

## Pyrazabole: Elektrophile Substitutionen und Röntgenstrukturuntersuchungen

Kurt Niedenzu\*<sup>a</sup> und Heinrich Nöth\*<sup>b</sup>

Department of Chemistry, University of Kentucky<sup>a</sup>,  
Lexington, Kentucky 40506, USA, und

Institut für Anorganische Chemie der Universität München<sup>b</sup>,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 6. Juli 1982

Elektrophil induzierte Substitutionsreaktionen an den Boratomen der Pyrazabole  $[R_2Bpz]_2$  mit  $^{10}BBr_3$  erfolgen ohne Austausch von Boratomen. Alle vier Substituenten R werden gegen Br substituiert (Ausnahme  $R = C_2H_5$ ), wobei  $^{11}B$ -NMR-spektroskopisch verschieden substituierte Pyrazabole als Zwischenprodukte nachgewiesen und in einigen Fällen isoliert wurden. Dabei weisen die NMR-Daten der Umsetzung von  $[(C_2H_5)_2Bpz]_2$  mit  $BBr_3$  auf eine ionische Zwischenstufe für diese Austauschreaktion hin. Eine schrittweise Substitution erfolgt auch bei der Umsetzung des Pyrazabols **1a** mit Pyrazol, wie die Isolierung von Monopyrazol-1-ylpyrazabol **1e** zeigt. – Nach Röntgenstrukturuntersuchungen an fünf Pyrazabolen liegt der zentrale  $B_2N_4$ -Ring in der Sessel-, Boot- oder planaren Konformation vor. Danach scheinen Packungseffekte die jeweilige Konformation im festen Zustand zu bestimmen.

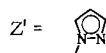
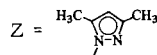
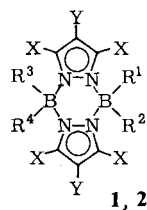
### Pyrazaboles: Electrophilic Substitutions and Studies of Their Crystal and Molecular Structures

Electrophilically induced substitution reactions at the boron atoms of pyrazaboles,  $[R_2Bpz]_2$ , using  $^{10}BBr_3$  proceed without exchange of the boron atoms. All four substituents R may be exchanged for Br, with the exception of  $R = C_2H_5$ , and variously substituted pyrazaboles are detected by  $^{11}B$  NMR as intermediates. Some of these were isolated. Based on NMR data obtained for the reaction of  $[(C_2H_5)_2Bpz]_2$  with  $BBr_3$ , ionic intermediates are proposed for these exchange reactions. A stepwise interaction also occurs on treatment of the pyrazabole **1a** with pyrazole; this is documented by the isolation of the monopyrazol-1-ylpyrazabole **1e**. – The central  $B_2N_4$  ring of pyrazaboles adopts a chair, a boat, or a planar conformation in the solid state as shown by X-ray structural studies on five different pyrazaboles. Therefore, packing effects seem to determine the ring conformation.

1-Pyrazolylborat-Anionen<sup>1)</sup> erwiesen sich als vielseitig anwendbare Liganden. Dementsprechend gut untersucht ist daher ihre Komplexchemie<sup>2)</sup>. Die neutralen Pyrazabole **1** (dimere 1-Pyrazolylborane) könnten Liganden vom  $\pi$ -Typ sein, doch ist über das reaktive Verhalten der Verbindungen **1** in dieser Hinsicht recht wenig bekannt.

Die erstaunliche chemische Stabilität der Pyrazabole<sup>3,4)</sup> erlaubt Substitutionsreaktionen an den C-Atomen der Pyrazolringe ohne Spaltung des zentralen  $B_2N_4$ -Rings. Dies gilt vor allem für Pyrazabolderivate mit organischen Substituenten an den Boratomen. Der Grundkörper, Pyrazabol (**1a**), wird unter relativ drastischen Bedingungen von H-aciden Verbindungen an den borständigen H-Atomen angegriffen<sup>3)</sup>. Auch ihre elektro-

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	X	Y
<b>1a</b>	H	H	H	H	H	H
<b>b</b>	H	Z	H	Z	CH <sub>3</sub>	H
<b>c</b>	Cl	Cl	Cl	Cl	H	H
<b>d</b>	Br	Br	Br	Br	H	H
<b>e</b>	H	Z'	H	H	H	H
<b>f</b>	Br	H	Br	H	H	H
<b>g</b>	Br	H	Br	Br	H	H
<b>h</b>	SCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	H	H
<b>i</b>	SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S		SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S		H	H
<b>k</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
<b>l</b>	Br	SCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	H	H
<b>m</b>	Br	SCH <sub>3</sub>	Br	SCH <sub>3</sub>	H	H
<b>n</b>	Br	Br	SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S		H	H
<b>o</b>	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
<b>p</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Z'	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Z'	H	H
<b>2a</b>	H	H	H	H	H	Cl
<b>b</b>	Br	H	Br	H	H	Cl
<b>c</b>	H	H	H	H	H	Br
<b>d</b>	Br	H	H	H	H	Br

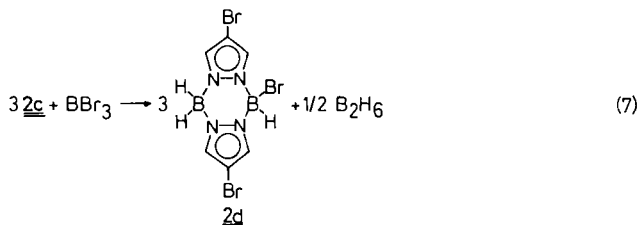
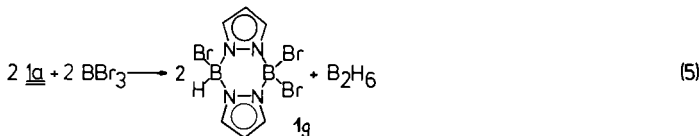
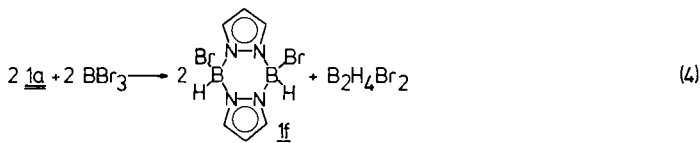
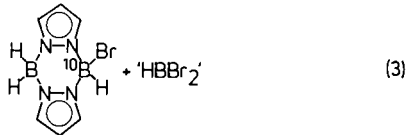
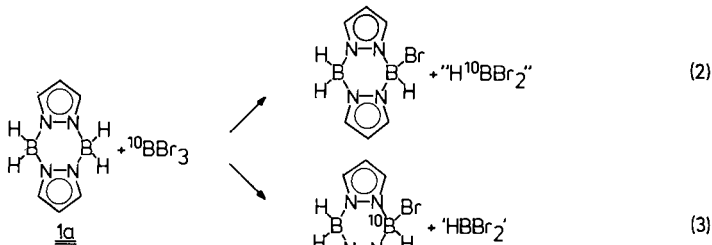
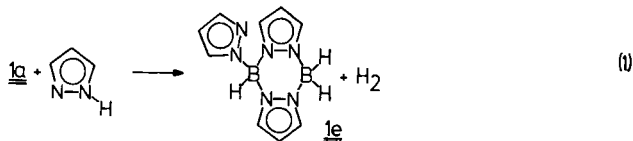


phile Substitution mit Halogenen wurde untersucht<sup>3)</sup>. Sie führt zu den Tetrahalogenpyrazabolen **1c** und **d**<sup>3)</sup>. Diese Beobachtungen legen eine gewisse Analogie zum chemischen Verhalten der Amin-Borane R<sub>3</sub>N–BH<sub>3</sub><sup>5)</sup> nahe. Daher müßten selektive bzw. spezifische Substitutionen an den Boratomen des Pyrazabol-Systems mittels Lewis-Säuren möglich sein. Bortribromid diente als Modellverbindung, um die Reaktivität einer Reihe von Pyrazabolen zu überprüfen. Wir koppelten diese Reaktionsstudie mit einer Strukturuntersuchung, um eventuelle sterische Einflüsse festzustellen. Dies schien uns erforderlich, da bislang nur die Strukturen von zwei Pyrazabolen bekannt sind, nämlich die des 1,3,5,7-Tetramethyl-4,8-bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)pyrazabols (**1b**)<sup>6)</sup> sowie des 2,6-Dibrom-4,4,8,8-tetraethylpyrazabols<sup>7)</sup>. Ersteres besitzt C<sub>i</sub>-Symmetrie, d. h. sein Pyrazabolring liegt in der Sesselkonformation vor<sup>6)</sup>. Letzteres verfügt über einen B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Ring mit schwach verzerrter Bootkonformation und unterscheidet sich strukturell nicht sehr von der Bootkonformation des Gallium-Homologen, dem dimeren Di-deuterio(1-pyrazolyl)gallan [D<sub>2</sub>Gapz]<sub>2</sub><sup>8)</sup>. Der Konformationsunterschied wird den raumerfüllenden Methylgruppen in **1b** zugeschrieben<sup>6)</sup>.

### Substitutionsreaktionen an Pyrazabolen

Die Darstellung und einige physikalisch-chemische Daten des Pyrazabol-Grundkörpers **1a** wurden bereits 1966 beschrieben<sup>3)</sup>. In seinem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtete man bisher nur die Signale für die CH-Gruppen bei δ = 7.51 und 6.17. Mit Hilfe der PFT-Spektroskopie ließ sich nun auch die Lage des <sup>1</sup>H-NMR-Signals der borgebundenen H-Atome als breites Quartett (<sup>1</sup>J(BH) = 105 Hz) bei δ = 3.5 bestimmen. Damit sind alle NMR-Parameter des Pyrazabols bekannt (<sup>11</sup>B<sup>9)</sup>, <sup>13</sup>C<sup>10)</sup>, <sup>14</sup>N<sup>9)</sup>).

Pyrazabol ist chemisch relativ reaktionsträge<sup>1-4</sup>). In der Hitze lassen sich mit H-aciden Verbindungen die borgebundenen Wasserstoffe unter H<sub>2</sub>-Entwicklung und unter Erhalt des Pyrazabol-Gerüsts substituieren. Brenzcatechin<sup>1)</sup>, Phenol<sup>1)</sup>, Pyrazol<sup>1)</sup> und Alkylendithiole<sup>1)</sup> sind geeignete Reagenzien. Zur symmetrischen Spaltung des Pyrazabolrings kommt es hingegen bei der Einwirkung von *N,N'*-Dimethyl-1,2-ethylendiamin bzw. *N,N'*-Dimethyl-1,3-propylendiamin<sup>1)</sup>). Dabei erfolgt die Substitution entweder paarweise symmetrisch, bevorzugt aber vollständig. Im Gegensatz dazu läßt sich bei Verwendung von Pyrazol als H-acider Verbindung zeigen, daß man auch nur ein einziges der vier borständigen H-Atome zum monosubstituierten Pyrazabol **1e** nach (1) ersetzen kann. Die Intensitätsverhältnisse seines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums erlauben die ein-



deutige Zuordnung der Signale bei  $\delta = 7.75, 7.65$  und  $6.30$  zum 1-Pyrazolyl-Substituenten, jene bei  $7.54, 7.21$  und  $6.11$  zum Pyrazolring. Ein Dublett bei  $\delta^{11}\text{B} = -3.1$  und ein Triplett bei  $-8.8$  belegen das Vorliegen je einer BH- bzw.  $\text{BH}_2$ -Gruppe. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum bestätigt diesen Konstitutionsvorschlag, der im Einklang mit 2D-NMR-spektroskopischen Daten an verschiedenen *B*-(1-Pyrazolyl)pyrazolen steht<sup>12)</sup>.

Weniger H-acide Verbindungen reagieren nicht mit **1a**, das sich z. B. aus Ethanol umkristallisieren läßt, dessen borständige H-Atome aber von Halogenen rasch angegriffen werden<sup>1)</sup>. Somit setzt sich Pyrazabol (**1a**) mit nucleophilen Agenzien nicht oder nur unter sehr harten Bedingungen um, im Gegensatz zu elektrophilen. Dementsprechend beobachteten wir schnelle Reaktionen mit Bortribromid. Der Einsatz von  $^{10}\text{BBr}_3$  sollte dabei zeigen, ob die Substitution den Weg (2) unter einfachem Substituentenaustausch oder den Weg (3) unter Bor-Austausch einschlägt.

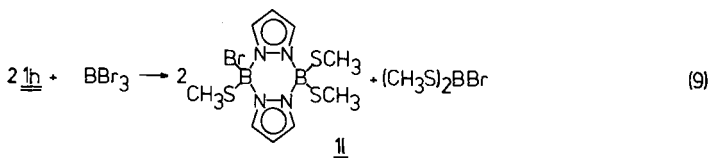
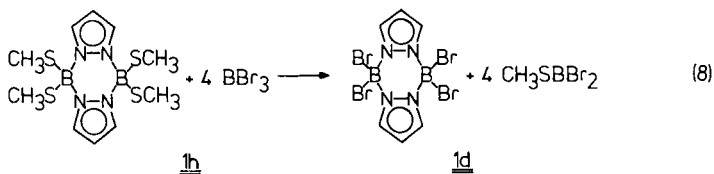
Umsetzungen zwischen **1a** und  $\text{BBr}_3$  setzen bereits bei  $-40^\circ\text{C}$  ein. Im Molverhältnis 1:1 beobachtet man  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch im wesentlichen Umsetzungen gemäß (4)–(6), d. h. es entstehen die Brompyrazole **1f** und **g** neben Bromdiboran(6)<sup>13)</sup>. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum gibt sich die  $\text{BBr}_2$ -Gruppe von **1g** durch ein relativ scharfes Singulett bei  $\delta = -7.1$ , die  $\text{BHBr}$ -Gruppe durch ein breites Dublett bei  $-6.6$  mit  $^1J(\text{BH}) = 139$  Hz zu erkennen. Dabei bildet sich kein 4,4,8,8-Tetrabrompyrazol (**1d**), das unter diesen Bedingungen schwerlöslich ist und ausfallen müßte.

Bei der Umsetzung des Pyrazabols **2a** mit  $\text{BBr}_3$  im Molverhältnis 3:2 läßt sich **2b** quantitativ unter Diboran(6)-Entwicklung erzeugen und in kristalliner Form isolieren. Analog dazu erhält man aus dem Pyrazabol **2c** das *B*-Monobrompyrazabol **2d**. Die Konstitution dieser Verbindungen folgt eindeutig aus ihren  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren. **2d** weist darin ein 1:1-Dublett bei  $\delta = -6.5$  mit  $^1J(\text{BH}) = 140.5$  Hz sowie ein Triplett bei  $\delta = -8.4$  mit  $^1J(\text{BH}) = 111$  Hz auf. Im Dibromderivat **2b** liegt nur ein Dublett bei  $\delta = -7.4$  mit  $^1J(\text{BH}) = 150$  Hz vor. Danach entsteht kein 4,4-Dibrom-Isomeres. Jedoch folgt aus dem NMR-Befund nicht, ob sich die Bromatome in **2b** in *cis*- oder *trans*-Stellung befinden. Das Vorliegen eines Gemisches von *cis*- und *trans*-Isomeren ist auszuschließen, da man dann im  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Signalaufspaltung erwarten darf. Gemäß Röntgenstrukturanalyse hat sich bei der Reaktion analog (4) nur das *cis*-Isomere gebildet, das demnach regio-spezifisch entsteht. Das Ausbleiben einer geminalen Substitution ist im  $-I$ -Effekt des Broms zu sehen.

Setzt man anstelle von  $\text{BBr}_3$  stark mit  $^{10}\text{B}$  angereichertes  $\text{BBr}_3$  ein (7.7%  $^{11}\text{B}$ , 92.3%  $^{10}\text{B}$ ), dann enthält das bei der Umsetzung mit **1a** gebildete Bromdiboran(6) die  $^{10}\text{B}$ -Komponente. Im Verlauf von drei Tagen änderten sich die beobachteten Intensitätsverhältnisse nicht. Substituentenaustausch findet somit ohne einen Austausch der Boratome statt, und auch bei längerer Reaktionszeit (10 Tage) unterbleibt eine Annäherung an die statistische B-Isotopenverteilung zwischen den Produkten.

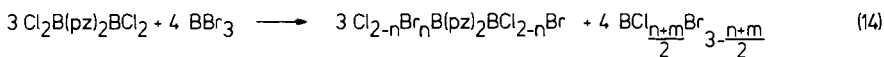
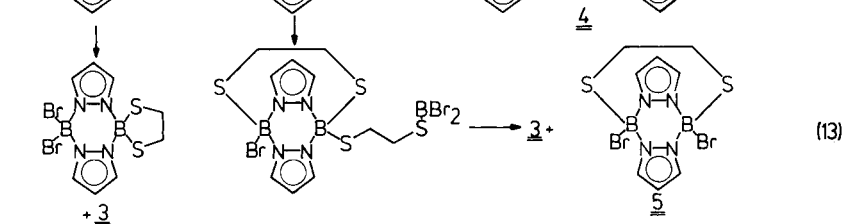
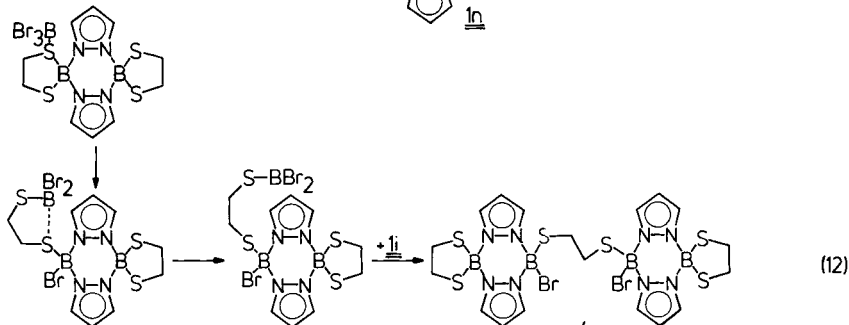
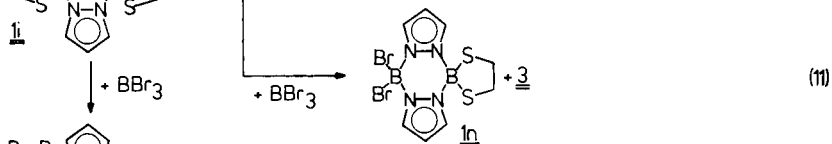
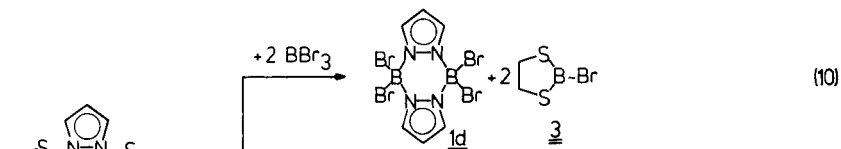
Drei Signale kleiner bis mittlerer Intensität bei  $\delta = 17.8, 14.3$  und  $13.5$  im  $^{11}\text{B}$ - bzw.  $^{10}\text{B}$ -NMR-Spektrum können wir noch nicht sicher zuordnen. Dies vor allem deshalb, weil diese Signale im protonengekoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von den wesentlich intensiveren Signalen des Bromdiborans(6) (Triplett von Dubletts, Triplett von Triplets)<sup>13)</sup> überdeckt werden und somit ihre Multiplizität nicht sicherzustellen ist.

Gegenüber einem nucleophilen Angriff resistent sind auch die übrigen, hier untersuchten Pyrazole mit RS- bzw. Ethyl-Gruppen. Mit der Lewis-Säure  $\text{BBr}_3$  reagieren



**1h**–**k** aber sehr rasch unter Substituentenaustausch. Dabei erhält man aus **1h** und überschüssigem  $\text{BBr}_3$  praktisch quantitativ **1d** nach (8).  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt, enthüllt dieselbe Umsetzung, im Molverhältnis 1:1 durchgeführt, eine Reihe von Zwischenprodukten. So finden sich im Bereich des tetrakoordinierten Bors  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei  $\delta = -7.1$ ,  $-2.2$  und  $-0.3$ . Ersteres ist das intensivste Signal (Intensitäten 10:1:8). Im Laufe von drei Tagen nimmt das  $-7.1$ -Signal an Intensität zu. Alle Signale sind in ihrer Lage etwas vom Umsetzungsverhältnis abhängig. Dies zeigt langsamen Austausch mit den gebildeten Methylthioborbromiden  $(\text{CH}_3\text{S})_{3-n}\text{BBr}_n$  ( $n = 1, 2$ ) an. Das  $-7.1$ -Signal ist wieder **1d** zuzuordnen, was auch daraus hervorgeht, daß umso mehr **1d** anfällt, je mehr  $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{BBr}$  entsteht. Das Signal bei  $\delta^{11}\text{B}$  um  $-2.2$  stammt vom gemischt substituierten **1m** mit je einer  $\text{CH}_3\text{S}$ - und  $\text{Br}$ -Gruppe pro Boratom. Es liegt zwischen dem von **1h** (4.3) und **1d** ( $-7.1$ ). Setzt man **1h** mit Bortribromid im Molverhältnis 3:1 um und arbeitet rasch auf, dann läßt sich **1l** isolieren. Die Umsetzung erfolgt hauptsächlich nach (9), und das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **1l** bestätigt die oben getroffenen Zuordnungen.

Demselben „exocyclischen“ Mechanismus<sup>14</sup>) gehorcht sicher auch der Substituentenaustausch zwischen  $\text{BBr}_3$  und dem Ethylendithioderivat **1i**. Gemäß Gl. (10) umgesetzt, fällt das Tetrabrompyrazabol **1d** fast quantitativ an. Wählt man hingegen ein Molverhältnis von 1:1 (im Experiment 0.9:1), dann zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum Zwischenprodukte im Bereich des vierfach koordinierten Bors an:  $\delta^{11}\text{B} = 8.5$ ,  $8.0$  (beide sehr scharf),  $-1.1$ ,  $-6.7$  und  $-7.1$ . Die Signale bei  $\delta = 8.0$  und  $-7.1$  sind nur als Schultern, allerdings deutlich abgesetzt, erkennbar. Letzteres rührt von **1d** her, das rasch aus der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung ausfällt. Das  $8.5$ -ppm-Signal zeigt Ausgangsmaterial an. Die etwa im 1:1-Intensitätsverhältnis stehenden Signale bei  $8.0$  und  $-6.7$  ppm ordnen wir **1n** zu. Einem tetrakoordinierten Bor, an das außer zwei N-Atomen noch je ein Schwefel- und Brom-Atom gebunden sind, entspricht das relativ breite Signal (rd. 40 Hz) bei  $-1.1$ . Es kann entweder von dem Pyrazabol **4** herrühren, das sich gemäß (12) bildet, oder von **5**<sup>15</sup>), das nach (13) über eine gleiche Zwischenstufe entsteht. In diesem Falle müßte **4** auch das Signal bei  $\delta = 8.5$  zugeordnet werden, da es noch die Struktureinheit des Ausgangspyrazabols enthält. Produkte mit dreifach koordiniertem Bor sind **3** sowie ein Produkt mit  $\text{S}_3\text{B}$ -Gruppierung, aller Voraussicht nach  $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{BSCH}_2\text{CH}_2\text{SB}(\text{SCH}_2)_2$ , dessen Isolierung wir allerdings nicht anstreben.



Sehr rascher Cl/Br-Austausch führt auch bei der Einwirkung von  $\text{BBr}_3$  auf Tetrachlorpyrazabole **1c** bei hinreichendem  $\text{BBr}_3$ -Überschuß zum Tetrabromderivat **1d**. Zur vollständigen Umwandlung in **1d** versetzt man zweckmäßig dreimal mit  $\text{BBr}_3$  und entfernt nach (14) gebildete Borchlorid-bromide<sup>16</sup>.  $^{10}\text{BBr}_3$ -Einsatz belegt, daß bei Raumtemperatur kein Bor-Isotopenaustausch zwischen diesen Borhalogeniden und den Pyrazabolen erfolgt. Im Bereich des tetrakoordinierten Bors finden sich die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale der Ausgangsverbindung **1c** (2.1) und von **1d** (−7.0), wobei jedes für sich naturgemäß nur besagt, daß  $\text{Cl}_2\text{BN}_2$ - und  $\text{Br}_2\text{BN}_2$ -Gruppierungen beobachtbar sind. Außerdem tritt ein Signal bei  $\delta = -2.0$  auf, das wir einer  $\text{ClBrBN}_2$ -Gruppe zuordnen. Das aus der Lösung ausfallende Produkt ist auch bei relativ kleinem  $\text{BBr}_3$ -Angebot Br-reich, da in seinen Lösungen das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal der  $\text{Br}_2\text{BN}_2$ -Gruppe dominiert. Jedoch gelang bisher keine Reindarstellung eines der gemischt substituierten Bromchlorpyrazabole<sup>17</sup>.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Umsetzungen verläuft die Reaktion zwischen dem Tetraethylpyrazabol **1k** und  $\text{BBr}_3$  relativ langsam; die Reaktionsverhältnisse sind komplexer als in den oben beschriebenen Systemen.

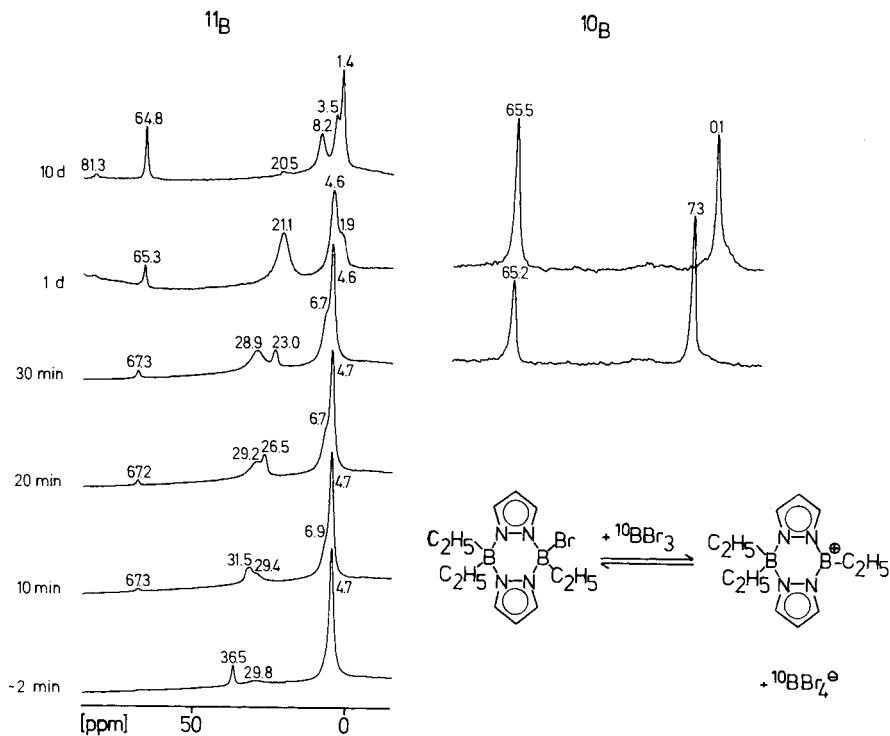
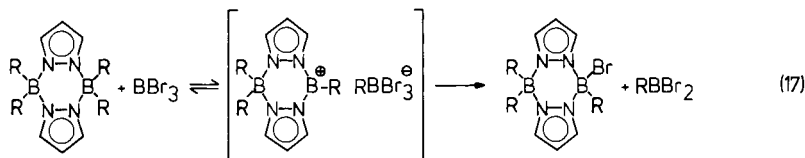
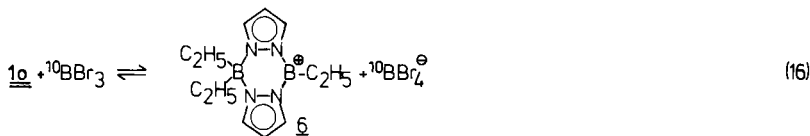
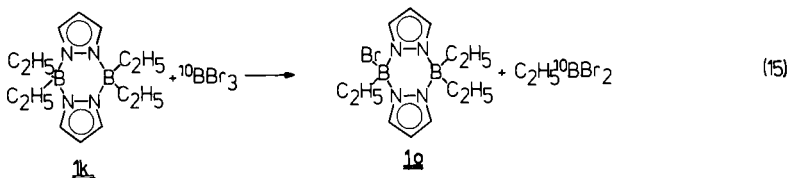


Abb. 1.  $^{10}\text{B}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von **1k** mit  $\text{BBr}_3$

Abb. 1 zeigt an einem Beispiel zeitliche Veränderungen in den B-NMR-Spektren auf. Zu Beginn der Reaktion findet man das Signal von  $\text{BBr}_3$  (geringe Intensität wegen des Einsatzes von  $^{10}\text{BBr}_3$ ) bereits etwas niederfrequent im Vergleich zu reinem  $\text{BBr}_3$  (39.1 ppm<sup>18</sup>) verschoben. Mit fortschreitender Umsetzung wandert es weiter zur niederfrequenten Seite über ein breites  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei ca. 29 ppm hinweg bis 21 ppm. Seine Intensität wächst dabei relativ zur Intensitätssumme der Signale im Bereich des tetrakoordinierten Bors beträchtlich an, während sich an der  $^{11}\text{B}$ -Signal-Intensität des entstandenen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BBr}_2$  im Laufe eines Tages relativ wenig ändert. Somit muß das 21-ppm-Signal im Zuge der Umsetzung  $^{11}\text{B}$ -Atome aus dem Pyrazabol **1k** erhalten. Seine Signalbreite läßt auf Austauschprozesse schließen.

Im Bereich der Pyrazabolsignale zeigt sich die Umsetzung zunächst durch das Heranwachsen einer Schulter bei  $\delta = 6.7$  an der hochfrequenten Seite der  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BN}_2$ -Gruppierung. Nach einem Tag hat dieses Signal aber Platz gegen ein breites, niederfrequentes bei  $\delta^{11}\text{B} = 1.9$  gemacht. Dieses könnte von einer  $\text{Br}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BN}_2$ -Gruppe herühren (s. u.).

Eine hohe  $^{10}\text{B}$ -Intensität des  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BBr}_2$ -Signals im  $^{10}\text{B}$ -NMR-Spektrum beweist den „exocyclischen“  $\text{Br}/\text{C}_2\text{H}_5$ -Austausch nach (15). Darüber hinaus beobachtet man aber auch ein recht starkes Signal bei 7.3. Dies könnte einen  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Austausch im Pyrazabolskelett nahelegen; ihm widerspricht aber die massenspektrometrische Analyse des isolierten **1a**, die nur Bor im natürlichen Isotopenverhältnis anzeigt. **1a** weist im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zwei Signale gleicher Intensität bei  $\delta = 3.8$  und  $1.8$  auf. Damit legen die beobachteten chemischen Verschiebungen im Reaktionsgemisch Austauschvorgänge nahe. Diese Auffassung wird durch die temperaturabhängige Linienbreite und chemische Verschiebung gestützt, d.h. das 20-ppm-Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum muß dem „dreifach“ koordinierten Bor in **6**, das Signal bei 0.1 ppm im  $^{10}\text{B}$ -NMR-Spektrum dem Tetrabromoborat-Ion – jeweils im Austausch mit den betreffenden Partnern – zugeordnet werden, wie dies Gleichung (16) beschreibt.



Das Auftreten von Ionenpaaren nach (17) ist wohl auch bei allen übrigen, hier beschriebenen Substitutionsreaktionen mit Bortribromid anzunehmen. Das Pyrazabolkation kann dabei sowohl durch Einbeziehen des dreifach koordinierten Bors in das  $\pi$ -System der Pyrazaboloringe als auch durch  $\pi$ -Rückbindung mit dem Substituenten R stabilisiert werden<sup>19)</sup>.

### Kristall- und Molekülstrukturen einiger Pyrazabole

Unsere Bemühungen, die Molekülstruktur von Pyrazabol (**1a**) bzw. *B*-deutერიertem Pyrazabol zu bestimmen, scheiterten bisher an der ungenügenden Qualität der Einkri-



stalle<sup>\*)</sup>. Gleiches gilt für die mehr stäbchenförmigen Kristalle von  $[\text{H}_2\text{BN}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}]_2$ , die verzwilligt vorlagen. Geeignet waren jedoch die in Tafeln anfallenden Kristalle von  $[\text{Cl}_2\text{BN}_2\text{C}_3\text{H}_3]_2$  (**1c**), die Rhomben von  $[(\text{CH}_3\text{S})_2\text{BN}_2\text{C}_3\text{H}_3]_2$  (**1h**), die Stäbchen des Ethylendithio-Derivates **1i** und schließlich die rhomboedrischen Kristalle des Phenylpyrazolyl-pyrazabols **1p**. Tafelförmig kristallisiert **2b**.

Die Kristalldaten einschließlich einer schematischen Information zur Datensammlung enthält die Tab. 1. Nähere Ausführungen zur Strukturklärung in Raumgruppen gleicher Auslöschungsregeln finden sich im Exp. Teil zugleich mit der Begründung, weshalb die Wahl auf die jeweils höchstsymmetrische Raumgruppe fiel, die wir der folgenden Diskussion zugrunde legen. Für **2b** wurden keine so guten abschließenden *R*-Werte erreicht wie für die übrigen Verbindungen, obwohl eine Absorptionskorrektur vorgenommen wurde.

Tab. 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Datensammlung sowie der Parameter bei der abschließenden Verfeinerung (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ , Datensammlung im  $\omega$ -Scan)

	<b>1i</b>	<b>1h</b>	<b>1c</b>	<b>1p</b>	<b>2b</b>
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{B}_2\text{S}_4$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{B}_2\text{S}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{B}_2\text{Cl}_4$	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{B}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{B}_2\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{N}_4$
a (pm)	1072.8(4)	1176.4(2)	656.2(2)	827.5(2)	1217.1(4)
b (pm)	1060.2(4)	848.5(2)	1506.6(6)	870.3(3)	1417.5(5)
c (pm)	1340.7(4)	1703.0(4)	640.7(2)	1559.4(6)	1493.2(4)
$\beta$ (°)	93.43(3)	103.74(2)	116.12(2)	91.81(3)	90
V (nm <sup>3</sup> )	1.5126(11)	1.6510	.5687(4)	1.1225(8)	2.576
zentrierte Reflexe	20	22	23	16	25
exp.	1.47	-	1.72	-	2.48
ber.	1.48	1.38	1.74	1.31	2.49
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	rhombisch
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$	$C2/m$	$P2_1/n$	Pbca
Z	4	4	2	2	8
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	6.0	5.5	10.1		66.3
Kristallgröße (mm <sup>3</sup> )	.25 x .3 x .3	.15 x .3 x .6	.15 x .3 x .4	.3 x .2 x .4	3 x .2 x .4
20-Bereich (°)	2-50	2-50	2-65	2-55	2-55
Meßgeschwindigkeit (°/min)	1-29.3	1-29.3	.9-29.3	1-29.3	1-29.3
Meßbereich (°)	.9	1	1		0.9
Reflexe/Standardreflexe	48/2	48/2	73/2	48/2	48/2
Zahl der unabhängigen Reflexe	2614	1449	1073	1984	3402
davon beobachtet ( $I < 1.96 \sigma(I)$ )	2291	1251	972	1656	2957
Parameter in	195	91	83	157	101
letzter Verfeinerung					
Endgültiger R-Wert	.034	.034	.034	.061	.105

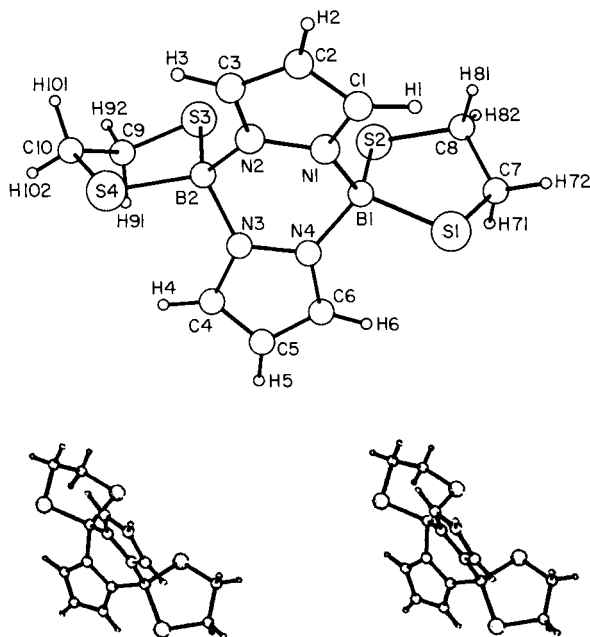
Wesentliches Ergebnis der Röntgenstrukturuntersuchung ist, daß der Pyrazabolving in drei Konformationen auftritt, nämlich in der Sesselform, Bootform und als planarer Ring. Innerhalb der Signifikanzgrenzen kann man die Bindungsabstände und Bindungswinkel sowohl des  $\text{B}_2\text{N}_4$ -Ringes als auch der ankondensierten Pyrazolringe als gleich ansehen (siehe Tab. 7). Sie entsprechen den für **1b** bestimmten Daten. Allerdings erkennt man in **1h** bereits kleine Unterschiede in den BN-Abständen<sup>20)</sup>.

Die mit RS-Gruppen substituierten Pyrazabole enthalten einen bootförmigen  $\text{B}_2\text{N}_4$ -Ring. Ihre aus den vier N-Atomen aufgespannte Fläche ist praktisch planar, wie die Abweichungen von maximal 2 pm von der „besten“ Ebene zeigen. Die Normalen zu den N1 B1 N4- und N2 B2 N3-Ebenen schließen in **1i** mit der Normalen zur

<sup>\*)</sup> *Ann. b. d. Korr.* (29. September 1982): Die Strukturanalyse von **1a** ist mittlerweile gelungen.

Tab. 2. Ortskoordinaten und  $B_{ij}$ -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren des Bis(ethylen-dithio)pyrazabols **1i** (Ortskoordinaten der H-Atome siehe<sup>21)</sup>)

	x	y	z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
S1	0.72485( 5)	0.20305( 6)	0.17937( 6)	2.01( 2)	3.54( 3)	6.99( 4)	0.08( 2)	-0.09( 2)	-0.76( 3)
S2	0.49447( 5)	0.03469( 5)	0.14715( 5)	3.11( 3)	2.43( 2)	4.18( 3)	-0.27( 2)	1.17( 2)	-0.08( 2)
S3	0.19747( 5)	0.18943( 6)	0.09656( 5)	2.82( 3)	3.01( 3)	4.59( 3)	-0.56( 2)	-0.24( 2)	0.44( 2)
S4	0.19224( 6)	0.47736( 6)	0.09566( 6)	2.96( 3)	3.17( 3)	5.75( 4)	0.74( 2)	0.07( 2)	1.15( 3)
B1	0.54942(22)	0.20460(24)	0.15504(20)	2.20(10)	2.43(10)	3.59(12)	0.04( 8)	0.32( 9)	-0.19(10)
B2	0.29922(23)	0.33566(24)	0.11161(20)	2.41(10)	2.54(10)	3.31(12)	0.08( 8)	-0.02( 9)	0.40( 9)
N1	0.51605(16)	0.28050(17)	0.05453(14)	2.61( 8)	2.62( 8)	3.55( 9)	-0.06( 6)	0.78( 7)	0.08( 7)
N2	0.40192(16)	0.33629(17)	0.03515(14)	2.86( 8)	2.76( 8)	2.84( 9)	-0.30( 7)	0.07( 6)	0.27( 7)
N3	0.37271(15)	0.34090(16)	0.21589(13)	2.34( 8)	2.56( 8)	3.07( 9)	0.38( 6)	0.16( 6)	-0.06( 7)
N4	0.48294(16)	0.27866(16)	0.23515(14)	2.33( 7)	2.61( 8)	3.08( 9)	0.38( 6)	-0.12( 6)	-0.25( 7)
C1	0.58166(24)	0.29504(24)	-0.02721(20)	4.45(13)	3.31(11)	4.07(13)	-0.43(10)	1.88(10)	-0.34(10)
C2	0.50986(27)	0.35985(24)	-0.09883(20)	5.99(15)	3.62(12)	3.14(12)	-1.16(11)	1.39(11)	-0.09(10)
C3	0.39858(24)	0.38373(23)	-0.05772(10)	4.71(13)	3.30(11)	3.01(11)	-0.50(10)	-0.20(10)	0.18( 9)
C4	0.33690(23)	0.38872(23)	0.30248(19)	3.66(11)	3.59(11)	3.79(12)	0.56( 9)	0.55(10)	-0.69(10)
C5	0.42417(26)	0.35592(27)	0.37798(19)	4.89(14)	4.96(15)	3.11(12)	0.38(11)	-0.02(10)	-0.90(11)
C6	0.51414(22)	0.28800(24)	0.33286(18)	3.44(11)	3.60(12)	3.61(12)	0.35( 9)	-0.60( 9)	-0.31( 9)
C7	0.74502(25)	0.03397(27)	0.18634(28)	4.01(14)	3.97(13)	8.02(22)	1.28(10)	-1.09(13)	-1.20(14)
O8	0.64586(25)	-0.02979(25)	0.12188(24)	3.98(12)	3.09(12)	6.68(18)	0.97(10)	-0.55(12)	-1.16(12)
O9	0.06382(23)	0.26775(27)	0.14577(21)	3.04(12)	5.08(15)	5.22(15)	-0.40(10)	0.71(10)	0.65(12)
O10	0.04471(22)	0.39258(27)	0.09370(21)	2.59(10)	4.99(14)	4.71(14)	0.87(10)	0.12(10)	0.57(11)

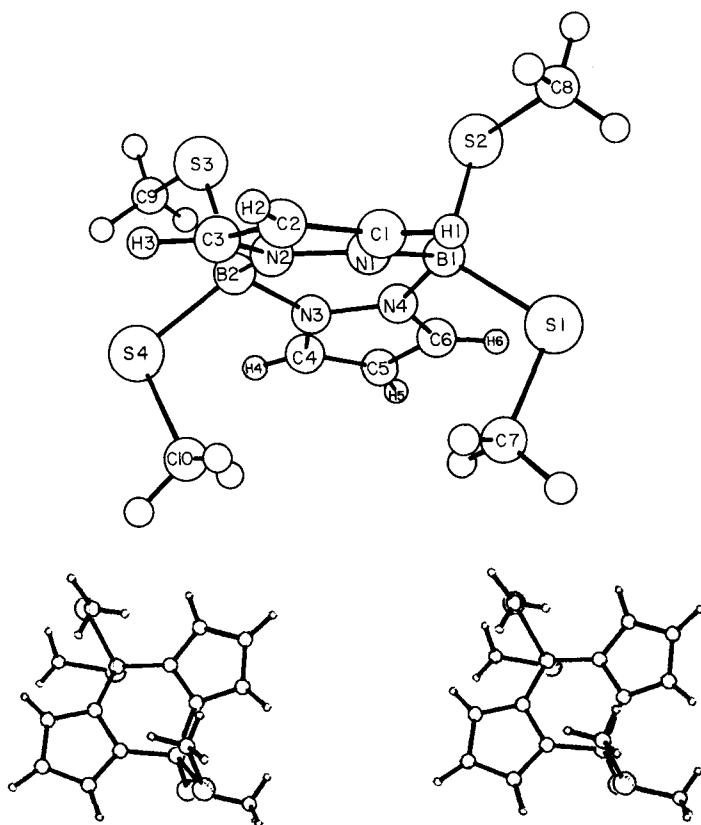
Abb. 2. Oben: Molekülstruktur von Bis(ethylen-dithio)pyrazabol **1i**. Unten: Stereoabbildung

N1 N2 N3 N4-Ebene Winkel von 28.6 bzw. 29.1° ein. In **1h** liegt eine flachere Boot-konformation vor, da die entsprechenden Winkel nurmehr 17.6° betragen.

Das **1h**-Molekül gehört, kristallsymmetriebedingt, zur Punktgruppe  $C_2$ . Seine äquatorialen  $CH_3S$ -Gruppen sind in Richtung der abgeknickten Pyrazolringe angeordnet

Tab. 3. Ortskoordinaten und  $B_{ij}$ -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren des Tetrakis(methylthio)pyrazabols **1h** (Ortskoordinaten der H-Atome siehe<sup>21)</sup>)

	x	y	z	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
S1	-0.05204 ( 6)	0.81193 ( 8)	0.06463 ( 3)	4.53 ( 3)	3.59 ( 3)	2.35 ( 2)	0.12 ( 2)	0.66 ( 2)	0.64 ( 2)
S2	-0.03012 ( 5)	0.46233 ( 7)	0.12231 ( 3)	3.61 ( 3)	2.94 ( 3)	3.01 ( 3)	0.27 ( 2)	-0.07 ( 2)	-0.29 ( 2)
B1	-0.02779 (20)	0.67642 (30)	0.15514 (13)	2.35(11)	3.01(11)	2.12( 9)	-0.11 ( 8)	0.14 ( 8)	0.08 ( 8)
N1	0.09531 (15)	0.70531 (21)	0.21202(10)	2.46 ( 8)	3.55 ( 9)	2.13 ( 7)	-0.19 ( 6)	0.52 ( 6)	-0.13 ( 6)
N4	-0.11046(15)	0.71377(20)	0.20574(10)	2.33 ( 8)	3.15 ( 8)	2.11 ( 7)	0.24 ( 6)	0.24 ( 6)	0.26 ( 6)
C1	0.19561 (20)	0.72908 (31)	0.18986(14)	3.09(11)	5.37(14)	3.46(10)	-0.55 ( 9)	1.40 ( 9)	-0.25(10)
C5	-0.28447 (19)	0.75302 (32)	0.24305 (15)	2.18(10)	5.22(13)	4.63(12)	0.83 ( 9)	1.10 ( 9)	0.60(10)
C6	-0.23363 (19)	0.74337 (29)	0.17906 (14)	2.47(10)	4.47(12)	3.43(10)	0.59 ( 9)	0.03 ( 8)	0.72 ( 9)
C7	-0.04272 (26)	1.00216 (34)	0.11225 (17)	7.94(18)	3.54(12)	4.74(13)	-0.34(12)	1.73(13)	0.43(11)
C8	-0.16092 (22)	0.44910 (30)	0.04241 (16)	4.40(13)	4.32(13)	4.12(12)	-0.91(10)	-0.42(10)	-0.52(10)

Abb. 3. Oben: Molekülstruktur von Tetrakis(methylthio)pyrazabol **1h**. Unten: Stereoabbildung

(vgl. Abb. 3), die axialen weisen mit ihrer Methylgruppe hingegen von den Pyrazolringen weg. Eine ähnliche Anordnung der Methylthiogruppen beobachtet man auch in **11**<sup>23)</sup>. Da kürzlich die Konfiguration des Dithiaborolan-Ringes in Tris(1,3,2-dithiaborolan-2-yl)amin (**7**) bekannt wurde<sup>24)</sup>, war die des analogen Systems in **1i** von besonderem

Tab. 4. Ortskoordinaten und  $B_{ij}$ -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren des Tetrachlorpyrazols **1c**<sup>21)</sup>

	x	y	z	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Cl <sup>1</sup>	-0.21534 ( 8)	0.17310 ( 3)	-0.22830 ( 7)	3.97(2)	2.89(2)	3.05( 2)	1.32(1)	1.54(1)	0.85(1)
B	0	0.10417 ( 13)	0	2.54(7)	1.58(6)	2.22( 7)	0	1.24(6)	0
N1	-0.11680 ( 19)	0.04501 ( 7)	0.11084 ( 20)	2.71(4)	1.72(4)	2.66( 5)	-0.00(3)	1.70(4)	-0.13(3)
C1	-0.23324 ( 28)	0.07289 ( 11)	0.22682 ( 29)	3.54(6)	2.60(6)	3.67( 7)	0.09(4)	2.48(6)	-0.49(5)
C2	-0.30874 ( 39)	0	0.30310 ( 41)	3.12(8)	3.54(9)	3.10( 8)	0	2.23(7)	0
H1	-0.25783(294)	0.13771(190)	0.23883(301)						
H2	-0.40700(495)	0	0.39754(482)						

Tab. 5. Ortskoordinaten und  $B_{ij}$ -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren des Diphenyldiprazolylpyrazols **1p** (Ortskoordinaten der H-Atome siehe<sup>21)</sup>)

	x	y	z	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
B	0.65751(42)	0.09253(38)	0.52861(22)	2.54(15)	2.34(14)	2.99(15)	-0.25(13)	0.01(13)	-0.41(12)
N1	0.64401(28)	-0.08514(26)	0.51806(14)	2.53(11)	2.33(10)	2.78(11)	0.14(10)	-0.26( 9)	-0.32( 9)
N2	0.52044(29)	-0.15565(25)	0.47293(15)	2.78(11)	1.99(10)	3.18(11)	-0.26( 9)	-0.19(10)	-0.62( 9)
N5	0.73878(31)	0.15468(28)	0.44765(15)	3.07(12)	2.78(11)	2.62(11)	0.10(10)	0.20(10)	-0.77( 9)
N6	0.79902( 0)	0.07669( 0)	0.37980( 0)	4.69(17)	7.05(19)	5.26(17)	0.49(16)	-0.12(15)	-0.44(16)
N6'	0.76257( 0)	0.30650( 0)	0.43722( 0)	4.36(17)	1.45(12)	2.33(12)	-0.21(11)	1.00(12)	-0.20( 9)
C1	0.76320(39)	-0.18866(35)	0.52960(20)	3.07(15)	2.93(14)	3.55(14)	0.44(12)	-0.30(13)	0.00(11)
C2	0.71847(41)	-0.32583(35)	0.49308(21)	3.82(16)	2.59(14)	4.06(16)	0.64(12)	0.51(14)	0.09(12)
C3	0.56540(40)	-0.30089(33)	0.45879(20)	3.54(16)	2.50(14)	3.89(15)	-0.06(12)	0.41(13)	-0.57(11)
C7	0.76257( 0)	0.30650( 0)	0.43722( 0)	4.36(17)	1.45(12)	2.33(12)	-0.21(11)	1.00(12)	-0.20( 9)
C7'	0.79902( 0)	0.07669( 0)	0.37980( 0)	4.69(17)	7.05(19)	5.26(17)	0.49(16)	-0.12(15)	-0.44(16)
C8	0.83695(49)	0.32289(40)	0.36493(26)	4.65(19)	3.64(17)	5.43(20)	-0.41(15)	-0.26(17)	0.72(15)
C9	0.86355(46)	0.18365(46)	0.32484(22)	4.24(19)	5.79(21)	3.26(15)	0.16(17)	0.93(14)	1.40(15)
C10	0.74962(36)	0.13265(33)	0.61719(19)	2.82(14)	2.60(13)	2.98(14)	-0.04(11)	0.09(12)	-0.45(11)
C11	0.89427(40)	0.21450(36)	0.62354(21)	2.97(15)	3.78(16)	3.81(15)	-0.39(13)	0.05(13)	-0.81(13)
C12	0.97660(45)	0.23436(42)	0.70149(26)	3.18(16)	4.91(18)	5.09(19)	-0.30(15)	-0.75(15)	-1.71(16)
C13	0.91596(48)	0.17405(45)	0.77512(23)	4.76(20)	5.32(20)	3.80(18)	0.39(17)	-1.16(17)	-1.41(15)
C14	0.77295(50)	0.09534(46)	0.77082(22)	5.81(21)	6.16(22)	2.83(16)	-1.02(19)	-0.00(15)	-0.06(15)
C15	0.69075(42)	0.07529(43)	0.69304(22)	4.05(17)	4.95(17)	3.43(15)	-1.26(15)	-0.16(14)	-0.44(14)

Tab. 6. Ortskoordinaten und  $U_{ij}$ -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren des 4,8-Dibrom-2,6-dichlorpyrazols (**2b**)<sup>21)</sup>

	x/a	y/b	z/c	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Br1	-.10492( 5)	.52937( 4)	.13188( 4)	6.90( 4)	7.11( 4)	7.20( 4)	.08( 3)	-1.64( 4)	1.19( 4)
Br2	-.10743( 5)	.38993( 5)	.35671( 4)	7.69( 4)	7.39( 4)	7.52( 4)	-1.06( 3)	2.36( 4)	-1.52( 4)
C11	.16408(13)	.15150(11)	.08678(10)	8.74(11)	6.37( 9)	7.46(10)	-1.29( 8)	.45( 9)	.55( 9)
C12	.17170(14)	.75786(12)	.40249(12)	8.79(13)	7.83(11)	10.69(13)	-3.29(10)	.50(10)	-2.04(10)
B1	.06006(54)	.50929(48)	.15302(38)	5.76(39)	6.30(42)	4.80(36)	.51(31)	.46(30)	-.06(33)
B2	.05739(59)	.40443(51)	.33191(40)	7.16(45)	6.03(44)	5.2(38)	1.18(33)	-.47(34)	-.19(37)
N1	.09044(32)	.55561(29)	.24275(27)	5.74(27)	5.23(27)	5.75(27)	.15(23)	-.24(25)	-.22(25)
N2	.8595(35)	.50955(31)	.32348(27)	6.29(33)	5.89(28)	4.70(24)	-.29(23)	-.17(21)	-.07(24)
N3	.8627(33)	.35745(29)	.24167(25)	5.96(29)	6.05(27)	4.05(23)	-.34(21)	-.08(29)	.00(23)
N4	.08386(33)	.40300(31)	.16209(23)	5.98(30)	5.32(26)	4.28(23)	.57(20)	-.43(33)	-.01(30)
C1	.12091(45)	.64502(38)	.25714(40)	5.39(37)	5.61(33)	7.32(37)	.10(31)	-.08(31)	-.88(28)
C2	.13353(42)	.65641(42)	.34782(41)	4.88(36)	6.14(39)	8.43(44)	-1.55(34)	-.10(31)	-.16(34)
C3	.11259(46)	.57136(42)	.38727(36)	5.20(33)	7.26(39)	6.56(34)	-1.34(31)	-.14(32)	-.16(34)
C4	.11486(44)	.26747(33)	.22844(30)	5.61(32)	5.19(31)	5.32(29)	-.21(24)	.25(30)	.45(29)
C5	.12819(44)	.25587(37)	.13910(35)	5.89(35)	4.74(30)	6.42(34)	-.58(31)	-.14(31)	-.07(28)
C6	.10974(43)	.34060(36)	.09809(33)	5.79(33)	6.10(35)	5.27(29)	-.51(26)	-.35(30)	-.06(32)
H1	.10161(361)	.54352(327)	.10070(312)	8.0					
H2	.09047(391)	.36865(370)	.37984(315)	8.0					

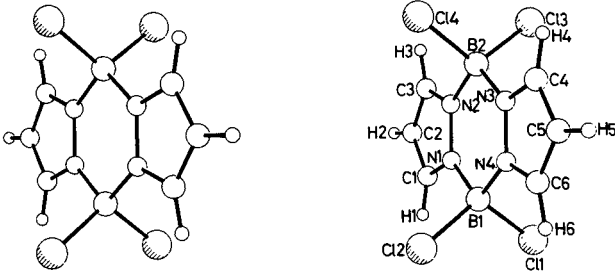


Abb. 4. Stereoabbildung von Tetrachlorpyrazabol **1c**. Die Atombezeichnungen des Pyrazabolsystems entsprechen den Verbindungen **1h** und **i**

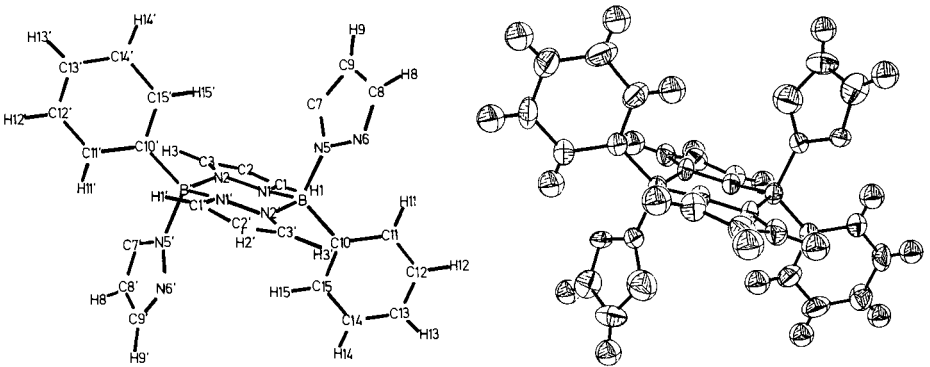


Abb. 5. Molekülstruktur von Diphenyldipyrazolpyrazabol **1p**. Die Pyrazolyl-Atome C7 und N5 sind nur in einer der statistischen Lagen dargestellt, das Atom H7 ist nicht abgebildet

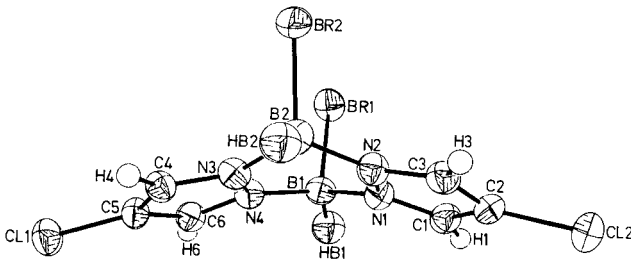
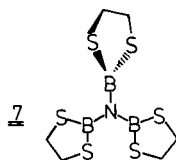


Abb. 6. Molekülstruktur von 4,8-Dibrom-2,6-dichlorpyrazabol (**2b**)

Interesse, da es sich von ersterem nur durch sein vierfach koordiniertes Boratom unterscheidet. Im kristallinen **7** findet man zwei etwas unterschiedliche C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>B-Fünfringe, da



Tab. 7. Ausgewählte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (Grad) der untersuchten Pyrazabole mit Standardabweichungen<sup>22)</sup>

	<u>1i</u> R = S a)	<u>1h</u> R = S b)	<u>1c</u> R = C1 c)	<u>1p</u> R1 = C R2 = N	<u>2b</u> R1 = H R2 = Br
B1-N1	157.0(3)	155.9(3)	153.8(2)	155.9(4)	153.7
B2-N3	156.4(3)				154.4
B1-N4	155.9(3)	155.5(3)		157.1(4)	154.0
B2-N2	154.9(3)				153.5
N1-N2	137.1(2)	136.3(2)	135.6(1)	136.8(3)	137.2
N3-N4	136.5(2)				135.3
N1-C1	134.6(3)	133.7(3)	134.6(2)	134.4(4)	133.8
N3-C4	134.4(3)				133.7
N2-C3	134.1(3)	134.7(3)		133.8(4)	133.4
N4-C6	133.6(3)				134.0
C1-C2	137.8(4)	136.8(3)	138.0(2)	136.9(4)	137.2
C4-C5	138.2(4)				135.4
C2-C3	134.1(3)	136.4(4)		137.7(5)	136.6
C5-C6	137.3(4)				136.7
B1-R1	184.4(3)	189.0(2)	184.2(1)	159.5(5)	205.2
B1-R3	190.0(3)				104.3
B2-R2	189.6(3)	190.0(3)		154.7(4)	205.0
B2-R4	189.5(3)				96.5

a) Weitere Abstände: S1-C7 180.7 (3); C7-C8 149.2(4); S2-C8 181.3(3); S3-C9 181.5; C9-C10 150.5(4); S4-C10 181.9(3); Cn-Hn (n = 1-6) im Mittel 94.9; Cm-Hmn (m = 7-10, n = 1,2) im Mittel 99.1. —

b) Weitere Abstände S1-C7 179.9(3); S2-C8 179.9(3); Cn-Hn (n = 1-3) im Mittel 96.5; Cm-Hmn (m = 7,8; n = 1, 2, 3) im Mittel 98.7pm.

Tab. 7 (Fortsetzung)

	<u>1i</u>	<u>1h</u>	<u>1c</u>	<u>1p</u>	<u>2b</u>
	R = S	R = S	R = C1	R1 = C R2 = N	R1 = H R2 = Br
N1-B1-N4	104.2(2)	106.4(2)	109.2(1)	106.3(2)	107.2
R1-B1-N1	109.6(2)	110.4(2)	109.2(1)	109.8(2)	108.1
R1-B1-N4	107.6(1)	109.7(2)		111.8(2)	109.5
R2-B1-N1	113.4(2)	106.2(2)	108.9(1)	107.0(2)	110.1
R2-B1-N4	110.7(2)	113.2(2)		107.3(2)	114.6
R1-B1-R2	107.6(1)	110.7(1)	111.4(1)	115.0(3)	107.3
B1-N1-N2	122.5(2)	125.1(2)	125.4(1)	123.3(2)	123.6
N1-N2-B2	122.4(2)				122.9
B2-N3-N4	122.4(2)				123.8
N3-N4-B1	122.5(2)				123.2
N2-B2-N3	104.5(2)				107.2
R3-B2-N2	111.1(2)				109.5
R3-B2-N3	112.3(2)				109.7
R4-B2-N2	111.8(2)				118.4
R4-B2-N3	110.0(2)				109.0
R3-B2-R4	107.1(1)				102.8

einer mit seiner BS<sub>2</sub>-Ebene fast senkrecht zur B<sub>3</sub>N-Molekülebene steht, die beiden anderen aber annähernd koplanar angeordnet sind. Nur für letztere ist ein  $\pi$ -Bindungsanteil in den BN-Bindungen anzunehmen, da diese deutlich (142.6 pm) gegenüber der BN-Bindung zum vertikal stehenden Dithiaborolan-Ring (148.2 pm) verkürzt ist. Fehlende BN- $\pi$ -Bindung scheint eine Verkürzung des BS-Abstandes zur Folge zu haben<sup>24</sup>.

Das Dithiaborolan-System in **1i** unterscheidet sich – naturgemäß – von jenem in **7** durch den kleineren Bindungswinkel am Boratom (107.6° im Vergleich zu 113°) und durch die längeren BS-Abstände, Folge der tetrakoordinierten Boratome in **1i**. Erwartungsgemäß findet man keine signifikanten Unterschiede in den Ring-CC- und -SC-Abständen. Der Durchschnittswert der BSC-Winkel in **1i** entspricht den in **7** mit 95.6° gefundenen. Das tetrakoordinierte Bor in **1i** bedingt im Mittel um 3° größere Diederwinkel als in **7**. Dies heißt, daß der Übergang des Dithiaborolan-Systems in einen Fünfring mit tetrakoordiniertem Bor problemlos möglich ist, im Dithiaborolan also keine große Ringspannung herrscht.

Die auffällige Abnahme des durchschnittlichen BN-Abstands in der Reihe **1p** > **1i** > **1h** > **1c** (156.5, 156.0, 155.7, 153.8 pm) dürfte Folge des in dieser Reihe zunehmenden –I-Effekts der borständigen Substituenten sein. Dies geht auch aus dem Durch-

schnittswert der BN-Abstände in **2b** (153,9 pm) hervor. Einen ähnlichen Trend findet man auch für den BN-Abstand in Amin-Boranen: der BN-Abstand wird danach umso kürzer, je stärker die Lewis-Säure ist<sup>25)</sup>.

Während **2b** noch einen bootförmigen  $B_2N_4$ -Ring besitzt, liegt in **1c** ein planares Pyrazabol-System vor. Den die Planarität bestimmenden Faktor sehen wir in der Packung der **1c**-Moleküle (Abb. 7): diese liegen schichtweise in Richtung der *c*-Achse gestapelt vor. In der *a/c*-Ebene finden sich Schichten von Cl- und H-Atomen. Jedes Cl-Atom hat außer seinem Boratom drei Chloratome und vier Wasserstoffatome als nächste Nachbarn. Von den drei Cl-Kontakten sind zwei intermolekular (295, 310 pm), während einer intramolekular (320 pm) ist.

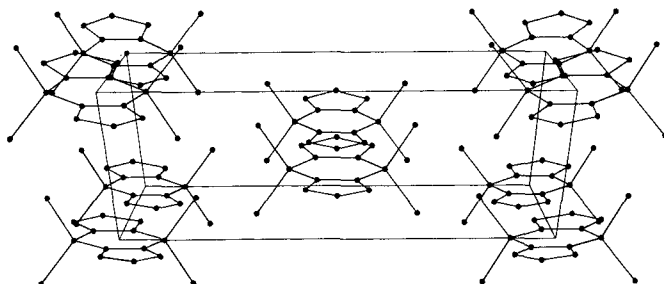


Abb. 7. Stereoabbildung der Packung von Tetrachlorpyrazabol **1c** in der Elementarzelle

Das Molekül **1p** besitzt ein kristallsymmetriebedingtes Inversionszentrum und damit zugleich die Symmetrie der Punktgruppe  $C_i$  mit einem  $B_2N_4$ -Ring in Sesselkonformation. Jedes der beiden B-Atome trägt eine Phenyl- und 1-Pyrazolyl-Gruppe, die jeweils *trans*-ständig zueinander angeordnet sind (vgl. Abb. 5). Dabei nehmen die Phenylgruppen äquatoriale Positionen ein. Die axial angeordnete Pyrazolyl-Gruppe zeigt Fehlordnung, wobei die Annahme einer statistischen Verteilung (jeweils 50proz. Besetzung der zum borständigen Pyrazol-Stickstoff benachbarten C- und N-Positionen) zum besten *R*-Wert führte.

Eine analoge Struktur besitzt auch das 1-Pyrazolylpyrazabol<sup>6)</sup> **1b**, dessen Pyrazol-Ringe in 3,5-Stellung Methylgruppen tragen. Hier trifft man keine Fehlordnung des 1-Pyrazolyl-Substituenten an, da der Raumbedarf eines H-Atoms sich beträchtlich von der einer  $CH_3$ -Gruppe unterscheidet, was im gleichen Maße für das Paar N/CH nicht gilt.

Die anellierten Pyrazolringe liegen in **1p** nahezu koplunar zur N1 N2 N3 N4-Ebene. Der Winkel zwischen den Ebenennormalen beträgt nur  $2,4^\circ$ . Alle Ringe – vom  $B_2N_4$ -Ring abgesehen – sind innerhalb der Fehlergrenzen als planar anzusehen. Die Normalen zu den Ebenen N1 B1 N4 und N1 N2 N3 N4 schließen einen Winkel von  $25,2^\circ$  ein. Zur B1 N1 C1-Ebene steht der 1-Pyrazolyl-Rest um  $119,7^\circ$  verdreht, die Ebene der Phenylgruppe dagegen nur um  $4,9^\circ$ . Dies entspricht einer nahezu orthogonalen Stellung der Ringe ( $85,8^\circ$ ) zueinander und erlaubt eine gute Packung im Gitter.



Die Atomabstände in **1p** entsprechen Erwartungswerten, d. h. Abständen, wie sie in Verbindungen, die einen Pyrazolrest enthalten, gefunden werden<sup>26</sup>. Dies gilt auch für die BN-Abstände, wobei lediglich der BN5-Abstand etwas kürzer zu sein scheint.

Die Vermutung, daß die Sesselkonformation von **1b** gegenüber der Bootkonformation in  $[D_2\text{Gapz}]_2$ <sup>6</sup> durch sterische Hinderung bedingt sei, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht mehr aufrechterhalten werden. Selbst bei Vorliegen einer Bootform in **1b** kann man aus Modellen keine sterische Hinderung ableiten.

Wir schließen aus den Röntgenstrukturuntersuchungen, daß die Energieunterschiede zwischen der Sessel-, Boot- und planaren Ringkonformation des  $B_2N_4$ -Rings der Pyrazabole gering sind und die im festen Zustand auftretenden im wesentlichen durch Packungseffekte bestimmt werden. In Lösung wird man daher nur das „zeitliche Mittel“ beobachten; dies entspricht den Ergebnissen von NMR-Untersuchungen an Pyrazabolen<sup>8-10</sup>.

Die vorliegende Untersuchung wurde weitgehend am Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt. Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung des NMR-Spektrometers und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der Arbeiten des einen von uns (H. N.). K. N. dankt der *University of Kentucky* für ein „sabbatical leave“, durch das die vorliegende Arbeit zustande kam. Für experimentelle Mithilfe bei den NMR-Messungen und massenspektrometrischen Untersuchungen danken wir Fräulein Dipl.-Chem. H. Bauer, Frau E. Kieseewetter und Frau D. Ewald.

## Experimenteller Teil

Die untersuchten Pyrazabole standen zur Verfügung oder wurden nach Literaturangaben (**1a**<sup>27</sup>), **1b**, **1i**<sup>10</sup>), **1k**<sup>28</sup>) dargestellt. <sup>10</sup>BBr<sub>3</sub> erhielten wir nach Lit.<sup>29</sup>). Es enthielt 92,3% <sup>10</sup>B.

NMR-Spektren: Varian XL 200 bzw. Bruker WP 200 mit Multikernsonde; Standards: Tetramethylsilan (intern <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), Diethylether-Bortrifluorid (Kapillare intern, <sup>11</sup>B) oder extern gegen C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Standard gemessene Signalfrequenzen. – Massenspektren: Hitachi-Perkin-Elmer RMU-7, Varian CH 7. – Röntgenstrukturuntersuchungen: Syntex P3; Strukturösungen mit den Programmen XTL oder SHELX. Zeichnungen mit Nicolet-Plotter.

*4-(1-Pyrazolyl)pyrazabol (1e)*: Eine äquimolare Mischung von Pyrazabol (**1a**) und Pyrazol wird so lange auf dem Ölbad erhitzt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet ist; hierbei wird nahezu die berechnete Menge H<sub>2</sub> aufgefangen. Das erhaltene Öl wird 6 h auf 50 °C/1 Torr erwärmt und Flüchtigtes abgezogen, der Rückstand anschließend kurzwegdestilliert (Ölbad ca. 130 °C). Eine mittlere Fraktion wird gesammelt und mit dem gleichen Volumen Chloroform 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem wird das CHCl<sub>3</sub> abgedampft. **1e** bleibt als farbloses Öl in ca. 20proz. Ausb. zurück. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.75$  (s, 1), 7.65 (d, 1,  $J(\text{HH}) = 1.8$  Hz), 7.54 (d, 2,  $J(\text{HH}) = 2.1$ ), 7.21 (d, 2,  $J(\text{HH}) = 2.4$ ), 6.30 (unsymm. s, 1), 6.11 (unsymm. t von zwei überlagerten d, 2), 4.5 (1), 3.7 (2). – <sup>11</sup>B-NMR:  $\delta = -3.1$  (d,  $J(\text{BH}) = 125$  Hz),  $-8.8$  (t,  $J(\text{BH}) = 109$ ). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta = 141.0$  (<sup>1</sup> $J(\text{CH}) = 183$ , <sup>2</sup> $J(\text{CH}) = 7$  Hz, 1 C), 134.7 ( $J(\text{CH}) = 190$ , 2 C), 134.4 (1 C), 134.2 (<sup>1</sup> $J(\text{CH}) = 192$ , <sup>2</sup> $J(\text{CH}) = 7$ , 2 C), 104.9 (<sup>1</sup> $J(\text{CH}) = 182$ , <sup>2</sup> $J(\text{CH}) = 8.6$ , 2 C), 104.1 (<sup>1</sup> $J(\text{CH}) = 176$ , <sup>2</sup> $J(\text{CH}) = 10$ , 1 C). – Die <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C-NMR-Signale bei 7.75/141.0, 7.65/134.4 und 6.30/104.1 gehören jeweils zusammen und sind der terminalen Pyrazolyl-Gruppe zuzuordnen, während die Signale bei 7.54/134.7, 7.21/134.2 und 6.11/104.9 den verbrückenden

Pyrazoleinheiten zugehören. – 15-eV-Massenspektrum: Nur zwei intensive Ionenpeaks in den Bereichen  $m/e = 226 - 223$  und  $159 - 157$ .

$C_9H_{12}B_2N_6$  (225.9) Ber. C 47.86 H 5.36 B 9.75 N 37.21

Gef. C 47.71 H 5.33 B 9.59 N 37.13 Molmasse 226 (MS)

#### 4,4,8,8-Tetrabrompyrazabol (**1d**)

a) Zu 340 mg **1a** (2.1 mmol) in 20 ml  $CH_2Cl_2$  tropfte man unter Rühren 780 mg  $BBr_3$  (3.1 mmol) in 30 ml  $CH_2Cl_2$ . Unter Gasentwicklung entstand ein farbloser Niederschlag. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß verjagte man alles Flüchtige i. Vak., schlammte den Rückstand in Hexan auf und filtrierte ab. Nach Umlösen aus Chlorbenzol Ausb. 600 mg **1d** (60%), Schmp. 291 – 300°C (Lit.<sup>1)</sup> 291 – 293°C).

b) Wie unter a) brachte man 450 mg **1c** (1.5 mmol) mit insgesamt 1.2 g  $BBr_3$  (4.8 mmol) in 15 ml  $CH_2Cl_2$  (in drei gleichen Chargen) zur Reaktion. Nach 1 h Reaktion wurde alles Flüchtige entfernt, der Rückstand mit 20 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt und dann erneut mit  $BBr_3$  umgesetzt. Umkristallisieren aus Chlorbenzol lieferte  $\approx 450$  mg ( $\approx 60\%$ ) fast reines **1d**, Schmp. 285 – 290°C.

c) Wie unter a) wurden 380 mg **1h** (1.1 mmol) mit 930 mg  $BBr_3$  (3.7 mmol) in insgesamt 30 ml  $CH_2Cl_2$  umgesetzt. Es bildete sich sofort ein kristalliner Niederschlag. Umlösen aus Chlorbenzol brachte 320 mg **1d** (75%) vom Schmp. 299 – 305°C.

d) Ausgehend von 100 mg **1i** in  $CHCl_3$  führte die Reaktion mit 0.4 ml  $BBr_3$  in 10 ml  $CHCl_3$  zu einem **1d**-Niederschlag vom Schmp. 295 – 300°C. In der Lösung des von Flüchtigem befreiten Produkts fand sich nur das  $^{11}B$ -NMR-Signal von **1d** bei  $\delta^{11}B = -7.0$  (in  $CDCl_3$ ).

$C_6H_6B_2Br_4N_4$  (475.4) Ber. C 15.16 H 1.27 N 11.79 Gef. C 16.07 H 1.42 N 11.83

**4-Brompyrazabol:** Eine Lösung der Verbindung wurde erhalten bei der Umsetzung von 600 mg **1a** (3.75 mmol) mit 0.12 ml  $BBr_3$  in 20 ml  $CH_2Cl_2$ . Nach Verjagen von Diboran und Lösen des Festproduktes in  $C_6D_6$  zeigte das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum nur zwei Signale:  $\delta^{11}B = -6.5$  ( $^1J(BH) = 140.5$  Hz, d),  $-8.4$  ( $^1J(BH) = 111$  Hz, t). Das 4-Brompyrazabol wurde nicht weiter charakterisiert.

**2,4,6-Tribrompyrazabol (2d):** Zu einer Lösung von 630 mg **2c** (1.98 mmol) in 10 ml  $CH_2Cl_2$  tropfte man 167 mg  $BBr_3$  (0.66 mmol) in 10 ml  $CH_2Cl_2$ . Es bildete sich eine geringe Menge eines unlöslichen Produkts, das auch beim Kochen unter Rückfluß nicht ganz in Lösung ging. Nach Abritzen der Lösung und Einengen auf  $\approx 10$  ml kristallisierten in 3 d 10 mg (1.3%) **2d** in klaren Stäbchen, Schmp. 225°C. Nach Abziehen des Flüchtigen blieben 660 mg nicht ganz reines **2d** zurück. –  $\delta^{11}B = -6.5$  ( $^1J(BH) = 140.5$  Hz),  $-8.4$  ( $^1J(BH) = 111$  Hz).

$C_6H_7B_2Br_3N_4$  (396.5) Ber. C 18.18 H 1.78 N 14.13 Gef. C 16.87 H 1.99 N 14.42

**cis-4,8-Dibrom-2,6-dichlorpyrazabol (2b):** 350 mg (1.5 mmol) **2a**, gelöst in 15 ml  $CH_2Cl_2$ , wurden mit 253 mg  $BBr_3$  (1.0 mmol) in 5 ml  $CH_2Cl_2$  unter Rühren umgesetzt. Nach Abziehen alles Flüchtigen und Aufnehmen in  $CH_2Cl_2$  zeigte die Lösung im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum nur ein Dublett. Nach Überschichten der Lösung mit dem gleichen Volumen Hexan kristallisierten in 3 d glasartige Nadeln und Plättchen. Ausb. 130 mg (22%), Schmp. 186 – 190°C. – IR:  $\nu_{BH} 2530, 1725$   $cm^{-1}$ . –  $\delta^{11}B = -7.4$  ( $^1J(BH) = 150$  Hz) in  $CH_2Cl_2/C_6D_6$ .

$C_6H_6B_2Br_2Cl_2N_4$  (386.5) Ber. C 18.65 H 1.56 N 14.50 Gef. C 18.98 H 1.86 N 14.56

**4-Brom-4,8,8-triethylpyrazabol (1o):** Zu 1.0 g  $BBr_3$  (3.98 mmol) in 5 ml  $CH_2Cl_2$  fügte man eine Lösung von 403 mg **1k** (1.48 mmol). Nach 1 d hatten sich klare, stark lichtbrechende Kristalle gebildet. Sie wurden aus wenig  $CH_2Cl_2$  umgelöst. Ausb. 300 mg (63%), Schmp. 202 – 215°C.

$C_{12}H_{21}B_2BrN_4$  (373.7) Ber. C 44.50 H 6.56 N 18.09 Gef. C 43.50 H 6.21 N 16.91

**4-Brom-4,8,8-tris(methylthio)pyrazabol (11):** 300 mg **1h** (0.87 mmol) in 15 ml  $CH_2Cl_2$  wurden mit 73 mg  $BBr_3$  (0.3 mmol) in 5 ml  $CH_2Cl_2$  umgesetzt. Nach 2 h wurde Flüchtiges i. Vak. verjagt

und der Rückstand aus wenig Benzol umgelöst. Die Kristalle von **11** (100 mg, 30 %) wurden mit Hexan gewaschen. Aus dem Filtrat kristallisierte weiteres **11** (30 mg). Schmp. 208–210°C. –  $\delta^{11}\text{B} = -2.17, -7.16$  (1:1).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{B}_2\text{BrN}_4\text{S}_3$  (377.0) Ber. C 28.68 H 4.01 N 14.86 Gef. C 28.11 H 3.86 N 14.68

#### NMR-Versuche

Das Pyrazabol wurde in ein 5-mm-NMR-Röhrchen eingewogen, dann wasserfreies  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugefügt und seine Masse bestimmt. Nach Einfrieren und Evakuieren kondensierte man  $^{10}\text{BBr}_3$  auf. Das abgeschmolzene NMR-Röhrchen wurde nun zur Bestimmung der Masse des einkondensierten Borbromids gewogen. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen erfolgten unmittelbar nach dem Auftauen. Nach etwa 30 min waren – mit Ausnahme des Tetraethylderivats – keine wesentlichen Änderungen in den  $\delta$ -Werten und den Intensitäten mehr erkennbar. Die  $^{10}\text{B}$ -NMR-Messungen erfolgten meist 1 h nach Beginn der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen.

*Umsetzung von 1c mit  $^{10}\text{BBr}_3$* : Ansatz: 57 mg **1c** (0.19 mmol), 67 mg  $^{10}\text{BBr}_3$  (0.26 mmol), 670 mg  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . –  $^{11}\text{B}$ -NMR (nach Auftauen):  $\delta = 46.2$  (sehr schwach), 2.1, –2.1, –7.0 (Intensitätsverhältnis: 1:2.3:1). – Nach 10 min:  $\delta = 46.5$  (sehr schwach), 2.1, –2.0, –7.0 (1:2.5:1.5). – Nach 7 Tagen:  $\delta = 46.1, 44.4, 42.3$  (1:0.5:0.1), 1.7, –2.4, –7.1 (1:3:1.5). Bereits kurz nach dem Auftauen hatte sich ein Niederschlag gebildet, dessen Menge nach 1 Woche um 25 % zugenommen hatte. –  $^{10}\text{B}$ -NMR (1 h nach Reaktionsbeginn):  $\delta = 45.2, 44.1, 42, 40$  (Gesamtintensität von  $\text{BCl}_3, \text{Cl}_2\text{BBr}, \text{ClBBR}_2, \text{BBr}_3$ : 10); 2.1, –2.3, –7.2 ( $\text{Cl}_2\text{BN}_2, \text{ClBrBN}_2, \text{Br}_2\text{BN}_2$ -Gruppe, Gesamtintensität 0.12).

*Umsetzung von 1a mit  $^{10}\text{BBr}_3$* : Ansatz: 63 mg **1a** (0.76 mmol), 106 mg  $^{10}\text{BBr}_3$  (0.42 mmol), 420 mg  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . –  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $^1\text{H}$ -entkoppelt, nach Auftauen):  $\delta = 18.7, 12.3$  (schwach), –2.4 (sehr schwach), –6.5 (d,  $^1J(\text{BH}) = 139$  Hz) (Intensitätsverhältnis  $\approx 6:1$  für die Signale bei 18.7 und –6.5 ppm); es bildete sich praktisch kein Niederschlag. Während 2 h keine weitere Intensitätsänderung. – Nach 7 Tagen: Signale bei  $\delta = 18.8, 17.8, 14.3, 13.5, 12.3$  (Gesamtintensität 1; die Signale bei 18.8 und 12.3 stehen im Verhältnis 1:1 und sind  $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$  zuzuordnen), –6.6, –7.1 (Gesamtintensität 9.4). Das –6.6-Signal hat an Intensität gewonnen. –  $^{10}\text{B}$ -NMR (20 min nach Auftauen):  $\delta = 18.7$  [ $^1J(^{10}\text{BH}) = 54.7, ^1J(^{10}\text{BH}_{\text{br}}) = 17.6$  Hz (td)], 17.8, 14.3, 13.5, 12.4 [ $^1J(\text{BH}_i) = 46.9, ^1J(\text{BH}_{\text{br}}) = 13.7$  Hz (tt)], –6, –7.1. Intensitäten der beiden Signalgruppen 1:0.26.

*Umsetzung von 1h mit  $^{10}\text{BBr}_3$* : Ansatz: 60 mg **1h** (0.17 mmol), 66 mg  $^{10}\text{BBr}_3$  (0.26 mmol), 364 mg  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Es bildete sich rasch ein Niederschlag. –  $^{11}\text{B}$ -NMR (nach Auftauen):  $\delta = 60.9, 56.8$  (schwach, 1:4,  $\text{BS}_3, \text{BS}_2\text{Br}$ -Gruppe), 8.1 (sehr schwach,  $(\text{RS})_2\text{BN}_2$ -Gruppe); –0.3, –2.2, –7.1 (Intensitätsverhältnis 10:1:8). Nach 1 d betrug das Intensitätsverhältnis der Signale bei 60 ppm 1:1, das –7.1-Signal war intensiver geworden. Wegen des Niederschlages sind die Intensitäten jedoch nicht aussagekräftig. – Im  $^{10}\text{B}$ -NMR-Spektrum lagen 15 min nach Reaktionsbeginn sehr starke Signale bei  $\delta = 60.9$  ( $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ ) und 56.8 ( $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{BBr}$ ) (3:4) vor sowie sehr schwache Signale bei  $\delta = -6.1$  und –7.1 (Intensitätsverhältnis der Signalgruppen 13:1). Das 60.9-ppm-Signal gewann im Laufe der Zeit an Intensität.

*Umsetzung von 1i mit  $\text{BBr}_3$* : Ansatz: 139.5 mg **1i** (0.41 mmol), 90.0 mg  $\text{BBr}_3$  (0.36 mmol), 339.5 mg  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Bei der Reaktion bildete sich ein Niederschlag.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum:  $\delta^{11}\text{B} = 63.6$  breit ( $\text{BS}_3$ ), 58.4 scharf ( $\text{BS}_2\text{Br}$ ) (2:1), 8.5, 8.0 (Schulter), –1.1, –6.7, –7.1. Nach 6 Tagen lag nurmehr ein breites Signal bei  $\delta = 8.2$  vor, neben schärferen bei –1 und –7.1 (6:1:6), die  $\text{S}_2\text{BN}_2, \text{SBrBN}_2$ - und  $\text{Br}_2\text{BN}_2$ -Gruppierungen entsprechen.

*Kristallstrukturbestimmungen* <sup>21)</sup>

Die Einkristalle wurden in Lindemannröhrchen fixiert und am Diffraktometer optisch justiert. Nach Rotationsaufnahmen wurden aus 15–25 zentrierten Reflexen die Orientierungsmatrix und die Dimensionen der Elementarzelle bestimmt und über Axialphotos gesichert. Angaben zur Datensammlung enthält Tab. 1.

**4,4:8,8-Bis(ethylendithio)pyrazol (1i):** Mit einem Teildatensatz (1072 symmetrieunabhängige Reflexe) führte die beste MULTAN-Lösung zu einer *E*-Map, der 14 Atomlagen entnommen werden konnten. Eine Fourier-Synthese wies die restlichen 7 Nichtwasserstoffatome aus. Die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren konvergierte bei  $R = 0.103$ , mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde  $R = 0.06$  erreicht. Mit vollem Datensatz und den ermittelten Ortsparametern der Atome konvergierte die Verfeinerung bei  $R = 0.057$ . Einer Differenz-Fourier-Synthese konnten nun 7 H-Atomlagen entnommen werden, die restlichen einer weiteren Differenz-Fourier-Synthese. Mit fixiertem  $B = 6$  für die H-Atome wurde das abschließende  $R$  von 0.034 in sieben Cyclen erreicht.

**4,4,8,8-Tetrakis(methylthio)pyrazol (1h):** Die beobachteten Auslöschungen ( $hkl$  mit  $h + k = 2n$ ,  $00l$  mit  $l = 2n$ ) entsprechen den Raumgruppen  $Cc$  und  $C2/c$ . In der Raumgruppe  $Cc$  lieferte die beste MULTAN-Lösung die Lagen der S-Atome; aus der Fourier-Synthese folgten dann die aller Nichtwasserstoffatome. Bei Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren wurde  $R = 0.09$  bei eingeschränktem Datensatz erreicht, mit vollem Datensatz hingegen 0.105. Nach Umstellung auf  $B_{ij}$ -Werte sank  $R$  nach 6 Verfeinerungszyklen auf 0.063. Nun wies die Differenz-Fourier-Synthese die 6 Pyrazol-H-Atome aus. Weitere 7 H-Atome folgten nach weiterer Verfeinerung. Die restlichen H-Lagen wurden berechnet. Mit freigegebenen H-Atomlagen schloß die Verfeinerung bei  $R = 0.031$ .

Bei der Strukturlösung in der Raumgruppe  $C2/c$  gingen wir von den Lagen der beiden nicht-äquivalenten S-Atome aus. Die Verfeinerung verlief problemlos und schloß bei  $R_1 = 0.034$  ab. Da der  $R$ -Wert unter Einschluß aller Reflexe bei  $R_2 = 0.031$  lag und die Abweichung des Moleküls in der Raumgruppe  $Cc$  von einer  $C_2$ -Punktsymmetrie minimal war, geben wir der Lösung in der höher symmetrischen Raumgruppe den Vorzug.

**4,8-Dibrom-2,6-dichlorpyrazol (2b):** Die Struktur wurde mit den SHELX-Programmen und einem empirisch auf Absorption korrigierten Datensatz gelöst. Direkte Methoden lieferten die Lage der Brom- und Chloratome; nach Verfeinerung ihrer Ortskoordinaten folgten aus einer Fourier-Synthese alle Nichtwasserstoffatomlagen. Nach isotroper und anisotroper Verfeinerung waren die H-Atomlagen der borständigen Wasserstoffe einer Differenz-Fourier-Synthese zu entnehmen; die der CH-Wasserstoffe wurden berechnet. Die Verfeinerung schloß mit  $R = 0.105$  und  $R_w = 0.055$  für alle Daten ab.

**4,4,8,8-Tetrachlorpyrazol (1c):** Die systematischen Auslöschungen entsprechen den Raumgruppen  $C2$ ,  $Cm$  und  $C2/m$ . Die Strukturlösung begannen wir in  $Cm$  und lokalisierten die Cl-Atome über eine Patterson-Synthese. Aus der Fourier-Synthese folgten alle Lagen der Nichtwasserstoffatome, die mit anisotropen Temperaturfaktoren bis  $R = 0.055$  verfeinert wurden. Nach Lokalisierung der H-Atomlagen und weiterer Verfeinerung bis zur Konvergenz wurde  $R = 0.035$  erreicht (13 Atome, 76 Parameter). – Die in der Raumgruppe  $Cm$  erhaltenen Ortsparameter der Nichtwasserstoffatome wurden für die Raumgruppe  $C2/m$  umgerechnet. Die Verfeinerung unter Einschluß der H-Atomlagen (7 Atome, 44 Parameter) konvergierte bei  $R = 0.036$ . – Für die Rechnungen in der Raumgruppe  $C2$  übernahmen wir die Lagen der symmetrieäquivalenten Atome aus  $C2/m$ . Die Verfeinerung (12 Atome, 83 Parameter) schloß mit  $R = 0.034$  ab. Da bei Rechnungen in den Raumgruppen  $C2$  und  $Cm$  ein kaum von der Planarität abweichendes Pyraza-

bolgerüst erkennbar war und vergleichbare  $R$ -Werte erreicht wurden, sehen wir die Lösung in der Raumgruppe  $C2/m$  als die richtige an.

**4,8-Diphenyl-4,8-di-1-pyrazolylpyrazol (1p):** Aus der besten MULTAN-Lösung ließen sich die Lagen des Boratoms und der Atome von zwei Fünfringen entnehmen, während der Phenylring nicht eindeutig lokalisiert werden konnte. Die C-Atome dieses Rings folgten aus Fourier-Synthesen. Die dem borständigen N-Atom benachbarten Atome im Pyrazol-Substituenten wurden zunächst als C-Atome in die Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren einbezogen. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für den Pyrazolring und isotropen für die restlichen 8 Atome schloß mit  $R = 0.29$ . Nun ließen sich weitere 3 C-Atome der Phenylgruppe erkennen und aus den Abständen im 1-Pyrazolyl-Substituenten das N-Atom zuordnen. Eine Differenz-Fourier-Synthese beim Stand von  $R = 0.12$  zeigte die Lagen aller H-Atome (außer H7) eindeutig auf. Mit zunächst fixierten Ortsparametern, danach mit freien (und  $B = 4.0$ ) führte die Verfeinerung bis zu  $R = 0.074$ . Die Differenz-Fourier-Synthese wies nun H7 aus; ein Peak etwa gleicher Elektronendichte und Abstands fand sich bei N6. Dies legte eine statistische Fehlordnung der an N5 gebundenen Atome nahe. Mit einer Besetzungszahl von 0.5 für C7, C7', H7, H7', N5 und N5' ergab sich ein  $R$  von 0.061. Die Tabellenwerte entsprechen diesem Stand. Die Verfeinerung mit dem genannten Besetzungsgrad führte zwar zu  $R = 0.05$ , aber zu zu langen N5–C7- und N5–N6- bzw. zu zu kleinen N5–C7'- und N5–N5'-Abständen.

- 1) S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3165 (1967).
- 2) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 23, Borverbindungen, Teil 5, Springer, Berlin 1975.
- 3) S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1842 (1966).
- 4) S. Trofimenko, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4984 (1967).
- 5) Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 48, Borverbindungen, Teil 15, Springer, Berlin 1977.
- 6) N. A. Alcock und J. F. Sawyer, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 2899 (1974).
- 7) E. M. Holt, S. L. Tebben und S. L. Holt, Acta Crystallogr., Sect. B **33**, 1986 (1977).
- 8) D. F. Rendle, A. Storr und J. Trotter, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2252.
- 9) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 3070 (1974).
- 10) C. E. May, K. Niedenzu und S. Trofimenko, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 220 (1978).
- 11) T. G. Hodgkins, K. Niedenzu, K. S. Niedenzu und S. S. Seelig, Inorg. Chem. **20**, 2097 (1981).
- 12) J. W. Layton, K. Niedenzu und S. L. Smith, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 13) D. F. Gaines und R. Schaeffer, J. Phys. Chem. **68**, 955 (1964).
- 14) Hierunter verstehen wir einen Substituentenaustausch an cyclischen Bor-Verbindungen, der ohne Ringöffnung erfolgt [H. Nöth, R. Staudigl und T. Taeger, Chem. Ber. **114**, 1157 (1981)]. Er wurde bei Bor-Schwefel-Heterocyclen [H. Nöth und R. Staudigl, Chem. Ber. **115**, 3011 (1982), vgl. die dort zitierten Arbeiten] sowie bei Borazinen (K. Anton, Dipl.-Arbeit, Univ. München 1978) eingehend studiert. Im hier untersuchten Fall liegt im Gegensatz zu den vorgenannten Systemen tetrakoordiniertes Bor vor. Dies muß zwangsläufig zu unterschiedlichen Zwischenstufen führen. Insofern beschreibt der Term „exocyclisch“ oder „endocyclisch“ nur den Befund, daß im Zuge der Substitution der Ring intakt bleibt oder geöffnet wird.
- 15) Pyrazabole dieses Typs sind bisher unbekannt. **5** ist ein Isomeres von **1n**; letzteres dürfte die thermodynamisch stabilere Verbindung sein.
- 16) M. F. Lappert, M. R. Litzow, J. B. Pedley, T. R. Spalding und H. Nöth, J. Chem. Soc. A **1971**, 383.
- 17) Aus den NMR-Daten kann man ableiten, daß keine großen Unterschiede in der Geschwindigkeit der Substitution von Cl gegen Br an einer  $Cl_2BN_2$ - bzw. einer  $BrClBN_2$ -Gruppe besteht. Eine chromatographische Trennung der Komponenten aus einem Gemisch in Abwesenheit von Agentien, die den Substituentenaustausch fördern, scheint aber möglich.
- 18) K. M. Harmon und F. E. Cummings, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1751 (1962).
- 19) Kationen des Bors der Koordinationszahl 3 sind noch wenig untersucht [T. D. Coyle und F. G. A. Stone, Prog. Boron Chem. **1**, 83 (1964)]. **6** ähnelt dem Kation, das bei der Umsetzung von Pyridin-Bortrichlorid mit Aluminiumchlorid entsteht. G. E. Ryschkevitch und J. W. Wiggins, J. Am. Chem. Soc. **92**, 1790 (1970).

- <sup>20)</sup> In 2,6-Dibrom-4,4,8,8-tetraethylpyrazol liegen nicht nur längere BN-Abstände vor, sondern mit 167 (7) – 172 (6) auch augenscheinlich stärker differenzierte<sup>7)</sup>.
- <sup>21)</sup> Die Daten der Strukturbestimmungen sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50253, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>22)</sup> In den Tabellen und Abbildungen werden die Atome in der Weise bezeichnet, wie sie für **1i** gewählt wurden. Angegeben sind aber nur die Abstände und Winkel für die asymmetrische Einheit.
- <sup>23)</sup> **1i** kristallisiert im rhombischen System mit  $a = 1615.1$ ,  $b = 1193.1$  und  $c = 826.3$  pm,  $Z = 4$ . Nach der vorläufigen Kristallstrukturbestimmung liegt der  $B_2N_4$ -Sechsring des Pyrazol-Systems in der Bootkonformation vor. Die Methylthio-Gruppen sind ähnlich abgewinkelt wie in **1h**.
- <sup>24)</sup> *H. Nöth, R. Staudigl und W. Storch*, Chem. Ber. **114**, 3024 (1981).
- <sup>25)</sup> BN-Abstände in Addukten  $R_3NBX_3$  nehmen in der Reihe  $X = R > F > Cl > Br$ , d. h. zunehmender Lewis-Acidität von  $BX_3$ , von 167 auf 154 pm ab.
- <sup>26)</sup> Siehe u. a. *D. A. Johnson, W. C. Deere und A. W. Cordes*, Acta Crystallogr., Sect. B **37**, 2220 (1981); *W. Stallings, M. Nelson und E. E. Schweizer*, ebenda **37**, 2175 (1981).
- <sup>27)</sup> *S. Trufimenko*, Inorg. Synth. **12**, 99 (1970).
- <sup>28)</sup> *F. Alan und K. Niedenzu*, J. Organomet. Chem., im Druck, erhalten aus Pyrazol und (Dimethylamino)diethylboran.
- <sup>29)</sup> *H. Nöth und R. Staudigl*, Inorg. Synth. **21**, 106 (1982).

[210/82]