

Beiträge zur Chemie des Bors, 112<sup>1)</sup>

## Molekül- und Kristallstruktur einer Reihe fünfgliedriger 6 $\pi$ -Elektronenheterocyclen mit Bor, Schwefel und Stickstoff als Ringgliedern

Hermann Fußstetter<sup>a</sup>, Heinrich Nöth<sup>a\*</sup>, Karl Peters<sup>b</sup>,  
Hans Georg von Schnering<sup>b</sup> und John C. Huffman<sup>c</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2<sup>a</sup>,  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80<sup>b</sup>, und  
Structure Center, Department of Chemistry,  
University of Indiana, Bloomington, Indiana, USA<sup>c</sup>

Eingegangen am 24. März 1980

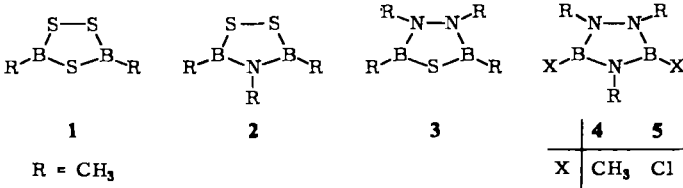
Die Kristall- und Molekülstrukturen von 3,4,5-Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (**2**), 2,3,4,5-Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (**3**) sowie von 3,5-Dichlor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**5**) wurden bestimmt. **2** und **3** besitzen ebenso wie 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (**1**) und 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**4**) ein planares Ringgerüst. Sie können als fünfgliedrige 6  $\pi$ -Elektronensysteme aufgefaßt werden. Im Gegensatz zu **2** und **3** liegt **5** im festen Zustand als Dimeres in Form eines tricyclischen Systems vor. Die Strukturen werden vergleichend diskutiert.

Contributions to the Chemistry of Boron, 112<sup>1)</sup>

### Molecular and Crystal Structure of a Series of Five-Membered 6 $\pi$ -Electron Heterocycles with Boron, Sulfur, and Nitrogen as Ring Members

The crystal and molecular structures of 3,4,5-trimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidine (**2**), 2,3,4,5-tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidine (**3**), and 3,5-dichloro-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidine (**5**) have been determined. A planar ring structure was found for **2** and **3** like that of 3,5-dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolane (**1**) and 1,2,3,4,5-pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidine (**4**). Therefore, these heterocycles can be described as five-membered 6  $\pi$  electron systems. In contrast to **2** and **3**, **5** forms a tricyclic system in the solid state and is present as a dimer. The structures of **1** to **5** are compared.

Im Laufe der letzten Jahre wurde die vollständige Reihe der fünfgliedrigen Bor-Heterocyclen **1**–**4** synthetisiert<sup>2–4)</sup>. Sie sind als 6  $\pi$ -Elektronensysteme aufzufassen<sup>5)</sup>, und nach *Hückel* sollten sie planar gebaut sein. Photoelektronenspektren bestätigen im Verein mit MO-Rechnungen diese Annahme<sup>5)</sup>. Direkte Strukturinformationen sind aber bisher nur von **1** bekannt<sup>6)</sup> sowie vom 3,5-Dichlor-1,2,4,3,5-trithiadiborolan<sup>7)</sup>. Sie belegen eine ebene B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ringstruktur in der Gasphase. Ungeklärt ist allerdings noch, ob **1** auch im festen Zustand monomer bleibt. Die Heterocyclen **1**–**5** bieten nun die Möglichkeit, die mit der Substitution der Ringglieder einhergehende Strukturänderung systematisch zu durchleuchten. Aus diesem Grunde führten wir Kristallstrukturanalysen an den Verbindungen **2**–**5** aus<sup>8)</sup>.



### 3,4,5-Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (2)

Die bei Raumtemperatur flüssige Verbindung **2** kristallisiert unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  orthorhombisch in der Raumgruppe  $Cmcm$  (Nr. 63), eine Strukturbestimmung wurde jeweils bei  $-30^\circ\text{C}$  und  $-160^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle, deren Schwerpunkte die spezielle Lage (4c) mit der Symmetrie  $mm2/C_{2v}$  besetzen. Die Molekülebenen liegen parallel (001); die zweizähligen Molekülachsen verlaufen parallel zur  $b$ -Achse. Die Wasserstoffatome der  $\text{CH}_3$ -Gruppen können nur teilweise diese Symmetrie erfüllen. Es ergaben sich aber keine Hinweise für eine auch nur partiell geordnete H-Verteilung. Wir nehmen deshalb an, daß auch bei  $-160^\circ\text{C}$  noch eine praktisch freie Rotation der  $\text{CH}_3$ -Gruppen um die N-C bzw. B-C-Bindungen stattfindet.

Abb. 1 ließe vermuten, daß zwischen je zwei **2**-Molekülen eine intermolekulare Wechselwirkung bestehen könnte. Die großen intermolekularen BS-Abstände sprechen jedoch gegen diese Auffassung.

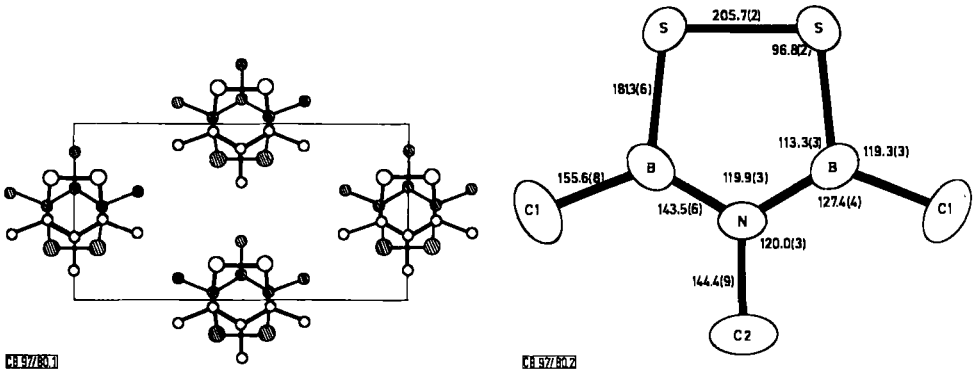


Abb. 1. Projektion der Elementarzelle von 3,4,5-Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (**2**) auf (001). Schraffierte Kreise zeigen die Position der Atome mit  $z = 0.25$ , leere Kreise Atome mit  $z = 0.75$  an

Abb. 2. ORTEP-Plot von **2** mit Angabe der Atomabstände und Bindungswinkel

Nach der Strukturbestimmung besitzen die Gerüstatome der **2**-Moleküle  $C_{2v}$ -Symmetrie. Hierin stimmen die voneinander unabhängigen, bei  $-30^\circ\text{C}$  und  $-160^\circ\text{C}$  durchgeführten Bestimmungen überein. Bedingt durch die unterschiedliche Temperatur führte die Verfeinerung zu etwas verschiedenen Atomabständen und Bindungswinkeln. Da der bei  $-160^\circ\text{C}$  gesammelte Datensatz nicht von *einem* Einkristall stammt, geben wir den Daten eines zylindrischen Einkristalls ( $\varnothing 0.2$  mm), die bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten wurden, den Vorzug. Im experimentellen Teil sind die Molekülpara-

meter aufgelistet, die für den bei  $-160^{\circ}\text{C}$  vermessenen Kristall erhalten wurden. Die Molekülstruktur von **2** diskutieren wir gemeinsam mit den Strukturen der anderen Verbindungen, über die hier berichtet wird.

### 2,3,4,5-Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (**3**)

Da **3** bei  $13^{\circ}\text{C}$  erstarrt, wurden davon ebenfalls Einkristalle im Markröhrchen gezogen. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $Z = 4$  (vgl. Tab. 1). In der Elementarzelle liegen die Fünfringe von **3** paarweise parallel zueinander. Die N–N-Bindungen verschiedener Paare stehen zueinander orthogonal.

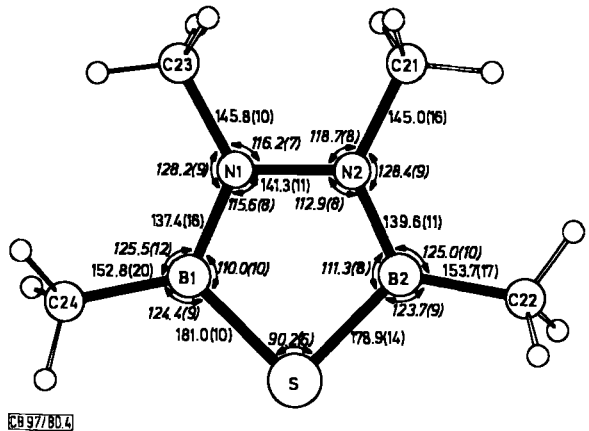
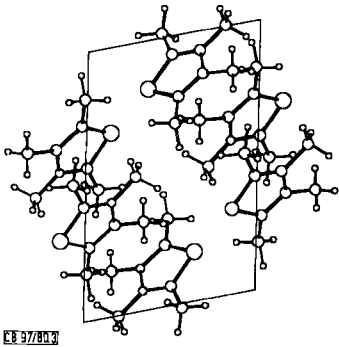


Abb. 3. Projektion der Elementarzelle von 2,3,4,5-Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (**3**) auf (010)

Abb. 4. ORTEP-Plot von **3** mit Angabe der Atomabstände und Bindungswinkel

Alle Gerüstatome von **3** liegen praktisch in einer Ebene. Die größte Abweichung der Ringatome von der ausgleichenden Ebene des Fünfringes beobachtet man bei den beiden Bor-Atomen B 1 und B 2 mit 0,67 und 0,69 pm. Etwas weiter entfernt sind die exocyclischen C-Atome, nämlich 4,3 pm (C 21), 5,8 pm (C 22), 2,6 pm (C 23) und 6,1 pm (C 24). Das Molekül besitzt somit nahezu  $C_{2v}$ -Symmetrie. Hierauf weist auch der geringe Interplanarwinkel C 23–N 1–N 2–C 21 von  $3,15^{\circ}$  hin. Die Gerüstatome schwingen vor allem in der Molekülebene, wie den  $B_{ij}$  der anisotropen Temperaturfaktoren zu entnehmen ist. Die Anisotropie dieser Bewegungen ist aber bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie bei der vorher besprochenen Verbindung **2**.

### 1,2,3,4,5-Pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**4**)

**4** liegt in der Gasphase<sup>9)</sup> und in Lösung<sup>10)</sup> monomer vor, erstarrt bei  $1^{\circ}\text{C}$  und kristallisiert bei  $-30^{\circ}\text{C}$  orthorhombisch flächenzentriert (vgl. Tab. 1). Die Moleküle besitzen

die Symmetrie  $C_{2v}$ . Da im Volumen der Elementarzelle nur  $Z = 4$  Moleküle Platz haben, entfällt die Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ . Von den verbleibenden Raumgruppen  $Fm\bar{3}2$  und  $F232$  enthält die erste eine vierzählige Lage mit der Punktsymmetrie des Moleküls. Eine günstige Packung der Moleküle ist mit Rücksicht auf die Gitterkonstanten nur in der Aufstellung  $F2mm$  und  $Fm2m$  möglich und von diesen in  $F2mm$  besser als in  $Fm2m$ . Die Überprüfung beider Aufstellungen mit Hilfe direkter Methoden zeigte, daß diese Überlegungen richtig waren.

Die Verfeinerung mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate führte bei anisotroper Beschreibung nur zu  $R = 0.15$ . Die  $B_{ij}$  der anisotropen Temperaturfaktoren zeigen ungewöhnlich starkes anisotropes Verhalten der Ringatome und der C-Atome mit einer Ausrichtung zum Molekülschwerpunkt. Auch die Atomabstände und Bindungswinkel zeigen ungewöhnliche Werte (vgl. exp. Teil). Man kann daraus schließen, daß die Atome der Fünfringe nicht einheitlich den Symmetrieoperationen der Raumgruppe  $F2mm$  folgen; mit anderen Worten, das Molekül ist mit seiner zweizähligen Achse nicht ausschließlich in Richtung  $a$  orientiert. Dieser Befund ist nicht ungewöhnlich, da die Form des Moleküls **4** eine Orientierung in fünf verschiedenen Richtungen in der Ebene (010) ermöglicht, ohne die Molekülpackung wesentlich zu beeinflussen.

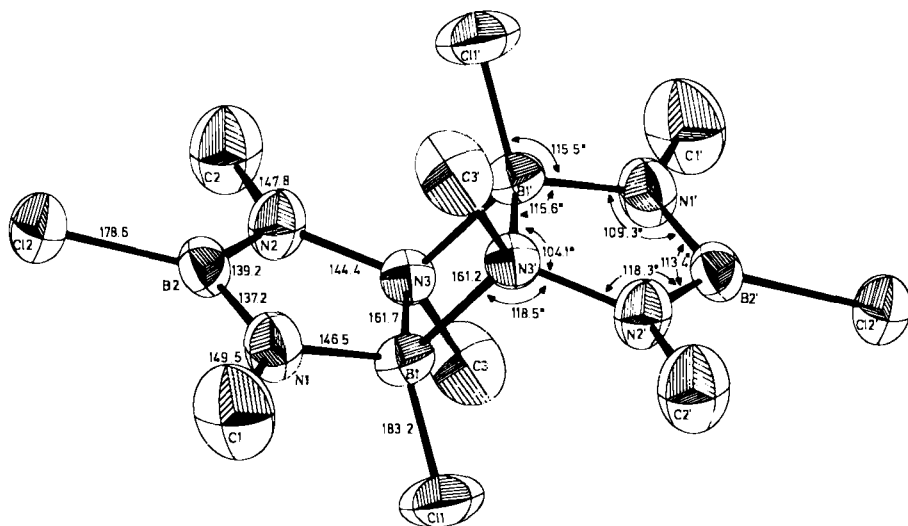
Nach *Simon-Guinier*-Aufnahmen erleidet **4** beim Erwärmen von  $-140^\circ\text{C}$  bis zum Schmelzpunkt fünf Phasenumwandlungen<sup>9)</sup>. Dementsprechend erfolgen selbst bei tiefer Temperatur leicht Umordnungen der Moleküle im Kristall. Dies ist sicher auch der Grund dafür, daß bei  $-30^\circ\text{C}$  gezogene Einkristalle beim Abkühlen auf  $-140^\circ\text{C}$  springen.

Obwohl eine vollständige Aufklärung der Molekülstruktur von **4** nicht möglich war, folgt aus der Raumgruppe und der Lage der **4**-Moleküle, daß der  $\text{B}_2\text{N}_3$ -Ring ebenso wie die vorher besprochenen Ringe mit  $\text{B}_2\text{S}_2\text{N}$ - bzw.  $\text{B}_2\text{N}_2\text{S}$ -Gerüst planar oder weitgehend planar sein muß.

### 3,5-Dichlor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**5**)

Da uns die vollständige Strukturaufklärung von **4** nicht gelang, versuchten wir über das bei Raumtemperatur kristalline Dichlor-Derivat **5** Informationen zur Ringkonformation der 1,2,4,3,5-Triazadiborolidine zu erhalten. Die Verbindung liegt sowohl in der Gasphase<sup>5)</sup> wie in Lösung<sup>10)</sup> monomer vor. **5** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit 4 Molekülen pro Elementarzelle. Die Strukturbestimmung zeigte, daß im Kristall Dimere des Triazadiborolidins **5** vorliegen. Das Dimere **5-5** ist ein tricyclisches System mit einer Fünf-Vier-Fünfringstruktur der Symmetrie  $C_2$  (Abb. 5).

Der zentrale B-N-B-N-Vierring ist planar und nahezu quadratisch, d. h. diese vier B-N-Bindungen sind äquivalent. Da jeder Triazadiborolidin-Fünfring je ein tetrakoordiniertes Bor- und Stickstoffatom enthält, könnte man eine stärkere Abweichung der Fünfringe von der Planarität erwarten. Dies ist aber nicht der Fall, wie die kleinen Auslenkungen der Ringatome aus der ausgleichenden Ebene des Fünfringes belegen. B 1, N 1, B 2, N 2 und N 3 sind von dieser Ebene nur 1.2, 0.9, 0.2, 0.6 und 1.2 pm entfernt. Die Ebenen-Normalen von Vierring und Fünfring schließen einen Winkel von  $62^\circ$  ein.



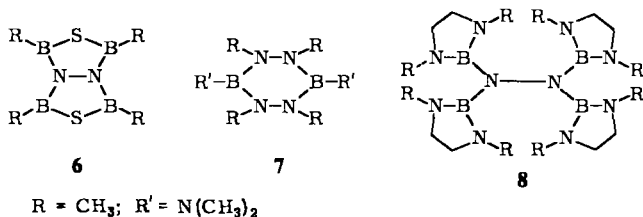
OR 37/80/5

Abb. 5. ORTEP-Plot des dimeren 3,5-Dichlor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidins (5)

## Diskussion

Die Gerüststrukturen der Methylderivate von Trithiadiborolan (1), Dithiazadiborolidin (2) und Thiadiazadiborolidin (3) sowie wahrscheinlich auch von Triazadiborolidin (4, 5) sind planar bzw. praktisch planar. Sie bestätigen damit die aus ihren He(I)-PE-Spektren abgeleitete Ringkonformation<sup>5)</sup> auch für den festen Zustand von 2 und 3 (und bedingt auch für 4). Hierfür sprechen auch die Winkelsummen von  $360^\circ$  an den trikoordinierten B- und N-Atomen, die  $sp^2$ -Hybridisierung anzeigen. Damit sind u. a. optimale Voraussetzungen für starke B–N- $\pi$ -Wechselwirkungen gegeben.

In den beiden mit Elektronenbeugung untersuchten Trithiadiborolanen<sup>6,7)</sup>  $X_2B_2S_3$  ( $X = CH_3, Cl$ ) wurden S–S-Abstände von 207.6 bzw. 206.7 pm gefunden. Im Dithiazadiborolidin 2 beträgt dieser Abstand 205.7 pm. Er entspricht damit dem in  $H_2S_2$  (205.5 pm)<sup>11,12)</sup>. Die B–S-Abstände in der Reihe 1–3 sind unter Berücksichtigung der Standardabweichungen gleich lang und betragen 180.3, 181.3 und 180.0 pm. Streng genommen sollte man aber nur die B–S-Abstände von 1 und 3 vergleichen, da nur in diesen eine B–S–B-Teilstruktur enthalten ist. Zu bedenken ist aber, daß der B–S-Abstand von 1 aus einer Elektronenbeugungsanalyse in der Gasphase stammt. Zum Vergleich eignet sich daher besser der Bicyclus 6<sup>13)</sup> mit einem B–S-Abstand von 180.0 pm. Wie die B–S-Abstände in den Ringsystemen  $K_3B_3S_6$ <sup>14)</sup>,  $Na_3B_3S_6$ <sup>14)</sup>,  $(HS-BS)_3$ <sup>15)</sup> sowie von  $(R_2N)_4B_4S_2$ <sup>16)</sup> mit 177.5, 176.5, 181.0 und 183 pm lehren, fügt sich der B–S-Abstand von 3 recht gut in diese Reihe ein. Offenbar ändert sich der B–S-Abstand nicht signifikant mit elektronischen Veränderungen in der B–N-Bindung, die sich ihrerseits aber deutlich in den B–N-Abständen und den <sup>11</sup>B-Spektren zu erkennen geben.



Die B–N-Abstände in **2** und **3** sind mit 143.5 und 138.5 pm merklich verschieden. Der kürzere Abstand in **3** entspricht einer hohen B–N-Bindungsordnung. In **2** liegt ein Stickstoffatom vom Diborylamin-Typ vor, und der relativ lange B–N-Abstand ähnelt dem in **6** mit 142.1 pm gefundenen ebenso wie dem für das Diborylamin  $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{NCH}_3$  beobachteten Abstand von 141.5 pm<sup>17)</sup>. Es liegt somit in **2** keine sehr hohe B–N-Bindungsordnung vor (berechnet nach einem CNDO/S 2-Verfahren zu 1.185<sup>5)</sup>).

Die B–N-Bindung in **3** entspricht formal einem Monoaminoboran-Typ, für den in Abhängigkeit vom Borsubstituenten Bindungsabstände zwischen 136 und 142 pm gefunden wurden<sup>18)</sup>. In Übereinstimmung damit steht die aus CNDO/S 2-Rechnungen folgende B–N- $\pi$ -Bindungsordnung von 1.280 für die B–N-Bindung in **3**<sup>5)</sup>. Für **4** sind aufgrund dieser Rechnungen ausgewogene B–N-Bindungsverhältnisse zu erwarten; für die beiden B–N-Bindungstypen folgen Bindungsordnungen von 1.175 und 1.145<sup>5)</sup>. Jedoch erwiesen sich weder **4** noch **5** als geeignete Modellverbindungen zur Prüfung des Rechenergebnisses.

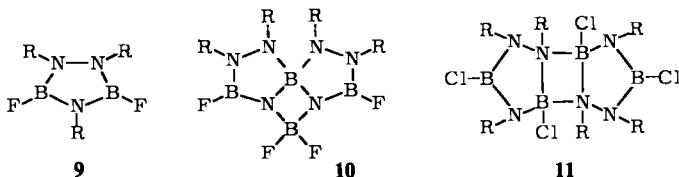
Mit 141.3 pm liegt in **3** eine kurze N–N-Bindung vor. Da der N–N-Abstand in 1,2-Dimethylhydrazin 145.0 (3) pm beträgt<sup>19)</sup> und in **3** planar von Substituenten umgebene N-Atome vorliegen, war mit einer Abstandsverkürzung als Folge der Umhybridisierung zu rechnen. Dennoch belegt der N–N-Abstand in **3** eine bessere cyclische Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte als in **6**, das ebenfalls N-Atome vom  $\text{sp}^2$ -Typ enthält aber mit 145 pm einen längeren N–N-Abstand aufweist. Auch in den weiteren bekannten Hydrazinoboranen **7**<sup>20)</sup> und **8**<sup>21)</sup> sind die N–N-Abstände mit 143 bzw. 145 pm deutlich länger als in **3**. In beiden Fällen liegen aber verdrehte B–N–N–B-Gruppierungen vor, mit einem Interplanarwinkel von 72° in **7** und 90° in **8**. Hier dominiert die  $n, n$ -Abstoßung über eine mögliche B–N- $\pi$ -Elektronendelokalisierung.

Der Ersatz von Ring-S- gegen Ring-N-Atome in der Reihe **1**–**3** ist mit einer Verkleinerung der Ringwinkel an den B-Atomen verbunden (117.7, 112.9, 110.7°). Dabei erweist sich der Ringinnenwinkel des Bors als anpassungsfähiger als der des Stickstoffs, der in **2**, **3** und **6** weit weniger vom idealen 120°-Winkel abweicht als der des Bors. Insgesamt gesehen erhärten die Molekülstrukturen von **1**–**4** die Auffassung, daß diese Ringe als 6  $\pi$ -Elektronen-Fünfringe angesehen werden dürfen.

Die Erhöhung der Acidität am Bor durch Einführung elektronenziehender Substituenten an den Bor-Atomen von **4** führt im Chlorderivat **5** im festen Zustand zur Dimerisierung<sup>22)</sup>. Dagegen dimerisiert das Fluorderivat **9**<sup>23)</sup> anomal unter F/N-Austausch zu **10**.

Mit 144 (3) pm sind die N–N-Abstände in **10** und **11** gleich lang. Die im Vergleich zu **3** deutliche Aufweitung dieser Bindung ist verbunden mit dem Übergang von einem  $\text{sp}^2$ - in ein  $\text{sp}^3$ -N-Atom, das formal einem N-Atom vom Ammonium-Typ entspricht. Prak-

tisch gleich langen B–N-Abständen in **11** (161.7, 161.2 pm) stehen deutlich verschiedene (158, 167 pm) im Fluorid **10** gegenüber. Hierin äußert sich die unterschiedliche Symmetrie der beiden Vierringsysteme.



Die B–N-Abstände zum dreifach koordinierten Bor sind in **11** mit 137.2 und 139.2 pm kürzer als in **10** (139, 141 pm), wobei der größere Abstand übereinstimmend zum Hydrazin-N-Atom weist. Dies spiegelt deutlich den Effekt des zur  $\pi$ -Rückbindung mit dem Bor fähigen Fluors in **10**. Dementsprechend liegt der B–F-Abstand des dreibindigen Bors in **10** deutlich über dem B–F-Abstand etwa von  $\text{BF}_3$  (129.5 pm<sup>24</sup>) oder Dimethylborfluorid (129 pm<sup>25</sup>), d. h. sowohl B–F- wie B–N-Abstand sind wegen der zur  $\pi$ -Rückbindung fähigen Substituenten länger als in Systemen, in denen keine „ $\pi$ -Konkurrenz“ vorliegt.

Im Gegensatz zu **10** dissoziiert **11** in Lösung leicht in das monomere **5**. Da aber die B–N-Bindungen im Vierring von **11** äquivalent sind, könnte sich auch ein anderes B–N-Bindungspaar lösen, und zwar in der Weise, daß ein  $\text{B}_4\text{N}_6$ -Zehning entsteht. Dieser Vorgang ist aber im Vergleich zum ersten entropisch ungünstig. Jedoch ist die Annahme eines derartigen Zehnringsystems als Zwischenstufe geboten, um B-Isotopenaustauschreaktionen, wie sie bei Trithiadiborolanen<sup>26</sup>) und Triazadiborolidinen<sup>27</sup>) beobachtet wurden, zu erklären. Insofern stützt die Dimerisierung von **5** zu **11** den für den Isotopenaustausch zwischen Trithiadiborolanen vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft* für die Förderung unserer Arbeiten und der *University of Indiana*, Bloomington, für die Möglichkeit zu einem Forschungsaufenthalt (H. N., H. F.). Eine Einladung der Firma *Scintag* ermöglichte uns die Strukturbestimmung von **5**. Hierfür danken wir Herrn *H. Rippstein*.

## Experimenteller Teil

Aus der Verbindung **2** wurde nach Abschrecken mit flüssigem Stickstoff nach dem von *Huffman*<sup>28</sup>) beschriebenen Verfahren durch wiederholtes Umkristallisieren ein Einkristall erhalten. Darüber hinaus wurde, wie bei den Verbindungen **3** und **4**, in einer Glaskapillare vom Durchmesser 0.2 mm nach Lit.<sup>29</sup>) ein zylindrischer Einkristall gezogen. Die Beugungsdaten von **2** und **3** (–160 °C) wurden mit einem Picker-Vierkreisdiffraktometer, von **2**, **3** und **4** (–30 °C) sowie von **5** (20 °C) mit einem Syntex-P 2-Vierkreisdiffraktometer gemessen. Alle Datensätze sind nach dem  $\omega$ -Verfahren erhalten worden. Wegen der kleinen linearen Absorptionskoeffizienten wurde keine Absorptionskorrektur angebracht. Zur Strukturbestimmung wurden jeweils nur Reflexe mit  $I > 1.96 \sigma(I)$  verwendet. Die Lösung der Strukturen gelang sowohl mit Hilfe der Patterson-Synthesen als auch mit direkten Methoden. Durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten

Quadrate gelang in jedem Fall eine anisotrope Beschreibung der Moleküle. Die Temperaturfaktoren sind definiert durch  $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)]$ .

Listen der beobachteten und berechneten Strukturdaten sind bei H. N. abrufbar.

Tab. 1. Kristalldaten der Verbindungen 2–5

	2	3	4	5
Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> B <sub>2</sub> NS <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>
Molmasse	144.8	142.6	138.6	179.7
<i>a</i> [pm]	1434.2 (5)	1096.7 (9)	845.0 (8)	711.0 (9)
<i>b</i> [pm]	753.0 (9)	1112.0 (8)	732.1 (7)	886.4 (8)
<i>c</i> [pm]	722.4 (9)	712.2 (4)	1526.8 (8)	1382.6 (11)
$\beta$ [°]		102.03 (6)		190.82 (7)
<i>V</i> [nm <sup>3</sup> ]	0.7802	0.8495	0.9445	0.8197
Raumgruppe	<i>Cmcm</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>F</i> 2 <i>mm</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>d</i> <sub>röntg.</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	1.24	1.12	0.98	1.45
<i>Z</i>	4	4	4	4
Schmp. [°C]		+ 13	+ 1	
Temp. bei Datensammlung	– 30 °C	– 30 °C	– 30 °C	+ 25 °C

**Kristallstrukturbestimmung von 2:** Ein bei – 30 °C gesammelter Datensatz bis  $2\theta = 50^\circ$  lieferte nach Datenreduktion 586 Reflexe mit  $I > 1.96\sigma(I)$ , die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Zur Lösung der Struktur wurden Ortsparameter verwendet, die aus einem bei – 160 °C gesammelten Datensatz stammten. Eine Patterson-Synthese führte zu den beiden Schwefelatomen und aus einer Differenz-Fourier-Synthese wurden die restlichen Atome außer den H-Atomen erhalten. Die anisotrope Verfeinerung ergab  $R = 0.063$ . Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese ließ keine eindeutigen Wasserstoffpositionen erkennen. Versuche, in Raumgruppen niedrigerer Symmetrie bessere Lösungen zu erhalten, verliefen negativ. Die Atomparameter des bei – 30 °C gemessenen Kristalls finden sich in Tab. 2, die Atomabstände und Bindungswinkel sind in Abb. 2 eingetragen.

Tab. 2. Ortsparameter und  $B_{ij}$  [ $10^{-20} \text{ m}^2$ ] der anisotropen Temperaturfaktoren (Standardabweichungen) von 3,4,5-Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>11</sub>	<i>B</i> <sub>22</sub>	<i>B</i> <sub>33</sub>	<i>B</i> <sub>12</sub>	<i>B</i> <sub>13</sub>	<i>B</i> <sub>23</sub>
S	.0719(1)	.3026(2)	1/4	3.1(1)	2.8(1)	5.3(1)	.45(4)	0	0
N	0	.6375(8)	1/4	4.9(3)	1.9(2)	3.9(3)	0	0	0
B	.0873(4)	.5421(9)	1/4	3.7(2)	3.4(2)	3.7(2)	.79(19)	0	0
C1	.1870(4)	.6229(10)	1/4	3.6(2)	6.0(3)	6.4(3)	1.7(2)	0	0
C2	0	.8346(10)	1/4	10.0(8)	1.8(2)	5.9(5)	0	0	0

Von zwei bei – 160 °C gezogenen Einkristallen standen 1540 Reflexe zur Verfügung. Nach Mittelung ergaben sich 508 Reflexe mit  $I > 1.96\sigma(I)$ , die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Verfeinerung führte nur in der Raumgruppe *Cmcm* zu einer sinnvollen Lösung. Die anisotrope Beschreibung (auch hier ohne H-Positionen) führte zu  $R = 0.070$ . Folgende Kristall- und Moleküldaten wurden aus dieser zweiten Messung erhalten (in pm):  $a = 1422.9$ ,  $b = 753.6$ ,  $c = 718.5$ ; Bindungsabstände: S–S = 204.9 (3), B–S = 184.6 (7), B–N = 141.0 (8), N–C 2 = 149.4 (11), B–C 1 = 120.1 (7); Bindungswinkel (in Grad): B–S–S = 96.2 (2), B–N–B =



120.1 (7), N-B-C 1 = 128.7 (5), B-N-C 2 = 119.9 (4), S-B-N = 113.8 (5), S-B-C 1 = 117.5 (5).

**Kristallstrukturbestimmung von 3:** Nach Ziehen eines Einkristalls im Markröhrchen wurde bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mittels Rotationsaufnahmen ein einwandfreier Bereich der Kristallsäule ausgesucht und danach die Orientierung des Kristalls sowie die Elementarzelle bestimmt. Eine Datensammlung nach der  $\omega$ -Scan-Methode bis  $2\theta = 55^{\circ}$  erfaßte 995 Reflexe. Nach Datenreduktion standen 923 Strukturparameter, davon 792 mit  $I > 1.96\sigma(I)$  für die Strukturrechnung zur Verfügung. Eine MULTAN-Lösung lieferte alle Nichtwasserstoffatome, die mit anisotropen Temperaturparametern bis  $R = 0.098$  verfeinerte. Durch Differenz-Fourier-Synthese wurden 4 H-Atome lokalisiert, die Positionen der restlichen wurden rechnerisch erzeugt. Die danach durchgeführte Verfeinerung (H-Atome isotrop) führte zu einem abschließenden  $R = 0.078$ .

Tab. 3. Ortsparameter und  $B_{ij}$  [ $10^{-20}\text{ m}^2$ ] der anisotropen Temperaturfaktoren (Standardabweichungen) von 2,3,4,5-Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (3)

	x	y	z	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
S	.1828(4)	.1631(2)	.3570(3)	6.2(5)	6.3(1)	3.6(1)	-1.3(1)	1.1(1)	0.10(8)
N1	.1609(9)	.0512(6)	.6723(8)	1.7(9)	3.8(3)	3.8(3)	-0.3(4)	-0.4(3)	0.2(2)
N2	.0736(9)	.1462(6)	.6529(8)	2.2(11)	4.2(3)	4.0(3)	-0.3(4)	0.6(4)	-0.5(2)
B1	.2282(15)	.0436(9)	.5302(13)	3.3(17)	4.3(4)	4.4(4)	-0.06(6)	-0.68(6)	-1.3(3)
B2	.0717(14)	.2160(8)	.4894(13)	3.2(16)	3.7(4)	4.7(4)	-0.6(5)	-1.2(6)	0.01(3)
C21	-.0043(15)	.1571(8)	.7934(15)	5.2(15)	6.5(5)	6.6(5)	-0.2(6)	2.5(6)	-0.8(4)
C22	-.0164(16)	.3227(8)	.4259(16)	5.2(15)	6.0(5)	9.6(7)	1.4(6)	0.1(7)	1.2(4)
C23	.1695(13)	-.0251(8)	.8410(11)	7.4(14)	5.6(4)	5.2(4)	-0.5(8)	0.01(6)	1.8(3)
C24	.3243(15)	-.0535(10)	.5147(15)	2.23(16)	9.5(7)	8.9(6)	0.1(8)	1.5(7)	-2.2(6)
H211	.0534	.1770	.9189						
H212	-.0464	.0785	.8081						
H213	-.0672	.2210	.7589						
H221	.0124	.3929	.5079						
H222	-.0260	.3468	.2867						
H223	-.1086	.3067	.4414						
H231	.1881	.0246	.9561						
H232	.0910	-.0735	.8384						
H233	.2401	-.0882	.8496						
H241	.3085	-.0828	.3835						
H242	.3273	-.1249	.6058						
H243	.4181	-.0229	.5448						

alle H-Atome : B = 8.0

**Kristallstrukturbestimmung von 4:** Nach Mittelung von 527 Reflexen erhielten wir 254 Strukturparameter, von denen 159 mit  $I > 1.96\sigma(I)$  zur Strukturbestimmung dienen. Direkte Methoden (MULTAN) ergaben zwar die Lage der Moleküle in der Elementarzelle, die Verfeinerung der Atomparameter konvergierte jedoch nicht befriedigend ( $R_{\text{iso}} = 0.37$ ;  $R_{\text{aniso}} = 0.15$ ). Bei der anisotropen Beschreibung des Moleküls ergaben außerdem die Ortsparameter der Atome keine sinnvolle Molekülstruktur, wie die nachstehenden Atomabstände und Bindungswinkel zeigen:

Atomabstände (in pm): B-N 1 = 144, B-N 2 = 141 (6), N 2-N 2' = 124 (2), B-C 3 = 168 (5), N 2-C 2 = 147 (4), N 1-C 1 = 136 (4).

Bindungswinkel (in  $^{\circ}$ ): C 3-B-N 1 = 144 (5), N 1-B-N 2 = 97 (3), B-N 2-N 2' = 116 (4), B-N 1-B 1' = 114 (2).

**Kristallstrukturbestimmung von 5:** Von den gemessenen 1075 Reflexen dienten 958 zur Strukturbestimmung. Mit Hilfe von direkten Methoden (MULTAN) und Fourier-Synthesen konnten die Atomlagen des Moleküls lokalisiert werden. Die Verfeinerung mit isotropen ( $R = 0.234$ ) und anisotropen Temperaturfaktoren ( $R = 0.143$ ) führte jedoch auch hier zunächst zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die Eliminierung von 12 extinktionsgeschädigten Reflexen ergab dann aber  $R_{\text{aniso}} = 0.060$ . Der Versuch, die H-Atome zu lokalisieren, scheiterte. Alle Atomparameter sind in Tab. 4, die Molekülparameter in Abb. 5 eingetragen.

Tab. 4. 3,5-Dichlor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (5); Ortsparameter,  $B_{ij}$  [ $10^{-20}$  m<sup>2</sup>] der anisotropen Temperaturfaktoren (Standardabweichungen)

	x	y	z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
C11	0.3381(3)	0.2324(2)	0.4507(1)	7.3(1)	5.3(1)	4.9(1)	-3.1(1)	2.8(1)	0.4(1)
C12	0.6628(2)	0.3518(2)	-0.2644(1)	4.6(1)	7.3(1)	3.9(1)	-0.9(1)	2.6(1)	-1.5(1)
B1	0.5148(9)	0.3749(6)	-0.0065(4)	3.0(2)	2.4(2)	3.1(2)	-0.7(2)	1.3(2)	-0.1(2)
B2	0.5674(9)	0.3874(7)	-0.1625(4)	3.2(3)	3.4(3)	3.0(3)	-1.0(2)	1.6(2)	-0.8(2)
N1	0.6295(6)	0.3169(5)	-0.0617(3)	3.7(2)	3.0(2)	3.5(2)	0.7(2)	1.5(2)	0.0(2)
N2	0.4185(7)	0.4943(5)	-0.1728(3)	4.3(2)	4.1(2)	2.5(2)	0.5(2)	1.1(2)	0.0(2)
N3	0.5280(6)	0.4991(4)	0.0790(3)	2.3(2)	3.4(2)	3.2(2)	-0.3(2)	1.2(1)	-0.5(1)
C1	0.771(1)	0.1866(7)	-0.0388(5)	6.0(4)	4.4(3)	5.8(3)	2.3(3)	1.6(3)	-0.2(3)
C2	0.312(1)	0.5979(8)	-0.2574(4)	8.1(5)	6.3(4)	3.8(3)	2.2(4)	1.0(3)	2.2(3)
C3	0.8517(8)	0.5142(7)	0.1022(5)	2.4(2)	5.6(2)	7.5(3)	-0.7(2)	1.4(3)	-2.3(3)

## Literatur

- 1) 111. Mitteil.: R. Goetze und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B, im Druck.
- 2) M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. **102**, 2752 (1969).
- 3) D. Nölle, H. Nöth und T. Taeger, Chem. Ber. **110**, 1643 (1977).
- 4) D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B, **27**, 1425 (1972).
- 5) J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. **108**, 3807 (1975).
- 6) H. M. Seip, R. Seip und W. Siebert, Acta Chem. Scand. **27**, 15 (1973).
- 7) A. Almendingen, H. M. Seip und P. Vassbotn, Acta Chem. Scand. **27**, 21 (1973).
- 8) Eine Röntgenstrukturanalyse von 1 haben wir noch nicht ausgeführt. Sie wäre von besonderem Interesse, um die erhaltenen Daten mit denen der Elektronenbeugung vergleichen zu können.
- 9) Herrn Prof. Dr. A. Simon danken wir für die Aufnahmen.
- 10) D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 235 (1974).
- 11) W. Haase, Z. Naturforsch., Teil A **23**, 56 (1968).
- 12) Der S-S-Abstand bei  $-160^{\circ}\text{C}$  beträgt 204.9 (2) pm und ist damit etwas kürzer als in Disulfan. Dies ist aber eher ein Temperatureffekt als ein Hinweis auf  $\pi$ -Bindungen.
- 13) H. Nöth und R. Ullmann, Chem. Ber. **108**, 3125 (1975).
- 14) B. Krebs, unveröffentlicht, zit. in Gmelin, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 15.
- 15) W. Schwarz, D. Hausen, H. Hess, J. Mandt, W. Schmelzer und B. Krebs, Acta Crystallogr., Sect. B **29**, 2039 (1973).
- 16) H. Fußstetter, H. Nöth und H. Pommerening, Chem. Ber. **113**, 342 (1980).
- 17) G. Gundersen, Privatmitteilung, Oktober 1979.
- 18) 18a) M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, K. Autenrieth und H. Friebolin, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 200 (1978). – 18b) W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger und C. Krüger, J. Organomet. Chem. **131**, 1 (1977). – 18c) F. Zettler und H. Hess, Chem. Ber. **108**, 2269 (1975). – 18d) F. B. Chippard und L. S. Bartell, Inorg. Chem. **9**, 2439 (1970). – 18e) G. J. Bullen und N. H. Clark, J. Chem. Soc. A **1970**, 992.
- 19) W. Beamer, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2979 (1948).
- 20) H. Fußstetter, J. C. Huffman, H. Nöth und R. Schaeffer, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1441 (1976).
- 21) P. C. Bharara und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1352 (1979).
- 22) Analoges wurde auch für das 2,5-Diiod-3,4-diethyl-1,2,5-thiadiborolen im festen Zustand beobachtet. Die Dimerisierung erfolgt über B-S-Bindungen: F. Zettler, H. Hess, W. Siebert und R. Full, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 285 (1976).
- 23) H. Fußstetter, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. **110**, 1931 (1977).
- 24) A. H. Nielsen, J. Chem. Phys. **22**, 659 (1954).
- 25) S. H. Bauer und J. M. Hastings, J. Am. Chem. Soc. **48**, 2686 (1942).
- 26) H. Nöth und T. Taeger, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 135 (1979).
- 27) H. Nöth und R. Staudigl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 28) Das Verfahren der Einkristallzüchtung beschreibt J. C. Huffman, Thesis, Indiana University 1973.
- 29) A. Simon, H. J. Deiseroth, E. Westerbeck und B. Hillenkötter, Z. Anorg. Allg. Chem. **423**, 203 (1976).