

Beiträge zur Chemie des Bors, 116¹⁾

Untersuchung von Substituentenaustauschreaktionen mittels ¹⁰B-Isotopenmarkierung: Reaktionen zwischen 1,2,4,3,5-Trithiadiborolanen

Heinrich Nöth *, Rudolf Staudigl und Reinhardt Brückner

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

Eingegangen am 2. September 1980

Mittels ¹⁰B-Isotopenmarkierung wird gezeigt, daß der Substituentenaustausch zwischen 1,2,4,3,5-Trithiadiborolanen (BX)₂S₃ und (BY)₂S₃ auf zwei Wegen erfolgt: beim Exoprozeß wechseln die Substituenten X und Y von einem Ring zum anderen, und es entstehen gemischt substituierte Trithiadiborolane B₂XYS₃ ohne Platzwechsel der Boratome, während beim Endoprozeß die Boratome gemeinsam mit X bzw. Y dem Austausch unterliegen. – Die schnelle Exoreaktion wird von der langsameren Endoreaktion begleitet. Letztlich führt dies zur statistischen Isotopenverteilung des Bors. Wenn eine Komponente des Substituentenaustausches 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan ist, d. h. der Substituent über kein freies Elektronenpaar verfügt, dann beobachtet man nur den Endomechanismus.

Contributions to the Chemistry of Boron, 116¹⁾

Investigation of the Substituent Exchange using ¹⁰B Labeling: Reactions between 1,2,4,3,5-Trithiadiborolanes

¹⁰B labeling shows that the exchange of substituents between 1,2,4,3,5-trithiadiborolanes (BX)₂S₃ and (BY)₂S₃ proceeds by two routes: a change of X and Y from one ring system to the other occurs by an exo-process and mixed trithiadiborolanes B₂XYS₃ result without an exchange of ring boron atoms. In the endo-process, however, the boron atoms exchange jointly with X and Y. – The rapid exo-reaction is accompanied by a slower endo-reaction. This, finally, leads to a statistical distribution of the boron isotopes. However, if one component is 3,5-dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolane, i. e. a substituent without a lone pair of electrons, only the endo-mechanism is observed.

Der Substituentenaustausch zwischen 1,2,4,3,5-Trithiadiborolanen Y₂B₂S₃ und Borverbindungen BX₃ folgt zwei Reaktionswegen, einem exocyclischen Weg und einem endocyclischen²⁾. Dabei beeinflußt der Säure-Base-Charakter beider Verbindungen Weg und Geschwindigkeit der Umsetzung. Substituentenaustausch findet aber nicht nur zwischen Y₂B₂S₃ und BX₃, sondern auch zwischen Trithiadiborolanen statt³⁾. Daher ist es schwierig, unsymmetrisch substituierte Trithiadiborolane darzustellen, da diese mit ihren symmetrisch substituierten Partnern im Gleichgewicht stehen³⁾. Dies belegen Umsetzungen zwischen 3,5-Dimethyl- bzw. 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4,3,5-trithia-

Chem. Ber. 114 (1981)

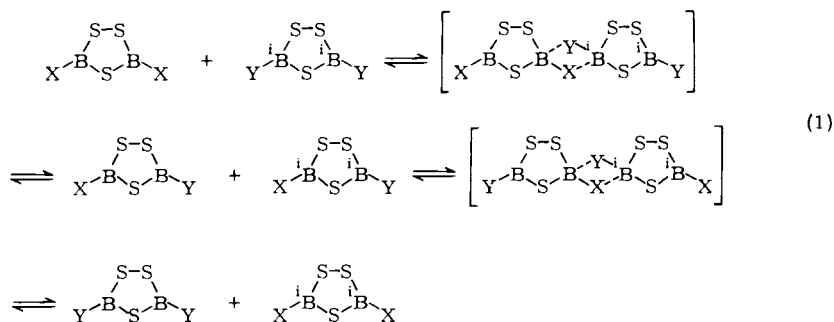
diborolan und dem 3,5-Dibromderivat. ^{10}B -Isotopenmarkierung des 3,5-Dibromtrithiadiborolans zeigt darüber hinaus den Austausch von BrB- gegen RB-Einheiten auf. Eine Addukt- und Zehnringszwischenstufe erklärt die experimentellen Befunde³⁾.

Generell neigen fünfgliedrige Heterocyclen des Bors mit basischen Ringatomen zur Assoziation. Hierzu zählen 1,3,2-Dioxaborolane⁴⁾, 1,3,2-Oxazaborolane⁵⁾ oder 1,2,4,3,5-Triazadiborolidine⁶⁾. Diese Assoziationsneigung findet sich auch bei höhergliedrigen 1,3,2-Dioxaboracycloalkanen^{4,7)}. Für diese Verbindungsklassen gibt es aber noch keine, durch ^{10}B -Isotopenmarkierung gesicherten, mechanistischen Untersuchungen, obwohl speziell bei den 1,3,2-Dioxaboracycloalkanen offenbar ähnliche Verhältnisse wie bei den Trithiadiborolanen vorliegen^{4,7,8)}.

Wie erwähnt, reagieren $\text{R}_2\text{B}_2\text{S}_3$ und $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ ausschließlich unter Austausch einer RB- gegen eine BrB-Gruppe. Nun belegen aber die Untersuchungen im System $\text{Y}_2\text{B}_2\text{S}_3/\text{BX}_3$ einen beträchtlichen Einfluß der Substituenten auf den Reaktionsweg. Und da auch bei den Trithiadiborolanen ähnliche Verhältnisse bei einer Variation der Substituenten zu erwarten waren, dehnten wir unsere Studien auf Trithiadiborolane mit den Substituenten $\text{Y} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$, Br und CH_3 aus.

Modelle des Substituentenaustausches

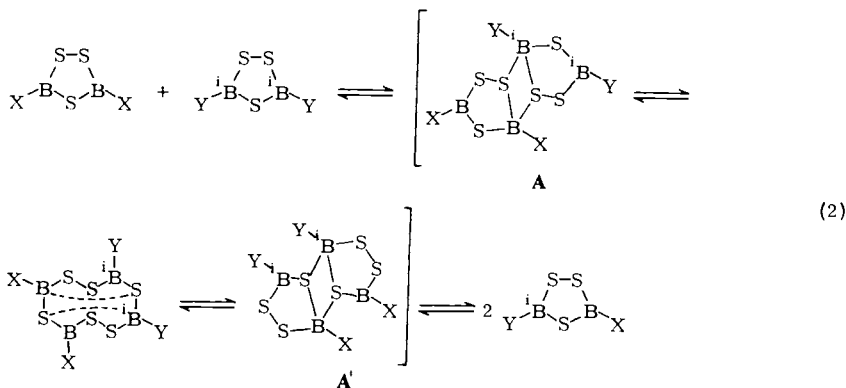
Zur Diskussion der Ergebnisse seien die beiden mechanistischen Modelle des Substituentenaustausches³⁾ kurz vorgestellt und in einigen Punkten erweitert. Nach dem Exo-mechanismus (1) bleibt die Isotopenverteilung für alle am Austauschgleichgewicht beteiligten Ringe unverändert. Abhängig von der Gleichgewichtslage wird man einen hohen oder geringen Anteil am gemischt substituierten Trithiadiborolan beobachten. Von Isotopeneffekten abgesehen, müßten neben den gemischt substituierten Ringen gleiche Mengen $\text{X}_2\text{B}_2\text{S}_3$, $\text{X}_2^i\text{B}_2\text{S}_3$, $\text{Y}_2\text{B}_2\text{S}_3$ und $\text{Y}_2^i\text{B}_2\text{S}_3$ nach Gleichgewichtseinstellung beobachtbar sein, wenn man exakt von einem 1:1-Molverhältnis an $\text{X}_2\text{B}_2\text{S}_3$ und $\text{Y}_2\text{B}_2\text{S}_3$ ausgeht (B kennzeichnet Boratome mit natürlicher Isotopenverteilung, ^iB mit hohem ^{10}B -Anteil).



Im Gegensatz zu (1) bewirkt der endocyclische Mechanismus (2) eine Veränderung der Isotopenzusammensetzung der Trithiadiborolanringe. Für diesen muß also ein Isotopenverhältnis $^{10}\text{B}:^{11}\text{B}$ gefunden werden, das aus der Kombination von B (19.61% ^{10}B , 80.39% ^{11}B) und dem eingesetzten ^iB (z. B. 92.3% ^{10}B , 7.7% ^{11}B) folgt. Sind nun die Substituenten X und Y identisch, dann muß die Isotopenverteilung nach Einstel-

lung des Gleichgewichts (2) zur statistischen Verteilung der Isotope ^{10}B und ^{11}B führen ($^{\text{s}}\text{B}$). Abweichungen von diesen Grenzfällen erwartet man für Reaktionen, die beide Reaktionswege einschlagen, etwa wenn eine Reaktion (2) einer Reaktion nach (1) folgt.

Das postulierte bicyclische Addukt **A** bzw. **A'** kann Zwischenstufe des endocyclischen Reaktionsweges (2) sein⁸⁾. Andere wurden u. a. bei Dioxaborolanen, die oligomerisieren, diskutiert^{4,7)}.



Tab. 1 enthält die Ergebnisse der von uns untersuchten Reaktionen.

Tab. 1. Übersicht über die beim Substituentenaustausch zwischen Trithiadiborolanen $\text{X}_2\text{B}_2\text{S}_3$ und $\text{Y}_2\text{B}_2\text{S}_3$ eingeschlagenen Reaktionswege

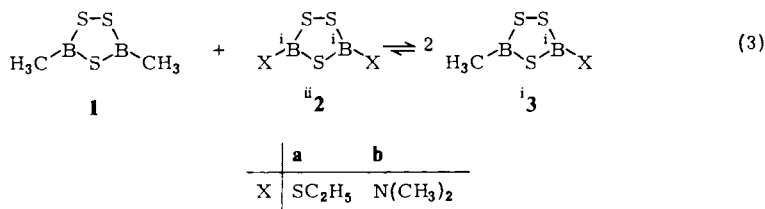
Y \ X	CH_3	Br	SC_2H_5	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
CH_3	endo ²⁾ 50%/20°C/48 h	endo ²⁾	—	—
Br	endo 75%/80°C/45 min	endo 66%/20°C/20 h	—	—
SC_2H_5	endo 100%/20°C/4 h	statistisch (endo/exo) 100%/20°C/5 h	endo 19%/20°C/64 h	—
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	endo 100%/20°C/1 h	statistisch (endo/exo) 100%/20°C/4 min	statistisch (exo/endo) 100%/20°C/48 h	exo*) 100%/20°C/95 min

*) Festgestellt mit $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Y} = \text{N}(\text{CD}_3)_2$.

Reaktionen mit 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan

Die bereits beschriebene Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ mit $(\text{CH}_3)_2^i\text{B}_2\text{S}_3$ ³⁾ ist charakteristisch für eine Reaktion vom Endotyp. Sie führt zur statistischen Verteilung der Borisotope⁹⁾. Demselben Mechanismus gehorcht auch die Reaktion zwischen $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ (**1**) und $\text{Br}_2^i\text{B}_2\text{S}_3$ ³⁾, die sehr viel rascher abläuft als die vorgenannte. Endocyclisch setzt sich auch ⁱⁱ**2a** mit **1** um. Kernresonanz- und massenspektroskopische Verfolgung führen zu

übereinstimmenden Ergebnissen. Bereits nach 4 h bei Raumtemperatur hat sich das Gleichgewicht (3) weitgehend eingestellt. Da das Intensitätsverhältnis der ^{11}B -NMR-Signale nach 16stdg. Erhitzen bei 60°C unverändert blieb, unterbleibt ein exocyclischer $\text{CH}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ -Austausch¹⁰.



Die chemischen Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ für die CH_3B - bzw. die $\text{C}_2\text{H}_5\text{SB}$ -Gruppen in **1**, **2a** und **3a** unterscheiden sich nur wenig; daher ändern sich die Intensitäten der ^{11}B -NMR-Signale im Laufe der Reaktion nicht. Dies entspricht einer Umsetzung nach (2), könnte aber auch bedeuten, daß keine Reaktion erfolgt. Jedoch belegen Massenspektren überzeugend das Entstehen von **3a** gemäß (2).

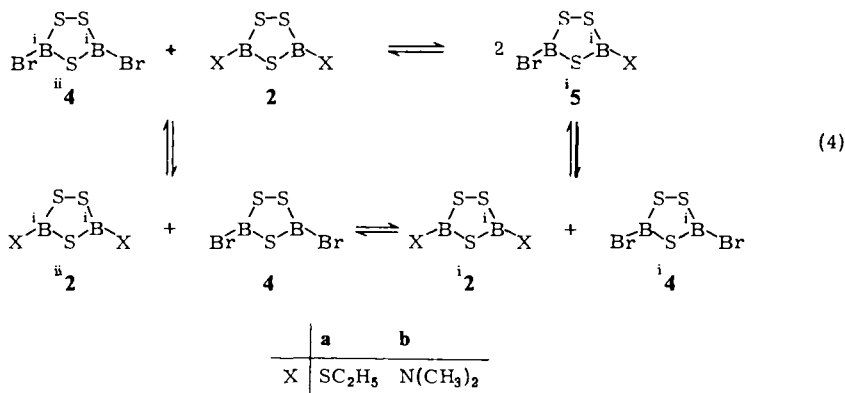
Gleiches trifft für die Umsetzung von **1** mit 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan in Benzollösung zu. Sie liefert **3b**. Während 16 h bei 60°C blieben die Intensitäten der ^{11}B -NMR-Signale unverändert. Die Analyse der Isotopenverteilung des Molekül-Ions von **3b** entsprach der für **3b** erwarteten. Die bei 60°C und 19 h lösungsmittelfrei durchgeführte Umsetzung von **1** mit **2b** liefert jedoch ein Molekül-Ion im Massenspektrometer, dessen Intensitätsanalyse folgender Zusammensetzung entspricht: 97% $\text{CH}_3\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{N}^{11}\text{B}]\text{S}_3$, 1.2% $\text{CH}_3\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{NB}]\text{S}_3$ und 1.8% $\text{CH}_3^{11}\text{B}[(\text{CH}_3)_2\text{N}^{11}\text{B}]\text{S}_3$. Danach zeichnet sich ab, daß unter diesen etwas forcierten Bedingungen auch ein Substituentenaustausch nach (1) zum Tragen kommt. Jedoch liegen die kleinen Anteile an **3b** und **3b** an der Grenze der Genauigkeit der Messung. Wir werten das Analysenergebnis daher nur als Hinweis, nicht als Beweis für Reaktion (1) in diesem System.

Reaktionen mit 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan

1 setzt sich mit dem 3,5-Dibromderivat **4** nach dem Endomechanismus um. Gleichartig verhalten sich **4** und **4**; hier wird letztlich statistische Isotopenverteilung erreicht. Ausgehend von einem 1:1-Gemisch beobachteten wir nach 20 h bei Raumtemperatur kein 1:2:1-Verhältnis für **4**, **4** und **4**, sondern erst ein Molverhältnis von 1:1:1. Die Äquilibrierungszeit ist somit beträchtlich.

Relativ schnell komproportionieren **4** und **2a** zum unsymmetrisch substituierten **5a**. ^{11}B -NMR-spektroskopisch steigt die Intensität des Signals der BrB -Gruppe, während die der $\text{C}_2\text{H}_5\text{SB}$ -Gruppe abnimmt. Dies entspricht einem exocyclischen Substituentenaustausch nach (1). Die Analyse des Isotopenmusters der Molekül-Ionen von **2**, **4** und **5** widerspricht aber dieser Folgerung, da die Bor-Isotope bei allen drei Verbindungen statistische Verteilung aufzeigen. Somit laufen in diesem System Exo- und Endoreaktion nebeneinander ab.

Noch rascher reagieren **4** und **2b**. Bereits nach 4 min ist bei Raumtemperatur statistische Isotopenverteilung bei allen am Gleichgewicht beteiligten Spezies erreicht.

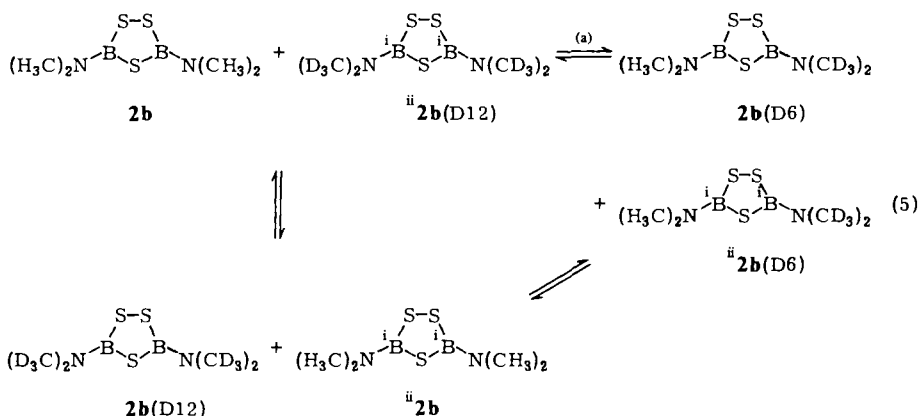


Reaktionen mit 3,5-Bis(ethylthio)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan

Die Einwirkung von **2a** auf **2a** bei Raumtemperatur weist nach 20 h erst einen 34.8proz. Umsatz auf, nach 64 h waren es 76%. Hieraus läßt sich abschätzen, daß der endocyclische Bor-Isotopenaustausch nach ≈ 120 h Gleichgewicht erreicht haben wird. Hingegen beobachtet man die statistische Verteilung der Bor-Isotope aller am Gleichgewicht beteiligten Partner der in Analogie zu (4) zu beschreibenden Umsetzung von **2a** mit **2b** bei 20°C bereits in 48 h. Nach den ^{11}B -NMR-Spektren erfolgt der exocyclische Substituentenwechsel rasch, denn bereits 9 min nach Reaktionsbeginn sind die Substituenten statistisch zwischen **2a**, **2b** und dem zugehörigen unsymmetrisch substituierten Trithiadiborolan verteilt. Hieraus läßt sich ein Geschwindigkeitsverhältnis Exo-:Endoreaktion $\approx 1:300$ abschätzen.

Reaktionen zwischen 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolanen

Neben dem „trivialen“ Fall des Bor-Isotopenaustauschs zwischen **2b** und **2b** galt es zu klären, ob dieser von einem Austausch der Dimethylaminogruppen begleitet wird. Diese Frage ist zu beantworten, wenn man gemäß (5) neben **2b** das ^{10}B -isotopenmarkierte perdeuterierte **2b**, d. h. **2b(D12)** einsetzt. Erfolgt exocyclischer Substituenten-



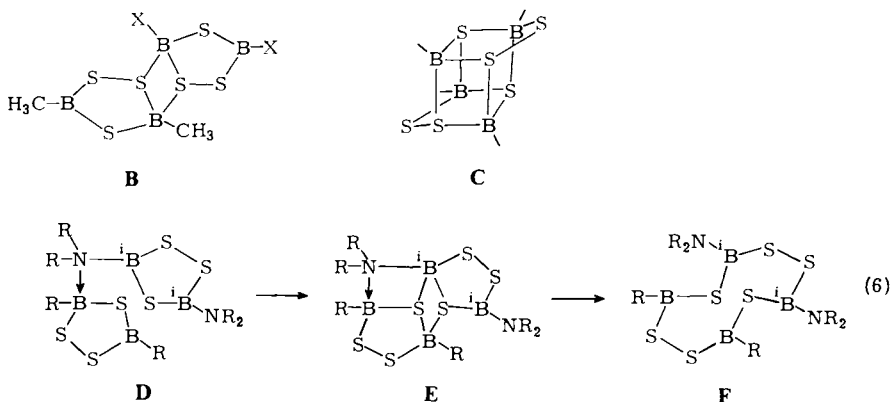
wechsel gemäß (1), dann erwartet man eine statistische Verteilung der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - und $(\text{CD}_3)_2\text{N}$ -Gruppen über die Ringe **2b** und $^i\text{2b}$ (vgl. (5)). Ist dieser Reaktion der Bor-Isotopenaustausch nach (2) überlagert, der zu $^i\text{2b}$ führt, so kommen vier weitere Spezies hinzu, nämlich $^i\text{2b}$, $^i\text{2b}(\text{D}12)$, $^i\text{2b}(\text{D}6)$ und $^i\text{2b}(\text{D}6')$. Letztere sind massenspektroskopisch nicht unterscheidbar; sie sind Isomere.

Einzige Methode zur Verfolgung der Umsetzung nach (5) ist die Massenspektroskopie. Die Massenzahlen der Ringe **2b**, $^i\text{2b}$ und $^i\text{2b}$ liegen zwischen 204 und 209, jene der Spezies $^i\text{2b}(\text{D}6)$, $^i\text{2b}(\text{D}6)$ und $^i\text{2b}(\text{D}6)$ zwischen 210 und 215 sowie die der Moleküle $^i\text{2b}(\text{D}12)$, $^i\text{2b}(\text{D}12)$ und $^i\text{2b}(\text{D}12)$ zwischen 216 und 222. Diese Trennung in die einzelnen Gruppen ist Voraussetzung für eine quantitative Analyse der Molekülpeaks.

Der geringe Beitrag der Ringe $^i\text{2b}$, $^i\text{2b}(\text{D}6)$ und $^i\text{2b}(\text{D}12)$ zur Gesamtintensität der Molekül-Ionen (siehe exp. Teil) belegt eine untergeordnete Rolle des endocyclischen Prozesses innerhalb einer Reaktionszeit von 17 min. In dieser Zeitspanne kommt es auch noch nicht zum vollständigen Aminogruppenaustausch. Bei einem eingesetzten Molverhältnis **2b**: $^i\text{2b}(\text{D}12)$ von 1.12:1.0 ist ein Verhältnis der D0:D6:D12-Spezies von 1.25:2.24:1.0 bei statistischer Verteilung der Aminogruppen zu erwarten. Dem steht ein gefundenes Verhältnis von 1.19:1.66:1.0 gegenüber. Damit war erst ein 86.4proz. Umsatz in Richtung einer statistischen Verteilung erreicht. Nach 95 min war er jedoch vollständig.

Diskussion

Trithiadiborolane sind labile Systeme^{2,3)}, wie die vorgestellten Ergebnisse bestätigen. Wie bei Umsetzung von Trithiadiborolanen mit Borverbindungen BX_3 folgen auch die Reaktionen zwischen Trithiadiborolanen nach (1) bzw. (2) einem Exo- und Endoprozeß. Letzterer wird befolgt, wenn das 3,5-Dimethylderivat auf ein anderes Trithiadiborolan einwirkt. Wir erklären dies mit einem fehlenden Elektronenpaar an der Methylgruppe, die nur über eine Mehrzentrenwechselwirkung basisch wirken kann. Im Gegensatz dazu verfügen die Schwefelatome des Ringes über freie Elektronenpaare. In einer Säure-Base-Wechselwirkung zwischen zwei Trithiadiborolanen, an denen **1** beteiligt ist, übernimmt daher der Schwefel die Base-(Donor)-Funktion, eine Voraussetzung für den Endoprozeß. Eine Zwischenstufe vom Typ **B** oder **C** sollte bei den Um-



setzungen von **1** mit **1** oder den Brom- und Ethylthioderivaten durchlaufen werden. Wenig wahrscheinlich ist, daß diese eine Rolle bei der Umsetzung von **1** mit dem Dimethylaminoderivat **2b** spielen, da die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe über das stärkste Basenzentrum verfügt. Da auch in diesem Falle – überraschend – der endocyclische Substituentenaustausch gilt, muß man annehmen, daß zwar primär der Stickstoff der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe das mäßig Lewis-acide Bor in **1** angreift, daß dann aber die Reaktion nicht gemäß (1) weiterläuft, sondern einen Weg einschlägt, der zum XB/YB-Austausch führt. Die Folge von Einzelschritten nach (6) böte hierfür eine Erklärung: Der Baseangriff der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe an einem B-Atom von **1** gemäß **D** erhöht die Acidität des den Ammoniumstickstoff tragenden ⁱB-Atoms und die Basizität des dem Boratboratom benachbarten Schwefels. Die Ausbildung der Zwischenstufe **E** sollte dadurch begünstigt werden. Lösen zweier BS-Bindungen liefert den Zehnring **F** und lenkt so in Richtung des Endprozesses.

Endoreaktionen erfolgen außerdem stets zwischen gleichartig substituierten Trithiadiborolanen. Dies ist zumindest die experimentell leicht überprüfbare Reaktion. Wahrscheinlich wird diese aber in allen Fällen – möglicherweise mit Ausnahme von Alkylgruppen – von einem exocyclischen Substituentenaustausch begleitet, wie bei **2b**, ¹²**2b**(D12) nachgewiesen. In diesem Falle ist der Exoaustausch wesentlich schneller als der Endoprozeß, d. h. die am stärksten basische Gruppe determiniert die Reaktionsrichtung.

Andererseits lehrt die qualitativ ermittelte Substituentenabhängigkeit des Bor-Isotopenaustausches nach (2) mit der Reihe $\text{X} = \text{Br} > \text{CH}_3 > \text{SC}_2\text{H}_5 > \text{N}(\text{CH}_3)_2$, daß das am stärksten acide System auch am schnellsten reagiert. Da der Endoprozeß zwischen zwei **2a**-Molekülen langsam, aber immer noch wesentlich schneller als bei **2b**, erfolgt, ist es wahrscheinlich, daß auch hier ein Exoaustausch der $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ -Gruppen stattfindet.

Sowohl der exocyclische wie endocyclische Substituentenaustausch läuft umso rascher ab, je mehr sich die beiden Komponenten in ihrem Säure-Base-Charakter unterscheiden. Am schnellsten reagiert daher das Brom- mit dem Dimethylaminoderivat. Deutlich langsamer setzt sich das Brom- mit dem Ethylthioderivat um. In diesen Fällen zieht bereits die Reaktion nach (2) sofort mit. Daher beobachtet man praktisch nur mehr die statistische Verteilung der Bor-Isotope über alle symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Trithiadiborolane. Erst bei der Einwirkung von **2a** auf **2b** setzt sich der schnelle exocyclische $(\text{CH}_3)_2\text{N}/\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ -Austausch vom sehr viel langsameren Bor-Austausch ab, und noch stärker differenzieren sich diese beiden Wege, wie erwähnt, beim $(\text{CH}_3)_2\text{N}/(\text{CD}_3)_2\text{N}$ -Austausch.

Die an den Trithiadiborolanen beobachteten Reaktivitäten und Reaktionsrichtungen erlauben nun, von möglichen Reaktionen die zu einem bestimmten Produkt führende auszuwählen. Sie belegen insbesondere die „Sonderstellung“ des Dimethylaminoderivats, das sich für den gezielten elektrophilen Angriff besonders gut eignet²⁾.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* förderte diese Untersuchung durch die Bereitstellung des Kernresonanzgerätes. Hilfe gewährten auch der *Fonds der Chemischen Industrie* und die *BASF-Aktiengesellschaft*. Ihnen gilt ebenso herzlicher Dank wie Frau *D. Ewald* für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren.

Experimenteller Teil

Wegen der Feuchtigkeits- und zum Teil auch Sauerstoffempfindlichkeit der verwendeten Substanzen wurden alle Versuche unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die zeitliche Verfolgung der Versuche erfolgte kernresonanzspektroskopisch (Bruker WP 200). C_6D_6 diente als Locksubstanz und Lösungsmittel. Darüber hinaus wurde die $^{10}B/^{11}B$ -Isotopenverteilung massenspektrometrisch ermittelt (Varian CH 7). Zur Berechnung der Isotopenmuster von Molekül- und Fragment-Ionen, der Isotopenverteilung und der prozentualen Anteile von Ionen im experimentellen Peak-Muster diente ein Olivetti 6060-Rechner mit den Programmen MASFIT und MASPEC.

Die Darstellung der markierten und unmarkierten Ausgangsverbindungen erfolgte nach Lit.²⁾. Das verwendete isotonenmarkierte Bor (4B) enthielt nach massenspektroskopischer Analyse von 1BBr_3 92.7% ^{10}B und 7.3% ^{11}B bzw. 92.3% ^{10}B und 7.7% ^{11}B .

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden im NMR-Maßstab durchgeführt. Dem Einwiegen der jeweils erstgenannten Verbindung und des Lösungsmittels in ein NMR-Rohr folgte das Einfrieren der Lösung. Dann wurde die zweite Verbindung hinzugefügt. Die Zeitmessungen begannen jeweils bei Auftauen des Reaktionsgemisches. Nach erneuter Wägung stand die Menge der zugegebenen zweiten Substanz fest.

Bei der massenspektroskopischen Verfolgung von Reaktionen arbeitete man analog in einem Gefäß von der Dimension eines NMR-Rohres, abschließbar mit einem Younghahn. Vor der Aufnahme des Massenspektrums wurde das Lösungsmittel abgezogen. Nachstehend werden nurmehr die Einwaage sowie die Meßergebnisse mitgeteilt bzw. erläutert.

Reaktion von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (1) mit 3,5-Bis(ethylthio)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (2a): Ansatz: 27.7 mg (0.187 mmol) **1**, 591.2 mg (7.568 mmol) C_6D_6 , 58.7 mg (0.246 mmol) 4B **2a**. – Erläuterung: Aus dem eingesetzten Molverhältnis der Ringe und ihrem ^{11}B -Gehalt ergibt sich das Intensitätsverhältnis für die $CH_3^{11}B$ - und $C_2H_5S^{11}B$ -Signale zum Zeitpunkt $t = 0$. Wird nur der Endomechanismus befolgt, dann ändert sich das Intensitätsverhältnis nicht, da die Substituent-Bor-Bindung erhalten bleibt. $\delta^{11}B$ ändert sich nur geringfügig. Erfolgt hingegen Exoaustausch und Boraustausch zwischen den Ringen, dann führt dies zur statistischen Verteilung der B-Isotope auf alle am Austausch beteiligten Ringe. Bei Erreichen des Gleichgewichts müssen sich die Intensitäten wie die eingesetzten molaren Mengen der Ringe zueinander verhalten. – Die Intensitäten der ^{11}B -Signale werden nachfolgend in % der Gesamtintensität aufgeführt. Den berechneten Werten stellen wir die gefundenen gegenüber.

$\delta^{11}B$	BCH_3 (69.9 ppm)	BSC_2H_5 (63.8 ppm)
ber. exo	43.3	56.7
ber. endo	98.3	10.7
gef. 4 h/20°C	89.8	10.2
gef. 16 h/60°C	90.0	10.0

Die massenspektrometrische Analyse – 6 Tage nach Mischen der Komponenten – belegt die alleinige Bildung von $CH_3B(S_3)^4BSC_2H_5$ (**3a**):

<i>m/e</i>	192	193	194	195	196	197
gef.	24.3	100.0	18.4	17.7	2.7	1.3
ber.	23.6	100.0	18.3	18.4	2.7	1.3

Reaktion von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (1) mit dem 3,5-Bis(dimethylamino)-Derivat 2b

a) Ansatz: 33.0 mg (0.223 mmol) **1**, 689.9 mg (8.832 mmol) C_6D_6 , 47.7 mg (0.232 mmol) 4B **2b**.

Resultat:

$\delta^{11}\text{B}$	BCH_3 (70 ppm)	$\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ (45 ppm)
ber. exo	49.0	51.0
ber. endo	91.4	8.6
gef. 1 h/20 °C	92.2	7.8
gef. 15 h/60 °C	92.4	7.4

Es bildete sich $\text{CH}_3\text{B}(\text{S}_3)^i\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ($^i\mathbf{3b}$):

m/e	175	176	177	178	179	180
gef.	23.2	100.0	17.4	14.8	1.9	1.3
ber.	23.6	100.0	16.9	13.9	1.8	0.7

b) Beim Mischen äquimolarer Mengen von **1** mit $^i\mathbf{2b}$ entsteht eine viskose Flüssigkeit. Nach 19stdg. Erhitzen bei 60 °C zeigt die massenspektrometrische Untersuchung, daß sich $\text{CH}_3\text{B}(\text{S}_3)^i\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ($^i\mathbf{3b}$) gebildet hat. Die beste Anpassung des theoretischen an das beobachtete Muster entspricht einer Zusammensetzung aus 97.0% $^i\mathbf{3b}$, 1.2% **3b** und 1.8% $^i\mathbf{3b}$, jedoch sind im Rahmen der Meßgenauigkeit die drei aufgeführten Isotopenmuster nicht signifikant unterschiedlich.

m/e	175	176	177	178	179	180
gef.	25.5	99.7	17.9	16.6	1.9	0
ber. $^i\mathbf{3b}$	23.6	100.0	16.9	13.9	1.9	0.6
ber. für Gemisch	25.5	100.0	18.0	14.0	2.0	0.6

Reaktion von 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (**4**) mit 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan(^iB) ($^i\mathbf{4}$): Gleiche Molmengen von $\text{B}_2\text{Br}_2\text{S}_3$ und $^i\text{B}_2\text{Br}_2\text{S}_3$ ließ man 20 h bei Raumtemp. stehen. Die Intensitätsverteilung der Massenzahlen des Molekülpeaks entspricht einer Zusammensetzung aus 1/3 $\text{B}_2\text{Br}_2\text{S}_3$, 1/3 $^i\text{B}_2\text{Br}_2\text{S}_3$ und 1/3 $^i\text{B}_2\text{Br}_2\text{S}_3$ (A). Diesem berechneten Intensitätsmuster ist das für ein 1:1-Gemisch von $\text{B}_2\text{Br}_2\text{S}_3$ und $^i\text{B}_2\text{Br}_2\text{S}_3$ gegenübergestellt (B).

m/e	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284
gef.	35.6	42.2	100.0	89.5	95.2	52.5	35.0	6.5	4.0	0.0	0.0
ber. A	36.0	42.4	99.8	89.1	95.1	53.0	35.0	6.5	3.6	0.2	0.1
ber. B	31.6	19.7	95.3	41.9	100.0	25.5	40.3	3.5	4.3	0.1	0.1

Reaktion von 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (**4**) mit dem Bis(ethylthio)-Derivat $^i\mathbf{2a}$

a) Ansatz: 41.5 mg (0.174 mmol) $^i\mathbf{2a}$, 323.9 mg (3.851 mmol) C_6D_6 , 128.2 mg (0.462 mmol) **4**. Die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung belegt Exoreaktion und statistische Isotopenverteilung:

$\delta^{11}\text{B}$	BSC_2H_5 (64.8 ppm)	BBr (57.6 ppm)
ber. endo	3.3	96.7
ber. exo	27.4	72.6
gef. 6 min/20 °C	13.6	86.4
12 min/20 °C	22.5	77.5
185 min/20 °C	26.3	73.7
3 d/20 °C	26.7	73.3

Zum gleichen Ergebnis führte die Untersuchung einer etwa um den Faktor 2 verdünnten Lösung.

b) Ansatz: 84.0 mg (0.350 mmol) **2a**, 898.2 mg (11.50 mmol) C_6D_6 , 88.3 mg (0.320 mmol) $^{11}B_2$. Nach 5 h zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum vollständige statistische Substituentenverteilung. Nach 5 Tagen wurde das Massenspektrum registriert. Das Peakmuster von $B_2(SC_2H_5)_2S_3$ (**2a**) setzt sich gemäß Analyse des beobachteten Musters aus 28% **2a**, 52% 1B_2 und 20% $^{11}B_2$ zusammen. Die errechnete statistische Bor-Isotopenverteilung beträgt 27% **2a**, 50% 1B_2 und 23% $^{11}B_2$. Hätte nur Exoaustausch der Substituenten stattgefunden, dürfte 1B_2 nicht beobachtbar sein. Analoges gilt für die B-Isotopenverteilung in $C_2H_5SB(S_3)BBr$ (**5a**) und $B_2Br_2S_3$ (**4**). Die gefundenen (berechneten) Werte sind:

27% (27) **5a**, 49 (50) 1B_2 , 24 (23) $^{11}B_2$ sowie 26 (27) **4**, 50 (50) 1B_4 , 24 (23) $^{11}B_4$. Zum Beleg sei das beobachtete und das berechnete Massenmuster des Molekülpeaks von **5** aufgeführt.

<i>m/e</i>	256	257	258	259	260	261	262	263	264
gef.	50.4	82.6	96.4	100.0	51.6	18.3	7.9	0.0	0.0
ber.	50.4	83.9	96.5	98.9	53.5	17.7	7.6	1.2	0.4

c) Ansatz: 34.4 mg (0.144 mmol) $^{11}B_2$, 173.5 mg (2.221 mmol) C_6D_6 , 43.9 mg (0.158 mmol) **4**. Das Massenspektrum des Molekül-Ions wurde nach 120 min für **4** registriert, für $B_2(SC_2H_5)BrS_3$ (**5a**) 15 min später. Daraus erklärt sich der geringe Unterschied in der prozentualen Zusammensetzung. – Die Analyse zeigt, daß zum Meßzeitpunkt noch keine statistische Verteilung der B-Isotope erreicht war. Mithin verläuft der exocyclische Substituentenaustausch rascher als der Endo-Boraustausch.

Für **4** (gef. (ber. für statistische B-Isotopenverteilung)) ergibt sich 40% (27) **4**, 29 (50) 1B_4 , 31 (23) $^{11}B_4$, für **5a**: 35 (27) **5a**, 37 (50) 1B_2 , 28 (23) $^{11}B_2$.

<i>m/e</i> (4)	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284
gef.	33.3	38.5	98.3	81.9	99.9	49.6	39.2	6.1	4.0	0	0
ber.	33.5	38.9	98.2	82.0	100.0	49.0	39.2	6.1	4.1	0.2	0.1

<i>m/e</i> (5a)	256	257	258	259	260	261	262	263	264
gef.	51.4	69.2	98.4	81.2	53.4	15.1	9.2	0.9	1.8
ber.	49.8	68.7	100.0	81.6	58.2	15.0	8.3	1.0	0.4

Reaktion von 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (4) mit dem Bis(dimethylamino)-Derivat 2b

a) Ansatz: 76.8 mg (0.376 mmol) $^{11}B_2$, 403.5 mg (4.798 mmol) C_6D_6 , 115.6 mg (0.416 mmol) **4**. Die ^{11}B -NMR-Analyse zeigte nach 4 min statistische Verhältnisse an:

$\delta^{11}B$	$B_2Br_2S_3$ (57.2 ppm)	$BrB(S_3)BNR_2$ (55.8 ppm)	R_2NB (45.7 ppm)
ber. endo		92.4	7.6
ber. exo		52.5	47.5
gef. nach 4 min		53.4	46.6
nach 6 min		53.7	46.3
nach 13 min		53.6	46.4

b) Ansatz: 69.4 mg (0.339 mmol) $^{11}B_2$, 462.5 mg (5.921 mmol) C_6H_6 , 93.5 mg (0.337 mmol) **4**. Nach 10 min wurde das Benzol abkondensiert und vom Rückstand die Molekül-Ionen massen-

spektroskopisch analysiert. Es erfolgt Exoaustausch, während die Endoreaktion noch nicht vollständig ist. Zusammensetzung von **4** bzw. **5b** (in %):

	ber. *)		38 4 ,	25 ⁱ 4 ,	37 ⁱⁱ 4 ;	38 5b ,	25 ⁱ 5b ,	38 ⁱⁱ 5b	
	ber. stat.		25 4 ,	50 ⁱ 4 ,	25 ⁱⁱ 4 ;	25 5b ,	50 ⁱ 5b ,	25 ⁱⁱ 5b	
<i>m/e</i> (4)	274	275	276	277	278	279	280	281	282
gef.	36.1	34.8	100.0	74.0	96.5	42.6	36.8	5.3	3.3
ber.	35.7	34.8	100.0	73.3	96.8	43.8	36.1	5.5	3.7
<i>m/e</i> (5b)	239	240	241	242	243	244	245	246	
gef.	54.4	54.8	99.8	59.8	51.8	9.2	5.5	0.5	
ber.	54.2	53.3	100.0	61.2	51.5	9.3	5.7	0.5	

c) Ansatz: 66.3 mg (0.325 mmol) ⁱⁱ**2b**, 742.5 mg (9.505 mmol) C₆H₆, 113.6 mg (0.409 mmol) **4**. Massenspektrometrische Analyse nach 4.5 h zeigt statistische Isotopenverteilung.

<i>m/e</i> (4)	274	275	276	277	278	279	280	281	282
gef.	26.7	46.0	82.1	100.0	87.6	58.7	35.3	5.5	0
ber.	26.8	47.2	82.2	99.2	87.4	59.0	35.6	7.2	2.3
<i>m/e</i> (5b)	239	240	241	242	243	244	245	246	
gef.	51.5	83.8	96.9	57.0	60.8	12.5	5.9	0	
ber.	48.5	84.6	100.0	56.2	57.9	13.8	6.5	0.7	

Reaktion zwischen den 3,5-Bis(ethylthio)-1,2,4,3,5-trithiadiborolanen 2a und ⁱⁱ2a

Ansatz: 51.9 mg (0.218 mmol) **2a**, 590.3 mg (7.557 mmol) C₆H₆, 58.3 mg (0.243 mmol) ⁱⁱ**2a**. Nach 20 h wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Molekülpeak von **2a** analysiert. Er setzt sich aus 48% **2a**, 9% ⁱ**2a** und 43% ⁱⁱ**2a** zusammen. Endoaustausch findet statt, in der Reaktionszeit wird aber noch keine statistische B-Isotopenverteilung erreicht.

<i>m/e</i>	238	239	240	241	242	243	244
gef.	91.9	72.0	100.0	22.2	19.5	2.7	1.7
ber.	91.9	72.0	100.0	22.2	19.5	2.5	1.5

Reaktion von 3,5-Bis(ethylthio)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (ⁱB₂) (ⁱⁱ2a) mit dem 3,5-Bis(dimethylamino)-Derivat 2b

a) Ansatz: 44.7 mg (0.200 mmol) ⁱⁱ**2a**, 372.4 mg (4.428 mmol) C₆D₆, 0.0731 mg (0.357 mmol) **2b**. Die Reaktion wurde ¹¹B-NMR-spektroskopisch verfolgt und zeigt rasche Exoumsetzung an.

$\delta^{11}\text{B}$	C ₂ H ₅ SB (63.5 ppm)	(CH ₃) ₂ NB (45.2 ppm)
ber. exo	35.9	64.1
ber. endo	85.6	14.4
gef. 9 min	34.0	66.0
18 min	33.8	66.2

*) Berechnete prozentuale Zusammensetzung für **4** und **5b** aus der experimentell ermittelten Intensitätsverteilung in den M⁺-Ionen.

b) Ansatz: 73.9 mg (0.308 mmol) $^{11}\mathbf{2a}$, 76.5 mg (0.374 mmol) $\mathbf{2b}$, 294.3 mg (3.768 mmol) C_6H_6 . Nach 10 min erfolgte die massenspektrometrische Aufnahme des Molekülpeaks. Aus dem Intensitätsmuster (diese führen wir nachstehend nicht mehr auf, da uns die Methode durch die vorgenannten Beispiele hinreichend belegt erscheint) ergaben sich folgende Zusammensetzungen (gef., ber. für statistische $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Verteilung):

- (a) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$: 33 (20)% $\mathbf{2b}$, 26 (50) $^1\mathbf{2b}$, 41 (30) $^{11}\mathbf{2b}$
 (b) $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{B}_2\text{S}_3$: 30 (20) $\mathbf{2a}$, 27 (50) $^1\mathbf{2a}$, 43 (30) $^{11}\mathbf{2a}$
 (c) $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{S}_3)\text{BSC}_2\text{H}_5$ (6): 32 (20) $\mathbf{6}$, 26 (50) $^1\mathbf{6}$, 42 (30) $^{11}\mathbf{6}$

c) Ansatz: 47.7 mg (0.200 mmol) $^{11}\mathbf{2a}$, 73.1 mg (0.357 mmol) $\mathbf{2b}$, 372.4 mg (4.428 mmol) C_6H_6 . Analyse nach 75 min:

- (a) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$: 18 (13)% $\mathbf{2b}$, 35 (46) $^1\mathbf{2b}$, 47 (41) $^{11}\mathbf{2b}$
 (c) $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{S}_3)\text{BSC}_2\text{H}_5$: 19 (13) $\mathbf{6}$, 31 (46) $^1\mathbf{6}$, 50 (41) $^{11}\mathbf{6}$

(d) Ansatz: 82.9 mg (0.345 mmol) $^{11}\mathbf{2a}$, 82.9 mg (0.301) $\mathbf{2b}$, 761.1 mg C_6H_6 . Analyse nach 48 h:

- (a) 29 (28)% $\mathbf{2b}$, 49 (50) $^1\mathbf{2b}$, 22 (22) $^{11}\mathbf{2b}$
 (c) 27 (28) $\mathbf{6}$, 51 (50) $^1\mathbf{6}$, 22 (22) $^{11}\mathbf{6}$

Nach 48 h lag statistische B-Isotopenverteilung vor, während statistischer Substituentenaustausch bereits nach 9 min erreicht war.

Reaktion von 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan ($\mathbf{2b}$) mit 3,5-Bis[bis(trideuterio-methyl)amino]-1,2,4,3,5-trithiadiborolan ($^{11}\mathbf{2b}(\text{D}12)$)

a) Ansatz: 53.6 mg (0.260 mmol) $\mathbf{2b}$, 701.4 mg (8.340 mmol) C_6H_6 , 50.4 mg (0.233 mmol) $^{11}\mathbf{2b}(\text{D}12)$. Nach 17 min erfolgte die massenspektrometrische Analyse. Es wurden drei Molekülpeaks beobachtet, die den Molekülen $\mathbf{2b}$, $\mathbf{2b}(\text{D}6)$ und $\mathbf{2b}(\text{D}12)$ zuzuordnen sind. Ihre Intensitätsmuster führen zu folgender relativer Zusammensetzung:

m/e 204 – 209: 37 $\mathbf{2b}$, 1 $^1\mathbf{2b}$, 8 $^{11}\mathbf{2b}$
 m/e 210 – 215: 32 $\mathbf{2b}(\text{D}6)$, 2 $^1\mathbf{2b}(\text{D}6)$, 30 $^{11}\mathbf{2b}(\text{D}6)$
 m/e 216 – 222: 7 $\mathbf{2b}(\text{D}12)$, 1 $\mathbf{2b}(\text{D}12)$, 30 $^{11}\mathbf{2b}(\text{D}12)$

m/e	204	205	206	207	208	209	210	211	212
gef.	32.9	54.3	100.0	14.2	13.3	2.2	100	64.0	93.6
ber.	32.9	54.3	100.0	14.3	13.1	1.1	100	64.0	93.7
m/e	213	214	215	216	217	218	219	220	221
gef.	12.6	12.0	3.0	100	32.4	33.2	4.7	3.0	0.9
ber.	12.6	11.3	0.7	100	32.3	33.2	4.8	3.2	0.1

Da Ionen der Moleküle $^1\mathbf{2b}$, $^1\mathbf{2b}(\text{D}6)$ und $^{11}\mathbf{2b}(\text{D}12)$ nur in geringem Anteil vorliegen, ist die Endoreaktion noch kaum zum Zuge gekommen. Der Exoaustausch betrug gemäß dem Verhältnis von $\text{D}0$: $\text{D}6$: $\text{D}12$ -Spezies 1.19: 1.66: 1.0 gegenüber dem für statistische Verteilung zu erwartenden von 1.25: 2.24: 1.0, ist also in 17 min bei Raumtemperatur noch nicht vollständig.

b) Ansatz: 34.6 mg (0.168 mmol) $\mathbf{2b}$, 451.9 mg (5.785 mmol) C_6H_6 , 42.0 mg (0.194 mmol) $^{11}\mathbf{2b}(\text{D}12)$. Massenspektroskopische Analyse nach 95 min (%):

m/e 204 – 209: 22 $\mathbf{2b}$, 1 $^1\mathbf{2b}$, 18 $^{11}\mathbf{2b}$
 m/e 210 – 215: 43 $\mathbf{2b}(\text{D}6)$, 4 $^1\mathbf{2b}(\text{D}6)$, 49 $^{11}\mathbf{2b}(\text{D}6)$
 m/e 216 – 222: 21 $\mathbf{2b}(\text{D}12)$, 2 $^1\mathbf{2b}(\text{D}12)$, 32 $^{11}\mathbf{2b}(\text{D}12)$

<i>m/e</i>	204	205	206	207	208	209	210	211	212	
gef.	91.7	65.5	99.7	15.9	13.7	4.0	100	58.6	81.0	
ber.	91.7	65.7	100	15.1	12.4	1.0	100	58.7	81.2	
<i>m/e</i>	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222
gef.	11.9	10.6	2.2	100	49.0	64.4	7.5	7.5	0.3	0
ber.	11.3	9.6	0.6	100	48.9	64.4	8.0	7.4	0.3	0.3

Es folgt gute Übereinstimmung für den statistischen Substituentenaustausch (gef./ber.): D0:D6:D12 = 1 (1):2.30 (2.32):1.33 (1.35). Die Intensität der Peaks für $^1\mathbf{2b}$, $^1\mathbf{2b(D6)}$ und $^3\mathbf{2b(D12)}$ ist weiter sehr gering, d. h. in ≈ 1.5 h erfolgt der B-Isotopenaustausch nur untergeordnet.

- ¹⁾ 115. Mitteil.: H. Nöth, R. Staudigl und T. Taeger, Chem. Ber. **114**, 1157 (1981).
- ²⁾ 114. Mitteil.: H. Nöth und H. Pommerening, Chem. Ber. **114**, 398 (1981).
- ³⁾ H. Nöth und T. Taeger, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 135 (1979).
- ⁴⁾ U. W. Gerwarth, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1084 (1979).
- ⁵⁾ H.-G. Köhn und A. Meller, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 447 (1980).
- ⁶⁾ H. Fußstetter, H. Nöth, H. G. von Schnering, K. Peters und J. C. Huffman, Chem. Ber. **113**, 3881 (1980).
- ⁷⁾ U. W. Gerwarth, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1408 (1977).
- ⁸⁾ Es sei hier darauf hingewiesen, daß die Struktur der Adduktzwischenstufe beim Substituentenaustausch zwischen Fünfringsystemen nicht immer gleich sein muß. Dies leiten wir aus Ergebnissen von Umsetzungen zwischen *verschiedenen* Fünfringsystemen ab: Pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin reagiert mit 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan zu Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin und Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidin *ohne* Austausch isotoopenmarkierter Boratome. Jedoch belegt die Röntgenstrukturanalyse von 3,5-Dichlor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin eine Dimerisierung dieses Moleküls im festen Zustand mit einer zu **A** analogen Struktur⁶⁾.
- ⁹⁾ Zu prüfen wäre, ob diese bei Raumtemperatur langsame Umsetzung (50% Umsatz in 2 Tagen) von einem Austausch der Methylgruppen begleitet ist. Die Einführung von D₃C-Substituenten ließe dies feststellen.
- ¹⁰⁾ Dies schließt einen C₂H₅S/C₂H₅S-Austausch nach (1) nicht aus, der aber die B-Isotopenverteilung unbeeinflusst läßt.

[294/80]