

Beiträge zur Chemie des Bors, 128¹⁾

Untersuchungen zum Substituentenaustausch mittels ¹⁰B-Isotopenmarkierung: Reaktionen von 1,3,2-Dithiaborolanen und verwandten Heterocyclen mit Bortribromid

Heinrich Nöth* und Rudolf Staudigl

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

Eingegangen am 15. Januar 1982

Die Überführung der methylierten Dithiaza- (3) und Thiadiazadiborolidine (6) in die Brom-Derivate mit BBr₃ folgt dem endocyclischen Substitutionsmechanismus. Gleiches gilt für den Substituentenaustausch zwischen einigen 2-Brom- (9) und 2-(Dialkylamino)-1,3,2-dithiaborolanen (15, 18), wie Umsetzungen mit ¹⁰BBr₃ zeigen. Dem Substitutionsprozeß geht eine Addition des BBr₃ an ein Ring-Schwefelatom voraus. Einige dieser Addukte wurden isoliert und die Gleichgewichtskonstanten der Adduktbildung bestimmt. Auch 3,5-Bis(diisopropylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (22) bildet mit ¹⁰BBr₃ ein S-Addukt (23). Dies führt zur endocyclischen Substitution, während der analoge Substitutionsprozeß bei dem 3,5-Bis(dimethylamino)-Derivat exocyclisch abläuft.

Contributions to the Chemistry of Boron, 128¹⁾

Investigations on Substituent Exchange Reactions using ¹⁰B Labelling: Reactions of 1,3,2-Dithiaborolanen and Related Heterocycles with Boron Tribromide

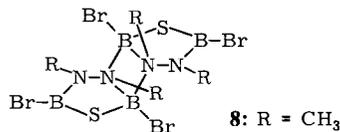
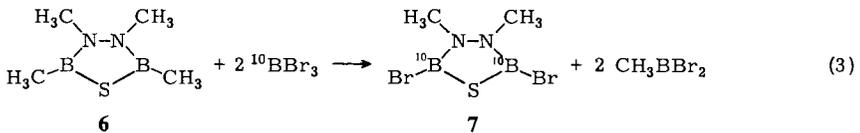
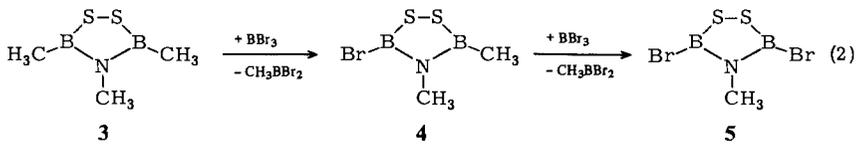
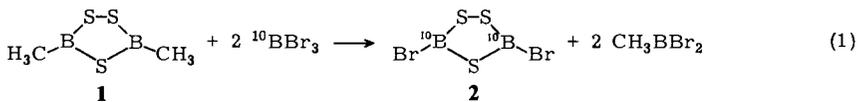
The formation of the bromo derivatives from methylated dithiaza- (3) and thiadiazadiborolidines (6) and BBr₃ follows the endocyclic reaction mechanism. This holds also for the substituent exchange between some 2-bromo- (9) and 2-(dialkylamino)-1,3,2-dithiaborolanen (15, 18) as demonstrated by the use of ¹⁰BBr₃. An addition of BBr₃ to one of the ring sulfur atoms precedes the substitution process. Some of these adducts were isolated and the equilibrium constants of the adduct formation were determined. 3,5-Bis(diisopropylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolane (22) forms also an S-adduct with ¹⁰BBr₃ (23). The substituent exchange proceeds endocyclically while the same reaction involving the 3,5-bis(dimethylamino) derivative follows the exocyclic route.

Der Substituentenaustausch zwischen Trithiadiborolanen B₂S₃Y₂²⁾ oder zwischen diesen und Bor-Verbindungen BX₃³⁾ folgt – in Abhängigkeit von der Art der Substituenten und den relativen Säure-Base-Stärken der Bor-Verbindungen – einem „exocyclischen“ oder „endocyclischen“ Mechanismus. Reaktionen, die durch den exocyclischen Prozeß beschrieben werden, führen meist schneller zu den Produkten als endocyclische, da weniger Zwischenstufen zu durchlaufen sind. Hinzu kommt bei Reaktionen von fünfgliedrigen 6π-Elektronenheterocyclen ein „Brückenaustausch“⁴⁾. Die bei diesen mechanistischen Untersuchungen gewonnenen Einblicke führten zu einer Synthese von Trithiadiborolan⁵⁾. Nachfolgend berichten wir über die Einwirkung von BBr₃

auf eine Reihe von schwefelhaltigen Fünfringheterocyclen des Bors. Dabei interessierte vor allem die Struktur des Primäraddukts der Komponenten, da dieser eine Schlüsselrolle bei der Reaktionslenkung zukommt.

Reaktionen von Bortribromid mit permethylierten Thiadiazadiborolidinen

3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (**1**) reagiert mit BBr_3 nach (1) endocyclisch unter Austausch von CH_3B gegen BrB . Die Umsetzung nach (2) führt in unpolaren Lösungsmitteln zunächst zu einem Addukt (s. u.) und erst bei höheren Temperaturen zur Substitution. Letztere erfolgt wie bei (1) endocyclisch, da borständige CH_3 -Gruppen stets als CH_3B -Einheit (Borylgruppenaustausch) erhalten bleiben und ausgetauscht werden. Abb. 1 zeigt die zeitliche Veränderung des ^{11}B -NMR-Spektrums der Reaktion (2). Man erkennt die Bildung von CH_3BBr_2 sowie die Abnahme der BBr_3 - und **3**-Konzentration, desgleichen das Entstehen von **4** und **5**. Ein wenig intensives Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 29$ ist vermutlich $(\text{CH}_3\text{NBBR}_3)$ ($\delta^{11}\text{B} = 28.7^6$) zuzuordnen. Ein weiteres Signal, bei -10.4 ppm liegend, beobachtet man stets bei der Einwirkung von BBr_3 auf Borazine⁷. Danach erfolgt außer Reaktion (2) auch eine Ringspaltung⁸, wenn auch in untergeordnetem Maße.



Wie **3** reagiert auch das Thiadiazadiborolidin **6** mit BBr_3 . Es bildet sich rasch CH_3BBr_2 , das bei Einsatz von $^{10}\text{BBr}_3$ nur Bor mit natürlicher Isotopenhäufigkeit enthält und somit den endocyclischen Reaktionsablauf belegt. Die im Vergleich mit (2) raschere Umsetzung (3) führen wir darauf zurück, daß BBr_3 **6** an einem der beiden N-Atome angreift. Das dem koordinierten N-Atom benachbarte Bor wird dadurch acider als das vergleichbare Bor-Atom im BBr_3 -Addukt von **3**, da bei diesem die Elektro-

nendichte am Bor durch die BN- π -Bindung erhöht wird. Somit ändert sich die Lewis-Acidität im $3 \cdot \text{BBr}_3$ im Vergleich zu 3 weniger als im Verbindungspaar $6 \cdot \text{BBr}_3/6$.

Neben den ^{11}B -NMR-Signalen von 6 und 7 beobachtet man bei der Reaktion (3) zwei weitere, gleich intensive Signale bei 43.8 und 1.1 ppm in geringer Intensität. Wir ordnen diese 8 , dem Dimeren von 7 zu⁹⁾.

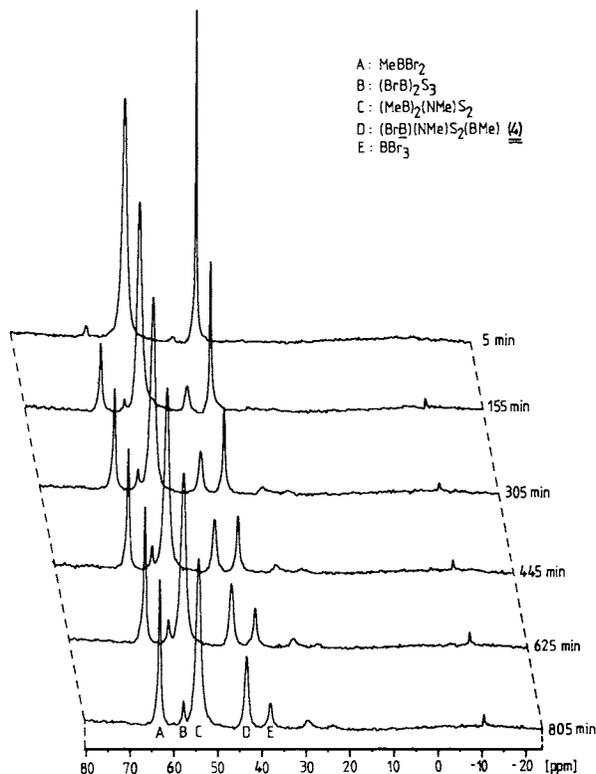


Abb. 1. ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktion nach (2) bei 72 °C in Benzol

6 , 1 , 3 und 1,2,3-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidin reagieren alle mit BBr_3 nach dem endocyclischen Mechanismus (Borylgruppenaustausch) und in dieser Reihenfolge zunehmend langsamer. Sie mündet beim Diazaborolidin in die Bildung relativ stabiler 1:1-Addukte ein¹⁰⁾. Die qualitativ abschätzbare Reaktionsgeschwindigkeit geht dabei parallel der π -Ladungsdichte an den Ring-Atomen der Hydrazin- bzw. Disulfid-Brücke¹¹⁾, und dies ist ein weiteres Argument für den N-Angriff von BBr_3 bei der Reaktion nach (3).

Reaktionen von Bortribromid mit 1,3,2-Dithiaborolanen

Die Difunktionalität der obengenannten 6π -Elektronen-Fünfringheterocyclen des Bors erschwert in einigen Fällen quantitative Auswertungen durch das Auftreten der

unsymmetrisch substituierten Produkte. Als monofunktionelle Modelle der 1,2,4,3,5-Trithiadiborolane kann man die 1,3,2-Dithiaborolane auffassen: es sind Fünfringe mit dem S_2BX -Strukturelement. Sie sollten daher ein ähnliches Reaktionsverhalten gegenüber Bortribromid wie die Trithiadiborolane zeigen.

Abb. 2 informiert über den Verlauf der Umsetzung von BBr_3 mit 2-Brom-1,3,2-dithiaborolan (**9**). Es dominieren zwei relativ breite ^{11}B -NMR-Signale bei 57.0 und 30.2 ppm, deren Intensitäten ähnlich wie die der Signalschulter bei 27 ppm im Zuge der Umsetzung langsam abnehmen. Außerdem beobachtet man um -5 ppm zunächst sechs sehr scharfe Signale für tetrakoordiniertes Bor. Im Verlaufe der Reaktion gehen diese in ein einziges Signal bei -5.1 ppm über.

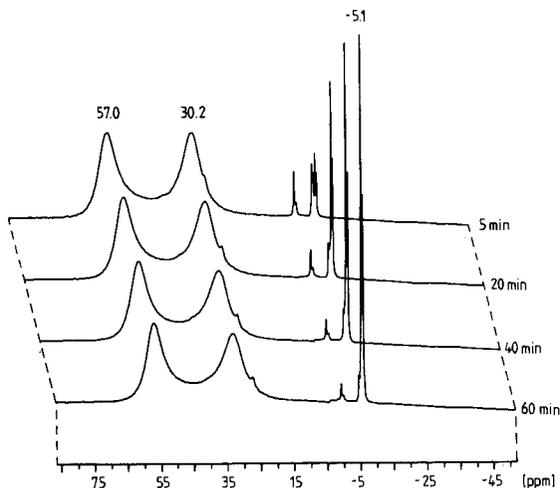
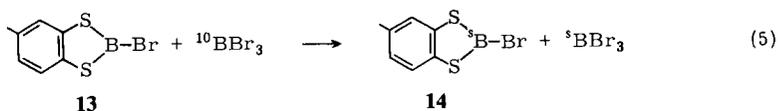
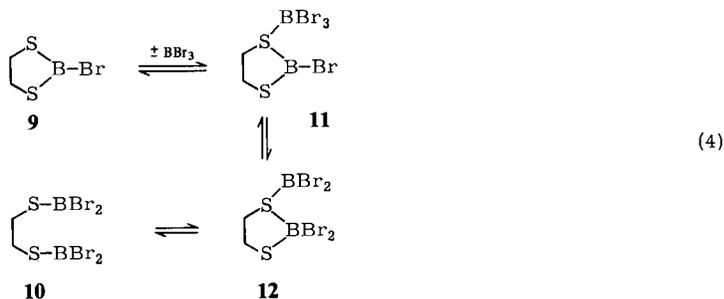


Abb. 2. ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktion von 2-Brom-1,3,2-dithiaborolan (**9**) mit Bortribromid in CH_2Cl_2 bei $27^\circ C$



Die Signale bei 57, 30 und 27 ppm belegen aufgrund ihrer Lage und Signalbreite einen Austauschprozeß, der durch Einsatz von $^{10}\text{BBr}_3$ bestätigt wird; wenige Minuten genügen zur Einstellung einer statistischen Bor-Isotopenverteilung¹²⁾. Das Signal bei 57 ppm ordnen wir **9** und dem dreifach koordinierten Bor in **11** zu. Es liegt für **9** um etwa 2 ppm bei höherem Feld als in reinem **9**¹³⁾. **10** und die Br_2B -Gruppen von **12** werden durch das Signal bei 30 ppm beschrieben, das Signal bei 27 ppm ordnen wir dem austauschenden BBr_3 zu. Diese Signale liegen um rd. 17 bzw. 12 ppm bei höherem Feld als in monomeren RSBBR_2 -Verbindungen¹⁴⁾ bzw. reinem BBr_3 ¹⁵⁾.

Die beachtliche Signalschärfe der Signale um -5 ppm spricht gegen eine Beteiligung dieser Bor-Atome an dem oben beschriebenen mäßig schnellen Austauschprozeß. Sie rühren unseres Erachtens von stabilen oligomeren RSBBR_2 -Verbindungen her, die sich in Analogie zur Trimerisierung von CH_3SBBR_2 ¹⁶⁾ ausgehend von **10** bilden können, wobei im Laufe der Zeit offenbar ein einziger Typ als stabilster resultiert, da letztlich nur mehr ein einziges Signal im Bereich des tetrakoordinierten Bors bleibt.

Unterstützung erfährt diese Interpretation des ^{11}B -NMR-Spektrums durch die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung (5) des Benzodithiaborolens **13** mit $^{10}\text{BBr}_3$. 20 Minuten genügen zum Erreichen einer statistischen Isotopenverteilung, d. h. Reaktion (5) läuft langsamer ab als Reaktion (4); dabei werden nur die Signale der Komponenten, die gegenüber jenen der reinen Verbindungen kaum verschoben und daher auch relativ scharf sind, beobachtet. Dies belegt zugleich geringe Konzentrationen an Adduktstufe und Ringöffnungsprodukten und zeigt, daß im Gegensatz zur Reaktion (4) der erneute Ringschluß von **13** zu **14** im Vergleich mit anderen Reaktionskanälen dominiert. Anzeichen für ein stabiles 1:1-Addukt zwischen **13** und BBr_3 fanden sich nicht.

Der für die Umsetzung (4) und (5) nachgewiesene endocyclische Borylaustausch fordert Addukt-Zwischenstufen vom Typ **11**. Diese kann man erwarten, da die S-Atome stärkere Basezentren als die Br-Atome darstellen sollten¹⁷⁾. Ersetzt man jedoch das Brom etwa gegen eine R_2N -Gruppe, so sollte der Stickstoff stärker basisch als der Ring-Schwefel sein, und der Angriff von BBr_3 sollte am Stickstoff erfolgen, wie dies beim

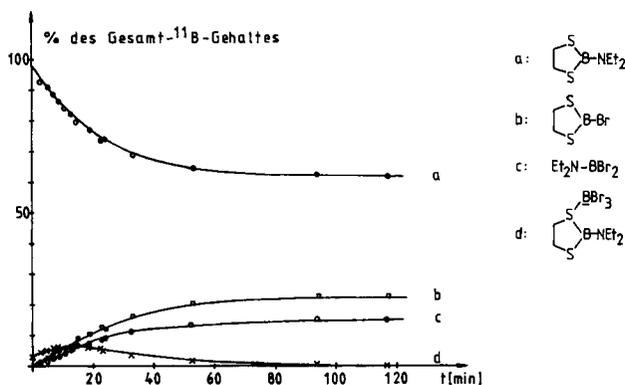
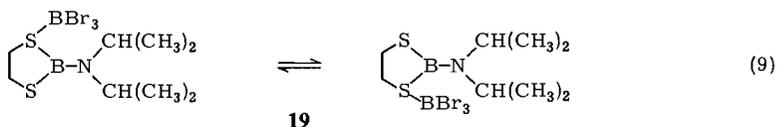
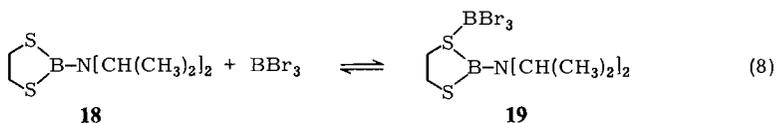
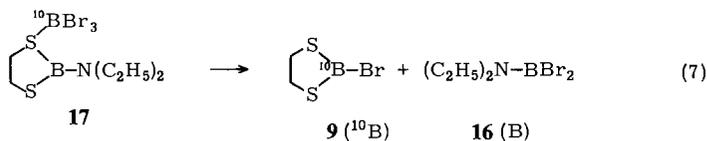
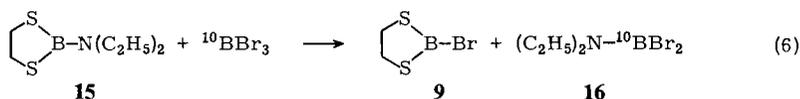


Abb. 3. Relative Konzentrationsänderungen von Edukten und Produkten bei der Einwirkung von $^{10}\text{BBr}_3$ auf **15**

exocyclischen Substituentenaustausch zwischen BBr_3 und 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan der Fall ist³⁾. Abb. 3 beschreibt den Reaktionsverlauf der Umsetzung (6) zwischen 2-(Diethylamino)-1,3,2-dithiaborolan (**15**) und Bortribromid.



Erwartungsgemäß nimmt der **15**-Anteil im Zuge der Reaktion ab und jener der Produkte zu. Jedoch müßte die Intensität des ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Signals von **16** sehr viel kleiner sein, wenn nur der exocyclische Reaktionsweg beschritten würd. Daran ändert auch der rasche Isotopenaustausch von **16** mit BBr_3 nichts¹⁸⁾. Folglich muß auch der endocyclische Reaktionsweg mit beteiligt sein, dessen Anteil aus den NMR-Daten allerdings nicht abgeschätzt werden kann.

Den Schlüssel zum Verständnis des Reaktionsverlaufs liefert hier das ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei -14.5 ppm. Seine Lage ist nur mit einem S-koordinierten BBr_3 vereinbar¹⁹⁾. Es stammt von der Addukt-Zwischenstufe **17**, die isolierbar ist. Wir nehmen daher an, daß **17** in endocyclischer Substitutionsreaktion in **9** (${}^{10}\text{B}$) und **16** (B) nach (7) übergeht, wobei **16** (B) mit ${}^{10}\text{BBr}_3$ raschem Isotopenaustausch unterliegt. Durch Reaktion von **9** (${}^{10}\text{B}$) mit ${}^9\text{BBr}_3$ steigt der ${}^{11}\text{B}$ -Gehalt von **9**, und der zunehmende ${}^{11}\text{B}$ -Anteil im Bortribromid führt auch dazu, daß die Intensität des ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Signals bei -14.5 ppm größer ist, als für die Addition von ${}^{10}\text{BBr}_3$ (7.3% ${}^{11}\text{B}$ enthaltend) erwartet werden kann. Bei hinreichend langer Reaktionszeit wird somit statistische Isotopenverteilung zwischen allen Reaktionsteilnehmern erreicht, obwohl die Primärschritte der Reaktion entgegen der Erwartung dem endocyclischen Mechanismus folgen²²⁾.

Bortribromid-Addukte von Thiaborolanen

Die S-Koordination im Addukt **17** war unerwartet, zumal eine N-Koordination des BBr_3 durch sterische Hinderung nicht wesentlich erschwert wäre. **17** ist jedoch nicht

sonderlich stabil und reagiert im Sinne der Umsetzung (6). Um die Halogenübertragung auf das trikoordinierte Ring-Bor-Atom zu erschweren, führten wir die Diisopropylgruppe zu **18** ein. Gemäß (8) entsteht das S-Addukt **19** praktisch quantitativ.

19 ist bei 30°C noch einige Zeit stabil, und erst bei höheren Temperaturen kommt es zum R₂N/Br-Austausch analog zu Gl. (6). Die NMR-Daten von **18** und **19** enthält die Tab. 1; sie weisen auf interessante Konstitutionsfragen hin.

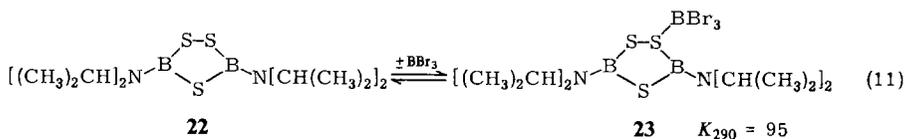
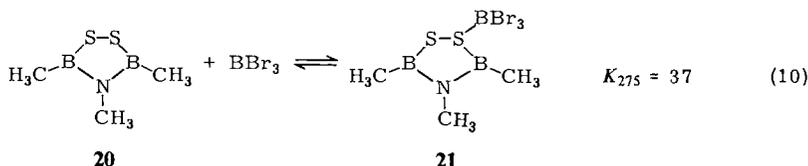
Tab. 1. NMR-Daten von 2-(Diisopropylamino)-1,3,2-dithiaborolan (**18**) und seinem BBr₃-Addukt **19** bei 27°C in CH₂Cl₂

	$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	$h_{1/2}$ [Hz]	$\delta^1\text{H}$			$\delta^{13}\text{C}$		
			CH ₃ ^{a)}	CH	CH ₂	CH ₃	CH	CH ₂
18	44.5	107	1.13	3.48	2.80	22.4	51.0	35.7
19	41.6 -14.5	430 60	0.77	3.31	2.64	21.8	53.1	38.7

a) $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz.

Die NMR-Daten von **18** entsprechen der erwarteten Konstitution. Durch Addition von BBr₃ erfährt das trikoordinierte Bor einen kleinen Abschirmungsgewinn. Diesen führen wir auf eine Verstärkung der BN- π -Bindung durch den dreifach koordinierten Sulfonium-Schwefel zurück. Dies sollte sich aber in einer Erhöhung der Rotationschwelle um die BN-Bindung äußern und damit im Vorliegen zweier nicht äquivalenter Isopropylgruppen. Eine Aufspaltung der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale beobachtet man aber nicht. Da die ¹¹B-chemische Verschiebung für die Br₃B-Gruppe eindeutig der S-Koordination entspricht und sich die Signallage zwischen +30 und -40°C nur wenig ändert, mit Ausnahme einer mäßigen Linienverbreiterung, muß man ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht (9) postulieren. Die verhältnismäßig große Linienbreite des BBr₃-Signals steht damit im Einklang, desgleichen das Vorliegen eines einzigen ¹³C-Signals für die Methylenkohlenstoffatome.

Bortribromid-Addukte mit S-Koordination sind auch die Primärprodukte der Reaktionen von BBr₃ mit 3,4,5-Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (**20**) und mit 3,5-Bis-(diisopropylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (**22**); **21** steht ebenso wie **23** in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit den Komponenten. Entsprechend den ΔH -Werten verschieben sich die Gleichgewichte (10) und (11) mit sinkender Temperatur auf



die Adduktseite. Die negativen Entropiewerte sind charakteristisch für die Adduktbildung²³⁾. **21** ist stabiler als **23**. Dies ist verständlich, da in **22** die Struktureinheiten von Monoaminoboranen, in **20** das Strukturmerkmal eines Diborylamins vorliegt. Folglich sollten wegen der besseren elektronischen Absättigung der Bor-Atome in **22** die S-Atome seiner Disulfid-Brücke basischer als in **20** sein.

Thermolyse von **23**

Wie erwähnt, greift BBr_3 an der Dimethylaminogruppe von 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan an. Diesen exocyclischen Substituentenaustauschprozeß könnte man auch bei **22** erwarten, da sich das Gleichgewicht (11) relativ rasch einstellt und der exocyclische Prozeß dem endocyclischen meist den Rang abläuft. Obwohl bei Einsatz von $^{10}\text{BBr}_3$ nicht ganz einfach durchschaubare Verhältnisse resultieren können (vgl. Reaktion (6)), wurde die Umsetzung von **22** mit einem $^{10}\text{BBr}_3$ -Überschuß bei 60°C

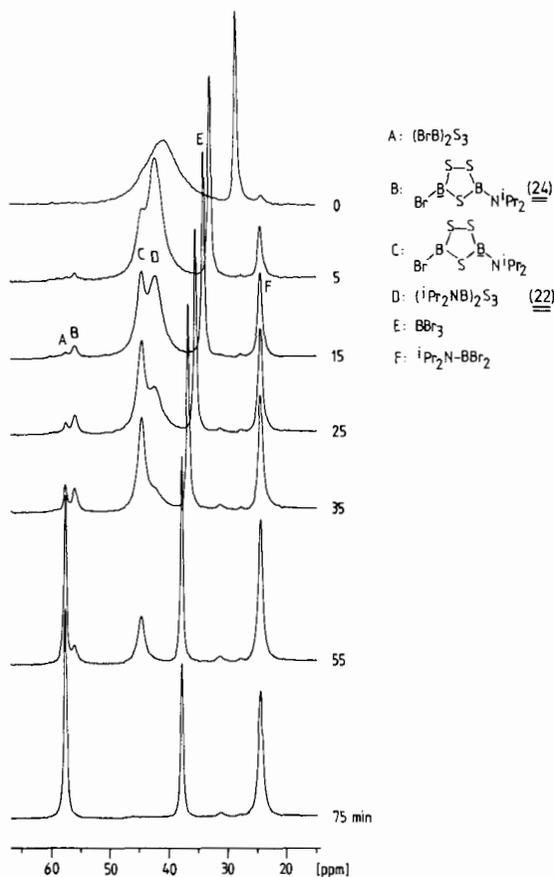


Abb. 4. ^{11}B -NMR-Spektren der Umsetzung von **22** mit $^{10}\text{BBr}_3$ bei 60°C

untersucht, da bei dieser Temperatur eine günstige Reaktionsrate vorliegt. Abb. 4 zeigt die ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion.

Zu Reaktionsbeginn ist das ^{11}B -NMR-Signal von **22** sehr breit, und jenes von BBr_3 liegt bei relativ hohem Feld, Konsequenz des sich rasch einstellenden Gleichgewichts (11), für das eine gemittelte chemische Verschiebung für freies und koordiniertes Bortribromid resultiert. Relativ schnell entsteht das gemischt substituierte Trithiadiborolan **24** neben (Diisopropylamino)bordibromid. Das zu **24** gehörende ^{11}B -NMR-Signal der BrB -Gruppe besitzt nur geringe Intensität; Brom ist also an ^{10}B gebunden, die Substitution erfolgte endocyclisch in Übereinstimmung mit einer vorgelagerten S-Koordination des BBr_3 . **24** bildet mit BBr_3 offenbar kein festes Addukt, da das BBr_3 -Signal im Zuge der Reaktion fortschreitend zu höheren Frequenzen wandert und dabei leicht aufschärft. Zudem reagiert **24** deutlich langsamer als **22**. Endprodukt der Reaktion ist $\text{B}_2\text{Br}_2\text{S}_3$.

Ein weiterer Beleg für den endocyclischen Ablauf der BN-Spaltung von **22** durch BBr_3 bietet das relativ starke ^{11}B -NMR-Signal des entstehenden $\text{iPr}_2\text{NBBr}_2$. Dieses setzt sich zwar mit dem $^{10}\text{BBr}_3$ -Überschuß um unter statistischer B-Isotopenverteilung, die letztlich – nach 75 min – für alle Produkte erreicht wird; aber die Verhältnisse in der Anfangsphase der Reaktion entsprechen dem Borylaustausch.

Sterische Effekte ermöglichen somit ebenso wie elektronische^{2,3} eine Steuerung der Regioselektivität; in den hier diskutierten Fällen dominiert die S-Koordination von BBr_3 in Thiaborolan-Systemen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft gilt unser Dank für die Förderung unserer Arbeiten. Fräulein R. Wagner unterstützte uns bei der experimentellen Durchführung, Frau L. Moser und Herr K. Schönauer führten elementaranalytische Aufgaben durch. Ihnen allen gilt herzlicher Dank.

Experimenteller Teil

Alle Versuche erfordern strengen Feuchtigkeitsausschluß; es wurde in einer sauerstoff- und wasserfreien Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen folgte Literaturvorschriften¹³, **3**²⁴, **6**²⁵, **13**²⁶, **15**²⁷.

NMR-Spektren: Bruker WP 200, Varian A 60; Massenspektren: Varian CH 7. Zur Arbeitstechnik und Auswertung siehe Lit.^{2,3}.

Das eingesetzte $^{10}\text{BBr}_3$ enthielt 92.3% ^{10}B und 7.7% ^{11}B . δ -Werte beziehen sich auf $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (für ^{11}B) sowie $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ für ^1H und ^{13}C .

2-(Diisopropylamino)-1,3,2-dithiaborolan (18): Zu 4.85 g (35.0 mmol) $\text{ClB}(\text{SCH}_2)_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 tropfte man unter Rühren 6.5 g (37.5 mmol) (Diisopropylamino)trimethylsilan²⁸. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß destillierte man CH_2Cl_2 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ab. Bei 72–74°C/1 Torr gingen 5.6 g (79%) **18** als wasserklare, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit über. Die Verbindung wurde nur NMR-spektroskopisch (siehe Tab. 1) charakterisiert und enthielt keine erkennbaren Verunreinigungen.

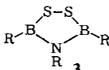
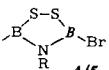
3,5-Bis(diisopropylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (22): Zu einer Lösung von 5.5 g (20.0 mmol) $\text{B}_2\text{Br}_2\text{S}_3$ in 5 ml CH_2Cl_2 wurde bei 0°C eine Lösung von 8.33 g (49.0 mmol) **18** in 5 ml CH_2Cl_2 zugefügt. Nach 1stdg. Kochen unter Rückfluß wurde bei Normaldruck alles bei 80°C flüchtige abdestilliert, danach bei 10^{-1} Torr überschüssiges **18**. Bei 180°C/ 10^{-1} Torr sublimier-

ten 5.4 g (85%) **22**; hellgelbe Kristalle. – $\delta^{11}\text{B} = 43.3$ ($h_{1/2} = 177$ Hz); $\delta^1\text{H} = 1.28$ (d, $J = 7$ Hz), 3.68 (sept, $J = 7$ Hz); $\delta^{13}\text{C} = 22.2, 50.9$ (CH).

Umsetzung von 3,4,5-Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (3) mit BBr₃

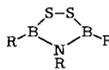
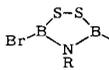
a) 49.4 mg (0.125 mmol) des 1:1-Addukts von **3** und BBr₃, 447.9 mg (4.861 mmol) Toluol und 161.5 mg (1.920 mmol) C₆D₆ wurden schnell auf 72 °C erwärmt und die ¹¹B-NMR-Spektren bei dieser Temperatur registriert (R = CH₃) (Tab. 2).

Tab. 2

	RBBr ₂			BBr ₃	Borazine	
$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	62.9	54.3	43.5	38.9	29.7	23.9
t (min)			I (%)			
0 _{ber.}	–	66.7	–	33.3	–	–
2	1.4	67.1	1.0	30.5	–	–
15	2.1	67.2	1.0	29.9	–	–
45	3.5	65.6	2.5	27.4	1.0	–
145	11.0	63.4	5.8	19.9	2.3	–
225	13.2	59.1	8.2	16.0	2.0	1.5
385	18.1	54.4	10.5	11.0	3.6	2.4
505	18.8	52.8	13.5	9.2	3.7	2.1
805	21.7	51.4	16.7	5.7	3.1	1.4

b) 145.2 mg (1.00 mmol) **3**, 472.2 mg (1.890 mmol) ¹⁰BBr₃ und 152.5 mg (1.181 mmol) C₆D₆ wurden auf 78 °C erhitzt. Das Ergebnis der ¹¹B-NMR-Messung ist in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3

	RBBr ₂			BBr ₃	Σ Spalte 2 + 3	Σ Spalte 4 + 5
$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	63	54	43	39		
t (min)			I (%)			
0 _{ber.}	–	91.6	–	8.4	91.6	8.4
3	8.7	85.8	–	5.5	94.5	5.5
6	20.2	73.4	0.8	5.6	93.6	6.4
16	29.5	64.7	1.7	4.1	94.2	5.8
34	41.3	50.2	4.5	4.0	91.5	8.5
40	48.2	44.7	4.2	2.8	92.9	7.0

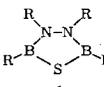
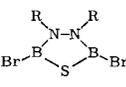
Bei Vorliegen eines reinen Endoaustausches müßten die ¹¹B-Intensitätssummen von **3** und RBBr₂ einerseits und von **5** und BBr₃ im Rahmen der Meßgenauigkeit während der Reaktion konstant bleiben. Dies ist, wie die beiden letzten Spalten zeigen, der Fall.

Umsetzung von 2,3,4,5-Tetramethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidin (6) mit BBr₃

a) Umsetzung von 154.8 mg (1.09 mmol) **6** mit 443.0 mg (1.768 mmol) BBr₃ in 342.6 mg (4.074 mmol) C₆D₆ (R = CH₃) (Tab. 4).

Da die Signale bei 43.8 und 1.1 ppm einem Dimeren **8** des 2,5-Dibrom-3,4-dimethyl-1,3,4,2,5-thiadiazadiborolidins (**7**) zuzuordnen sind, müssen ihre Intensitäten dem 30.3-ppm-Signal zugeordnet werden, um insgesamt den gebildeten **7**(BB)-Anteil zu erfassen, der damit 45.2% beträgt.

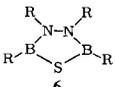
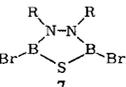
Tab. 4

	RBBr ₂			Addukt	Addukt
$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	62.9	39.3	30.3	43.8	1.1
t (min)			I (%)		
0.5	46.3	8.6	42.0	1.9	1.2
1.5	46.9	8.0	42.2	1.9	1.1
t_∞ , ber.	44.8	10.5	44.8	—	—

Bei der Fehlerbreite von $\pm 2\%$ der Bestimmung stimmt dieser Wert gut mit dem berechneten überein.

b) 194.5 mg (1.371 mmol) **6** wurden mit 648.2 mg (2.595 mmol) $^{10}\text{BBr}_3$ in 286.8 mg (3.410 mmol) C_6D_6 umgesetzt. 3 min nach dem Auftauen wurde das ^{11}B -NMR-Spektrum registriert (Zuordnung der Signale wie bei a)) (Tab. 5).

Tab. 5

	RBBr ₂			BBr ₃
$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	62.9	39.3	30.9	
t (min)			I (%)	
3	87.9	4.2	7.9	—
$0_{\text{ber.}}$	—	91.7	—	8.3
100% <i>exo</i>	8.3	4.9	86.3	—
100% <i>endo</i>	86.3	4.9	8.3	—

Diese experimentellen Werte belegen die quantitative Umsetzung in 3 min durch den endocyclischen Borylaustausch.

Umsetzung von 2-Brom-1,3,2-dithiaborolan (**9**) mit BBr_3

271.8 mg (1.486 mmol) **9** in 235.4 mg (2.739 mmol) C_6D_6 wurden mit 369.5 mg (1.479 mmol) $^{10}\text{BBr}_3$ versetzt. 5 min nach dem Mischen enthielt das ^{11}B -NMR-Spektrum zwei gleich intensive Signale bei 57.0 und 30.2 ppm. Zusätzlich traten sehr scharfe Signale bei 1.2 und -5 ppm auf (siehe Abb. 2). Beim Stehenlassen der Lösung fielen Kristalle aus, die nicht untersucht wurden.

Ein analoges Ergebnis wurde bei der Umsetzung von 246.2 mg (1.346 mmol) **9** in 226.3 mg (2.691 mmol) C_6D_6 mit 302.5 mg (1.207 mmol) BBr_3 erhalten.

Die Äquilibrierung unter $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Austausch erfolgt somit rasch.

Umsetzung von 2-Brom-5-methyl-1,3,2-benzodithiaborolan (**13**) mit BBr_3

Ansatz: 112.0 mg (0.459 mmol) **13**, 335.7 mg (3.99 mmol) C_6D_6 und 130.0 mg (0.520 mmol) $^{10}\text{BBr}_3$ ($\delta^{11}\text{B}$ 38.8). Die ^{11}B -NMR-Messung erfolgte bei 27 °C (Tab. 6).

Tab. 6

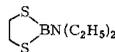
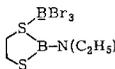
$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	52.6 (13)	I (%)	38.8 (BBr_3)
t (min)			
$0_{\text{ber.}}$	90.2		9.8
2	77.8		22.8
10	55.1		44.9
21	48.8		51.2
24	48.3		51.7
t_{∞} , ber.	46.9		53.1

Die Angleichung der Signalintensitäten entspricht dem endocyclischen Borylgruppenaustausch.

Umsetzung von 2-(Diethylamino)-1,3,2-dithiaborolan (15) mit Bortribromid

Bei 27 °C wurden 239.4 mg (1.367 mmol) **15** mit 89.8 mg (0.359 mmol) $^{10}\text{BBr}_3$ in 269.2 mg (3.201 mmol) C_6D_6 umgesetzt. In Tab. 7 sind die Intensitätsänderungen im ^{11}B -NMR-Spektrum aufgeführt.

Tab. 7

			$\text{Br}_2\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	
	9	15	16	17
$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	58.8	44.6	25.1	-14.5
t (min)			I (%)	
$0_{\text{ber.}}$	—	97.5	—	2.5
2.5	1.7	92.5	1.0	4.8
5	2.5	91.0	1.5	5.1
9	4.6	86.1	3.3	6.0
13	6.4	82.1	5.2	6.2
19	10.1	76.8	7.2	5.9
24	12.1	74.0	8.8	5.1
33	16.0	69.0	11.2	3.8
53	20.0	64.5	13.5	1.9
94	22.4	62.1	15.1	0.4
207	23.0	61.3	15.6	0.0
3d	21.4	62.0	16.6	—

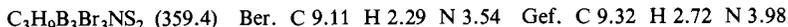
2-(Diisopropylamino)-1,3,2-dithiaborolan-Bortribromid (19): 2.10 g (10.3 mmol) **18** wurden in 8 ml Pentan unter Rühren auf -70 °C gekühlt. Beim Zutropfen von 2.58 g (10.3 mmol) BBr_3 in 2 ml Pentan fiel ein farbloser Niederschlag aus. Überstehendes Pentan wurde dekantiert, der Rückstand zweimal mit kaltem Pentan gewaschen. Restliches Lösungsmittel entfernte man durch Abdampfen i. Hochvak.; Ausb. 4.2 g (90%) **19**.

Bei Raumtemp. zersetzt sich das Addukt langsam in 2-Brom-1,3,2-dithiaborolan (**9**) und (Diisopropylamino)bordibromid. Bei -20 °C in Toluol ist das Addukt stabil.

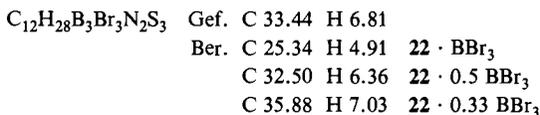
$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{B}_2\text{Br}_3\text{NS}_2$ (453.7) Ber. C 21.18 H 4.00 N 3.09 Gef. C 20.87 H 4.42 N 3.05

3,4,5-Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin-Bortribromid (21): In 4 ml Pentan wurden 1.05 g (7.25 mmol) **20** gelöst und unter Rühren 1.82 g (7.25 mmol) BBr_3 langsam unverdünnt zugetropft. Nach etwa 2 min begann die Abscheidung von Kristallen. Nach Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank (4 °C) wurde die Flüssigkeit über den Kristallen abpipettiert, diese mit 15 ml Pentan gewaschen und durch Druckfiltration isoliert. Aus den eingeeengten Filtraten kristallisierte weiteres

Addukt. Die Kristalle wurden bei $-50^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr getrocknet. Ausb. 1.5 g (53%) der ersten Fraktion. Gesamtausb. 2.2 g (77%). Das Addukt ist nur unterhalb -20°C stabil. Die Analysendaten (s. u.), die bei Raumtemp. erhalten wurden, zeigen BBr_3 -Verlust an.



Versuch zur Darstellung eines 1:1-Addukts 23 von 3,5-Bis(diisopropylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (22) mit BBr_3 : 40 ml Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1 Vol.) und 2.68 g (8.4 mmol) 22 wurden bei Raumtemp. rasch mit 2.11 g (8.4 mmol) BBr_3 versetzt. Beim Abkühlen auf -70°C fiel ein farbloses Produkt aus, das sich bei Raumtemp. wieder löste. Bei 5°C entstanden Nadeln, deren Menge bei -40°C zunahm. Die Analysendaten verschiedener Fraktionen zeigen, daß nach kurzfristigem Trocknen i. Vak. nur mehr 0.3–0.5 mol BBr_3 am Heterocyclus gebunden sind. ^{11}B -NMR-Signale wurden bei 42.5 und 14.3 ppm für Lösungen bei Raumtemp. beobachtet (in den freien Verbindungen liegen diese bei 45 und 39 ppm).



Umsetzung von 3,5-Bis(diisopropylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (22) mit $^{10}\text{BBr}_3$: Zur Umsetzung kamen 118 mg (0.373 mmol) 22, 382.1 mg (1.530 mmol) $^{10}\text{BBr}_3$ in 834.7 mg (9.925 mmol) C_6D_6 . Bei Raumtemp. beobachtete man zwei Signale im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 28.1 ppm ($h_{1/2} = 32$ Hz) und 40.8 ppm ($h_{1/2} = 388$ Hz) entsprechend einem Austausch zwischen freiem und gebundenem, d.h. tetrakoordiniertem BBr_3 . Nach Aufheizen auf rd. 60°C treten die ^{11}B -NMR-Signale von $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NBBR}_2$ und $\text{B}_2\text{Br}_2\text{S}_3$ auf (vgl. Abb. 4).

Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten von 21 und 23: Für die Gleichgewichte Ring + $\text{BBr}_3 \rightleftharpoons$ Addukt gilt $K = X_{\text{Addukt}}/X_{\text{Ring}} \cdot X_{\text{BBr}_3}$, bezogen auf die Molzahlen $X_A = n_A/n_{\text{Gesamt}}$ etc. mit $n_{\text{Gesamt}} = n_{\text{Addukt}} + n_{\text{Ring}} + n_{\text{BBr}_3} + \sum n_L$. Dabei ist $\sum n_L$ die Summe der Molzahlen der Lösungsmittel. Für die beobachtete chemische Verschiebung für BBr_3 $\delta(T)_{\text{BBr}_3}$ gilt: $\delta(T) = p_{\text{Addukt}} \cdot \delta_{\text{Addukt}} + p_{\text{BBr}_3} \cdot \delta_{\text{BBr}_3}$ mit $p_{\text{Addukt}} + p_{\text{BBr}_3} = 1$; $\delta^{11}\text{B}_{\text{BBr}_3} = 39.0$; $\delta^{11}\text{B}_{\text{Addukt}} = -14.0$, erhalten durch Extrapolation aus der experimentell bestimmten $\delta^{11}\text{B}/T$ -Funktion.

Aus den Einwaagen m erhält man die Molzahlen: $^{11}\text{BBr}_3 = p_{\text{BBr}_3} \cdot m_{\text{BBr}_3}$ sowie $n_{\text{Ring}} = m_{\text{Ring}} - m_{\text{BBr}_3} + n_{\text{BBr}_3}$; $n_{\text{Addukt}} = (1 - p_{\text{BBr}_3}) \cdot m_{\text{BBr}_3}$ und $n_{\text{Gesamt}} = p_{\text{BBr}_3} \cdot m_{\text{BBr}_3} + m_{\text{Ring}} + \sum n_L$.

Beispiel: 19.5 mg (0.049 mmol) 21, 18.4 mg (0.219 mmol) C_6D_6 und 261.9 mg (2.842 mmol) Toluol.

Hieraus Tab. 8.

Tab. 8

T (K)	$\frac{1}{T}$ (10^3) (K^{-1})	δ [ppm]	n_{Addukt} ^{a)} [mmol]	$n_{\text{Ring}} = n_{\text{BBr}_3}$ [mmol]	n_{gesamt} [mmol]	K_X	$\ln K_X$
221	4.52	-5.2	41.2	8.2	3.119	1911	7.6
232	4.31	-0.8	37.0	12.3	3.123	764	6.6
242	4.13	6.1	30.7	18.6	3.129	278	5.6
250	4.00	12.0	25.1	24.2	3.135	134	4.9
261	3.83	19.8	17.9	31.4	3.142	57	4.0
271	3.69	26.0	12.1	37.2	3.148	28	3.3

a) mol $\cdot 10^3$.

Die Auswertungen von drei Ansätzen bei folgenden Standardabweichungen: $\delta_{\text{BBr}_3} \pm 0.2$, $\delta_{\text{Addukt}} \pm 0.3$, $\delta_T \pm 0.3$, $m_{\text{BBr}_3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$ g, $m_{\text{Ring}} \pm 1 \cdot 10^{-3}$ g, $m_{\text{Lsgm.}} + 3 \cdot 10^{-3}$ g, führte zu $\Delta H = -43.2 \pm 3.7$ kJ \cdot mol $^{-1}$ und $\Delta S = -128 \pm 14$ J \cdot K $^{-1}$ \cdot mol $^{-1}$.

Analog wurde für das Gleichgewicht $22 + \text{BBr}_3 \rightleftharpoons 23$ erhalten: $\Delta H = -39.2 \pm 2.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta S = -99 \pm 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Weitere Daten siehe Lit.²⁹⁾.

- 1) 127. Mittel.: K. Anton und H. Nöth, Chem. Ber. **115**, 2668 (1982).
- 2) H. Nöth, R. Staudigl und Th. Brückner, Chem. Ber. **114**, 1871 (1981).
- 3) H. Nöth, R. Staudigl und T. Taeger, Chem. Ber. **114**, 1157 (1981).
- 4) H. Nöth und R. Staudigl, Chem. Ber. **115**, 813 (1982).
- 5) H. Nöth und R. Staudigl, Z. Anorg. Allg. Chem. **481**, 41 (1981).
- 6) D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 235 (1981).
- 7) K. Anton, Diplomarbeit, Univ. München 1980.
- 8) Zu erwarten sind danach auch Verbindungen mit Br_2BS - und/oder S_2BBr -Gruppierung. Deren ^{11}B -NMR-Signale sind nicht getrennt lokalisierbar. Sie liegen vermutlich unter den relativ breiten Signalen von **3**, **4** und **5**.
- 9) Das mit **7** nahe verwandte 3,5-Dichlor-1,2,4,3,5-triazadiborolidin liegt im festen Zustand als Dimeres in einer zu **8** analogen Struktur vor: H. Fußstetter, H. Nöth, K. Peters, H. G. von Schnering und J. C. Huffman, Chem. Ber. **113**, 3881 (1980).
- 10) Unveröffentlichte Ergebnisse von K. Anton, H. Nöth und H. Pommerening.
- 11) J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. **108**, 3807 (1981).
- 12) Mit ^{10}B werden B-Atome bezeichnet, in deren Verbindungen das ^{10}B -Isotop stark angereichert ist (92.3% ^{10}B), ^{5}B entspricht der für den betreffenden Ansatz berechneten statistischen Isotopenverteilung, B der natürlichen Isotopenhäufigkeit für ^{10}B und ^{11}B .
- 13) S. G. Shore, J. L. Christ und D. R. Long, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1405.
- 14) A. Haas und M. Hüberlein, Chem.-Ztg. **96**, 412 (1972).
- 15) A. Finch, P. N. Gates und D. Steele, Trans. Faraday Soc. **61**, 2623 (1965).
- 16) J. Goubeau und H. W. Wittmeier, Z. Anorg. Allg. Chem. **370**, 16 (1956); St. Pollity, F. Zettler, D. Forst und H. Hess, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 897 (1976).
- 17) Bei Vorliegen sterischer Hinderung könnte aber der Angriff von BBr_3 auf das Br-Atom begünstigt werden, wie dies bei der Einwirkung von BBr_3 auf $\text{R}_2\text{NB(R)Br}$ der Fall ist²⁹⁾.
- 18) H. Nöth und R. Staudigl, Inorg. Chem. **21**, 706 (1982).
- 19) Zum Vergleich diene das ^{11}B -NMR-Signal von $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BBr}_3$ ($\delta^{11}\text{B} - 11.8^{20}$) und $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ ($\delta^{11}\text{B} - 3.5^{21}$).
- 20) K. Kinberger und W. Siebert, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 55 (1975).
- 21) H. Mongeot, J. Dezard, H. R. Atchektai und J. P. Tuchagues, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. **6**, 191 (1976).
- 22) Experimentell wurde noch nicht geprüft, ob **9**(^{10}B) mit **15**(B) unter Borylgruppenaustausch reagiert bzw. **16** mit **15** und diese Reaktionen ebenfalls zur statistischen Isotopenverteilung beitragen. Nach den Ergebnissen der Umsetzung zwischen 3,5-Dibrom- und 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolanen²⁾ muß mit einem raschen exocyclischen Substituentenaustausch gerechnet werden.
- 23) Negative ΔS -Werte mit ähnlichem Betrag wurden für die Addukte von BCl_3 mit Tetrahydrothiophen ($\Delta S = -191 \pm 11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) und von BCl_3 mit Thiacyclohexan ($\Delta S = -135 \pm 4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) ermittelt. H. L. Morris, N. I. Kulevsky, M. Tamres und S. Searles, Inorg. Chem. **5**, 124 (1966).
- 24) D. Nölle, H. Nöth und T. Taeger, Chem. Ber. **110**, 1643 (1977).
- 25) D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 1425 (1972).
- 26) S. G. Shore, J. L. Christ, B. Lockman, J. K. Long und A. D. Coon, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1123.
- 27) R. H. Cragg, J. P. N. Husband und A. F. Weston, J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 3685 (1973).
- 28) Dargestellt aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und $\text{Li}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ in Hexan, Sdp. $57^\circ\text{C}/22 \text{ Torr}$, 42% Ausbeute.
- 29) R. Staudigl, Dissertation, Univ. München 1981, S. 269–278.

[10/82]