

Molekül- und Kristallstruktur des 1,1-Diethyl-3,5-dimethyl-1 λ^6 ,4,2,6,3,5-dithiadiazaborins

Molecular and Crystal Structure of 1,1-Diethyl-3,5-dimethyl-1 λ^6 ,4,2,6,3,5-dithiadiazaborine

Carl D. Habben* und Mathias Noltemeyer

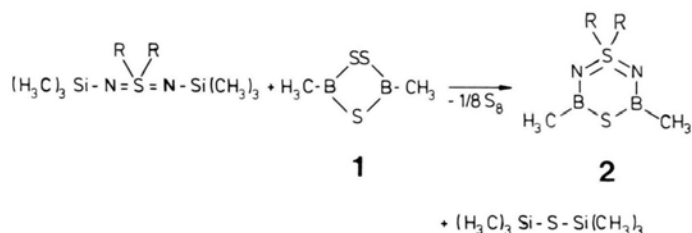
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Z. Naturforsch. **43b**, 1683–1684 (1988); eingegangen am 11. August 1988

Crystal Structure, Synthesis, Dithiadiazaborines

The title compound, isolated from the reaction of SS-diethyl-N,N'-bistrimethylsilylsulfodiimide and 3,5-dimethyl-1,2,4-trithiadiborolane, crystallizes in space group Pbc_a with cell constants $a = 1218.7(6)$, $b = 1295.8(6)$, $c = 1455.7(9)$ pm, $V = 2.2987$ nm³, $Z = 8$, $\rho = 1.167$ Mg m⁻³. The X-ray structure was refined to $R = 0.053$.

3,5-Dimethyl-1,2,4-trithia-3,5-diborolan reagiert mit SS-Dialkylbistrimethylsilylsulfodiimiden unter SiN-Bindungsspaltung zu 1 λ^6 ,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinen [1]:



Bei Kenntnis der Strukturen von zwei 1,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinanen [2], einem Ringsystem mit zwei Schwefelatomen der formalen Oxidations- und Koordinationszahl zwei, war es von Interesse, die Röntgenstruktur eines Derivates von **2** zu ermitteln.

Die Darstellung von **2** ($R = \text{Et}$) sowie Charakterisierung durch ¹H-, ¹¹B-, ¹³C-NMR- und MS-Daten wurden bereits mitgeteilt [1]. Durch Umkristallisieren des sublimierten Produktes aus *n*-Hexan gelang die Isolierung von Einkristallen.

Röntgenstrukturanalyse*

2 mit $R = \text{CH}_2\text{CH}_3$ ($M = 201,95$) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a mit den Zellkonstanten $a = 1218,7(6)$, $b = 1295,8(6)$, $c = 1455,7(9)$ pm, $V = 2,2987$ nm³, $Z = 8$, $\rho = 1,167$ Mg m⁻³. Von einem Kristall der Größe $0,4 \times 0,4 \times 0,6$ mm wurden mit einem STOE-Vierkreisdiffraktometer 5467 Reflexe bis $2\theta = 45^\circ$ gemessen, von denen 1494 symmetrieunabhängig waren und 1345 mit $F > 3\sigma(F)$ in der Verfeinerung (SHELX-76) eingesetzt wurden. Gelöst wurde die Struktur mit SHELXS-86. Die Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop und Wasserstoff nach dem Reitermodell mit isotropen Temperaturfaktoren, gleich dem 0,8-fachen des entsprechenden Kohlenstoffatoms (Anzahl der Parameter = 109), verfeinert. Konvergenz wurde erreicht bei $R = 0,053$ und $wR = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0,067$ mit $w^{-1} = \sigma^2 F_o + 0,0004 F_o^2$. Die Restelektronendichte betrug weniger als $\pm 0,3$.

Abb. 1 zeigt ein planares Molekül **2**, und in Tab. I sind die Atomparameter sowie in den Tab. II und III die Bindungsabstände und -winkel aufgeführt.

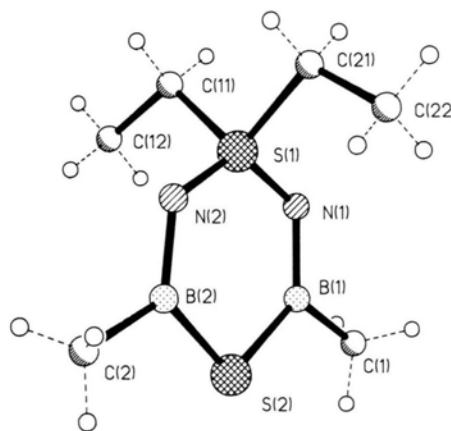


Abb. 1. Molekülzeichnung von **2**.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. Carl D. Habben.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/88/1200-1683/\$ 01.00/0

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53298, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



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

	x	y	z	U_{eq}^*
B(1)	2266(3)	7051(3)	3120(3)	62(1)
C(1)	3143(3)	7824(3)	2735(3)	90(2)
N(1)	2147(2)	6910(2)	4070(2)	59(1)
S(1)	1301(1)	6168(1)	4490(1)	51(1)
C(11)	427(3)	6882(3)	5221(2)	59(1)
C(12)	-278(3)	7606(3)	4694(3)	87(2)
C(21)	2001(3)	5363(3)	5285(2)	60(1)
C(22)	2821(4)	4681(3)	4822(3)	86(2)
N(2)	563(2)	5476(2)	3889(2)	57(1)
B(2)	556(3)	5538(3)	2927(3)	59(1)
C(2)	-282(3)	4876(3)	2356(3)	84(2)
S(2)	1461(1)	6369(1)	2266(1)	89(1)

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

Diskussion der Struktur

Der Bor-Schwefel-Abstand in **1** [3] (180 pm) ändert sich kaum nach Substitution der Disulfanbrücke $\begin{matrix} \text{R} & \text{R} \\ \diagdown & / \\ & \text{S} \\ / & \diagdown \\ \text{N} & \text{N} \end{matrix}$ durch die $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Gruppierung (181 pm). Mit 140 pm liegen die BN-Abstände in **2** im Bereich der für Borazine gefundenen Werte [4] (139–144 pm). Aufgrund anderer Bindungsverhältnisse in 1,4-Dithia-2,6-diaza-3,5-diborinanen [2], die einen durchschnittlichen Schwefel-Stickstoff-Abstand von

Tab. II. Bindungsabstände (pm) von **2**.

B(1)–C(1)	156.8(6)	B(1)–N(1)	140.3(5)
B(1)–S(2)	181.3(4)	N(1)–S(1)	153.8(3)
S(1)–C(11)	176.7(3)	S(1)–C(21)	177.6(3)
S(1)–N(2)	154.3(3)	C(11)–C(12)	148.5(6)
C(21)–C(22)	149.4(5)	N(2)–B(2)	140.3(5)
B(2)–C(2)	157.1(6)	B(2)–S(2)	181.6(4)

Tab. III. Bindungswinkel ($^\circ$) von **2**.

C(1)–B(1)–N(1)	120.3(3)	C(1)–B(1)–S(2)	115.8(3)
N(1)–B(1)–S(2)	123.8(3)	B(1)–N(1)–S(1)	122.9(2)
N(1)–S(1)–C(11)	108.4(2)	N(1)–S(1)–C(21)	107.7(2)
C(11)–S(1)–C(21)	101.8(2)	N(1)–S(1)–N(2)	121.9(1)
C(11)–S(1)–N(2)	107.1(2)	C(21)–S(1)–N(2)	108.0(2)
S(1)–C(11)–C(12)	111.6(3)	S(1)–C(21)–C(22)	112.0(2)
S(1)–N(2)–B(2)	122.4(2)	N(2)–B(2)–C(2)	120.0(3)
N(2)–B(2)–S(2)	124.0(3)	C(2)–B(2)–S(2)	116.0(3)
B(1)–S(2)–B(2)	104.8(2)		

172 pm (Bereich formaler Einfachbindung) aufweisen, ist die SN-Bindung in **2** kürzer (154 pm). Für acyclische, symmetrisch substituierte Schwefeldiimide wurden zum Vergleich SN-Abstände von 151–158 pm [5] gefunden, für SS-Dimethylsulfo-diimid 153 pm [6]. Der für **2** bestimmte SN-Bindungsabstand liegt damit im Bereich der Werte formaler Doppelbindungen.

- [1] D. Fest, C. Habben und A. Meller, Chem. Ber. **119**, 3121 (1986).
 [2] C. Habben, A. Meller, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. **288**, 1 (1985).
 [3] H. M. Seip, R. Seip und W. Siebert, Acta Chem. Scand. **27**, 15 (1973).

- [4] Gmelin, Handbuch der Anorg. Chem., Bd. **51**, Borverbindungen Teil 17, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978).
 [5] Dissertation W. Isenberg, Universität Göttingen (1984).
 [6] M. Haake, Topics Sulfur Chem. **215**, 191 (1976).