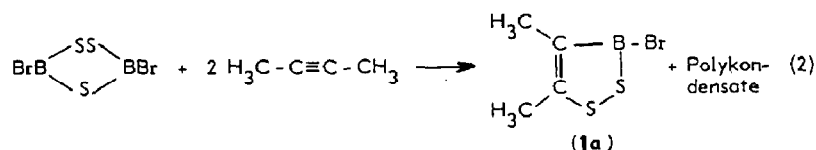
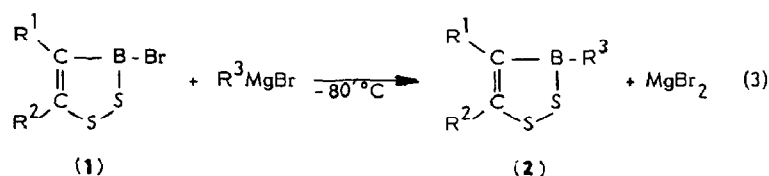


Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von 3,5-Dibrom-1,2,4-trithiadiborolan mit 2-Butin liefert das bisher nicht beschriebene 3-Brom-4,5-dimethyl-1,2,3-dithiaborol:

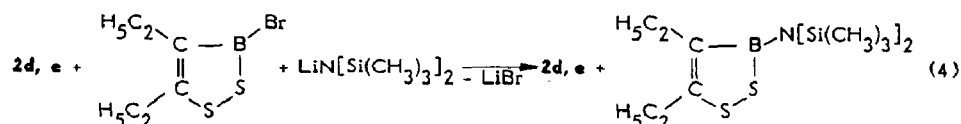


3-Brom-4,5-dialkyl-1,2,3-dithiaborole reagieren mit Grignard-Verbindungen zu 3,4,5-Trialkyl-1,2,3-dithiaborolen:



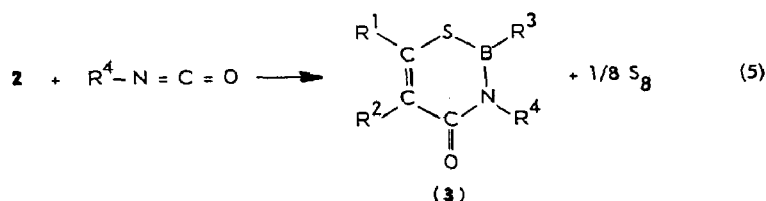
Verb.	R ¹	R ²	R ³
2a	CH ₃	CH ₃	CH ₃
2b	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃
2c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
2d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
2e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
2f	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2,4,6(H ₃ C) ₃ C ₆ H ₂

Die Aufarbeitung von 2d, e lieferte nur Gemische mit den Ausgangsverbindungen, die durch Umsetzung mit Lithiohexamethyldisilazan gebunden wurden:



Die Daten des 4,5-Diethyl-3-bis(trimethylsilyl)-1,2,3-dithiaborols wurden bereits mitgeteilt [2].

3,4,5-Trialkyl-1,2,3-dithiaborole reagieren mit Isocyanaten ohne Lösungsmittel zu 2,3-Dihydro-4H-1,3,2-thiazaborin-4-onen:



Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
3a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
3b	CH ₃	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃
3c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
3d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
3e	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	i-C ₃ H ₇
3f	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃
3g	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	CH ₃

Unter vergleichbaren Bedingungen findet zwischen **2c** und t-C₄H₉NCO sowie **2f** und H₃CNCO keine Umsetzung statt.

Diskussion der Spektren

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Massenspektren

Die Massenspektren (EI) der neu dargestellten 1,2,3-Dithiaborole zeigen Molpeaks mit rel. Intensitäten zwischen 53 (**2a**) und 100% (**2f**). Bei den 2,3-Dihydro-4*H*-1,3,2-thiazaborin-4-onen wurden im Vergleich schwächere Fragmentierungen registriert. *M*⁺ bildet den Basispeak bei **3a,c,d,f** und **g**. Fragmente der Masse [*M* - CH₃] können in rel. Intensitäten zwischen 25 (**3e**) und 100% (**3b**) in jedem Spektrum zugeordnet werden. Liegen vier Methylgruppen am Ringgerüst gebunden vor **3a**, sinkt die rel. Intensität auf 11%. Die 5,6-diethylsubstituierten Derivate **3c–g** zeigen ferner ein olefinisches Fragment *m/z* 41 mit rel. Intensitäten zwischen 49 (**3c**) und 73% (**3e**). Die Selenanaloge [1] zu **3c–e** weisen in ihren Massenspektren (EI) eine stärkere Fragmentierung und geringere rel. Intensitäten von [*M*]⁺ auf: [%] (Se-Analogon) **3c**: 100(25), **d**: 100(6), **e**: 62(25).

NMR-Spektren

¹H-NMR-Spektren. Die erhaltenen Signale stimmen in Lage und Intensität mit den zu erwartenden überein. Ein Vergleich der Spektren von **3c–e** mit denen der Selenanaloge ergibt für BCH₃ eine geringe Tieffeldverschiebung beim Übergang von S → Se.

¹¹B-, ¹³C-NMR-Spektren. Der Ersatz des borständigen Bromatoms in **1a** durch eine Methylgruppe (**2a**) führt zu einer Tieffeldverschiebung um 12 ppm [3]. Nach Insertion der -N=C=O Gruppierung und Abspaltung eines S ist die B–N-Bindungsbildung ¹¹B-NMR-spektroskopisch durch eine Hochfeldverschiebung (**2a** → **3a**) von 15 ppm zu verfolgen. Beim Wertevergleich von **3c–e** mit denen der Selenazaborin-4-one [1] unterscheiden sich entsprechende Verbindungen um 3.4–3.8 ppm:

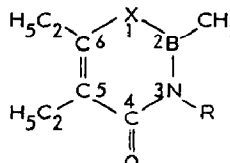
	Ausgewählte ¹¹ B-NMR-Werte	
	R	δ(¹¹ B) (ppm)
		X = S Se
	CH ₃	46.4 50.0
	C ₂ H ₅	46.3 50.1
	i-C ₃ H ₇	46.3 49.7

Tabelle 1

Massen- und NMR-spektroskopische Daten

MS m/z Verb. M^+ /Int. [Basispeak]	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	Int.	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)
1a 210/24 [86]	CH ₃ 2.04 CH ₃ 2.38 B-C= S-C= 	(q)(a) [3H] (q)(a) [3H]	15.21 17.28 138.3 170.40	49.6
2a 144/53 [86]	B-CH ₃ 0.94 CH ₃ 1.97 CH ₃ 2.33 B-C= S-C= 	(s) [3H] (q)(a) [3H] (q)(a) [3H]	2.5 15.05 16.79 138.2 166.96	61.5
2b 172/64 [143]	B-CH ₃ 0.96 CH ₃ 0.99 CH ₂ 1.60–1.75 =C-CH ₃ 2.01 =C-CH ₂ 2.68–2.75 B-C= S-C= 	(s) [3H] (t) [3H] (br) [2H] (s) [3H] (br) [2H]	2.6 14.00 23.32 15.07 33.63 137.6 172.46	61.7
2c 172/53 [157]	B-CH ₃ 0.97 CH ₃ 1.03 CH ₃ 1.27 CH ₂ 2.46 CH ₂ 2.78 B-C= S-C= 	(s) [3H] (t) [3H] (t) [3H] (q) [2H] (q) [2H]	2.4 15.42 15.54 23.06 24.70 137.6 172.46	62.2
2d 186/90 [41]	CH ₃ 1.04 B-CH ₂ -CH ₃ 1.19 CH ₃ 1.28 B-CH ₂ 1.50 CH ₂ 2.46 CH ₂ 2.79 B-C= S-C= 	(t) [3H] (t) [3H] (t) [3H] (q) [2H] (q) [2H] (q) [2H]	15.47 11.37 15.70 12.2 23.07 24.68 143.7 174.74	64.4
2e 200/32 [41]	CH ₃ 1.06 CH(CH ₃) ₂ 1.18 CH ₃ 1.29 CH(CH ₃) ₂ 1.90 CH ₂ 2.49 CH ₂ 2.79 B-C= S-C= 	(t) [3H] (d) [6H] (t) [3H] (sp) [1H] (q) [2H] (q) [2H]	15.44 21.67 16.09 18.8 22.91 24.78 143.2 176.07	65.1

Tabelle 1 (Fortsetzung)

MS <i>m/z</i> Verb. <i>M</i> ⁺ /Int. [Basispeak]	$\delta(^1\text{H})$ (ppm)	Int.	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)
2f 276/100 [276]	CH ₃ 0.89 (t) [3H] CH ₃ 1.34 (t) [3H] Ar(CH ₃) ₂ (2) 2.16 (s) [6H] Ar(CH ₃) ₄ 2.28 (s) [3H] CH ₂ 2.33 (q) [2H] CH ₂ 2.86 (q) [2H] C ₆ H ₂ 6.84 (s) [2H] ArC(3,5) 127.31 B-C(1) 134.7 ArC(4) 137.80 ArC(2,6) 139.46 B-C= 144.1 S-C= 176.78 			61.4
3a 169/100 [169]	B-CH ₃ 0.82 (s) [3H] CH ₃ 2.05 (q)(b) [3H] CH ₃ 2.20 (q)(b) [3H] N-CH ₃ 3.20 (s) [3H] C(5) 126.88 C(6) 141.44 C=O 167.83			46.2
3b 197/48 [182]	B-CH ₃ 0.84 (s) 4.9 CH ₃ 0.98 (t) 13.76 CH ₂ 1.54–1.68 (br) 22.17 =C-CH ₃ 2.09 (s) 15.06 CH ₂ 2.47–2.54 (br) 39.38 N-CH ₃ 3.22 (s) 32.56 C(5) 126.51 C(6) 146.22 C=O 167.66			46.2
3c 197/100 [197]	B-CH ₃ 0.84 (s) [3H] 4.9 CH ₃ 1.07 (t) [3H] 14.01 CH ₃ 1.21 (t) [3H] 14.07 CH ₂ 2.56 (q) [2H] 22.46 CH ₂ 2.59 (q) [2H] 30.21 N-CH ₃ 3.22 (s) [3H] 32.55 C(5) 132.19 C(6) 148.22 C=O 167.61			46.4
3d 211/100 [211]	B-CH ₃ 0.85 (s) [3H] 4.5 CH ₃ 1.06 (t) [3H] 13.99 CH ₃ 1.20 (t) [3H] 14.02 CH ₃ 1.21 (t) [3H] 15.13 CH ₂ 2.53 (q) [2H] 22.45 CH ₂ 2.58 (q) [2H] 30.23 N-CH ₂ 3.79 (q) [2H] 40.46 C(5) 132.49 C(6) 148.05 C=O 166.97			46.3

fortgesetzt

Tabelle 1 (Fortsetzung)

MS <i>m/z</i> Verb. <i>M</i> ⁺ /Int. [Basispeak]			$\delta(^1\text{H})$ (ppm)		Int.	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm)
3e	225/62 [183]	B-CH ₃	0.86	(s)	[3H]	5.4	46.3
		CH ₃	1.06	(t)	[3H]	13.94	
		CH ₃	1.20	(t)	[3H]	14.07	
		CH(CH ₃) ₂	1.48	(d)	[6H]	20.91	
		CH ₂	2.51	(q)	[2H]	22.43	
		CH ₂	2.55	(q)	[2H]	29.95	
		CH	4.38	(sp)	[1H]	45.77	
		C(5)				133.51	
		C(6)				147.13	
		C=O				167.70	
3f	211/100 [211]	CH ₃	1.07	(t)	[3H]	14.03	47.7
		B-CH ₂ CH ₃	1.09	(t)	[3H]	8.89	
		CH ₃	1.23	(t)	[3H]	14.13	
		B-CH ₂	1.32	(q)	[2H]	12.8	
		CH ₂	2.57	(q)	[2H]	22.46	
		CH ₂	2.60	(q)	[2H]	30.50	
		N-CH ₃	3.20	(s)	[3H]	32.13	
		C(5)				132.12	
		C(6)				148.08	
		C=O				167.68	
3g	225/100 [225]	CH ₃	1.07	(t)		13.82	48.4
		CH(CH ₃) ₂	1.10	(d)		19.16	
		CH ₃	1.23	(t)		13.94	
		CH	1.73	(sp)		17.9	
		CH ₂	2.59	(q)		22.26	
		CH ₂	2.60	(q)		30.37	
		N-NH ₃	3.25	(s)		32.02	
		C(5)				131.72	
		C(6)				147.66	
		C=O				167.60	

^a ⁵*J*(HH) 0.7 Hz. ^b ⁵*J*(HH) 0.9 Hz.

In den ¹³C-NMR-Spektren von **1a** und **2** werden die stark verbreiterten [4,5], noch bei Raumtemperatur registrierbaren Signale den borständigen Kohlenstoffatomen zugeordnet. Die chemische Verschiebung des S-ständigen (C(6)), doppelt gebundenen Kohlenstoffs ändert sich nach Ersatz von Brom durch Methyl um 3.4 (**1a** → **2a**) bzw. 4.6 ppm (**1c** [R¹ = R² = C₂H₅, R³ = Br] → **2c**) zum hohen Feld. In der Reihe R³ = CH₃, C₂H₅, *i*-C₃H₇, (H₃C)₃C₆H₂ sinkt diese Hochfeldverschiebung (R¹ = R² = C₂H₅): 4.6; 2.3; 1.0; 0.3.

Die ¹³C-NMR-Spektren der 2,3-Dihydro-4*H*-thiazaborin-4-one **3** zeigen jeweils im Bereich von 120–200 ppm neben einem Signal, welches der Carbonylgruppe zugeordnet wird, die Existenz zweier nicht borständiger Kohlenstoffatome. Bei der Strukturaufklärung der 2,3-Dihydro-4*H*-1,3,2-selenazaborin-4-one [1] war durch das Auftreten von SeC-Kopplungen eine genaue Zuordnung der registrierten Signale möglich. Da der Ersatz von Se durch S keine Umstrukturierung darstellt und Meßdaten gleicher Größenordnung erwarten läßt, ist durch Vergleich auch eine

genaue Zuordnung der ^{13}C -NMR-Daten von **3** möglich:

Ausgewählte ^{13}C -NMR-Daten

R	X	$\delta(^{13}\text{C})$ (ppm)			
		B-CH ₃	C(5)	C(6)	C=O
CH ₃	S	4.9	132.19	148.22	167.61
	Se	7.4	134.33	147.36	168.48
C ₂ H ₅	S	4.5	132.49	148.05	166.97
	Se	6.9	134.65	147.07	167.78
i-C ₃ H ₇	S	5.4	133.51	147.13	167.70
	Se	7.4	135.79	145.92	168.83

Sowohl für B-CH₃ als auch für C(5) und >C=O werden beim Ersatz von Se durch S substituentenabhängige Hochfeldverschiebungen beobachtet. Dagegen verschiebt sich das C(6) (X-ständig) zugeordnete Signal zum tiefen Feld.

Beschreibung der Versuche

C-, H-Bestimmungen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen. *NMR-Spektren in CDCl₃ (Standard):* ^1H (TMS int.): Bruker WP 80 SY; ^{11}B ((H₅C₂)₂O · BF₃ ext.); ^{13}C (TMS int.): Bruker AM 250. *Massenspektren:* 70 eV, Varian-MAT-CH5 Spektrometer. Molekülpeaks sind durch Feldionisation gesichert.

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

Die präparativen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Ausgangsverbindungen. 3,5-Dibrom-1,2,4-trithia-3,5-diborolan [6] und 3-Brom-4,5-diethyl-1,2,3-dithiaborol [7] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

3-Brom-4,5-dimethyl-1,2,3-dithiaborol (1a). In einem Monelzylinder (300 ml) wurde eine Reaktionsmischung aus 27.76 g 3,5-Dibrom-1,2,4-trithia-3,5-diborolan (0.1 mol), 10.82 g 2-Butin (0.2 mol) und 150 ml CCl₄ für 3 d auf 80 °C erhitzt. Nach Abtrennung des Solvens folgte die Produktdestillation im Hochvakuum.

3,4,5-Trimethyl- (2a), 3,4-Dimethyl-5-n-propyl- (2b), 4,5-Diethyl-3-methyl- (2c), 3,4,5-Triethyl- (2d), 4,5-Diethyl-3-i-propyl- (2e), 4,5-Diethyl-3-(2,4,6)-trimethylphenyl- (2f)-1,2,3-dithiaborol. Eine Grignard-Lösung, bereitet aus 1.22 g Mg-Spänen (50 mmol) und 4.75 g Methylbromid (50 mmol, für **2a–c**), 5.45 g Ethylbromid (50 mmol, für **2e**) bzw. 9.95 g Brommesitylen (50 mmol, für **2f**) und 150 ml Diethylether, wurde in eine auf –80 °C gekühlte Lösung von 10.45 g **1a** (50 mmol, für **2a**), 11.85 g 3-Brom-4-methyl-5-n-propyl (50 mmol, für **2b**) bzw. 11.85 g 3-Brom-4,5-diethyl-1,2,3-dithiaborol (50 mmol, für **2c–f**) in 500 ml n-Hexan getropft. Nach langsamem Auftauen folgten Abdekantieren von ausgefallenen Salzen, Abtrennung des Solvens und Produktdestillation im Hochvakuum.

Reindarstellung von 2d, e. Eine auf 0 °C gekühlte Lösung von 30 mmol des jeweiligen Rohproduktes (5.58 g **2d** bzw. 6.01 g **2e** (berechnet auf **2d, e**)) in 150 ml n-Hexan wurde mit 2.5 g festem Lithiohexamethyldisilazan (15 mmol) versetzt. Es folgten langsames Auftauen auf Raumtemperatur und 2 h Kochen am Rückfluß. Aufarbeitung: Abdekantieren der erkalteten Reaktionsmischung von ausgefallenen Salzen, Abtrennung des Solvens und Produktdestillation im Hochvakuum.

Tabelle 2

Präparative Daten

Verb.	Ausbeute (g/%)	Sdp. bei 10 ⁻² mbar (°C)	Summenformel Molmasse		Analysen (Gef. (ber.) (%))	
			Ber.	Gef. (MS)	C	H
1a	13/62	44	C ₄ H ₆ BBBrS ₂ 208.94	210	23.63 (22.99)	3.50 (2.89)
2a	3/42	28	C ₅ H ₉ BS ₂ 144.07	144	42.45 (41.69)	6.20 (6.30)
2b	4/46	48	C ₇ H ₁₃ BS ₂ 172.12	172	49.28 (48.85)	8.08 (7.61)
2c	4.7/55	42	C ₇ H ₁₃ BS ₂ 172.12	172	47.66 (48.85)	7.40 (7.61)
2d	6/65 ^a 3.1/56 ^b	58	C ₈ H ₁₅ BS ₂ 186.15	186	51.47 (51.62)	8.32 (8.12)
2e	6.2/62 ^a 3.0/50 ^b	65	C ₉ H ₁₇ BS ₂ 200.17	200	53.71 (54.00)	8.46 (8.56)
2f	4.8/35	132	C ₁₅ H ₂₁ BS ₂ 276.27	276	66.33 (65.21)	7.74 (7.66)
3a	1.4/41	50 ^c	C ₇ H ₁₂ BNOS 169.05	169	49.79 (49.74)	7.34 (7.16)
3b	1.5/38	68	C ₉ H ₁₆ BNOS 197.11	197		
3c	2/51	56	C ₉ H ₁₆ BNOS 197.11	197	54.91 (54.84)	7.91 (8.18)
3d	2.1/50	69	C ₁₀ H ₁₈ BNOS 211.13	211	56.01 (56.89)	8.74 (8.59)
3e	1.8/40	72	C ₁₁ H ₂₀ BNOS 225.16	225	58.66 (58.68)	8.83 (8.95)
3f	1.9/48	57	C ₁₀ H ₁₈ BNOS 211.13	211	56.07 (56.89)	8.25 (8.59)
3g	2/44	82	C ₁₁ H ₂₀ BNOS 225.16	225	58.88 (58.68)	8.86 (8.95)

^a Rohausbeute, gem. Gl. 3. ^b Ausbeute, gem. Gl. 4. ^c Sublimationstemp., Schmp.: 62°C.

2,3,5,6-Tetramethyl- (**3a**), 2,3,6-Trimethyl-5-n-propyl- (**3b**), 5,6-Diethyl-2,3-dimethyl- (**3c**), 3,5,6-Triethyl-2-methyl- (**3d**), 5,6-Diethyl-2-methyl-3-i-propyl- (**3e**), 2,5,6-Triethyl-3-methyl- (**3f**), 5,6-Diethyl-3-methyl-2-i-propyl- (**3g**)-2,3-dihydro-4H-1,3,2-thiazaborin-4-on. Auf 20 mmol des jeweiligen 1,2,3-Dithiaborols (2.88 g **2a** für **3a**, 3.44 g **2b** für **3b**, 3.44 g **2c** für **3c–e**, 3.72 g **2d** für **3f**, 4.00 g **2e** für **3g**) wurden bei –196°C 1.14 g Methylisocyanat (20 mmol, für **3a–c**, **f**, **g**), 1.42 g Ethylisocyanat (20 mmol, für **3d**) bzw. 1.70 g i-Propylisocyanat (20 mmol, für **3e**) aufkondensiert. Nach langsamem Auftauen auf Raumtemperatur wurde für 14 h auf 120°C erhitzt. Produktisolierung durch Destillation im Hochvakuum.

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie, die entsprechende Mittel über Herrn Prof. A. Meller zur Verfügung gestellt haben.

Literatur

- 1 C. Habben und A. Meller, Chem. Ber., 119 (1986) 1189.
- 2 C. Habben und A. Meller, Chem. Ber., 117 (1984) 2531.
- 3 H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- 4 J.D. Odom, T.F. Moore, R. Goetze, H. Nöth und B. Wrackmeyer, J. Organomet. Chem., 173 (1979) 15.
- 5 B.R. Gragg, W.J. Layton und K. Niedenzu, J. Organomet. Chem., 132 (1977) 29.
- 6 M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber., 102 (1969) 2752.
- 7 C. Habben, W. Maringele und A. Meller, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 43.