten wir kürzlich bei Bor-Schwefel-Heterocyclen mittels ^{10}B -Isotopenmarkierung beweisen⁶⁾.

Analoges gilt für den Angriff des Dibordichlorids **5** auf **1**, **3** und **4**. **5** ist relativ wenig Lewis-acid, da die Dimethylamino-Gruppen die B-Atome elektronisch gut absättigen. Folglich muß die Basizität des SiS-Rings erhöht werden, damit der für die Si-S-Spaltung offenbar erforderliche Additionsschritt erfolgen kann. Da wir keine R_2N -Gruppenübertragung feststellen konnten, entfallen Si-N-Wechselwirkungen als reaktionsbestimmendes oder konkurrierendes Element. Nach Ringöffnung wird bei **3** spezifisch die $\text{R}_2\text{Si}-\text{SiR}_2$ -Gruppe abgespalten⁹⁾. Im Gegensatz zur Ringspaltung von Triaztrisilacyclohexanen mit Borhalogeniden¹⁰⁾ gelang bei der Reaktion (5) der NMR-spektroskopische Nachweis von Zwischenstufen nicht; daher ist anzunehmen, daß die Ringöffnung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.



(5)

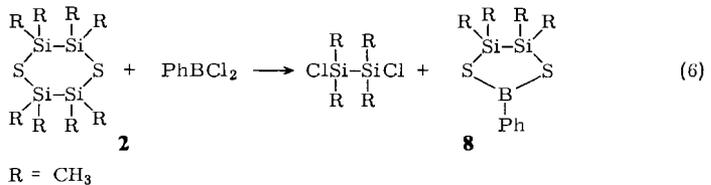
**6**

Aus zwei Gründen dürfte Pyridin am Si-Atom der R_2Si -Gruppe in 2-Stellung angreifen: a) dieses von zwei Schwefelatomen flankierte Si-Atom müßte acider als ein Si-Atom der Disilan-Einheit sein, b) die sterischen Verhältnisse begünstigen den nucleophilen Angriff des Pyridins auf diese R_2Si -Gruppe. Unter dieser Voraussetzung wird auch der Ringschluß unter **6**-Bildung verständlich. Das koordinierte Pyridin schützt die R_2Si -Gruppe vor dem nucleophilen Angriff eines Cl-Atoms und begünstigt zudem die B-S-Wechselwirkung unter Ringschluß zu **6**.

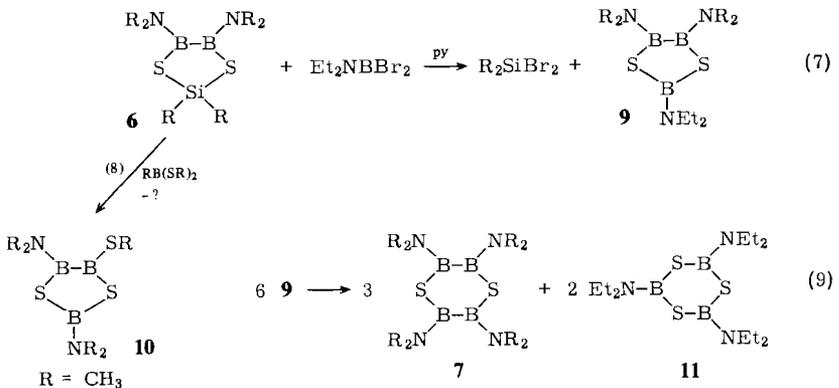
Dithiadisilaboracyclopentane und Dithiatriborolane

Die Bildung der Fünfringsysteme **3** und **6** legte nahe, auch die noch fehlenden Fünfringheterocyclen mit $\text{S}_2\text{Si}_2\text{B}$ - bzw. S_2B_3 -Gerüst darzustellen. Zu Dithiadisilaborolanen könnte die Umsetzung von Octamethyl-1,4-dithia-2,3,5,6-tetrasilacyclohexan **2** mit difunktionellen Boran-Derivaten führen. Gemäß (6) liefert aber nur Phenylbordichlorid ein 4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3-dithia-4,5-disila-2-boracyclopentan (**8**), während Methylbordibromid mit **2** nur zu nichtflüchtigen, nicht näher charakterisierten Produkten reagierte. Die mit 50% bescheidene **8**-Ausbeute beruht auf der Disproportionierung in

2 und $[\text{PhBS}]_3$. Erfolglos blieb auch die 80°C -Umsetzung von **2** mit $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ zum permethylierten 1,3-Dithia-4,5-disila-2-boracyclopentan.



Derivate des 1,3-Dithia-2,4,5-triborolans müßten sich sowohl aus **6** als auch aus **8** darstellen lassen. Zwar reagierte $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ mit **6**, aber die Produkte ließen sich nicht zweifelsfrei charakterisieren. Gleiches gilt für die Reaktion von **8** mit der Dibor-Verbindung **5**. Im Gegensatz dazu entsteht das Dithiatriborolan **9** bei der Umsetzung gemäß (7) in Gegenwart von Pyridin. Demnach bieten die Dialkylaminogruppen elektronische Hilfestellung und stabilisieren den S_2B_3 -Fünfring.



Diese Instabilität von **9** kann aber auch dadurch vorgetäuscht werden, daß $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBBR}_2$ **9** langsam unter Ringöffnung angreift und von der ringoffenen Form aus eine Konkurrenz zwischen erneutem Ringschluß zu **9** und der „Disproportionierung“ nach (9) herrscht.

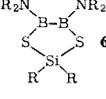
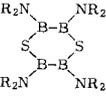
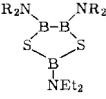
Schließlich erhielten wir ein weiteres Dithiatriborolan auf einem überraschenden Weg. Mittels $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ sollten die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen von **6** gegen SCH_3 -Gruppen ausgetauscht werden. Zur Einleitung der Reaktion mußte über 100°C erhitzt und die Umsetzung schließlich bei 130°C durchgeführt werden. Als Reaktionsprodukt isolierten und identifizierten wir 2,4-Bis(dimethylamino)-5-methylthio-1,3,2,4,5-dithiatriborolan (**10**).

Damit ist, wenn auch nicht in Form der Methyl-derivate, die vollständige Fünfring-Serie $\text{S}_2(\text{Si})_{3-n}\text{B}_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) bekannt, die nun für eine vergleichende Untersuchung zur Verfügung steht.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Die vorstehend für die Ringsysteme vorgeschlagenen Konstitutionen folgen aus den NMR-Spektren der Verbindungen. Die beobachteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten enthält die Tab. 1.

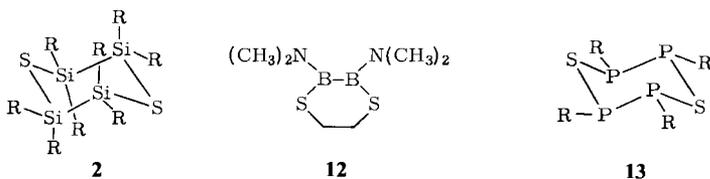
Tab. 1. Chemische Verschiebungen (in ppm) und Kopplungskonstanten der untersuchten Heterocyclen (R = CH₃). Alle Signale liegen bei tieferem Feld als die Bezugsverbindung. In Klammern relat. Intensitäten. Standards: iTMS für ¹H und ¹³C; BF₃ · OR₂ extern für ¹¹B, Messungen in CH₂Cl₂-Lösung

	δ ¹ H			δ ¹³ C			δ ¹¹ B
	SiCH ₃	N(CH ₃) ₂	SCH ₃ BC ₆ H ₅	SiCH ₃	N(CH ₃) ₂	SCH ₃	
 2	0.42						
 1	0.69						
 3	0.58 (1) 0.46 (2)						
 8	0.49 (12)		8.11 (2) 7.39 (3)				65.8
 6	0.58 (1)	2.97 (1) 2.93 (1)		7.37 <i>J</i> _{CH} 121 Hz	43.9 41.4 <i>J</i> _{CH} 132 Hz		45.1 (breit) ^{c)}
 7		2.92 (1) 2.85 (1)			43.6 39.1 <i>J</i> _{CH} 135.5 Hz <i>J</i> _{CNCH} 4.9 Hz		44.3 ± 0.3 ^{d)}
 10		3.07 (1) 2.97 (3) 2.93 (1) ^{b)} 2.78 (2) ^{b)} 2.72 (1) ^{b)}	2.44 (1) <u>2.35 (1)^{b)}</u>		43.5 43.1 41.7 41.0	16.8 <i>J</i> _{CH} 140.8 Hz	72.0 (1) 43.5 (2)
 9		2.97 (1) 2.92 (1) 3.32 (Q, 0.66) ^{a)} 1.13 (T, 1.0) ^{a)}					46.0 42 (Schulter)

^{a)} Ethylgruppe, *J*_{HCC} 7 Hz. — ^{b)} In Benzol-Lösung. — ^{c)} *h*_{1/2} 260 Hz. — ^{d)} *h*_{1/2} 320 Hz.

Octamethylthiatetrasilacyclohexan¹¹⁾ **2** zeigt nur ein einziges ¹H-NMR-Signal. Dies ließe auf ein planares Ringsystem schließen, was aber wenig wahrscheinlich ist, da für die isoelektronische Phosphor-Verbindung **13** die Sesselskonformation röntgenstruktur-analytisch gesichert ist¹²⁾. Zudem ist auch für das Trithiatrisilacyclohexan **1** die Sesselskonformation¹³⁾ aus Elektronenbeugungsaufnahmen sichergestellt, obwohl auch für

diese Verbindung in Lösung bei Raumtemperatur ein einziges $^1\text{H-NMR}$ -Signal beobachtet wird¹⁴⁾. Folglich erfaßt die Zeitskala des NMR-Experiments nur einen Mittelwert, d. h. daß die Aktivierungsenergie für die Konformationsänderung von **2** gering ist.



Analoges dürfte auch für das Hexamethyldithiatrisilacyclopentan **3** zutreffen, von dem wir vermuten, daß es C_2 -Symmetrie besitzt. Rasche Äquilibrierung der verschiedenen Konformationen würde in der Zeitskala des NMR-Experiments die scheinbare Äquivalenz der Methylgruppen an der Disilan-Einheit beschreiben, in Übereinstimmung mit den beiden beobachteten scharfen $^1\text{H-NMR}$ -Signalen.

Der Ersatz der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppe in **3** durch die $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}$ -Gruppe (**8**) bewirkt einen Abschirmungsverlust für die Protonen der Tetramethyldisilan-Einheit, während der Austausch dieser Gruppierung in **3** durch das Bis(dimethylamino)dibor-Element die Abschirmung der Protonen in der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppe unbeeinflusst läßt. Die beobachtete chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ für **8** entspricht einer PhBS_2 -Gruppe, die Teil eines fünfgliedrigen Ringsystems ist, wie ein Vergleich mit entsprechenden Werten für B -Phenyldithiaborolan (66.2 ppm)¹⁵⁾ und B,B' -Diphenyltrithiadiborolan (65.9 ppm)¹⁶⁾ lehrt.

Das Protonenresonanzspektrum des S_2SiB_2 -Fünfrings **6** belegt mit zwei $^1\text{H-NMR}$ -Signalen für die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen, daß bei Raumtemperatur die Rotation um die BN -Bindung eingefroren ist. Dies läßt auf eine vergleichsweise starke BN -Bindung schließen, die durch die Röntgenstrukturanalyse (s. w. u.) bestätigt wurde. In Übereinstimmung mit dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zwei ^{13}C -Signale für die beiden nichtäquivalenten C-Atome der Dimethylaminogruppen. Die Lage des $^{11}\text{B-NMR}$ -Signals, dessen Breite typisch für die B-B -Bindung ist¹⁷⁾, entspricht dem Vorliegen einer NB(B)S -Struktureinheit, wie sie in der Verbindung **12** ($\delta^{11}\text{B} = 43.7$) vorliegt¹⁸⁾.

In Analogie zu **6** rotieren auch im S_2B_4 -Heterocyclus **7** die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen bei Raumtemperatur nicht. Dies belegen je zwei ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale. Bei letzteren beobachtet man nicht nur wie in **6** eine CH -Kopplung, sondern darüber hinaus auch noch eine Kopplung J_{CNCH} über drei Bindungen. Die Lage des $^{11}\text{B-NMR}$ -Signals liegt im Vergleich mit **6** bei etwas höherem Feld. Man findet generell, daß der Einbau einer bestimmten Struktur-Einheit, z. B. CBN_2 , in ein fünfgliedriges Ringsystem zu einer schlechteren Abschirmung des Bor-Kerns führt als beim Einbau in ein sechsgliedriges Ringsystem¹⁹⁾. Jedoch ist der Abschirmungsgewinn bei den hier betrachteten Heterocyclen gering, da die elektronische Abschirmung des Bors weitgehend von der $\text{BN-}\pi$ -Bindung diktiert ist¹⁹⁾.

Die Verbindung **7** wurde von Malhotra erstmals beschrieben⁷⁾; die von ihm angegebenen Eigenschaften (Schmp. 112°C , Zersetzung, geringe Hydrolyseempfindlichkeit, $\delta^{11}\text{B} = 7.1$) konnten wir nicht bestätigen.

Der für das vermeintliche **7** aus $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$, HCl und H_2S beobachtete $\delta^{11}\text{B}$ -Wert⁷⁾ spricht eindeutig für tetrakoordiniertes Bor. Zudem schmilzt **7** unzersetzt, läßt sich leicht sublimieren

und ist sehr hydrolyseempfindlich. Wir vermuten daher, daß das beschriebene Produkt⁷⁾ als Addukt mit vierbindigem Bor vorlag.

Die NMR-Daten von **9** bereiten keine Zuordnungsschwierigkeiten. Das B-Atom in 2-Stellung läßt sich allerdings nur als Schulter im ¹¹B-NMR-Signal der Dibor-Einheit erkennen. Hingegen war **10** nicht als Reaktionsprodukt der Umsetzung von **6** mit CH₃B(SCH₃)₂ nach (8) erwartet worden. Seine Konstitution folgt jedoch eindeutig aus den NMR-Daten. Das ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 72.0$ kann nicht von einer BS₃-Einheit herrühren, da die ¹¹B-NMR-Signale von Tri(organylthio)boranen bei $\delta = 60 - 65$ liegen und auch bei Einbau in ein Fünfringsystem 69 ppm nicht überschreiten¹⁹⁾. Eine in ein fünfgliedriges Ringsystem eingebaute CBS₂-Gruppe wäre zwar mit dem 72-ppm-Wert verträglich, jedoch schließt das ¹H-NMR-Spektrum das Vorliegen einer CH₃BS₂-Gruppe aus, belegt dafür aber eine CH₃S-Gruppe. Somit kann das ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 72.0$ nur einer SB(B)S-Struktureinheit zugeordnet werden. Für die beiden nicht-äquivalenten B-Atome des Konstitutionsvorschlags **10** beobachtet man aber nur ein einziges NMR-Signal, dessen Lage sowohl einer NBS₂- als auch einer NB(B)S-Struktureinheit entspricht. Allerdings ist die Formel **10** erst dann abgesichert, wenn für die beiden Dimethylaminogruppen im ¹H-NMR-Spektrum die bei gehinderter Rotation um die BN-Achse zu erwartenden 4 Signale beobachtet werden. In CH₂Cl₂-Lösung fanden sich jedoch nur 2, in Benzol immerhin drei im Flächenverhältnis 1:2:1, d. h. es fallen in CH₂Cl₂ drei Signale zusammen, in Benzol sind hingegen nur mehr zwei entartet. Damit ist aber die Konstitution von **10** hinreichend belegt.

Kristall- und Molekülstruktur des 1,3-Dithia-2-sila-4,5-diboracyclopentans **6** und des 1,4,2,3,5,6-Dithiatetraborinans **7**

Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen **6** und **7** sollte Aufschluß über die Ringkonformation im festen Zustand geben, da aus den NMR-Daten hierzu keine Information abgeleitet werden konnte. Zudem galt es, die Identität von **7** als B₄S₂-Ringsystem weiter abzusichern.

Tab. 2. Kristalldaten der Ringverbindungen **6** und **7**

	6	7
Summenformel	C ₆ H ₁₈ B ₂ N ₂ S ₂ Si	C ₈ H ₂₄ B ₄ N ₄ S ₂
Molmasse	232.1	283.7
<i>a</i> [pm]	970.4 (1)	2035.14 (71)
<i>b</i> [pm]	1015.2 (8)	979.29 (23)
<i>c</i> [pm]	1314.3 (8)	2033.69 (96)
α [°]	90	90
β [°]	90	124.55 (3)
γ [°]	90	90
<i>V</i> [pm ³]	1.2948 · 10 ⁹	3.3381 · 10 ⁹
<i>d</i> [g/cm ³]	1.19	1.13
<i>Z</i>	4	8
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>C 2/c</i>
μ_{Mo} [cm ⁻¹]	4.5	3.0

Die Tab. 2 faßt die Kristalldaten zusammen. In den Tabellen 3 und 4 finden sich die Atomparameter, Atomabstände, Bindungs- und Interplanarwinkel von **6**, die Tabellen 5 und 6 enthalten die entsprechenden Daten für **7**²⁰⁾. ORTEP-Plots der Molekülstrukturen von **6** und **7** zeigen die Abbildungen 1 und 2.

Die Packung der **6**-Moleküle im Kristallgitter ist durch van der Waals-Kontakte der H-Atome gekennzeichnet und läßt sonst keine intermolekularen Wechselwirkungen erkennen. Der nicht planare S₂B₂Si-Ring besitzt C₂-Symmetrie, wobei die Si-B-B1-Ebene um 23.2° gegen die S-Si-S1-Ebene verdrillt ist. Erwartungsgemäß steht die

Tab. 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von 4,5-Bis(dimethylamino)-2,2-dimethyl-1,3-dithia-2-sila-4,5-diboracyclopentan (**6**)

Atom	X	Y	Z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Si	.50000	.20937 (25)	.25000	4.3 (2)	2.7 (1)	4.5 (2)	.0	.5 (1)	.0
S	.65578 (19)	.33593 (17)	.30910 (17)	3.6 (1)	3.4 (1)	6.2 (1)	.2 (7)	-1.3 (1)	.5 (1)
B	.55651 (73)	.49327 (70)	.30055 (61)	2.4 (3)	3.0 (3)	4.0 (4)	-2.2 (3)	.2 (3)	.8 (3)
C1	.49150 (93)	.70821 (78)	.37837 (77)	3.9 (4)	4.9 (4)	4.5 (5)	-1.1 (3)	.5 (4)	-1.0 (3)
C2	.67222 (102)	.57627 (93)	.45969 (67)	5.5 (5)	6.2 (5)	3.1 (5)	-2.6 (4)	-1.3 (4)	.6 (4)
N	.57423 (53)	.58727 (48)	.37372 (38)	3.1 (3)	3.4 (3)	3.5 (3)	-7.2 (2)	-1.1 (2)	.1 (2)
C3	.43071 (134)	.10401 (114)	.35434 (103)	6.5 (7)	4.9 (5)	7.3 (7)	-2.9 (5)	-5.6 (6)	1.4 (4)
B									
H11	.56814 (839)	.81880 (789)	.38059 (620)	8.8 (22)					
H12	.41883 (657)	.71276 (531)	.33481 (442)	2.6 (16)					
H13	.44086 (686)	.71451 (552)	.43754 (508)	4.4 (18)					
H21	.63211 (706)	.59704 (691)	.52221 (651)	5.7 (22)					
H22	.72934 (814)	.44748 (960)	.47926 (673)	9.1 (25)					
H23	.74294 (654)	.64857 (666)	.47083 (502)	4.7 (16)					
H31	.35973 (1101)	.13092 (1068)	.42299 (943)	13.6 (39)					
H32	.55000 (1246)	.02459 (1038)	.38878 (711)	15.2 (34)					
H33	.38578 (688)	.07374 (648)	.33310 (545)	1.6 (19)					

[CB 129/79. Tab. 3]

Tab. 4. Atomabstände (in pm), Bindungswinkel und ausgewählte Interplanarwinkel (in °) von **6**

Atomabstände ^{a)}		Bindungswinkel		Bindungswinkel	
Si-S	213.1 (12)	S-Si-S	105.82 (10)	B1-B-N	128.55 (60)
Si-C3	186.5 (13)	S-Si-C3	109.49 (40)	B-N-C1	123.02 (59)
S-B	186.9 (7)	S-Si-C3	110.99 (40)	B-N-C2	124.43 (60)
B-B1	172.3 (11)	C3-Si-C3	109.99 (56)	C1-N-C2	112.47 (60)
B-N	136.6 (9)	Si-S-B	97.34 (25)		
N-C1	148.1 (11)	S-B-B1	111.99 (47)		
N-C2	146.8 (10)	S-B-N	119.35 (52)		
Interplanarwinkel					
Ebenen			Ebenen		
C34-Si-C31/Si-S-S1	89.7	C1-C2-N-B/C11-C21-N1-B1	54.9		
S-Si-S1/Si-S-B	10.6	B-B1-N1/N-B-B1	53.4		
Si-B-B1/C1-N-C2	28.8	Si-B-B1/S1-Si-S	23.2		
S-B-N/S1-B1-N1	48.1				

^{a)} Die C-H-Abstände liegen zwischen 91 und 135 pm.

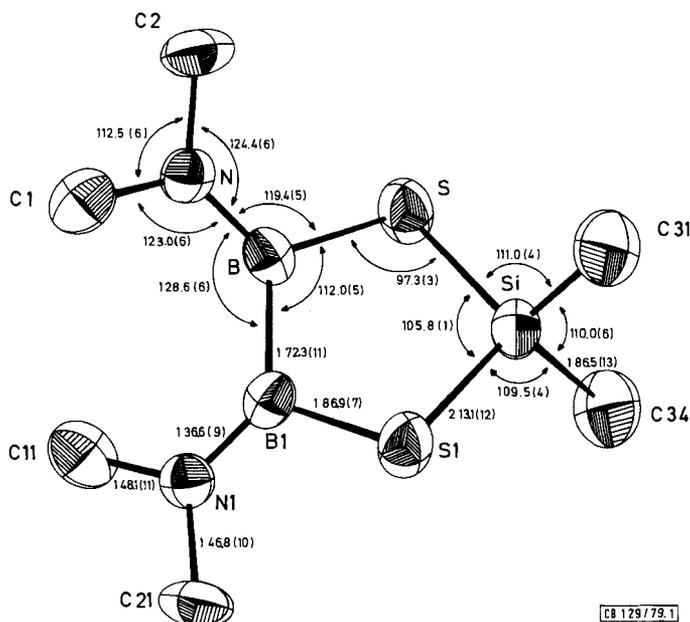


Abb. 1. ORTEP-Plot eines 6-Moleküls

C34–Si–C31-Ebene praktisch senkrecht zu S–Si–S1, wie es für ein tetraedrisch konfiguriertes Si-Atom zu erwarten ist. Die Dimethylaminogruppen liegen nicht in der durch die Atome Si–B–B1 aufgespannten Ebene, vielmehr liegt die Ebene C11–N1–C21 nahezu koplanar zu den S1–B1–N1- bzw. S1–B1–B-Ebenen (4.8 bzw. 1.0°). Die beiden Ebenen der Dimethylaminogruppen schließen einen Winkel von 54.9° ein. Danach erlaubt die vorliegende Konformation eine maximale BN- π -Bindung, während die Verdrehung um die B–B-Achse zum einen die sterische Wechselwirkung der Methylgruppen minimiert, zugleich aber nur eine mäßige π -Wechselwirkung zwischen den B-Atomen zuläßt: die lokalisierte BN- π -Bindung dominiert über ein N–B–B1–N1- π -Bindungssystem.

Der Si–C-Bindungsabstand entspricht Werten, die bei anderen Methylsilthianen (184–188 pm) beobachtet wurden²¹⁾. Gleiches gilt für den Si–S-Abstand. Mit 186.9 pm liegt in **6** ein im Vergleich mit anderen B–S-Verbindungen langer Atomabstand vor (180.3 pm in (CH₃B)₂S₃²²⁾, 180 pm in B₄N₂S₂-Bicyclus²³⁾, 180 pm bzw. 185 pm in den methylierten B₂SN₂- bzw. B₂NS₂-Fünfringen²⁴⁾). Da auch eine relativ lange B–B-Bindung vorliegt [172 pm im Vergleich zu 169 pm im B, B'-Bi(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl), in dem zwei C₂N₂B-Fünfringe über eine B–B-Bindung miteinander verknüpft vorliegen²⁵⁾, bzw. 167 pm in B₂F₄²⁶⁾], jedoch ein sehr kurzer B–N-Abstand (137 pm), der dem B–N-Abstand in (CH₃)₂NBCl₂ entspricht²⁷⁾ – während alle übrigen bekannten B–N-Abstände von Aminoboranen und BN-Heterocyclen länger sind (139–148 pm)²⁸⁾ –, kann man schließen, daß die elektronische Wechselwirkung der starken BN- π -Bindung mit der benachbarten BN-Bindung einerseits und dem S-Atom andererseits zu einer Schwächung der B–B- und B–S-Bindung entsprechend der Bindungsaufweitung führt.

Tab. 5. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4,2,3,5,6-dithiatetaborinan (7). Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome wurden auf $B = 6$ festgelegt

Atom	X	Y	Z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃	
S2	.24237 (12)	.05265 (19)	.11528 (11)	4.3 (1)	4.2 (1)	4.1 (1)	-1.0 (1)	2.6 (1)	- .9 (1)	
S1	.38243 (13)	.23584 (18)	.25208 (11)	4.7 (1)	4.0 (1)	3.9 (1)	- .6 (1)	2.5 (1)	- .8 (1)	
B1	.31599 (52)	.12297 (78)	.26357 (53)	3.6 (6)	4.0 (4)	3.1 (5)	.8 (4)	1.9 (4)	.3 (3)	
B2	.23272 (60)	.06822 (82)	.18057 (52)	3.5 (6)	3.8 (4)	4.6 (5)	.4 (4)	2.7 (4)	.5 (4)	
B3	-.16146 (53)	.50211 (85)	.13512 (44)	3.9 (5)	4.0 (4)	2.2 (4)	.4 (3)	1.9 (4)	.3 (3)	
B4	-.13668 (50)	.66923 (80)	.15737 (50)	3.2 (5)	3.3 (4)	4.2 (5)	.1 (3)	2.3 (4)	.1 (4)	
N1	.33940 (39)	.09206 (61)	.34011 (39)	3.8 (4)	5.6 (4)	3.3 (4)	.2 (3)	2.1 (3)	- .1 (3)	
N2	.15724 (43)	.10246 (63)	.15744 (37)	3.6 (4)	5.8 (4)	4.2 (4)	.4 (3)	2.4 (3)	- .4 (3)	
N3	-.11466 (48)	.40737 (55)	.12896 (34)	4.5 (5)	3.8 (3)	4.4 (3)	1.0 (3)	3.6 (3)	.4 (2)	
N4	-.13003 (37)	.75949 (55)	.10945 (40)	5.2 (4)	3.0 (3)	4.5 (4)	- .2 (2)	3.1 (3)	- .0 (3)	
C11	.41003 (63)	.14466 (119)	.41273 (50)	5.4 (7)	9.4 (7)	3.3 (5)	.5 (5)	2.2 (5)	- .1 (5)	
C12	.29037 (74)	.00667 (114)	.35506 (59)	7.1 (7)	7.9 (7)	4.8 (6)	- .1 (6)	3.6 (5)	1.2 (5)	
C21	.14079 (65)	.19076 (124)	.20299 (67)	3.8 (7)	10.1 (8)	7.0 (7)	1.3 (5)	3.4 (5)	- .8 (6)	
C22	.08051 (58)	.05759 (106)	.08456 (57)	4.1 (6)	7.6 (6)	5.7 (6)	- .1 (7)	1.0 (4)	- .1 (3)	
C31	-.03870 (65)	.44102 (96)	.14286 (56)	3.7 (6)	6.3 (5)	6.2 (6)	1.4 (4)	4.2 (5)	.2 (4)	
C32	-.13364 (70)	.26234 (84)	.10985 (67)	8.6 (7)	3.3 (4)	9.3 (7)	- .2 (4)	6.3 (7)	- .1 (4)	
C41	-.14219 (63)	.71782 (87)	.03358 (59)	6.6 (6)	5.1 (4)	5.3 (6)	.9 (4)	4.2 (5)	1.3 (4)	
C42	-.10832 (64)	.90346 (83)	.12584 (56)	6.7 (6)	4.3 (5)	6.3 (6)	- .3 (4)	3.6 (5)	.2 (4)	
	X	Y	Z				X	Y	Z	
H111	.44742 (360)	.05731 (635)	.45319 (376)				H311	.00466 (440)	.38832 (665)	.17810 (410)
H112	.45632 (440)	.19433 (400)	.40966 (408)				H312	-.02502 (364)	.55612 (708)	.16726 (371)
H113	.40490 (535)	.18492 (776)	.44658 (422)				H313	-.02836 (425)	.41871 (685)	.09878 (412)
H121	.32428 (414)	-.0564 (685)	.39478 (411)				H321	-.08106 (405)	.19854 (681)	.15426 (377)
H122	.23564 (376)	-.03583 (663)	.30169 (398)				H322	-.13153 (452)	.23913 (704)	.06328 (424)
H123	.28755 (479)	.06299 (753)	.38841 (443)				H323	-.19171 (435)	.24882 (716)	.09261 (429)
H211	.18962 (469)	.22013 (724)	.24866 (420)				H411	.15930 (398)	.61850 (670)	.01946 (393)
H212	.11003 (435)	.27637 (692)	.17833 (418)				H412	-.08388 (456)	.71653 (675)	.04419 (390)
H213	.10505 (462)	.15426 (708)	.22247 (409)				H413	-.18999 (400)	.79994 (653)	-.00667 (382)
H221	.03130 (385)	.15180 (645)	.04533 (368)				H421	-.08059 (423)	.93105 (707)	.18083 (395)
H222	.08702 (455)	.00421 (730)	.05084 (416)				H422	-.15082 (380)	.95779 (675)	.08001 (388)
H223	.05463 (444)	-.01174 (746)	.08827 (451)				H423	-.04807 (414)	.90951 (640)	.13515 (389)

[C8 129/79, Tab. 5]

Aus der Summe der Bindungswinkel an den Bor- und Stickstoff-Atomen (jeweils 360°) geht hervor, daß trigonal-planare Koordination vorliegt und damit sp^2 -Hybridisierung. Allerdings zwingt der Einbau des Bors in das Fünfringsystem diesem einen Ringinnenwinkel von nur 112° auf. Die Abstoßung der Dimethylaminogruppen bewirkt eine Aufweitung des B1BN-Winkels auf 129° , während der SBN-Winkel mit 119° dem von der sp^2 -Hybridisierung geforderten 120° -Winkel am nächsten kommt.

Auch die Kristallstruktur von **7** läßt keine intermolekularen Wechselwirkungen außer van der Waalsschen erkennen. Das **7**-Molekül besitzt nahezu D_{2d} -Symmetrie. Wie bei **6** besitzt auch **7** danach keinen planaren Ring. Die C_2N -Ebenen liegen praktisch koplanar mit der zugehörigen B_2S -Ebene (0.5 – 1.9° Abweichung), und dies erlaubt wie bei **6** wiederum eine optimale BN- π -Wechselwirkung. Der Interplanarwinkel zwischen den C_2NB -Ebenen liegt bei 64.5° und ist damit um etwa 10° größer als bei **6**. Wie aus dem Interplanarwinkel zwischen den Ebenen B1–S1–B4 und B2–S2–B3 von 32° hervorgeht, erfolgt in **7** auch eine etwas stärkere Verdrillung der vergleichbaren Ringebenen. Interessant ist ferner, daß die Ebenen S1–B1–B2 und S2–B3–B4 mit 93° fast senkrecht zueinander stehen.

Tab. 6. Atomabstände (in pm), Bindungswinkel und ausgewählte Interplanarwinkel (in °) von 7

Atomabstände ^{a)}		Bindungswinkel			
S1-B1	186.1(11)	B1-S1-B4	100.50(43)	S2-B3-N3	119.04(68)
S1-B4	185.4(9)	S1-B1-B2	117.32(66)	N3-B3-B4	123.68(77)
B1-B2	166.2(14)	B1-B2-S2	117.89(68)	B3-N3-C31	122.99(81)
B2-S2	187.0(10)	B2-S2-B3	100.77(45)	B3-N3-C32	125.58(83)
S2-B3	184.0(12)	S2-B3-B4	117.25(62)	C31-N3-C32	111.42(83)
B3-B4	169.7(12)	B3-B4-S1	118.16(62)	B3-B4-N4	124.31(77)
B1-N1	137.9(11)	S1-B1-N1	117.50(68)	N4-B4-S1	117.53(66)
B2-N2	136.9(16)	B1-N1-C11	125.45(81)	B4-N4-C41	122.47(77)
B3-N3	138.5(14)	B1-N1-C12	121.44(83)	B4-N4-C42	126.66(78)
B4-N4	137.8(11)	C11-N1-C12	113.01(83)	C41-N4-C42	110.85(77)
N1-C11	145.1(12)	N1-B1-B2	125.18(81)		
N1-C12	146.0(17)	B1-B2-N2	124.68(84)		
N2-C21	143.9(15)	N2-B2-S2	117.41(72)		
N2-C22	148.4(13)	B2-N2-C21	123.47(87)		
N3-C31	144.3(18)	B2-N2-C22	127.65(82)		
N3-C32	146.5(10)	C21-N2-C22	108.88(83)		
N4-C41	147.5(13)				
N4-C42	145.8(10)				
Interplanarwinkel					
S1-B1-B2/S2-B3-B4	94.69	N4-B4-B3/B4-B3-N3			64.56
B1-S1-B4/B2-S2-B3	32.05	N1-B1-B2/B1-B2-N2			115.01
S1-B1-B2/B1-B2-S2	112.80	C12-N1-C11-B1/C21-N2-C22-B2			64.55
S1-B4-B3/B4-B3-S2	66.26	C31-N3-C32-B3/C41-N4-C42-B4			64.58
C21-N2-C22/B1-B2-S2	1.89	C11-C12-N1-B1-B2-S1/			65.44
C11-N1-C12/S1-B1-B2	178.33	C21-C22-N2-B1-B2-S2			
C31-N3-C32/B4-B3-S2	1.23	C41-C42-N4-B4-B3-S1/			65.17
C41-N4-C42/S1-B4-B3	0.55	C31-C32-N3-B3-B4-S2			

^{a)} Die C-H-Abstände liegen zwischen 85 und 121 pm.

[129/79, Tab. 6]

Die B-S-Abstände in 7 entsprechen jenen in 6, sind also relativ lang. Innerhalb der Standardabweichungen kann man alle vier B-S-Abstände als gleich ansehen, obschon der S2-B3-Abstand etwas kürzer als die übrigen drei zu sein scheint. Dies beruht aber sicher darauf, daß der B3-B4-Abstand „zu lang“ ist, wie aus dem Vergleich der beiden B-B-Abstände folgt. Verglichen mit 6 liegt in 7 eine kürzere B-B-Bindung vor, die dadurch bedingt sein könnte, daß durch die stärkere Verdrillung der C₂NB-Ebenen gegeneinander die abstoßende Wechselwirkung zwischen den gleichsinnig geladenen B-Atomen in 7 geringer als in 6 ist. Die Winkelsumme an den B- und N-Atomen beträgt innerhalb der Fehlergrenzen stets 360°; daher sind diese Atome als sp²-hybridisiert aufzufassen. Wie bei 6 findet man auch in 7 sehr kurze BN-Abstände, die auf eine starke BN-Bindung mit hohem π-Bindungsanteil hinweisen und die im NMR-Spektrum beobachtete gehinderte Rotation um diese Bindung zwanglos erklären. Wegen der Sechsringstruktur von 7 einerseits und der sterisch günstigeren Anordnungsmöglichkeit der Dimethylaminogruppen andererseits weichen die Bindungswinkel an den Bor-Atomen weniger von den idealen 120°-Winkeln ab als in 6. Dennoch beobachtet man eine Aufweitung der Winkel, wo die Dimethylaminogruppen zueinander benachbart stehen.

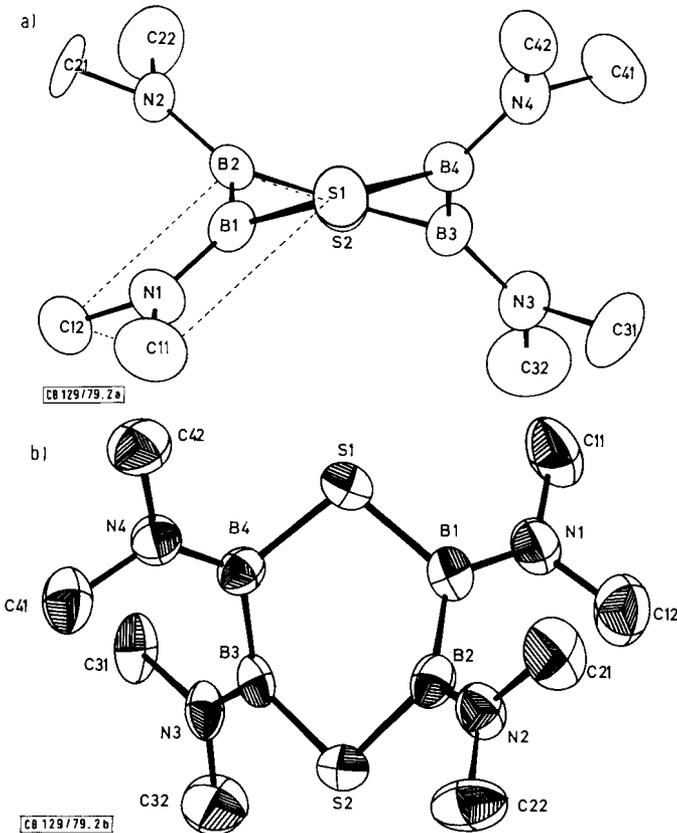


Abb. 2. ORTEP-Plot eines 7-Moleküls. a) in Richtung der S—S-Achse, b) senkrecht zur S—S-Achse

Für die Förderung der vorliegenden Arbeit gilt unser herzlicher Dank dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Stipendium an H. P., der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Beschaffung des Bruker-Kernresonanzspektrometers WP 200 sowie der *BASF-Aktiengesellschaft* und den *Bayerwerken*, Leverkusen. Dank gebührt auch Frau D. Ewald, Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für die Ausführung analytischer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit und z. T. der Oxidationsanfälligkeit der Verbindungen unter N_2 oder i. Vak. durchgeführt. Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt: $[(CH_3)_2SiS]_2$ (4)²⁹⁾, $[(CH_3)_2SiS]_3$ (1)³⁰⁾, $S[Si(CH_3)_2Si(CH_3)_2]_2S$ (2)³¹⁾, $(CH_3)_2NBCl-BClN(CH_3)_2$ ³²⁾, $C_6H_5BCl_2$ ³³⁾, $(C_2H_5)_2NBBBr_2$ aus $B[N(C_2H_5)_2]_3$ und BBr_3 ³⁴⁾, $CH_3B(SCH_3)_2$ ³⁵⁾. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. — Massenspektren: Varian CH 7. — NMR-Spektren: Geräte Varian A-60A, HA-100 sowie Bruker WP 200.

2,2,4,4,5,5-Hexamethyl-1,3-dithia-2,4,5-trisilacyclopentan (3): Eine Mischung von 7.22 g 2, 4.4 g 1, 5 ml CH_2Cl_2 sowie 1 ml Pyridin wird 3 Tage auf $70^\circ C$ erhitzt. Die fraktionierte Destillation liefert bei $37-39^\circ C/5 \cdot 10^{-2}$ Torr 8.5 g (74%) 3 als farblose, feuchtigkeitsempfindliche, übelriechende und schwach viskose Flüssigkeit. Analog wurde 3 durch 6stündiges Erhitzen einer äquimolaren Mischung von 4 mit 2 in Gegenwart von Pyridin erhalten. — IR (cm^{-1}): 2980 st,

2900 st, 2730 s, 1245 sst, 1020 s, 835 st, 820 sst, 805 st, 775 st, 760 m, 725 m, 690 m, 665 sst, 500 sst, 435 sst, 380 m (Kapillarfilm).

$C_6H_{18}S_2Si_3$ (238.6) Ber. C 30.20 H 7.60 Gef. C 29.86 H 6.84 Molmasse 238 (MS)

4,4,5,5-Tetramethyl-2-phenyl-1,3-dithia-4,5-disila-2-boracyclopentan (**8**): Zu einer eingefrorenen Suspension von 4.24 g **2** in 25 ml CH_2Cl_2 tropft man bei $-196^\circ C$ die Lösung von 2.27 g $C_6H_5BCl_2$ in 5 ml CH_2Cl_2 . Dann läßt man langsam unter Rühren bis auf Raumtemp. auftauen, filtriert nach einigen Stunden von etwas Unlöslichem ab und untersucht die Lösung NMR-spektroskopisch (Bildung von $ClSi(CH_3)_2 - Si(CH_3)_2Cl$). Nach Vertreiben alles Leichtflüchtigen sublimierten aus dem Rückstand 1.98 g **8** (51.6%) vom Schmp. $54 - 55^\circ C$ ab. Bei zu langsamer Sublimation zersetzt sich **8** zu $[C_6H_5BS]_3$ und **2**. Zur Reinigung kann man auch aus Hexan umlösen. — IR (cm^{-1}): 3090 s, 3070 s, 3050 s, 3030 s, 3020 s, 2982 m, 2855 s, 2780 s, 1600 s, 1590 st, 1440 m, 1430 st, 1400 m, 1365 m, 1350 m, 1310 s, 1248 st, 1210 st, 1195 sst, 1180 st, 1000 s, 955 m, 930 m, 912 st, 883 m, 856 sst, 834 st, 808 sst, 770 st, 750 st, 730 s, 695 sst, 675 st, 652 m, 620 sst, 550 m, 538 sst, 500 sst, 418 st (in Nujol/Hostafilon).

$C_{10}H_{17}BS_2Si_2$ (268.4) Ber. C 44.75 H 6.38 Gef. C 45.51 H 6.73 Molmasse 268 (^{11}B , MS)

4,5-Bis(dimethylamino)-2,2-dimethyl-1,3-dithia-2-sila-4,5-diboracyclopentan (**6**)

a) 0.87 g **5** in 5 ml CH_2Cl_2 werden bei $-30^\circ C$ mit 1.19 g **3** versetzt. Unter Rühren läßt man erwärmen und erhitzt schließlich 20 h im Ölbad auf $60^\circ C$. Nach Abkühlen in der Tiefkühltruhe ($-30^\circ C$) isoliert man 0.79 g (68%) farblose Quader von **6**, die nach Waschen mit wenig Pentan bei $60^\circ C/10^{-2}$ Torr sublimiert werden können; Schmp. $108 - 109^\circ C$.

b) Zu 8.65 g **1**, 3 Tropfen Pyridin und 15 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren langsam die Lösung von 8.7 g **5** in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Danach wird 3 d unter Rückfluß gehalten und auf $-10^\circ C$ abgekühlt. Nach 3 Tagen filtriert man die gebildeten Kristalle von **6** in der Kälte ab und kristallisiert mehrmals um, einschließlich der Produkte, die durch Einengen der Filtrate gewonnen werden; Ausb. 9.88 g (89%).

c) Analog b) werden durch Umsetzung von 9.26 g **4** und 9.31 g **5** in 20 ml CH_2Cl_2 10.3 g **6** (86%) erhalten, Schmp. $108 - 109^\circ C$. **6** ist in kaltem Pentan und CH_2Cl_2 sehr schwer löslich, mäßig gut in Ether, Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen und Benzol.

$C_6H_{18}B_2N_2S_2Si$ (232.1) Ber. C 31.05 H 7.82 N 12.07

Gef. C 29.77 H 7.78 N 12.14 Molmasse 232 (^{11}B , MS)

2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4,2,3,5,6-dithiatetaborolan (**7**): Unter Rühren tropft man zu 3.22 g **6** in 10 ml CH_2Cl_2 eine Lösung von 2.51 g **5** in 5 ml CH_2Cl_2 . Nach 3 h Kochen unter Rückfluß wird das Lösungsmittel i. Vak. verjagt, der Rückstand mit einem Tropfen Pyridin versetzt und 3 h bei $140^\circ C$ gehalten. Beim Abkühlen bildet sich ein Kristallkuchen, aus dem man bei 10^{-2} Torr alles Flüchtige ($(CH_3)_2SiCl_2$) entfernt. Der Rückstand sublimiert bei $110^\circ C/10^{-3}$ Torr: Ausb. 3.04 g (77%), Schmp. $153^\circ C$. **7** löst sich gut in Benzol und mäßig in Pentan, aus dem es umgelöst werden kann. — IR (cm^{-1}): 3000 (Sch), 2990 m, 2920 sst, 2881 st, 2840 st, 2790 m, 1500 sst, 1495 (Sch), 1450 st, 1430 (Sch), 1400 sst, 1385 (Sch), 1198 sst, 1148 sst, 1105 sst, 1058 m, 1052 (Sch), 1030 s, 1020 s, 983 sst, 900 m, 892 m, 865 s, 800 (Sch), 796 st, 790 st, 642 m, 628 m, 565 s, 505 m, 582 st, 465 m, 408 m, 360 s, 300 breit, m (in Nujol/Hostafilon).

$C_8H_{24}B_4N_4S_2$ (283.7) Ber. C 33.87 H 8.53 N 19.75

Gef. C 32.89 H 8.23 N 19.58 Molmasse 284 (^{11}B , MS)

2-Diethylamino-4,5-bis(dimethylamino)-1,3,2,4,5-dithiatriborolan (**9**): 0.86 g **6** werden zusammen mit einem Tropfen Pyridin und 0.9 g $(C_2H_5)_2NBBr_2$ 4 d bei $60 - 70^\circ C$ gerührt. Entstandenes $(CH_3)_2SiBr_2$ zieht man bei 1 Torr in eine Falle ab. Die fraktionierte Destillation des Rückstands brachte beim Sdp. $94 - 96^\circ C/10^{-3}$ Torr 0.62 g (65%) fast reines **9** als farblose, zähe Flüssigkeit.

$C_8H_{22}B_3N_3S_2$ (256.8) Ber. C 37.41 H 8.63 N 16.36 Gef. C 36.08 H 8.09 N 15.75

2,4-Bis(dimethylamino)-5-methylthio-1,3,2,4,5-dithiatriborolan (**10**): 2.42 g **6** in 20 ml CH_2Cl_2 werden mit 2.5 g $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ in 5 ml CH_2Cl_2 vereint, das Lösungsmittel wird nach 3stündigem Erwärmen unter Rückfluß i. Vak. verjagt und der Rückstand 4 h auf 130°C erhitzt. Danach wird fraktioniert destilliert. Bei $56-57^\circ\text{C}/20$ Torr geht ein 1:1-Gemisch von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit etwas $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_2$ über, bei $68-85^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr ein Substanzgemisch, wobei sich im Kühler Kristalle abscheiden. Diese werden in Benzol gelöst und zusammen mit dem Rückstand bei $65^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Ausb. 1.40 g **10** (58%) vom Schmp. $73-74^\circ\text{C}$.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_3\text{N}_2\text{S}_3$ (231.8) Ber. C 25.91 H 6.52 N 12.09

Gef. C 25.36 H 6.60 N 11.84 Molmasse 232 (^{11}B , ^{32}S , MS)

Strukturbestimmungen: **6** kristallisiert aus CH_2Cl_2 in Form orthorhombischer Stäbchen. Zur Röntgenstrukturanalyse diente ein $0.3 \times 0.3 \times 0.1$ mm großer Kristall, der in eine Glaskapillare unter Ar-Schutzgas montiert wurde. Nach Präzessionsaufnahme kristallisiert **6** orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn*. Mit einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer wurden 10 Reflexe zentriert und die in der Tab. 2 aufgeführten Zellkonstanten ermittelt. Die Datensammlung erfolgte nach der ω -Scan-Methode mit Mo-K_α -Strahlung. Nach jeweils 28 Reflexen wurden 2 Standardreflexe vermessen. Im Bereich von $\Theta = 3-55^\circ$ wurden 2915 Reflexe registriert, von denen nach Datenreduktion 990 ($I \geq 1.96 \sigma(I)$) als beobachtet eingestuft wurden. Die Struktur wurde mit dem XTL-Programm-System gelöst. Über die beste MULTAN-Lösung ließen sich in der E-Map bereits alle Schweratome erkennen. Das Si-Atom besetzt eine spezielle Lage auf der zweizähligen Achse (X und Z fixiert). Die isotrope Verfeinerung in drei Cyclen senkte den R-Wert von 0.445 auf 0.188, die anschließende anisotrope Verfeinerung für Si und S brachte ihn in vier Cyclen auf 0.111, die anisotrope Verfeinerung aller Schweratome konvergierte in weiteren vier Cyclen bei 0.103. Über Differenz-Fourier-Synthese ließen sich zunächst 8, nach einem Verfeinerungszyclus auch das letzte H-Atom in der asymmetrischen Einheit lokalisieren. Nach drei weiteren full-matrix-least-squares-Cyclen wurde $R_1 = 0.07$ und $R_2 = 0.084$ ($R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/|F_o|$; $R_2 = \Sigma[(|F_o| - |F_c|/\sigma|F_o|)^2/N]^{1/2}$). Die höchste Restelektronendichte betrug $0.29 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Analog wurde ein durch Vakuumsublimation gezüchteter Kristall von **7** ($0.2 \times 0.3 \times 0.3$ mm) in eine Glaskapillare montiert. Mit dem Vierkreisdiffraktometer (Mo-K_α -Strahlung) wurden 15 Reflexe zentriert und die in Tab. 2 aufgeführten Zellparameter in einem kleinsten Quadrat-Verfahren ermittelt. Aus systematisch abwesenden Reflexen ergab sich die Raumgruppe zu *C2/c*. Die Datensammlung mit der ω -Scan-Technik im Bereich von $\Theta = 3-50^\circ$ ($hkl - 11,0,0 \rightarrow 11,10,13$) erbrachte 3098 vermessene Reflexe, von denen nach Mittelung und Datenreduktion 1277 als beobachtet ($I \geq 1.96 \sigma(I)$) eingestuft wurden. Der Wilson-Test legte die zentrosymmetrische Raumgruppe nahe. Die Lösung der Struktur erfolgte mit der Direkt-Methode MULTAN. Die E-Wert-Synthese ließ sofort die Schwefelatome und 9 weitere Schweratome erkennen. Mit 11 von 18 Nichtwasserstoffatomen führten zwei isotrope Verfeinerungszyklen zu $R = 0.38$, mit allen Schweratomen wurde zunächst isotrop, dann in vier weiteren Cyclen anisotrop verfeinert. Dabei konvergierte R_1 bei 0.115. Über zwei Differenz-Fourier-Synthesen ließen sich 21 Wasserstoffatome lokalisieren, die fehlenden 3 Positionen wurden berechnet. Die anisotrope Verfeinerung der Schweratome und mit auf $B = 6$ fixiertem Temperaturparameter für die H-Atome konvergierte nach drei weiteren full-matrix-least-squares-Verfeinerungszyklen bei $R_1 = 0.057$ und $R_2 = 0.082$. Der danach verbleibende Maximalwert der Restelektronendichte betrug $0.24 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Literatur

- 1) 103. Mitteil.: H. Fußstetter und H. Nöth, Chem. Ber. **112**, 3672 (1979).
- 2) O. J. Scherer, Organomet. Chem. Rev., Sect. A **3**, 281 (1968); G. Elter, H. J. Kùlps und O. Glemser, Angew. Chem. **87**, 741 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 709 (1975); W. Haubold und U. Kraatz, Z. Anorg. Allg. Chem. **421**, 105 (1976); E. Niecke und W. Bitter, Chem. Ber. **109**,

- 415 (1976); *W. Lidy* und *W. Sundermeyer*, ebenda **109**, 2542 (1976); *J. P. Mooser*, *H. Nöth* und *W. Tinhof*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **29**, 166 (1974); *R. Appel* und *I. Ruppert*, *Chem. Ber.* **108**, 489 (1975).
- ³⁾ *O. J. Scherer* und *G. Wolmershäuser*, *Angew. Chem.* **87**, 485 (1975); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **14**, 485 (1975); *A. Binger*, *H. Schmidbaur* und *M. Schmidt*, *Chem. Ber.* **93**, 872 (1960).
- ⁴⁾ ^{4a)} *E. W. Abel*, *D. A. Armitage* und *R. P. Bush*, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3045, 7098. — ^{4b)} *M. F. Hawthorne*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1345 (1961). — ^{4c)} *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **28**, 167 (1971). — ^{4d)} *H. Nöth* und *R. Ullmann*, *Chem. Ber.* **109**, 1942 (1976). — ^{4e)} *W. Siebert*, *E. Gast* und *M. Schmidt*, *J. Organomet. Chem.* **23**, 329 (1970). — ^{4f)} *R. H. Cragg*, *M. F. Lappert* und *B. P. Tilley*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 947.
- ⁵⁾ Falls nach Ringöffnung des Si_3S_3 -Ringes durch Borhalogenid zur BSSiSiSiSi-Kette der Kettenabbau durch Borhalogenid rascher erfolgt als die Cyclokondensation unter Abspaltung von Halogensilan, ist aus kinetischen Gründen kein BS_2Si_2 -Ring isolierbar, der auf einem anderen Syntheseweg durchaus zugänglich sein mag.
- ⁶⁾ *A. W. Cordes*, *P. F. Schubert* und *R. T. Oakley*, *Can. J. Chem.* **57**, 174 (1979).
- ⁷⁾ *S. C. Malhotra*, *Inorg. Chem.* **3**, 862 (1964).
- ⁸⁾ *H. Nöth* und *T. Taeger*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 135 (1979).
- ⁹⁾ Als Alternative zu Gleichung (5) bietet sich eine bicyclische Zwischenstufe mit zwei B-S-Wechselwirkungen an. Die Übertragung des Chlors von Bor zum Silicium dürfte durch die fixierte Struktur aber eine höhere Aktivierungsenergie erfordern als in dem Formulierungsvorschlag (5).
- ¹⁰⁾ *K. Barlos* und *H. Nöth*, *Chem. Ber.* **110**, 2790 (1977).
- ¹¹⁾ *U. Wannagat* und *O. Brandstätter*, *Monatsh. Chem.* **94**, 1090 (1963).
- ¹²⁾ *A. W. Cordes*, *P. F. Schubert* und *R. T. Oakley*, *Can. J. Chem.* **57**, 174 (1979).
- ¹³⁾ *M. Yokoi*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **30**, 100 (1957).
- ¹⁴⁾ *K. Moedritzer*, *J. R. van Wazer* und *C. H. Dungan*, *J. Chem. Phys.* **42**, 2478 (1965).
- ¹⁵⁾ *R. Goetze*, Dissertation, Univ. München 1976.
- ¹⁶⁾ *M. Schmidt* und *W. Siebert*, *Chem. Ber.* **102**, 2752 (1969).
- ¹⁷⁾ *F. Bachmann*, *H. Nöth*, *H. Pommerening* und *B. Wrackmeyer*, *J. Magn. Reson.*, im Druck.
- ¹⁸⁾ *G. N. Welsh* und *S. G. Shore*, *Inorg. Chem.* **7**, 225 (1968).
- ¹⁹⁾ *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, *NMR-Basic Principles and Progress*, Bd. **14**, Herausgeber *P. Diehl*, *E. Fluck* und *R. Kosfeld*, Springer Verlag, Berlin 1978.
- ²⁰⁾ Die Strukturfaktortabellen können bei den Autoren abgerufen werden.
- ²¹⁾ *J. C. Bart* und *J. J. Daly*, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans. **1975**, 2063.
- ²²⁾ *H. M. Seip* und *R. Seip*, *Acta Chem. Scand.* **27**, 15 (1973).
- ²³⁾ *H. Nöth* und *R. Ullmann*, *Chem. Ber.* **108**, 3125 (1975).
- ²⁴⁾ *H. Fußstetter*, Dissertation, Univ. München 1977.
- ²⁵⁾ *H. Fußstetter*, *J. C. Huffman*, *H. Nöth* und *R. Schaeffer*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **31**, 1441 (1976).
- ²⁶⁾ *L. Trefonas* und *W. N. Lipscomb*, *J. Chem. Phys.* **28**, 54 (1958).
- ²⁷⁾ *L. S. Bartell* und *F. B. Clippard*, *Inorg. Chem.* **9**, 2439 (1970).
- ²⁸⁾ ^{28a)} *G. J. Bullen*, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans. **1973**, 858, 138 pm in $(\text{Mesityl})_2\text{BNCPh}_2$. — ^{28b)} *K. Anzenhofer*, *Mol. Phys.* **11**, 493 (1966), 139 pm in $[\text{MeBNH}]_3$. — ^{28c)} *S. H. Bauer* und *K. P. Coffin*, *J. Phys. Chem.* **59**, 193 (1955), 142 pm in $[\text{McNBH}]_3$. — ^{28d)} *N. H. Clark* und *G. J. Bullen*, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 992, 142 pm in Me_2BNMe_2 . — ^{28e)} *B. J. Aylett*, *B. Beagley*, *D. W. J. Cruickshank*, *J. H. Monoyhan*, *A. C. Robiette*, *G. M. Sheldrick* und *W. S. Sheldrick*, *Chem. Commun.* **1968**, 909; 148.5 pm in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NBF}_2$.
- ²⁹⁾ *J. Goubeau* und *W. D. Hiersemann*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **290**, 292 (1957).
- ³⁰⁾ *D. A. Armitage*, *M. J. Clark*, *A. W. Sinden*, *J. N. Wingfield*, *E. W. Abel* und *E. J. Louis*, *Inorg. Synth.* **15**, 207 (1974).
- ³¹⁾ *U. Wannagat* und *O. Brandstätter*, *Monatsh. Chem.* **94**, 1090 (1963).
- ³²⁾ *H. Nöth* und *W. Meister*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **17**, 714 (1962).
- ³³⁾ *J. E. Burch*, *W. Gerrard*, *M. Howarth* und *E. F. Mooney*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4916.
- ³⁴⁾ *R. J. Brotherton*, *A. L. McCloskey*, *L. L. Petterson* und *H. Steinberg*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6242 (1960).
- ³⁵⁾ *R. H. Cragg*, *J. P. Husband* und *A. F. Western*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 3685 (1973).