

Chem. Ber. 119, 2261–2271 (1986)

Beiträge zur Chemie des Bors, 174¹⁾

Isomerisierung von 2,3-Dihydro-1,4,2,3-dithiadiborin-, 1,4,2,3-Dithiadiborinan- und 2,3-Dihydro-1,4,2,3- benzodithiadiborin-Derivaten

Heinrich Nöth* und Hans Pommerening

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

Eingegangen am 28. Januar 1986

Die im Titel genannten sechsgliedrigen Ringsysteme mit $\overline{\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{B}-\text{B}}$ -Gerüst lagern bei höherer Temperatur in fünfgliedrige Ringe mit $\overline{\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{B}}$ -Gerüst unter Erhaltung der B–B-Bindung um. In Konkurrenz zu dieser Isomerisierung tritt eine Redoxdisproportionierung, die mit länger werdender C–C-Bindung (vgl. die Reihe $6 < 8 < 15$) der Isomerisierung den Rang abläuft. Nur eine der beiden Dimethylamino-Gruppen von 2-[Bis(dimethylamino)boryl]-1,3,2-dithiaborol (7a) kann elektrophil gegen ein Halogenatom substituiert werden.

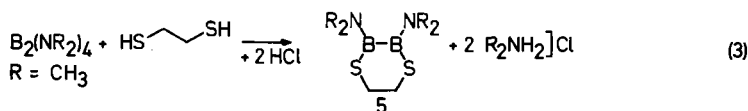
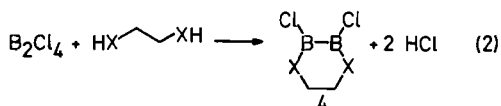
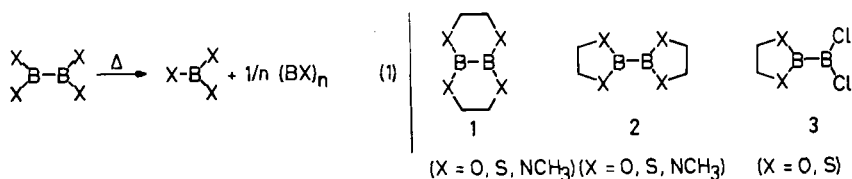
Contributions to the Chemistry of Boron, 174¹⁾

Isomerisation of 2,3-Dihydro-1,4,2,3-dithiadiborine, 1,4,2,3-Dithiadiborinane,
and 2,3-Dihydro-1,4,2,3-benzodithiadiborine Derivatives

The six-membered title ring systems with a $\overline{\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{B}-\text{B}}$ ring skeleton isomerize on heating into derivatives consisting of the five-membered $\overline{\text{S}-\text{C}-\text{C}-\text{S}-\text{B}}$ ring skeleton while retaining the boron to boron bond. A redox disproportionation competes with the isomerisation, and becomes increasingly important as the C–C bond length of the six-membered rings ($6 < 8 < 15$) increases. Only one of the two dimethylamino groups of 2-[bis(dimethylamino)boryl]-1,3,2-dithiaborole (7a) can be replaced by a halogen atom in electrophilic displacement reactions.

Die Neigung zur Disproportionierung nach Gl. (1) charakterisiert viele Diboran(4)-Derivate²⁾. In Abhängigkeit vom Substituenten erfolgt sie entweder sehr langsam ($X = \text{NR}_2$) oder sehr rasch ($X = \text{H}$)³⁾. Ist die Diboran(4)-Einheit Teil eines Ringsystems, dann besteht zusätzlich die Möglichkeit zur Isomerisierung. Shore et al.⁴⁾ haben bereits darauf hingewiesen, daß bei Umsetzungen von B_2Cl_4 mit 2 mol 1,2-difunktionellen Ethanen die Bicyclo[4.4.0]decan-Derivate 1 und/oder ihre Bicyclopentyl-Isomeren 2 entstehen können. Die durch Transaminierung von $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ mit 2 mol *N,N'*-Dimethylethylendiamin entstehende Verbindung⁵⁾ ist identisch mit dem aus B_2Cl_4 und $\text{MeHN}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHMe}$ ⁴⁾ bzw. durch Enthaloogenierung von 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin⁶⁾ erhaltenen Diboran(4)-Derivat, das röntgenstrukturanalytisch eindeutig als eine Ver-

bindung vom Typ 2 charakterisiert wurde⁷⁾. Auch die aus $B_2(NMe_2)_4$, HCl und 1,1,2,2-Tetramethylglycol⁸⁾ dargestellte Diboran(4)-Verbindung besitzt nicht die Struktur des Isomeren 1, wie sie für die Glycol-Verbindung $B_2(O_2C_2H_4)_2$ vorgeschlagen worden war⁴⁾, sondern die des Isomeren⁸⁾. Diese Ergebnisse legen nahe, daß die Isomeren 2 thermodynamisch stabiler als die Isomeren 1 sind.

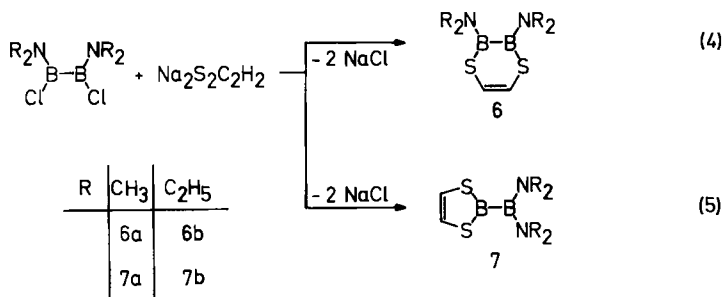


Sechsring-Systeme mit Dibor-Gerüst sind mit Sicherheit die Reaktionsprodukte der Gl. (2), da diese Verbindungen nur ein einziges ¹¹B-NMR-Signal aufweisen⁴⁾, während für ihre Isomeren deren zwei zu erwarten sind. Gleiches gilt auch für das nach Gl. (3) zugängliche 2,3-Bis(dimethylamino)-1,4,2,3-dithiadiborinan (5)⁴⁾, dessen weitere Umsetzung mit HCl und 1,2-Ethandithiol zum Bicyclus 1 (X = S) führen soll. Verbindungen vom Typ 5 schienen uns zur Untersuchung des oben angesprochenen Isomerieproblems geeignet.

2,3-Bis(dialkylamino)-2,3-dihydro-1,4,2,3-dithiadiborin (6) und 2-[Bis(dialkylamino)boryl]-1,3,2-dithiaborol (7)

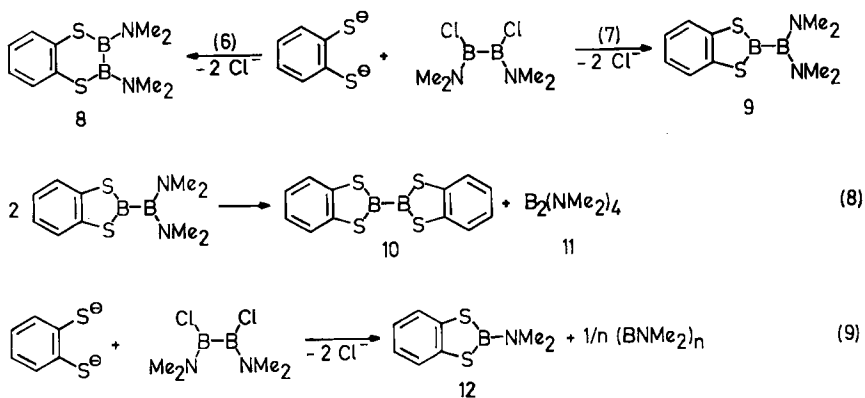
2,3-Dihydro-1,4,2,3-dithiadiborine 6 sollten als 6π-Elektronen-Systeme wie die 1,3,2-Dithiaborole 7⁹⁾ eine hohe Bildungstendenz aufweisen. In Analogie zur Synthese von 7-Derivaten⁹⁾ wurde deshalb $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ mit dem Na-Salz von *cis*-1,2-Ethylendithiol¹⁰⁾ nach Gl. (4) umgesetzt. In siedendem Toluol¹¹⁾ entsteht aber nicht 6a, sondern nach Gl. (5) sein Isomeres 7a. Im Gegensatz dazu liefert die Umsetzung mit dem weniger reaktiven $B_2(NEt_2)_2Br_2$ das Sechsring-Isomere 6b (83%) neben 7b (17%). Dreitägiges Erhitzen dieses Gemisches in Benzol überführt 6b weitgehend in 7b. Die Isomerisierung wird jedoch von einer Redoxdisproportionierung begleitet, da etwa 5% 2-(Diethylamino)-1,3,2-dithiaborol ¹¹B-NMR-spektroskopisch nachweisbar sind. Dieses Ergebnis legt nahe, daß auch die Umsetzung von $B_2(NMe_2)_2Cl_2$ mit $Na_2S_2C_2H_2$ zunächst 6a liefert, das aber rascher als 6b der Isomerisierung unterliegt. Die geringere Isomerisierungsgeschwindigkeit von 6b

im Vergleich zu **6a** führen wir auf den größeren sterischen Effekt der Diethylamino-Gruppe zurück.



2,3-Bis(dimethylamino)-2,3-dihydro-1,4,2,3-benzodithiadiborin (**8**) und 2-[Bis(dimethylamino)boryl]-1,3,2-benzodithiaborol (**9**)

Die Umsetzung des Na- oder Pb-Salzes von *o*-Benzoldithiol mit 1,2-Bis(dimethylamino)dibordichlorid sollte nach Gl. (6) zur Sechsring-Verbindung **8** führen. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$ reagierte erst in siedendem Benzol, das Bleisalz $\text{PbS}_2\text{C}_6\text{H}_4$ erst in siedendem Toluol mit für präparative Zwecke hinreichender Geschwindigkeit⁽¹⁾. ¹¹B-NMR-spektroskopisch ließ sich jedoch kein **8**, auch nicht als Intermediat, nachweisen. Als Hauptprodukt entsteht vielmehr sein Isomeres **9**; außerdem bilden sich 2-(Dimethylamino)-1,3,2-benzodithiaborol (**12**), Tetrakis(dimethylamino)diboran (**11**) sowie 2,2'-Bi-1,3,2-benzodithiaborol (**10**). Die beiden letztgenannten Diboran(4)-Derivate könnten durch Substituentenaustausch nach Gl. (8) aus **9** hervorgehen. Dafür spricht, daß sie angenähert im Molverhältnis 1:1 in Lösung nachweisbar sind. **12** resultiert bei der Redoxdisproportionierung im Zuge der Umsetzung nach (9).

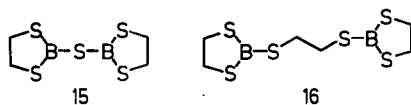
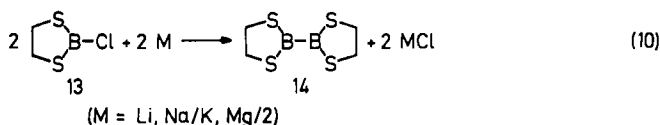


Aus dem Reaktionsgemisch konnte **10** mit $\approx 10\%$ Ausbeute isoliert werden; die Trennung von **9** und **12**, z. B. durch fraktionierende Sublimation, gelang jedoch nicht.

2,3-Bis(dimethylamino)-1,4,2,3-dithiadiborinan (17) und seine Zersetzung

Welch und Shore⁴⁾ versuchten bereits die Frage zu klären, ob bei der Thiolyse von $B_2(NMe_2)_4$ (in Gegenwart von HCl) oder B_2Cl_4 mit 1,2-Ethandithiol das Isomere **1** oder das Isomere **2** ($X = S$) entsteht. Sie wiesen der entstehenden Verbindung die Struktur **1** zu, ohne detailliert Gründe anzugeben.

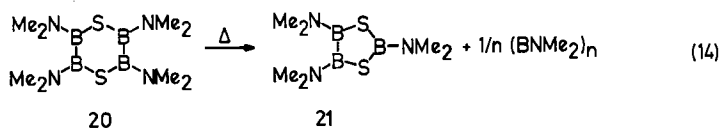
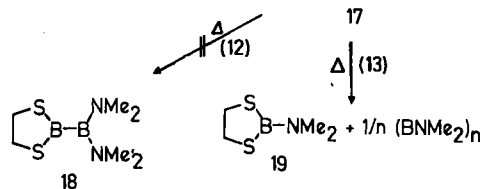
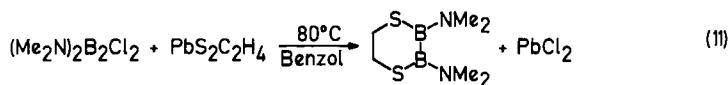
Bei der Enthalogenerierung von 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan (**13**) konnte kein reines **1** ($X = S$) dargestellt werden⁴⁾. Bei einer Reaktion nach Gl. (10) sollte man das Isomere **14** erwarten. Dieses entstand bei unseren Untersuchungen jedoch weder bei der Enthalogenerierung mit Li-Staub, noch mit Magnesium oder Na/K-Legierung. Aus den Reaktionslösungen ließ sich die Verbindung **15** in reiner Form gewinnen, während **16** mit **15** verunreinigt erhalten wurde.



Da sich Reaktivität und Bindungsstärke der BCl-Bindung nur wenig von der BS-Bindung unterscheiden, wird bei der Einwirkung der Metalle zur Enthalogenerierung nicht nur die Bor-Halogen-Bindung, sondern auch die BS-Bindung angegriffen¹²⁾. Entsteht durch zusätzliche CS-Spaltung ein Alkalimetallsulfid, dann erklärt sich die Bildung von **15** durch Reaktion des Sulfids mit **13**. Analog dazu könnte **15** aus **13** und $(CH_2S)_2^{2-}$ gebildet werden; dazu ist eine doppelte BS-Spaltung des Dithiaborolans durch das Alkalimetall erforderlich.

Das nur bis 80°C stabile 1,4,2,3-Dithiadiborinan-Derivat **17** kann man nicht nur nach Welch und Shore⁴⁾, sondern auch nach Gl. (11) bereiten. Bei 90°C erfolgt die Zersetzung mit einer Halbwertszeit von etwa 9 d. Dabei beobachtet man aber keine Isomerisierung zu **18** (nach Gl. (12)), sondern ausschließlich die Redoxdisproportionierung (13).

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß die Sechsringheterocyclen zunehmend der Redoxdisproportionierung unterliegen, je länger die CC-Bindung im Heterocyclen ist. Hingegen dominiert die Isomerisierung bei den 2,3-Dihydro-1,4,2,3-dithiadiborinen, während Isomerisierung und Redoxdisproportionierung bei dem 2,3-Dihydro-1,4,2,3-benzodithiadiborin sich annähernd die Waage halten. **6a** isomerisiert bereits unter Synthesebedingungen (5 h, 100°C) quantitativ zu **7a**, die Benzoverbindung **8** geht in 3 Tagen bei 110°C zu 43% in ihr Isomeres **9** über, während die Redoxdisproportionierung mit ≈47% zu Buche schlägt. **17** disproportioniert bei 80°C in 9 Tagen zu 50%. Einer analogen Redoxreaktion unterliegt auch das 1,4,2,3,5,6-Dithiatetraborinan **20**¹³⁾, das in 9 Tagen bei 110°C gemäß (14) den Fünfringheterocyclen **21** liefert¹⁴⁾.

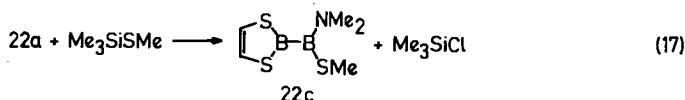
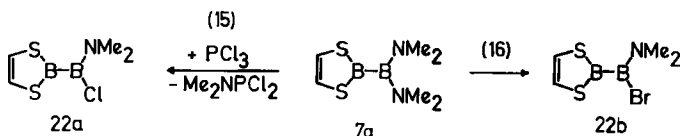


Ungeklärt ist, ob Isomerisierung und Disproportionierung der $\text{C}_2\text{S}_2\text{B}_2$ -Sechsrings-Verbindungen über eine gemeinsame Zwischenstufe und ob sie inter- oder intramolekular ablaufen. Nach Überlegungen von *Pommerening*¹⁴ sollte der intermolekulare Prozeß begünstigt und durch eine Säure-Base-Wechselwirkung (R_2N -Gruppen-Transfer) eingeleitet werden. Stets findet Ringkontraktion statt; dies belegt die günstigere thermodynamische Stabilität der $\text{C}_2\text{S}_2\text{B}$ -Fünfringe, ein weiteres Indiz dafür, daß die Sechsringsysteme mit $\text{C}_2\text{S}_2\text{B}_2$ -Gerüst als kinetische Reaktionsprodukte aufzufassen sind.

Substitutionsreaktionen an 2-[Bis(dimethylamino)boryl]-1,3,2-dithiaborolen

Elektrophile Agenzien, wie BX_3 oder PX_3 , überführen $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$ über die Stufe $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_3\text{X}$ in die 1,2-Bis(dimethylamino)diborane $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{X}_2$ ¹⁵. Ein Austausch weiterer Me_2N -Gruppen ist selbst mit überschüssigem BX_3 schwierig und wird dann von einer Redoxdisproportionierung begleitet. Am Beispiel von **7a** sollte geklärt werden, ob nur eine oder beide Me_2N -Gruppen gegen Halogen-Atome ersetzbar sind, ob die neuen Derivate eventuell zum Sechsringheterocyclus „rückisomerisieren“ oder der Redoxreaktion anheim fallen.

Mit PCl_3 oder CH_3BBr_2 kann man problemlos eine der beiden Dimethylamino-Gruppen von **7a** gegen Halogen austauschen. Die Monohalogen-Derivate **22a**



und **22b** sind unzersetzt destillierbar. Die zweite Me_2N -Gruppe von **7a** ist wesentlich weniger reaktionsfähig; das Dibromboryl-Derivat läßt sich aus **22b** auch bei BBr_3 -Überschuß und erhöhter Temperatur nicht darstellen. Wohl aber kann das Cl-Atom in **22a** gegen andere Gruppen ausgetauscht werden, etwa durch die MeS-Gruppe mittels Me_3SiSMe unter Bildung von **22c**.

Eine Isomerisierung oder Disproportionierung dieser Derivate wurde bis 80°C nicht beobachtet.

NMR-Spektren

In Tab. 1 finden sich Daten der ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren; weitere Daten von Vergleichsverbindungen sind im Exp. Teil aufgeführt, soweit sie, wie die Fünfringsysteme der Dithiaborole⁹ und Dithiaborolane^{4,16,17}, nicht literaturbekannt sind. Die NMR-Spektren belegen die vorgeschlagenen Konstitutionen.


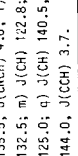
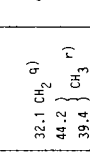
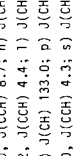
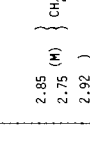
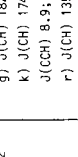
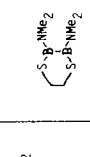
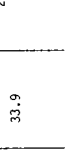
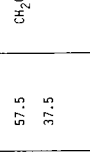
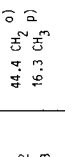
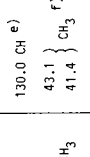
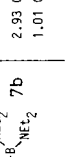
Während **6b** ein einziges, relativ breites ^{11}B -NMR-Signal bei δ 41.1 aufweist, zeigt **7b** zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:1 bei $\delta^{11}\text{B}$ 60.1 und 33.9. Die größere Linienbreite des Hochfeldsignals geht darauf zurück, daß dieses Bor-Atom an drei weitere Atome mit Quadrupolkernen gebunden ist; dies begünstigt eine rasche Relaxation. Der δ -Wert entspricht einem $\text{B}(\text{B})\text{N}_2$ -Strukturelement¹⁸, das auch in Tetrakis(amino)diboran(4)-Verbindungen vorliegt. **7a** unterscheidet sich im ^{11}B -NMR-Spektrum von **7b** praktisch nicht. Die Substitution einer der beiden Me_2N -Gruppen in **7a** durch Halogen oder SMe (**22a–c**) bewirkt dieselben Änderungen der chemischen Verschiebung wie bei den entsprechenden nichtcyclischen Diboran(4)-Verbindungen¹⁸.

Die erheblich bessere Abschirmung des Ringbor-Atoms in **6b** im Vergleich zu **7b** geht primär darauf zurück, daß jedes Bor-Atom eine R_2N -Gruppe trägt, die durch $\text{BN}-\pi$ -Bindung zur elektronischen Absättigung des Bors erheblich beiträgt¹⁹. Verglichen mit $(\text{MeS})\text{Me}_2\text{NB}-\text{BNMe}_2(\text{SMe})$ besitzt **6b** um 6.6 ppm besser abgeschirmte Bor-Kerne. Dies könnte ein Indiz dafür sein, daß das Ringsystem von **6b** als 6π -Elektronensystem aufzufassen ist. Dagegen spricht aber die im Vergleich mit Dithiaborolen deutlich bessere Abschirmung der ^{13}C -Kerne in der Ethylenbrücke. Hinzu kommt, daß die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der gesättigten Verbindung **17** nur um 2.2 ppm bei tieferem Feld liegen und die Unterschiede damit nicht als signifikant zu bezeichnen sind.

Die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der Fünfring-Isomeren **7a**, **7b** und **9** liegen nur um wenige ppm auseinander. Zu einer geringen Hochfeldverschiebung kommt es beim Übergang von **9** zum B_2S_4 -System von **14**. Allerdings wurde **14** in THF gemessen; bei schwacher Koordination des Lösungsmittels an die aciden Bor-Atome sollte eine bessere Abschirmung der Bor-Kerne resultieren, so daß $\delta^{11}\text{B}$ von unkoordiniertem **14** bei tieferem Feld liegen könnte. Für diese Interpretation spricht, daß 2,2'-Bi-1,3,2-dithiaborolan (**14**) ein ^{11}B -NMR-Signal bei 68.3 ppm (in CH_2Cl_2)⁴ zeigt.

Gehinderte Rotation um die BN -Bindung liegt aufgrund der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bei **22a–c**, **6b** und **17** vor, nicht dagegen bei **7a**, **b** und **9** in Übereinstimmung mit anderen Monoaminoboranen vom Typ R_2NBXY bzw. Bis(dimethylamino)boranen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BX}$.

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten der untersuchten BS-Heterocyclen (Standards: iTMS (¹H, ¹³C), eBF₃ · OEt₂ (¹¹B), Lösungsmittel CDCl₃; chemische Verschiebungen δ in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz)

	^δ ₁ H	^δ ₁₃ C	^δ ₁₁ B	Lsgm.		^δ ₁ H	^δ ₁₃ C	^δ ₁₁ B	Lsgm.	
 7a	7.41 CH 2.66 CH ₃	130.0 CH a) 42.2 CH ₃ b)	60.1 33.7	CH ₂ Cl ₂	 9	7.53 (M) CH 2.70 CH ₃	138.9 } CH 125.8 } 124.7 } 41.7 CH ₃	63.6 33.4	CH ₂ Cl ₂	
 22a	7.37 CH 3.02 CH ₃	130.6 CH c) 42.8 } CH ₃ d) 39.2 }	56.7 38.7	CH ₂ Cl ₂	 12	7.33 (M) CH 2.88 CH ₃	-	44.4	CH ₂ Cl ₂	
 22b	7.45 CH 3.12 } CH ₃ 3.05 }	130.0 CH e) 43.1 } CH ₃ f) 41.4 }	57.5 37.5	CH ₂ Cl ₂	 17	2.85 (M) } CH ₂ 2.75 } 2.92 } CH ₃ r) 2.80 }	32.1 CH ₂ q) 44.2 } 39.4 } CH ₃ r)	43.3	COCl ₂	
 22c	7.42 CH 2.87 } CH ₃ 2.80 } 1.91 SCH ₃	130.0 CH g) 45.3 } CH ₃ h) 40.2 } 13.0 SCH ₃ i)	58.3 47.1	CH ₂ Cl ₂	 19	2.85 (M) CH ₂ 2.62 CH ₃	36.9 CH ₃ 42.3 CH ₂	68.4	CH ₂ Cl ₂	
 6b	6.03 CH 3.37 } CH ₂ l) 3.22 } 1.12 } CH ₃ m) 1.09 }	115.5 CH k) 47.1 } CH ₂ l) 42.3 } 15.3 } CH ₃ m) 14.9 }	41.1	CH ₂ Cl ₂	 15	3.43	39.2 CH ₂ s)	63.8	COCl ₂	
 7b	7.28 CH 2.93 CH ₂ 1.01 CH ₃	129.7 CH n) 44.4 CH ₂ o) 16.3 CH ₃ p)	60.1 33.9	CH ₂ Cl ₂						

a) J(CH) 181.6, ²J(CCH) 8.8; b) J(CH) 133.8, J(CNCH) 4.7; c) J(CH) 183.1, J(CCH) 7.4; d) J(CH) 136.9; e) J(CH) 182.3, J(CCH) 8.0; f) J(CH) 137.3, J(CNCH) 4.0; g) J(CH) 182.0, J(CCH) 8.7; h) J(CH) 135.5, J(CNCH) 4.6; i) J(CH) 139.6; k) J(CH) 174.2, J(CCH) 4.4; l) J(CH) 132.5; m) J(CH) 132.8; n) J(CH) 182.1, J(CCH) 8.9; o) J(CH) 133.0; p) J(CH) 125.0; q) J(CH) 140.5, J(CCH) 3.0; r) J(CH) 135.0, J(CCH) 4.3; s) J(CH) 144.0, J(CCH) 3.7.

Massenspektren²⁰⁾

Die massenspektrometrische Fragmentierung der Verbindungen **7a** und **9** ist durch die Bildung des Kations $\text{Me}_2\text{N}=\text{B}=\text{NMe}_2^+$ als Basis-Peak gekennzeichnet. Zunehmend weniger ausgeprägt sind die Ionen Me_2NBX^+ mit schwerer werdendem Halogen, die sich ausgehend von **22a, b** bilden, da bei **22b** bevorzugt ein Brom-Atom aus M^+ abgespalten wird. Im Falle von **22c** wird $[\text{M} - \text{Me}]^+$ zum Basispeak. Die legt nahe, daß die Methylgruppe von der MeS-Gruppe abgespalten wird.

Charakteristisch ist schließlich für die Fragmentierung von **7a** und **22a–c** die Abspaltung von Acetylen bzw. Thiiran aus dem Molekül-Ion. Ein Ion der Masse 112/113 legt nahe, daß aus M^+ das Neutralfragment $\text{S}=\text{B}-\text{X}$ entsteht. Diese Bruchstückbildung kann von der Grundstruktur der Verbindungen **7** und **22** aus nicht zwanglos erklärt werden. Sie ist aber denkbar nach Umlagerung zu einem Kation des isomeren $\text{C}_2\text{S}_2\text{B}_2$ -Ringes. Untersuchungen zur relativen Stabilität der hier diskutierten Isomeren im Grundzustand und für ihre Radikal-Kationen wären wünschenswert.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter wasserfreien Bedingungen und unter N_2 - oder Ar-Schutzgas bzw. i. Vak. durchgeführt. — NMR-Spektren: Varian A60 (^1H), Varian FT 80 (^{11}B , ^{13}C), Bruker WP 200 (^1H , ^{11}B , ^{13}C); Standards: iTMS (^1H , ^{13}C); $\text{eBF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (^{11}B); iC_6D_6 (^{13}C). — IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. — Massenspektren: Varian CH7. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts.

2-[Bis(dimethylamino)boryl]-1,3,2-dithiaborol (7a): Die Suspension von 3.54 g Na-Salz von *cis*-1,2-Ethylendithiol¹⁰⁾ (26.0 mmol) in 60 ml Toluol wurde unter Rühren auf 100°C erhitzt. Dann wurden im Laufe von 30 min 4.24 g $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ (23.4 mmol), gelöst in 18 ml Toluol, zugetropft. Anschließend hielt man 5 h unter Rückfluß. Nach Abtrennen des Unlöslichen wurde das Toluol i. Vak. abdestilliert; aus dem Rückstand wurden 2.93 g **7a** (63%) vom Sdp. 45°C/10⁻³ Torr erhalten.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (199.9) Ber. C 36.05 H 7.06 N 14.01

Gef. C 36.07 H 7.15 N 13.91 Molmasse 200 (MS, ^{11}B)

Isomerengemisch von 2,3-Bis(diethylamino)-2,3-dihydro-1,4,2,3-dithiadiborin (6b) und 2-[Bis(diethylamino)boryl]-1,3,2-dithiaborol (7b): Wie vorstehend wurden 2.35 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{Na}_2$ (17.8 mmol) mit 4.28 g $\text{B}_2(\text{NEt}_2)_2\text{Br}_2$ (13.2 mmol) in insgesamt 70 ml Toluol umgesetzt. Nach Aufarbeitung wie bei **7a** lieferte die fraktionierende Destillation 1.54 g des Isomerengemisches von **6b** mit **7b** (Molverhältnis 83:17) vom Sdp. 94°C/10⁻³ Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (256.0) Ber. C 46.91 H 8.66 N 10.94

Gef. C 46.84 H 8.99 N 11.39 Molmasse 256 (MS, ^{11}B)

2-[Chlor(dimethylamino)boryl]-1,3,2-dithiaborol (22a): Bei -40°C tropfte man unter Rühren zu einer Lösung von 4.14 g **7a** (20.7 mmol) in 10 ml Methylenchlorid 2.84 g PCl_3 (20.7 mmol), gelöst in 5 ml CH_2Cl_2 . Nach langsamem Auftauen auf Raumtemp. (2 h) wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt. Bei der fraktionierenden Destillation gingen nach dem Lö-

sungsmittel beim Sdp. $24^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 2.8 g Me_2NPCl_2 ($\delta^1\text{H}$ 2.83 D, $^3J(^{31}\text{P}^1\text{H}) = 13$ Hz) sowie bei $60^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr 3.4 g hydrolyseempfindliches **22a** (86%) über.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{B}_2\text{ClNS}_2$ (191.3) Ber. C 25.11 H 4.22 N 7.32

Gef. C 25.73 H 4.25 N 7.52 Molmasse 191 (MS, ^{11}B , ^{35}Cl)

2-[Brom(dimethylamino)boryl]-1,3,2-dithiaborol (22b): Wie vorstehend setzte man 3.4 g **7a** (17.0 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 mit 3.15 g MeBBr_2 (17.0 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 um. Es wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Lösungsmittel und $\text{Me}(\text{Me}_2\text{N})\text{BBR}^{211}$ ($\delta^1\text{H}$ 0.71, 2.73, 2.93 (1:1:1)²¹¹) wurden bei 10^{-1} Torr abkondensiert. 2.85 g **22b** (71%) destillierten beim Sdp. $68^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{B}_2\text{BrNS}_2$ (235.8) Ber. C 20.38 H 3.42 N 5.94

Gef. C 20.69 H 3.45 N 6.14 Molmasse 235 (MS, ^{11}B , ^{79}Br)

2-[(Dimethylamino)(methylthio)boryl]-1,3,2-dithiaborol (22c): Zu 2.0 g **22a** (10.4 mmol) und 10 ml Methylenchlorid tropfte man 1.57 g Me_3SiSMe (13.1 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 . Nach dreitägigem Erhitzen unter Rückfluß kondensierte man i. Vak. das Lösungsmittel, gebildetes Me_3SiCl ($\delta^1\text{H}$ 0.38) und überschüssiges Me_3SiSMe ($\delta^1\text{H}$ 0.27, 1.85) ab. **22c** (1.73 g, 82%) destillierte beim Sdp. $58^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{B}_2\text{NS}_3$ (203.0) Ber. C 29.59 H 5.46 N 6.90

Gef. C 30.16 H 5.53 N 6.36 Molmasse 203 (MS, ^{11}B)

Di-1,3,2-dithiaborolan-2-ylsulfid (15): Eine Lösung von 31.98 g 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan (**13**)²²¹ (231.2 mmol) in 150 ml Benzol wurde mit 3 Tropfen flüssiger Na/K-Legierung versetzt. Nach Erhitzen unter Rückfluß sprang die Reaktion an. Im Laufe von 1 h setzte man insgesamt 12.3 g Na/K (256 mmol K, 10% Überschuß) zu. Nach 8 h Kochen unter Rückfluß wurde das Unlösliche abgetrennt und Benzol vom Filtrat i. Vak. abkondensiert. Nachdem auf ≈ 60 ml eingengt war, fielen aus der Lösung Kristalle aus. Die aus dem auf ≈ 40 ml eingengten Filtrat ausgeschiedenen Kristalle wurden abgetrennt und mit Pentan gewaschen. Umlösen aus Toluol brachte 5.75 g **15** (20%). Aus den Filtraten erhielt man durch Einengen 12.1 g eines Gemisches von $\approx 5\%$ **15** und 1,2-Bis(1,3,2-dithiaborolan-2-ylthio)ethan (**16**) ($\delta^1\text{H}$ 3.38, 3.21 (2:1); $\delta^{11}\text{B}$ 62.1; $\delta^{13}\text{C}$ 38.60, 34.69).

15: $\text{C}_4\text{H}_8\text{B}_2\text{S}_5$ (238.0) Ber. C 20.18 H 3.39

Gef. C 20.01 H 3.25 Molmasse 238 (MS, ^{11}B)

2,3-Bis(dimethylamino)-1,4,2,3-dithiadiborinan (17): Unter Rühren wurde eine Suspension von 5.14 g gelbem $\text{PbS}_2\text{C}_2\text{H}_4$ (17.2 mmol) in 35 ml Toluol unter Rückfluß erhitzt. Nach langsamer Zugabe von 3.11 g $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ (16.5 mmol) entstand ein schmutzig-weißer Niederschlag, der nach 20 min abgetrennt wurde. Der nach Verjagen des Toluols anfallende Rückstand lieferte nach zweimaliger Sublimation bei $70-80^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr 1.64 g **17** (47%).

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (202.0) Ber. C 35.69 H 7.99 N 13.87

Gef. C 34.39 H 7.74 N 13.73 Molmasse 202 (MS, ^{11}B)

2,2'-Bi-1,3,2-benzodithiaborol (10): Zu einer auf 75°C erhitzten Suspension von 5.4 g Na-Salz des 1,2-Benzoldithiols, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (in Ether dargestellt), in 55 ml Benzol fügte man unter Rühren 4.73 g $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ (26.1 mmol) in 5 ml C_6H_6 . Nach 14 h wurde Unlösliches abgetrennt. Die aus dem auf ≈ 15 ml eingengten Filtrat ausgefallenen Kristalle wurden nach einigen Stunden isoliert und mit Pentan gewaschen. Ausb. 0.86 g **10** (11%) vom Schmp. 164°C . Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile von diesem 2. Filtrat lag eine zähe, breiige Masse vor, aus der bei $66^{\circ}\text{C}/5$ Torr 1.03 g (20%) $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_3\text{OEt}$ übergingen. Aus dem Destillationsrückstand sublimierte bei $70-80^{\circ}\text{C}/\text{Hochvak.}$ ein Gemisch aus **12** (in CH_2Cl_2 $\delta^1\text{H}$ 2.85, 7.30 (M); $\delta^{11}\text{B}$ 42.7), **8**, **9** ($\delta^1\text{H}$ 2.68, 7.35 (M); $\delta^{11}\text{B}$ 33.4, 60.7) und weitere

Produkte ($\delta^1\text{H}$ 2.63, 2.5, 1.17 M). Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei 2.85, 2.68, 2.63 und 2.5 standen im Verhältnis 3:1.5:1.2:1.0.

10: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{B}_2\text{S}_4$ (302.1) Ber. C 47.72 H 2.67

Gef. C 47.36 H 2.87 Molmasse 302 (MS, ^{11}B)

$\text{B}_2(\text{NMe}_2)_3\text{OEt} = \text{C}_8\text{H}_{23}\text{B}_2\text{N}_3\text{O}$ (198.9) Ber. C 48.31 H 11.65 N 21.12

Gef. C 47.55 H 17.77 N 21.22

Molmasse Gef. 199 (MS, 2B-Muster, ^{11}B)

$^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ 2.71 (6H), 2.62 (3H), 1.16 (t, 1.5H) $^2J(\text{HCCH}) = 7$ Hz; $^3J(\text{HCCH}) = 7$ Hz.

2-[Bis(dimethylamino)boryl]-1,3,2-benzodithiaborol (**9**): 4.78 g $\text{PbS}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (13 mmol) wurden mit $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$ (11.7 mmol) in 40 ml Toluol 3 d unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde Unlösliches abgetrennt und das Toluol vom Filtrat i. Vak. entfernt. Aus dem zähen gelben Rückstand sublimierte bei 80°C /Hochvak. ein 57:43-Gemisch von **12** und **9** (nach $^1\text{H-NMR}$ -Analyse). Durch mehrmalige fraktionierte Sublimation (leichter flüchtige Komponente) konnte **9** unter erheblichem Substanzverlust isoliert werden.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (250.0) Ber. C 48.05 H 6.45 N 11.21 Gef. C 47.43 H 6.67 N 9.13

Thermolyse von 17: Die Lösung von 0.31 g **17** in 2 ml C_6D_6 wurde im abgeschmolzenen NMR-Rohr auf 90°C erhitzt. Nach 9 d hatten sich 50% **17** zersetzt; eindeutig nachweisbar war dabei ($\approx 45\%$) **19** ($\delta^1\text{H}$ 2.85, 2.62 (2:3), $\delta^{11}\text{B}$ 45.9; $\delta^{13}\text{C}$ 42.30, 36.86). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der bräunlich gefärbten Lösung zeigte noch mehrere $^1\text{H-NMR}$ -Signale im Bereich 2.9–2.4 ppm, die nicht von **17** oder **19** herrühren.

Thermolyse von 6b: Wie vorstehend wurde eine Lösung von 56 mg **6b/7b**-Gemisch (0.22 mmol) in 2 ml C_6D_6 3 d bei 80°C gehalten. Die NMR-Verfolgung der Umlagerung zeigt fast ausschließliche Bildung von **7b** an. Zu etwa 5% waren $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von $\text{B}_2(\text{NEt}_2)_4$ bei 44.2 und 15.9 ppm erkennbar. $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch ließ sich diese Verbindung aber nicht identifizieren, ebenso wenig wie 2,2'-Bi-1,3,2-dithiaborol, dem wir das $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal bei 130.6 ppm ($^1J(\text{CH})$ 182.2, $^2J(\text{CCH})$ 8.9 Hz) zuordnen.

NMR-Daten von Vergleichsverbindungen: $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_4$: $\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2) 2.65; $\delta^{11}\text{B}$ (CH_2Cl_2) 36.6; $\delta^{13}\text{C}$ ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$) 41.25. — $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$: $\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2) 2.70, 2.68; $\delta^{11}\text{B}$ 37.5; $\delta^{13}\text{C}$ 42.1, 37.8. — $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Br}_2$: $\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2) 3.00, 2.92; $\delta^{11}\text{B}$ 38.0; $\delta^{13}\text{C}$ 42.5, 40.1 ($J(\text{CH}) = 135.5$, $J(\text{CHCH}) = 4.6$ Hz). — $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2(\text{SMe})_2$: $\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2) 2.85, 2.75, 2.03 (1:1:1); $\delta^{11}\text{B}$ 47.7; $\delta^{13}\text{C}$: 44.0, 39.2 ($J(\text{CH}) = 134.8$, $J(\text{CNCH}) = 4.4$ Hz), 11.5 ($J(\text{CH}) = 139.2$ Hz). — $\text{B}_2(\text{NEt}_2)_4$: $\delta^1\text{H}$ (CH_2Cl_2) 2.97 (q, J 7 Hz), 0.99 (t); $\delta^{11}\text{B}$ 36.2; $\delta^{13}\text{C}$ 44.2 ($J(\text{CH}) = 130.6$ Hz), 15.8 ($J(\text{CH}) = 125.0$ Hz).

CAS-Registry-Nummern

6b: 101315-58-6 / **7a**: 101347-24-4 / **7b**: 101347-25-5 / **9**: 78336-54-6 / **10**: 78336-55-7 / **12**: 78351-17-4 / **13**: 1870-71-9 / **15**: 101315-59-7 / **16**: 4669-55-0 / **17**: 19172-56-6 / **19**: 37003-56-8 / **22a**: 101315-62-2 / **22b**: 101315-63-3 / **22c**: 101315-64-4 / $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_3\text{OEt}$: 101315-61-1 / $\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2\text{Cl}_2$: 64541-76-0 / $\text{B}_2(\text{NEt}_2)_2\text{Br}_2$: 101315-57-5 / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2$: 17934-70-2 / $\text{PbS}_2\text{C}_2\text{H}_4$: 86860-88-0 / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$: 85616-77-9 / $\text{PbS}_2\text{C}_6\text{H}_4$: 101315-65-5 / 2,2'-Bi-1,3,2-dithiaborol: 101315-60-0

- ¹⁾ 173. Mitteil.: *H. Nöth* und *B. Rasthofer*, *Chem. Ber.* **119**, 2075 (1986).
- ²⁾ *A. G. Massey*, *Adv. Inorg. Radiochem.* **26**, 1 (1982); *R. J. Brotherton*, *Progr. Boron Chem.* **1**, 1 (1964).
- ³⁾ Der Diboran(4)-Grundkörper B_2H_4 ist unbekannt. Er kann nur durch Blockieren der Elektronenpaarlücke an den Bor-Atomen, z.B. in Form der Addukte $Me_3P \cdot BH_2BH_2 \cdot PMe_3$ (*R. K. Hertz*, *M. L. Denniston*, *S. G. Shore*, *Inorg. Chem.* **17**, 2673 (1978); *M. Kameda* und *G. Kodama*, ebenda **19**, 2288 (1980)) oder $Me_3N \cdot BH_2BH_2 \cdot NMe_3$ (*R. E. DePoy* und *G. Kodama*, *Inorg. Chem.* **24**, 2871 (1985)) stabilisiert werden.
- ⁴⁾ *C. N. Welch* und *S. G. Shore*, *Inorg. Chem.* **7**, 225 (1968).
- ⁵⁾ *R. J. Brotherton*, *A. L. McCloskey*, *L. L. Petterson* und *H. Steinberg*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6242 (1960).
- ⁶⁾ *M. P. Brown*, *A. E. Dann*, *D. W. Hunt* und *H. B. Silver*, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4648.
- ⁷⁾ *H. Fußstetter*, *J. C. Huffman*, *H. Nöth* und *R. Schaeffer*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **31**, 1441 (1976).
- ⁸⁾ *H. Nöth*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **39**, 1463 (1984).
- ⁹⁾ *R. Goetze* und *H. Nöth*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **35**, 1212 (1980).
- ¹⁰⁾ *W. Schroth* und *J. Peschel*, *Chimia* **18**, 171 (1964).
- ¹¹⁾ Bei Raumtemperatur erfolgt die Umsetzung äußerst langsam und auch in siedendem Benzol für präparative Zwecke nicht schnell genug.
- ¹²⁾ Zur Entschwefelung von Bor-Verbindungen mit Metallen: *C. Habben* und *A. Meller*, *Chem. Ber.* **117**, 2531 (1984).
- ¹³⁾ *H. Nöth*, *H. Fußstetter*, *H. Pommerening* und *T. Taeger*, *Chem. Ber.* **113**, 342 (1980).
- ¹⁴⁾ *H. Pommerening*, Dissertation, Univ. München 1979.
- ¹⁵⁾ *H. Nöth* und *W. Meister*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **17**, 714 (1962); *M. P. Brown* und *H. B. Silver*, *Chem. Ind. (London)* **1963**, 85.
- ¹⁶⁾ *R. Goetze*, Dissertation, Univ. München 1976.
- ¹⁷⁾ *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, *Chem. Ber.* **106**, 1145 (1973).
- ¹⁸⁾ *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, *NMR Spectroscopy of Boron Compounds*, Band 14 der Reihe NMR, Basic Principles and Progress, Herausgeber *P. Diehl*, *E. Fluck* und *R. Kosfeld*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- ¹⁹⁾ *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, *Chem. Ber.* **106**, 1145 (1973).
- ²⁰⁾ In Lit.¹⁴⁾ findet sich eine ausführlichere Diskussion der Massenspektren.
- ²¹⁾ *H. Nöth* und *P. Fritz*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **324**, 270 (1963).
- ²²⁾ *S. G. Shore*, *J. L. Christ*, *B. Lockman*, *J. R. Long* und *A. D. Coon*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1123.

[17/86]