

**Reaktionen von *N*-Sulfinylverbindungen mit dem  
 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan-Ringsystem und  
 Substitutionsreaktionen am 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan und  
 1,2-Dithia-4-aza-3,5-diborolidin**

Anton Meller\* und Carl Habben

Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Göttingen,  
 D-3400 Göttingen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 12. Juli 1981. Angenommen 20. August 1981)

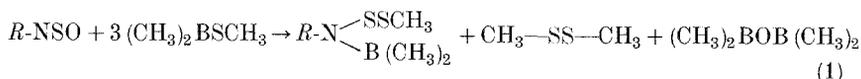
*Reactions of *N*-Sulfinyl Compounds with the 1,2,4-Trithia-3,5-diborolane Ring  
 System and Substitution Reactions at the 1,2,4-Trithia-3,5-diborolane and 1,2-  
 Dithia-4-aza-3,5-diborolidine Systems*

The reaction of trimethylsilyl- and pentafluorophenyl-*N*-sulfinylamine respectively with 3,5-dihalogeno-1,2,4-trithia-3,5-diborolanes yields the 1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidines **1-3**. *Tert*-butyl-*N*-sulfinylamine and 3,5-dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolane react analogous. Other *N*-sulfinylamines however split the disulfane bridge in 3,5-dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolane and the 1,4-dithia-2-aza-3,5-diborolidines **5 (A)-7 (A)** are formed. Besides of boroxines, cyclo-2,4,6-trimethyl-1,3-dioxa-5-aza-2,4,6-triboranes and cyclo-2,4,6-trimethyl-1-oxa-3,5-diaza-2,4,6-triboranes are formed as byproducts, **8-10** have been isolated. In 1,2,4-trithia-3,5-diborolanes and 1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidines the bromo-atoms can be substituted by alkyl (**13, 14**), by amino (**15-21**) and by isothiocyanato groups. The compounds were characterised analytically and spectroscopically (MS; NMR: <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>19</sup>F, <sup>29</sup>Si; IR).

(Keywords: Boroxazines; 1,2-Dithia-4-aza-3,5-diborolidines; 1,4-Dithia-2-aza-3,5-diborolidines; *N*-Sulfinylcompounds; 1,2,4-Trithia-3,5-diborolane)

### Einleitung

Kürzlich konnte gezeigt werden<sup>1</sup>, daß *N*-Sulfinylamine mit Dimethyl-methylthioboran in einer komplexen Reaktion nach Gl. (1) *N*-(Dimethylboryl)-*N*-methylthioamine ergeben. Über Reaktionen



des 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan-Ringes mit Mehrfachbindungssystemen ist bisher nichts bekannt.

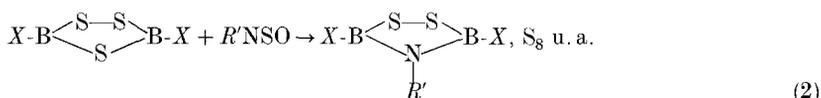
Es war daher von Interesse, Reaktionen von *N*-Sulfinylaminen mit dem 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan-Ringsystem zu untersuchen. Hierfür bieten sich zwei Möglichkeiten:

1. Angriff auf die Sulfanbrücke, wie es auch bei der Reaktion dieses Ringsystems mit primären Aminen beobachtet wird<sup>2</sup>.

2. Angriff auf die Disulfanbrücke, wie im Falle der Reaktion von Hydrazinen<sup>3, 4</sup> oder Harnstoffen<sup>5</sup> mit dem 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan-Ringsystem.

### Ergebnisse und Diskussion

Wegen der Vielzahl der reaktiven Zentren im 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan ist die Reaktion mit *N*-Sulfinylaminen stets von der Bildung polykondensierter Produkte begleitet, wodurch die Ausbeute an den im folgenden beschriebenen Reaktionsprodukten vermindert wird. Setzt



I

1—3

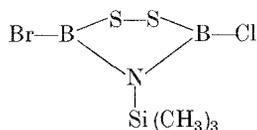
Verb.	X	R'
<b>1</b>	Br	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>2</b>	Br	C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>
<b>3</b>	Cl	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

man Trimethylsilyl- oder Pentafluorphenyl-*N*-sulfinylamin mit 3,5-Dihalogen-1,2,4-trithia-3,5-diborolan nach (2) um, so erhält man die 1,2-Dithia-4-aza-3,5-diborolidine **1—3**. **3** könnte nicht in reiner Form isoliert werden (Verunreinigung durch I). Es wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch und massenspektroskopisch charakterisiert.

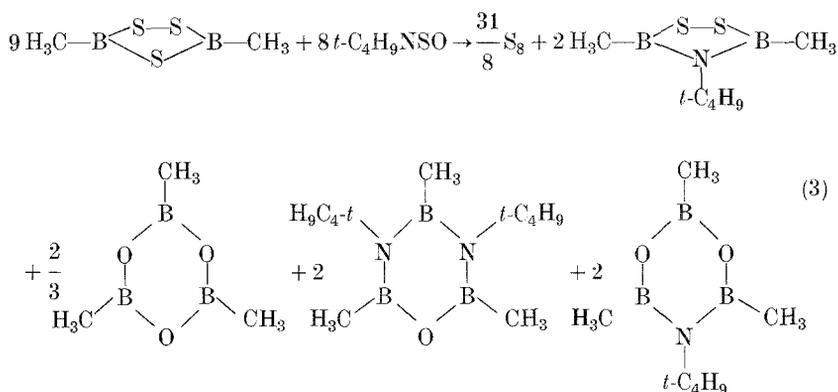
Unter den Nebenprodukten der Reaktion (2) konnte nur Schwefel nachgewiesen werden, zumal bekannt ist<sup>6, 7</sup>, daß Trichlorboroxin bzw. Tribromboroxin, welche als Nebenprodukte denkbar wären, leicht zerfallen. Bei der Darstellung von **1** entstand offenbar infolge geringer Verunreinigungen im ursprünglich eingesetzten BBr<sub>3</sub> in geringer Menge als Nebenprodukt das unsymmetrisch substituierte **1 a**, welches durch fraktionierte Destillation von **1** abtrennbar, aber nicht in analysen-

reiner Form isolierbar war. Das Rohprodukt **1 a** ist aber durch weitere Umsetzung [siehe Gl. (9)] in ein reines Folgeprodukt überführbar.

Setzt man dagegen *tert*-Butyl-*N*-sulfinylamin mit 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolan um, so treten, wie Gl. (3) zeigt, mehrere Nebenprodukte auf, welche massenspektroskopisch nachweisbar sind.

**1 a**

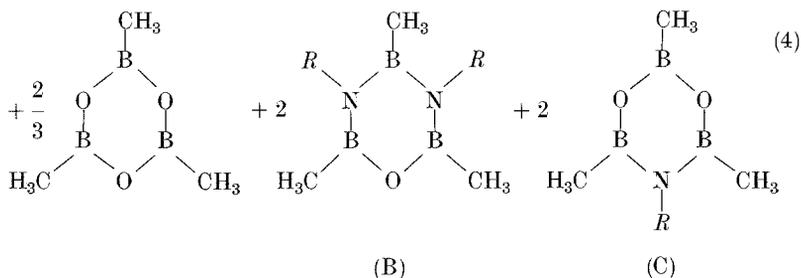
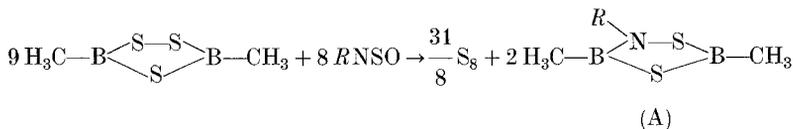
Der Reaktionsverlauf nach (2) und (3) zeigt, daß analoge Reaktionsprodukte wie bei der Aminolyse von 1,2,4-Trithia-3,5-diborolanen mit primären Aminen entstehen<sup>2</sup>.

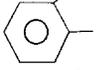
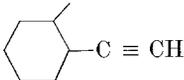
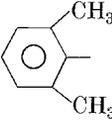
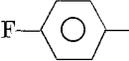


Bemerkenswert ist die überraschende Beständigkeit von **1**, das sich tagelang bei Raumtemperatur ohne Veränderung aufbewahren läßt. Kondensation unter Abspaltung von Bromtrimethylsilan wurde nicht beobachtet, auch ließ sich die Trimethylsilylgruppe durch Dibrommethylboran bei Raumtemperatur (15 h) nicht abspalten. Im Gegensatz dazu ist **3** bei Raumtemperatur nicht stabil und kondensiert innerhalb weniger Stunden zu einer gallertartigen Masse.

Es zeigte sich, daß auch die Substituenten an den Bor-Atomen den Reaktionsverlauf entscheidend beeinflussen. So reagiert 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolan mit anderen *N*-Sulfinylaminen als *tert*-Butyl-*N*-sulfinylamin (s. o.) nach Gl. (4) unter Angriff auf die Disulfangruppierung zu **5—12**, wobei 3,5-Dimethyl-1,4-dithia-2-aza-3,5-di-

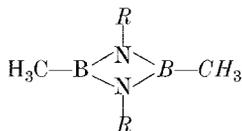
borolidine (A), Trimethylboroxin, Cyclo-1-oxa-3,5-diaza-2,4,6-triborane (B) und Cyclo-1,3-dioxa-5-aza-2,4,6-triborane (C) neben elementarem Schwefel entstehen.



isoliertes Produkt	<i>R</i>	(A) + (B) + (C), nicht trennbar	<i>R</i>
5 (A)		11	
6 (A)		12	
7 (A)			
8 (C)	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>		
9 (B)	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>		
10 (C)			

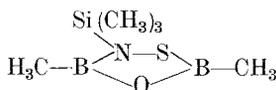
Aus dem nach Gl. (4) erhaltenen Gemisch von Reaktionsprodukten waren im allgemeinen jeweils nur eine oder zwei Substanzen in reiner Form abtrennbar. Im Falle von *N*-Sulfinylanilin bzw. Methylsulfonyl-*N*-sulfinylamin wurden bei der massenspektrometrischen Untersuchung der Rohprodukte neben Trimethylboroxin die Verbindungen **11** (A), **11** (B), **11** (C) und das Cyclo-2,4-dimethyl-1,3-diphenyl-1,3-diaza-

2,4-diboran gefunden, jedoch konnte keine dieser Substanzen rein isoliert werden. Dasselbe gilt auch für Reaktion mit 2-Ethynylcyclohexyl-*N*-sulfinylamin. Im Fall von **5** konnte auch eine sauerstoffhaltige cyclische Borverbindung massenspektrometrisch nachgewiesen werden (**5 a**).



**9** (D):  $R = \text{CH}_3\text{SO}_2$

**11** (D):  $R = \text{C}_6\text{H}_5$



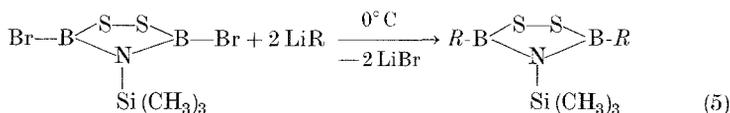
**5 a**

**10** (B) war ebenfalls massenspektrometrisch nachweisbar, konnte aber nicht rein isoliert werden.

Es zeigte sich, daß, wie bei den Reaktionen von *N*-Sulfinylaminen mit Organylthioboranen<sup>1</sup>, der Sauerstoff der NSO-Gruppe durch einen Teil der eingesetzten Borverbindungen gebunden wird. Dies ist insofern von Interesse, als 6-gliedrige Ringsysteme mit 3-Boratomen [Produkte (B) bzw. (C) in Gl. (4)], welche sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff enthalten (Boroxazine), bisher nicht bekannt sind.

Am 1,2-Dithia-4-aza-3,5-diborolidin und am 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan-System können Substitutionsreaktionen durchgeführt werden, wenn durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen die Ringabbaureaktionen hintangehalten werden.

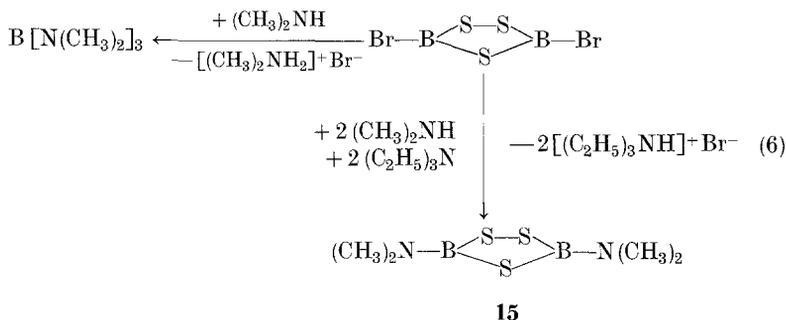
So kann das 3,5-Dibrom-4-trimethylsilyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin **1** mit Lithiumorganyle in Hexan bei 0° C nach Gl. (5) zum 3,5-Dialkyl-4-trimethylsilyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin **13** bzw. **14** umgesetzt werden.



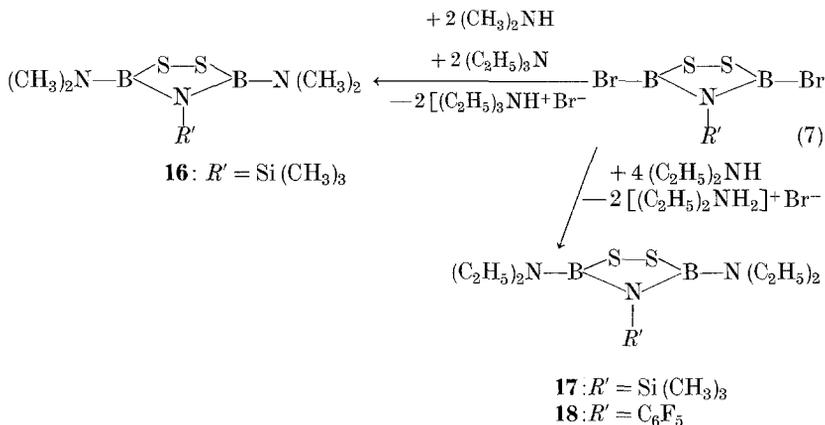
**13**:  $R = n\text{-C}_4\text{H}_9$

**14**:  $R = t\text{-C}_4\text{H}_9$

Der Versuch, Dialkylaminogruppen einzuführen, führt im Falle des 3,5-Dibrom-1,2,4-trithia-3,5-diborolans bei Verwendung von überschüssigem Dimethylamin zum vollständigen Ringabbau. Die Substitution nach Gl. (6) gelingt jedoch bei vorsichtiger Umsetzung einer Lösung von 3,5-Dibrom-1,2,4-trithia-3,5-diborolan mit der berechneten Menge Triethylamin in  $\text{CCl}_4$  und der berechneten Menge Dimethylamin.

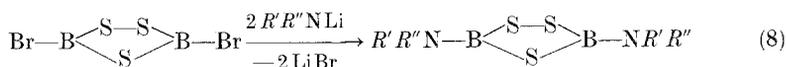


Bei der Darstellung von **17** und **18** [Gl. (7)] kann auf die Verwendung von Triethylamin als HBr-Fänger verzichtet werden.



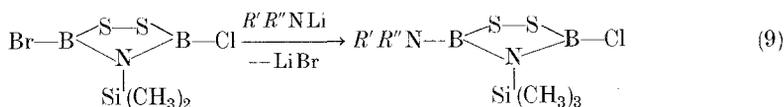
Die Reaktion von 3,5-Dibrom-1,2,4-trithia-3,5-diborolan mit primären Aminen führt zu vollständigem Ringabbau. Das Bis(alkylamino)-derivat **20** ist jedoch durch Umsetzung mit lithiiertem *tert*-Butylamin in inertem Lösungsmittel unter milden Bedingungen ( $0^\circ\text{C}$ ) zugänglich.

Substitution von Halogenatomen in 1,2,4-Trithiadiborolanen wie in 1,2-Dithia-4-aza-3,5-diborolidinen mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid führt zu **21** bzw. **19** (Gl. 8, 9).



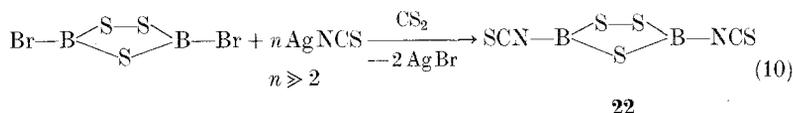
**20**:  $\text{R}' = \text{H}$ ;  $\text{R}'' = t\text{-C}_4\text{H}_9$

**21**:  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$



**19**:  $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$

3,5-Dibrom-1,2,4-trithia-3,5-diborolan reagiert mit Silbersalzen von Pseudohalogenwasserstoffsäuren auf unterschiedliche Weise: AgCN ergibt vollständigen Ringabbau, AgNCS die gelbe, in CS<sub>2</sub> mäßig lösliche Festsubstanz **22**, die unter Zersetzung schmilzt (Gl. 10).



Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum beweist, daß **22** in Lösung nicht assoziiert vorliegt. Umsetzungen des 3,5-Dibrom-1,2,4-trithia-3,5-diborolans mit den Trimethylsilylpseudohalogeniden Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CN, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCS, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCO führen bevorzugt zum Abbau des Bor-Schwefel-Ringes. Setzt man beispielsweise 3,5-Bis(diethylamino)-1,2,4-trithia-3,5-diborolan mit Trimethylsilylcyamid im Molverhältnis 1 : 1 um, so läßt sich Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NCS, bei einem Molverhältnis 1 : 5 [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub>BCN isolieren.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der dargestellten Verbindungen entsprechen nach chemischer Verschiebung, Spinkopplung und Intensität den Erwartungswerten.

Bei den 3,5-Dimethyl-1,4-dithia-2-azadiborolidinen **5** (A) — **7** (A) sind jeweils zwei Bor-Methyl-Signale gleicher Intensität registrierbar, da die Boratome des 1,4-Dithia-2-aza-3,5-diborolidin-Systems durch die Asymmetrie des Moleküls nicht gleichartig sind. Die Bindung eines Bor-Atoms an einen Ringstickstoff bewirkt eine Hochfeldverschiebung des Bor-Methyl-Singulets und ermöglicht eine Differenzierung der Methylgruppen.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen: NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ) und MS

Verb.	$^1\text{H}$ -NMR $\delta$ (ppm)	[Int.] $^3J_{\text{HH}}$	$^{11}\text{B}$ -NMR $\delta$ (ppm)	$^{29}\text{Si}$ -NMR <sup>a</sup> $^{19}\text{F}$ -NMR <sup>b</sup> $\delta$ (ppm)	MS $m/e$ $M^+$ /Int. [Basispeak]
<b>1</b>	Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,27 (s)	57,1	27,3 <sup>a</sup>	333/70 [66]
<b>2</b>	—	—	57,5	— 143,6 bis — 144,3 <sup>b,c</sup> (Multiplett) I <i>ortho</i> -F — 151 (Triplett $J = 20$ Hz) II <i>para</i> -F — 162,9 bis — 163,9 (Multiplett) III <i>meta</i> -F I:II:III = 2:1:2	427/100 [427]
<b>3</b>	Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,47 (s)	—	—	244/5 [110]
<b>4</b>	B-CH <sub>3</sub>	0,96 (s)	46,6	—	187/40
	C-CH <sub>3</sub>	1,55 (s)	—	—	[131]
<b>5 (A)</b>	Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,34 (s)	64,5 I	15,6 <sup>a</sup>	203/83 [130]
	B-CH <sub>3</sub>	0,85 (s)	51,4 II	—	—
	B-CH <sub>3</sub>	1,01 (s)	I:II = 1:1	—	—
<b>6 (A)</b>	B-CH <sub>3</sub>	0,52 (s)	63,9 I	— 60,8 (s) <sup>b,c</sup>	275/37 [153]
	B-CH <sub>3</sub>	1,08 (s)	48,8 II	—	—
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	7,23— 7,77 (br)	I:II = 1:1	—	—
<b>7 (A)</b>	B-CH <sub>3</sub>	0,47 (s)	63,7 I	—	235/84 [145]
	B-CH <sub>3</sub>	1,05 (s)	47,1 II	—	—
	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	2,15 (s)	I:II = 1:1	—	—
	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	7,02 (s)	—	—	—
<b>8 (C)</b>	B-CH <sub>3</sub>	0,33 (s)	36,8	—	207/29 [165]
	B-CH <sub>3</sub>	0,49 (s)	—	—	—
	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1,18— 1,73 (br)	—	—	—

<b>9 (B)</b>	B-CH <sub>3</sub> B-CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> B-CH <sub>3</sub> B-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0,72 (s) 1,09 (s) 3,24 (s) 0,17 (s) 0,45 (s) 6,88—	[6 H] [3 H] [3 H] [6 H] [3 H]	32,9	—	280/1 [222]
<b>10 (C)</b>	Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	7,02 (br) 0,40 (s) 0,92— 1,47 (br)	[4 H] [9 H]	42,6 I 34,2 II I:II = 1:2	44,9—44,1 <sup>b, d</sup> (m)	219/37 [135]
<b>13</b>	Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,40 (s) 0,92— 1,47 (br)	[9 H]	59,4	10,3 <sup>a</sup>	287/67 [73]
<b>14</b>	Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0,42 (s) 1,12 (s) 2,52 (s)	[18 H] [9 H] [18 H]	48,9	16,9 <sup>a</sup>	287/8 [57] 206/100 [206]
<b>15</b>	N-CH <sub>3</sub>	2,52 (s)	[18 H]	46,1	—	261/100 [261]
<b>16</b>	Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N-CH <sub>3</sub>	0,23 (s) 2,53 (s)	[9 H] [12 H]	40,9	4,4 <sup>a</sup>	317/21 [270]
<b>17</b>	Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0,28 (s) 1,10 (t) 2,98 (q)	[9 H] [9 H] [8 H]	37,8	3,3 <sup>a</sup>	—
<b>18</b>	N-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0,95 (t) 2,92 (q)	[12 H] [8 H]	45,9	—	—
<b>19</b>	Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,26 (s) 0,43 (s)	[18 H] [9 H]	40,3	17,3 I <sup>a</sup> 5,8 II I:II = 1:2	368/29 [73]
<b>20</b>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1,33 (s)	—	44,4	—	262/27 [247]
<b>21</b>	Si (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,25 (s)	—	56,7	5,6 <sup>a</sup>	438/13 [98]
<b>22</b>	—	—	—	47,0	—	—

<sup>a</sup>29Si-NMR, <sup>b</sup>19F-NMR, Standardsubstanzen, <sup>c</sup>(FCl)<sub>3</sub> (intern), <sup>d</sup>C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> (intern).

Auch die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von **1**—**22** liegen im Erwartungsbereich. Beim Übergang von den 1,2,4-Trithia-3,5-diborolanen zu den 1,2-Dithia-4-aza-3,5-diborolidinen tritt die erwartete Hochfeldverschiebung ein. Für **1**—**4** findet man im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Signal, entsprechend den beiden äquivalenten Bor-Atomen. Dagegen findet man für **5** (A) — **7** (A) zwei Signale (Int. Verh. 1:1), welche der  $\text{C}-\text{B} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ - und der  $\text{C}-\text{B} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ -Gruppierung entsprechen.

Im Falle der 2,4,6-Trimethyl-1-oxa-3,5-diaza- und der 2,4,6-Trime-thyl-1,3-dioxa-5-aza-2,4,6-triborane sollte man ebenfalls zwei Signale im  $^{11}\text{B}$ -Spektrum erwarten, doch wurde dies, wohl wegen der großen Halbwertsbreite der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale, nur in einem Fall [**10** (C)] beobachtet.

In den Massenspektren der Verbindungen **1**—**21** findet man durchwegs einen intensiven Molekülpeak, was auf die Stabilität der dargestellten Verbindungen hinweist. Für **22** war die Aufnahme eines Massenspektrums wegen der Zeretzlichkeit der Probe nicht möglich.

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

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

C, H, S, N, B-Bestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Massenspektren: 70 eV, CH 5-Spektrometer (Varian-MAT).

NMR-Spektren: In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**22** in  $\text{CS}_2$ ). Standardsubstanzen:  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (extern), *TMS* (intern),  $\text{CFCl}_3^a$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6^b$  (intern).  $^{11}\text{B}$ ,  $^{29}\text{Si}$ : Bruker 90;  $^1\text{H}$  und  $^{19}\text{F}$ : Bruker 60 E-Spektrometer.

*Ausgangsverbindungen*: 3,5-Dibrom-1,2,4-trithia-3,5-diborolan<sup>8-10</sup>, 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolan<sup>2</sup>, 3,5-Dichlor-1,2,4-trithia-3,5-diborolan<sup>9</sup>, *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NSO}^{11}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}^{11}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NSO}^{12}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{NSO}^{13}$ ,  $2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NSO}^1$ ,  $2,6(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NSO}^{14}$ ,  $4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{NSO}^1$ , Rohsulfan  $\text{H}_2\text{S}_{5-6}^{15}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}^{16}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCS}^{17}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}^{17}$ ,  $\text{AgNCO}^{18}$ ,  $\text{AgNCS}^{19}$ ,  $\text{AgCN}^{17}$ ,  $\text{CH}_3\text{BBr}_2^{20}$  und  $(\text{CH}_3)_4\text{S}_4^{21}$  wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Die Darstellung der Verbindungen **1**—**22** wurde in getrocknetem Lösungsmittel unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Bei der Aufarbeitung war, um Reinsubstanzen zu erhalten, im allgemeinen eine zweifache Destillation bzw. Sublimation erforderlich.

*3,5-Dibrom-4-trimethylsilyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin 1*, *3,5-Dibrom-4-pentafluorphenyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin 2* bzw. *3,5-Dimethyl-4-t-butyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin 4*

19,43 g (70 mmol) 3,5-Dibrom- (für **1**, **2**) bzw. 10,35 g (70 mmol) 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolan (für **4**) wurden mit 9,47 g (70 mmol) Tri-

methoxysilyl-*N*-sulfinylamin (**1**) bzw. 16,04 g (70 mmol) Pentafluorphenyl-*N*-sulfinylamin (**2**) bzw. 8,34 g (70 mmol) *t*-Butyl-*N*-sulfinylamin (**4**) in 150 ml CCl<sub>4</sub> 24 h am Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wurden **1** und **2** im Ölpumpen- und **4** im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Reinigungsoperation für **1** und **2**: ca. 8 g Destillat in 20 ml CCl<sub>4</sub> wurden bei 25 °C für 2 Tage mit 8 g BBr<sub>3</sub> gerührt. Redestillation bei 0,01 mbar.

### 3,5-Dichlor-4-trimethylsilyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin **3**

13,21 g (70 mmol) 3,5-Dichlor-1,2,4-trithia-3,5-diborolan wurden mit 9,47 g (70 mmol) Trimethylsilyl-*N*-sulfinylamin 3 h in 150 ml CCl<sub>4</sub> gekocht. Bei der anschließenden Destillation wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche bei 25 °C langsam zu einer weißen Gallerte kondensierte.

3,5-Dimethyl-2-trimethylsilyl-1,4-dithia-2-aza-3,5-diborolidin **5** (A), 3,5-Dimethyl-2-(2-trifluormethylphenyl)-1,4-dithia-2-aza-3,5-diborolidin **6** (A), 3,5-Dimethyl-2-(2,6-dimethylphenyl)-1,4-dithia-2-aza-3,5-diborolidin **7** (A), 5-Cyclohexyl-2,4,6-trimethyl-cyclo-1,3-dioxa-5-aza-2,4,6-triboran **8** (C), 3,5-Dimethylsulfonyl-2,4,6-trimethyl-cyclo-1-oxa-3,5-diaza-2,4,6-triboran **9** (B) 3,5-Di-*p*-fluorphenyl-2,4,6-trimethyl-cyclo-1-oxa-3,5-diaza-2,4,6-triboran **10** (C) bzw. Verbindungen **11** und **12**

10,35 g (70 mmol) 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolan wurden mit 70 mmol des jeweiligen Sulfinylamins in 150 ml CCl<sub>4</sub> 24 h am Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgte Reinigung durch fraktionierte Destillation bzw. Sublimation im Wasserstrahl- oder Ölpumpenvakuum. Im Falle von **11** und **12** ist so eine Auftrennung des erhaltenen Produktgemisches nicht gelungen.

### 3,5-Di-*n*-butyl-4-trimethylsilyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin **13** bzw. 3,5-Di-*t*-butyl-4-trimethylsilyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin **14**

2,57 g (7,7 mmol für **13**) bzw. 2,43 g (7 mmol für **14**) 3,5-Dibrom-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin **1** in 50 ml *n*-Hexan wurden bei 0 °C mit 10 ml (15,5 mmol) *n*-Butyl- (**13**) bzw. mit 10 ml (14 mmol) *t*-Butyl- (**14**)-lithiumlösung versetzt. Nach 24 h Rühren bei 25 °C und Abtrennung des Solvens wurde im Ölpumpenvakuum destilliert.

### 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4-trithia-3,5-diborolan **15** bzw. 3,5-Bis(dimethylamino)-4-trimethylsilyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin **16**

Auf die eingefrorenen Lösungen von 2,78 g (10 mmol für **15**) 3,5-Dibrom-1,2,4-trithia-3,5-diborolan bzw. 3,33 g (10 mmol für **16**) 3,5-Dibrom-4-trimethylsilyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin **1** und 2,02 g Triethylamin (20 mmol) wurden 0,90 g Dimethylamin (20 mmol) bei —196 °C aufkondensiert. Nach langsamem Auftauen auf 25 °C wurde 24 h gerührt, bevor Hydrobromidniederschläge entfernt und Solvens abdestilliert wurden. **15** sublimiert, **16** destilliert im Ölpumpenvakuum.

### 3,5-Bis(diethylamino)-4-trimethylsilyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin **17** bzw. 3,5-Bis(diethylamino)-4-pentafluorphenyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin **18**

3,33 g (10 mmol) 3,5-Dibrom-4-trimethylsilyl- **1** (für **17**) bzw. 4,27 g (10 mmol) 3,5-Dibrom-4-pentafluorphenyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin **2**

Tabelle 2. *Präparative Daten der Verbindungen 1, 2,*

Verb.	Summenformel	Mol.-Gew. (MS) Ber. Gef.	Sdp. (a) oder Subl.-Pkt. (b) °C/0,01 mbar	Schmp. °C
1	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> Si	332,77 333	62 (a)	38
2	C <sub>6</sub> B <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>5</sub> NS <sub>2</sub>	426,63 427	82 (a)	—
4	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> B <sub>2</sub> NS <sub>2</sub>	186,94 187	136 (a) [7 mbar]	—
5 (A)	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> B <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> Si	203,02 203	82 (a) [7 mbar]	—
6 (A)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> B <sub>2</sub> F <sub>3</sub> NS <sub>2</sub>	274,93 275	97 (a)	—
7 (A)	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> B <sub>2</sub> NS <sub>2</sub>	234,99 235	98 (a)	—
8 (C)	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> B <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	206,69 207	98 (a) [7 mbar]	—
9 (B)	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	279,575 280	145 (b)	182—186
10 (C)	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> B <sub>3</sub> FNO <sub>2</sub>	218,64 219	121 (a) [7 mbar]	54
13	C <sub>11</sub> H <sub>27</sub> B <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> Si	287,18 287	115 (a)	—
14	C <sub>11</sub> H <sub>27</sub> B <sub>2</sub> NS <sub>2</sub> Si	287,18 287	110 (a)	—
15	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	205,97 206	80 (b)	125—130
16	C <sub>7</sub> H <sub>21</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Si	261,11 261	95 (a)	—
17	C <sub>11</sub> H <sub>29</sub> B <sub>2</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Si	317,21 317	112 (a)	—
18	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> B <sub>2</sub> F <sub>5</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	411,07 411	126 (a)	—
19	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> B <sub>2</sub> ClN <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	368,80 368	125 (a)	—
20	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	262,07 262	125 (a)	—
21	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Si <sub>4</sub>	438,61 438	155 (a)	—
22	C <sub>2</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	233,98	nicht sublimierbar	62 (Zers.)

## 4, 5 (A)—7 (A), 8 (C), 9 (B), 10 (C), 13—22

Ausb. g/%	Substanz	Analyse				
		%C Ber. Gef.	%H Ber. Gef.	%B Ber. Gef.	%N Ber. Gef.	%S Ber. Gef.
4,4/19	kristallin	10,83 8,96	2,73 2,84	6,49 6,52	4,20 3,46	19,30 18,08
5,4/18		16,89 15,42	— < 0,3	5,07 5,97	3,28 2,92	15,03 16,02
1,3/45	farbl. Flüssigk.	38,55 38,65	8,09 7,89	—	—	—
2,4/75	farbl. Flüssigk.	29,58 29,41	7,45 7,39	—	—	—
2,7/63	farbl. Öl	39,32 39,61	3,67 3,72	—	—	—
2/54	farbl. Öl	51,11 50,15	6,43 6,54	—	—	—
1,4/42	farbl. Öl	52,30 54,26	9,75 8,38	—	6,78 6,39	—
1,6/36	farbl. Krist.	23,71 21,71	5,97 6,10	—	—	—
1,3/39	farbl. Krist.	49,44 49,17	5,99 5,85	—	6,41 6,50	—
2/92	farbl. Öl	46,01 46,17	9,48 9,39	7,53 6,19	4,88 4,06	—
1,8/90	farbl. Öl	46,01 43,38	9,48 8,92	7,53 7,60	4,88 4,98	—
1,1/55	gelber Festk.	23,32 25,74	5,87 7,17	10,50 10,50	13,60 13,40	—
2/75	gelbes Öl	32,20 31,39	8,11 7,67	8,28 8,90	16,09 15,49	24,56 26,25
2,9/90	gelbes Öl	41,65 42,74	9,21 9,29	6,82 7,28	13,25 12,37	20,22 18,74
2,7/65	gelbes Öl	40,91 40,37	4,90 6,11	5,26 5,92	10,22 10,61	—
4,2/37	farbl. Flüssigk.	29,31 28,45	7,38 7,97	5,86 6,06	7,59 7,60	—
3,6/88	farbl. Öl	36,67 38,60	7,69 7,40	8,25 8,51	10,69 11,62	—
5,8/85	farbl. Öl	32,86 29,99	8,27 8,84	6,39 6,62	—	—
7,5/45	gelber Festk.	10,27 10,51	— 1,03	9,24 9,44	11,97 11,74	68,52 68,60

(für **18**), gelöst in 80 ml  $\text{CCl}_4$ , wurden tropfenweise mit einer Lösung von 2,93 g (40 mmol) Triethylamin in 20 ml  $\text{CCl}_4$  versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wurde filtriert, das Solvens abgetrennt und im Ölpumpenvakuum destilliert.

*3-Chlor-5-bis(trimethylsilyl)amino-4-trimethylsilyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin* **19**

Das aus 2,49 g (30,9 mmol) Hexamethyldisilazan und 20 ml (30,9 mmol) *n*-Butyllithiumlösung bereitete lithiierte Hexamethyldisilazan wurde bei 0° C in die Lösung von 5,14 g (30,9 mmol berechnet auf **1**) 3,5-Dibrom-4-trimethylsilyl-1,2,4-dithia-4-aza-3,5-diborolidin (ungereinigtes Rohprodukt, enthält **4**) in 150 ml *n*-Hexan gegeben. Nach 24 h Rühren bei 25° C und Abtrennung des Lösungsmittels wurde das Produkt im Ölpumpenvakuum destilliert.

*3,5-Di-*t*-butylamino-1,2,4-trithia-3,5-diborolan* **20** bzw. *3,5-Bis[bis(trimethylsilyl)]amino-1,2,4-trithia-3,5-diborolan* **21**

4,29 g (15,5 mmol) 3,5-Dibrom-1,2,4-trithia-3,5-diborolan, gelöst in 70 ml *n*-Hexan) wurde bei 0° C tropfenweise mit den aus 2,26 g (30,9 mmol) *t*-Butylamin (für **20**) bzw. 4,99 g (30,9 mmol) Hexamethyldisilazan (für **21**) in 20 ml *n*-Hexan und 20 ml *n*-Butyllithiumlösung bereiteten Lithiumverbindungen versetzt. Es folgten 24 h Rühren bei Raumtemperatur, Abtrennung des Solvens und Produktdestillation im Ölpumpenvakuum.

*Reaktionen des 3,5-Dibrom-1,2,4-trithia-3,5-diborolans mit Pseudohalogenverbindungen*

*Darstellung von 3,5-Bis(isothiocyanato)-1,2,4-trithia-3,5-diborolan* **22**

20 g (0,07 mol) 3,5-Dibrom-1,2,4-trithia-3,5-diborolan in 200 ml  $\text{CS}_2$  wurde 14 Tage mit 48 g  $\text{AgNCS}$  (0,29 mol) gerührt. Nach Abdekantieren und Entfernung des Lösungsmittels wurden 7,5 g eines gelben Festkörpers erhalten (nicht sublimierbar).

Die Reaktionen mit  $\text{AgCN}$  bzw.  $\text{AgNCO}$  wurden unter gleichen Bedingungen wie mit  $\text{AgNCS}$  durchgeführt. Durch  $\text{AgCN}$  wurde vollständiger Ringabbau beobachtet, die Umsetzung mit  $\text{AgNCO}$  führte nicht zu einer analysereinen Substanz.

Die Umsetzungen des 3,5-Dibrom- und des 3,5-Bis(diethylamino)-1,2,4-trithia-3,5-diborolans mit Trimethylsilylpseudohalogeniden wurden in  $\text{CCl}_4$  durchgeführt. Die Reaktionen führten nur zu einfachen Abbauprodukten.

## Literatur

- 1 Meller, A., Maringgele, W., Fetzer, H., Chem. Ber. **113**, 1950 (1980).
- 2 Nölle, D., Nöth, H., Taeger, T., Chem. Ber. **110**, 1643 (1977).
- 3 Nölle, D., Nöth, H., Winterstein, W., Chem. Ber. **111**, 2465 (1978).
- 4 Nölle, D., Nöth, H., Z. Naturforsch. **27 b**, 1425 (1972).
- 5 Nölle, D., Dissertation Universität München 1975.
- 6 Abel, E. W., Gerrard, W., Lappert, M. F., J. Chem. Soc. **1957**, 5051.
- 7 Goubeau, J., Becher, H. J., Griffel, F., Z. anorg. allg. Chem. **282**, 86 (1955).
- 8 Schmidt, M., Siebert, W., Angew. Chem. **76**, 687 (1964).

- <sup>9</sup> Schmidt, M., Siebert, W., Z. anorg. allg. Chem. **345**, 87 (1966).
- <sup>10</sup> Schmidt, M., Siebert, W., Angew. Chem. **78**, 607 (1966).
- <sup>11</sup> Scherer, O. G., Hornig, P., Angew. Chem. **78**, 776 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **5**, 729 (1966).
- <sup>12</sup> Kresze, G., Wucherpfennig, W., Angew. Chem. **79**, 109 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **6**, 149 (1967).
- <sup>13</sup> Glemser, O., v. Halasz, S. V., Biermann, U., Inorg. Nucl. Chem. Lett. **4**, 591 (1968).
- <sup>14</sup> Kresze, G., Maschke, A., Albrecht, R., Bederke, K., Patzschke, H., Smalla, H., Trede, A., Angew. Chem. **74**, 135 (1962).
- <sup>15</sup> Feher, F., Laue, W., Z. anorg. allg. Chem. **228**, 103 (1956).
- <sup>16</sup> Bither, T. A., Knoth, W. H., v. Lindsey, R., Sharkey, W. H., J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4151 (1958).
- <sup>17</sup> Thayer, J. S., Adv. Organomet. Chem. **5**, 169 (1967).
- <sup>18</sup> Huttner, K., Knappe, S., Z. anorg. allg. Chem. **190**, 27 (1930).
- <sup>19</sup> Bruckenstein, S., Mukherjee, L. M., J. Phys. Chem. **64**, 1601 (1960).
- <sup>20</sup> Nöth, H., Fritz, P., Z. anorg. allg. Chem. **322**, 297 (1963).
- <sup>21</sup> Korsching, H., Z. Naturforsch. **1**, 219 (1946).