

STRUKTUR UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE VON 1,4-DITHIA-2,6-DIAZA-3,5-DIBORINANEN

CARL HABBEN, ANTON MELLER*, MATHIAS NOLTEMEYER und GEORGE M. SHELDRICK
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)
(Eingegangen den 8. November 1984)

Summary

1,3-Disubstituted sulfur diimides react with 3,5-dialkyl- and 3,5-diaryl-1,2,4-trithia-3,5-diborolanes, respectively, to give 1,4-dithia-2,6-diaza-3,5-diborinanes. The ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{29}Si NMR and mass spectra and the results of X-ray analyses of crystalline 2-t-butyl-6-(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidinyl)-3,5-dimethyl- and 2-t-butyl-6-(2,6-dimethylphenyl)-3,5-diphenyl-1,4-dithia-2,6-diaza-3,5-diborinanes are reported and correlated.

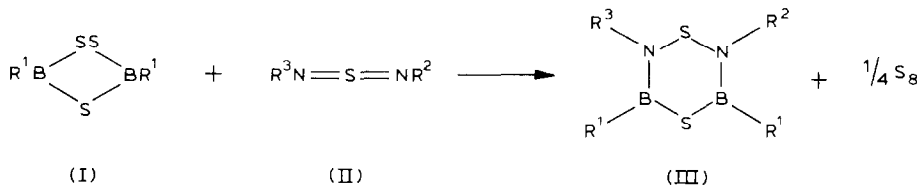
Zusammenfassung

1,3-Disubstituierte Schwefeldiimide reagieren mit 3,5-Dialkyl- bzw. 3,5-Diaryl-1,2,4-trithia-3,5-diborolanen unter Bildung von 1,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinanen. ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{14}N -, ^{29}Si -NMR-, Massenspektren und die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchungen an den kristallinen 2-t-Butyl-6-(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidinyl)-3,5-dimethyl- und 2-t-Butyl-6-(2,6-dimethylphenyl)-3,5-diphenyl-1,4-dithia-2,6-diaza-3,5-diborinan werden mitgeteilt und korreliert.

Einleitung

Bisher bekanntgewordene Umsetzungen des 1,2,4-Trithia-3,5-diborolans mit vielen Substanzklassen führten zur Isolierung und Charakterisierung neuer Bor-Heterocyclen [1–6]. Einzelne Reaktionen erlauben den Zugang zu cyclischen borhaltigen Schwefel–Stickstoff-Systemen [1,2]. Trimethylsilylsubstituierte Schwefeldiimide sind bekannte Ausgangsverbindungen zur Synthese von acyclischen und cyclischen Schwefel–Stickstoff-Verbindungen [7–10]. Kürzlich ausgeführte Umsetzungen unterschiedlich substituierter 1,2,4-Trithia-3,5-diborolane mit symmetrischen und un-symmetrischen Schwefeldiimiden führten nach Reduktion des Schwefels unter Erhaltung seiner Koordinationszahl zwei zur 1,3-Addition des Schwefeldiimids an die B–S–B-Sequenz des Bor–Schwefel-Ringsystems zu Derivaten des bisher unbe-

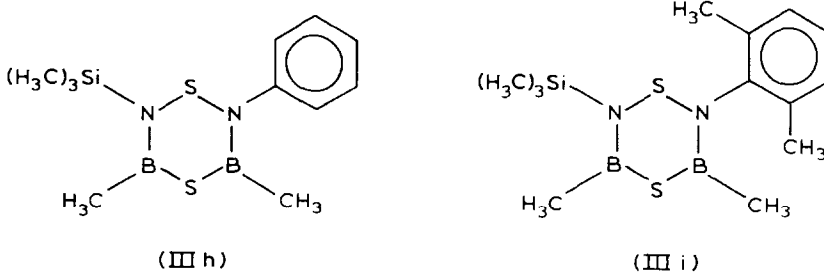
kannten 1,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinans [1].



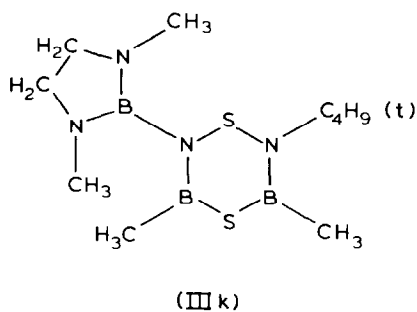
Verb.	R ¹	R ²	R ³
IIIa	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃
IIIb	CH ₃	t-C ₄ H ₉	Si(CH ₃) ₃
IIIc	CH ₃	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉
III d	CH ₃	Si(CH ₃) ₂ Cl	Si(CH ₃) ₂ Cl
IIIe	N(C ₂ H ₅) ₂	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃
III f	N(C ₂ H ₅) ₂	t-C ₄ H ₉	Si(CH ₃) ₃
III g	N[Si(CH ₃) ₃] ₂	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃

Ergebnisse und Diskussion

Weitere Reaktionen des 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolans mit unsymmetrischen, aromatisch substituierten Schwefeldiimiden ergaben die neuen *N*-Aryl-1,4-dithia-2,6-diaza-3,5-diborinane IIIh und IIIi:

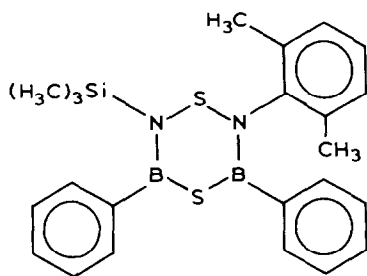


Auch gelingt nach analoger Umsetzung mit *N*-*t*-Butyl-*N'*-(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidinyl)schwefeldiimid) die Einführung des Diazaborolidinylrestes in das Dithiadiazadiborinansystem:



Neben 3,5-Dimethyl- und 3,5-Bis(dialkylamino)-1,2,4-trithia-3,5-diborolan reagiert auch 3,5-Diphenyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolan mit Schwefeldiimiden wie *N*-(2,6-Di-

methylphenyl)-*N'*-trimethylsilylschwefeldiimid unter Bildung des *B*-Aryl-substituierten 1,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinans:



(III 1)

Mit der Synthese der Verbindungen IIIk und IIIl gelang die Darstellung der ersten bei Raumtemperatur kristallinen 1,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinane.

¹H-, ¹¹B-, ¹³C-, ²⁹Si-NMR-Spektren

Bei 3,5-Dimethyl-1,4-dithia-2,6-diaza-3,5-diborinanen mit unterschiedlichen *N*-ständigen Substituenten ist auch bei den neu dargestellten Verbindungen IIIh–IIIk mit ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren eine Unterscheidung zwischen unterschiedlich gebundenen Bor-Methylgruppen möglich. Das vorhandene Vergleichsmaterial [1] erlaubt eine genaue Zuordnung gefundener δ -Werte (ppm) auf beide *CH*₃-Gruppen (siehe Tab. 1).

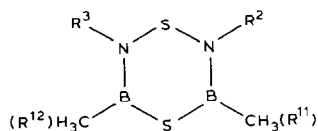


TABELLE 1

¹H- UND ¹³C-NMR-SPEKTREN AUSGEWÄHLTER VERBINDUNGEN (δ (ppm) B-*CH*₃)

Verb.	R ²	R ³	¹ H		¹³ C	
			R ¹¹	R ¹²	R ¹¹	R ¹²
IIIh	C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃	0.87	0.63	8.33	6.40
IIIi	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	Si(CH ₃) ₃	0.90	0.40	8.43	5.28
IIIk	<i>t</i> -C ₄ H ₉	B[N-CH ₂] ₂ CH ₃	0.69	0.95	5.7	10.7

Die ¹¹B- und ²⁹Si-NMR-Spektren der Verbindungen IIIh–IIIl zeigen die jeweiligen Signale im erwarteten Bereich der chemischen Verschiebung. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengefasst.

¹⁴N-NMR-Spektren

Nur die ¹⁴N-NMR-Spektren der unsymmetrischen Ausgangsschwefeldiimide IIIi und IIIk zeigten im Bereich für doppelt gebundenen Stickstoff zwei Signale. Der

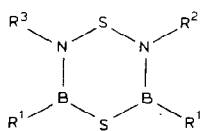
TABELLE 2

¹⁴N-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN II (δ (ppm))
R³N=S=NR²

Verb.	R ²	R ³	
IIa	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	- 54.2
IIb	t-C ₄ H ₉	Si(CH ₃) ₃	- 68.2
IIc	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	- 54.9
IId	Si(CH ₃) ₂ Cl	Si(CH ₃) ₂ Cl	- 58.6
IIh	C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃	- 77.0
IIi	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	Si(CH ₃) ₃	- 67.7 - 86.3
IIk	t-C ₄ H ₉	B[N-CH ₂] ₂ CH ₃	- 66.5 - 86.9 - 331.2
IIm	B[N-CH ₂] ₂ CH ₃	B[N-CH ₂] ₂ CH ₃	- 89.5 - 330.8

Vergleich der gemessenen δ-Werte (ppm) mit denen der symmetrischen Derivate IIa, IIc, IIh und IIm ermöglicht eine eindeutige Zuordnung. Die Vermessung unterschiedlich substituierter 1,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinane ergab nur ein Signal

TABELLE 3

¹⁴N-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN III (δ (ppm))

(III)

Verb.	R ¹	R ²	R ³	
IIIa	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	- 269.2
IIIb	CH ₃	t-C ₄ H ₉	Si(CH ₃) ₃	- 259.9
IIIc	CH ₃	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	- 216.3
IIId	CH ₃	Si(CH ₃) ₂ Cl	Si(CH ₃) ₂ Cl	- 257.0
IIIh	CH ₃	C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃	- 258.0
IIIi	CH ₃	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	Si(CH ₃) ₃	- 270.0
IIIk	CH ₃	t-C ₄ H ₉	B[N-CH ₂] ₂ CH ₃	- 280.2 - 320.5

im Bereich zwischen -216 bis -270 ppm. Bei IIIk kann zwischen den *N*-Ringgliedern des 1,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinans und denen des 1,3,2-Diazaborolidinylrestes durch Vergleich mit IIk und IIm unterschieden werden.

Ein Vergleich der erhaltenen δ -Werte der Schwefeldiimide II mit denen der 1,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinane III zeigt jedoch deutlich eine Änderung der Bindungsordnung des Stickstoffs beim Übergang von II nach III, wie aus den Tabellen 2 und 3 ersichtlich ist.

Strukturdaten

Die für die 1,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinane IIIk und IIIl gefundenen Bor-Schwefel-Bindungsabstände von 183.0–184.2 pm sind deutlich länger als die entsprechenden Werte der Metathioborsäure (180.3 pm), des Trithiadiborolans (180.3 pm), des Bis(dimethylboryl)disulfans (180.5 pm) [11], des 3,4,5-Trimethyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidins (181.3(6) pm) und des 2,3,5,6-Tetramethyl-1-thia-3,4-diaza-2,5-diborolidins (181.0(10) bzw. 178.9(14) pm) [12]. Längere Bor-Schwefel-Bindungen wurden für ein Addukt des 4,6-Dibrom-1,2,3,5-tetrathia-4,6-diborinans mit 1,3,2-Trimethyl-1,3,2-diazaborolidin gefunden, in dem ein B_2S_4 -Sechsering in Sesselform vorliegt (186.0(13), 189.4(12), 191.0(12), 193.0(13), 203.8(12) pm) [13].

In den untersuchten 1,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinanen IIIk und IIIl ergaben sich wegen ungleicher Substitution in 2,6-Stellung unterschiedliche B–N-Bindungsabstände (141.3 und 142.6 pm für IIIk bzw. 141.9 und 143.5 pm für IIIl). Die Einführung des 1,3,2-Diazaborolidinylrestes als *N*-ständigen Substituenten führt zum Bor-Stickstoff-System IIIk mit vier verschiedenen B–N-Bindungslängen. Für diese Verbindung wurden im 1,3,2-Diazaborolidinylrest (mit 139.6 bzw. 138.8 pm) kürzere B–N-Abstände gefunden als im 1,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinan. Demgegenüber führt die Verdrillung des Substituenten zu einer Schwächung der exocyclischen B–N-Bindung und damit zu einer Verlängerung des B–N-Abstandes (auf 147.4 pm). Röntgenstrukturuntersuchungen an einer Reihe von Borazinen [14] lieferten, je nach Substitution dieses B–N-Systems, B–N-Bindungsabstände zwischen etwa 139 (2,4,6-Trimethylborazin) und 144 pm (Borazin 143.55 pm). In den B–N–S-Fünfringsystemen 3,4,5-Trimethyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin und 2,3,4,5-Tetramethyl-1-thia-3,4-diaza-2,5-diborolidin betragen die B–N-Abstände 143.5(6) pm bzw. 137.4(16) und 139.6(11) pm [12]. In Triaminoboranen wurden mittlere B–N-Abstände von ca. 142 (141.5 pm für 1,5,9-Triaza-1,3-boracyclotridecan) bis 144 pm (143.9 pm für Tris(dimethylamino)boran) gefunden. In Tris(methylanilido)boran [15] erfolgt durch die stärkere Verdrillung der R_2NB -Ebene gegen die BN_3 -Ebene eine Bindungsaufweitung. Der B–N-Bindungsabstand wurde zu 148.8(3) pm bestimmt.

In den Verbindungen IIIk und IIIl liegt der durchschnittliche Schwefel-Stickstoff-Bindungsabstand bei ca. 172 pm. Dies entspricht dem Wert einer formalen N–S-Einfachbindung in der N–S–N-Brücke [16–18]. Röntgenstrukturuntersuchungen bzw. Elektronenbeugungsexperimente liefern für acyclische, symmetrisch substituierte Schwefeldiimide N–S-Bindungslängen zwischen 151 und 158 pm [18]. Die Kristall- und Molekülstruktur des SNB-Achtringes 1,1,5,5-Tetramethyl-3,7-diphenyl- $1\lambda^6,5\lambda^6$ -dithia-2,4,6,8-tetraza-3,7-diborocin ergab N–S-Bindungsabstände von 149.6–155.1 pm [19]. Aufgrund anderer Bindungsverhältnisse ergeben sich in Dipiperidindisulfid [20] und in Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)disulfid [18] N–S-Abstände von 168.7 bzw. 169.8 pm.

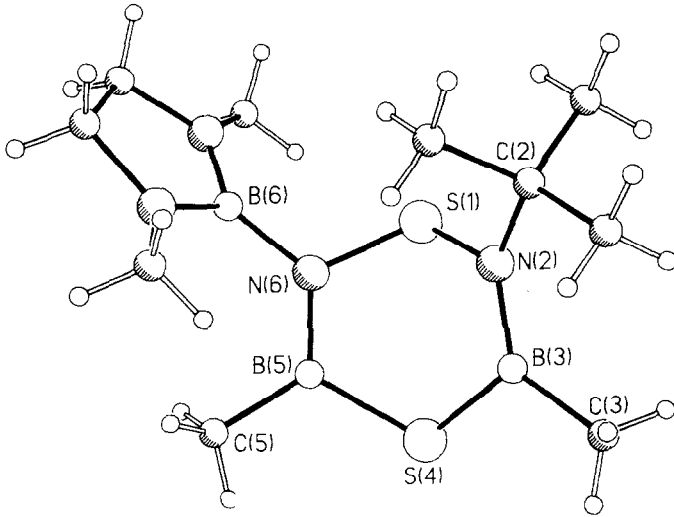


Fig. 1. Die Molekülstruktur von IIIk.

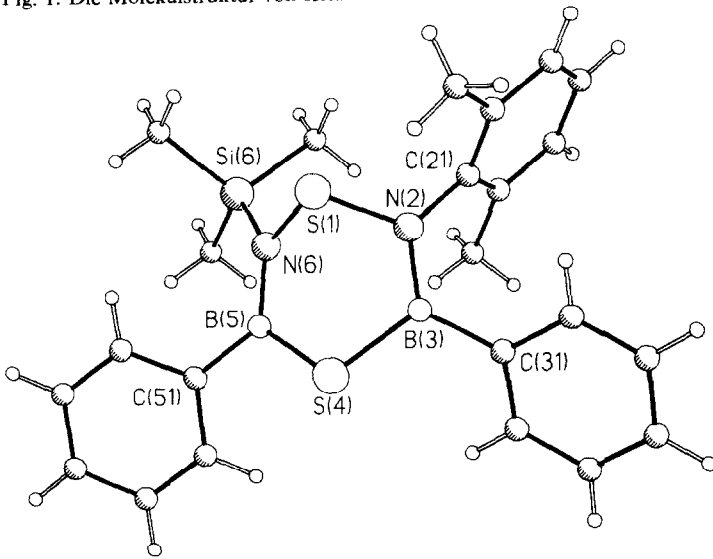


Fig. 2. Die Molekülstruktur von IIIl.

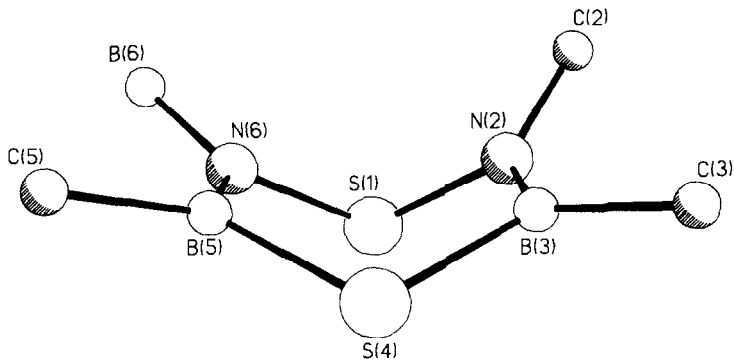


Fig. 3. Die Geometrie des 1,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinrings in IIIk.

Die Molekülstrukturen von IIIk und IIIl sind in den Figuren 1 und 2 wiedergegeben; in beiden Verbindungen zeigt der Dithiadiazadiborinanring eine wannenförmige Struktur (siehe Fig. 3). Die beiden Ebenen S(1)N(6)B(5)S(4) und S(1)N(2)B(3)S(4) sind gegeneinander um einen Winkel von 52.6 (IIIk) und 48.9° (IIIl) geneigt. Ein Modell fitting dieser Ringe in IIIk und IIIl ergibt eine mittlere Standardabweichung der Atomlagen von 3.9 pm, d.h. die B–N–S–N–B–S-Ringe in beiden Verbindungen gleichen einander völlig.

Beschreibung der Versuche

C-, H-, B- und N-Bestimmungen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. NMR-Spektren (Solvens/Standard): ¹H- (H₂CCl₂/TMS int.): Bruker 60 E, ¹¹B- (CDCl₃/BF₃ · O(C₂H₅)₂ ext.), ¹³C-, ²⁹Si- (CDCl₃/TMS int.), ¹⁴N- (CDCl₃/H₃CNO₂ ext.): Bruker WP 80 SY. Massenspektren: 70 eV, Varian-MAT-CH5 Spektrometer. Molekülpeaks durch Feldionisation gesichert.

Alle Reaktionen wurden in N₂-Atmosphäre und getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt.

Ausgangsverbindungen

3,5-Dimethyl(diphenyl)-1,2,4-trithia-3,5-diborolan [21], *N*-Phenyl-*N'*-trimethylsilyl-, *N*-2,6-Dimethylphenyl-*N'*-trimethylsilylschwefeldiimid [22] und *N*-*t*-Butyl-*N'*-(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidinyl)schwefeldiimid [23] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Die Darstellung der Verbindungen IIIa–IIIg wurde bereits in [1] beschrieben.

Darstellung der Verbindungen IIIh–IIIl

Zu einer Lösung von 0.02 Mol (2.96 g) 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolan (für IIIh–IIIk) bzw. 0.01 Mol (2.72 g) 3,5-Diphenyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolan (für IIIl) in 125 ml Tetrachlormethan wurden unter Rühren die Lösungen von 0.02 Mol des entsprechend substituierten Schwefeldiimids in 50 ml Tetrachlormethan (4.21 g *N*-Phenyl-*N'*-trimethylsilyl- für IIIh, 4.77 g *N*-(2,6-Dimethylphenyl)-*N'*-trimethylsilyl- für IIIi, 4.28 g *N*-*t*-Butyl-*N'*-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidinylschwefeldiimid für IIIk bzw. nur 0.01 Mol (2.38 g *N*-2,6-Dimethylphenyl-*N'*-trimethylsilylschwefeldiimid) getropft. Die Reaktionsmischung wurde etwa 20 h am Rückfluss gekocht. Die Produktisolierung erfolgte nach Abtrennung des Solvens im Vakuum bei IIIh–IIIk durch fraktionierte Destillation, im Fall von IIIl durch fraktionierte Sublimation im Hochvakuum. Ausbeute bei IIIh–IIIk 42–53%, bei IIIl ca. 27%. Die Strukturdaten dieser Verbindungen sind in Tab. 4, Siede- bzw. Sublimationspunkt in Tab. 5 enthalten.

Kristallstrukturanalysen

Alle Intensitäten sowie Gitterparameter wurden mit einem Stoe-Siemens AED-Vierkreisdiffraktometer im Bereich $2\theta < 45^\circ$, (Mo- K_α , λ 71.069 pm) vermessen. Absorptionskorrekturen waren unnötig.

IIIk: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 820.1(3), b 854.9(3), c 1363.2(5) pm, α 83.07(3), β 81.10(3), γ 72.00(3)°, U 0.8953 nm³, $Z = 2$, D_c 1.105 Mg m⁻³, $F(000) = 320$, μ 0.277 mm⁻¹. Kristallgröße 0.2 × 0.3 × 0.3 mm, 3164 Reflexe vermessen, davon 1774 unabhängige mit $F > 3\sigma(F)$ für alle Berechnungen verwendet.

TABELLE 4

SPEKTROSKOPISCHE DATEN (NMR: ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{29}Si (δ (ppm)); MS)

Verb.	MS m/z $M^+/\text{Int.}$ [Basispeak]		^1H	^{13}C	^{11}B	^{14}N	^{29}Si
IIIh	294/34 [73]	Si(CH ₃) ₃	0.18 (s,9H)	1.56	51.5	-258.0	13.99
		B-CH ₃	0.63 (s,3H)	6.40			
		B-CH ₃	0.87 (s,3H)	8.33			
		C ₆ H ₅	6.92-7.37 (br,5H)	125.99 126.26 128.81 174.74			
IIIi	322/53 [149]	Si(CH ₃) ₃	0.24 (s,9H)	1.67	51.2	-270.0	14.54
		B-CH ₃	0.40 (s,3H)	5.28			
		B-CH ₃	0.90 (s,3H)	8.43			
		C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	2.16 (s,6H)	19.31			
IIIk	298.37 [136]	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	7.05 (s,3H)	126.43 128.27 134.36 146.08			
		B-CH ₃	0.69 (s,3H)	5.7	50.8	-280.2	-
III	446/22 [151]	B-CH ₃	0.95 (s,3H)	10.7	27.1	-320.5	-
		t-C ₄ H ₉	1.31 (s,9H)	31.62	Int. 2/1		
		N-CH ₃	2.50 (s,6H)	50.05			
		N-CH ₂	3.23 (s,4H)	60.70			
		Si(CH ₃) ₃	-0.08 (s,9H)	1.80	51.5	-	14.85
		C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	2.15 (s,6H)	19.66			
		C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	6.38-7.31 (br,13H)				
		C ₆ H ₅					

III: rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$ auf hexagonalen Achsen, a 3604.7(8), c 1011.6(4) pm, U 11.384 nm³, Z = 18, D_c 1.172 Mg m⁻³, $F(000)$ = 4248, μ 0.260 mm⁻¹. Kristallgrösse, 0.7 × 0.4 × 0.3 mm, 5371 Reflexe vermessen, davon 2295 unabhängige mit $F > 3\sigma(F)$ für alle Berechnungen verwendet.

TABELLE 5

PRÄPARATIVE DATEN DER VERBINDUNGEN IIIh-III

Verb.	Sdp. (a) Subl. Pkt. (b) (°C/2 × 10 ⁻³ mbar) Schmp. (c)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyt. Daten (Gef. (ber.) (%))			
			C	H	B	N
IIIh	123 (a)	C ₁₁ H ₂₀ B ₂ N ₂ S ₂ Si (294.13)	44.52 (44.92)	6.77 (6.85)	8.07 (7.35)	9.20 (9.52)
IIIi	132 (a)	C ₁₃ H ₂₄ B ₂ N ₂ S ₂ Si (322.19)	47.07 (48.46)	7.10 (7.51)	6.82 (6.71)	7.88 (8.69)
IIIk	127 (a) 56 (c)	C ₁₀ H ₂₅ B ₃ N ₄ S ₂ (297.90)	40.30 (40.32)	8.32 (8.46)	10.31 (10.89)	18.04 (18.81)
III	150 (b) 98 (c)	C ₂₃ H ₂₈ B ₂ N ₂ S ₂ Si (446.33)	61.88 (61.89)	6.20 (6.32)	5.40 (4.84)	5.90 (6.28)

TABELLE 4

SPEKTROSKOPISCHE DATEN (NMR: ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{29}Si ($\delta(\text{ppm})$); MS)

Verb.	MS m/z $M^+/\text{Int.}$ [Basispeak]		^1H δ [ppm]	^{13}C	^{11}B	^{14}N	^{29}Si
IIIh	294/34 [73]	Si(CH ₃) ₃	0.18 (s,9H)	1.56	51.5	-258.0	13.99
		B-CH ₃	0.63 (s,3H)	6.40			
		B-CH ₃	0.87 (s,3H)	8.33			
		C ₆ H ₅	6.92-7.37 (br,5H)	125.99 126.26 128.81 174.74			
IIIi	322/53 [149]	Si(CH ₃) ₃	0.24 (s,9H)	1.67	51.2	-270.0	14.54
		B-CH ₃	0.40(s,3H)	5.28			
		B-CH ₃	0.90 (s,3H)	8.43			
		C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	2.16 (s,6H)	19.31			
		C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	7.05 (s,3H)	126.43 128.27 134.36 146.08			
IIIk	298.37 [136]	B-CH ₃	0.69 (s,3H)	5.7	50.8	-280.2	-
		B-CH ₃	0.95 (s,3H)	10.7	27.1	-320.5	-
		t-C ₄ H ₉	1.31 (s,9H)	31.62	Int. 2/1		
		N-CH ₃	2.50 (s,6H)	50.05			
		N-CH ₂	3.23 (s,4H)	60.70			
III	446/22 [151]	Si(CH ₃) ₃	-0.08 (s,9H)	1.80	51.5	-	14.85
		C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	2.15 (s,6H)	19.66			
		C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂	6.38-7.31 (br,13H)				
		C ₆ H ₅					

III: rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$ auf hexagonalen Achsen, a 3604.7(8), c 1011.6(4) pm, U 11.384 nm³, Z = 18, D_c 1.172 Mg m⁻³, $F(000)$ = 4248, μ 0.260 mm⁻¹. Kristallgrösse, 0.7 × 0.4 × 0.3 mm, 5371 Reflexe vermessen, davon 2295 unabhängig mit $F > 3\sigma(F)$ für alle Berechnungen verwendet.

TABELLE 5

PRÄPARATIVE DATEN DER VERBINDUNGEN IIIh-III

Verb.	Sdp. (a) Subl. Pkt. (b) (°C/2 × 10 ⁻³ mbar) Schmp. (c)	Bruttoformel (Mol.-Gew.)	Analyt. Daten (Gef. (ber.) (%))			
			C	H	B	N
IIIh	123 (a)	C ₁₁ H ₂₀ B ₂ N ₂ S ₂ Si (294.13)	44.52 (44.92)	6.77 (6.85)	8.07 (7.35)	9.20 (9.52)
IIIi	132 (a)	C ₁₃ H ₂₄ B ₂ N ₂ S ₂ Si (322.19)	47.07 (48.46)	7.10 (7.51)	6.82 (6.71)	7.88 (8.69)
IIIk	127 (a) 56 (c)	C ₁₀ H ₂₅ B ₃ N ₄ S ₂ (297.90)	40.30 (40.32)	8.32 (8.46)	10.31 (10.89)	18.04 (18.81)
III	150 (b)	C ₂₃ H ₂₈ B ₂ N ₂ S ₂ Si (446.33)	61.88 (61.89)	6.20 (6.32)	5.40 (4.84)	5.90 (6.28)

TABELLE 8
BINDUNGSWINKEL (°) FÜR IIIk

N(2)–S(1)–N(6)	102.6(2)	S(1)–N(2)–B(3)	114.9(4)
S(1)–N(2)–C(2)	114.3(3)	B(3)–N(2)–C(2)	130.5(4)
N(2)–B(3)–S(4)	118.3(4)	N(2)–B(3)–C(3)	128.9(5)
S(4)–B(3)–C(3)	112.9(4)	B(3)–S(4)–B(5)	105.0(3)
S(4)–B(5)–N(6)	119.2(4)	S(4)–B(5)–C(5)	118.3(5)
N(6)–B(5)–C(5)	122.6(5)	S(1)–N(6)–B(5)	115.5(4)
S(1)–N(6)–B(6)	116.0(3)	B(5)–N(6)–B(6)	128.6(4)
N(2)–C(2)–C(21)	107.8(4)	N(2)–C(2)–C(22)	110.3(4)
C(21)–C(2)–C(22)	108.9(6)	N(2)–C(2)–C(23)	109.5(5)
C(21)–C(2)–C(23)	111.4(5)	C(22)–C(2)–C(23)	109.0(4)
N(6)–B(6)–N(7)	125.5(6)	N(6)–B(6)–N(8)	125.9(5)
N(7)–B(6)–N(8)	108.6(6)	B(6)–N(7)–C(7)	110.8(5)
B(6)–N(7)–C(7')	130.5(6)	C(7)–N(7)–C(7')	118.1(5)
N(7)–C(7)–C(8)	105.0(5)	C(7)–C(8)–N(8)	104.5(6)
B(6)–N(8)–C(8)	110.9(5)	B(6)–N(8)–C(8')	130.9(5)
C(8)–N(8)–C(8')	117.3(5)		

TABELLE 9
ATOMKOORDINATEN ($\times 10^4$) UND ISOTROPE THERMALPARAMETER ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) FÜR IIII

Atom	x	y	z	U^a
S(1)	6213(1)	799(1)	7740(1)	47(1)
N(2)	6067(1)	1180(1)	7589(4)	45(2)
B(3)	6138(2)	1390(2)	6350(7)	52(4)
S(4)	6286(1)	1175(1)	4916(1)	56(1)
B(5)	6043(2)	597(2)	5223(6)	42(3)
N(6)	5922(1)	428(1)	6537(4)	41(2)
C(21)	5841(2)	1228(2)	8687(5)	46(3)
C(22)	5410(2)	1102(2)	8544(5)	47(3)
C(23)	5195(2)	1162(2)	9592(5)	63(4)
C(24)	5403(2)	1328(2)	10774(5)	73(4)
C(25)	5827(2)	1446(2)	10898(5)	72(4)
C(26)	6052(2)	1397(2)	9860(5)	56(3)
C(27)	5166(2)	906(2)	7275(5)	60(3)
C(28)	6521(2)	1530(2)	10037(6)	81(4)
C(31)	6099(2)	1793(2)	6084(5)	53(3)
C(32)	5958(2)	1863(2)	4870(5)	77(4)
C(33)	5935(3)	2225(3)	4601(8)	106(6)
C(34)	6050(3)	2537(3)	5530(9)	121(6)
C(35)	6194(2)	2483(2)	6726(7)	111(5)
C(36)	6209(2)	2116(2)	7005(6)	82(4)
C(51)	6001(2)	322(2)	3994(5)	40(3)
C(52)	6074(2)	– 19(2)	4080(4)	46(3)
C(53)	6082(2)	– 245(2)	3009(5)	57(3)
C(54)	6025(2)	– 126(2)	1771(6)	67(4)
C(55)	5948(2)	204(2)	1618(5)	65(4)
C(56)	5939(2)	431(2)	2716(5)	52(3)
Si(6)	5540(1)	– 84(1)	7170(1)	46(1)
C(61)	5213(2)	– 20(2)	8468(5)	65(4)
C(62)	5844(2)	– 325(2)	7890(5)	70(4)
C(63)	5169(2)	– 435(2)	5867(5)	78(4)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

TABELLE 10
BINDUNGSLÄNGEN (pm) FÜR III

S(1)–N(2)	171.0(6)	S(1)–N(6)	172.2(4)
N(2)–B(3)	141.9(8)	N(2)–C(21)	143.7(7)
B(3)–S(4)	184.4(8)	B(3)–C(31)	155.0(11)
S(4)–B(5)	183.7(7)	B(5)–N(6)	143.6(7)
B(5)–C(51)	155.0(9)	N(6)–Si(6)	178.1(4)
C(21)–C(22)	139.1(8)	C(21)–C(26)	137.7(7)
C(22)–C(23)	139.2(9)	C(22)–C(27)	151.8(7)
C(23)–C(24)	137.9(8)	C(24)–C(25)	137.2(11)
C(25)–C(26)	139.2(10)	C(26)–C(28)	151.6(9)
C(31)–C(32)	140.1(9)	C(31)–C(36)	138.5(8)
C(32)–C(33)	137.5(14)	C(33)–C(34)	136.2(12)
C(34)–C(35)	136.8(13)	C(35)–C(36)	138.0(12)
C(51)–C(52)	138.4(9)	C(51)–C(56)	140.1(7)
C(52)–C(53)	136.5(8)	C(53)–C(54)	137.3(9)
C(54)–C(55)	136.2(11)	C(55)–C(56)	139.0(8)
Si(6)–C(61)	185.5(7)	Si(6)–C(62)	185.4(8)
Si(6)–C(63)	185.3(5)		

TABELLE 11
BINDUNGSWINKEL (°) FÜR III

N(2)–S(1)–N(6)	104.2(2)	S(1)–N(2)–B(3)	117.4(5)
S(1)–N(2)–C(21)	116.7(4)	B(3)–N(2)–C(21)	125.6(6)
N(2)–B(3)–S(4)	119.0(6)	N(2)–B(3)–C(31)	125.0(6)
S(4)–B(3)–C(31)	116.0(5)	B(3)–S(4)–B(5)	105.6(3)
S(4)–B(5)–N(6)	120.6(4)	S(4)–B(5)–C(51)	115.4(4)
N(6)–B(5)–C(51)	124.0(5)	S(1)–N(6)–B(5)	112.8(3)
S(1)–N(6)–Si(6)	113.9(2)	B(5)–N(6)–Si(6)	133.3(3)
N(2)–C(21)–C(22)	119.2(4)	N(2)–C(21)–C(26)	119.8(5)
C(22)–C(21)–C(26)	121.0(5)	C(21)–C(22)–C(23)	119.3(5)
C(21)–C(22)–C(27)	122.2(5)	C(23)–C(22)–C(27)	118.6(5)
C(22)–C(23)–C(24)	120.1(6)	C(23)–C(24)–C(25)	119.6(6)
C(24)–C(25)–C(26)	121.5(5)	C(21)–C(26)–C(25)	118.5(6)
C(21)–C(26)–C(28)	121.6(6)	C(25)–C(26)–C(28)	119.9(5)
B(3)–C(31)–C(32)	122.2(5)	B(3)–C(31)–C(36)	123.3(6)
C(32)–C(31)–C(36)	114.5(6)	C(31)–C(32)–C(33)	123.0(6)
C(32)–C(33)–C(34)	120.6(8)	C(33)–C(34)–C(35)	118.2(10)
C(34)–C(35)–C(36)	121.1(7)	C(31)–C(36)–C(35)	122.5(6)
B(5)–C(51)–C(52)	121.2(5)	B(5)–C(51)–C(56)	122.6(6)
C(52)–C(51)–C(56)	115.8(5)	C(51)–C(52)–C(53)	123.5(5)
C(52)–C(53)–C(54)	119.1(7)	C(53)–C(54)–C(55)	120.4(6)
C(54)–C(55)–C(56)	120.0(6)	C(51)–C(56)–C(55)	121.2(7)
N(6)–Si(6)–C(61)	109.6(3)	N(6)–Si(6)–C(62)	107.2(2)
C(61)–Si(6)–C(62)	110.0(3)	N(6)–Si(6)–C(63)	111.8(2)
C(61)–Si(6)–C(63)	107.5(3)	C(62)–Si(6)–C(63)	110.8(3)

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 C. Habben und A. Meller, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1022.
- 2 A. Meller und C. Habben, *Monatsh. Chem.*, 113 (1982) 139.
- 3 M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, C. Habben und A. Meller, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 1182.
- 4 D. Nölle, H. Nöth und T. Taeger, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1643.
- 5 D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, *Chem. Ber.*, 111 (1968) 2465.
- 6 D. Nölle und H. Nöth, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 1425.
- 7 H.W. Roesky und B. Kutzt, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 1.
- 8 W. Lidy, W. Sundermeyer und W. Verbeek, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 406 (1974) 228.
- 9 H.W. Roesky, W. Schaper, W. Grosse-Böwing und M. Dietl, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 416 (1975) 306.
- 10 H.W. Roesky, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 112.
- 11 W. Siebert, *Chem. Ztg.*, 98 (1974) 479.
- 12 H. Füssstetter, H. Nöth, K. Peters, H.G. von Schnering und J.C. Huffmann, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3881.
- 13 H. Nöth und R. Staudigl, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 813.
- 14 Gmelins Handb. d. Anorg. Chem., Bd. 51, Borverb. Teil 17, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1978.
- 15 H. Nöth, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 692.
- 16 W. Isenberg und R. Mews, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1388.
- 17 E.M. Holt und S.L. Holt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 36.
- 18 Dissertation W. Isenberg, Universität Göttingen, 1984.
- 19 H.W. Roesky, S.K. Mehrotra und S. Pohl, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2063.
- 20 P.C. Minshall und G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. B*33 (1977) 160.
- 21 M. Schmidt und W. Siebert, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2752.
- 22 J. Ruppert, U. Bastian und R. Appel, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2329.
- 23 W. Haubold, H.G. Fehlinger und G. Frey, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 157.