

Reaktionen von Mehrfachbindungssystemen mit dem 1.2.4-Trithia-3.5-diborolan-Ring

Reactions of Multiple Bond Systems with the 1,2,4-Trithia-3,5-diborolane Ring

Carl Habben, Walter Maringgele und Anton Meller*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **37b**, 43–53 (1982); eingegangen am 9. Juli 1981

Δ^4 -1,3,2-Dithiaborolenes, $\Delta^{2,5}$ -1,4-Thiaboracyclohexadienes, 2-Methyl-4-trimethylsilyl-1,3,2-dithiaborolane, NMR Spectra

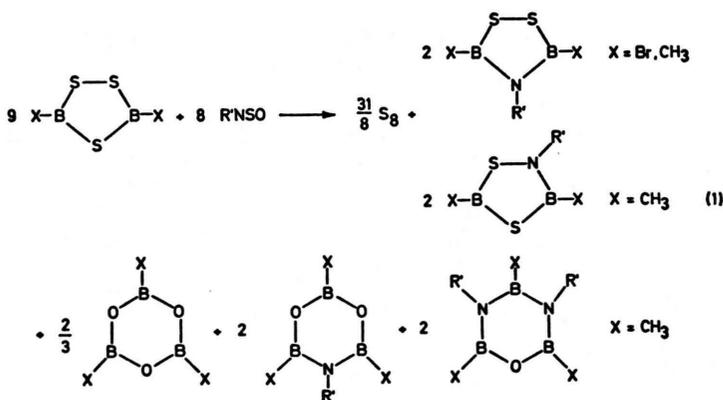
3,5-Dibromo-1,2,4-trithia-3,5-diborolane reacts with alkynes to give Δ^4 -2-bromo-1,3,2-dithiaborolenes. As a by-product in the reaction to form Δ^4 -2-bromo-4-phenyl-1,3,2-dithiaborolene the $\Delta^{2,5}$ -4-bromo-2,6-diphenyl-1,4-thiaboracyclohexadiene is formed. Vinyltrimethylsilane reacts with 3,5-dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolane to yield the 2-methyl-4-trimethylsilyl-1,3,2-dithiaborolane. The bromine atom in these compounds can be substituted by lithium alkyls, by secondary as well as lithiated primary amines or by lithio-hexamethylidisilazane. Starting from Δ^4 -2-*t*-butylamino-4-phenyl-1,3,2-dithiaborolene and heterocycles containing boron bromine functions, diborylamines are obtained. Isocyanates and di-*i*-propylcarbodiimide, respectively, react with 3,5-dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolane by formation of 5-methyl-1,4-dithia-2-azacyclopentanethiones(3) or of -pentanones(3). 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolane reacts with *o*-acetylaminophenole to give 3-acetyl-2-methyl-4,5-benzo-1-oxa-3-aza-2-boracyclopentane. ^1H , ^{11}B , ^{13}C NMR, mass and IR spectra are reported.

In der Literatur sind verschiedene Umsetzungen des 1.2.4-Trithia-3.5-diborolan-Ringsystems mit Aminen [2, 3], Hydrazinen [4, 5] und Harnstoffen [6] beschrieben. Diese Reaktionen verlaufen durchwegs unter Spaltung der >B-S-B<-Sequenz oder unter Ersatz der Disulfangruppierung. Es resultieren dabei 5-gliedrige 6 π - oder 6-gliedrige 6 π - oder 8 π -Elektronen-Heterocyklen.

Kürzlich haben wir [1] Reaktionen von N-Sulfinylaminen mit dem 1.2.4-Trithia-3.5-diborolan-Ringsystem durchgeführt und dabei festgestellt, daß in Abhängigkeit vom N-Sulfinylamin und dem Substituenten am Bor nach

entweder 1.2-Dithia-4-aza- (R' = Si(CH₃)₃, C₆F₅, *t*-C₄H₉; X = Br, CH₃) oder unter Spaltung der Disulfanbrücke 1.4-Dithia-2-aza-3.5-diborolidine (R' = Si(CH₃)₃, 2-CF₃-C₆H₄, 2.6-(CH₃)₂C₆H₃; X = CH₃) entstehen können. Weiterhin wurden Cyclo-1.3-dioxa-5-aza-2.4.6- (R' = 4-F-C₆H₄, *c*-C₆H₁₁; X = CH₃) und Cyclo-1-oxa-3.5-diaza-2.4.6-triborane (R' = 4-F-C₆H₄, CH₃-SO₂-; X = CH₃) erhalten.

Die Reaktion von Alkinen mit dem 3.5-Dimethyl-1.2.4-trithia-3.5-diborolan ist bereits früher [7] versucht worden; das erwünschte Δ^3 -1.2.5-Thiaborolen wurde schließlich auf anderem Wege synthetisiert [8–13].



Experimenteller Teil

Analysen

Die C-, H- und N-Bestimmungen wurden als Verbrennungsanalysen (Mikro-Pregl bzw. Mikro-Dumas) durchgeführt, S wurde nach Mikro-Pregl, B titrimetrisch nach der Mannit-Methode bestimmt (Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen).

NMR-Messungen

¹H-Spektren: Bruker 60 E-, ¹¹B-Spektren: Bruker 90-, ¹³C-Spektren: Varian XL 100-NMR-Spektrometer. Als Standardsubstanzen wurden TMS (intern) und F₃B·O(C₂H₅)₂ (extern), als Lösungsmittel Methylenchlorid verwendet.

Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit einem Varian CH-5-Gerät bei 70 eV aufgenommen. Die Identifizierung des Molekülpeaks wurde in den meisten Fällen durch Messung mit einer Feldionisationsquelle gesichert.

IR-Messungen

Perkin-Elmer 180 (a = Kapillar, b = Kompensationsaufnahme in CCl₄).

Ausgangsverbindungen

3.5-Dibrom-1.2.4-trithia-3.5-diborolan [14 bis 16], 3.5-Dimethyl-1.2.4-trithia-3.5-diborolan [3], 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3-diaza-2-borolidin [17] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Die verwendeten Alkine, Alkene, Isocyanate und Di-*i*-propylcarbodiimid sind handelsübliche Substanzen. Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter N₂-Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Darstellung der Verbindungen 1, 3–8

Δ^4 -2-Brom-4-phenyl-1.3.2-dithiaborolen (1),
 Δ^4 -2-Brom-4.5-diphenyl-1.3.2-dithiaborolen (3),
 Δ^4 -2-Brom-4-*n*-butyl-1.3.2-dithiaborolen (4),
 Δ^4 -2-Brom-4-methyl-5-*n*-propyl-1.3.2-dithiaborolen (5),
 Δ^4 -2-Brom-4.5-diethyl-1.3.2-dithiaborolen (6),
 Δ^4 -2-Brom-4-*n*-propyl-1.3.2-dithiaborolen (7),
 Δ^4 -2-Brom-4-brommethyl-1.3.2-dithiaborolen (8):

19,43 g 3.5-Dibrom-1.2.4-trithia-3.5-diborolan (70 mmol) wurden mit 14,30 g (140 mmol) Phenylacetylen (für 1), bzw. 24,95 g (140 mmol) Diphenylacetylen (für 3), bzw. 11,50 g (140 mmol) 1- (für 4), bzw. 2- (für 5), bzw. 3- (für 6) -Hexin, bzw. 9,54 g

(140 mmol) 1-Pentin (für 7), bzw. 8,33 g (70 mmol) Propargylbromid (für 8) in 200 ml CCl₄ 3 Tage am Rückfluß gekocht. Nach der Abtrennung des Lösungsmittels folgte die Produktdestillation im Hochvakuum. Reinigung durch fraktionierte Redestillation bei 0,01 mbar in einer Mikrodestille. 8 konnte nicht vom Ausgangsprodukt 3.5-Dibrom-1.2.4-trithia-3.5-diborolan getrennt werden.

Darstellung von $\Delta^{2,5}$ -2.6-Diphenyl-1.4-thiaboracyclohexadien (2)

Die Sublimation des nach Abdestillation von 1 erhaltenen Destillationsrückstandes (Reinigung durch zweifache Resublimation) im Ölpumpenvakuum ergab farbloses 2 in kristalliner Form.

Darstellung von 2-Methyl-4-trimethylsilyl-1.3.2-dithiaborolan (9)

10,35 g (70 mmol) 3.5-Dimethyl-1.2.4-trithia-3.5-diborolan und 7,02 g (70 mmol) Vinyltrimethylsilan wurden in 150 ml CCl₄ für 3 Tage am Rückfluß gekocht. Das Produkt wurde durch fraktionierte Destillation im Wasserstrahlvakuum erhalten.

Darstellung der Verbindungen 10–12

Δ^4 -2-*n*-Butyl-4-phenyl-1.3.2-dithiaborolen (10),
 Δ^4 -2-*n*-Butyl-4.5-diphenyl-1.3.2-dithiaborolen (11),
 Δ^4 -2-*n*-Butyl-4-methyl-5-*n*-propyl-1.3.2-dithiaborolen (12):

Die aus 3,97 g (15 mmol) Δ^4 -2-Brom-4-phenyl-1.3.2-dithiaborolen (1) (für 10), bzw. 5,18 g (15 mmol) Δ^4 -2-Brom-4.5-diphenyl-1.3.2-dithiaborolen (3) (für 11), bzw. 3,66 g (15 mmol) Δ^4 -2-Brom-4-methyl-5-*n*-propyl-1.3.2-dithiaborolen (5) (für 12) gelöst in 50 ml *n*-Hexan und 10 ml (15 mmol) *n*-Butyllithiumlösung bei 0 °C bereitete Reaktionsmischung wurde nach 24-stdg. Rühren bei Raumtemperatur im Hochvakuum destilliert.

Darstellung von $\Delta^{2,5}$ -4-*n*-Butyl-2.6-diphenyl-1.4-thiaboracyclohexadien (13)

Eine aus 4,04 g (12 mmol) $\Delta^{2,5}$ -4-Brom-2.6-diphenyl-1.4-thiaboracyclohexadien 2 und 8 ml (12 mmol) *n*-Butyllithiumlösung in 100 ml Hexan bereitete Reaktionsmischung wurde 24 h bei 25 °C gerührt, vom Lösungsmittel befreit und 13 im Ölpumpenvakuum sublimiert (Kühlung des Sublimationsfingers auf -30 °C). 13 konnte nicht in analysenreiner Form isoliert werden, wurde aber spektroskopisch (MS, IR, NMR) identifiziert.

Darstellung der Verbindungen 14, 15

Δ^4 -2-*t*-Butylamino-4-phenyl-1.3.2-dithiaborolen (14),
 Δ^4 -2-*t*-Butylamino-4-methyl-5-*n*-propyl-1.3.2-dithiaborolen (15):

3,85 g (15 mmol) Δ^4 -2-Brom-4-phenyl-1.3.2-dithiaborolen (1) (für 14) bzw. 3,55 g (15 mmol) Δ^4 -2-Brom-4-methyl-5-*n*-propyl-1.3.2-dithiaborolen (5) (für 15) wurden in 100 ml *n*-Hexan gelöst. Bei 0 °C wurde unter Rühren eine aus 1,13 g (15 mmol) *t*-Butylamin in 20 ml Hexan und 15 ml (15 mmol) *n*-Butyllithiumlösung bereitete Lösung des lithiierten Amins zugetropft. Nach 18-stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde im Ölpumpenvakuum destilliert.

Darstellung der Verbindungen 16–20

Δ^4 -2-Diethylamino-4-phenyl-1.3.2-dithiaborolen (16),
 Δ^4 -2-Di-*n*-propylamino-4-phenyl-1.3.2-dithiaborolen (17),
 Δ^4 -2-Diethylamino-4.5-diphenyl-1.3.2-dithiaborolen (18),
 Δ^4 -2-Diethylamino-4-methyl-5-*n*-propyl-1.3.2-dithiaborolen (19),
 Δ^4 -2-Diethylamino-4.5-diethyl-1.3.2-dithiaborolen (20):

3,85 g (15 mmol) Δ^4 -2-Brom-4-phenyl-1.3.2-dithiaborolen (1) (für 16, 17), bzw. 5,03 g (15 mmol) Δ^4 -2-Brom-4.5-diphenyl-1.3.2-dithiaborolen (3) (für 18), bzw. 3,55 g (15 mmol) Δ^4 -2-Brom-4-methyl-5-*n*-propyl-1.3.2-dithiaborolen (5) bzw. Δ^4 -2-Brom-4.5-diethyl-1.3.2-dithiaborolen (6) gelöst in 50 ml CCl_4 wurden mit 2,19 g (30 mmol) Diethylamin (für 16, 18–20), bzw. 3,04 g (30 mmol) Di-*n*-propylamin (für 17) in 20 ml CCl_4 bei 0 °C tropfenweise versetzt. Die ausgefallenen Hydrobromidniederschläge wurden nach 24 h Rühren bei 25 °C abfiltriert. Die Produkte wurden anschließend im Ölpumpenvakuum destilliert.

Darstellung von (Δ^4 -4-Phenyl-1.3.2-dithiaborolenyl)-(1.3-dimethyl-1.3.2-diazaboracyclopentyl)-*t*-butylamin (21)

4,71 g (19 mmol) Δ^4 -*t*-Butylamino-1.3.2-dithiaborolen (14) gelöst in 100 ml CCl_4 wurden zunächst mit 1,91 g (19 mmol) Triethylamin, dann mit 2,50 g (19 mmol) 2-Chlor-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaboracyclopentan in 50 ml CCl_4 versetzt. Nach 48-stdg. Kochen am Rückfluß, Abtrennung des Lösungsmittels (zuvor Abfiltration der Hydrochloridniederschläge) wurde bei 0,01 mbar fraktioniert destilliert.

Darstellung von Bis(Δ^4 -4-phenyl-1.3.2-dithiaborolenyl)amin (22)

5 g (20 mmol) Δ^4 -2-Brom-4-phenyl-1.3.2-dithiaborolen (1) und 4,85 g (20 mmol) Δ^4 -2-*t*-Butylamino-4-phenyl-1.3.2-dithiaborolen (14) wurden in 120 ml CCl_4 28 h am Rückfluß gekocht. Nach Abtrennung des Lösungsmittels wurde das Produkt im Ölpumpenvakuum sublimiert (Reinigung durch Resublimation).

Darstellung der Verbindungen 23, 24

Δ^4 -2-Bis(trimethylsilyl)amino-4-phenyl-1.3.2-dithiaborolen (23),
 Δ^4 -2-Bis(trimethylsilyl)amino-4-methyl-5-*n*-propyl-1.3.2-dithiaborolen (24):

Eine Lösung von 3,97 g (15 mmol) Δ^4 -2-Brom-4-phenyl-1.3.2-dithiaborolen (1) (für 23), bzw. 3,66 g (15 mmol) Δ^4 -2-Brom-4-methyl-5-*n*-propyl-1.3.2-dithiaborolen (5) (für 24) in 50 ml Hexan wurde bei 0 °C portionsweise mit einer aus 2,50 g (15 mmol) Hexamethyldisilazan und 10 ml (15 mmol) *n*-Butyllithiumlösung bereiteten Suspension von Lithiumhexamethyldisilazan versetzt. Nach 24-stdg. Rühren bei 25 °C wurde im Ölpumpenvakuum destilliert.

Darstellung der Verbindungen 25–27

2.5-Dimethyl-1.4-dithia-2-azacyclopentan-
 thion(3) (25),
 2-Ethyl-5-methyl-1.4-dithia-2-azacyclopentan-
 thion(3) (26),
 5-Methyl-2-*i*-propyl-1.4-dithia-2-azacyclopentan-
 thion(3) (27):

10,35 g (70 mmol) 3.5-Dimethyl-1.2.4-trithia-3.5-diborolan wurden mit 3,99 g (70 mmol) Methylisocyanat (für 25), bzw. 4,98 g (70 mmol) Ethylisocyanat (für 26), bzw. 5,96 g (70 mmol) *i*-Propylisocyanat oder 8,83 g (70 mmol) Di-*i*-propylcarbodiimid (für 27) in 150 ml CCl_4 für 3 Tage am Rückfluß gekocht. Nach Abtrennung des Solvens wurde bei 0,01 mbar destilliert (Reinigung durch fraktionierte Redestillation).

Darstellung der Verbindungen 28, 29

5-Methyl-2-*i*-propyl-1.4-dithia-2-azacyclo-
 pentanon(3) (28),
 2-Cyclohexyl-5-methyl-1.4-dithia-2-azacyclo-
 pentanon(3) (29):

10,35 g (70 mmol) 3.5-Dimethyl-1.2.4-trithia-3.5-diborolan und 5,96 g (70 mmol) *i*-Propylisocyanat (für 28), bzw. 8,76 g (70 mmol) Cyclohexylisocyanat (für 29) wurden in 150 ml CCl_4 für 24 h am Rückfluß gekocht. Das Produkt wurde im Vakuum fraktioniert destilliert.

Darstellung von 3-Acetyl-2-methyl-4.5-benzo-1-oxa-3-aza-2-boracyclopentan (30)

Eine aus 10,35 g (70 mmol) 3.5-Dimethyl-1.2.4-trithia-3.5-diborolan und 10,58 g (70 mmol) *o*-Acetamidophenol bereitete Reaktionsmischung in 180 ml CCl_4 wurde für 3 Tage am Rückfluß gekocht und hernach bei 0,01 mbar fraktioniert.

Tab. I. Spektroskopische Daten (NMR: ^1H , ^{11}B ; MS; IR)
(IR: a = Kapillar, b = Kompensationsaufnahme in CCl_4).

Verb.	MS <i>m/e</i> M ⁺ /Int. [Basispeak]	^1H	δ [ppm]	Int.	$^3J_{\text{HH}}$ [Hz]	^{11}B δ [ppm]	IR $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ [1] $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ [2]
1	257/100 [257]	=C-H C_6H_5	6,93 (s) 7,25-7,65 (br)	[1 H] [5 H]		49,91	1510 (st) ^{1,a}
2	327/37 [236]	C_6H_5 + =CH	7,25-7,62 (br)			49,2	1590 (m) ^{1,b}
3	335/37 [178]	C_6H_5	7,18-7,67 (br)			50,73	1580 (m) ^{1,b}
4	237/5 [114]	CH_3 CH_2 =C- CH_2 =C-H	0,93 (t) 1,22-1,82 (br) 2,78 (t) 6,55 (s)	[3 H] [4 H] [2 H] [1 H]	7 7	49,9	1600 (m) ^{1,a}
5	237/58 [208]	CH_3 CH_2 =C- CH_3 =C- CH_2	1,0 (t) 1,61 (br) 1,72 (s) 3,10 (t)	[3 H] [2 H] [3 H] [2 H]	7 7	50,7	1510 (st) ^{1,a}
6	237/63 [222]	CH_3 =C- CH_2	1,23 (t) 2,8 (q)	[6 H] [4 H]	7	50,6	1510 (st) ^{1,a}
7	223/35 [100]	CH_3 CH_2 =C- CH_2 =C-H	1,0 (t) 1,45-2,05 (br) 2,77 (t) 6,53 (s)	[3 H] [2 H] [2 H] [1 H]	7 7	50,1	1505 (st) ^{1,a}
8		=C- CH_2 =C-H	4,47 (d) 6,80 (s)	[2 H] [1 H]	0,75	52,0	
9	190/17 [73]	B- CH_3 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ CH_2 $\geq\text{CH}$	0,23 (s) 0,33 (s) 1,16 (d) 2,53-3,06 (br)	[3 H] [9 H] [2 H] [1 H]	7	70,1	
10	234/49 [177]	<i>n</i> - C_4H_9 =C-H C_6H_5	0,63-1,27 (br) 6,35 (s) 6,92-7,20 (br)	[9 H] [1 H] [5 H]		59,4	1510 (st) ^{1,a}
11	310/43 [254]	<i>n</i> - C_4H_9 C_6H_5	0,95-1,47 (br) 6,88-7,63 (br)	[9 H] [10 H]		62,4	1600 (s) ^{1,a}
12	214/34 [158]	<i>n</i> - C_4H_9 , C_2H_5 =C- CH_3 =C- CH_2	0,89-1,62 (br) 2,02 (s) 2,54-2,85 (br)	[14 H] [3 H] [2 H]		62,5	1520 (st) ^{1,a}
13	304/19 [236]	<i>n</i> - C_4H_9 C_6H_5 , =C-H	0,93-1,6 (br) 7,1-7,56 (br)	[9 H] [12 H]		66,8	1590 (st) ^{1,b}
14	249/45 [234]	<i>t</i> - C_4H_9 N-H =C-H C_6H_5	1,28 (s) 4,02 (br) 6,27 (s) 7,10-7,57 (br)	[9 H] [1 H] [1 H] [5 H]		45,7	1550 (st) ^{1,a}
15	229/49 [214]	C_2H_5 <i>t</i> - C_4H_9 =C- CH_3 =C- CH_2 N-H	0,82-1,03 (br) 1,32 (s) 1,72 (s) 2,50 (t) 3,57 (br)	[5 H] [9 H] [3 H] [2 H] [1 H]	7	42,3	1570 (m) ^{1,a}
16	249/51 [234]	CH_3 N- CH_2 =C-H C_6H_5	1,13 (t) 3,06 (q) 6,38 (s) 7,13-7,60 (br)	[6 H] [4 H] [1 H] [5 H]	7	43,1	1540 (sst) ^{1,a}

Tab. I (Fortsetzung).

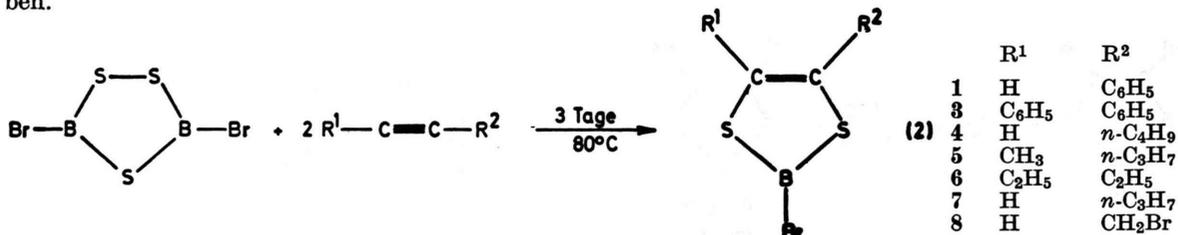
Verb.	MS <i>m/e</i> M ⁺ /Int. [Basispeak]	¹ H	δ [ppm]	Int.	³ J _{HH} [Hz]	¹¹ B δ [ppm]	IR νC=C [1] νC=O [2]
17	277/34 [249]	CH ₃ CH ₂ N-CH ₂ =C-H C ₆ H ₅	0,90 (t) 1,52 (br) 3,0 (t) 6,38 (s) 7,26-7,55 (br)	[6 H] [4 H] [4 H] [1 H] [5 H]	7 7	51,5	1540 (st) ^{1,a}
18	325/82 [310]	CH ₃ N-CH ₂ C ₆ H ₅	0,95 (t) 2,86 (q) 7,03 (s)	[6 H] [4 H] [10 H]	7	43,8	1600 (m) ^{1,a}
19	229/45 [214]	3 CH ₃ , CH ₂ =C-CH ₃ =C-CH ₂ N-CH ₂	0,98-1,28 (br) 2,0 (s) 2,37-2,63 (br) 3,04-3,39 (br)	[11 H] [3 H] [2 H] [4 H]		43,7	1540 (m) ^{1,a}
20	229/49 [214]	CH ₃ =C-CH ₂ N-CH ₂	0,91-1,33 (br) 2,45 (q) 3,2 (q)	[12 H] [4 H] [4 H]	7	44,8	1500 (st) ^{1,a}
21	345/47 [330]	<i>t</i> -C ₄ H ₉ N-CH ₃ CH ₂ =C-H C ₆ H ₅	1,38 (s) 2,57 (s) 3,17 (s) 6,28 (s) 7,17-7,53 (br)	[9 H] [6 H] [4 H] [1 H] [5 H]		28,6 I 44,1 II I:II = 1:1	1540 (st) ^{1,a}
22	369/100 [369]	=C-H C ₆ H ₅	5,23 (s) 7,22-7,77 (br)	[2 H] [10 H]		57,6	1500 (st) ^{1,b}
23	337/33 [98]	Si(CH ₃) ₃ =C-H C ₆ H ₅	0,22 (s) 6,58 (s) 7,22-7,67 (br)	[18 H] [1 H] [5 H]		52,0	1525 (st) ^{1,a}
24	317/25 [219]	Si(CH ₃) ₃ CH ₃ , CH ₂ =C-CH ₃ =C-CH ₂	0,15 (s) 0,82-1,1 (br) 1,80 (s) 2,18-2,3 (br)	[18 H] [5 H] [3 H] [2 H]		52,0	1540 (m) ^{1,a}
25	163/100 [163]	B-CH ₃ N-CH ₃	1,02 (s) 3,42 (s)	[3 H] [3 H]		53,7	-
26	177/100 [177]	B-CH ₃ CH ₃ N-CH ₂	0,58 (s) 0,97 (t) 3,65 (q)	[3 H] [3 H] [2 H]	7	53,0	-
27	191/95 [84]	B-CH ₃ CH ₃ ≥CH	1,12 (s) 1,42 (d) 5,28 (q)	[3 H] [6 H] [1 H]	7	54,6	-
28	175/68 [43]	B-CH ₃ CH ₃ ≥CH	0,87 (s) 1,38 (d) 4,23 (q)	[3 H] [6 H] [1 H]	7	51,0	1675 (sst) ^{2,a}
29	215/42 [55]	B-CH ₃ <i>c</i> -C ₆ H ₁₁	1,13 (s) 1,33-2,3 (br)	[3 H] [11 H]		51,0	1680 (sst) ^{2,b}
30	175/36 [133]	B-CH ₃ COCH ₃ C ₆ H ₄	1,0 (s) 2,43 (s) 7,0-7,17 (br)	[3 H] [3 H] [4 H]		35,3	1710 (st) ^{2,b}

Tab. II. Präparative und analytische Daten für die Verbindungen 1–30.

Verb.	Summen- formel	Aus- beute [g/%]	Substanz	Molekular- gewicht		Sdp. [°C] bei 0,01 mbar	Schmp. [°C]	Analyse [%]				
				ber.	gef. MS			C	H	B	N	S
1	C ₈ H ₆ BBrS ₂	5,8/32	leicht rötl. Flüssigk.	256,98	257	114	–	ber. 37,79	2,35	4,21	–	24,95
2	C ₁₆ H ₁₂ BBrS	3,2/14	feinkrist. farbl. Festk.	327,06	327	150 Sublp.	83	gef. 35,41	2,38	4,73	–	24,21
3	C ₁₄ H ₁₀ BBrS ₂	7,3/31	farbl. Festk.	335,10	335	165	85	ber. 50,18	3,61	3,23	–	–
4	C ₆ H ₁₀ BBrS ₂	4,5/27	rötl. Flüssigk.	236,99	237	115	–	gef. 53,49	3,42	3,31	–	–
5	C ₆ H ₁₀ BBrS ₂	4,6/28	leicht rötl. Flüssigk.	236,99	237	95	–	ber. 30,41	4,25	4,56	–	–
6	C ₆ H ₁₀ BBrS ₂	4,2/25	gelbl. Flüssigk.	236,99	237	58	–	gef. 30,68	4,25	4,56	–	–
7	C ₅ H ₈ BBrS ₂	3,3/21	gelbl. Flüssigk.	222,97	223	54	–	ber. 30,41	4,25	–	–	–
8	C ₃ H ₃ BBr ₂ S ₂			273,81				gef. 30,87	4,37	–	–	–
9	C ₆ H ₁₅ BS ₂ Si	0,9/7	gelbl. Flüssigk.	190,21	190	96 (7mbar)	–	ber. 26,94	3,62	–	–	–
10	C ₁₂ H ₁₅ BS ₂	3,2/91	farbl. Öl	234,19	234	118	–	gef. 27,36	3,36	–	–	–
11	C ₁₈ H ₁₉ BS ₂	4,1/89	farbl. Öl	310,29	310	158	–	ber. 37,89	7,95	5,68	–	–
12	C ₁₀ H ₁₉ BS ₂	2,8/86	farbl. Öl	214,20	214	98	–	gef. 37,69	8,12	5,21	–	–
13	C ₂₀ H ₂₁ BS	2,7/73	leicht bräunl. Festk.	304,26	304	140 Sublp.	45	ber. 61,54	6,46	4,62	–	–
14	C ₁₂ H ₁₆ BNS ₂	3,3/88	farbl. Öl	249,21	249	144	–	gef. 56,92	5,97	4,62	–	–
15	C ₁₀ H ₂₀ BNS ₂	3 /86	farbl. Öl	229,22	229	84	–	ber. 69,68	6,17	–	–	–
16	C ₁₂ H ₁₆ BNS ₂	3,3/89	farbl. Öl	249,21	249	123	–	gef. 69,47	6,34	–	–	–
17	C ₁₄ H ₂₀ BNS ₂	3,5/85	farbl. Öl	277,26	277	162	–	ber. 56,07	8,94	–	–	–
18	C ₁₈ H ₂₀ BNS ₂	4,2/85	farbl. Öl	325,30	325	163	–	gef. 56,40	8,27	–	–	–
19	C ₁₀ H ₂₀ BNS ₂	2,8/81	farbl. Öl	229,22	229	102	–	ber. 57,84	6,47	4,34	5,62	–
20	C ₁₀ H ₂₀ BNS ₂	3,2/92	gelbl. Öl	229,22	229	115	–	gef. 58,46	6,43	4,60	6,25	–
21	C ₁₆ H ₂₅ B ₂ N ₃ S ₂	1,6/25	gelbes Öl	345,15	345	165	–	ber. 52,40	8,80	4,72	–	–
22	C ₁₆ H ₁₃ B ₂ NS ₄	2,4/32	rötl. Festk.	369,16	369	160 Sublp.	140 bis 142	gef. 52,99	9,30	4,59	–	–
23	C ₁₄ H ₂₄ BNS ₂ Si ₂	4,2/82	farbl. Öl	337,47	337	124	–	ber. 57,84	6,47	4,34	5,62	25,73
24	C ₁₂ H ₂₈ BNS ₂ Si ₂	3,9/82	farbl. Öl	317,48	317	83	–	gef. 57,96	6,48	4,35	5,63	25,79
25	C ₃ H ₆ BNS ₃	1,9/17	farbl. Festk.	163,09	163	138 (7mbar)	36	ber. 60,65	7,27	3,90	5,05	–
26	C ₄ H ₈ BNS ₃	1,2/10	farbl. Flüssigk.	177,12	177	142 (7mbar)	–	gef. 60,80	7,14	4,09	5,48	–
27	C ₅ H ₁₀ BNS ₃	2,4/18	farbl. Flüssigk.	191,15	191	92	–	ber. 66,46	6,20	3,32	4,31	19,71
28	C ₅ H ₁₀ BNOS ₂	1,8/15	farbl. Flüssigk.	175,08	175	125 (7mbar)	–	gef. 66,32	6,26	3,22	4,32	19,76
29	C ₈ H ₁₄ BNOS ₂	3,6/24	farbl. Festk.	215,14	215	95	58	ber. 52,40	8,80	4,72	6,11	–
30	C ₉ H ₁₀ BNO ₂	4,3/35	farbl. Festk.	174,99	175	148	86	gef. 51,65	8,61	4,80	5,97	–
								ber. 52,40	8,80	–	–	–
								gef. 53,35	9,10	–	–	–
								ber. 55,68	7,30	6,26	12,17	–
								gef. 56,02	7,55	6,02	11,67	–
								ber. 52,06	3,55	–	–	–
								gef. 53,72	4,98	–	–	–
								ber. 49,83	7,17	3,20	4,15	19,00
								gef. 49,21	7,27	3,34	4,13	18,87
								ber. 45,40	8,89	–	4,41	–
								gef. 45,53	8,43	–	4,22	–
								ber. 27,01	3,15	–	–	–
								gef. 25,20	3,56	–	–	–
								ber. 27,12	4,55	–	–	–
								gef. 27,00	4,47	–	–	–
								ber. 31,42	5,27	–	–	–
								gef. 32,27	5,04	–	–	–
								ber. 34,31	5,76	–	–	–
								gef. 34,71	5,56	–	–	–
								ber. 44,66	6,55	–	–	–
								gef. 42,61	6,03	–	–	–
								ber. 61,77	5,76	–	–	–
								gef. 58,68	5,77	–	–	–

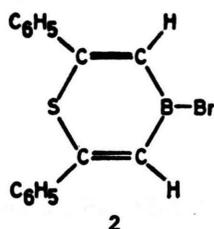
Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit werden Umsetzungen des 1.2.4-Trithia-3.5-diborolan-Systems mit Alkinen, Alkenen, Isocyanaten und Carbodiimiden beschrieben.



Δ⁴-1.3.2-Dithiaborolenderivate erhalten. Daneben entstehen höher siedende (oder sublimierende) Produkte, die durch fraktionierte Destillation (bzw. Sublimation) abgetrennt werden können.

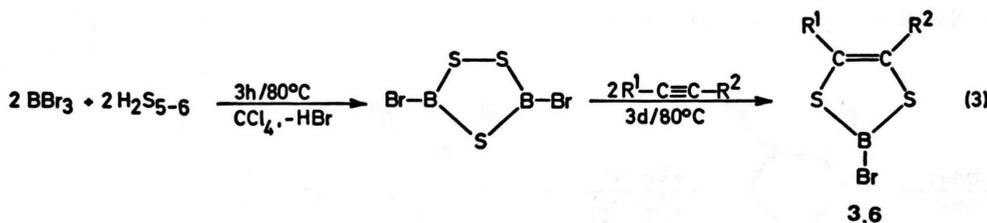
Der Mechanismus der Reaktion des 1.2.4-Trithia-3.5-diborolans mit Alkinen scheint unter Spaltung der Disulfanbrücke und einer der Bor-Schwefel-



felbindungen der B-S-B-Sequenz zu verlaufen.

Bei der Reaktion zu **1** wurde als Nebenprodukt das Δ^{2,5}-2.6-Diphenyl-1.4-thiaboracyclohexadienderivat (**2**) gebildet, dessen Isolierung durch Sublimation aus dem Destillationsrückstand von **1** gelang. Solche Cyclo-bora-thiahexadiene konnten auch in anderen Fällen, in denen Diorganylalkine eingesetzt waren, massenspektroskopisch nachgewiesen, aber nicht analysenrein isoliert werden. Ein größerer Teil der Nebenprodukte liegt polymer vor.

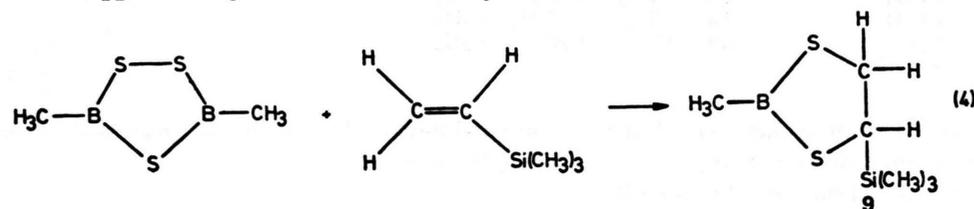
Die Darstellung von **3** und **6** läßt sich auch im Eintopfverfahren durchführen, indem man Bortribromid mit Rohöl umsetzt und, ohne das 3.5-Dibrom-1.2.4-trithia-3.5-diborolan zu isolieren, das jeweilige Alkin zusetzt:



Die Darstellung von **8** in analysenreiner Form war nicht möglich, da diese Verbindung nicht vollständig von 3.5-Dibrom-1.2.4-trithia-3.5-diborolan getrennt werden konnte.

Es wurde auch versucht, Verbindungen mit einer C=C-Doppelbindung mit dem 3.5-Dimethyl-1.2.4-

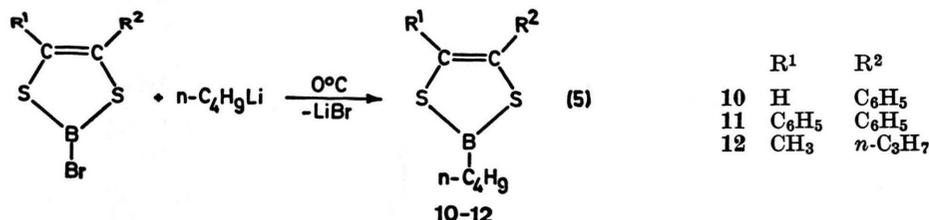
trithia-3.5-diborolan umzusetzen. Dabei führt die Reaktion mit Cyclohexen nur zur Wiedergewinnung der Ausgangssubstanzen. Dagegen reagiert Vinyltrimethylsilan mit 3.5-Dimethyl-1.2.4-trithia-3.5-diborolan nach



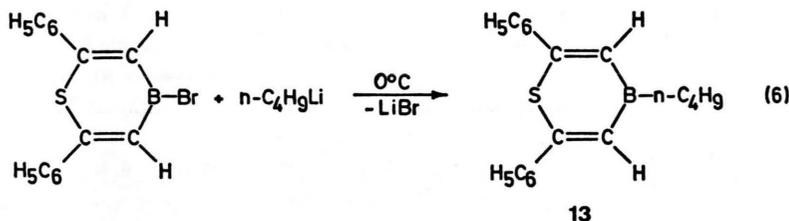
zum 2-Methyl-4-trimethylsilyl-1.3.2-dithiaborolan (9).

Ausgehend von den so hergestellten Verbindun-

gen sind weitere Δ^4 -1.3.2-Dithiaborolene durch Substitutionsreaktionen zugänglich, so durch Reaktion mit lithiumorganischen Verbindungen nach

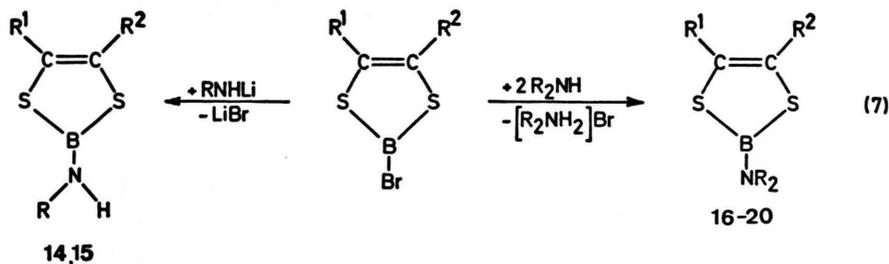


die B-alkylierten Derivate 10–12. Ebenso reagiert $\Delta^{2,5}$ -2-Brom-1.4-thiaboracyclohexadiene (2) mit *n*-Butyllithium zu 13:



Δ^4 -2-Brom-1.3.2-dithiaborolene ergeben mit sekundären Aminen die Δ^4 -2-Dialkylamino-1.3.2-dithiaborolene 16–20; mit lithiierten primären

Aminen die Δ^4 -2-Alkylamino-1.3.2-dithiaborolene 14 und 15.

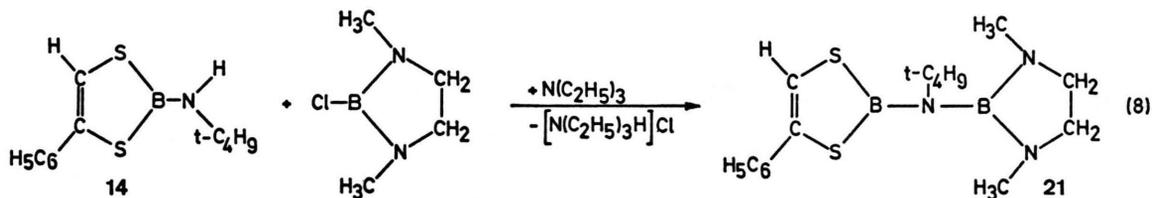


	R ¹	R ²	R
14	H	C ₆ H ₅	<i>t</i> -C ₄ H ₉
15	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>t</i> -C ₄ H ₉
16	H	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
17	H	C ₆ H ₅	<i>n</i> -C ₃ H ₇

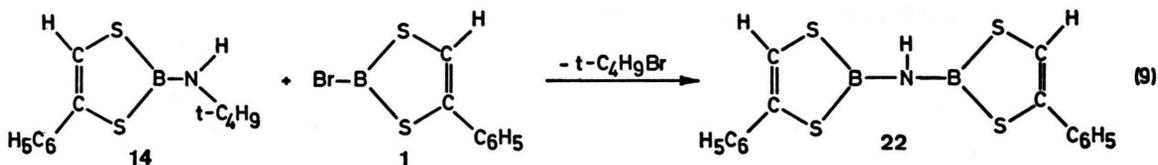
	R ¹	R ²	R
18	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅
19	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅
20	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

Durch sein reaktives H-Atom eignet sich 14 zur Synthese asymmetrisch substituierter Diborylamine. So verläuft etwa die Reaktion mit 2-Chlor-1.3-

dimethyl-1.3-diaza-2-borolidin in Gegenwart von Triethylamin nach:



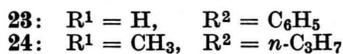
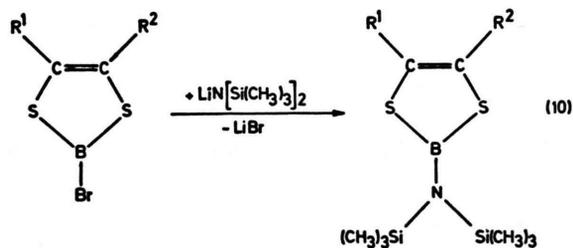
zu **21**, mit dem Δ^4 -1.3.2-Dithiaborolen **1** hingegen unter Abspaltung der *tert*-Butylgruppe nach



zu **22**.

Durch Umsetzung von Δ^4 -1.3.2-Dithiaborolenen mit Lithiumhexamethyldisilazan bei 0 °C gelang es

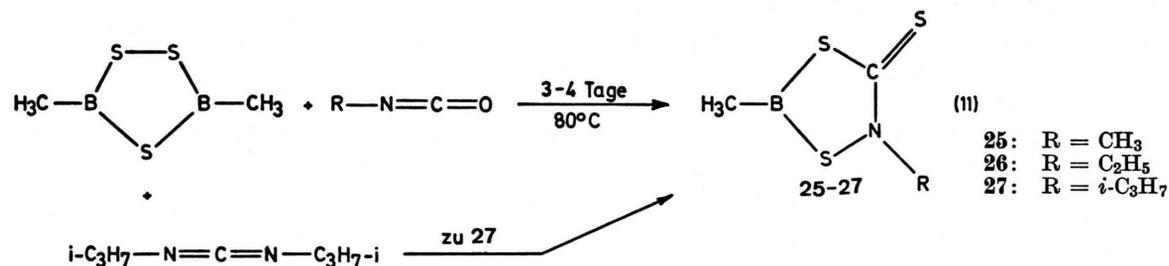
ferner, 2-Bis-(trimethylsilyl)-amino- Δ^4 -1.3.2-dithiaborolene nach



zu erhalten.

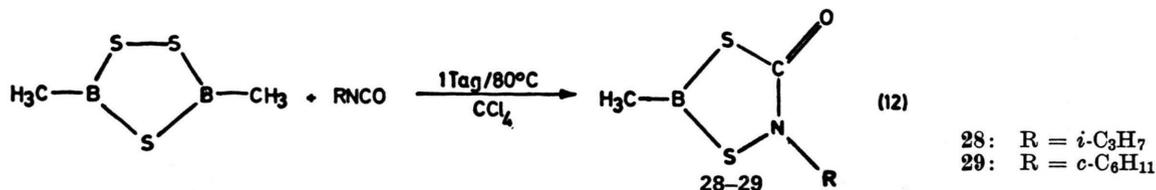
Isocyanate und Carbodiimide spalten den 1.2.4-Trithia-3.5-diborolanring auf dieselbe Weise wie Alkine: Methyl-, Ethyl- und *i*-Propylisocyanat set-

zen sich mit 3.5-Dimethyl-1.2.4-trithia-3.5-diborolan zu Derivaten des 5-Methyl-1.4-dithia-2-aza-5-boracyclopentanthions(3) nach:



um. **27** entsteht auch bei der Umsetzung von 3.5-Dimethyl-1.2.4-trithia-3.5-diborolan mit Di-*i*-propylcarbodiimid.

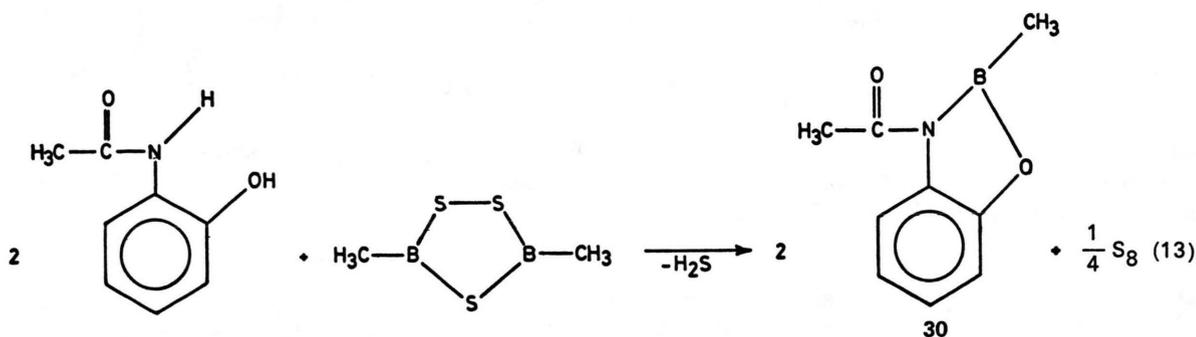
Wählt man bei der Reaktion des 3.5-Dimethyl-1.2.4-trithia-3.5-diborolans mit Isocyanaten kürzere Reaktionszeiten, verläuft die Reaktion nach Gl.(12) zu



Derivaten des 5-Methyl-1.4-dithia-2-azacyclopentans(3).

Setzt man das 3.5-Dimethyl-1.2.4-trithia-3.5-diborolan mit Reaktionspartnern um, die zu besonders

stabilen Borheterocyclen führen, wie dem *o*-Acetylaminophenol, so wird der 1.2.4-Trithia-3.5-diborolanring nach Gl. (13)

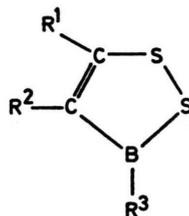


unter Bildung von 3-Acetyl-2-methyl-4.5-benzo-1-oxa-3-aza-2-boracyclopentan (30) vollständig abgebaut.

IR-spektroskopisch treten $\nu\text{C}=\text{C}$ - und $\nu\text{C}=\text{O}$ -Schwingungen als charakteristische Gruppenfrequenzen auf. Deshalb läßt sich die Bildung der Δ^4 -1.3.2-Dithiaborolene IR-spektroskopisch mit dem Erscheinen einer Adsorption $\nu\text{C}=\text{C}$ bei 1500 bis 1600 cm^{-1} [8] gut verfolgen.

Die ¹H-NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen zeigen die zu erwartenden Signale in Lage, Intensität und Aufspaltung. Auch die ¹¹B-NMR-spektroskopisch erwarteten [18] Daten stimmen mit den gefundenen Werten überein. Zum Beweis der Struktur der Δ^4 -1.3.2-Dithiaborolene wurde das symmetrisch substituierte Derivat 6 ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht. Für $\delta\text{C}=\text{C}$ wurde ein

¹³C-Signal bei 177,1 ppm gefunden, damit kann die noch denkbare Struktur



ausgeschlossen werden. Auch die ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten der 5-Methyl-1.4-dithia-2-azacyclopentanone(3) und -thione(3) liegen mit den Daten für $\delta\text{C}=\text{O}$ bei *ca.* 180 ppm bzw. $\delta\text{C}=\text{S}$ bei *ca.* 210–220 ppm im erwarteten Bereich.

Für die Förderung dieser Arbeit durch Mittel des Fonds der Chemischen Industrie wird gedankt.

- [1] A. Meller und C. Habben, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- [2] H. Fußstetter, H. Nöth, K. Peters, H. G. v. Schnering und J. C. Huffmann, *Chem. Ber.* **113**, 3881 (1980).
- [3] D. Nölle, H. Nöth und T. Taeger, *Chem. Ber.* **110**, 1643 (1977).
- [4] D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, *Chem. Ber.* **111**, 2465 (1978).
- [5] D. Nölle und H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **27b**, 1425 (1972).
- [6] D. Nölle, Dissertation, Universität München 1975.
- [7] R. Full, Dissertation, Universität Würzburg 1976.
- [8] W. Siebert, R. Full, I. Edwin und K. Kinberger, *Chem. Ber.* **111**, 823 (1978).
- [9] F. Zettler, H. Hess, W. Siebert und R. Full, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 285 (1976).
- [10] W. Siebert, H. Schmidt und R. Full, *Z. Naturforsch.* **35b**, 873 (1980).
- [11] W. Haubold und A. Gemmler, *Chem. Ber.* **113**, 3352 (1980).
- [12] W. Haubold und U. Kraatz, *Chem. Ber.* **112**, 1083 (1979).
- [13] B. Asgarouladi, R. Full, K. J. Schaper und W. Siebert, *Chem. Ber.* **107**, 34 (1974).
- [14] M. Schmidt und W. Siebert, *Angew. Chem.* **76**, 647 (1964).
- [15] M. Schmidt und W. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345**, 87 (1966).
- [16] M. Schmidt und W. Siebert, *Angew. Chem.* **78**, 607 (1966).
- [17] M. P. Brown, E. E. Dann, D. W. Hunt und H. B. Silver, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4648.
- [18] H. Nöth und B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1978.