

Beiträge zur Chemie des Bors, 126¹⁾

Untersuchungen zum Substituentenaustausch mittels ¹⁰B-Isotopenmarkierung: ein „Brückenaustausch“ bei Triaza- und Thiazadiborolidinen

Heinrich Nöth* und Rudolf Staudigl

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

Eingegangen am 19. August 1981

Bei der Reaktion des Triazadiborolidins **1** oder des Thiazadiborolidins **3a** mit Dimethyl- bzw. Dibromtrithiadiborolan **2a, d** beobachtet man einen sehr schnellen Austausch der Ringhydrazino-Gruppe gegen die Ringdisulfid-Gruppe. Mit diesem „Brückenaustausch“ konkurriert ein langsamer Borylgruppenaustausch, der beim Einsatz eines mit ¹⁰B markierten Ringes letztlich zur statistischen Isotopenverteilung aller am Reaktionsgeschehen beteiligten Ringe führt. Diese Borylgruppenwanderung erfolgt zwischen dem Thiazadiborolidin **3a** und dem Dithiazadiborolidin **4a** schneller als mit **1**. – Dafür wird ein Mechanismus vorgeschlagen und für den Brückenaustausch ein alternativer Mechanismus diskutiert.

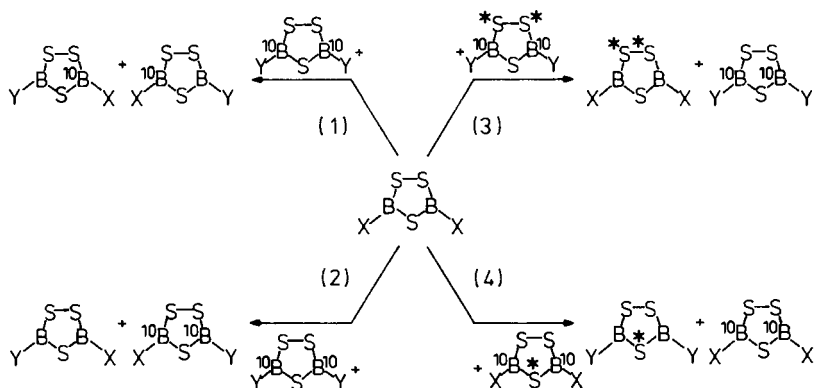
Contributions to the Chemistry of Boron, 126¹⁾

An Investigation of the Substituent Exchange by ¹⁰B Isotopic Labelling: A “Bridge Exchange” involving Triaza- and Thiazadiborolidines

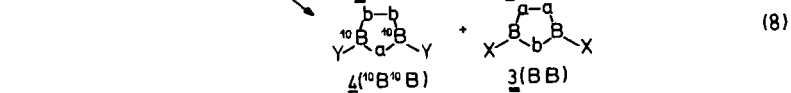
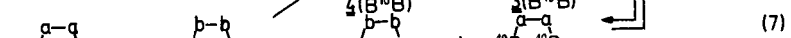
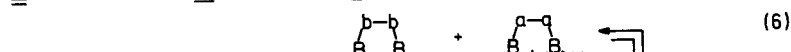
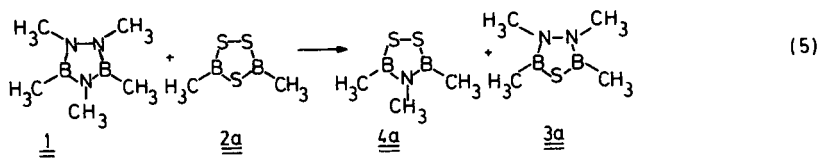
A rapid exchange of the ring hydrazino with the ring disulfide group was observed in the reactions of the triazadiborolidine **1** or the thiazadiborolidine **3a** with either the dimethyl- or the dibromotrithiadiborolanes **2a** and **d**. This “bridge exchange” is accompanied by a much slower boryl group exchange leading to the statistical isotope distribution amongst all rings involved in the reaction as shown by ¹⁰B labelling of one of the starting ring compounds. In addition, it was found that the boryl group exchange occurs more rapidly between the thiazadiborolidine **3a** and the dithiazadiborolidine **4a** than with **1**. – A mechanism is proposed for these processes. However, an alternative mechanism cannot be excluded considering specifically the bridge exchange.

Substitutionsreaktionen an 1,2,4,3,5-Trithiadiborolanen B₂S₃Y₂ mit Bor-Verbindungen BX₃ folgen zwei konkurrierenden Reaktionswegen. Diese Konkurrenz wird von den Säure/Base-Eigenschaften der BX- bzw. BY-Gruppierungen gesteuert; dies gilt auch für ihre relativen Reaktionsgeschwindigkeiten²⁾. Analoges trifft auch zu für die Komproportionierung zwischen zwei verschiedenen Trithiadiborolanen zu gemischt substituierten Trithiadiborolanen^{3,4)}. Verfügt einer der Substituenten über kein freies Elektronenpaar (z. B. Y = CH₃), dann wird der als „endocyclisch“ bezeichnete Reaktionsweg (1) eingeschlagen. Verfügen sowohl X als auch Y über ein freies Elektronen-

paar, dann dominiert der „exocyclische“ Substituentenaustausch gemäß (2). Dessen Geschwindigkeit übertrifft bei weitem die der Umsetzung nach (1)³⁾. Zusätzlich zu den Reaktionen nach (1) und (2) könnten die durch (3) und (4) beschriebenen Prozesse ablaufen. Zu deren Nachweis wäre eine Isotopenmarkierung des Schwefels erforderlich⁵⁾. Reaktionen dieser Art konnten wir bisher nicht überprüfen. Daher untersuchten wir ähnliche Umsetzungen zwischen *verschiedenen* fünfgliedrigen 6 π -Elektronensystemen des Bors.



Eine geeignete Ringkombination zeigt Gleichung (5): Pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (**1**) reagiert bei Raumtemperatur rasch mit 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (**2a**) zu Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (**3a**) und 3,4,5-Trime-



	a	X	b	Y	a	b	X	Y	a	b	X	Y
1	NCH ₃	CH ₃	2a	S CH ₃	3a	NCH ₃	S CH ₃	CH ₃	4a	NCH ₃	S CH ₃	CH ₃
			2b	S SC ₂ H ₅	3b	NCH ₃	S SC ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	4b	NCH ₃	S CH ₃	SC ₂ H ₅
		2c	S N(CH ₃) ₂	3c	NCH ₃	S CH ₃	SC ₂ H ₅					
		2d	S Br	3d	NCH ₃	S N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂					
	3e	NCH ₃	S	Br	3e	S Br	Br	4c	NCH ₃	S CH ₃	Br	
					3f	S CH ₃	Br					
					3i	S S CH ₃	Br					

thyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (**4a**)⁶). Die Produkte dieser Reaktion erklärt der „Endomechanismus“ zwanglos³). Bei Verwendung eines ¹⁰B-isotopenmarkierten Ringes, z. B. von **2a**(¹⁰B¹⁰B) müßten dabei **3a**(B¹⁰B) und **4a**(B¹⁰B) entstehen. Alternativ dazu könnte aber auch eine Isotopenverteilung resultieren, die durch die Gleichungen (7) bzw. (8) beschrieben wird. Um übersichtliche Verhältnisse zu erhalten, muß ein konkurrierender exocyclischer Substituentenaustausch unterbunden werden. Diese Voraussetzung erfüllen die *B*-Methylverbindungen^{2,3}).

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

Fügt man Lösungen von **1** mit **2a** im Molverhältnis 1:1 in der Kälte zusammen, so fällt ein schwerlösliches Produkt aus, das sich beim Auftauen wieder löst. Die schwerlösliche Zwischenstufe muß ein Addukt zwischen **1** und **2a** sein, denn **1** sowie **2a** – **4a** sind jedes für sich unter gleichen Bedingungen gut löslich. Verfolgt man die Reaktion zwischen **1**(BB) und **2a**(¹⁰B¹⁰B) ¹¹B-kernresonanzspektroskopisch, so nimmt die Signalintensität für **1** rasch ab, und nur jene für **3a** wächst in gleichem Maße an: Dies belegt eine Umsetzung nach (7). Langsam sinkt dann die Intensität von **3a**, während jene von **4a** steigt. Demnach reagieren **3a** und **4a** langsam miteinander unter Austausch von Borylgruppen. Dies führt letztlich zur statistischen B-Isotopenverteilung zwischen **3a** und **4a** nach (9).

Wegen dieses Borylaustausches war zu vermuten, daß sich **3a** und **4a** auch mit **1** umsetzen würden. Aus diesem Grunde brachten wir überschüssiges **1**(BB) und **2a**(¹⁰B¹⁰B) zur Reaktion. Nach einem Tag entsprachen die Verhältnisse angenähert jenen der 1:1-Umsetzung.

Nach 15 Tagen beobachteten wir für **3a** und **4a** weitgehend die für eine statistische B-Isotopenverteilung zu erwartenden Intensitäten. Der ¹¹B-Anteil im überschüssigen **1** hatte hingegen nur wenig abgenommen. Demnach erfolgt der Borylaustausch überwiegend zwischen **3a** und **4a**. Eine Umsetzung von **1**(BB) mit **4a**(BB) wird dadurch allerdings nicht ausgeschlossen, da sich bei einem Boryl- oder Brückenaustausch (s. u.) an der Isotopenzusammensetzung dieser beiden Verbindungen nichts ändert. Erst wenn eine hinreichend hohe Konzentration an **4a**(⁶B⁶B) vorliegt, die sich über (9) bildet, wird eine Reaktion von **1** mit **4a** beobachtbar, und darauf führen wir die geringe Abnahme des ¹¹B-Anteils im überschüssigen **1**(BB) zurück. Die Umsetzung zwischen **1** und **3a** sollte wegen der geringeren Lewis-Acidität der Bor-Atome in **3a** noch langsamer als mit **4a** sein.

Der Substituentenaustausch zwischen **2a** und 3,5-Bis(ethylthio)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (**2b**) gehorcht wie die Umsetzung zwischen **2a**(BB) und **2a**(¹⁰B¹⁰B) dem Endomechanismus³). Daher läßt sich durch Einwirkung von **1**(BB) auf **2b**(¹⁰B¹⁰B) der durch Gl. (7) beschriebene „Brückenaustausch“ überprüfen. Die aciden Eigenschaften von **2b** dürften etwas stärker ausgeprägt sein als bei **2a**. Die ¹¹B-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung belegt eine sehr rasche Reaktion gemäß (7); ihr folgt die langsamere Umsetzung (9), die zur statistischen Isotopenverteilung unter Borylaustausch führt. Ein **1**-Überschuß greift praktisch nicht ein, d. h. **1** reagiert mit **3b** bzw. **4a** noch langsamer als diese untereinander.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von **1** mit 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (**2c**) ist erheblich geringer als die zwischen **1** und **2b**. Erst nach einigen Tagen

beobachtet man ^{11}B -NMR-Signale, die den Produkten **3d** und **4a** entsprechen. Wegen der sehr geringen Reaktionsrate verfolgten wir die Umsetzung nicht weiter. Die Startreaktion gehorcht aber wieder einem „Brückenaustausch“. Die sehr kleine Reaktionsgeschwindigkeit entspricht der geringen Lewis-Acidität von **2c**, Folge der starken BN- π -Bindung⁷⁾ und des sterischen Effekts der Dimethylamino-Gruppe in diesem Molekül.

Reaktionen mit dem Thiadiazol-, **3a**, und dem Dithiazadiborolidin **4a**

Die Ladungsdichte an den N-Atomen der Dimethylhydrazino-Gruppe ist in **1** größer als in **3a**. Sie ist ferner am N-Atom der Methylamino-Gruppe in **1** größer als in **4a**⁷⁾. Danach erwartet man abnehmende Donoreigenschaften in der Reihe **1** > **3a** > **4a** gegenüber dem Trithiadiborolan **2a** und damit auch abnehmende Reaktivität in Ringaustauschreaktionen. Um diese möglichst frei von Konkurrenz zu halten, muß man wieder den exocyclischen Substituentenaustausch unterbinden. Dies ist für die Methyl-derivate der Fall. Weitere Voraussetzung ist die Isotopenmarkierung eines Ringes.

Abb. 1 zeigt rasche Reaktion zwischen den beiden Ringen **3a**(BB) und **2a**($^{10}\text{B}^{10}\text{B}$) und ein Angleichen ihres ^{11}B -Anteils auf. Zur Gleichgewichtseinstellung genügen etwa 10 min. Dieses Ergebnis ist sowohl mit einer Reaktion nach (6) als auch nach (7) vereinbar. Erst die massenspektrometrische Produktanalyse gestattet im Gegensatz zur ^{11}B -NMR-Spektroskopie eine Entscheidung zwischen den beiden Reaktionen. Das beobachtete Massenmuster im Bereich der Molekül-Ionen ergab übereinstimmend für **2a** und **3a** die Isotopenverteilung 42.5% BB, 8% B^{10}B , 49.5% $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$. Abb. 2 weist auf die sehr gute Übereinstimmung des mit dieser Isotopenverteilung berechneten Massenmusters mit dem gemessenen hin. Berücksichtigt ist dabei der $(\text{M} - 1)^+$ -Anteil, der vom Massenspektrum des reinen **3a**(BB) bekannt ist⁸⁾. Da die beobachtete Isotopenverteilung weit ab von der statistischen (21.6% BB, 49.8% B^{10}B , 28.6% $^{10}\text{B}^{10}\text{B}$) liegt, ist der Brückenaustausch als schnellste Reaktion in diesem System belegt. Den 8proz. Anteil an Ringen mit (B^{10}B)-Verteilung führen wir auf eine langsamere Umsetzung nach (9) zurück.

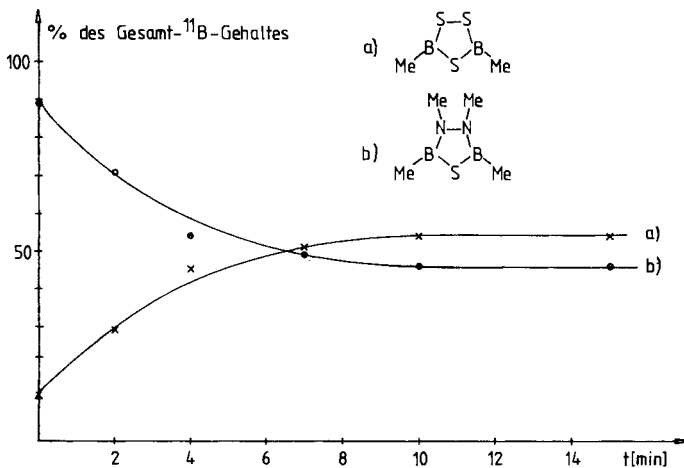


Abb. 1. Zeitliche Änderung der ^{11}B -NMR-Signalintensität bei der Umsetzung von **2a**($^{10}\text{B}^{10}\text{B}$) mit **3a**(BB)

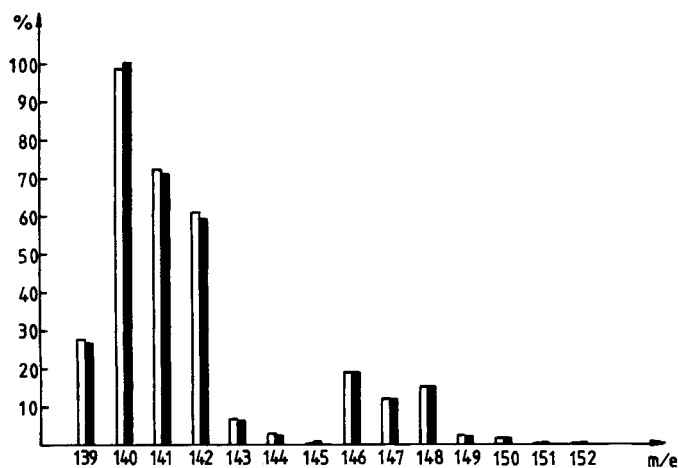


Abb. 2. Beobachtetes (leere Balken) und berechnetes (ausgefüllte Balken) Massenmuster der Molekül-Ionen von **2a** und **3a** der Reaktion nach (7)

Keine ^{10}B -Isotopenmarkierung eines Ringes benötigt der Nachweis des „Brückenaustauschs“ mittels ^{11}B -NMR-Spektroskopie bei der Umsetzung von **3a** mit 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (**2d**). Nach Abb. 3 setzt die Reaktion sehr rasch ein, da die aus den Signalintensitäten ermittelten Konzentrationen bereits bei der ersten Messung weit von den berechneten „Startwerten“ entfernt liegen. Nach etwa 160 min wird der Stationärzustand erreicht. In die Reaktion nach (7) könnte die unter Borylaustausch ablaufende Komproportionierung von **2a** mit **2d** zu 3-Brom-5-methyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan eingreifen. Unter den Meßbedingungen erfolgt sie aber vernachlässigbar langsam⁴⁾; sie stört somit die Reaktion nach (7) nicht. Als Grund dafür sehen wir die im Vergleich mit **2** höhere Basizität von **3** an, die den schnellen Brückenaustausch nach (7) begünstigt, der dem langsamen Borylaustausch nach (9) überlagert ist.

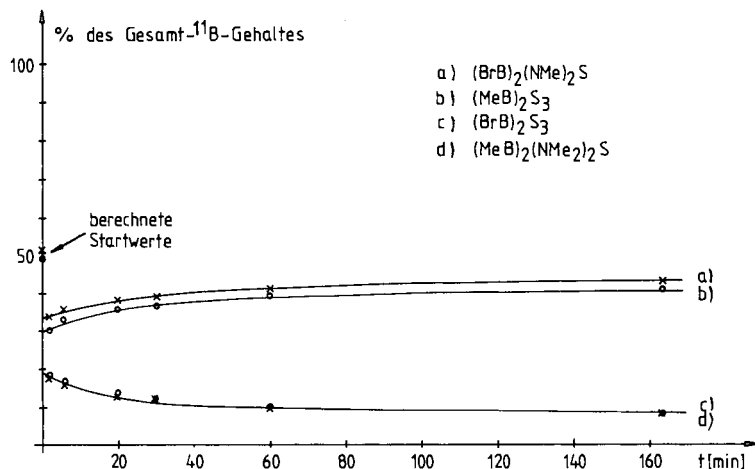


Abb. 3. Zeitliche Änderung der ^{11}B -NMR-Signalintensitäten bei der 1:1-Reaktion von **3a** mit **2d**

Über die ^{11}B -NMR-spektroskopisch meßbaren Konzentrationsverhältnisse berechneten wir die Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{Brücke}}$ und K_{Boryl} für den Brücken- und den Borylaustausch (Näheres im Exp. Teil):

$$K_{\text{Brücke}} = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{S-S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R-B} \quad \text{B-R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N-N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br-B} \quad \text{B-Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \right]} = 2,65$$

$$K_{\text{Boryl}} = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{S-S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R-B} \quad \text{B} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \right]}{\left[\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N-N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br-B} \quad \text{B} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \right]} = 25,1$$

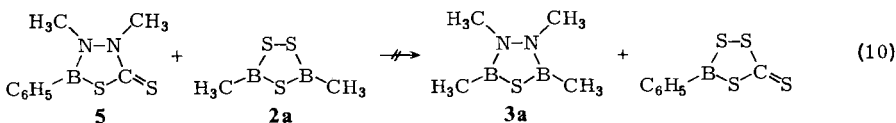
$\text{R} = \text{CH}_3$

Danach ist der Borylaustausch thermodynamisch durch die aus Entropiegründen wahrscheinliche Bildung unsymmetrisch substituierter Ringe bevorzugt. Im Gegensatz dazu unterliegen die Produkte des Brückenaustausches bevorzugt der kinetischen Steuerung.

Wesentlich langsamer als mit **3a** setzt sich **2d** mit dem Trimethyldithiazadiborolidin **4a** um. Dabei beobachtet man erst nach einigen Tagen ^{11}B -NMR-spektroskopisch die formal durch Borylaustausch nach (6) erzeugten Brom(methyl)-Derivate des Trithia-diborolans **3i** bzw. Dithiazadiborolidins **4c**.

Zwischen Brücken- und Borylaustausch ließe sich hier auch bei ^{10}B -Isotopenmarkierung nicht unterscheiden, da in beiden Molekülen die Disulfid-Gruppierung vorliegt. Außerdem wäre auch ein Austausch von NR gegen S zwischen **4a** und **2d** nach (8) möglich. Das restliche Molekülgerüst bliebe dabei jeweils erhalten. Relativ zum Borylaustausch sollte dieser Austauschprozeß aber wegen der geringen Basizität des Diborylamin-Stickstoffs langsam sein; auch aus mechanistischen Überlegungen ist er der am wenigsten wahrscheinliche (s. u.).

Da bereits **4a** und **2d** äußerst langsam miteinander reagieren, war es wenig sinnvoll, die Umsetzung von **4a** mit **2a** vorzunehmen, denn wegen der im Vergleich mit **2d** geringeren Acidität von **2a** durfte man eine weitere Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit erwarten.



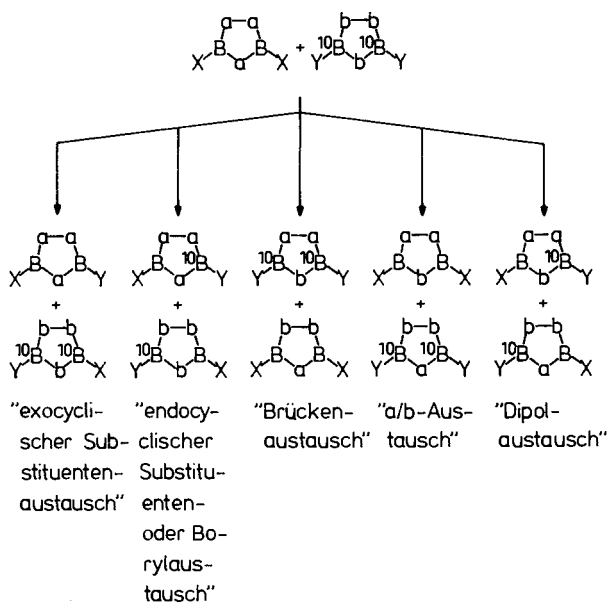
Erwähnt sei schließlich noch der Versuch, gemäß (10) die Hydrazinogruppe aus dem Thiadiazaborolidinthion **5** gegen die Disulfidgruppe in **2a** auszutauschen. **5**⁹⁾ ist im Vergleich mit **1** oder **3a** sehr wenig basisch. Es besitzt ein völlig planares Nichtwasserstoffatomgerüst, gegen das die Phenylgruppe um ca. 30° verdreht ist¹⁰⁾. Bei 60°C waren nach 1 h keine Anzeichen einer Reaktion feststellbar.

Somit reagieren das Triazadiborolidin **1** und das Thiadiazadiborolidin **3a** mit den Trithiadiborolanen **2a** und **d** unter Brückenaustausch schneller als unter Borylaustausch. Außerdem sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf eines dieser Trithiadiborolane, in der Reihenfolge **1** > **3a** > **4a**. Mechanismus und Reaktionsrate werden also in erster Näherung durch das Lewis-Aciditätsverhältnis der beiden Ringpartner bestimmt.

Mechanistische Betrachtungen

Nach den bisher bekannten²⁻⁴⁾ und hier vorgestellten Ergebnissen beschreiben die in Schema 1 zusammengefaßten und miteinander in Konkurrenz stehenden Prozesse die Reaktionen zwischen zwei gleichen oder verschiedenen fünfgliedrigen 6π-Elektronenheterocyclen des Bors.

Schema 1. Austauschreaktionen zwischen zwei fünfgliedrigen 6π-Elektronenheterocyclen

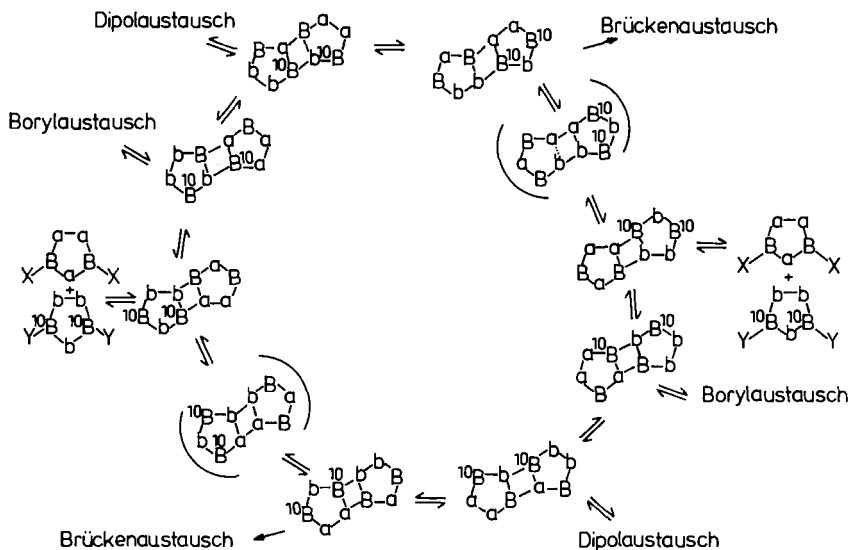


Der a/b-Austausch (im Sinne der Reaktionen (6)–(9) bezeichnen wir mit kleinen Buchstaben weitere Ringglieder, mit X und Y Substituenten an den Bor-Atomen) ist bisher nicht mit Sicherheit belegbar; er sollte, wie oben erwähnt und später erläutert, keine große Chance im Vergleich mit den anderen Reaktionswegen haben. Im Gegensatz dazu ist zu erwarten, daß der „Dipolaustausch“ unter bestimmten Voraussetzungen

mit dem Borylaustausch konkurrieren kann¹¹⁾. Für die Abstufung der Reaktionsraten der übrigen drei experimentell sichergestellten Reaktionswege gilt qualitativ „Brückenaustausch“ > „exocyclischer Substituentenaustausch“ > „Borylaustausch“. Für den „exocyclischen“ Prozeß (X,Y-Austausch) läßt sich eine Zwischenstufe oder ein Übergangszustand vom Typ **10** postulieren, der sich über eine Adduktstufe **9** entwickelt¹²⁾.

Der Borylgruppenaustausch nach dem „endocyclischen Mechanismus“ verläuft mutmaßlich über eine tricyclische Adduktstufe²⁾ mit *trans*-Anordnung der zum Addukt führenden Fünfringe (vgl. Schema 2), die röntgenstrukturanalytisch für drei Beispiele bekannt ist¹³⁻¹⁵⁾. Öffnung der Bindungen zu den tetrakoordinierten Bor-Atomen führt entweder zurück zu den Edukten oder zu einer Zehnringszwischenstufe hoher Ringflexibilität. Über formale 1,2-Verschiebungen, Neuknüpfen von Bindungen unter Tetra-koordination zweier B-Atome und erneutes Lösen von Bindungen sind, wie Schema 2 zeigt, der „Brückenaustausch“, der „Borylaustausch“ sowie der „Dipolaustausch“ ableitbar. Die durchlaufenen Zwischenstufen unterscheiden sich energetisch ebenso wie die Stabilisierung der aus der Tricyclusstufe freiwerdenden Fünfringe voneinander. Unter Berücksichtigung elektronischer und sterischer Effekte läßt sich eine Begünstigung des Brückenaustausches bei Reaktionen zwischen **1** bzw. **3a** mit Trithiadiborolanen ableiten, in Übereinstimmung mit den Ladungsdichten in **3a** und **4a**⁷⁾. Die Hydrazinostickstoffe bestimmen somit aufgrund ihrer Basizität die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen in den Fünfringen, den Addukten und den Zehnringszwischenstufen.

Schema 2. Reaktionsschema zur „endocyclischen“ Wechselwirkung zweier fünfgliedriger 6π -Elektronenheterocyclen des Bors über sukzessive 1,2-Donor-Akzeptor-Verschiebungen. Die jeweils gegenüberliegenden Tricyclen entsprechen Enantiomeren. Zwischenstufen mit S-N-Wechselwirkungen dürften energiereich und daher wenig stabil sein. Sie sind nur der Vollständigkeit halber aufgeführt und beeinflussen die Produktverteilung nicht. Exocyclischer Substituentenaustausch ist nicht berücksichtigt

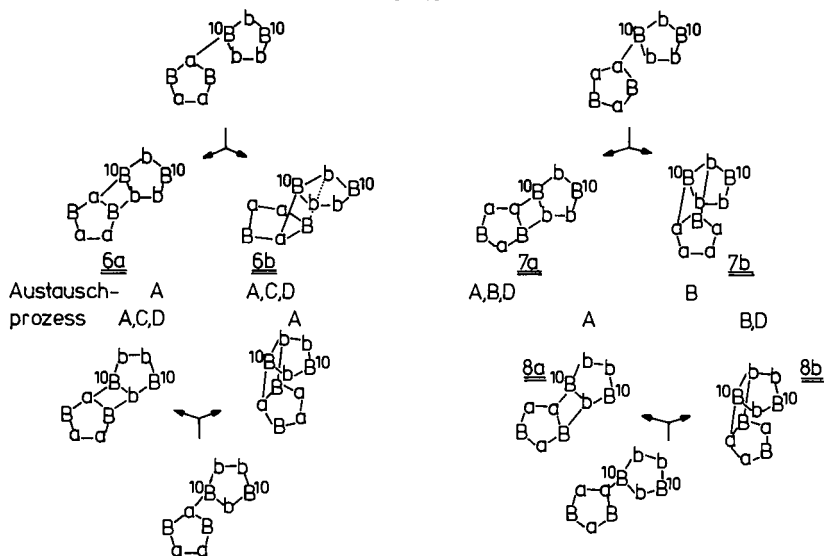


Der Übersichtlichkeit halber sind in einem Teil der Formeln die Substituenten X und Y weggelassen worden. Sie verbleiben bei den hier beschriebenen Prozessen an ihrem B-Atom. Dieselbe Darstellung wurde in Schema 3 gewählt.

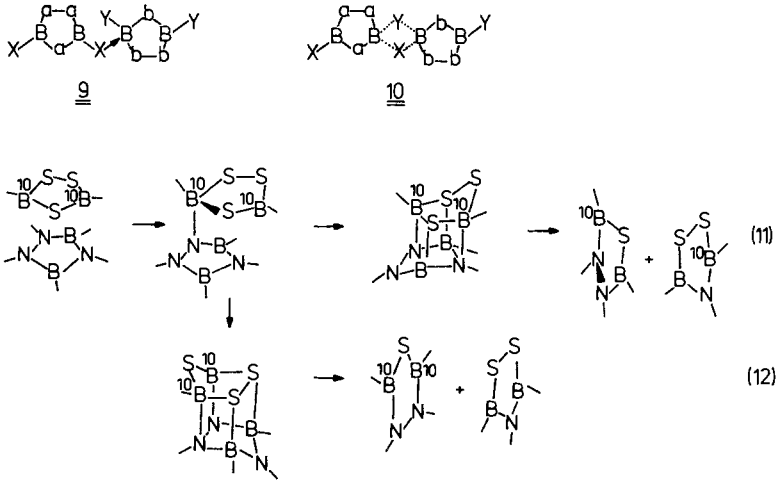
Eine Alternative zu diesem Schema bietet Schema 3. Danach kommt es z. B. zwischen **2a** und **3a** zunächst zur Ausbildung *einer* koordinativen BN-Bindung. Da in **1** zwei Typen von N-Atomen vorliegen, können sich zwei Arten von BN-Addukten bilden. Davon ausgehend entwickeln sich je nach Orientierung des Partnerringes zwei Tricyclen, die über Zehnringszwischenstufen in Analogie zu Schema 2 zu den Produkten führen.

Wie Schema 3 lehrt, sind auf diese Weise die in Schema 1 aufgeführten fünf Reaktionsmöglichkeiten ableitbar. Da aber den Tricyclen vom Typ **6b** und **8b** eine geringere Bildungswahrscheinlichkeit als **7a** und **8a** zukommt, wie sich aus der Struktur eines dimeren Triazadiborolidins ableiten läßt¹⁴⁾, hat der a/b-Austausch kaum eine Chance.

Schema 3. Alternatives Reaktionsschema zur Wechselwirkung zweier fünfgliedriger 6 π -Elektronenheterocyclen des Bors. Dargestellt sind nur zwei von vier Primäradduktschritten sowie nur jeweils zwei „Sekundärorientierungen“. Die Bezeichnungen an den Verknüpfungslinien in den Tricyclen bedeuten: A = Borylaustausch, B = Brückenaustausch, C = a/b-Austausch, D = Dipolaustausch. Diese Austauschreaktionen sind über die aus den Tricyclen folgenden Zehnringe ableitbar.



Neben der experimentell gestützten *trans*-Anordnung der Fünfringe in der Adduktstufe ist aber auch eine *cis*-Orientierung (siehe Schema 3) denkbar¹⁶⁾. Mit ihr läßt sich zwanglos der Dipolaustausch gemäß (11) sowie insbesondere der Brückenaustausch (12) erklären. Da dieser sehr rasch stattfindet, scheint eine Vorzugsorientierung bereits im Frühstadium der Reaktion nicht unwahrscheinlich. Daher geben wir diesem Reaktionsweg eine höhere Wahrscheinlichkeit als dem im Schema 2 beschriebenen; es muß keine Zehnringsstufe mit Reorientierungen gemäß Schema 2 durchlaufen werden¹⁷⁾.



Die bisher vorliegenden Ergebnisse begünstigen mit Ausnahme des Brückenaustausches die in Schema 2 zusammengefaßten Reaktionsfolgen¹⁸⁾. Daß sich Addukte zwischen gleichartigen und verschiedenen Fünfringen $B_2a_3X_2$ bzw. $B_2b_3Y_2$ bilden, belegen die schwerlöslichen Produkte, die in der Kälte bei der Umsetzung von **1** mit **2a** oder **2d** anfallen. Die Aufklärung ihrer Struktur wird zur Sicherung und weiteren Erhärtung der hier vorgetragenen mechanistischen Vorstellungen beitragen. Auch unter diesem Aspekt ist das Studium derartiger Reaktionen reizvoll und notwendig. Es verspricht neue Erkenntnisse zum Reaktionsverhalten anorganischer Heterocyclen.

Herzlicher Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung des Bruker WP-200 Kernresonanzspektrometers. Zu danken haben wir ferner dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* für die Förderung unserer Arbeiten, desgleichen Frau *D. Ewald* für sorgfältige massenspektroskopische Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Die Arbeitstechnik ist in Lit.³⁾ beschrieben, die Darstellung der ^{10}B -markierten Verbindungen in Lit.^{2,19)}. – ^{11}B -Kernresonanzspektren: Bruker WP-200 Multikernresonanzspektrometer. – Massenspektren: Varian CH7-Gerät, 70 eV. Zur Auswertung und Zuordnung diente das Programm MASFIT²⁰⁾.

Reaktion von Pentamethyl-1,2,4,3,5-triazadiborolidin (1) mit 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (2a)

a) 120 mg (0.86 mmol) **1**(BB) wurden in 0.75 ml $CDCl_3$ gelöst und bei $-60^\circ C$ mit 110 mg (0.75 mmol) **2a**($^{10}B^{10}B$)²¹⁾ versetzt. Es bildete sich spontan ein hellgelbes unlösliches Produkt, das sich beim Erwärmen auf Raumtemp. auflöste. Die beobachteten Signallagen und Intensitäten sind nachfolgend aufgelistet.

	3a $\delta^{11}\text{B}$ [ppm] 38.9	4a 54.2
Zeit	<i>I</i> (%)	<i>I</i> (%)
Ber. für Brückenaustausch	91.2	8.8
Gef. 10 min	91.2	8.8
60 min	90.4	9.6
4 d	85.7	14.3
14 d	73.2	26.8

b) Bei -40°C wurde ein Überschuß von **1** mit **2a**, gelöst in etwa 0.7 ml CDCl_3 , versetzt. Die Meßergebnisse waren:

	3a $\delta^{11}\text{B}$ [ppm] 39.1	4a 54.3	1 31.5
Zeit	<i>I</i> (%)	<i>I</i> (%)	<i>I</i> (%)
1 d	60.8	14.8	24.4
15 d	39.4	40.5	20.1

Reaktion von Pentamethyltriazadiborolidin 1 mit 3,5-Bis(ethylthio)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (2b): Die Reaktion wurde in CDCl_3 durchgeführt. Verbindung **1**(BB) wurde in etwa doppelter stöchiometrischer Menge eingesetzt, um gleichzeitig zur Hauptreaktion auch Folgereaktionen studieren zu können. Die ^{11}B -NMR-Signalintensitäten ($I_{\text{ges}} = 100\%$) zeigt folgende Tabelle:

	4a $\delta^{11}\text{B}$ [ppm] 54.4	3b 39.5	1 31.3
Zeit	<i>I</i> (%)	<i>I</i> (%)	<i>I</i> (%)
20 min	49.4	7.3	43.3
30 min	49.0	7.7	43.4
70 h	47.3	13.5	39.2
70.5 h	46.5	13.7	39.8
288 h	36.8	26.3	36.9

Reaktion von Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (3a) mit Dimethyltrithiadiborolan 2a: 90.4 mg (0.617 mmol) **2a**($^{10}\text{B}^{10}\text{B}$) wurden in 327.5 mg (2.721 mmol) CDCl_3 gelöst und in der Kälte ($\approx -70^\circ\text{C}$) mit 68.2 mg (0.481 mmol) **3a**(BB) versetzt. Nach dem Auftauen wurde die Reaktion ^{11}B -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die folgende Tabelle enthält das Ergebnis:

	2a $\delta^{11}\text{B}$ [ppm] 70	3a 38
Zeit [min]	<i>I</i> (%)	<i>I</i> (%)
0	10.9	89.1
2	29.3	70.7
4	45.6	54.4
7	50.6	49.5
10	53.6	46.4
15	54.1	45.9
(ber.)	56.2	43.8

Nach einer Reaktionszeit von etwa 25 min bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand nach der Einspritzmethode (Ballon, 100 °C) massenspektrometrisch vermessen. Die Analyse der Peaks des Molekül-Ions von **2a** ergab eine Zusammensetzung 42.5% **2a**(BB), 8.0% **2a**(B¹⁰B) und 49.5% **2a**(¹⁰B¹⁰B).

Intensitäten des Molekülpeaks von **2a**:

<i>m/e</i>	146	147	148	149	150	151	152
Gef.	100.0	63.1	78.3	11.3	9.2	0.0	0.0
Ber.	100.0	63.1	78.3	11.2	9.2	0.5	0.4





Mit diesen Ergebnissen wurde versucht, das Massensmuster von M⁺ und (M - 1)⁺ von **3a** durch Annäherung zu lösen. Die folgende Tabelle zeigt das Resultat (vgl. Abb. 2):

<i>m/e</i>	139	140	141	142	143	144	145
Gef.	27.7	98.4	72.3	61.0	6.5	2.7	0.1
Ber.	27.4	100.0	71.5	59.6	6.2	2.5	0.2

Reaktion von Tetramethylthiadiazaborolidin **3a** mit 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (**2d**)

a) Ansatz: 402.8 mg (1.451 mmol) **2d**, 196.8 mg (2.340 mmol) C₆D₆ und 210.7 mg (1.486 mmol) **3a**.

Zeitliche Verfolgung des ¹¹B-NMR-Spektrums:

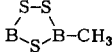
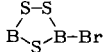
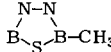
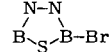
				
δ ¹¹ B [ppm]	70.2	57.0	39.5	30.9
Zeit [min]	<i>I</i> (%)	<i>I</i> (%)	<i>I</i> (%)	<i>I</i> (%)
0 (ber.)	–	49.4	50.6	–
→ 0 (extrapol.)	30.0	19.5	18.5	33.0
2	30.4	18.3	17.6	33.7
6	32.5	16.2	15.9	35.4
20	35.5	13.5	13.1	37.9
30	36.7	11.8	12.1	39.4
60	38.9	10.1	9.4	41.6
163	40.6	8.1	8.6	42.8
1379	41.6	7.9	9.0	41.6
→ ∞ (extrapol.)	41.6	7.9	9.0	41.6

Zur graphischen Darstellung siehe Abb. 3. Aus dieser lassen sich die Konzentrationswerte für $t \rightarrow 0$ und $t \rightarrow \infty$ entnehmen und damit die folgenden Gleichgewichtskonstanten berechnen:

$$K_{\text{Brücke}} = \frac{30 \cdot 33}{19.5 \cdot 18.5} = 2.7 \quad K_{\text{Boryl}} = \frac{41.6 \cdot 41.6}{7.9 \cdot 9.0} = 24.3$$

b) Ansatz: 456.5 mg (1.644 mmol) **2d**, 369.6 mg (4.395 mmol) C₆D₆ und 243.7 mg (1.718 mmol) **3a**.

Zeitliche Intensitätsänderungen im ^{11}B -NMR-Spektrum:

				
$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	70.2	57.0	39.5	30.9
Zeit [min]	<i>I</i> (%)	<i>I</i> (%)	<i>I</i> (%)	<i>I</i> (%)
0 (ber.)	—	48.9	51.1	—
→ 0 (extrapol.)	29.0	19.0	19.0	32.0
3	29.9	18.6	18.6	32.8
8	31.4	16.4	17.3	35.0
14	32.5	15.6	16.5	35.4
26	34.8	13.5	14.8	37.0
40	36.0	11.9	13.6	38.6
55	37.1	10.8	11.6	40.4
124	38.6	9.0	10.3	42.1
2160	42.0	7.2	9.4	41.5
→ ∞ (extrapol.)	42.0	7.2	9.4	41.5

$$K_{\text{Brücke}} = \frac{29 \cdot 32}{19 \cdot 19} = 2.6 \quad K_{\text{Boryl}} = \frac{42.0 \cdot 41.5}{7.2 \cdot 9.4} = 25.8$$

Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan **2d** mit 3,4,5-Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (**4a**): 293 mg (1.06 mmol) **2d** wurden bei Raumtemp. in 4 ml Methylenchlorid gelöst und mit 157 mg (1.08 mmol) **4a** versetzt. Das nach 3 d aufgenommene ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte neben den beiden Signalen der Ausgangsverbindungen bei 57.8 ppm (**2d**) und 54.2 ppm (**4a**) noch zwei Signale bei 71.3 und 43.7 ppm. Diese werden den Reaktionsprodukten des Borylaustauschs **3i** und **4c** zugeordnet. Sie treten mit nur 3% der Gesamtintensität auf, d. h. die Reaktion verläuft sehr langsam.

- 1) 125. Mittel.: *H. Nöth* und *R. Staudigl*, Chem. Ber. **115**, 813 (1982).
- 2) *H. Nöth*, *R. Staudigl* und *T. Taeger*, Chem. Ber. **114**, 1157 (1981).
- 3) *H. Nöth*, *R. Staudigl* und *R. Brückner*, Chem. Ber. **114**, 1871 (1981).
- 4) *H. Nöth* und *T. Taeger*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 135 (1979).
- 5) Im folgenden zeigt das Symbol * an einem Atom Isotopenmarkierung an. B steht für ein Bor-Atom mit natürlicher $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotopenverteilung, ^{10}B für ein stark an ^{10}B -Isotop angereichertes Bor, ^9B für ein Bor mit statistischer Isotopenverteilung.
- 6) Unveröffentlichte Ergebnisse, vgl. *D. Nölle*, Dissertation, Univ. München 1975.
- 7) *J. Kroner*, *D. Nölle*, *H. Nöth* und *W. Winterstein*, Chem. Ber. **108**, 3807 (1975).
- 8) Ermittelt unter den gleichen Aufnahmebedingungen, vgl. auch Angaben in Lit.⁶⁾.
- 9) *H. Nöth* und *R. Rurländer*, unveröffentlicht.
- 10) *R. Staudigl*, Dissertation, Univ. München 1981.
- 11) Dieser Reaktionstyp spielt bei Hexahydrotetrazadiborinen eine wichtige Rolle. Vgl. Lit.⁶⁾ sowie *W. Winterstein*, Dissertation, Univ. München 1976.
- 12) Experimentell ließen sich 1:1-Addukte von Diazaborolidinen mit Borhalogeniden isolieren und röntgenstrukturanalytisch sichern. *K. Anton* und *H. Nöth*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 13) *F. Zettler*, *H. Hess*, *W. Siebert* und *R. Full*, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 285 (1976).
- 14) *H. Fußstetter*, *H. Nöth*, *K. Peters*, *H. G. von Schnering* und *J. C. Huffman*, Chem. Ber. **113**, 3881 (1980).
- 15) *G. Schmid*, Privatmitteilung, 1980.
- 16) *cis*-Orientierung wurde bisher nur im Dimeren eines 1,3,2,4-Diazastannaboretidins röntgenographisch gesichert: *H. Fußstetter* und *H. Nöth*, Chem. Ber. **112**, 3672 (1979).
- 17) Ein weiterer Mechanismus, der vom *trans*-Addukt ausgeht und einen Rückseitenangriff des Ringsulfid-Schwefels im Addukt zwischen **1** und **2** postuliert, wird in Lit.¹⁰⁾ näher diskutiert.
- 18) In diesem Schema sind Kombinationen, die zu Sechs- bzw. Vierringen führen würden, ausgeklammert. Sie könnten immer bei Vorliegen einer B-a-B-b-B-Atomfolge auftreten.
- 19) Ausführliche Vorschriften erscheinen in Inorg. Synthesis.
- 20) Geschrieben von *F. Bachmann* für einen Olivetti 6060-Rechner.
- 21) ^{10}B entspricht einer Isotopenverteilung von 92.3% ^{10}B und 7.7% ^{11}B .

[310/81]