

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

113. Jahrg. Nr. 6

S. 2063 – 2332

Darstellung von Schwefel-Stickstoff-Bor-Verbindungen; Kristall- und Molekülstruktur eines S – N – B-Achtringes

Herbert W. Roesky^{*)}*, S. K. Mehrotra^{*)} und Siegfried Pohl^{**)}

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/M.^{*)},
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50, und

Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld^{**)},
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 2. Oktober 1979

1,1,5,5-Tetramethyl-3,7-diphenyl-1 λ^6 , 5 λ^6 ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadiborocin (**4**), ein achtgliedriger Ring, wurde durch Reaktion von Dichlorphenylboran (**3**) mit *S,S*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfodiimid (**2**) dargestellt. Die Umsetzung von **3** mit *N,N*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfamid (**5**) ergibt ein polymeres Produkt **6**. Die Struktur von **4** wurde aus Diffraktometer-Einkristalldaten bestimmt und zu einem ungewichteten *R*-Wert von 0.079 verfeinert. **4** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*. Der Achtring zeigt erhebliche Abweichungen von der Planarität.

Preparation of Sulfur Nitrogen Boron Compounds; Crystal and Molecular Structure of an Eight-membered S – N – B Ring

1,1,5,5-Tetramethyl-3,7-diphenyl-1 λ^6 , 5 λ^6 ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadiborocin (**4**), an eight-membered ring, was synthesized by the reaction of dichlorophenylborane (**3**) with *S,S*-dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfodiimide (**2**). The reaction of **3** with *N,N*-dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfamide (**5**) yields a polymeric compound **6**. The molecular structure of **4** was determined from single crystal *X*-ray data and refined to an unweighted *R*-value of 0.079. The compound crystallizes in the orthorhombic space group *Pbca*. The eight-membered ring exhibits significant deviations from planarity.

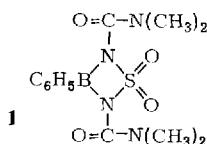
Verbindungen des Bors mit Ring- und Käfigstrukturen sind in den letzten Jahrzehnten in größerer Zahl untersucht worden¹⁾. Wir versuchten, in dieser Verbindungsklasse cyclische Derivate zu synthetisieren, die neben Bor auch Schwefel und Stickstoff im

Chem. Ber. **113**, 2063 – 2068 (1980)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009 – 2940/80/0606 – 2063 \$ 02.50/0

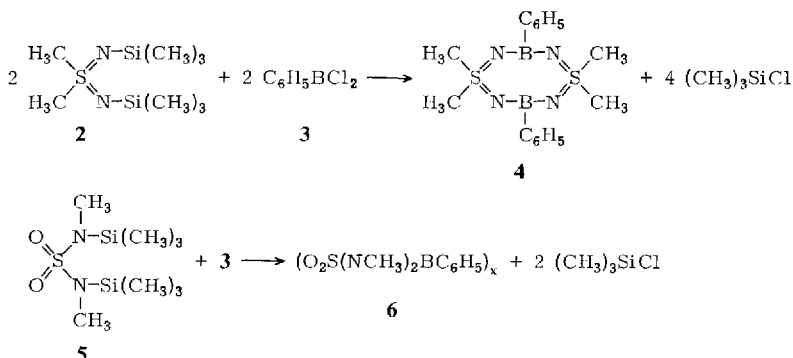
Ring enthalten. Unser Interesse galt dabei besonders den Bindungsverhältnissen in diesen Ringsystemen mit elektronenreichen und elektronenarmen Elementen. Kürzlich berichteten wir über die Darstellung von **1** mit einem viergliedrigen Ring²⁾, der durch Reaktion von $C_6H_5B[N(CH_3)_2]_2$ mit $SO_2(NCO)_2$ entsteht.



Dieses Thiadiazaboretidin ist das erste Beispiel eines Schwefel-Stickstoff-Bor-Heterocyclus. Die amorphe Verbindung konnte jedoch nur an Hand ihres Massenspektrums charakterisiert werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Isolierung kristalliner cyclischer Derivate durch Umsetzung von Dichlorphenylboran (**3**) mit Schwefel-Stickstoff-Verbindungen.

Bei der Reaktion von **3** mit *S,S*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfodiimid³⁾ (**2**) oder *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfamid⁴⁾ (**5**) in CH_2Cl_2 entstanden die Achtring-Verbindung **4** bzw. das Polymere **6**.



4 konnte durch Umkristallisieren aus Benzol in Form farbloser Kristalle isoliert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

Strukturbestimmung

4 kristallisiert orthorhombisch, *Pbca*, mit $a = 952.2(2)$, $b = 2171.7(5)$, $c = 1812.7(4)$ pm, $V = 3748 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$ Moleküle/Elementarzelle.

Für die Strukturuntersuchungen wurde ein Einkristall mit den Dimensionen $0.32 \times 0.3 \times 0.18$ mm auf einem Synthes P2₁-Vierkreisdiffraktometer vermessen (ω -2 θ -scan-Methode, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, Szintillationszähler, $\sin \Theta_{\text{max}}/\lambda = 0.572 \text{ \AA}^{-1}$, Zahl der beobachteten Reflexe, d. h. mit $I > 1.96\sigma(I)$, 2106, $d_{\text{rönt}} = 1.26 \text{ g cm}^{-3}$). Die Struktur wurde nach direkten Methoden gelöst⁵⁾.

Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren der Form $\exp[-1/4(B_{11}a^2h^2 + \dots + 2B_{12}a^*b^*hk + \dots)]$ vorgenommen, konvergierte für die beobachteten Reflexe zu $R_1 = 0.079$ und $R_2 = 0.072$ ($R_1, R_2 =$

ungewichteter bzw. gewichteter R -Wert, Definitionen s. Lit.⁶⁾). Die H-Atome wurden nicht lokalisiert.

Das Gewichtsschema basierte auf der statistischen Varianz der Meßwerte. Im letzten Zyklus der Verfeinerung waren alle Parameterverschiebungen kleiner als 0.1 σ .

Die Atomformfaktoren für S, N, C, B wurden den International Tables entnommen⁷⁾. Die Tabelle der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren kann bei den Autoren angefordert werden.

Ergebnisse und Diskussion

4 und **6** besitzen sehr unterschiedliche Eigenschaften. Während **4** z. B. leicht löslich in Benzol, ist **6** unlöslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Im Festkörper nehmen wir daher für **6** eine polymere Struktur an. In der Gasphase sollte nach massenspektroskopischen Untersuchungen die Verbindung dimer vorliegen, da keine Ionen mit höheren Massenzahlen beobachtet wurden. Den höchsten Peak ergab das Monomere $O_2S(NCH_3)_2BC_6H_5^+$ bei $m/e = 210$.

Abb. 1 zeigt ein Molekül von **4** mit den Schwingungsellipsoiden der Atome. In Tab. 1 und 2 sind die Atomparameter sowie die Bindungslängen und -winkel zusammengestellt.

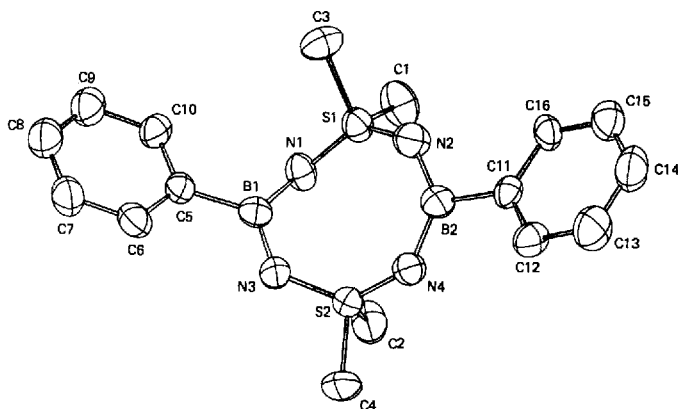
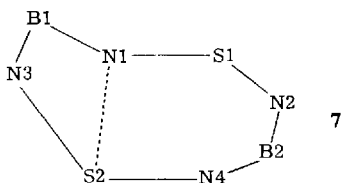


Abb. 1. Molekül von **4** im Kristall (ohne H-Atome); Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit



4 bildet im Festkörper isolierte Moleküle. Der Achtring weicht im Kristall erheblich von der Planarität ab (s. Abb. 1). Die Konformation des Ringes läßt sich annähernd wie in **7** wiedergeben.

Tab. 1. Atomparameter mit Standardabweichungen (in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle; ohne H-Atome)

Atom	Lageparameter			Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren					
	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
S1	0.2030(8)	0.12833(8)	0.19142(19)	3.28(9)	3.37(8)	3.72(8)	-0.26(7)	0.56(7)	-0.28(7)
S2	0.2385(8)	0.04795(8)	0.01822(8)	4.73(9)	4.08(8)	2.83(7)	-1.56(8)	0.83(8)	-0.15(8)
N1	0.10357(5)	0.07946(23)	0.16595(30)	7.02(26)	5.26(27)	4.56(29)	-0.31(23)	0.43(25)	-0.12(24)
N2	0.34429(5)	0.14382(27)	0.15577(31)	3.88(30)	6.81(37)	4.06(35)	-1.77(27)	1.05(25)	-1.03(28)
N3	0.19451(57)	-0.00108(25)	0.07593(28)	4.68(30)	3.17(25)	3.17(25)	-0.56(25)	0.66(24)	-0.24(22)
N4	0.36482(57)	0.09059(26)	0.02782(29)	3.09(29)	5.14(32)	3.27(27)	-1.71(26)	0.16(25)	-0.24(26)
B1	0.13170(79)	0.01960(35)	0.14458(41)	2.61(56)	3.90(41)	7.27(37)	-0.26(33)	-1.09(31)	0.10(33)
B2	0.40334(83)	0.13333(35)	0.03423(44)	3.26(37)	3.54(39)	3.45(36)	0.27(35)	-0.79(32)	0.28(34)
C1	0.09894(80)	0.18763(31)	0.19444(44)	5.41(42)	2.74(33)	7.62(50)	1.11(35)	0.14(41)	-0.36(35)
C2	0.06761(89)	0.09298(34)	-0.01184(42)	5.12(41)	4.67(40)	5.66(45)	-1.93(35)	-2.75(37)	1.91(35)
C3	0.24576(81)	0.11489(37)	0.23722(36)	4.56(37)	6.09(45)	2.97(39)	0.36(35)	0.52(32)	-0.17(31)
C4	0.28696(58)	0.08271(37)	-0.06253(37)	0.67(59)	6.81(47)	3.07(34)	-2.52(46)	1.66(38)	-1.88(34)
C5	0.0044(64)	-0.03724(29)	0.13861(33)	3.35(21)	3.17(31)	3.95(23)	-0.65(29)	-0.62(28)	0.37(27)
C6	0.12365(75)	-0.09987(31)	0.16427(38)	4.59(32)	2.46(24)	4.36(27)	-0.63(31)	-1.18(33)	-0.12(30)
C7	0.06845(81)	-0.14641(31)	0.23449(40)	5.68(46)	5.73(35)	5.14(42)	-0.93(35)	-0.81(37)	0.78(32)
C8	0.01663(80)	-0.13893(36)	0.30013(42)	5.25(43)	5.35(42)	4.68(40)	-1.79(37)	-0.97(35)	1.09(36)
C9	-0.02498(75)	-0.07989(33)	0.31486(39)	4.02(36)	5.07(40)	4.37(38)	-0.85(32)	-0.36(33)	0.80(34)
C10	0.01058(67)	-0.02376(31)	0.25429(35)	3.82(33)	4.69(35)	3.71(35)	-0.84(31)	-0.85(29)	0.44(29)
C11	0.53621(64)	0.17431(29)	0.06598(33)	2.75(30)	3.48(33)	3.00(30)	-0.30(28)	-0.44(26)	0.96(28)
C12	0.03348(69)	0.15373(33)	0.31985(36)	1.67(32)	5.25(43)	3.54(32)	-0.43(30)	0.37(29)	0.14(31)
C13	0.12463(85)	0.19436(36)	-0.04361(41)	4.57(39)	6.17(47)	6.25(45)	-0.96(39)	1.65(37)	0.66(38)
C14	0.18125(81)	0.24580(35)	0.04331(42)	5.53(41)	6.51(43)	5.71(43)	-1.67(41)	-0.34(38)	1.63(35)
C15	0.06856(74)	0.26177(32)	0.10802(39)	4.74(39)	4.18(38)	4.77(39)	-0.51(34)	-0.71(33)	0.99(32)
C16	0.56622(70)	0.22575(29)	0.11111(35)	4.28(37)	3.33(38)	4.32(35)	-0.48(28)	-0.68(30)	0.61(27)

Tab. 2. Bindungsabstände und -winkel (pm bzw. °) mit Standardabweichungen (in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle; ohne H-Atome)

S1 - N1	149.6(5)	S2 - C4	180.9(7)	N1 - S1 - N2	125.6(3)	C2 - S2 - C4	103.0(4)
S1 - N2	152.9(6)	N1 - B1	146.5(9)	N1 - S1 - C1	104.7(3)	S1 - N1 - B1	129.6(5)
S1 - C1	180.3(7)	N2 - B2	143.2(10)	N1 - S1 - C3	109.0(3)	S1 - N2 - B2	133.9(5)
S1 - C3	180.6(7)	N3 - B1	142.6(9)	N2 - S1 - C1	108.2(3)	S2 - N3 - B1	121.8(5)
S2 - N3	155.1(5)	N4 - B2	142.8(10)	N2 - S1 - C3	104.2(3)	S2 - N4 - B2	132.7(5)
S2 - N4	152.7(6)	B1 - C5	157.5(10)	C1 - S1 - C3	103.2(3)	N1 - B1 - N3	123.2(6)
S2 - C2	182.1(8)	B2 - C11	159.3(10)	N3 - S2 - N4	123.5(3)	N1 - B1 - C5	118.2(6)
				N3 - S2 - C2	110.9(3)	N3 - B1 - C5	118.5(6)
				N3 - S2 - C4	103.5(3)	N2 - B2 - N4	130.6(6)
				N4 - S2 - C2	109.3(3)	N2 - B2 - C11	113.9(6)
				N4 - S2 - C4	104.2(3)	N4 - B2 - C11	115.5(6)

Danach wird der Ring aus zwei Ebenen gebildet, in denen die Atome S2, N3, B1, N1 bzw. S2, N4, B2, N2, S1, N1 liegen. Die Normalen auf diesen Ebenen bilden einen Winkel von 54°. Die Konformation des Ringes liegt damit zwischen einer Sessel- und einer Wannen-Konformation, da der Teil des Ringes, den die Atome N4, B2, N2, S1 bilden, weder nach „oben“ (Wanne) noch nach „unten“ (Sessel) geklappt ist.

Diese Beschreibung gilt jedoch nicht streng, da die Abweichung einiger Atompositionen von der mittleren Ebene, die durch die sechs Atome gebildet wird, signifikant ist. Für die Atome, deren Abstand das Dreifache der Standardabweichung von der besten Ebene übertrifft, ergeben sich die folgenden Werte: N2(-8.9), B2(7.3), N4(3.0), N1(-11.8 pm). Die Atome S2, N3, B1, N1 liegen im Rahmen der Fehlergrenzen exakt in einer Ebene.

Die Phenylringe sind gegen die Ebenen, die die σ -Bindungen der Boratome aufspannen, jeweils leicht gedreht. Die Winkel zwischen den Normalen auf den Ebenen durch N2, B2, N4, C11 und C11–C16 sowie N1, B1, N3, C5 und C5–C10 betragen 16.6 bzw. 7.0°.

Sowohl die vier S–N-Bindungen (149.6(5)–155.1(5) pm; Mittelwert: 152.6 pm) als auch die vier B–N-Bindungen (142.6(9)–146.5(9) pm; Mittelwert: 143.8 pm) im Ring unterscheiden sich signifikant.

Die Konformation des Ringes ist offenbar nicht ohne Einfluß auf die Abstände, denn die längsten Bindungen (S2–N3: 155.1 und N1–B1: 146.5 pm) werden gerade zu den Atomen ausgebildet, die aus der Ebene S2, N4, B2, N2, S1, N1 herausragen (N3, B1, siehe auch Abb.).

Mit den in **4** gefundenen S–N-Abständen vergleichbar sind die in den Strukturen von (CH₃)₂S(NH)₂⁸⁾ (153 pm) und C₆H₅CH₂(CH₃)S(NCO)₂C(CH₃)₂⁹⁾ (155 pm) ermittelten S–N-Bindungslängen.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen *S,S*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfodiimid (**2**)⁴⁾, *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfamid (**5**)⁵⁾ und Dichlorphenylboran (**3**)¹⁰⁾ wurden nach publizierten Vorschriften dargestellt. Die Reaktionen wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

¹H-NMR-Spektrum: Varian XL-100 mit TMS als externen Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 157. – Massenspektren: Gerät CH 7 der Firma Varian. – Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Beller, Göttingen, durchgeführt.

1,1,5,5-Tetramethyl-3,7-diphenyl-1 λ^6 , 5 λ^6 ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadiborocin (**4**): Zu einer Lösung von 2.46 g (10.4 mmol) **2** in 40 ml CH₂Cl₂ läßt man innerhalb 1/2 h eine Lösung von 1.6 g (10 mmol) **3** in 20 ml CH₂Cl₂ tropfen. Nach halbstündigem Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der weiße Rückstand in 30 ml Benzol aufgenommen. Nach Zugabe von 0.8 g (C₆H₅)₃P wird die Lösung etwa 1 h unter Rückfluß erhitzt und der unreine Festkörper abfiltriert. Das Benzol wird i. Vak. abgezogen und der weiße Rückstand zweimal mit wenig Benzol gewaschen. Umkristallisieren mit wenig heißem Benzol ergibt farblose Kristalle. Schmp. 177–180°C, Ausb. 1.21 g (66%). – IR (Nujol): 3050 (m), 2940 (sst), 2855 (st), 1595 (s), 1465 (m), 1440 (sst), 1410 (sst), 1370 (sst), 1320–1280 (sst, br), 1250 (sst), 1180 (m), 1160 (s), 1075 (st), 1035 (sst), 1000 (m), 980 (s), 940 (st), 920 (st), 905 (s), 890 (ss), 870 (ss), 775 (m), 760 (m), 745 (st), 710 cm⁻¹ (sst). – ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ = 3.66 (s; S(CH₃)₂), 7.98 (mc; C₆H₅). – MS: *m/e* = 356 (4%; M⁺), 264 [100%; (CH₃)₃C₆H₅N₄S₂B⁺].

C₁₆H₂₂B₂N₄S₂ (356.1) Ber. C 53.96 H 6.23 B 6.06 Gef. C 53.5 H 6.3 B 5.9

Darstellung von 6: Zu einer Lösung von **5** (2.5 g, 9.3 mmol) in 30 ml CH₂Cl₂ wird bei Raumtemp. eine Lösung von **3** (1.46 g, 9.2 mmol) in 30 ml CH₂Cl₂ getropft. Die klare Lösung wird über Nacht gerührt. Der entstandene weiße amorphe Festkörper wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Nach ¹H-NMR-Spektren liegt in der Mutterlauge (CH₃)₃SiCl vor. Der in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlösliche Festkörper wird mehrmals mit Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 167–170°C, Ausb. 1.7 g (89%). – IR (Nujol): 3095 (m), 2955 (sst), 2895 (sst), 1605 (m), 1500 (m), 1475 (sst), 1445 (sst), 1430 (st), 1400 (sst), 1340 (sst), 1295 (sst), 1200 (st), 1180 (sst), 1145 (st), 1130 (sst), 1085 (m), 1045 (sst), 1015 (sst), 945 (s), 855 (sst), 795 (st), 750 (sst), 710 cm⁻¹ (sst). – MS: *m/e* = 420 (8%; Dimeres), 210 (100%; M⁺).

C₁₆H₂₂B₂N₄O₄S₂ (420.1) Ber. C 45.73 H 5.28 B 5.15 Gef. C 45.8 H 5.3 B 5.1

Literatur

- 1) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Band 19 und 22, Springer Verlag, Heidelberg 1975.
- 2) H. W. Roesky und S. K. Mehrotra, *Angew. Chem.* **90**, 626 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 599 (1978).
- 3) R. Appel, L. Siekmann und H. O. Hoppen, *Chem. Ber.* **101**, 2861 (1968); R. Appel, J. Ruppert und F. Knoll, ebenda **105**, 2492 (1972).
- 4) M. Becke-Goehring und H. Weber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **365**, 185 (1969).
- 5) Die Rechnungen wurden auf einem NOVA 1200-Rechner ausgeführt. Es wurden das Syntax-XTL-Programmsystem sowie das Programm ORTEP von C. K. Johnson verwendet.
- 6) S. Pohl und B. Krebs, *Chem. Ber.* **108**, 2934 (1975).
- 7) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 8) N. S. Webb und R. A. Gloss, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1043.
- 9) T. Debaerdemaecker und R. Allmann, *Chem. Ber.* **106**, 2807 (1973).
- 10) W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterisation of Inorganic Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York 1970.

[328/79]