

Beiträge zur Chemie des Bors, 125¹⁾**Über ein Addukt von 4,6-Dibrom-1,2,3,5,4,6-tetrathiadiborinan mit 1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidin**

Heinrich Nöth* und Rudolf Staudigl

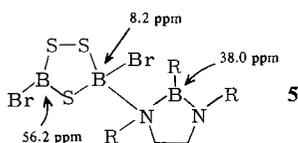
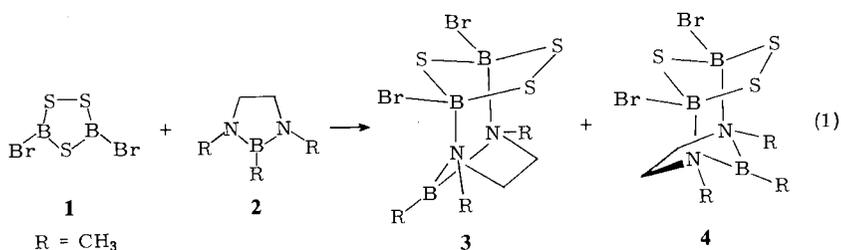
Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 27. Juli 1981

Contributions to the Chemistry of Boron, 125¹⁾**An Adduct of 4,6-Dibromo-1,2,3,5,4,6-tetrathiadiborinane with 1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidine**

The exchange of substituents between 3,5-dibromo-1,2,4,3,5-trithiadiborolane (1) and 1,2,3-trimethyl-1,3,2-diazaborolidine (2) proceeds via formation of adducts as indicated by tetracoordinated boron atoms but definite products could not be isolated. However, a well defined crystalline adduct was obtained in low yield using aged and somewhat impure 1. X-ray analysis showed it to be a 1 : 1 adduct 6 between 2 and the new heterocycle 4,6-dibromo-1,2,3,5,4,6-tetrathiadiborinane containing tetracoordinate boron atoms exclusively.

1,2,4,3,5-Trithiadiborolane tauschen nach zwei Mechanismen untereinander ihre Substituenten aus. Substituentenkontrolliert fordert der „endocyclische“ Reaktionsweg eine Adduktzwischenstufe aus zwei Trithiadiborolanen²⁾. Sie wurde für 3,5-Dichlor-1,2,4-trimethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen³⁾. Wir erwarteten eine höhere Adduktstabilität bei der Kombination eines stark sauren „Akzeptor-Ringsystems“ mit einem stark basischen



„Donor-Ringsystem“. Geeignet schien die Kombination 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (**1**) als Akzeptor mit 1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidin (**2**) als Donor. Sie sollten nach (**1**) ein stabiles Addukt liefern, dessen Konstitution (**3** oder **4**) uns interessierte.

Nach ^{11}B -NMR-Spektren reagiert **1** mit **2** jedoch relativ unübersichtlich. Abb. 1 zeigt das Ergebnis von Umsetzungen im Molverhältnis 1 : 1 und 1 : 2. Beide Spektren weisen ein Signal bei $\delta = 8.2$ auf. Dieses ist typisch für das tetrakoordinierte Bor-Atom in der Gruppierung **5**. Zu dieser gehört auch das Signal bei $\delta = 38.0$ sowie das Signal bei $\delta = 56.2$. Letzteres liegt um 1.0 ppm bei höherem Feld im Vergleich zu freiem **1**²⁾, während das Signal bei $\delta = 38.0$ gegenüber **2** um 6.4 ppm tieffeldverschoben ist.

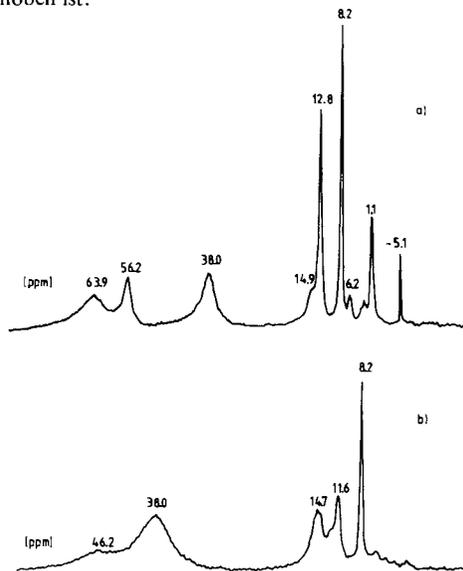


Abb. 1. ^{11}B -NMR-Spektren der Umsetzung von **1** mit **2** in CH_2Cl_2 -Lösung; a) im Molverhältnis 1 : 1, b) im Molverhältnis 1 : 2

Das beim 1 : 1-Ansatz beobachtete Signal bei $\delta = 63.9$ entspricht einem von drei Schwefel-Atomen umgebenen, dreifach koordinierten Bor-Atom⁴⁾, denn es liegt im Bereich für thiosubstituierte Trithiadiborolane. Entsprechend weist das Signal bei $\delta = 46.2$ auf ein Strukturelement BS_2N hin, d. h. auf aminosubstituiertes Trithiadiborolan. Diese Daten belegen eine Weiterreaktion von **1** und **2** über eine Adduktstufe hinaus, wobei offenbar auch andere als aus der vorgegebenen Stöchiometrie ableitbare Produkte in Lösung vorliegen. Weitere Verbindungen mit tetrakoordiniertem Bor werden durch die Signale zwischen $\delta = 15$ und -5 aufgezeigt. Bei der Umsetzung von **1** mit **2** fallen in CH_2Cl_2 mäßig lösliche, blaßgelbe bis farblose amorphe Produkte an, deren Einheitlichkeit nicht gesichert werden konnte. In einem Fall, bei dem kein hochgereinigtes $\text{B}_2\text{S}_3\text{Br}_2$ eingesetzt wurde, ließen sich durch Umlösen farblose Kristalle erhalten, die im ^{11}B -NMR-Spektrum in CH_2Cl_2 zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1 : 2 bei $\delta = 15$ und 8 zeigen. Bei- de erkennt man auch in Abb. 1.

Dieser Befund deutet ebenso wie die Elementaranalyse auf die Bildung eines 1 : 1-Addukts (**3**, **4**) hin. Aber erst eine Schwefel- und schließlich die Röntgenstrukturanalyse*) ergab, daß kein

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50121, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Trithiadiborolan-, sondern ein Tetrathiadiborinan-Addukt **6** mit **2** vorliegt. Versuche, **6** aus reinem **1**, **2** und Schwefel bei Temperaturen bis 130°C darzustellen, blieben erfolglos. Da **1** aus BBr_3 und H_2S_x entsteht und **1** nicht hochgereinigt eingesetzt wurde, muß dieses Produkt neben **1** auch geringe Mengen von Ringen mit höherem S-Gehalt enthalten haben, die zu **6** führten.

Tab. 1. Ortskoordinaten und B_{ij} der anisotropen Temperaturparameter von **6**

| Atom | x/a | y/b | z/c | Atom | B11 | B22 | B33 | B12 | B13 | B23 |
|------|----------------|---------------|--------------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| N1 | 0.15115 (88) | 0.24958 (73) | 0.06010(56) | N1 | 3.49 | 3.58 | 2.28 | 0.66 | 0.07 | -0.31 |
| N2 | 0.42352 (83) | 0.20595 (66) | 0.15394(61) | N2 | 2.54 | 2.98 | 4.16 | -0.33 | 1.45 | -0.30 |
| B1 | 0.40443(123) | 0.22982 (99) | 0.26067(88) | B1 | 2.74 | 3.04 | 3.48 | -0.29 | 0.29 | -0.50 |
| B2 | 0.08744(139) | 0.28205(108) | 0.14924(90) | B2 | 4.07 | 3.93 | 3.08 | 1.24 | 0.91 | -0.36 |
| B3 | 0.26902(134) | 0.14583(103) | 0.09110(83) | B3 | 3.77 | 3.37 | 2.53 | -0.17 | 1.62 | -0.17 |
| C1 | 0.25757(161) | 0.33989(101) | 0.04110(86) | C1 | 8.11 | 3.94 | 3.32 | 1.46 | 2.60 | 1.35 |
| C2 | 0.42828(139) | 0.31126 (92) | 0.09766(88) | C2 | 5.91 | 2.83 | 5.00 | -0.86 | 2.47 | 0.06 |
| C3 | 0.02383(158) | 0.23004(130) | -0.02973(85) | C3 | 7.11 | 8.20 | 2.76 | 1.86 | -0.60 | -0.61 |
| C4 | 0.56913(125) | 0.13961(111) | 0.15883(96) | C4 | 3.63 | 5.83 | 6.21 | 1.03 | 1.89 | -0.77 |
| C5 | 0.28840(141) | 0.06573 (97) | 0.00827(80) | C5 | 6.00 | 4.00 | 3.74 | 0.47 | 1.50 | -1.11 |
| S1 | 0.35797 (36) | 0.08797 (24) | 0.30739(21) | S1 | 5.36 | 3.55 | 3.17 | 0.38 | 1.26 | 0.31 |
| S2 | 0.18311 (32) | 0.05341 (22) | 0.18401(21) | S2 | 4.38 | 2.60 | 4.20 | -0.77 | 1.57 | -0.64 |
| S3 | 0.24505 (34) | 0.33851 (23) | 0.25306(21) | S3 | 5.18 | 2.83 | 3.96 | 0.10 | 1.71 | -1.21 |
| S4 | -0.00951 (33) | 0.14805 (29) | 0.18107(25) | S4 | 3.35 | 5.72 | 5.69 | -0.69 | 1.74 | -0.94 |
| BR1 | 0.59903 (15) | 0.28429 (14) | 0.35605(11) | BR1 | 4.51 | 7.99 | 6.52 | -1.32 | -0.47 | -2.51 |
| BR2 | -0.09227 (17) | 0.39382 (14) | 0.11434(12) | BR2 | 6.69 | 7.37 | 7.16 | 4.12 | 1.74 | 0.15 |
| H11 | 0.21120 | 0.40719 | 0.05868 | | | | | | | |
| H12 | 0.26395 | 0.35156 | -0.02702 | | | | | | | |
| H21 | 0.48275 | 0.35923 | 0.15413 | | | | | | | |
| H22 | 0.46172 | 0.29005 | 0.02991 | | | | | | | |
| H31 | -0.07455 | 0.29455 | -0.05981 | | | | | | | |
| H32 | -0.03523 | 0.15778 | -0.02116 | | | | | | | |
| H33 | 0.06950 | 0.21005 | -0.08358 | | | | | | | |
| H41 | 0.57597 | 0.07098 | 0.19765 | | | | | | | |
| H42 | 0.66873 | 0.19806 | 0.19072 | | | | | | | |
| H43 | 0.57812 | 0.13052 | 0.08674 | | | | | | | |
| H51 | 0.36778 | 0.00036 | 0.03986 | | | | | | | |
| H52 | 0.17574 | 0.03544 | -0.02439 | | | | | | | |
| H53 | 0.32578 | 0.10577 | -0.04079 | | | | | | | |

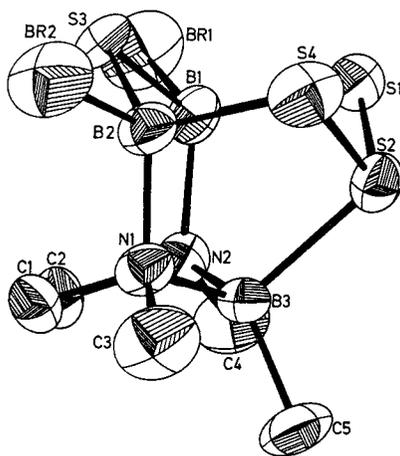


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von **6**

Einen ORTEP-Plot dieser Verbindung **6** zeigt Abb. 2. Man erkennt einen B_2S_4 -Sechseck, Dieser liegt in der Sesselkonformation vor. Über BN-Bindungen bzw. eine BS-Bindung erfolgt der Zusammenschluß der beiden Ringsysteme zu einem neuartigen Molekülverband. **6** besitzt nahezu

C₅-Symmetrie. Die Bindungslängen B1–S1 und B1–S3 (vgl. Tab. 2) sowie B2–S4 und B2–S3 entsprechen BS-Abständen zu tetrakoordiniertem Bor. BS-Abstände zu trikoordiniertem Bor sind mit 175–182 pm sehr viel kürzer. Dabei scheinen die BS-Abstände zum S3-Sulfid-Schwefel kürzer als zum Trisulfid-Schwefel zu sein. Die S2–B3-Bindung ist mit 204 pm hingegen relativ lang und daher vermutlich schwach. Die S–S-Bindungen sind in **6** kürzer als etwa im elementaren Schwefel (SS = 205.9 pm). Ursache dafür ist sicher die höhere Koordinationszahl des Schwefels in **6**, da die formale Positivierung des Schwefels den abstoßenden Effekt benachbarter freier Elektronenpaare mindert. Die beiden Interplanarwinkel BSSS betragen in **6** 74.4 und 73.9°; sie sind kleiner als im elementaren Schwefel (98.3 ± 2.1°).

Tab. 2. Bindungsabstände [in pm] und Bindungswinkel [in Grad] von **6**, Standardabweichungen in Klammern

| | | | | | | | |
|--------|-----------|--------|-----------|------------|-------------|-----------|------------|
| B1–BR1 | 198.3(12) | N2–C4 | 149.4(14) | C2–N2–C4 | 108.42(84) | S1–B1–BR1 | 106.05(56) |
| B2–BR2 | 202.5(13) | C1–C2 | 153.5(19) | N1–C1–C2 | 108.17(96) | S4–B2–BR2 | 103.81(59) |
| B1–S1 | 191.0(12) | B3–C5 | 156.6(17) | N2–C2–C1 | 109.53(93) | S3–B1–BR1 | 105.55(68) |
| B2–S4 | 193.0(13) | C1–H11 | 96.8(13) | N1–C1–H11 | 102.57(104) | S4–B2–N1 | 105.68(74) |
| B1–S3 | 189.4(12) | C1–H12 | 100.8(12) | N1–C1–H12 | 118.95(111) | S3–B1–BR1 | 107.36(57) |
| B2–S3 | 186.0(13) | C2–H21 | 100.1(12) | C2–C1–H11 | 118.01(117) | S3–B2–BR2 | 108.44(62) |
| B1–N2 | 161.9(15) | C2–H22 | 112.5(12) | C2–C1–H12 | 103.51(107) | S3–B1–N2 | 109.83(70) |
| B2–N1 | 158.7(15) | C3–H31 | 115.0(15) | H11–C1–H12 | 106.42(120) | S3–B2–N1 | 112.67(77) |
| S2–S1 | 204.2(04) | C3–H32 | 103.4(15) | N2–C2–H21 | 109.93(92) | BR1–B1–N2 | 114.57(70) |
| S2–S4 | 203.1(04) | C3–H33 | 99.8(13) | N2–C2–H22 | 109.45(93) | BR2–B2–N1 | 112.96(75) |
| S2–B3 | 203.8(12) | C4–H41 | 98.5(13) | C1–C2–H21 | 118.62(110) | B1–S3–B2 | 99.92(55) |
| N1–B3 | 159.9(15) | C4–H42 | 111.5(13) | C1–C2–H22 | 92.64(91) | S1–S2–S4 | 109.15(18) |
| N2–B3 | 158.1(14) | C4–H43 | 106.9(13) | H21–C2–H22 | 130.66(118) | S1–S2–B3 | 97.66(37) |
| N1–C1 | 150.5(16) | C5–H51 | 108.0(12) | H1–C3–H31 | 122.15(113) | S4–S2–B3 | 98.46(37) |
| N2–C2 | 150.4(14) | C5–H52 | 101.5(12) | N1–C3–H32 | 108.20(112) | B1–S3–S2 | 93.26(38) |
| N1–C3 | 147.5(15) | C5–H53 | 100.1(12) | N1–C3–H33 | 110.26(116) | B2–S4–S2 | 92.50(41) |
| | | | | H31–C3–H32 | 104.68(116) | S2–B3–C5 | 107.34(77) |
| | | | | H31–C3–H33 | 107.07(120) | S2–B3–N2 | 106.81(69) |
| | | | | H32–C3–H33 | 102.68(123) | S2–B3–N1 | 105.76(69) |
| | | | | N2–C4–H41 | 112.56(108) | N1–B3–N2 | 101.27(79) |
| | | | | N2–C4–H42 | 104.70(97) | N1–B3–C5 | 116.80(91) |
| | | | | N2–C4–H43 | 107.76(101) | N2–B3–C5 | 117.89(91) |
| | | | | H41–C4–H42 | 111.83(116) | B2–N1–B3 | 108.26(79) |
| | | | | H41–C4–H43 | 117.24(122) | B2–N1–C3 | 113.19(88) |
| | | | | H42–C4–H43 | 101.52(104) | B2–N1–C1 | 110.61(84) |
| | | | | B3–C5–H51 | 108.39(98) | B3–N1–C1 | 102.56(81) |
| | | | | B3–C5–H52 | 107.15(100) | B3–N1–C3 | 113.41(86) |
| | | | | B3–C5–H53 | 111.86(103) | C1–N1–C3 | 108.30(89) |
| | | | | H51–C5–H52 | 112.43(108) | B1–N2–B3 | 108.77(76) |
| | | | | H51–C5–H53 | 107.90(106) | B1–N2–C4 | 111.46(81) |
| | | | | H52–C5–H53 | 109.16(110) | B1–N2–C2 | 113.00(79) |
| | | | | S1–B1–S3 | 113.59(61) | B3–N2–C2 | 102.79(79) |
| | | | | S4–B2–S3 | 113.00(66) | B3–N2–C4 | 112.13(82) |

Beachtlich ist die Verzerrung des Tetraederwinkels in **6** am Atom B3: Nur 101.3° beträgt der Winkel N1–B3–N2, bis zu 117.9° aufgeweitet sind hingegen die NBC-Winkel.

Der kleine Interplanarwinkel NCCN von nur 1.4° belegt eine ekliptische Anordnung der Methylenwasserstoffe des Diazaborolidin-Ringteils. Diese energetisch ungünstige Konformation – im freien Diazaborolidin stehen die H-Atome weit mehr auf Lücke⁵⁾ – in **6** wird offenbar durch den Energiegewinn bei der Adduktbildung kompensiert.

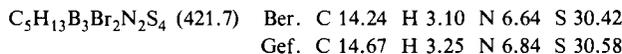
Mit der Identifizierung von **6** als Addukt eines 1,2,3,5,4,6-Tetrathiadiborinans wurde erstmals dieses Ringsystem zweifelsfrei identifiziert. Ein Isomeres 1,2,4,5,3,6-Tetrathiadiborinan, isoliert als C₆H₃B(SS)₂BC₆H₅⁶⁾, erwies sich als Trithiadiborolan-Derivat⁷⁾. Das 1,2,4,5,3,6-Isomere liegt jedoch im Bis(dimethylamin)-Addukt des 3,6-Dimethyl-1,2,4,5,3,6-tetrathiadiborinans⁸⁾ vor. Danach scheinen B₂S₄-Ringe nur stabil zu sein, wenn sie tetrakoordinierte B-Atome enthalten.

Herr cand. chem. B. Glaser half bei der experimentellen Durchführung der Arbeit, die vom Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft gefördert wurde. Ihnen allen gilt unser Dank.

Experimenteller Teil

1: 1-Addukt **6** von 4,6-Dibrom-1,2,3,5,4,6-tetrathiadiborinan mit 1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidin (2): Zu 3.3 g (29.5 mmol) **2** in 20 ml Dichlormethan wurden bei –20°C 4.1 g (14.75 mmol) **1**⁹⁾, gelöst in 10 ml Dichlormethan, getropft, wobei sich die Lösung gelborange färbte.

Beim Einengen der Reaktionsmischung auf etwa 10 ml fiel ein gelbweißer, sehr feinkristalliner Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und mit 5 ml Pentan überschichtet. Hieraus schied sich über Nacht neben einer feinkristallinen Substanz auch schöne, gelblich weiße Kristalle ab. Diese Kristalle wurden isoliert und mit wenig Pentan gewaschen. Bei dem Versuch, die Kristalle i. Vak. zu trocknen, bildete sich aus einem Teil eine zähe Masse, die sich mit Dichlormethan wieder lösen ließ. Die nun zurückgebliebenen Kristalle wurden durch Überleiten von Stickstoff getrocknet. Sie enthielten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Die Ausb. betrug etwa 500 mg; Schmp. 112–114 °C. – $\delta^{11}\text{B} = 8$ (2) und 15 (1).



Röntgenstrukturanalyse von 6: Ein Einkristall von **6** ($0.3 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$) wurde an einem Syntax P3-automatisierten Vierkreisdiffraktometer optisch justiert. Über Rotations- und Axialphotos sowie durch Zentrieren von 25 unabhängigen Reflexen wurden die Orientierungsmatrix und die Dimensionen der monoklinen Elementarzelle bestimmt ($a = 881.6$ (13), $b = 1195.2$ (23), $c = 1140.8$ (18) pm, $\beta = 106.29$ (11)°; $v = 1457.2 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$; $d_r = 1.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\mu = 64.1 \text{ cm}^{-1}$; $Z = 4$). Aus systematischen Auslöschungen folgte die Raumgruppe $P2_1/c$. Die Datensammlung im $\omega/2\theta$ -scan umfaßte den Bereich $3^\circ < 2\theta < 50^\circ$. 2828 Reflexe wurden in diesem Bereich mit variierender Meßgeschwindigkeit ($1 - 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$) vermessen. Nach Mittelung, empirischer Absorptionskorrektur (ψ -scan) und Datenreduktion standen 2407 unabhängige Reflexe für die Strukturlösung zur Verfügung, von denen 1998 mit $I > 1.96 \sigma(I)$ als beobachtet eingestuft wurden.

Die Struktur wurde mit den XTL-Programmen über direkte Methoden gelöst. Die Zahl der verfeinerten Parameter in den letzten drei Verfeinerungszyklen betrug 145, dabei blieben die H-Atome in ihren Ortskoordinaten und isotropen Temperaturparametern $B = 8$ fixiert. Die Verfeinerung schloß mit $R_1 = 0.080$ und $R_2 = 0.091$ ab ($R_1 = \sum \|F_o\| - |F_c\| / \sum |F_o|$ und $R_2 = \{ \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2 \}^{1/2}$ mit $w = 1/\sigma|F_o|^2$). Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2B_{12}hka^*b^* \dots)]$.

- 1) 124. Mitteil.: *W. Biffar* und *H. Nöth*, *Z. Naturforsch.*, Teil B, im Druck.
- 2) *H. Nöth*, *R. Staudigl* und *R. Brückner*, *Chem. Ber.* **114**, 1871 (1981); *H. Nöth* und *T. Taeger*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 135 (1979).
- 3) *H. Fußstetter*, *H. Nöth*, *H. G. von Schnering*, *K. Peters* und *J. C. Huffman*, *Chem. Ber.* **113**, 3881 (1980).
- 4) *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, „Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds“, in *NMR, Basic Principles and Progress* (Hrsg.: *P. Diehl*, *E. Fluck* und *R. Kosfeld*) **14** (1978).
- 5) Im *B, B'*-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl) betragen die NCCN-Interplanarwinkel 15.3 und 14.1°; *H. Fußstetter*, *J. C. Huffman*, *H. Nöth* und *R. Schaeffer*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **31**, 1441 (1976).
- 6) *M. F. Lappert* und *B. Prokai*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 129.
- 7) *M. Schmidt* und *W. Siebert*, *Angew. Chem.* **78**, 607 (1966); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **5**, 597 (1966).
- 8) *T. Taeger*, Dissertation, Univ. München 1977.
- 9) Das verwendete $\text{B}_2\text{Br}_2\text{S}_3$ (**I**) wurde nach Lit.¹⁰⁾ aus BBr_3 und H_2S_x dargestellt. Das aus der Reaktionsmischung abdestillierte **I** wurde nicht redestilliert und erst nach mehrmonatigem Stehenlassen eingesetzt. Die gelbe Flüssigkeit zeigte allerdings nur das ^{11}B -NMR-Signal von **1**.
- 10) *M. Schmidt* und *W. Siebert*, *Chem. Ber.* **102**, 2752 (1969).