

# Beiträge zur Chemie des Bors, 112 [1] Zur Kenntnis von 1.3.2-Dithiaborolen [2]

Contributions to the Chemistry of Boron, 112 [1]  
1,3,2-Dithiaboroles [2]

Richard Goetze und Heinrich Nöth\*

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Herrn Professor Dr. Mathias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **35b**, 1212–1221 (1980); eingegangen am 30. Januar 1980

1,3,2-Dithiaboroles,  $^{11}\text{B}$  NMR Spectra,  $^{13}\text{C}$  NMR Spectra

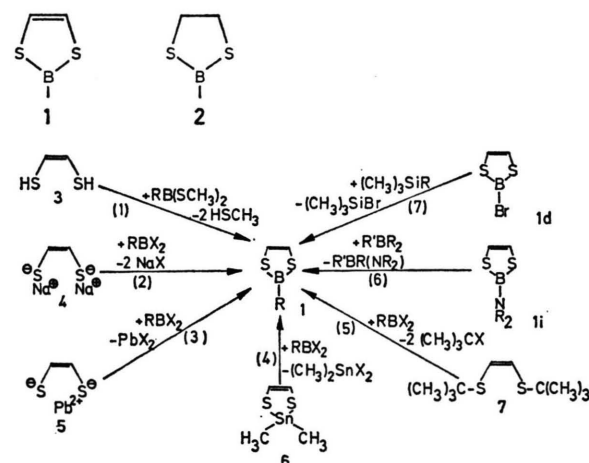
Several methods were used to prepare a series of boron substituted 1,3,2-dithiaborols. The NMR data of this new class of compounds indicate in comparison to 1,3,2-dithiaborolanes, that the heterocycle can be looked at as a 6  $\pi$ -electron system. A high degree of analogy in the mass spectrometric fragmentation of dithiaborolanes and dithiaborols exists, however, the parent ion of 2-methyl dithiaborol is more stable than that of the saturated analogon.

Die Frage nach dem Einfluß cyclischer Elektronen-delokalisierung in Heterocyclen des Bors hat seit dem ersten umfassenden Vergleich des Borazins [3] mit seinem isoelektronischen Partner, dem Benzol, nicht an Aktualität verloren. Durch Bildungstendenz, hohe thermische Stabilität und relativ geringe endocyclische Reaktivität heben sich die Borazine von anderen sechsgliedrigen Heterocyclen des Bors ab. Beachtliches Bildungsstreben und thermische Beständigkeit kennzeichnen auch fünfgliedrige 6 $\pi$ -Elektronensysteme, etwa die 1.2.4-Triaza-3.5-diborolidine [4]. Verglichen mit 1.3.2-Diazaborolidinen [5] kommt den 1.3.2-Diazaborolidinen [6] der Charakter eines fünfgliedrigen 6 $\pi$ -Elektronen-Systems zu: dies belegen einerseits die UV- [6] und He(I)-Photoelektronen-Spektren [7] und andererseits das chemische Verhalten, etwa als 6 $\pi$ -Elektronenligand [8].

Im Bereich der Bor-Schwefel-Heterocyclen scheinen analoge Verhältnisse vorzuliegen. So sind die sechsgliedrigen Borthiine  $(\text{XBS})_3$  planar gebaut [9], und die ebenfalls planaren 1.2.4-Trithia-3.5-diborolane zeichnen sich durch erstaunliche Bildungstendenz [10] und gute energetische Stabilisierung der  $\pi$ -Orbitale [4b] aus. Das bisher unbekannte 1.3.2-Dithiaborol (1) könnte somit als 6 $\pi$ -Elektronen-Heterocyclus aufzufassen sein. Ein Vergleich mit den bereits gut erforschten 1.3.2-Dithiaborolanen (2) [11] sollte dies belegen.

## Synthese von 1.3.2-Dithiaborolen

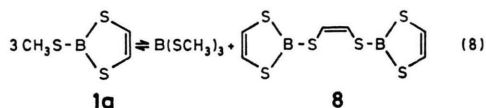
1.3.2-Diazaboroline entstehen durch Dehydrieren von 1.3.2-Diaza-borolidinen mit Palladium auf Aktivkohle [6]. Den Entzug von Wasserstoff aus 1.3.2-Dithiaborolanen zu 1.3.2-Dithiaborolen untersuchten wir wegen der leichten Vergiftung geeigneter Pd-Katalysatoren durch Schwefelverbindungen jedoch nicht, denn das Ringsystem 1 läßt sich verhältnismäßig leicht nach den Reaktionen (1)–(7), die in der Übersicht 1 zusammengefaßt sind, aufbauen.



|    | R                      |    | R                                      |
|----|------------------------|----|----------------------------------------|
| 1a | $\text{CH}_3$          | 1f | $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$             |
| 1b | $\text{C}_6\text{H}_5$ | 1g | $\text{SCH}_3$                         |
| 1c | $\text{Cl}$            | 1h | $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$             |
| 1d | $\text{Br}$            | 1i | $\text{N}(\text{CH}_3)_2$              |
| 1e | $\text{OCH}_3$         | 1k | $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$     |
|    |                        | 1l | $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ |

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Nöth.  
0340-5087/80/1000-1212/\$ 01.00/0

Sehr schonende Bedingungen genügen für die Ringsynthese ausgehend von *cis*-1.2-Dimercaptoethylen (**3**). Zwar sind das Methyl- (**1a**) wie Phenyl-derivat (**1b**) so gut zugänglich, jedoch ist es wegen sehr ähnlicher Siedepunkte schwierig, diese von den noch unumgesetzten Methylthioboranen  $\text{RB}(\text{SCH}_3)_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) abzutrennen. Ebenfalls nur im Gemisch mit  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  und **8** fällt bei der Umsetzung von **3** mit  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  das 2-Methylthioderivat (**1g**) an. Grund dafür ist das sich rasch einstellende Gleichgewicht (**8**). Eine analoge Reaktion beobachtet man beim 2-Methylthio-1.3.2-dithiaborolan nicht.



Trotz der schonenden Reaktionsbedingungen empfiehlt sich Reaktion (1) nicht generell als Synthesemethode für **1**-Verbindungen, da auch die Darstellung von **3** aus **4** nicht sehr effektiv ist. Hingegen ließ der starke nukleophile Schwefel in **4** erwarten, daß **1** viel günstiger auf dem durch Reaktion (2) beschriebenen Weg darzustellen sei. Tatsächlich gelingt nach (2) aber nur der Zugang zu den Dialkylamino-Derivaten **1i** und **1k**, d.h. die Bor-Verbindung  $\text{RBX}_2$  darf keine sehr starke Lewis-Säure sein.

Die stark Lewis-aciden Verbindungen  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  reagieren exotherm mit **4**. In den  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen beobachtet man danach Signale um 30 ppm; es liegt also keine  $\text{CBS}_2$ -Gruppierung vor. Außerdem fehlt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Signal für vinyliche Protonen. Diese Befunde deuten darauf hin, daß im Zuge der Reaktion entweder eine Organoborierung und/oder eine Halogenoborierung erfolgt ist, oder durch die starke Lewis-Säure eine Oligomerisierung des  $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2$ -Teils ausgelöst wurde. Eine Identifizierung der Reaktionsprodukte gelang bisher nicht.

Die bei der Synthese von Alkylthioboranen und 1.3.2-Dithiaborolanen bewährte Einführung von  $\text{RS}$ -Gruppierungen [12] läßt sich ohne größere Schwierigkeiten auf die **1**-Synthese übertragen. Die erforderliche, vergleichsweise hohe Reaktionstemperatur (80–120 °C) schließt die Synthese thermolabiler Dithiaborole aus. Jedoch fallen das Methyl-, Phenyl- und Dimethylamino-Derivat (**1a**, **1b**, **1i**) hierbei in guten Ausbeuten an.

Im 2.2-Dimethyl-1.3.2-dithiastanna-cyclopenten (**6**) liegt das günstigste Ausgangssystem zur **1**-

Synthese vor. Die in homogener Phase bei Raumtemperatur durchführbare Reaktion (4) erlaubt auch den Zugang zu den Halogen-Derivaten **1c** und **1d**. Durch Abtrennen von  $(\text{CH}_3)_2\text{SnX}_2$  bei tiefer Temperatur schließt man Trennprobleme und eine eventuelle Methylierung am Bor aus.

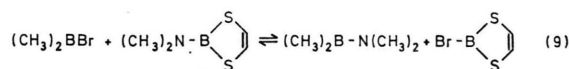
Nach M. Schmidt und F. R. Rittig [13] spalten Borhalogenide die CS-Bindungen des Bis(*tert*-butyl)-thioethers sehr leicht. Neben den *tert*-Butylhalogeniden wurden Borthiine entweder isoliert oder nachgewiesen. Dieser Reaktionstyp ermöglicht ausgehend vom *cis*-Di-(*tert*-butylthio)ethylen (**7**) ebenfalls die Synthese von **1**. Nach (5) führten allerdings nur die Umsetzungen mit  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$  zu **1a** bzw. **1b** zum Erfolg. Die Einwirkung von  $\text{BCl}_3$  oder  $\text{BBr}_3$  auf **7** liefert zwar das *tert*-Butylhalogenid, jedoch entstehen hauptsächlich nichtflüchtige, zähölige Produkte. In den abkondensierten Produkten sind **1c** bzw. **1d**  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch nur in geringer Menge nachweisbar [14].

Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Verfolgung der Einwirkung von  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  auf **7** zeigt, daß das Boran bei 60 °C die Isomerisierung von *cis*-1.2-Di(*tert*-butylthio)ethylen zum *trans*-Isomeren begünstigt. Da beide Isomere im Gleichgewicht miteinander stehen und durch die CS-Spaltung **7** laufend dem Gleichgewicht entzogen wird, könnte man auch das *trans*-Isomere in die Reaktion einsetzen, bei dem die CS-Spaltung langsamer verläuft. Auch  $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$  katalysiert die Einstellung des Isomerisierungsgleichgewichts in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei 60 °C; die CS-Spaltung, die in diesem Fall gemäß  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kein einheitliches Produkt liefert, setzt mit merklicher Geschwindigkeit erst über 60 °C ein.

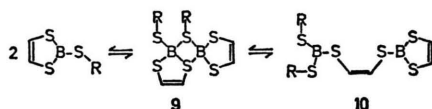
Unterwirft man 1.2-Di(benzylthio)ethylen der Einwirkung von  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$ , dann erfolgt Spaltung der S-Vinyl-Bindung. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei 64 ppm belegt die Bildung von  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

Reaktion (6) stützt sich auf die Erfahrung, daß zwischen zwei verschiedenen Boranen Substituentenaustausch erfolgt. Die Reaktionsrichtung wird durch das am stärksten basische und durch das am stärksten acide Zentrum bestimmt. Borane sollte daher bevorzugt am Stickstoff-Atom von **1i** und nicht an den Ringschwefelatomen angreifen [15]. In der Tat entstehen **1c** und **1d** aus **1i** und  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  ohne Schwierigkeiten, d.h. das Halogen tauscht spezifisch gegen die Dimethylamino-Gruppe aus. Im Gegensatz dazu eignet sich  $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$  nicht zur Synthese von **1d** nach (6), da bei der destillati-

ven Aufarbeitung  $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$  als die am leichtesten flüchtige Komponente aus dem Gleichgewicht (9) entfernt wird.

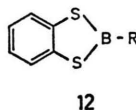
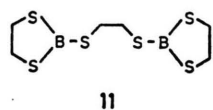


Noch einfacher als **1i** ermöglicht das Brom-Derivat **1d** den Zugang zu weiteren 1-Derivaten. Untersucht haben wir Si-O- und Si-S-Spaltungen nach (7), die problemlos zum *tert*-Butyloxy- (**1f**) und zum *tert*-Butylthio-Derivat (**1h**) führen. In Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Umsetzung von **3** mit  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  fällt bei der Umsetzung von **1d** mit  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{SCH}_3$  kein reines **1g**, sondern ein Produkt an, das neben **1g** noch  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  und **8** enthält. Das *tert*-Butylthio-Derivat **1h** setzt sich aber nicht mit **8** und  $\text{B}(\text{SC}(\text{CH}_3)_3)_3$  ins Gleichgewicht. Da die energetischen Verhältnisse für ein Gleichgewicht nach (8) für **1g** und **1h** sehr ähnlich sein dürften, sollte die Stabilität von **1h** kinetisch bestimmt sein. Die sperrige *tert*-Butylgruppe erschwert die Bildung der



für den Substituentenaustausch [10] erforderliche Zwischenstufe **9**, die über **10**, das mit einem weiteren Molekül **1h** reagieren müßte, schließlich zu **8** und  $\text{B}(\text{SR})_3$  führen würde.

Aus diesem Grunde ist auch das *tert*-Butoxyderivat **1f** stabil (zumindest bei Raumtemperatur in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung), während die Synthese des Methoxy-Derivats **1e** nicht gelang. Es disproportioniert gemäß  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum in  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  und **8**. In dieser Hinsicht gleicht **1e** der Verbindung  $\text{CH}_3\text{OB}(\text{SCH}_3)_2$ , die sich nur im Gleichgewicht mit  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  sowie  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{BSCH}_3$  nachweisen läßt, wobei die Lage des Gleichgewichts auf der Seite der symmetrischen Verbindungen liegt [16]. Ebenso wenig ließ sich 2-Methoxy-1.3.2-dithiaborolan aus  $\text{CH}_3\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  gewinnen, und auch Finch und Pearn [18] erhielten bei der kontrollierten Butanolyse von 2-Chlor-1.3.2-dithiaborolan nur die Symmetrisierungsprodukte  $\text{B}(\text{OBu})_3$  und **11** [19].



Alle Dithiaborole sind sehr hydrolyseempfindlich und reagieren mehr oder minder heftig mit Alkoholen, Aminen, Ketonen und protonenaktiven Verbindungen. Diese beträchtliche Labilität ist auf Grund der schwachen B-S-Bindung einerseits und den relativ aciden Eigenschaften des Bors in einer  $\text{BS}_2$ -Gruppe andererseits nicht überraschend. Vergleichende Untersuchungen zur Reaktivität von Dithiaborolen und Dithiaborolanen werden Auskunft über Unterschiede in beiden Systemen aufzeigen.

### Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

In Tab. I finden sich die den  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren entnommenen Daten. Sie enthält außerdem die  $\delta^{11}\text{B}$ -Werte einer Reihe von 1.3.2-Dithiaborolanen sowie NMR-Daten einiger anderer Bis(mercapto)ethylen-Derivate zum Vergleich.

Der wesentliche strukturelle Unterschied zwischen dem Dithiaborolan-System **2** und dem Dithiaborol-System **1** dürfte auf Änderungen an den Ringinnenwinkeln beruhen, die durch die Verkürzung des CC-Abstandes verursacht werden. Außerdem ist ein planares 1-System zu erwarten.

### $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzdaten

Die Bor-Kerne in den Dithiaborolen erfahren eine bessere Abschirmung als in den Dithiaborolanen. Der Abschirmungsgewinn beträgt, von den  $\text{Cl}$ -,  $\text{CH}_3\text{S}$ - und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -Verbindungen abgesehen,  $\sim 7$  ppm. Auch die  $^{11}\text{B}$ -Signale der Benzodithiaborolane (**12**) [20]:  $\text{R} = \text{CH}_3$   $^{11}\text{B}$  62,2;  $\text{C}_6\text{H}_5$   $^{11}\text{B}$  59,8;  $\text{Br}$   $^{11}\text{B}$  52,3) liegen bei niedrigerem Feld als die der Dithiaborole.

Mit knapp 1 ppm ist der Unterschied in der Abschirmung jedoch nicht mehr groß. Danach verursacht die Einführung der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung in ein  $\text{C}_2\text{S}_2\text{B}$ -Fünfringsystem einen nicht unbeträchtlichen Abschirmungsgewinn für den Bor-Kern. Dieser entspricht in etwa dem, den man beim Übergang des Diazaborolidin-Systems in das „aromatische“ Diazaborolin-System beobachtet. Der Abschirmungsunterschied nimmt mit  $\text{R} = \text{CH}_3 > \text{Cl} > \text{SCH}_3 > \text{NR}_2$ , d. h. mit steigender  $\pi$ -Donorwirkung der Substituenten  $\text{R}$  ab. Da  $\delta^{11}\text{B}$  von Bor-Verbindungen mit trikoordiniertem Bor mit der  $\pi$ -Elektronendichte am Bor-Atom linear korreliert [21], folgt, daß die  $\pi$ -Ladungsdichte  $q_c^\pi$  am Bor in den Dialkylaminoverbindungen stark von der  $\text{BN}-\pi$ -Bindung bestimmt wird [22]. Im Gegensatz dazu

spricht die Hochfeldlage des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals von **1a** und **1b** im Vergleich mit Dithiaborolanen für eine bessere Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronendichte innerhalb des Dithiaborol-Rings, die offenbar dann zum Tragen kommt, wenn der exocyclische B-Substituent nicht oder nur wenig zur  $\pi$ -Rückbindung beiträgt.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffe von **1**-Derivaten liegen im Bereich olefinischer C-Atome. Sie überstreichen den engen Bereich von 121–129 ppm. Wie Abb. 1 zeigt, besteht zwischen  $\delta^{11}\text{B}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  eine angenäherte lineare Beziehung.

Die starke Abweichung des Br-Derivats von der Ausgleichsgeraden ist auf den Anisotropie-Effekt des Broms zurückzuführen. Er ist für das Cl-Atom noch nicht so ausgeprägt, weshalb **1c** kaum von der Geraden abweicht. Jedoch belegen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Daten den elektronenanziehenden Einfluß der Halogene, der eine Entschirmung der C-Kerne verursacht. Die relativ gute Abschirmung der Ring-C-Atome bei den Dialkylamino-Derivaten spiegelt die höhere Elektronendichte im Ring wieder, die als Folge geringerer  $\pi$ -Ladungsdichteübertragung innerhalb des Ringes auf das Bor-Atom aufzufassen ist. Deutlich zeigt dies der Vergleich mit dem  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für den Zinnheterocyclus **6**, während der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für  $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{Na}_2$  (**4**) nicht vergleichbar ist, da kein Ringsystem vorliegt und zudem  $\text{D}_2\text{O}$  als Lösungsmittel diente. Im Dithiacyclopententhion entspricht die Abschirmung der 'olefinischen' Ring-C-Atome etwa dem Brom-Derivat **1d**.

Die Kopplungskonstanten  $^1J_{\text{CH}}$  ändern sich in Abhängigkeit vom B-Substituenten nur wenig. Offenbar bewirken diese Substituenten praktisch keine Veränderung der Ringgeometrie und damit der Hybridisierung an den Ring-C-Atomen. In einigen Fällen ließ sich auch  $^2J_{\text{CCH}}$  ermitteln.

### $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Während  $\delta^{11}\text{B}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  nur wenig von Lösungsmittel und Konzentration beeinflusst werden, trifft dies bekanntlich nicht mehr für  $\delta^1\text{H}$  zu. Daher sind die  $\delta^1\text{H}$ -Werte analoger Dithiaborole und Dithiaborolane selbst bei Standardisierung von Lösungsmittel und Konzentration nur bedingt vergleichbar, da die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem wegen der unterschiedlichen Molekülge-

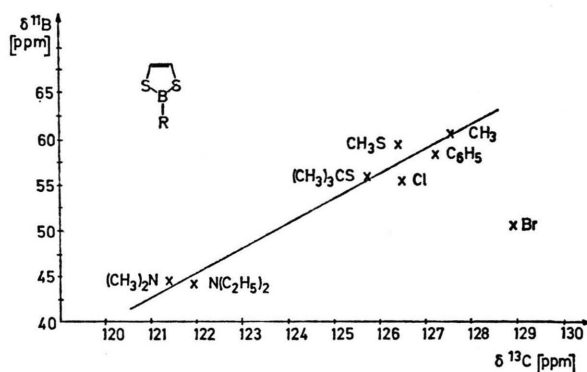


Abb. 1. Korrelation von  $\delta^{11}\text{B}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  für 1.3.2-Dithiaborole.

stalt verschieden ist. Trotz dieser beschränkten Vergleichbarkeit entnimmt man den  $\delta^1\text{H}$ -Werten der Dithiaborol-Ring-Protonen, daß diese um so besser abgeschirmt sind, je besser auch der Bor-Kern abgeschirmt ist. Die Halogenderivate weichen von diesem Trend allerdings ab. Gleiches gilt für die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe in der Reihe der Dithiaborolane.

Erwähnenswert ist außerdem, daß das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der olefinischen H-Atome beim Chlor- und Brom-Derivat (**1c**, **1d**) als intensitätsgleiches Quartett erscheint. Dies entspricht einer Kopplung zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{11}\text{B}$  über drei Bindungen.

### Massenspektrometrische Untersuchungen

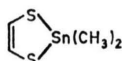
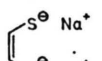
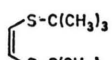
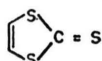
Cragg und Mitarbeiter [23] haben die massenspektrometrische Fragmentierung einer Reihe von Dithiaborolanen eingehend untersucht und dabei für B-Phenyl-Verbindungen drei Zerfallswege beobachtet: a) Ethylenverlust unter Bildung eines  $\text{PhBS}_2$ -Fragments, b) Bildung von Thiiran-Kationen unter Phenylborsulfid-Abspaltung, c) Umlagerung zum  $\text{C}_8\text{H}_8^+$ -Ion unter Eliminierung von  $(\text{HS})\text{BS}$ . Die Dithiaborole ermöglichen es nun, das Fragmentierungsverhalten eines gesättigten mit einem ungesättigten System zu vergleichen. Die experimentellen Ergebnisse fassen die Abbn. 2–5 zusammen.

Ein Vergleich der Abbaumuster lehrt, daß zwischen beiden Verbindungsreihen kein prinzipieller Unterschied besteht und zwei Fragmentierungswege dominieren, nämlich

1. die Abspaltung von Ethylen bzw. Acetylen aus dem Molekül-Ion und
2. die Eliminierung des Sulfids  $\text{XB}=\text{S}$ .



Tab. I. Kernresonanzspektroskopische Daten von 1.3.2-Dithiaborolen. Alle Signale liegen bei tieferem Feld als die Standards ( $\delta^1\text{H}$ :  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  intern,  $\delta^{11}\text{B}$ :  $\text{BF}_3$ . Ether extern,  $\delta^{13}\text{C}$ :  $\text{D}^{13}\text{CCl}_3$  intern;  $\delta$ -Werte in ppm,  $J$  in Hz). Alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung gemessen mit Ausnahme von  $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{Na}_2$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Ansonsten gilt: <sup>a</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; <sup>b</sup>  $\text{CDCl}_3$ ; <sup>c</sup>  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; <sup>d</sup>  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

|                                                                                     |  | $\delta^1\text{H}$ | $\delta^{11}\text{B}$ | $\Delta^{11}\text{B}$ |  | $\delta^1\text{H}$                       | $\delta^{13}\text{C}$ | $^1J_{\text{CH}}$  | $^2J_{\text{CCH}}$ | $\delta^{13}\text{C}$                                                                        | $J$ [Hz]                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| R                                                                                   | $\text{CH}_2$                                                                     |                    |                       |                       | H-C=                                                                              | R = $\text{CH}_3$ ,<br>X $\text{CH}_3$   | H-C=                  |                    |                    | R                                                                                            |                                                                                              |
| $\text{CH}_3$                                                                       | 3,19                                                                              | 68,4               | 6,9                   | 61,5 <sup>a</sup>     | 6,76 <sup>a</sup>                                                                 | 1,17 S                                   | 127,6                 | 177                |                    | —0,9                                                                                         | $J_{\text{CH}}$ 120 $J_{\text{BC}}$ 53,6                                                     |
| $\text{C}_6\text{H}_5$                                                              | 3,40                                                                              | 66,2 <sup>a</sup>  | 7,1                   | 59,1 <sup>a</sup>     | 6,98 <sup>a</sup>                                                                 | 7,27 M<br>7,68 M                         | 127,2                 | 183,1              |                    | $\text{C}_1$ 132,7<br>$\text{C}_{2,6}$ 133,9<br>$\text{C}_{3,5}$ 128,1<br>$\text{C}_4$ 130,8 | $J_{\text{CH}}$ 156,0<br>$J_{\text{CH}}$ 154,4<br>$J_{\text{CH}}$ 160,0                      |
| Cl                                                                                  | 3,43                                                                              | 61,7               | 5,9                   | 55,8 <sup>a</sup>     | 6,75 <sup>b,e</sup>                                                               | —                                        | 126,5                 | 184,6              | 6,3                |                                                                                              |                                                                                              |
| Br                                                                                  | 3,45                                                                              | 58,9 <sup>a</sup>  | 7,1                   | 51,8 <sup>b</sup>     | 6,87 <sup>b,f</sup>                                                               | —                                        | 128,7                 |                    |                    |                                                                                              |                                                                                              |
| $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$                                                          | —                                                                                 | —                  | —                     | 45,7 <sup>d</sup>     | 6,49 <sup>d</sup>                                                                 | 1,41                                     | —                     |                    |                    |                                                                                              |                                                                                              |
| $\text{SCH}_3$                                                                      | 3,30                                                                              | 64,6 <sup>a</sup>  | 5,4                   | 59,2 <sup>a</sup>     | 6,82 <sup>a</sup>                                                                 | 2,33                                     | 126,3                 |                    |                    | $\text{SCH}_3$ 15,4                                                                          | $J_{\text{CH}}$ 142                                                                          |
| $\text{SC}(\text{CH}_3)_3$                                                          | —                                                                                 | —                  | —                     | 56,5 <sup>b</sup>     | 6,95 <sup>b</sup>                                                                 | 1,57                                     | 125,7                 | 183,1              | 6,9                | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 46,6<br>$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 32,1                             | $J_{\text{CCH}}$ 3,9<br>$J_{\text{CH}}$ 127,0 $J_{\text{CCH}}$ 4,9                           |
| $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$                                                  | 2,91                                                                              | 45,5 <sup>c</sup>  | 1,2                   | 44,3 <sup>b</sup>     | 6,43 <sup>b</sup>                                                                 | 3,09 <sup>g</sup><br>1,13 T <sup>g</sup> | 121,9<br>121,3        | 181,3<br>182,1     | 7,3<br>6,9         | $\text{NCH}_3$ 42,3<br>$\text{NCH}_2$ 46,4                                                   | $J_{\text{CH}}$ 135,5<br>$J_{\text{CH}}$ 135,0 $J_{\text{CNCH}}$ 4,9<br>$J_{\text{CCH}}$ 3,0 |
| $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$                                                         | —                                                                                 | —                  | —                     | 53,0 <sup>d</sup>     | 6,68 <sup>b</sup>                                                                 | 0,13                                     | 123,2                 | 182,0              | 6,1                | $\text{NCH}_2\text{—CH}_3$ 14,1<br>$\text{SiCH}_3$ 3,13                                      | $J_{\text{CH}}$ 126,0<br>$J_{\text{CH}}$ 118,4                                               |
|   |                                                                                   |                    |                       |                       | 6,50 <sup>a</sup>                                                                 |                                          | 120,1                 | 177,2 <sup>h</sup> |                    | $\text{SnCH}_3$ 3,3                                                                          | $J_{\text{CH}}$ 133,9 $J_{\text{SnC}}$ 368,7                                                 |
|  |                                                                                   |                    |                       |                       | —                                                                                 |                                          | 129,0                 | 164,0              | 8,1                |                                                                                              |                                                                                              |
|  |                                                                                   |                    |                       |                       | —                                                                                 |                                          | 121,7                 |                    |                    | $\text{C}(\text{CH}_3)$ 44,0<br>$\text{C}(\text{CH}_3)$ 31,3                                 |                                                                                              |
|  |                                                                                   |                    |                       |                       | 7,17 <sup>a</sup>                                                                 |                                          | 129,1                 | 189,2              | 3,7                | $\text{C}=\text{S}$ 212,9                                                                    |                                                                                              |

<sup>c</sup>  $J_{\text{BH}}$  10 Hz; <sup>f</sup>  $J_{\text{BH}}$  9 Hz; <sup>g</sup>  $J_{\text{HCCH}}$  7 Hz; <sup>h</sup>  $J_{\text{CSSN}}$  4 Hz.

Dies bedeutet, daß sich die Radikal-Kationen sehr gut stabilisieren, denn die Abspaltung von Br z. B. beim 2-Brom-dithiaborol (**1d**) erfolgt erst im zweiten Fragmentierungsschritt. Während beim Abbau von 2-Brom-1.3.2-dithiaborolan nicht das Molekül-Ion den Basispeak stellt, sondern das Thiiran-Ion der MZ 60 – das auch als Thioacetataldehyd-Radikal-kation formuliert werden könnte – ist im Falle des ungesättigten Analogons **1d** das Molekül-Ion der Basispeak. Bei allen anderen Beispielen stellt das Molekül-Ion in beiden Reihen stets den Basispeak.

Der Hauptunterschied in der Bruchstückionen-Bildung der Chlor- im Vergleich mit den Brom-Verbindungen (Abbn. 2 und 3) besteht darin, daß sich das Aufbrechen der B-Br-Bindung, die bekanntlich schwächer als die B-Cl-Bindung ist, besser beobachten läßt.

Erwähnt sei außerdem, daß beim massenspektrometrischen Abbau von 2-Brom-1.3.2-dithiaborolan noch zwei Bruchstücke bei MZ 140 bzw. 138 beobachtet wurden. Diese können aus einer Abspaltung von CS bzw. von  $\text{H}_2\text{CS}$  aus  $\text{M}^+$  hervorgehen. Die zugehörigen metastabilen Peaks ließen sich aber nicht beobachten.

Während der Abbau von 2-Methyl-1.3.2-dithiaborolan (Abb. 4) durch sehr wenig Fragment-Ionen und durch die beiden erwähnten Zerfallswege charakterisiert ist, beobachtet man zwei weitere bei **1a**: Unter Umlagerung und  $\text{BS}_2$ -Abspaltung entsteht ein  $\text{C}_3\text{H}_5$ -Kation, das wohl als Allyl-Kation zu formulieren ist. Außerdem findet noch eine CS-Eliminierung statt, die mit einer H-Wanderung verbunden ist. Schließlich belegt die genaue Analyse der Intensitätsverteilung im Molekül-Ion und dem

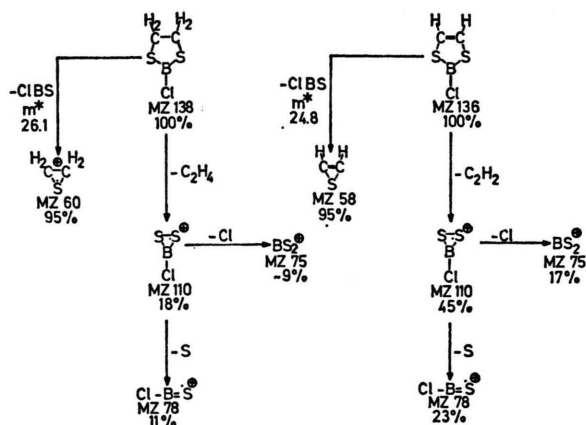


Abb. 3. Massenspektrometrische Fragmentierung von 2-Chlor-1.3.2-dithiaborolan und -1.3.2-dithiaborol bei 70 eV.

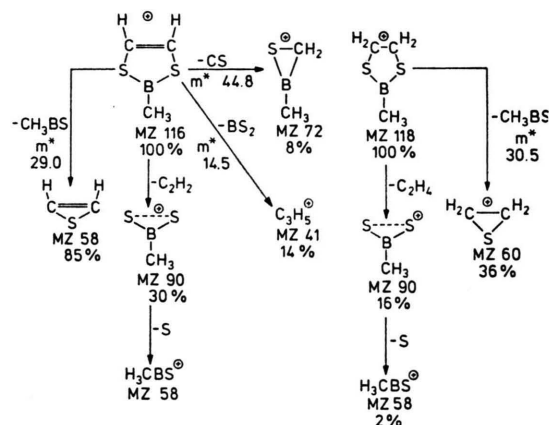


Abb. 4. Massenspektrometrische Fragmentierung von 2-Methyl-1.3.2-dithiaborolan und -1.3.2-dithiaborol bei 70 eV.

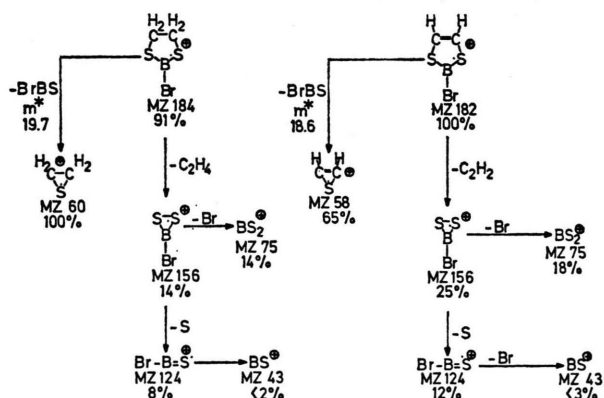


Abb. 2. Massenspektrometrische Fragmentierung von 2-Brom-1.3.2-dithiaborolan und -1.3.2-dithiaborol bei 70 eV.

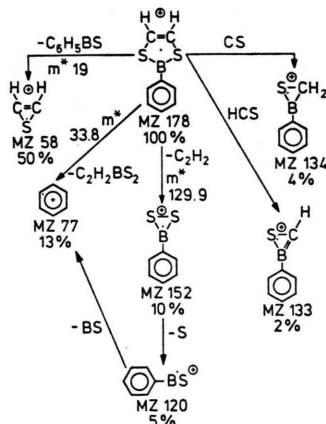


Abb. 5. Massenspektrometrische Fragmentierung von 2-Phenyl-1.3.2-dithiaborol bei 70 eV.

aus ihm hervorgehenden  $\text{CH}_3\text{BS}_2$ -Kation, daß diese von einem um 1 H-Atom ärmeren Ion begleitet werden. Ihr Anteil an der Gesamtintensität ist allerdings gering ( $\sim 2\%$ ).

Die bei **1a** zusätzlich beobachteten Zerfallswege weisen auf eine höhere Stabilität des ungesättigten Ringes im Vergleich zum gesättigten unter Bedingungen des Abbaus im Massenspektrometer hin.

Zwei wesentliche Unterschiede beobachtet man im Fragmentierungsverhalten von 2-Phenyl-dithiaborol (**1b**) und dem entsprechenden Borolan [23a]. So tritt bei **1b** im Gegensatz zum Borolan kein dem  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Ion [23] analoges  $\text{C}_8\text{H}_6$ -Ion oder gar ein Boratropylium-Ion [24] auf. Außerdem erfolgt direkte B-C-Spaltung: die Ladung verbleibt am  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Kation, eliminiert wird  $\text{BS}_2\text{C}_2\text{H}_2$ , das damit ebenfalls die Stabilität des Borol-Ringes belegt. In untergeordnetem Maße beobachtet man schließlich noch eine Abspaltung von CS und HCS aus dem **1b**-Molekül-Ion.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die Darstellung einer großen Zahl von 1.3.2-Dithiaborolen möglich ist. Die Synthese des Grundkörpers  $\text{C}_2\text{H}_3\text{BS}_2$  steht jedoch ebenso noch aus wie die des Fluor-Derivats. Im Bereich der Bor-Schwefel-Heterocyclen ist die Darstellung dieser Verbindungen bekanntlich sehr schwierig, teils wegen Polymerisation oder Oligomerisierung, teils wegen Disproportionierungsreaktionen. Die angezeigte Ringstabilität der Dithiaborole läßt ihre Darstellung aber nicht gänzlich hoffnungslos erscheinen.

### Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter  $\text{N}_2$  als Schutzgas ausgeführt, teils auch unter Argon. Zur Verwendung kamen nur absolut wasserfreie Lösungsmittel.

Für die spektroskopischen Untersuchungen standen zur Verfügung die Kernresonanzspektrometer A-60, HA-100 von Varian und WP 200 ( $^{13}\text{C}$ ) von Bruker, das Massenspektrometer CH 7 von Varian und das IR-Gerät 325 von Perkin-Elmer. Die Elementaranalysen führte das mikroanalytische Labor des Instituts aus.

**Ausgangsverbindungen:** Die *Organylborhalogenide* erhielten wir nach dem üblichen Verfahren. *cis*-1.2-Bis(*tert*-butylthio)ethylen [25] enthielt entgegen den Angaben in der Literatur die *trans*-Verbindung, die sich aber ohne Schwierigkeiten destillativ abtrennen ließ. Das Natriumsalz des 1.2-Dimercaptoethylens erhielten wir nach der Literaturvorschrift [26].

2.2-Dimethyl-1.3.2-dithiastannacyclopenten [27] entstand aus 15,5 g (111 mmol)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2\text{Na}_2$ , gelöst

in 150 ml  $\text{N}_2$ -gesättigtem Wasser und 34,29 g (111 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ , gelöst in 250 ml Wasser unter Eiskühlung. Der käsige-weiße Niederschlag wurde abgesaugt und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen extrahierte man im Soxhlet-Apparat mehrere Tage mit Hexan. Die Zinnverbindung kristallisierte aus Hexan in dicken Nadeln. Ausbeute: 18 g (68%).

**Bleiethyldithiolat**,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{PbS}_2$ , entstand beim Eintropfen einer Aufschlämmung von 20 g  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Na}_2\text{S}_2$  in etwa 50 ml abs. Ethanol in eine kräftig gerührte Lösung von 62 g Bleiacetat und 65 g Ammoniumacetat in 1 l  $\text{N}_2$ -gesättigtem Wasser. Die entstehende ziegel- bis tomatenrote Suspension wurde 1 h gerührt. Danach nutschte man ab, wusch mit Wasser, Methanol und schließlich Aceton und trocknete i. Vak.; Ausbeute: 34,4 g (79%). Die Ausbeute kann bis zu 98% betragen.

Die 1.3.2-Dithiaborolane stellten wir nach [28] dar,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-C}(\text{CH}_3)_3$  aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und  $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$  in Pentan, Sdp. 100–101 °C/710 Torr sowie  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-S-C}(\text{CH}_3)_3$  aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  und  $\text{NaSc}(\text{CH}_3)_3$  in Benzol, Sdp. 57–59 °C/20 Torr.

### 2-Methyl-1.3.2-dithiaborol (**1a**)

a) Zu 5,86 g (6,37 mmol) *cis*-1.2-Dimercaptoethylen [26] und 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropfte man bei –40 °C unter Rühren 7,65 g  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  [12] in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach Auftauen auf Raumtemperatur hielt man die Mischung über Nacht unter Rückfluß. Aus dem von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Leichtflüchtigem befreiten Rückstand gingen beim Sdp. 48–52 °C/47 Torr (50 cm Drehbandkolonne) 4,21 g nahezu reines **1a** über. Die Redestillation, Sdp. 47 °C/32 Torr lieferte 2,73 g (37%) **1a** als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit.

b) Blei-ethyldithiolat (11,54 g, 38,8 mmol) wurde unter Rühren auf 90 °C erwärmt. Dann tropft man 6,48 g  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  [29] langsam zu und hielt 1,5 h bei 110 °C. Nach Zufügen von 60 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zur abgekühlten schwarzgrauen Reaktionsmischung und Abfritten vom Unlöslichen lieferte die fraktionierende Destillation 3,96 g (98%) **1a** vom Sdp. 46 °C/40 Torr.

c) Zu 23,8 g (150 mmol) Dimethyl-dithiastannacyclopenten in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fügte man unter Rühren eine Lösung von 18,0 g (97 mmol)  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei –30 °C. Nach 2 h verjagte man das Lösungsmittel. Nach Versetzen des Rückstands mit 150 ml Pentan und Abkühlen auf –78 °C wurde zwei Stunden später das ausgefallene  $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$  bei –78 °C abgefrittet. Aus dem Filtrat isolierte man 8,9 g **1a** (79%) vom Sdp. 40 °C/33 Torr.

d) 10,2 g (49,9 mmol) *cis*-Di(*tert*-butylthio)ethylen in 20 ml  $\text{CHCl}_3$  wurden mit 9,5 g (51 mmol)  $\text{CH}_3\text{BBr}_2$  bei 60 °C umgesetzt. Nach Entfernen der leichtflüchtigen Anteile bei 20 Torr blieb fast reines **1a** zurück, das i. Hochvak. umkondensiert wurde. Ausbeute: 5,5 g (96%).

**1a** ist sehr hydrolyse- und oxydationsempfindlich.

$C_3H_5BS_2$  (116,0)

Ber. C 23,92 H 4,34,  
Gef. C 23,60 H 4,31.

### 2-Phenyl-1.3.2-dithiaborol (**1b**)

a) 3,44 g (37,3 mmol) *cis*-1.2-Dimercaptoethylen und 5 ml  $CH_2Cl_2$  wurden bei  $-40^\circ C$  mit 6,80 g (37,3 mmol)  $C_6H_5B(SCH_3)_2$  [12] in 20 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Die tief gelbgrüne Reaktionslösung [30] entfärbte sich beim Auftauen und lieferte bei der Destillation 5,05 g Produkt vom Sdp.  $55-58^\circ C/5 \cdot 10^{-3}$  Torr. Es bestand laut  $^1H$ -NMR-Spektrum aus einem Gemisch von **1b** mit  $C_6H_5B(SCH_3)_2$ . Auch bei der Redestillation mit einer 25 cm Drehbandkolonne ließ sich kein analysenreines Produkt abnehmen.

b) Zu einer Suspension von 10,6 g Bleiethylendithiolat in 10 ml Toluol tropfte man unter Rühren bei  $105-110^\circ C$  langsam (34 mmol)  $C_6H_5BCl_2$  zu. Dabei ging die rote Farbe der Bleiverbindung langsam in ein schmutziges Grau über ( $\sim 3$  h). Nach Abfritten des Unlöslichen und Waschen mit  $CH_2Cl_2$  lieferte die destillative Aufarbeitung 3,16 g (55%) **1b** vom Sdp.  $62^\circ C/10^{-3}$  Torr.

c) Wie bei der Darstellung von **1a** nach c) brachte man 4,7 g (19,7 mmol) des Dithiastannacyclopentens mit der äquimolaren Menge  $C_6H_5BBr_2$  (4,9 g) in 30 ml Hexan zur Reaktion. Nach Abfritten von  $(CH_3)_2SnBr_2$  bei  $-78^\circ C$  wurden 3,0 g (85%) **1b** bei Sdp.  $75^\circ C/1$  Torr isoliert.

d) 12 g (48,8 mmol)  $C_6H_5BBr_2$  und 9,8 g (49 mmol) *cis*-1.2-Di(*tert*-butylthio)ethylen wurde 2 h bei  $60^\circ C$  gehalten. Danach lieferte die Destillation *tert*-Butylbromid (Sdp.  $73^\circ C$ ) und **1b**, Sdp.  $65^\circ C/5 \cdot 10^{-3}$  Torr.

$C_8H_7BS_2$  (178,1)

Ber. C 53,96 H 3,34,  
Gef. C 53,34 H 3,68.

### 2-Chlor-1.3.2-dithiaborol (**1c**)

5,0 g (21 mmol) 2.2-Dimethyl-1.3.2-dithiastannacyclopenten [27] lösten sich in 20 ml  $CH_2Cl_2$  nicht vollständig. Unter Rühren kondensierte man bei  $0^\circ C$  2,2 ml (27 mmol)  $BCl_3$  in die Suspension, wobei sich das Ungelöste auflöste. Im Laufe von 2 h schied sich aus der Lösung  $(CH_3)_2SnCl_2$  ab. Nach einer weiteren Stunde Rühren, nun bei Raumtemperatur, kondensierte man alles bei  $0^\circ C$  und 80 Torr Flüchtige ab, versetzte den Rückstand mit 20 ml Pentan, kühlte unter Rühren auf  $-78^\circ C$  ab und trennte nach einigen Stunden die  $(CH_3)_2SnCl_2$ -Kristalle mit einer Kühlfritte bei  $-78^\circ C$  ab. Die destillative Aufarbeitung des Filtrats erbrachte 0,55 g (19%) **1c** vom Sdp.  $78^\circ C/77$  Torr.

$C_2H_2BClS_2$  (136,4)

Ber. C 17,61 H 1,48,  
Gef. C 18,01 H 1,63.

### 2-Brom-1.3.2-dithiaborol (**1d**)

Eine Suspension von 11,01 g (4,6 mmol) 2.2-Dimethyl-1.3.2-dithiastannacyclopentan in 15 ml Pentan wurde tropfenweise unter Rühren mit 11,54 g (46 mmol)  $BBr_3$  in 15 ml Pentan versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion hielt man  $1\frac{1}{4}$  h unter Rückfluß, kühlte unter Rühren ab und frittete bei  $-78^\circ C$  ausgefallenes  $(CH_3)_2SnBr_2$  (13,15 g, 92,5%) ab. Aus dem Filtrat fielen 4,9 g (59%) **1d** beim Sdp.  $74,5-75^\circ C/30$  Torr an.

$C_2H_2BBrS_2$  (180,9)

Ber. C 13,28 H 1,12,  
Gef. C 13,58 H 1,15.

### 2-*tert*-Butoxy-1.3.2-dithiaborol (**1f**)

In einem 5 mm NMR-Röhrchen wurden 380 mg **1d** in 0,3 ml  $CH_2Cl_2$  mit 320 mg  $(CH_3)_3Si-O-C(CH_3)_3$  versetzt. Die schwach exotherme Umsetzung zu  $(CH_3)_3SiCl$  und **1f** war laut  $^1H$ -NMR-Analyse erst nach 36 h vollständig. **1f** ist mehrere Tage in  $CH_2Cl_2$ -Lösung bei Raumtemperatur stabil.

### 2-Methylthio-1.3.2-dithiaborol (**1g**)

a) 3,5 g (38 mmol) *cis*-1.2-Dimercaptoethylen, 5,17 g (36,6 mmol)  $B(SCH_3)_3$  [12] und 10 ml  $CH_2Cl_2$  wurden 12 h unter Rückfluß gehalten. Danach kondensierte man bei  $\sim 10$  Torr alles Flüchtige ab und erhielt aus dem Rückstand beim Sdp. 96 bis  $98^\circ C/15$  Torr 4,06 g eines Produkts, das nach  $^1H$ -NMR-Analyse aus **1g** und  $B(SCH_3)_3$  (Molverhältnis 55:45) bestand. Durch erneute Umsetzung mit *cis*-1.2-Dithioethylen und Redestillation ließ sich keine Anreicherung von **1g** erzielen.

b) Zu einer Lösung von 5,27 g (29,1 mmol) 2-Brom-1.3.2-dithiaborol (**1d**) in 5 ml  $CH_2Cl_2$  tropften unter Rühren 3,5 g (29 mmol)  $(CH_3)_3SiSCH_3$  in 5 ml  $CH_2Cl_2$ . Der sich zunächst bildende Niederschlag (Addukt?) löste sich nach kurzer Zeit. Nach 30 min Kochen unter Rückfluß und destillativer Aufarbeitung betrug die Ausbeute nach Redestillation 3,17 g unreines **1g**, Sdp.  $90,5-93^\circ C/13$  Torr. Die Verunreinigung erwies sich gemäß  $^{11}B$ -NMR-Spektrum als  $B(SCH_3)_3$  ( $\sim 5$  Mol-%).

Da kein reines **1g** erhalten wurde, verzichteten wir auf eine Elementaranalyse.

### 2-*tert*-Butylthio-1.3.2-dithiaborol (**1h**)

2,68 g (14,8 mmol) **1d** wurden bei  $-78^\circ C$  mit 2,41 g (14,8 mmol)  $(CH_3)_3Si-S-C(CH_3)_3$  versetzt und die Mischung drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dann kondensierte man i. Vak. gebildetes  $(CH_3)_3SiBr$  ( $^1H$ -NMR) ab. Aus dem flüssigen Rückstand geht **1h** beim Sdp.  $102-104^\circ C/0,5$  Torr als

stark lichtbrechende Flüssigkeit über. Ausbeute: 2,28 g (84%).

$C_6H_{11}BS_3$  (190,2)

Ber. C 37,90 H 5,83,  
Gef. C 37,41 H 5,65.

#### 2-Dimethylamino-1.3.2-dithiaborol (**1i**)

a) Zu einer Suspension von 10,14 g (74,5 mmol)  $C_2H_2S_2Na_2$  in 70 ml Benzol tropfte man unter kräftigem Rühren 15 g (70 mmol)  $(CH_3)_2NBr_2$ . Dabei erwärmte sich die Mischung, die 7 h unter Rückfluß erhitzt wurde. Nach Abtrennen des Unlöslichen und Nachwaschen mit  $CH_2Cl_2$  ( $3 \times 10$  ml) engte man das rotbraune Filtrat bei 10 Torr ein. Die Destillation des Rückstands lieferte 5,66 g Produkt vom Sdp. 47 bis 53 °C/2 Torr. Laut  $^1H$ -NMR enthielt das Produkt eine aminhaltige Verunreinigung, die durch Zugabe von 0,5 ml frisch destilliertem  $BF_3$ -Ether als Addukt bzw. dimeres  $(CH_3)_2NBF_2$  ausgefällt wurde. Danach ging **1i** (2,57 g, 25%) beim Sdp. 99 bis 100 °C/27 Torr über. Nach Sublimation bei  $10^{-3}$  Torr (Kühlfinger 0 °C) lag analysenreines **1i** vom Schmp. 25 °C vor.

b) Wie vorstehend entstand **1i** durch Umsetzung von 17,91 g (60,2 mmol)  $C_2H_2S_2Pb$  mit 6,82 g (54,2 mmol)  $(CH_3)_2NBr_2$  in 70 ml Toluol nach 45 min Erhitzen unter Rückfluß. Sdp. 77,5 bis 82 °C/10 Torr. Ausbeute: 4,44 g (56%). Feinreinigung wie oben.

$C_4H_8BNS_2$  (145,1)

Ber. C 33,12 H 5,56 N 9,65,  
Gef. C 32,33 H 5,54 N 9,71.

#### 2-Diethylamino-1.3.2-dithiaborol (**1k**)

Wie vorstehend unter a) beschrieben, führte die Reaktion von 11,8 g (86,7 mmol)  $C_2H_2S_2Na_2$  mit 13 ml (90 mmol)  $(C_2H_5)_2NBr_2$  in 130 ml Toluol (15 h Rückfluß) zu **1k**, Sdp. 103–105 °C, Ausbeute: 8,6 g (54%). Beim Stehen schied sich Diethylammoniumchlorid ab. Zugabe von Pentan (je  $3 \times 5$  ml), Abfritzen vom Ungelösten und Abkondensieren des Leichtflüchtigen lieferte fast reines ( $^1H$ -NMR) **1k**.

$C_6H_{12}BNS_2$  (173,1)

Ber. C 41,63 H 6,99 N 8,09,  
Gef. C 41,44 H 7,03 N 8,0.

#### 2-Bis(trimethylsilyl)amino-1.3.2-dithiaborol (**1l**)

Zu einer Lösung von 2,01 g (8,3 mmol)  $[(CH_3)_3Si]_2N-BCl_2$  [31] in 10 ml Benzol fügte man 1,98 g (8,5 mmol)  $(CH_3)_2Sn(S_2C_2H_5)_2$ . Nach 2 h Kochen unter Rückfluß wurde das Benzol verjagt und der Rückstand mit 10 ml Pentan versetzt. Nach Abtrennen von  $(CH_3)_2SnCl_2$  bei  $-78$  °C lieferte die fraktionierende Destillation 1,67 g (77%) **1l** beim Sdp. 49–51 °C/ $10^{-3}$  Torr als viskose Flüssigkeit.

$C_8H_{20}BNS_2Si_2$  (261,4)

Ber. C 37,76 H 7,71,  
Gef. C 37,00 H 7,82.

*Aufnahme der Massenspektren:* Die Verbindungen wurden über ein aus Glas gefertigtes direktes Einlaßsystem in die auf 120 °C geheizte Probenkammer eingeschleust. Die Stoßenergie der Elektronen betrug 70 eV. Die Zuordnung der Molekül- und Fragmentpeaks erfolgte über die typischen Isotopenmuster, deren Intensitätsverteilung mittels des Programms MASPEC [32] an einem Olivetti P 6060-Rechner überprüft wurde. Bei sich überlagernden Peaks diente das Programm MASFIT [32] zur Analyse. Peakgruppen mit relativen Intensitäten  $< 5\%$  sind in den Abbildungen nicht berücksichtigt.

Die vorliegende Untersuchung wurde in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF-Aktiengesellschaft. Für die Aufnahme der  $^{13}C$ -NMR-Spektren am Bruker-WP-200 danken wir Herrn Dr. B. Wrackmeyer, für präparative Arbeiten den Herren cand. chem. J. Riedel und W. Kufer. Die Registrierung der Massenspektren besorgte Frau D. Ewald, die Elementaranalysen führten Frau L. Moser und Herr K. Schönauer aus. Ihnen allen sei an dieser Stelle für ihre Mithilfe gedankt.

- [1] 111. Mitteilung, H. Fußstetter, H. Nöth, H.-G. von Schnering, K. Peters und J. C. Huffman, Chem. Ber., eingereicht.
- [2] Teil der Dissertation R. Goetze, Univ. München 1976.
- [3] E. Wiberg, Naturwissenschaften **35**, 182, 212 (1948).
- [4] a) D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch. **27b**, 1425 (1972);  
b) J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. **108**, 3807 (1975);  
c) D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 235 (1974).

- [5] K. Niedenzu und C. D. Miller, Topics Current Chem. **15**, 191 (1970).
- [6] a) J. S. Meriam und K. Niedenzu, J. Organomet. Chem. **51**, C1 (1973);  
b) Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 251 (1974);  
c) L. Weber und G. Schmidt, Angew. Chem. **86**, 519 (1974), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **13** (1974); Chem. Ber. **110**, 2744 (1977).
- [7] J. Kroner, H. Nöth und K. Niedenzu, J. Organomet. Chem. **71**, 165 (1974).
- [8] G. Schmid und J. Schulze, Angew. Chem. **89**, 258 (1977), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 249 (1977).



- [9] W. Schwarz, H.-D. Hausen und H. Hess, Z. Naturforsch. **29b**, 596 (1974).
- [10] M. Schmidt und W. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. **345**, 87 (1966); M. Schmidt, W. Siebert und F. R. Rittig, Chem. Ber. **101**, 281 (1968); M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. **102**, 2752 (1969).
- [11] GMELIN, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 19, S. 46ff.
- [12] R. H. Cragg, J. P. N. Husband und A. F. Weston, J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 3685 (1973).
- [13] M. Schmidt und F. R. Rittig, Z. Anorg. Allg. Chem. **394**, 152 (1972).
- [14] Näheres hierzu ist Lit. [2] zu entnehmen. Beispielsweise findet man im flüchtigen Anteil der Umsetzung von **7** mit  $\text{BCl}_3$  fünf Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ( $\delta^{11}\text{B}$ : 7,8, 23,8, 51,7, (55,0 und 60,5). Das Signal bei 55 ppm ist **1c** zuzuordnen, das bei 60,5 ppm der Verbindung **8**. Die drei übrigen Signale sind auch unter Heranziehen der relativ unübersichtlichen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nicht sicher zuzuordnen.
- [15] Unveröffentlichte Untersuchungen von H. Nöth und R. Staudigl; R. Staudigl, Diplomarbeit, Univ. München 1979; vgl. auch H. Nöth, R. Staudigl, R. Taeger, Th. Brückner und W. Storch, Pure Appl. Chem., im Druck.
- [16] H. Vahrenkamp, Diplomarbeit, Univ. München 1965.
- [17] Bei der kontrollierten Methanolyse von 2-Brom-1.3.2-dithiaborolan beobachtet man im  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektrum Signale bei 64,4, 52,6 und 18,9 ppm. Letzteres zeigt  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  an, das Tiefeldsignal **11**. Das wenig intensive Signal bei 52,6 ppm entspricht in der chemischen Verschiebung einem  $\text{S}_2\text{BO}$ -System, d.h. dem 2-Methoxy-Derivat. Zum gleichen Ergebnis führt die Einwirkung von  $\text{NaOCH}_3$  auf 2-Chlor-1.3.2-dithiaborolan. Entfernt man das im Gleichgewicht stehende  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ , dann bleibt **11** [19] kristallin zurück. Auch bei der Siloxanspaltung von  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$  mit **1d** sind NMR-spektroskopisch nur  $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  und **11** nachweisbar.
- [18] A. Finch und J. Pearn, Tetrahedron **20**, 173 (1964).
- [19] E. W. Abel, D. A. Armitage und R. P. Busch, J. Chem. Soc. **1965**, 7098.
- [20] M. Wieber und W. Künzel, Z. Anorg. Allg. Chem. **403**, 107 (1974).
- [21] J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch. **28b**, 416 (1973); H. Nöth und B. Wrackmeyer, in P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld (Herausg.): NMR of Boron Compounds, NMR: Basic Principles and Applications, Springer Verlag, Band **14** (1978).
- [22] H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **106**, 1145 (1973).
- [23] a) R. H. Cragg, G. Lawson und J. F. J. Todd, J. Chem. Soc. Dalton **1972**, 878;  
b) R. H. Cragg, J. P. N. Husband und A. F. Weston, J. Chem. Soc. Dalton **1973**, 568;  
c) R. H. Cragg und A. F. Weston, J. Organomet. Chem. **61**, 161 (1974).
- [24] R. H. Cragg, J. F. J. Todd, R. B. Turner und A. F. Weston, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1972**, 206.
- [25] J. Flynn (Jr.), V. V. Badiger und W. E. Truce, J. Org. Chem. **28**, 2298 (1963).
- [26] W. Schroth und J. Peschel, Chimia **18**, 171 (1964).
- [27] E. W. Abel und C. R. Jenkins, J. Chem. Soc. A **1967**, 1344.
- [28] S. G. Shore, J. L. Christ, B. Lockmann, J. R. Long und A. D. Coon, J. Chem. Soc. Dalton **1972**, 1123.
- [29] H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 399 (1968).
- [30] Die intensive Farbe weist auf einen Charge-Transfer-Komplex hin.
- [31] H. Nöth und M. J. Sprague, J. Organomet. Chem. **22**, 11 (1970).
- [32] Diese Programme schrieb F. Bachmann.