

# Synthese und Komplexierung von Dithiatetrazadiborocinen<sup>☆</sup>

Günter Schmid\*, Helmut Gehrke, Hans-Ulrich Kolorz und Roland Boese

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,  
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen 1

Eingegangen am 17. Februar 1993

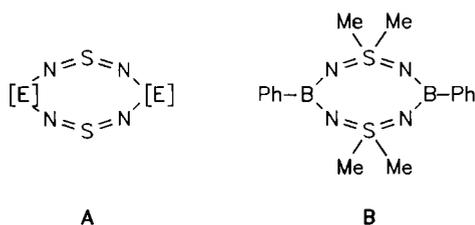
**Key Words:** Dithiatetrazadiborocines / Tungsten complexes / Titanium complexes

## Synthesis and Complexation of Dithiatetrazadiborocines<sup>\*</sup>

(Dialkylamino)dichlorboranes  $R_2NBCl_2$  react with  $N,N'$ -bis(trimethylsilyl)sulfur diimide to give a novel class of compounds, the eight-membered rings 3,7-bis(dialkylamino)-3*H*,7*H*-1 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadiborocines (**1**). The derivatives with  $R = n$ -propyl (**1a**), isopropyl (**1b**), and  $n$ -butyl (**1c**) have been synthesized and characterized. The X-ray structure analysis of **1b** shows the molecule to have a boat-like configuration with two  $N=S=N$  functions connected via the  $BNR_2$  groups. Although the B atoms are linked to three N atoms, only the exocyclic nitrogen is engaged in  $\pi$  bond interactions with the boron. **1b** reacts with  $W(CO)_5(THF)$  to form the dinuclear complex **2**, which is also investigated by means of an X-ray structure analysis. One  $W(CO)_5$  fragment is coordinated

to a nitrogen atom of one  $N=S=N$  unit, whereas another  $W(CO)_5$  group is linked to the S atom of the second  $SN_2$  function. However, the original sulfur diimide has changed into a sulfur diamide group  $HN-S-NH$ . A similar change of a  $N=S=N$  unit happens on treatment of **1b** with  $Cp(CO)_3WH$  leading to **3**. As the X-ray structure analysis shows, in **3** again one sulfur diimide group retains its original character. The second  $SN_2$  unit has turned into a sulfur amide function, where one N atom binds the H atom of  $Cp(CO)_3WH$ , the other one is linked to one of the CO ligands to form a carbonyl bridge between N and W. Among a series of other complexes only  $TiCl_4$  has additionally been found to react with **1b** to yield **1b** · 2  $TiCl_4$ , the structure of which is still unknown.

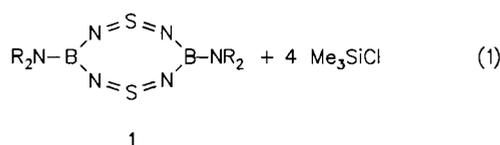
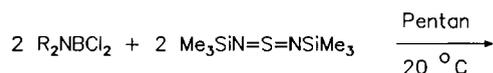
Achtgliedrige Schwefeldiimid-Derivate der Form A wurden bislang mit Elementen E der IV. (Si<sup>[1,2]</sup>), V. (P<sup>[3,4]</sup>, As<sup>[5–9]</sup>, Sb<sup>[10]</sup>) und VI. (S<sup>[11]</sup>) Hauptgruppe beschrieben, wobei mit  $E = S$  das lange bekannte Tetraschwefeltetranitrid resultiert, das sich als käfigartige Verbindung nur formal dieser Verbindungsklasse zurechnen läßt. Bor-haltige Heterocyclen des Typs B mit  $\lambda^6$ -gebundenen Schwefelatomen sind ebenfalls seit längerem bekannt<sup>[12]</sup>. Versuche zur Darstellung von Bor-haltigen Derivaten des Typs A führten bislang jedoch ausschließlich zu polymeren, nicht näher charakterisierten Produkten<sup>[13]</sup>. Im folgenden wird die relativ einfache Synthese dieser bislang unbekannteren Verbindungsklasse sowie deren Verhalten als Liganden in einigen Übergangsmetallkomplexen beschrieben.



(Dialkylamino)dichlorborane  $R_2NBCl_2$  reagieren mit  $N,N'$ -Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid in Pentan bei Raumtemperatur nach Gl. (1) in Ausbeuten zwischen 50 und 85% zu den gewünschten 3,7-Bis(dialkylamino)-3*H*,7*H*-1 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadiborocinen **1**.

Überraschenderweise reagiert  $iPr_2NBCl_2$  mit dem Schwefeldiimid auch ohne Lösungsmittel exotherm mit etwa 85%

Ausbeute zu **1b**, während die  $nPr$ - und  $nBu$ -Verbindungen unter diesen Bedingungen in Pentan nur unlösliche Öle liefern. Versuche mit  $Me_2NBCl_2$  führten auch in Pentanlösung nur zu Polymeren. **1a** und **1c** fallen als rote Öle an, während **1b** aus Pentan in orangefarbenen Kristallen vom Schmp. 118°C erhalten wird. Diese können bei 60°C/10<sup>-4</sup> Torr auch sublimiert werden. Einer der durch Sublimation erhaltenen Kristalle von **1b** war für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.



	R
a	Pr (62%)
b	<i>i</i> Pr (85%)
c	Bu (53%)

## Röntgenstrukturanalyse von **1b**

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **1b** bei 115 K. Tab. 1 enthält die Daten zur Strukturlösung.

Erwartungsgemäß liegen die vier Ring-Stickstoffatome N1–N4 in einer Ebene, wie dies auch bei As- und Si-Deri-

vaten beobachtet wurde. Unterhalb dieser Ebene ordnen sich die Schwefelatome, oberhalb die Boratome an. Die Ebene N1–S1–N2 ist gegenüber der durch B1–N1–N2–B2

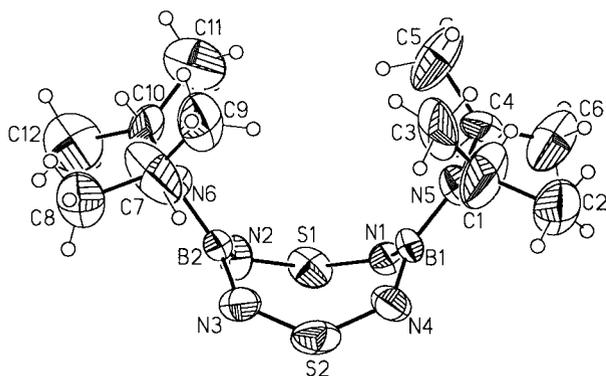


Abb. 1. Molekülstruktur von **1b**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (in Klammern Standardabweichungen): S1–N1 150.1(8), S1–N2 150.2(8), S2–N3 150.5(8), S2–N4 150.9(8), N1–B1 145.9(15), N2–B2 146.5(13), N3–B2 146.2(13), N4–B1 145.2(16), N5–B1 138.5(14), N6–B2 138.9(13); N1–S1–N2 123.4, N3–S2–N4 122.5, S1–N1–B1 133.1(7), S1–N2–B2 132.1(6), S2–N3–B2 133.2(7), S2–N4–B1 132.7(7), N1–B1–N4 118.3(9), N2–B2–N3 118.1(8)

Tab. 1. Daten zur Strukturlösung von **1b**, **2** und **3**<sup>[a]</sup>

	<b>1b</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> B <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> S <sub>4</sub> W <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> B <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub> W • 2 CDCl <sub>3</sub>
Kristalldimensionen (mm <sup>3</sup> )	0.32•0.20•0.08	0.23•0.19•0.06	0.38•0.21•0.18
Meßtemperatur (K)	115	175	120
Diffraktometer	←	Nicolet R3/mV	→
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	C 2/c (Nr. 15)	P 2 <sub>1</sub> /c (Nr. 14)	P T (Nr. 2)
Zelldimensionen (Å)	<i>a</i> 11.706(4) <i>b</i> 12.297(5) <i>c</i> 27.464(12)	12.533(3) 12.000(3) 23.846(7)	12.385(4) 12.864(4) 14.062(4)
(°)	<i>α</i> 90 <i>β</i> 92.33(3) <i>γ</i> 90	90 101.94(2) 90	100.49(2) 108.47(2) 114.02(2)
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	<i>V</i> 3950(3)	3508(1)	1811(1)
Anzahl der Moleküle pro Zelle	8	4	2
Anzahl der unabhängigen Intensitäten	2549	5796	6383
davon beobachtet (F <sub>o</sub> ≥ 4σ(F))	1585	4345	5654
Dichte, ber. (gcm <sup>-3</sup> )	1.151	1.880	1.478
Absorptionskoeffizient, mm <sup>-1</sup>	0.27	6.72	3.55
Strahlung	←	Mo-K <sub>α</sub>	→
Absorptionskorrektur, (min/max Transmission)	keine	empirisch	empirisch
2θ <sub>max</sub> der Datensammlung (°)	45	45	50
Anzahl verfeinerter Parameter	209	400	370
Residualwerte			
<i>R</i>	0.096	0.063	0.060
<i>R<sub>w</sub></i>	0.103	0.064	0.058
w <sup>-1</sup> = (σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> ) + g•F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ), g =	0.001	0.002	0.0003
Strukturlösung	direkt	Patterson	Patterson
Strukturverfeinerung	← volle Matrix nach F	→	→
Programme	← SHELXTL-Plus (Vers.4.11/V)	←	→
Wasserstoffatome	← starre Gruppen	←	→
Bemerkungen	Fehlordnung der <i>i</i> -Propylgruppen	unter 160 K Zerplatzen der Kristalle	ein CDCl <sub>3</sub> -Molekül ist fehlgeordnet, der Cp-Ring ist rotationsfehlgeordnet

<sup>[a]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400182 für **1b**, CSD-400183 für **2**, CSD-400184 für **3**, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

gelegten Ebene um 4.6° zur *endo*-Seite gekippt (entsprechendes gilt für die Ebenen B1–N3–N4–B2 und N3–S2–N4). Ob dieser Befund auf Packungseffekte im Kristall oder auf elektronische Gegebenheiten zurückzuführen ist, ist unklar. Der intermolekulare Abstand S1–S1' ist mit 358 pm deutlich kürzer als der intramolekulare Abstand S1–S2 mit 370 pm. Die S–N-Bindung ist mit etwa 150 pm gegenüber S–N-Bindungen in verschiedenen anderen achtgliedrigen Ringen geringfügig verkürzt. Besonderes Interesse kommt den Bor-Stickstoff-Bindungen zu. Die Bindungslängen im Ring sind mit durchschnittlich 146.0 pm gegenüber 138.7 pm für den exocyclischen B–N-Abstand signifikant länger. Befunde aus zahlreichen Röntgenstrukturuntersuchungen<sup>[14]</sup>, wonach für B–N-Bindungen mit ππ-Anteilen 138 pm und für solche ohne π-Bindungsanteile 147 pm ermittelt wurden, legen nahe, daß in **1b** hauptsächlich die exocyclischen B–N-Bindungen merkliche π-Bindungsanteile enthalten.

Die Methinkohlenstoffatome in **1b** zeigen große Schwingungsellipsoide, die auf eine nicht auflösbare Fehlordnung zurückzuführen sind. Die aus der Röntgenstrukturanalyse ersichtlichen Positionen für C1 und C7 stellen ein gewichtetes Mittel aller im Kristall besetzten C1- und C7-Positionen dar. Die Fehlordnungen sind auch an den Abständen N5–C1 und N5–C4 bzw. an N6–C7 und N6–C10 zu erkennen. Sie sollten nicht signifikant unterschiedlich sein. Da diese Abstände aus einer Mittelwertbildung über alle Positionen der N–C-Gruppen erhalten werden, sind sie, ebenso wie die erwähnten Winkel, zu vergleichenden Diskussionen nicht geeignet.

### Spektroskopische Untersuchungen an **1a–c**

Die <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **1a–c** zeigen bei 25°C die für die *n*-Propyl-, Isopropyl- und *n*-Butylgruppen zu erwartenden Signallagen und bedürfen daher keiner Diskussion. Bei –80°C jedoch ist das Methinprotonen-Signal von **1b** in zwei Multipletts aufgespalten. Ebenso spaltet das bei 25°C beobachtete Dublett der Methylprotonen in vier Dubletts auf, von denen zwei zufällig zusammenfallen. Mittels eines H-H-COSY-Spektrums bei –80°C gelingt die Zuordnung der Signale. Die Verdopplung der Signale ist auf gehinderte Rotation der Isopropylgruppen zurückzuführen. Ähnliche Beobachtungen liegen für *N,N*-Diisopropylformamid, *N,N*-Diisopropylacetamid oder auch *N,N*-Diisopropylthioacetamid vor<sup>[15]</sup>. Bedingt durch zwei zu beobachtende Einstellungsmöglichkeiten der Isopropylgruppen, konnte beispielsweise in *N,N*-Diisopropylformamid bei –114°C in [D<sub>6</sub>]-Aceton eine Rotationsbarriere von 33 kJ/mol bestimmt werden. Die Höhe der Rotationsbarriere hängt maßgeblich von den übrigen Substituenten am Stickstoff ab.

Diese Situation ist prinzipiell auf **1b** übertragbar, wobei eine weitere Rotationsbarriere in der exocyclischen B–N-Bindung vorliegen dürfte. Die Aktivierungsenthalpie Δ*G*<sup>‡</sup> für den Übergang von der einen in die andere Konformation wurde zu 46.4 kJ/mol bestimmt. Dieser Betrag liegt im Erfahrungsbereich für freie Aktivierungsenthalpien von N–C-, aber auch von B–N-Bindungen<sup>[16]</sup>.

Der aus den Strukturdaten von **1b** gezogene Schluß, daß im wesentlichen nur die exocyclischen Stickstoffatome einer  $\pi$ -Wechselwirkung mit den Boratomen beteiligt sind, läßt für diese ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal wie für Monoaminoborane erwarten, also im Bereich von etwa  $\delta = 30\text{--}40$ . Demgegenüber sind die für **1a–c** gefundenen Werte von  $\delta = 23\text{--}25$  überraschend stark zu hohem Feld verschoben und liegen im typischen Bereich für Triaminborane.

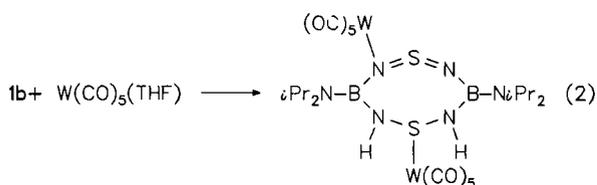
Eine Erklärung für diese sich scheinbar widersprechenden Befunde haben wir derzeit nicht. Vergleichbare Bindungssituationen des Bors sind nicht bekannt. Es ist beabsichtigt, mittels einer experimentellen Elektronendichtebestimmung an **1b** nähere Einzelheiten über das Bindungsgeschehen zu erfahren.

Ein  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum von **1b** zeigt zwei deutlich unterscheidbare Signale: Für die  $\text{SN}_2$ -Stickstoffatome des Achtringes bei  $\delta = -66 \pm 3$ , für die exocyclisch gebundenen N-Atome bei  $\delta = -257 \pm 3$ . Während das Signal für die Ringstickstoffatome im Bereich anderer Schwefeldiimide liegt<sup>[17,18]</sup>, ist für die  $^{14}\text{N}$ -NMR-Signale der Bor-gebundenen exocyclischen N-Atome gegenüber Triaminboranen  $\text{B}(\text{NR}_2)_3$  eine Tieffeldverschiebung von etwa 75 zu beobachten. Dies deckt sich mit dem Befund aus der Röntgenstrukturanalyse, wonach die Absättigung der Boratome überwiegend durch die exocyclischen Stickstoffatome erfolgt.

### Komplexierung von **1b**

Wegen seiner leichten Zugänglichkeit und seiner röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Molekülstruktur wurde **1b** für Komplexierungsversuche ausgewählt. Von Interesse war dabei insbesondere die Frage, welche Atome oder Atomgruppierungen für die Koordination an Übergangsmetalle geeignet sind. Zur Beantwortung dieser Frage wählten wir das  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment, das sowohl mit N- und S-Atomen als auch mit den  $\pi$ -Bindungen der  $\text{SN}_2$ -Gruppen in Wechselwirkung treten könnte. Umfangreiche Untersuchungen an Schwefeldiimiden haben gezeigt, daß  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen auch in der Lage sind, die Koordinationsstellen zu wechseln<sup>[19,20]</sup>.

Die Umsetzung von **1b** mit  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$  bei  $0^\circ\text{C}$  in THF führt mit nur 8% Ausbeute zu dem roten, kristallinen Zweikernkomplex **2**. Die geringen Ausbeuten sind hauptsächlich auf fortwährende Zersetzung bei der Aufarbeitung in  $\text{W}(\text{CO})_6$  und nicht identifizierte Abbauprodukte des Achtringes zurückzuführen. Die Bildung von **2** aus **1b** und  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$  ist komplex, wobei die Herkunft der für den Redoxprozeß an einer  $\text{SN}_2$ -Gruppe [S(IV) wird zu S(II)] notwendigen Wasserstoffatome nicht bekannt ist. Vermutlich spielt jedoch das Lösungsmittel THF eine aktive Rolle bei der Entstehung des Diwolframkomplexes.



Für eine Röntgenstrukturanalyse von **2** wurden geeignete rote Kristalle aus rotviolettten Pentanlösungen nach Chromatographie an silanisierendem Kieselgel bei  $-30^\circ\text{C}$  gewonnen.

### Röntgenstrukturanalyse von **2**

Die Molekülstruktur von **2** ist in Abb. 2 gezeigt. Die Daten zur Strukturlösung enthält Tab. 1.

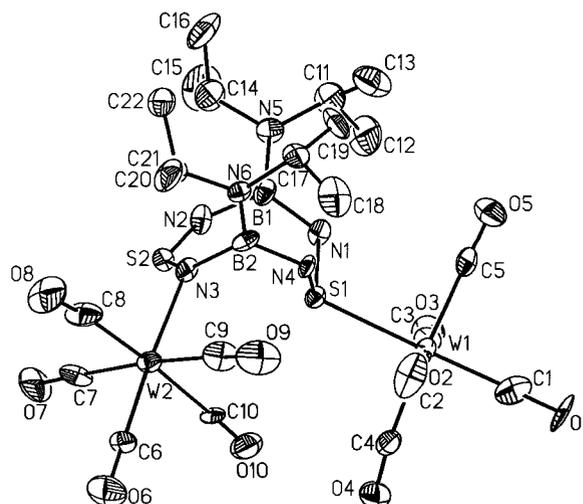


Abb. 2. Molekülstruktur von **2**. Ausgewählte Abstände in [pm] und Winkel  $[\circ]$  (in Klammern Standardabweichungen): S1–N1 167.2(12), S1–N4 167.3(10), S2–N2 150.7(13), S2–N3 155.7(11), N1–B1 144.2(21), N2–B1 146.1(22), N3–B2 149.0(20), N4–B2 144.2(21), N5–B1 140.2(21), N6–B2 141.8(18), W1–S1 251.7(4), W2–N3 229.2(11); N1–S1–N4 104.8(5), N2–S2–N3 121.5(6), S1–N1–B1 123.5(11), S1–N4–B2 120.1(9), S2–N2–B1 142.8(11), S2–N3–B2 125.2(10), N1–B1–N2 117.2(14), N3–B2–N4 117.6(11)

**2** enthält unerwarteterweise zwei unterschiedliche NSN-Einheiten: Eine  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe ist an ein N-Atom einer  $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Einheit koordiniert, wobei das Doppelbindungsgerüst erhalten geblieben ist. Ein weiteres  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment ist an die zweite NSN-Einheit über das Schwefelatom gebunden, wobei das  $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ - $\pi$ -Bindungssystem zugunsten der Ausbildung von N–H-Bindungen aufgegeben wurde. Protonenquelle dürfte das Lösungsmittel sein.

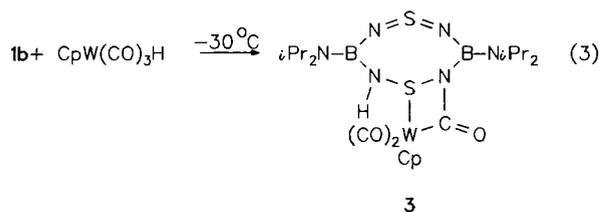
Die Bindungslängen S2–N2 und S2–N3 liegen mit 150.7 und 155.7 pm noch im Bereich von S=N-Doppelbindungen, während die Abstände S1–N1 mit 167.2 und S1–N4 mit 167.3 pm auf den Bindungsabstand in N–S-Einfachbindungen aufgeweitet sind<sup>[21]</sup>. Auffällig ist auch eine Änderung der Bor-Stickstoff-Bindungslängen gegenüber **1b**. Die exocyclischen B–N-Bindungen sind im Vergleich mit dem freien Liganden verlängert, während die B1–N1- und B2–N4-Bindungen geringfügig kürzer sind. Dies deutet darauf hin, daß eine schwache  $\pi\pi$ -Wechselwirkung vorliegt, die im unkomplexierten **1b** ausgeschlossen wurde. Verständlich wird dieser Befund durch die Umhybridisierung der N-Atome beim Übergang der N=S=N- in die HN–S–NH-Funktion. Der Abstand B1–N2 entspricht mit 146.1 pm dem im freien Ring, während B2–N3 mit 149.0 pm deutlich verlängert ist, was möglicherweise auf repulsive Wechselwirkungen zwischen B2 und dem  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment zurückzuführen ist.

### Spektroskopische Untersuchungen an 2

Wie aufgrund der Röntgenstrukturanalyse von **2** zu erwarten, enthält das Molekül vier nichtäquivalente Methinprotonen und acht nichtäquivalente Methylgruppen. Für die Methinprotonen werden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jedoch nur drei Multipletts beobachtet, da zwei dieser Protonen zufällig dieselbe chemische Verschiebung besitzen. Anstelle der für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen zu erwartenden acht werden nur sechs Dubletts registriert, deren Intensitätsverhältnisse auch hier auf das Zusammenfallen mehrerer Dubletts zu einem schließen lassen. Diese Aussagen werden durch HH-COSY- und HC-COSY-Experimente bestätigt. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2** zeigt die geforderte Anzahl von vier Signalen für die Methin- und acht Signalen für die Methylkohlenstoffatome. **2** weist ein einziges  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei  $\delta = 22.5$  auf, das sich nicht signifikant von dem des Eduktes **1b** unterscheidet.

Eine Komplexierung von **1b** gelingt auch durch  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$ . Mit dieser Verbindung gelang schon früher die Komplexierung des sehr instabilen  $\text{S}(\text{NH})_2$ <sup>[22]</sup>. Charakteristisch für die Umsetzung von  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$  mit Schwefeldiimidin ist die Übertragung des Wasserstoffatoms auf ein Stickstoffatom. Anschließend koordiniert das ungesättigte Wolfram an den benachbarten Schwefel. Als Folge davon kann das andere N-Atom an eine Carbonylgruppe gebunden werden.

Bei der Umsetzung von **1b** mit  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$  im Verhältnis von etwa 1:2 in Pentan bei  $30^\circ\text{C}$  unter Lichtausschluß bildet sich der Komplex **3** mit 81% Ausbeute in gelben Kristallen.



Trotz des Überschusses an  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$  wird nur eine Schwefeldiimid-Einheit angegriffen. Das Verhalten von  $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}$  gegenüber **1b** entspricht demjenigen gegenüber  $t\text{Bu}(\text{NSN})\text{As}(t\text{Bu})_2$ <sup>[21]</sup>.

### Röntgenstrukturanalyse von 3

Aus  $\text{CDCl}_3$  bei  $-30^\circ\text{C}$  erhaltene Kristalle von **3** waren zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet. Pro Molekül **3** enthält die Elementarzelle 2 Moleküle  $\text{CDCl}_3$ , Abb. 3 zeigt die Molekülstruktur von **3**. Die Daten zur Strukturlösung enthält Tab. 1.

Die bicyclische Verbindung enthält zwei Arten von  $\text{SN}_2$ -Einheiten. Formal ist das Schwefelatom der attackierten  $\text{SN}_2$ -Gruppe zur Oxidationsstufe II reduziert worden und koordiniert mit einem seiner freien Elektronenpaare das  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}$ -Fragment, von dem eine CO-Gruppe als Brücke zum N4-Atom benutzt wird. Die pseudotetraedrische Umgebung von S1 ist stark gestört, erkenntlich an dem N4–S1–W-Winkel von  $88^\circ$ . Die Bindungslängen und -win-

kel der unverändert gebliebenen  $\text{SN}_2$ -Einheit stimmen innerhalb der Standardabweichungen mit denen des freien Liganden überein. Am koordinierten N–S–N-Teil finden sich Einfachbindungsabstände von 166.4 pm für S1–N1 und 171.7 pm für S1–N4.

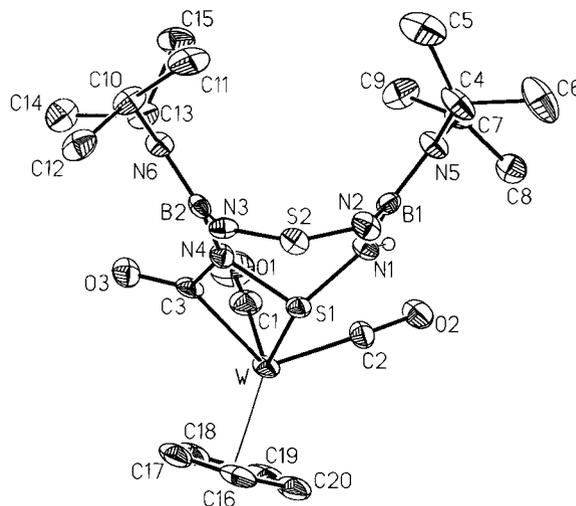


Abb. 3. Molekülstruktur von **3**. Ausgewählte Abstände in [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] (in Klammern Standardabweichungen): S1–N1 166.4(9), S1–N4 171.7(10), S2–N2 151.1(10), S2–N3 151.1(9), N1–B1 145.3(14), N2–B1 147.3(11), N3–B2 147.8(9), N4–B2 147.8(16), N5–B1 139.0(15), N6–B2 137.6(16), W–S1 245.4(2), W–C3 219.1(12), N1–W1–N4 105.0(4), N2–S2–N3 123.4(4), W–S1–N4 88.0(3), C3–N4–S1 101.2(8), W–C3–N4 107.6(7)

### Spektroskopische Untersuchungen an 3

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** zeigt neben den Resonanzen der Cp- und NH-Protonen diejenigen der Methin- und Methylgruppen, wobei deren ursprüngliche Äquivalenz im freien Ring aufgehoben ist. Die CH-Protonen verursachen zwei Multipletts, die Signale der  $\text{CH}_3$ -Protonen spalten in vier Dubletts auf. Das Auftreten von nur zwei Methin- und vier Methylprotonensorten belegt freie Drehbarkeit um die exocyclische B–N-Bindung, so daß nur 2 Isopropylgruppen in unterschiedlicher Umgebung existieren. Bis  $-50^\circ\text{C}$  ist diese Rotation nicht behindert. Diese Ergebnisse werden durch die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten bestätigt.

### Weitere Komplexierungsversuche

Versuche, **1b** mit anderen Metallcarbonylen wie z.B.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  oder  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  zu komplexieren, scheiterten ebenso wie Umsetzungen mit den Salzen  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$ . In keinem Fall wurde eine Reaktion beobachtet. Komplexe wie  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{H}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) und  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\eta^2\text{-Cycloocten})$  führten zur Zersetzung des Heterocyclus.

Mit überschüssigem  $\text{TiCl}_4$  reagiert **1b** unter Bildung eines Adduktes  $\text{1b} \cdot 2 \text{TiCl}_4$ , das aus Pentan als roter, nichtkristalliner Feststoff anfällt.  $\text{1b} \cdot 2 \text{TiCl}_4$  ist in Benzol nur schlecht löslich und offenbar zersetzlich. Aufgrund der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{11}\text{B}$ -Daten sind Aussagen über seine Struktur nicht möglich.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden in ausgeheizten Glasschliffapparaturen unter Reinststickstoff ausgeführt. Lösungsmittel wurden vor Gebrauch in Zwangsumlaufapparaturen sorgfältig getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. — NMR: Bruker AC 80, Bruker AMX 300 und Varian Gemini 200. — IR: Gitterspektrometer PE 597 und PE 283 B. — MS: Finnigan MAT 312 (EI, 70 eV). — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Fachbereichs Chemie der Universität Essen.

**3,7-Bis(dipropylamino)-3H,7H-1 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadiborocin (1a):** Eine Lösung von 5.28 g Dichlor(dipropylamino)boran<sup>[23]</sup> (29.0 mmol) in 75 ml Pentan wird innerhalb von 2 h bei 0°C unter Rühren zu einer Lösung von 6.00 g *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid<sup>[24]</sup> (29.0 mmol) in 50 ml Pentan getropft. Durch Rühren über Nacht wird die Reaktion vervollständigt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Das verbleibende rote Öl wird in 100 ml Pentan aufgenommen. Nach Filtrieren über eine D4-Fritte wird i. Vak. das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 3.1 g rotes, öliges **1a** (62%). — IR (Film):  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{S})$  1194,  $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{S})$  1026 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.83 (t, <sup>3</sup>J<sub>3-H,2-H</sub> = 7.4 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (m, <sup>3</sup>J<sub>2-H,3-H/1-H</sub> = 7.4 Hz, 8H, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 2.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>1-H,2-H</sub> = 7.4 Hz, 8H, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>). — <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, gegen BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>):  $\delta$  = 25.0. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.3 (CH<sub>3</sub>), 22.5 (C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 49.4 (C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>). — C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (342.1): ber. C 42.13, H 8.25, B 6.32, N 24.56, S 18.74; gef. C 41.08, H 7.96, B 5.89, N 22.08, S 17.31. — Molmasse 342 (MS).

**3,7-Bis(diisopropylamino)-3H,7H-1 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadiborocin (1b):** 3.53 g Dichlor(diisopropylamino)boran<sup>[23]</sup> (19.4 mmol) werden mit 4.01 g *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (19.4 mmol) überschichtet. Anschließend wird durch Rühren die Reaktion gestartet. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch auf etwa 50°C. Nach 15stdg. Rühren werden flüchtige Anteile i. Vak. entfernt (3.85 g ClSiMe<sub>3</sub>, 35.4 mmol, 91%). Der Rückstand wird in 50 ml Pentan aufgenommen und geringe Mengen Niederschlag werden abfiltriert. Aus dem bis zur Sättigung eingeeengten Filtrat werden durch Kühlung auf -30°C 2.82 g **1b** (85%) in roten Kristallen gewonnen, Schmp. 118°C. — IR (KBr):  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{S})$  1193,  $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{S})$  1025,  $\nu(\text{BN}_{\text{exocycl.}})$  1320 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.16 (d, <sup>3</sup>J<sub>3-H,2-H</sub> = 6.7 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>), 3.53 (sept, <sup>3</sup>J<sub>1-H,2-H</sub> = 6.7 Hz, 4H, CH). — <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, gegen BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>):  $\delta$  = 23.3. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.6 (CH<sub>3</sub>), 47.0 (CH). — <sup>14</sup>N-NMR (Pentan, gegen H<sub>2</sub>N-CHO, umgerechnet auf CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>,  $\delta(\text{CH}_3\text{NO}_2) = \delta(\text{H}_2\text{NCHO} - 277.6)$ :  $\delta$  = -257.5 [s,  $h_{1/2} = 771$  Hz, B-N(iPr)<sub>2</sub>], -65.9 (s,  $h_{1/2} = 473$  Hz, SN<sub>2</sub>) ( $h_{1/2}$  = Halbwertsbreite des Signals). — C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (342.1): ber. C 42.13, H 8.25, B 6.32, N 24.56, S 18.74; gef. C 41.89, H 8.22, B 6.29, N 24.36, S 18.97. — Molmasse 342 (MS).

**3,7-Bis(dibutylamino)-3H,7H-1 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadiborocin (1c):** In Analogie zur Synthese von **1a** werden 5.0 g Dichlor(dibutylamino)boran<sup>[22]</sup> (23.8 mmol) in 75 ml Pentan mit 4.92 g *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (23.8 mmol) in 50 ml Pentan zur Reaktion gebracht. Ausb. 2.52 g (53%) **1c** als rotes Öl. — IR (Film):  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{S})$  1189,  $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{S})$  1050,  $\nu(\text{BN}_{\text{exocycl.}})$  1310 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.87 (t, <sup>3</sup>J<sub>4-H,3-H</sub> = 7.1 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.22 (m, <sup>3</sup>J<sub>3-H,4-H/2-H</sub> = 7.1 Hz, 8H, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 1.36 (m, <sup>3</sup>J<sub>2-H,3-H/1-H</sub> = 7.1 Hz, 8H, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 2.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>1-H,2-H</sub> = 7.2 Hz, 8H, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>). — <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, gegen BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>):  $\delta$  = 24.0. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.9 (CH<sub>3</sub>), 20.0 (C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>), 31.7 (C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>), 47.3 (C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>). — C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (398.2):

ber. C 48.26, H 9.11, B 5.43, N 21.10, S 16.10; gef. C 47.63, H 9.45, B 5.39, N 20.41, S 15.72. — Molmasse 398 (MS).

**Diwolfram-Komplex 2:** Eine Lösung von 2.7 g W(CO)<sub>6</sub> (7.67 mmol) in 80 ml THF wird bei Raumtemp. bis zur Beendigung der CO-Entwicklung bestrahlt (ca. 3 h). Anschließend wird die gelbe Lösung auf 0°C abgekühlt und zu 0.90 g **1b** (2.63 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung färbt sich sofort dunkelrot. Man rührt bei 0°C weitere 3 h, um nach Erwärmen auf Raumtemp. alle flüchtigen Anteile i. Vak. zu entfernen. Der verbleibende Rückstand wird mehrmals mit Pentan extrahiert (insgesamt ca. 500 ml). Die vereinigten Pentanlösungen werden über silanisierendem Kieselgel chromatographiert (Länge ca. 60 cm,  $d = 2.5$  cm). Nach Abnahme des Vorlaufs enthält die violette Phase den Komplex **2**, der nach Entfernen des Pentans i. Vak. in roten Kristallen anfällt. Ausb. 0.21 g (8%). — IR (Nujol-Verreibung):  $\nu(\text{CO})$  2069, 2022, 1980, 1937, 1919 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.13/1.18, 1.14/1.21, 1.13/1.16, 1.26/1.31 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>), 3.29, 3.44, 3.50, 3.62 (m, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 4H, CH), 4.93, 5.06 (s, 2H, NH) ([D<sub>6</sub>]Benzol). — <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, gegen BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>):  $\delta$  = 22.5. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.5/22.8, 22.1/23.7, 22.6/21.7, 21.9/22.8 (CH<sub>3</sub>), 44.6, 47.3, 47.8, 50.3 (CH), 197.8, 207.9 (CO). — C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>W<sub>2</sub> (991.9): ber. C 26.64, H 3.05, N 8.47; gef. C 26.91, H 3.17, N 6.15.

**Wolfram-Komplex 3:** Eine auf -20°C gekühlte Lösung von 1.16 g **1b** (3.39 mmol) in 50 ml Pentan wird mit einer Lösung von 2.18 g CpW(CO)<sub>3</sub>H (6.53 mmol) in 50 ml Pentan derselben Temp. vereinigt. Eine sofort auftretende Trübung wird schnell durch Filtrieren über Filterflocken entfernt. Man rührt die Reaktionslösung 1 h unter Lichtausschluss bei -20°C. Nach ca. 10 min bildet sich ein gelber Niederschlag. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluss gerührt. Danach filtriert man den gelben Niederschlag ab und wäscht ihn mehrmals mit kaltem Pentan. Nach Trocknen i. Vak. wird aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 1.86 g (81%). — IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  1939, 1858,  $\nu(\text{CO}_{\text{Acyl}})$  1638,  $\nu(\text{NH})$  3400 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.98/1.06, 1.11/1.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>), 3.16, 3.76 (m, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 4H, CH), 4.88 (s, 1H, NH) ([D<sub>6</sub>]Benzol), 5.55 (s, 5H, Cp). — <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, gegen BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>):  $\delta$  = 22.5. — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 22.21/20.02, 24.47/22.66 (CH<sub>3</sub>), 43.71, 50.44 (CH), 91.96 (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 229.4, 246.3 (CO), 182.9 (CO<sub>Acyl</sub>). — C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>W (676.1): ber. C 35.53, H 5.07, N 12.43, S 9.48, W 27.19; gef. C 34.66, H 4.88, N 11.55, S 7.90, W 29.55. — Molmasse 676 (MS, <sup>184</sup>W).

**3,7-Bis(diisopropylamino)-3H,7H-1 $\lambda^4$ ,5 $\lambda^4$ ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadiborocin-bis(titantetrachlorid):** Eine Lösung von 0.60 g **1b** (1.75 mmol) in 100 ml Pentan wird auf 0°C abgekühlt. Hierzu tropft im Laufe 1 h 5 ml TiCl<sub>4</sub> in 100 ml Pentan. Man rührt 1 weitere h bei Raumtemp. und trennt danach den gebildeten roten Niederschlag ab. Nach mehrmaligem Waschen mit jeweils 15 ml Pentan wird i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.16 g (92%). — IR (Nujol-Verreibung):  $\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{S})$  1137,  $\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{S})$  934,  $\nu(\text{BN}_{\text{exocycl.}})$  1337 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 0.77–1.55 (m, 24H, CH<sub>3</sub>), 2.69, 2.99, 3.28, 3.89 (m, 4H, CH). — <sup>11</sup>B-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol, gegen BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>):  $\delta$  = 22.5. — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta$  = 19.4, 21.5, 21.8, 22.5, 23.7, 24.3, 24.9 (CH<sub>3</sub>), 46.1, 46.8, 47.2, 49.9, 50.7 (CH). — C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> (721.6): ber. C 19.97, H 3.91, Cl 39.31, N 11.65, S 8.86; gef. C 20.07, H 3.95, Cl 39.91, N 11.43, S 8.68.

\* Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] H. W. Roesky, H. Wiezer, *Chem.-Ztg.* **1973**, 97, 661.

[2] G. Ertl, J. Weiss, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1974**, 29, 803–804.

[3] T. Chivers, C. Lensink, A. Meetsma, J. C. v. d. Grampel, J. L. de Boer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 335–336.

[4] T. Chivers, K. Dhathatreyan, C. Lensink, A. Meetsma, J. C. v. d. Grampel, J. L. de Boer, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4150–4154.

- [<sup>5</sup>] O. J. Scherer, R. Wies, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 882–883; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 812.
- [<sup>6</sup>] M. Herberhold, K. Schamel, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 13–22.
- [<sup>7</sup>] A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, M. Herberhold, K. Guldner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *513*, 160–174.
- [<sup>8</sup>] N. W. Alcock, E. M. Holt, J. Kuyper, J. J. Mayerle, G. B. Street, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2235–2239.
- [<sup>9</sup>] C. Spang, F. T. Edelman, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1247–1254.
- [<sup>10</sup>] M. Herberhold, K. Schamel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 1274–1278.
- [<sup>11</sup>] D. Clark, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1615.
- [<sup>12</sup>] H. W. Roesky, S. K. Mehrotra, S. Pohl, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2063–2068.
- [<sup>13</sup>] W. Haubold, H. G. Fehlinger, G. Frey, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1981**, *36*, 157–160.
- [<sup>14</sup>] R. Boese, N. Niederprüm, D. Bläser in *Molecules in Natural Science and Medicine* (Eds.: Z. B. Maksic, M. Eckert-Maksic), Ellis Horwood Ltd., 1. Aufl., Chichester **1991**, S. 103ff.
- [<sup>15</sup>] M. Oki in *Applications of Dynamic NMR to Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1985**.
- [<sup>16</sup>] P. Jutzi, A. Seufert, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2481–2487.
- [<sup>17</sup>] M. Herberhold, S. M. Frank, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 985–992.
- [<sup>18</sup>] P. S. Belton, J. D. Woollins, *Magn. Res. Chem.* **1986**, *24*, 1080–1082.
- [<sup>19</sup>] R. Meij, J. Kuyper, D. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 219–233.
- [<sup>20</sup>] R. Meij, T. A. M. Kaandorp, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 203–211.
- [<sup>21</sup>] G. Schmid, R. Greece, R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1982**, *37*, 620–626.
- [<sup>22</sup>] M. Herberhold, W. Jellen, W. Bühlmeyer, W. Ehrenreich, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1985**, *40*, 1233–1236.
- [<sup>23</sup>] M. Baudler, A. Marx, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *474*, 18–30.
- [<sup>24</sup>] I. Ruppert, V. Bastian, R. Appel, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2329–2339.

[59/93]