

Molekül- und Kristallstruktur des 2,4-Bis(diisopropylamino)-3-phenyl- 1,3,2,4-thiazadiboretidins

Crystal and Molecular Structure of
2,4-Bis(diisopropylamino)-3-phenyl-
1,3,2,4-thiazadiboretidine

Carl D. Habben* und Mathias Noltemeyer

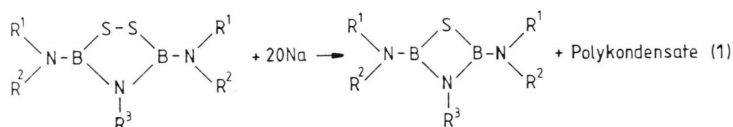
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **44b**, 853–856 (1989);
eingegangen am 16. Februar 1989

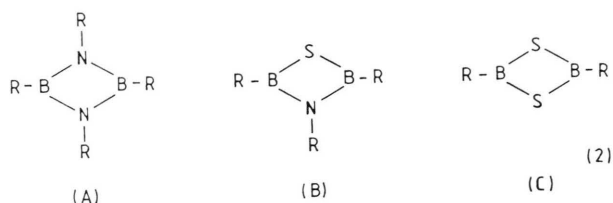
Crystal Structure, Synthesis,
1,3,2,4-Thiazadiboretidines

The title compound, $C_{18}H_{33}B_2N_3S$, isolated from the reaction of 3,5-bis(diisopropylamino)-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidine with elemental sodium, crystallizes in space group $P\bar{1}$ with cell constants $a = 1034.3(6)$, $b = 1230.4(8)$, $c = 1728.5(12)$ pm, $\alpha = 97.50(6)^\circ$, $\beta = 97.95(5)^\circ$, $\gamma = 90.17(5)^\circ$ and $Z = 4$. X-ray structure refinement converged at $R = 0.087$, $wR = 0.085$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.004 F_o^2$. The four-membered ring B_2NS is planar, the angle $B-S-B$ being 70° .

Aminosubstituierte 1,2,4,3,5-Dithiazadiborolidine reagieren mit metallischem Natrium, wie kürzlich gezeigt wurde [1], unter Ringkontraktion zu den 1,3,2,4-Thiazadiboretidinen:



Verbindungen der Form B sind insofern von Interesse, da sie formal zwischen den bereits bekannten 1,3,2,4-Diazadiboretidinen A [2–6] und den 1,3,2,4-Dithiadiboretanen C [7–9] eine Lücke schließen.



Verb.	R ¹	R ²	Lit.
2	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	[4]
3	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>t</i> -C ₄ H ₉	[5]
4	<i>t</i> -C ₄ H ₉	tmp (a)	[6]

(a) tmp: 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl

Verb.	R	Lit.
5	N(C ₂ H ₅) ₂	[9]

Experimenteller Teil

Eine Lösung von 3,77 g 3,5-Diisopropylamino-4-phenyl-1,2,4,3,5-dithiazadiborolidin (10 mmol) in 50 ml Toluol wurde portionsweise in eine gut gerührte Suspension von 4,6 g Natrium (0,2 mol) in 300 ml siedendem Toluol gegeben. Aufarbeitung nach 24 h Kochen am Rückfluß: Abdekantieren der erkalteten Reaktionsmischung von ausgefallenen Salzen und

überschüssigem Natrium, Abtrennung des Solvens und Sublimation im Hochvakuum. Einkristalle wurden nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhalten. Spektroskopische Daten sind in [1] angegeben.

Kristallstrukturanalyse*

$C_{18}H_{33}B_2N_3S$; $M = 345,2$; triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; Gitterkonstanten $a = 1034,3(6)$; $b = 1230,4(8)$; $c = 1728,5(12)$ pm; $\alpha = 97,50(6)^\circ$; $\beta = 97,95(5)^\circ$; $\gamma = 90,17(5)^\circ$; $V = 2,1594$ nm³; $Z = 4$; $\rho = 1,062$ Mg m⁻³.

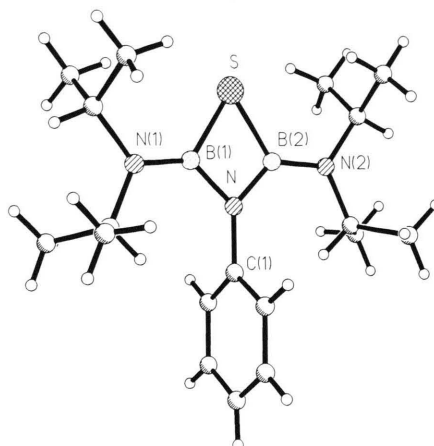
* Sonderdruckanforderungen an Dr. Carl D. Habben.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53708, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer wurden bei Raumtemperatur mit Mo-K α -Strahlung und profiloptimierter $2\theta, \omega$ -Abtastung 5626 symmetrieunabhängige Reflexe bis $2\theta = 45^\circ$ gemessen. Davon wurden 3393 mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ in der Verfeinerung (SHELX) eingesetzt: $R = 0,087$, $wR = 0,085$, $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0,0004 F_o^2$. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei in den Konformationen der Isopropylgruppen geringfügig unterschiedliche Moleküle vor, die keine nennenswerten intermolekularen Wechselwirkungen ausüben. Der B $_2$ NS-Vierring ist innerhalb der Fehlergrenzen planar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. I enthalten. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **1**.

Tab. I. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **1**.

S–B(1)	187,5(7)
S–B(2)	185,0(8)
N–B(1)	146,3(10)
N–B(2)	143,8(9)
B(1)–B(2)	213,3(12)
B(1)–N(1)	139,3(10)
B(2)–N(2)	141,3(10)
S'–B(1')	185,6(9)
S'–B(2')	186,9(8)
N'–B(1')	145,8(8)
N'–B(2')	146,1(11)
B(1')–B(2')	213,2(11)
B(1')–N(1')	140,2(9)
B(2')–N(2')	138,6(9)
B(1)–S–B(2)	69,9(4)
C(1)–N–B(1)	131,9(5)
C(1)–N–B(2)	133,4(6)
B(1)–N–B(2)	94,7(5)
S–B(1)–N	96,7(5)
S–B(1)–N(1)	129,3(5)
N–B(1)–N(1)	133,9(6)
S–B(2)–N	98,7(5)
S–B(2)–N(2)	128,5(5)
N–B(2)–N(2)	132,6(6)
B(1)–N(1)–C(12)	120,6(5)
B(1)–N(1)–C(22)	123,9(5)
B(2)–N(2)–C(32)	120,7(5)
B(2)–N(2)–C(42)	124,0(5)
B(1')–S'–B(2')	69,8(4)
C(1')–N'–B(1')	132,6(6)
C(1')–N'–B(2')	133,1(5)
B(1')–N'–B(2')	93,9(5)
S'–B(1')–N'	98,5(5)
S'–B(1')–N(1')	129,5(6)
N'–B(1')–N(1')	131,9(7)
S'–B(2')–N'	97,8(4)
S'–B(2')–N(2')	130,4(6)
N'–B(2')–N(2')	131,8(7)
B(1')–N(1')–C(12')	120,7(5)
B(1')–N(1')–C(22')	123,6(6)
B(2')–N(2')–C(32')	121,7(6)
B(2')–N(2')–C(42')	122,5(5)

Abb. 1. Molekülstruktur von **1**.

Tab. II. Kristalldaten, Intensitätsmessungen, Verfeinerung (SHELX).

Verbindung	C ₁₈ H ₃₃ B ₂ N ₃ S
Formel	
Molmasse	345,2
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten (pm, $^\circ$)	
$a =$	1034,3(6)
$b =$	1230,4(8)
$c =$	1728,5(12)
$\alpha =$	97,50(6)
$\beta =$	97,95(5)
$\gamma =$	90,17(5)
Zellvolumen (nm ³)	2,1594
Formeleinheiten Z	4
Dichte ρ (Mg m ⁻³)	1,06
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (mm ⁻¹)	0,15
STOE Vierkreisdiffraktometer MoK α	
T = 20 $^\circ$ C	
Profiloptimierte $2\theta, \omega$ -Abtastungen	
Kristallgröße (mm ³)	0,2 · 0,4 · 0,6
Reflexe bis $2\theta_{\text{max}}$ ($^\circ$)	45
Gemessen	5750
Symmetrieunabhängig	5626
Mit $ F_o > p \sigma(F_o)$; p	4
Beobachtete Reflexe m	3393
Verfeinerte Parameter n	433
Goodness of fit	
$[\Sigma w(F_o - F_c)^2 / (m - n)]^{1/2}$	2,2
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0,087
$wR = R_g = [\Sigma w(F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o ^2]^{1/2}$	0,085
Wichtungsschema	
$w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + g F_o ^2]$; g	0,0004
Restelektronendichte (10 ⁶ e pm ⁻³)	
Maximum	0,5
Minimum	-0,3

Diskussion der Struktur

Ein Vergleich der Strukturdaten von **1** mit Werten von 1,3,2,4-Diazadiboretiden A zeigt, daß die für **1** gefundenen BN-Ring-Bindungsabstände von 143,9–146,3 pm im Mittel geringfügig größer sind

Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$).

Atom	x	y	z	U(eq)*
S	467(2)	9108(2)	3450(1)	67(1)
N	2442(4)	8631(4)	2550(3)	46(2)
C(1)	3574(6)	8337(6)	2045(4)	43(3)
C(2)	4198(6)	9076(7)	1468(5)	61(3)
C(3)	5290(8)	8774(9)	988(5)	84(4)
C(4)	5713(7)	7720(11)	1079(6)	83(4)
C(5)	5083(8)	6965(8)	1653(6)	86(4)
C(6)	3994(7)	7279(7)	2134(4)	64(3)
B(1)	2294(7)	9036(6)	3316(5)	46(3)
B(2)	1065(7)	8612(6)	2502(4)	44(3)
N(1)	3171(4)	9329(4)	3800(3)	45(2)
N(2)	341(4)	8380(4)	1905(3)	46(2)
C(11)	5255(7)	10400(7)	3445(4)	81(4)
C(12)	4605(6)	9275(6)	3555(4)	50(3)
C(13)	5241(6)	8480(7)	4120(5)	75(4)
C(21)	1990(7)	8854(6)	5158(4)	68(3)
C(22)	2777(6)	9712(6)	4568(4)	51(3)
C(23)	2084(7)	10797(6)	4492(4)	72(3)
C(31)	937(8)	8867(7)	461(5)	87(4)
C(32)	1001(6)	8004(6)	1173(4)	54(3)
C(33)	493(7)	6909(7)	1038(5)	81(4)
C(41)	– 1841(6)	7716(7)	2606(5)	80(4)
C(42)	– 1086(6)	8485(6)	1951(4)	52(3)
C(43)	– 1501(7)	9664(7)	1964(5)	83(4)
S'	5236(2)	4237(2)	3393(1)	70(1)
N'	3653(4)	3757(5)	2496(3)	50(2)
C(1')	2776(6)	3378(6)	2030(4)	40(3)
C(2')	2347(7)	2300(7)	2175(4)	67(3)
C(3')	1501(8)	1892(8)	1717(6)	89(4)
C(4')	1103(8)	2564(11)	1110(6)	95(5)
C(5')	1517(8)	3622(10)	963(5)	86(4)
C(6')	2354(7)	4034(7)	1424(4)	66(3)
B(1')	5072(7)	3752(7)	2438(5)	50(3)
B(2')	3476(7)	4160(7)	3261(5)	52(3)
N(1')	6044(4)	3471(5)	1852(3)	52(2)
N(2')	2365(4)	4408(4)	3748(3)	41(2)
C(11')	6004(9)	1944(8)	1041(5)	99(4)
C(12')	5696(7)	3150(7)	1108(4)	62(3)
C(13')	6266(8)	3919(8)	385(5)	98(4)
C(21')	7783(7)	2681(8)	2603(5)	88(4)
C(22')	7445(6)	3485(6)	1920(4)	54(3)
C(23')	7964(7)	4622(7)	1929(6)	96(4)
C(31')	166(6)	3509(6)	4031(5)	79(4)
C(32')	1059(5)	4367(6)	3505(4)	47(3)
C(33')	433(7)	5488(7)	3452(5)	74(3)
C(41')	3124(7)	5828(6)	4501(4)	74(3)
C(42')	2416(6)	4760(6)	4545(4)	51(3)
C(43')	2926(7)	3860(7)	5112(4)	76(3)

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

Tab. IV. Wasserstoffatomkoordinaten ($\times 10^4$).

Atom	x	y	z	U(eq)
H(2A)	3889	9812	1388	80
H(3A)	5750	9315	595	80
H(4A)	6451	7512	733	80
H(5A)	5382	6226	1728	80
H(6A)	3534	6748	2534	80
H(11A)	6175	10340	3285	80
H(11B)	5112	10700	3934	80
H(11C)	4888	10874	3049	80
H(12A)	4722	9004	3054	80
H(13A)	6161	8467	3940	80
H(13B)	4866	7760	4145	80
H(13C)	5104	8710	4634	80
H(21A)	1752	9143	5646	80
H(21B)	2504	8213	5246	80
H(21C)	1215	8664	4954	80
H(22A)	3569	9835	4777	80
H(23A)	1838	11014	5005	80
H(23B)	1317	10715	4248	80
H(23C)	2656	11347	4173	80
H(31A)	1375	8610	– 5	80
H(31B)	1353	9534	541	80
H(31C)	40	9002	402	80
H(32A)	1898	7902	1247	80
H(33A)	960	6709	559	80
H(33B)	– 420	6960	991	80
H(33C)	613	6362	1470	80
H(41A)	– 2758	7832	2603	80
H(41B)	– 1607	7850	3104	80
H(41C)	– 1645	6974	2524	80
H(42A)	– 1303	8265	1471	80
H(43A)	– 2434	9698	1996	80
H(43B)	– 1103	10110	1493	80
H(43C)	– 1230	9930	2415	80
H(2'A)	2639	1822	2598	80
H(3'A)	1188	1145	1824	80
H(4'A)	542	2286	780	80
H(5'A)	1222	4098	540	80
H(6'A)	2642	4788	1319	80
H(11D)	5766	1764	555	80
H(11E)	5527	1474	1474	80
H(11F)	6923	1845	1043	80
H(12B)	4764	3198	1139	80
H(13D)	6017	3672	– 78	80
H(13E)	7200	3938	348	80
H(13F)	5938	4640	431	80
H(21D)	8706	2721	2617	80
H(21E)	7537	1950	2534	80
H(22B)	7874	2865	3089	80
H(23D)	8880	4593	1447	80
H(23E)	7513	4920	2375	80
H(23F)	7831	5079	1454	80
H(31D)	578	2810	4054	80
H(31E)	– 639	3462	3818	80
H(31F)	– 11	3714	4552	80
H(32B)	1191	4151	2986	80
H(33D)	– 418	5426	3297	80
H(33E)	960	6004	3072	80
H(33F)	352	5738	3960	80
H(41D)	3127	6013	5024	80

Tab. IV. (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U(eq)
H(41E)	2689	6387	4199	80
H(41F)	4006	5774	4253	80
H(42B)	1530	4874	4764	80
H(43D)	2937	4111	5614	80
H(43E)	3795	3679	4902	80
H(43F)	2366	3221	5175	80

als die für **2** bestimmten Werte [4] von 142,6–143,6 pm, aber deutlich kürzer als im nichtplanaren **3**, für das ein durchschnittlicher BN-Abstand von 148,6 pm ermittelt wurde [5]. Während sich in **4** die *exo*- und *endo*-cyclischen BN-Bindungs-

längen innerhalb der Fehlergrenzen nicht unterscheiden [6] (im Mittel BN 146,7 pm), liegt in **1** eine Verkürzung der *exo*-cyclischen BN-Bindungslängen auf 138,6–141,3 pm gegenüber den *endo*-cyclischen BN-Abständen vor. Die für **1** beobachteten BS-Bindungsabstände von 185,0–187,5 pm sind größer als die für **5** gefundenen Werte von 181–183 pm [9].

Die alternierenden BN-Bindungen in **2–4** führen zu gleichen gegenüberliegenden NBN- (90,5 im nichtplanaren **3** – 95,7° in **2**) und BNB- (84,3 in **2** – 87,2° in **3**) Winkeln. Entsprechendes gilt für **5** mit SBS-Winkeln von 101–108° bzw. BSB-Winkeln von 73–79°. Verglichen mit diesen Daten, vergrößern sich die BNB-Winkel in **1** auf 93,9–94,6°, während die BSB-Winkel mit 70° spitzer als in **5** gefunden werden.

- [1] C. D. Habben, Chem. Ber. **120**, 999 (1987).
- [2] P. Geymayer, E. G. Rochow und U. Wannagat, Angew. Chem. **76**, 499 (1964).
- [3] P. Paetzold, E. Schröder, G. Schmid und R. Boese, Chem. Ber. **118**, 3205 (1985).
- [4] P. Paetzold, A. Richter, T. Thijssen und S. Wurtenberg, Chem. Ber. **112**, 3811 (1979).
- [5] P. Paetzold, Chr. v. Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter und W. Schäfer, Chem. Ber. **117**, 1089 (1984).

- [6] H. Nöth, M. Schwartz und S. Weber, Chem. Ber. **118**, 4716 (1985).
- [7] J. A. Forsther und E. L. Muetterties, Inorg. Chem. **5**, 164 (1966).
- [8] D. Männig, Ch. K. Narula, H. Nöth und U. Wietelmann, Chem. Ber. **118**, 3748 (1985).
- [9] C. W. Bushnell und C. A. Rivett, Can. J. Chem. **55**, 3294 (1977).