

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS

CLXXVII *. DITHIADIBORETANE UND TRITHIATRIBORANE (BORTHIINE): KINETISCHE UND THERMODYNAMISCHE PRODUKT-KONTROLLE

HEINRICH NÖTH* und WILFRIED RATTAY **

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. April 1986)

Summary

Thermal decomposition of μ -(aminoborondithiolato)bis(tricarbonyliron) compounds gives the 2,4-diamino-1,3,2,4-dithiadiboretanes $(R_2NBS)_2$ ($R_2N = NMe_2$, N^iPr_2 , tmp) at $\sim 200^\circ C$. $(Me_2NBS)_2$ thus obtained reacts with itself in solution to give $(Me_2NBS)_3$. Therefore, the B_2S_2 compounds are the kinetically controlled products while the B_3S_3 ring systems represent the thermodynamic products. This is further substantiated by the thermolysis of $PhBS_2Fe_2(CO)_6$ at $200^\circ C$ which yields a mixture of $(PhBS)_2$ with $(PhBS)_3$, while pure $(PhBS)_2$ is readily obtained from $PhBCl_2$ and $(Me_3Si)_2S$ under mild conditions.

Pyrolysis of the diboron compound $(Me_2N)_2B_2S_2Fe_2(CO)_6$ proceeds with disproportionation leading to $(Me_2NBS)_2$ as the volatile products, while the spirocyclic iron cluster μ -(2,5,7,10-tetramethyl-2,10-diaza-5,7-diazonia-1,6-diboratotricyclo-[5.3.0.0^{1,5}]decane-6,6-dithiolato)bis(tricarbonyliron) yields bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)sulfide. Silthiane cleavage of $(Me_2Si)_2S$ with aminoboron halides R_2NBX_2 and $(Me_2N)_2BCl$ require reflux conditions in toluene to give $(R_2NBS)_{2,3}$ heterocycles.

Zusammenfassung

Die Thermolyse von μ -(Aminoborandithiolato)bis(eisentricarbonyl)-Verbindungen bei $\sim 200^\circ C$ führt zu 2,4-Diamino-1,3,2,4-dithiadiboretanen $(R_2NBS)_2$ ($R_2N = NMe_2$, N^iPr_2 , tmp). Nach diesem Verfahren erhaltenes $(Me_2NBS)_2$ reagiert mit

* Für CLXXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Teil der einzureichenden Dissertation, Universität München.

sich selbst in Lösung zu $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$. Danach sind die B_2S_2 -Verbindungen die kinetisch, die B_3S_3 -Heterocyclen die thermodynamisch kontrollierten Produkte. Dies wird bestätigt durch die Pyrolyse von $\text{PhBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$, die zu einem Gemisch von $(\text{PhBS})_2$ und $(\text{PhBS})_3$ führt, während die bei milden Bedingungen ablaufende Umsetzung von PhBCl_2 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ ausschliesslich $(\text{PhBS})_2$ liefert.

Die Pyrolyse der Dibor-Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ erfolgt unter Disproportionierung und führt zu $(\text{Me}_2\text{NBS})_2$ als flüchtigem Produkt, während der spirocyclische Eisencluster μ -(2,5,7,10-Tetramethyl-2,10-diaza-5,7-diazonia-1,6-diborototricyclo[5.3.0.0^{1,5}]decan-6,6-dithiolato)-bis(tricarbonyleisen) Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)sulfid zugänglich macht. Die Silthian-Spaltung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ mit Aminoborhalogeniden R_2NBX_2 und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ erfolgt in Toluol erst unter Rückfluss und ergibt $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ bzw. $(\text{R}_2\text{NBS})_2$ -Heterocyclen.

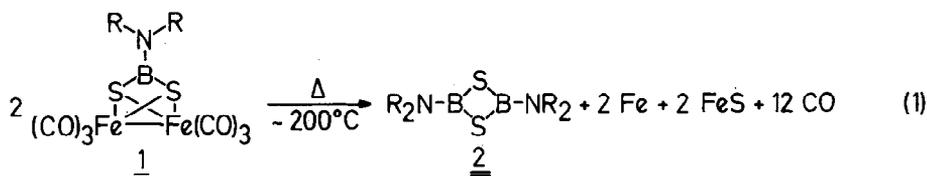
Einleitung

Wiberg und Sturm [2] zeigten in ihren klassischen Untersuchungen über Derivate der Metathioborsäure, dass $(\text{HSBS})_2$ ein kinetisch kontrolliertes Reaktionsprodukt der Umsetzung von BBr_3 mit H_2S in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel ist, während das Trithiatriboran (Borthiin) $(\text{HSBS})_3$ die thermodynamisch kontrollierte Verbindung darstellt [3]. Weitere Derivate des Borthiins wurden vor allem ausgehend von $(\text{HSBS})_3$, $(\text{BrBS})_3$ oder $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ durch Substitution erhalten [4–10]; es ist daher verständlich, dass dabei wiederum Sechsring-Verbindungen anfielen. Als weiteres Beispiel zur kinetischen und thermodynamischen Reaktionskontrolle bei BS-Heterocyclen sei $(\text{Et}_2\text{NBS})_n$ genannt: das kristalline Dimere $(\text{Et}_2\text{NBS})_2$ resultiert bei der Thiolyse von $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ bei 175°C in 24 h [11], während das Trimere $(\text{Et}_2\text{NBS})_3$ entweder bei der Umsetzung von H_2S mit $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ bei 200°C in 3 h [11,12] oder bei der Diethylaminolyse von B_2S_3 anfällt [13].

Vor kurzem konnten wir zeigen, dass die thermische Stabilität von μ -(Dialkylaminoborandithiolato)bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen [14] mit dem Raumanpruch der R_2N -Gruppe zunimmt. Diesen qualitativen Befund haben wir durch Isolierung und Charakterisierung der Pyrolyseprodukte nun weiter erhärtet. Die flüchtigen Produkte erwiesen sich bevorzugt als Dithiadiboretane $(\text{XBS})_2$, die wir durch unabhängige Synthese darstellten.

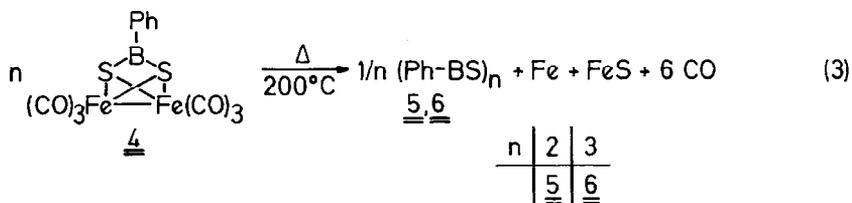
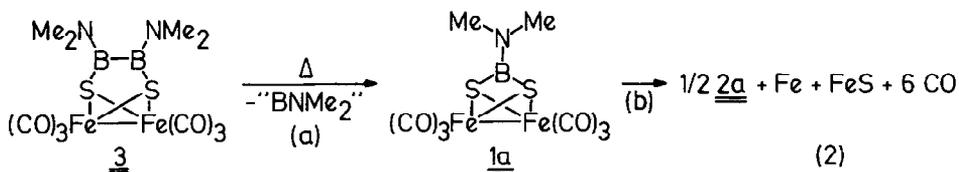
Thermische Zersetzung von μ -(Borandithiolato)bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen

Von den $\text{R}_2\text{NBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Verbindungen zerfällt **1a** sehr langsam bereits bei Raumtemperatur, rascher bei 50°C i. Vakuum. Unter diesen Bedingungen besteht das Sublimat aus einem Gemisch von **1a** mit wenig **2a** [15]. Zur Zersetzung von **1b** sind 75 – 100°C i. Vak. erforderlich. **1c** sublimiert unzersetzt bei 120°C . Die Pyrolyse von **1a,b** folgt der Gl. 1. Zur Isolierung der flüchtigen dimeren Aminoborsulfide **2** trägt man die Verbindungen **1** in ein auf 190 – 210°C vorgeheiztes Zersetzungsgefäss, in das ein wassergekühlter Sublimationsfinger reicht, portionsweise ein. Das Verfahren liefert **2a, b** in 25–50% Ausbeute. **1c** sublimiert unter diesen Bedingungen praktisch unzersetzt.



R_2N	Me_2N	$i\text{Pr}_2\text{N}$	
	<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1c</u>
	<u>2a</u>	<u>2b</u>	<u>2c</u>

Einer raschen Thermolyse unterliegt auch die Diboran(4)-Verbindung **3** bei 200°C . Sie erfolgt jedoch unter Disproportionierung. Als einziges flüchtiges Produkt fällt **2a** an; das nach der Stoffbilanz zu erwartende $(\text{BNMe}_2)_n$ konnten wir nicht auffinden. ^{11}B -NMR-spektroskopisch ist bei der Zersetzung von **3** nach Gl. 2 die Verbindung **1a** als Zwischenprodukt nachweisbar, d.h. dem Zerfall des Clusters ist die Disproportionierung nach Gl. 2a vorgelagert.



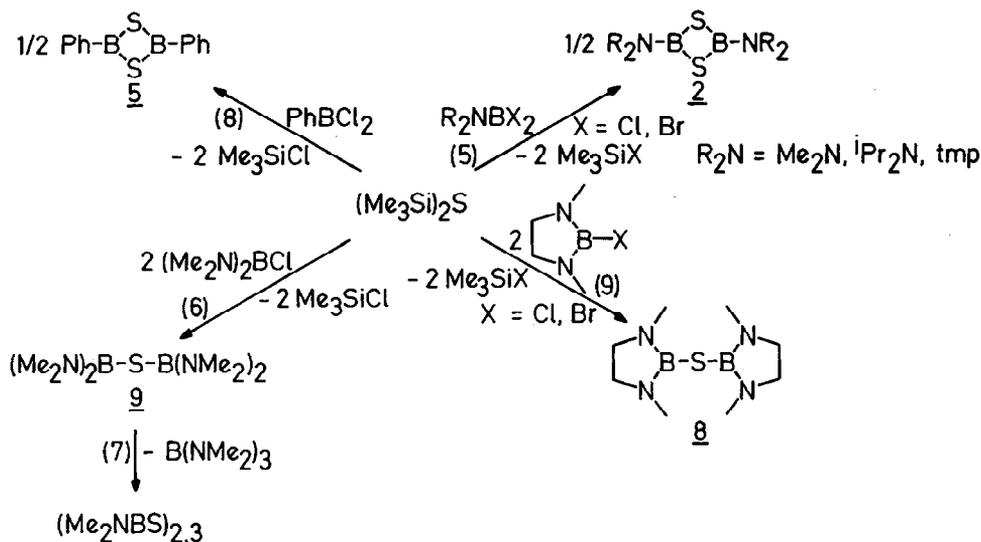
200°C quantitativ unter Bildung von Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)sulfid (**8**).

Synthese von Dithiadiboretanen und Trithiatriboranen durch Silthian-Spaltung

Wie oben gezeigt, fallen bei der Thermolyse von μ -(Borandithiolato)bis(tri-carbonylisen)-Verbindungen bevorzugt viergliedrige Dithiadiboretane an. Ihre Darstellung auf unabhängigem Wege versuchten wir über die Silthian-Spaltung nach Gl. 5. Weder bei Raumtemperatur noch unter Rückfluss reagieren $\text{Me}_2\text{NBBBr}_2$, ${}^i\text{Pr}_2\text{NBBBr}_2$, tmpBCl_2 bzw. 2-Halogen-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin mit Hexamethyldisilthian in Pentan. Pyridin zeigt keine katalytische Wirkung. In siedendem Toluol werden jedoch die SiS-Bindungen von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ gespalten. Mit $\text{Me}_2\text{NBBBr}_2$ erhält man nach 5–6 h Gemische von $(\text{Me}_2\text{NBS})_2$ (**2a**) mit $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ [16]. Die ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Verfolgung dieser Umsetzung weist mit $\delta({}^{11}\text{B})$ 32 ppm ein Zwischenprodukt auf, bei dem es sich um $\text{Me}_2\text{NB}(\text{Br})\text{SSiMe}_3$ oder $[\text{Me}_2\text{NB}(\text{Br})]_2\text{S}$ handeln könnte. Über eine dieser Zwischenstufen entsteht **2a**, das z. B. in C_6D_6 bereits bei Raumtemperatur langsam in $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ übergeht.

${}^i\text{Pr}_2\text{NBBBr}_2$ liefert mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ in siedendem Toluol in 1 d ausschliesslich **2b**, das in 45% Ausbeute isoliert wurde, während mit tmpBCl_2 unter gleichen Bedingungen $(\text{tmpBS})_2$ [17] in 78% Ausbeute zugänglich ist.

Versuche, Tetrakis(dimethylamino)diborylsulfid (**9**) nach Gl. 6 darzustellen, schlugen fehl. Bei Raumtemperatur findet keine Umsetzung statt. In siedendem Toluol erhält man wieder ein $(\text{Me}_2\text{NBS})_n$ -Gemisch ($n = 2, 3$) sowie $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$, d. h. die Sulfid-Zwischenstufe **9** disproportioniert sich im Sinne von Gl. 7.



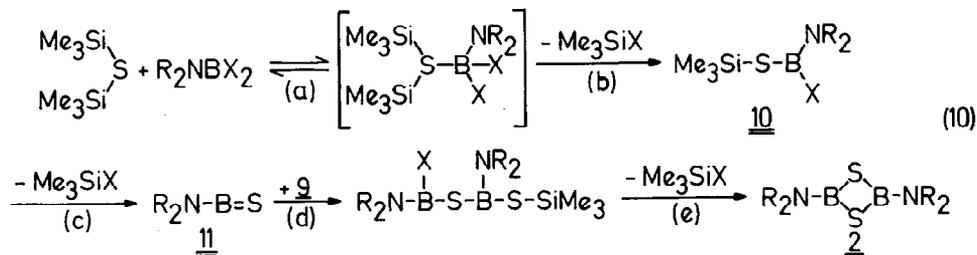
Im Gegensatz zu den Aminobordihalogeniden setzt sich PhBCl_2 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ bereits in siedendem Benzol rasch um. Man erhält nach Gl. 8 ausschliesslich das Diboretan **5**. Das thermodynamisch begünstigte $(\text{PhBS})_3$ fällt nach Schuchardt [16] aus PhBBr_2 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ bei 150°C in Abwesenheit eines Lösungsmittels an. **8** lässt sich nicht nur durch Pyrolyse von **7**, sondern besonders einfach aus 2-Halogen-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin gemäss Gl. 9 darstellen.

Kernresonanzspektren

Alle hier beschriebenen Verbindungen wurden ^1H -, ^{11}B - und ^{13}C -kernresonanzspektroskopisch charakterisiert. Die δ -Werte finden sich in Tab. 1. Charakteristisch ist, dass Verbindung $(\text{Me}_2\text{NBS})_2$ (**2a**) besser abgeschirmtes Bor-Kerne enthält als $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ und dass mit Zunahme des sterischen Anspruchs der R_2N -Gruppe der Dithiadiboretane das ^{11}B -NMR-Signal zu höheren Frequenzen wandert. Gleiches gilt auch für das Verbindungspaar $(\text{PhBS})_2$ und $(\text{PhBS})_3$. Die Abschirmung des Bors im Diborylsulfid **8** entspricht einem 2-Alkylthio-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin [18].

Diskussion

Die Silthianspaltung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ mit Aminoborhalogeniden benötigt wesentlich kräftigere Bedingungen als mit Phenylbordichlorid. Ursache dafür ist die vergleichsweise geringe Lewis-Acidität der durch BN- π -Bindung elektronisch stabilisierten Borane. Die der Silthian-Spaltung vorgelagerte Adduktbildung nach Gl. 10a, die ^{11}B -NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar ist, wird bei dieser Verbindungsklasse dadurch erschwert. Der nächste Reaktionsschritt sollte unter Me_3SiX -Abspaltung nach Gl. 10b zu **10** führen, aus dem sich wahrscheinlich intramolekular Me_3SiX nach Gl. 10c abspaltet. Der Insertion einer BX-Bindung von **10** in die BS-Doppelbindung eines hochreaktiven Aminoborothions **11** sollte wieder eine Me_3SiX -Abspaltung zum Dithiadiboretan **2** folgen. Dass im Falle von Me_2NBBR_2 in siedendem Toluol nicht nur **2**, sondern auch das Sechsring-System $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ anfällt, ist Folge des bei der vergleichsweise hohen Temperatur sich rasch bildenden thermodynamisch stabileren trimeren $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$. Die Umsetzung von PhBCl_2 mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ in siedendem Benzol, die ausschliesslich $(\text{PhBS})_2$ liefert, belegt, dass unter milderer Bedingungen das kinetisch kontrollierte Produkt $(\text{PhBS})_2$ und nicht das thermodynamisch begünstigte $(\text{PhBS})_3$ entsteht [16].

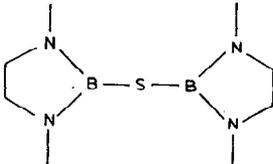


Somit eignet sich die Silthian-Spaltung dann zur Synthese kinetisch kontrollierter RBS-Verbindungen, wenn die Bor-Verbindung stark Lewis-acid ist und mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ bereits bei möglichst tiefer Temperatur reagiert. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Bildung von $(\text{Et}_2\text{NBS})_2$ bei der Thiolyse von $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ verständlich [11,12], da bei 175°C noch nicht das thermodynamisch bevorzugte $(\text{Et}_2\text{NBS})_3$, sondern das kinetisch begünstigte Reaktionsprodukt anfällt. Liegen sperrige Aminogruppen, wie $^i\text{Pr}_2\text{N}$ oder *tmp* vor, dann wird das B_2S_2 -Vierring-System zugleich auch das thermodynamisch begünstigte Produkt, da offenbar aus sterischen Gründen kein Borthiin-Derivat mehr entstehen kann [19].

Im Gegensatz zur Silthian-Spaltung durch Aminobordihalogenide führt die Pyrolyse der μ -(Dialkylaminoborandithiolato)bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen **1** für $\text{R}_2\text{N} = \text{Me}_2\text{N}$ oder $^i\text{Pr}_2\text{N}$ nur zu den Dithiadiboretanen **2a**, **b**. Die Pyrolyse bei

TABELLE 1

 ^{11}H -, ^{11}B - UND ^{13}C -NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN (δ in ppm)

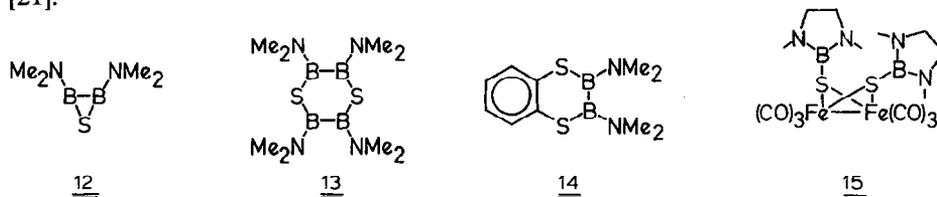
Verbindung	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
$(\text{Me}_2\text{NBS})_2$ (2a)	36.4	2.50	38.4
$(\text{Me}_2\text{NBS})_3$	39.2	2.76	48.3
$(^i\text{Pr}_2\text{NBS})_2$ (2b)	37.3	3.56 (Sept) ^a 1.13 (D)	48.4 23.1
$(\text{tmpBS})_2$ (2c)	40.7	1.59 (H(6,7)) 1.34 (H(2,3,4))	57.0 (C(1,5)) 41.1 (C(2,4)) 33.2 (C(6,7)) 16.1 (C(3))
$(\text{PhBS})_2$ (5)	45.7 ^b	6.38–6.27 (M) ^b 5.65–5.58 (M)	135.7 (C _o) ^c 132.7 (C _p) 128.0 (C _m)
$(\text{PhBS})_3$ (6)	63.8 ^c		
	30.5	2.96 2.59	51.3 34.0

^a $^3J(\text{HH})$ 6.8 Hz, ^b In THF, ^c In CDCl_3 .

200 °C erfolgt rasch; mutmasslich resultiert zunächst das monomere $\text{R}_2\text{NB}=\text{S}$, das sich dimerisiert. Diese Annahme stützt sich auf massenspektrometrische Untersuchungen an den Verbindungen **1** und **2**, die R_2NBS als Basispeak aufweisen, ferner auf das He(I)-PE-spektroskopisch nachweisbare tmpBS in der Gasphasenzersetzung eines Thiaazaborthions [20]. Es ist daher verständlich, dass unter diesen Bedingungen kinetisch kontrollierte Reaktionsprodukte entstehen.

Die Pyrolyse von $\text{PhBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ führt zu einem $(\text{PhBS})_n$ -Gemisch, das Dimeres neben etwas Trimerem enthält, während bei der Silthian-Spaltung nur das Dimere anfällt. Der Unterschied zur Zersetzung von $\text{R}_2\text{NBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ dürfte darin bestehen, dass PhBS eine geringere elektronische Stabilisierung als R_2NBS erfährt und daher reaktiver ist, so dass es nicht nur dimerisiert, sondern auch mit dem Dimer zum Trimer reagiert.

In Analogie zur Zersetzung der Verbindungen **1** erwarteten wir bei der Pyrolyse von **3** die Dreiring-Verbindung **12**. Dessen Sechsring-Dimeres **13** ist bekannt [21]. In Analogie zur thermischen Zersetzung vom Benzodithiadiboran-Derivat **14** gewinnt jedoch die Disproportionierung mit anschließender Zersetzung zu **2a** die Oberhand [21].



Schliesslich belegt die Pyrolyse von **7**, dass die "anomale" Dimerisierung [22] der spirocyclischen Verbindung reversibel sein muss. Nur so kann man verstehen, dass dabei das Diborylsulfid **8** anfällt, d. h. es muss die Zwischenstufe **15** auftreten. Im Gegensatz zu **8** ist das Tetrakis(dimethylamino)diborylsulfid **9** instabil und geht unter $B(NMe_2)_3$ -Abspaltung in $(Me_2NBS)_n$ über. Grund dafür ist die wanderungsfähige Me_2N -Gruppe, die einen Substituentenaustausch und die entropiebegünstigte $B(NMe_2)_3$ -Abspaltung erlaubt. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind auch im Zusammenhang mit Stabilität und Bildungstendenz der drei Oligomeren BN-Heterocyclen Diazadiboretidine, Borazine und Tetraazatetraborocine zu sehen. Diazadiboretidine gehen üblicherweise nur in die Tetraazatetraborocine über [23], und erst in jüngster Zeit zeigten Meller et al. [24], dass Diazadiboretidine auch in Borazine übergeführt werden können. Die beachtlichen reaktiven Unterschiede zwischen den beiden Verbindungstypen, $(RBS)_n$ einerseits und $(RBNR')_n$ andererseits gehen auf elektronische und sterische Faktoren zurück.

Experimenteller Teil

Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen erfordert den rigorosen Abschluss von Wasser und Wasserdampf. Gearbeitet wurde deshalb mit absolutierten Lösungsmitteln unter N_2 -Schutzgas oder in einer Vakuumapparatur. NMR-Spektren: JEOL FX 90, Bruker WP 200. Amino- und Organylborhalogenide wurden nach Literatur-Verfahren dargestellt [25], $(Me_3Si)_2S$ durch Thiolyse von *N*-Trimethylsilylimidazol [26]. Die μ -(Aminobordithiolato)-bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen haben wir kürzlich beschrieben [14]. Charakterisierende NMR-Daten finden sich in Tab. 1. Molmassen wurden massenspektrometrisch (70 eV) ermittelt (Atlas CH7-Gerät).

Thermolysen von μ -(Borandithiolato)bis(tricarbonyleisen)-Verbindungen

Verfahren

In einem auf $\sim 200^\circ C$ mit einem Ölbad vorgeheizten Rundkolben, in den ein mit Wasser gekühlter Sublimationsfinger ragt, wird über einem Schwanenhalsansatz die Eisenverbindung portionsweise eingetragen. Freigesetztes CO entweicht über ein Ventil. Der nächste Anteil an Substanz wird erst wieder zur Zersetzung zugegeben, wenn die CO-Entwicklung beendet ist. Die Kolbenwandlung beschlägt sich mit einem Metallspiegel. Das Sublimat wird vom Kühlfinger mit Pentan (bzw. Benzol) gelöst und anschliessend das Unlösliche mit einer G3-Fritte abgetrennt. Vom Filtrat entfernt man alles Flüchtige i. Vak. Der Rückstand wird umkristallisiert.

μ -(2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoborandithiolato)bis(tricarbonyl)eisen (**1c**). 11.0 g $tmpBS_2Fe_2(CO)_6$, 3 h; orangerote Kristalle am Sublimationsfinger. Extraktion mit 50 ml Pentan. Unzersetzte Verbindung **1c** (^{11}B , 1H), Schmp. 228–230°C.

2,4-Bis(diisopropylamino)-1,3,2,4-dithiadiboretan (**2b**). 4.3 g $^iPr_2NBS_2Fe_2(CO)_6$ (9.5 mmol), Zers. in 30 min bei 210°C; farblose Kristalle. Lösen in 25 ml Toluol, Ausbeute: 0.7 g (25%) **2b**, Schmp. 174–175°C.

Analysen. Gef.: C, 50.28; H, 10.05; N, 9.56. $C_{12}H_{14}B_2N_2S_2$ (286.11) ber.: C, 50.38; H, 9.86; N, 9.79%. Molmasse Gef.: 286 (^{11}B).

2,4-Bis(dimethylamino)-1,3,2,4-dithiadiboretan (2a). (a) 1.7 g $\text{Me}_2\text{NBS}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (4.3 mmol), Zers. in 2 h bei 210°C. Farblose Kristallblättchen; Lösen in 25 ml Toluol. Nach Verjagen von Toluol Digerieren des gelben Rückstands mit 10 ml Pentan (Herauswaschen von Ausgangsverbindung). Rückstand: 0.4 g **2a** (53%), Schmp. 157–159°C.

Analysen. Gef.: C, 27.65; H, 7.00; N, 15.97. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (173.90) ber.: C, 27.63; H, 6.96; N, 16.11%. Molmasse: Gef.: 174 (^{11}B).

(b) 1.5 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (3.3 mmol), Zers. in 15 min bei 190°C; farblose, sternchenförmige Kristalle am Sublimationsfinger. Lösen mit 75 ml Pentan; Einengen auf 10 ml; Ausbeute: 0.5 g **2a** (44%), Schmp. 159–161°C.

Analysen. Gef.: C, 26.78; H, 6.69; N, 15.75. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (173.90) ber.: C, 27.63; H, 6.96; N, 16.11%. Molmasse: Gef.: 174 (^{11}B).

Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)sulfid (8). 2.9 g μ -(2,5,7,10-Tetramethyl-2,10-diaza-5,7-diazonia-1,6-diboratotricyclo[5.3.0.0^{1,5}]decan-6,6-dithiolato)-bis(tricarbonylisen) (**7**) (5.4 mmol), Zersetzung in 30 min bei 200°C; gelbliches Öl am Sublimationsfinger; Lösen in 20 ml Toluol. Ausbeute: 0.5 g **8** (41%) (NMR-Charakterisierung), Nebenprodukt: wenig Bis(1,3-dimethyl[1.3.2]diazaborolidin-2-yl)oxid ($\delta(^{11}\text{B})$ 23.7).

Analysen. Gef.: C, 41.58; H, 8.91; N, 24.52. $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{B}_2\text{N}_4\text{S}$ (225.96) ber.: C, 42.53; H, 8.92; N, 24.80%.

2,4-Bis(dimethylamino)-1,3,2,4-dithiadiboretan (2a) und 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5,2,4,6-trithiatriboran. (a) 2.7 ml Me_2NBBr_2 (29.0 mmol) werden in 25 ml Toluol gelöst und unter Rühren mit 6.1 ml $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (29.0 mmol) versetzt. Beim Erhitzen zum Rückfluss setzte die Reaktion ein. Sie war nach ^{11}B -NMR-Spektren in 3.5 h etwa zur Hälfte abgelaufen. Nach weiteren 2.5 h verjagte man alles Flüchtige i. Vak. und digerierte den festen Rückstand mit ~ 5 ml Pentan. Das Unlösliche bestand gemäss NMR-Analyse aus einem 1:1-Gemisch von **2a** mit $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$. Fraktionierende Kristallisation aus Hexan führte nicht zur Trennung in die Komponenten.

(b) Wie vorstehend aus 4.4 ml Me_2NBBr_2 , 10.0 ml $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (47.6 mmol) und 50 ml Toluol. 6 h Kochen unter Rückfluss: Produktverteilung: 66% **2a**, 33% $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$.

(c) Eine Lösung von 3.7 ml $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ (22.9 mmol) und 4.8 ml $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (22.9 mmol) in 10 ml Toluol wurde 1 h unter Rückfluss gehalten. Von der Lösung kondensierte man alles Flüchtige i. Vak. ab. Das Kondensat enthielt neben Toluol noch $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ ($\delta(^1\text{H})$ 2.65, $\delta(^{11}\text{B})$ 27.6) sowie Me_3SiCl ($\delta(^1\text{H})$ 0.41) und wenig, nicht umgesetztes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ ($\delta(^1\text{H})$ 0.39). Der feste Rückstand wurde mit wenig Pentan digeriert. Das farblose Pulver bestand gemäss ^{11}B -NMR-Analyse ($\delta(^{11}\text{B})$ 36.4, 39.2) aus einem 1:1-Gemisch von **2a** mit $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$.

2,4-Bis(diisopropylamino)-1,3,2,4-dithiadiboretan (2b). 5.0 ml $^i\text{Pr}_2\text{NBBr}_2$ (24.9 mmol) wurden in 25 ml Toluol mit 5.2 ml $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (24.9 mmol) versetzt. Nach eintägigem Erhitzen unter Rückfluss verjagte man i. Vak. alles Flüchtige. Waschen des Rückstands mit Pentan führte zu 2.4 g **2b** (45%); farbloses Pulver, Schmp. 175–176°C. **2b** löst sich gut in Benzol oder Toluol, aber schlecht in Pentan oder Hexan.

Molmasse: Gef. 286 (^{11}B) ber. 286.11.

2,4-Bis(tetramethylpiperidino)-1,3,2,4-dithiadiboretan (2c). Wie vorstehend aus 3.4 g tmpBCl_2 (15.3 mmol), 3.2 ml $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (15.3 mmol) und 50 ml Toluol unter

Rückflussbedingungen. Ausbeute: 2.2 g **2c** (78%), Schmp. 228–230°C. Identisch mit einer authentischen Probe [17].

2c wird aus Toluol umgelöst. In Pentan oder Hexan löst es sich schwer, besser in CHCl_3 und C_6H_6 .

2,4-Diphenyl-1,3,2,4-dithiadiboretan (5). Wie **2c** aus 4.0 ml PhBCl_2 (30.0 mmol) und 6.3 ml $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ (30 mmol) in 50 ml Benzol. Nach 10 min Kochen unter Rückfluss wurde das ausgefallene **5** abgetrennt. Ausbeute: 3.0 g **5** (83%); Schmp. 243–245°C Zers. (Schwarzfärbung). Schwer löslich in CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Et_2O , Benzol, Toluol und CS_2 . Gut löslich in THF.

Analysen. Gef.: C, 59.36; H, 4.04. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{B}_2\text{S}_2$ (239.96) ber.: C, 60.07; H, 4.20%. Molmasse: Gef. 240 (^{11}B).

Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)sulfid (8). 12.6 g (95.4 mmol) 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin (oder die äquivalente Menge 2-Brom-Derivat) und 10 ml (47.7 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ in 50 ml Toluol wurden 1 h 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkondensieren alles Flüchtigen erhielt man bei der Destillation (114–115°C/10⁻² Torr) 9.0 g (84%) **8**. Die farblose viskose Flüssigkeit erstarrte wachsartig. Das so dargestellte **8** ist mit dem pyrolytisch aus **7** nach Gl. 4 erhaltenen Produkt identisch.

Literatur und Anmerkungen

- 1 H. Nöth, P. Otto und W. Storch, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E. Wiberg und W. Sturm, Angew. Chem., 67 (1955) 483.
- 3 E. Wiberg und W. Sturm, A. Naturforsch. B, 8 (1953) 530.
- 4 E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. B, 10 (1955) 108.
- 5 E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. B, 10 (1955) 109.
- 6 E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. B, 10 (1955) 111.
- 7 E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. B, 10 (1955) 112.
- 8 E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. B, 10 (1955) 112.
- 9 E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. B, 10 (1955) 112.
- 10 E. Wiberg und W. Sturm, Z. Naturforsch. B, 10 (1955) 114.
- 11 G.N. Bushnell und G.A. Rivett, Canad. J. Chem., 55 (1977) 3294.
- 12 J.A. Forstner und E.L. Muetterties, Inorg. Chem., 5 (1966) 164.
- 13 S. Jerumanis und J.M. Lalancette, J. Org. Chem., 31 (1966) 1531.
- 14 H. Nöth und W. Rattay, J. Organomet. Chem., 308 (1986) 131.
- 15 Aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $(\text{Me}_2\text{NBS})_3$ erhaltenes **1a** liefert ein Sublimat, das analytisch als **1a** charakterisiert wurde. (H. Nöth und U. Schuchardt, Z. Anorg. Allg. Chem., **418** (1975) 97). In Lösung beginnt die thermische Zersetzung von **1a** etwa bei 150°C. In siedendem Hexadecan (Sdp. 287°C) erreicht man problemlos einen quantitativen Zerfall von **1a** zu **2a** nach Gl. 1, das nicht vom Lösungsmittel abgetrennt werden konnte.
- 16 U. Schuchardt, Dissertation, Univ. München, 1973.
- 17 D. Männig, Ch. K. Narula, H. Nöth und U. Wietelmann, Chem. Ber., 118 (1985) 3748.
- 18 H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber., 106 (1973) 1145.
- 19 Mutmasslich entsteht $(\text{R}_2\text{NBS})_3$ aus $(\text{R}_2\text{NBS})_2$ über eine Dimerisierung von $(\text{R}_2\text{NBS})_2$. Aus dem Dimeren muss sich monomeres R_2NBS abspalten, das sich als hochreaktive Spezies in ein $(\text{R}_2\text{NBS})_2$ -Vierring-Molekül zum $(\text{R}_2\text{N})_3\text{B}_3\text{S}_3$ einschieben kann. Im Falle von $(\text{tmpBS})_3$ käme es zu einer starken sterischen Wechselwirkung der Methyl-Gruppen selbst dann, wenn sich die Tetramethylpiperidino-Gruppen orthogonal zum B_3S_3 -Ring unter Verlust der BN- π -Bindungsenergie einstellen würden.
- 20 Bei der Pyrolyse des CS_2 -Addukts des Amino-iminoborans $\text{tmpB}=\text{NCMe}_3$ [16] lässt sich He(I)-PE-spektroskopisch $\text{tmpB}=\text{S}$ nachweisen (Unveröffentlichte Untersuchungen mit R. Gleiter).
- 21 H. Nöth, H. Fusstetter, H. Pommerening und T. Taeger, Chem. Ber., 113 (1980) 342; H. Nöth und H. Pommerening, Chem. Ber., im Druck.

- 22 K. Anton, H. Fusstetter und H. Nöth, Chem. Ber., 117 (1984) 2542.
- 23 Th. Franz, E. Hanecker, H. Nöth, W. Stöcker, W. Storch und G. Winter, Chem. Ber., 119 (1986) 900.
- 24 A. Meller, Privatmitteilung, 1985.
- 25 R.J. Brotherton, A.L. McCloskey, L.L. Petterson und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 6242. T.T. Wang, P.J. Busse und K. Niedenzu, Inorg. Chem., 9 (1970) 2150. H. Nöth und S. Weber, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1460. P.M. Treichel, J. Benedict und R.G. Haines, Inorg. Synth., 13 (1972) 32.
- 26 E. Louis und G. Urry, Inorg. Chem., 7 (1968) 1253; D.A. Armitage, M.J. Clark, A.W. Sinden, J.N. Winfield, E.W. Abel und E.J. Louis, Inorg. Synth., 15 (1974) 207.