

Borylierung von Sulfamiden, Sulfonyliminen und Sulfonyldiiminen

Borylation of Sulfamides, Sulfonylimines and Sulfonyldiiminines

Wolfgang Einholz*, Gerhard Frey und Wolfgang Haubold

Institut für Chemie der Universität Hohenheim, Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

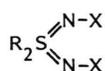
Z. Naturforsch. **44b**, 47–54 (1989); eingegangen am 13. September 1988

Boron-Nitrogen Compounds, Borylated Sulfamides, Sulfonylimines, Sulfonyldiiminines, Synthesis, Spectroscopic Data

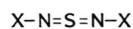
The diborylated sulfamide **6a** can be obtained from 2-chloro-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidine and the silylated sulfamide **1a**, whereas $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ and **1a** yield the dithiatetrazadiborocine **7b**. Similarly, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ reacts with a) the sulfonylimine **2a**, b) the sulfonyldiimine **3a** to give a) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ and the bis- and tris(sulfonylimino)boranes **10b** and **11**, b) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ and the dithiatetrazadiborocine **15b**. The diborylated sulfamide **6c** ($\text{R}_2\text{B} = \text{Ph}_2\text{B}$) cannot be isolated. The synthesis of the monoborylated sulfonylimines **9c**, **9e** and sulfonyldiiminines **13**, **14** is described.

Von den Schwefel-Stickstoff-Verbindungen des Typs **1–5** gibt es verschiedene Borylderivate. Neben dem cyclischen Dithiatetrazadiborocin **15c** [1] wurden die diazaborolidinsubstituierten Vertreter des Sulfonylimins (**9a**), Sulfonyldiimins (**12a**), Schwefeldiimid (**4b**) und Sulfonylimids (**5b**) dargestellt und charakterisiert [2]. Mit anderen Borylliganden sind N-[Bis(dimethylamino)boryl]sulfonylimid (**5c**) und S,S-Dimethyl-(4-methyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)sulfonylimin (**9d**) als isolierbare, mäßig stabile Substanzen beschrieben [2].

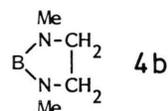
Beim Sulfamid sind die monoborylierten Vertreter $\text{O}_2\text{S}(\text{NMe}_2)\text{N}(\text{R})\text{BR}'_2$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}$ u. a.) [3] bekannt. Das in der Literatur genannte Addukt aus Bis(dimethylamino)phenylboran und Sulfonylimidocyanat wurde nach Aussage des $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrums als N-substituiertes 1,1-Dioxo-3-phenyl-1 λ^6 ,2,4,3-thiadiazaboretidin angesprochen [4].



X	R	3
Si Me ₃	-(CH ₂) ₂ -	3a
H	-(CH ₂) ₂ -	3b
H	Me	3c



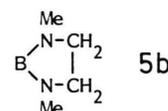
X	4
Si Me ₃	4a



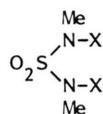
4b



X	5
Si Me ₃	5a



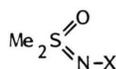
$\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ **5c**



X **1**

Si Me₃ **1a**

H **1b**



X **2**

Si Me₃ **2a**

H **2b**

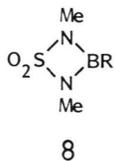
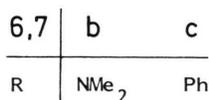
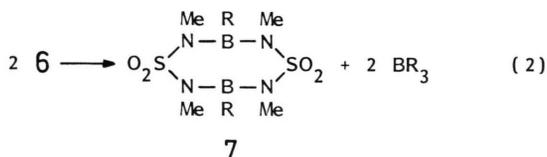
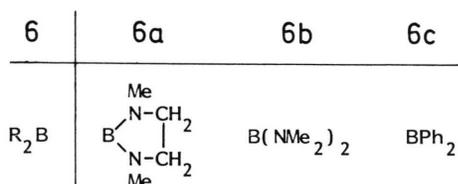
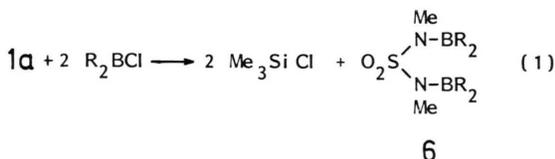
Von diesem Hinweis abgesehen sind uns keine N,N'-diborylierten Sulfamide bekannt.

In dieser Arbeit sollen nun Borylierungsreaktionen an den Sulfamiden **1a** und **1b** mit dem Ziel der Zweifachborylierung sowie die Darstellung weiterer borylierter Sulfonylimine und -diimine (**9–15b**) beschrieben werden.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Einholz.

Borylierung von Sulfamiden

Bei der Reaktion des silylierten Sulfamids **1a** mit 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin erhält man unter Abspaltung von Chlor(trimethyl)silan das N,N'-diborylierte Sulfamid **6a**, Gl. (1), das bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches als farbloses bis leicht bräunliches Pulver anfällt. Es zersetzt sich bei Raumtemperatur schnell, kann jedoch bei



–25 °C längere Zeit aufbewahrt werden. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren belegen die angegebene Struktur und lassen aufgrund der Lage der Signale das Vorliegen der isomeren O,O'-diborylierten Verbindung $(\text{MeN}=\text{O})_2\text{S}-[\text{O}-\text{B}(\text{NMeCH}_2)_2]_2$ ausschließen. Wegen der geringen Stabilität der Substanz kann bei Raumtemperatur kein aussagekräftiges IR-Spektrum aufgenommen werden.

Setzt man **1a** mit dem offenkettigen Bis(dimethylamino)chlorboran um, bildet sich vermutlich zunächst das entsprechende diborylierte Sulfamid **6b** nach Gl. (1), das sich dann sofort in einer Dismutierungsreaktion nach Gl. (2) in $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{B}$ und das Dithiatetrazadiborocin **7b** umlagert. Ligandenaustauschreaktionen nach dem allgemeinen Schema $2 \text{R}_2\text{BN} \rightleftharpoons \text{R}_3\text{B} + \text{RB}(\text{N})_2$ werden auch bei anderen Bor-Stickstoff-Verbindungen wie den borylierten Carbodiimiden $\text{R}_2\text{B}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{BR}_2$ mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Me}_2\text{N}$ beobachtet [5]. **7b** läßt sich in geringer Ausbeute als bräunliches Pulver isolieren und ist bei Raumtemperatur ebenfalls instabil. Die ^{11}B -chemische Verschiebung von **7b** mit 26,8 ppm entspricht der eines Trisaminoborans, die Lage wie auch die Intensitäten der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale stehen mit der angegebenen Struktur im Einklang, und schließlich weist das Massenspektrum den relativ intensiven Molpeak mit dem zu erwartenden Isotopenmuster auf und zeigt eine aus der Formel **7b** zwanglos erklärbare Molekülfragmentierung.

Um die angenommene Dismutierung der aminoborylierten Sulfamide nach Gl. (2) zu untersuchen, wollten wir das diborylierte Derivat $\text{O}_2\text{S}[\text{NMe}-\text{B}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2]_2$ aus **1a** und Bis(diisopropylamino)chlorboran darstellen. Durch die sterische Abschirmung am Bor wird jedoch dessen Reaktivität gegenüber **1a** soweit herabgesetzt, daß auch nach mehrstündigem Erhitzen einer Lösung von $(^i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{BCl}$ und **1a** auf 110 °C keine Umsetzung feststellbar ist.

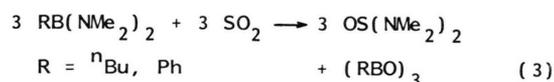
Läßt man das stärker Lewis-saure Chlor(diphenyl)boran mit **1a** im Molverhältnis 2:1 bei Raumtemperatur reagieren, kann anhand des ^1H -NMR-Spektrums neben der quantitativen Me_3SiCl -Abspaltung die Bildung des diborylierten Sulfamids **6c** nach Gl. (1) angenommen werden. Neben dem Me_3SiCl -Signal zeigen sich zunächst nur Resonanzlinien, die wir **6c** zuordnen (2,74 ppm [s, 6H, NMe], 7,37–7,59 ppm [m, 12H, *m*-, *p*-H in Ph], 7,79–8,10 ppm [m, 8H, *o*-H in Ph]). **6c** ist noch instabiler als **6a** oder **7b** und zersetzt sich bereits in

der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden unter Bildung eines nicht auf-trennbaren Produktgemisches, dessen ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei 46, 32, 20 und 4 ppm aufweist und damit das Vorliegen von Borkomponenten mit den Strukturelementen $\text{Ph}_2\text{B}(\text{O}-)$ oder $\text{Ph}_2\text{B}(\text{N}\langle)$, $\text{PhB}(\text{O}-)_2$ oder $\text{PhB}(\text{N}\langle)_2$ und $\text{B}(\text{O}-)_3$ nahelegt sowie vierfach koordiniertes Bor anzeigt. Jedenfalls ist erkennbar, daß ein Angriff des Sauerstoffs am Bor erfolgt und Phenylgruppen abgespalten werden, aber kein Triphenylboran vorhanden ist. Als primäre Umlagerungsreaktion wäre eine Dismutierung von **6c** nach Gl. (2) denkbar, da wie beim borylierten Carbodiimid $\text{Ph}_2\text{B}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{BPh}_2$ [5] die Übertragung des Phenylrestes noch leichter ablaufen sollte als die der Dimethylamino-Gruppe bei **6b**. Gebildetes Ph_3B und **7c** müßten dann sofort weiterreagieren. Die Vielzahl der entstehenden Produkte läßt vermuten, daß die Zersetzung von **6c** nicht in einer einheitlichen Reaktionsweise abläuft.

$1\lambda^6,2,4,3$ -Thiadiazaboretidine (**8**) oder deren Dimere, die entsprechenden $1\lambda^6,5\lambda^6,2,4,6,8,3,7$ -Dithiatetrazadiborocine (**7**) lassen sich nicht durch Umsetzung von Dihalogenboranen wie Dichlor(phenyl)boran oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinochlorboran (TmpBCl_2) mit **1a** oder **1b** darstellen.

PhBCl_2 und **1a** ergeben unter Me_3SiCl -Abspaltung polymeres $[\text{O}_2\text{S}(\text{NMe})_2\text{BPh}]_n$ [1].

Wird die Reaktivität von PhBCl_2 durch Komplexierung mit Et_3N vermindert und dieses Addukt mit dem unsilylierten $\text{N,N}'$ -Dimethylsulfamid (**1b**) umgesetzt, läßt sich zwar die Polymerisation unterdrücken, man erhält aber als stabiles Endprodukt Triphenylboroxin, möglicherweise durch Zersetzung von primär gebildetem Thiadiazaboretidin analog zu der in der Literatur beschriebenen Reaktion von Schwefeldioxid mit Bisaminoboranen zu Boroxinen, Gl. (3) [6].



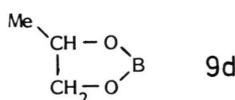
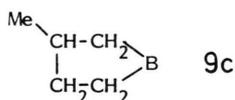
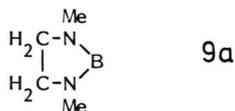
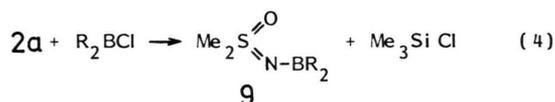
Selbst bei sterischer Abschirmung und mesomerer Stabilisierung des Bors wie in TmpBCl_2 führt dessen starke Affinität zum Sauerstoff zu einem unerwarteten Produkt. Bei der Reaktion von TmpBCl_2 mit **1a** wird die B-N-Bindung am Piperidinring gespalten und man erhält in etwa 50-proz. Ausbeute 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiniumhydrochlorid neben einem Produktgemisch, das zwei Borkomponenten mit

$\delta(^{11}\text{B}) = 27,3$ und $20,1$ ppm enthält. Das letztgenannte Signal muß vom Strukturelement $\text{B}(\text{O}-)_3$ herrühren, während das erste der Gruppe $(\langle\text{N}\rangle)_3\text{B}$ oder $(\langle\text{N}\rangle)_2\text{B}(\text{O}-)$ zugeordnet werden kann. Das ^1H -NMR-Spektrum weist zahlreiche Resonanzlinien auf und erlaubt keine Zuordnung.

Erstaunlich ist, daß die diborylierten Sulfamide **6** eine so geringe Stabilität besitzen, während die monoborylierten Vertreter $\text{R}^1_2\text{B}-\text{NR}^2-\text{SO}_2-\text{NMe}_2$ ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Me}_2\text{N}, -\text{CH}_2(\text{Me})\text{N}-$; $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Ph}$) [3] und die Sulfonyldiborane $\text{R}^1_2\text{B}-\text{N}(\text{R}^2)-\text{SO}_2-\text{R}^3$ ($\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Me}_2\text{N}, -\text{CH}_2(\text{Me})\text{N}-$; $\text{R}^2 = \text{Alkyl}, \text{Phenyl}$; $\text{R}^3 = \text{Me}, \text{Ph}$) [3, 7, 8] problemlos darstellbar sind. Offensichtlich verändert die Einführung eines zweiten Borylliganden die Stabilität entscheidend.

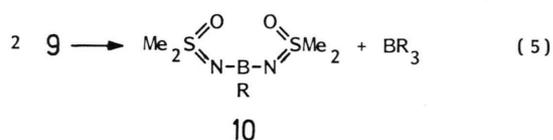
Borylierung von Sulfonylaminen

Die Sulfonylamine **2** lassen sich problemlos borylieren als die Sulfamide **1**. Neben den bereits bekannten diazaborolidin- bzw. dioxaborolidin-substituierten Vertretern **9a** und **9d** [2] können auch die Derivate **9c** und **9e** mit dem stärker Lewis-sauren 3-Methylborolanyl- oder Diethylboryl-Rest in guter Ausbeute dargestellt werden. **9c** erhält man durch Umsetzung des silylierten Sulfonylamins **2a** mit 1-Chlor-3-methylborolan, Gl. (4), **9e** durch Reaktion von **2b** mit Triethylboran unter Ethanabspaltung, Gl. (7) [9]. **9c** und **9e** sind stabile, destillierbare Ver-

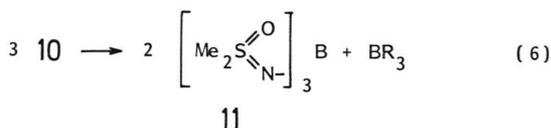


bindungen. Die angegebene Struktur ergibt sich aus den NMR- und IR-Spektren. Insbesondere durch die Aussage des Schwingungsspektrums läßt sich die alternative Struktur mit den an Sauerstoff gebundenen Borylliganden und einer S–N-Dreifachbindung ausschließen. Bemerkenswert ist, daß **9c** und **9e** wesentlich stabiler sind als die borylierten Sulfamide **6a**, **b**, **c** und **7b**, obwohl auch hier eine Umlagerung oder Zersetzung durch Angriff des Sauerstoffs am Bor möglich sein sollte.

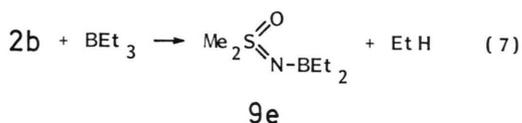
Ebenso wie vom Sulfamid **1** kann auch vom Sulfonylamin **2** kein Bis(dimethylamino)boryl-Derivat (**9b**) isoliert werden. Bei der Reaktion von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ mit **2a** erhält man unter Abspaltung von



R	9	10
NMe ₂	9b	10b



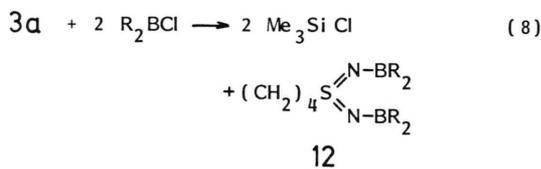
R	10	11
NMe ₂	10b	11
NEt ₂	10f	11



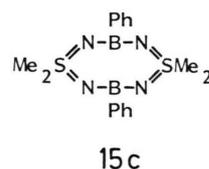
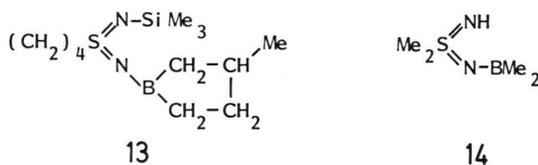
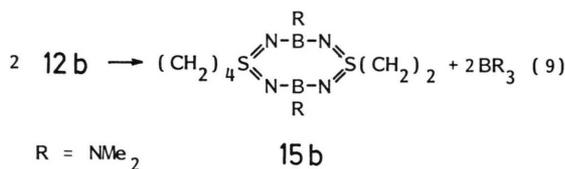
$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ die Bis- und Tris(sulfonylmino)borane **10b** und **11**, Gl. (5) und (6). Das schon früher beschriebene, aus $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$ und **2b** erhaltene Tris(sulfonylmino)boran **11** [10] läßt sich erwartungsgemäß auch durch Umsetzung von **2a** mit Et_2NBCl_2 gewinnen, Gl. (6).

Borylierung von Sulfonyldiiminen

Neben dem bereits bekannten Diazaborolidin-Derivat **12a** [2] ist das monoborylierte Sulfonyldiimin **13** mit dem stark Lewis-sauren 3-Methylborolanyl-Rest aus **3a** und 1-Chlor-3-methylborolan problemlos darstellbar. Die entsprechende N,N'-diborylierte Verbindung kann jedoch auch bei Einsatz der doppelten Molmenge an 1-Chlor-3-methylborolan nicht gewonnen werden. Dafür könnten sterische Verhältnisse verantwortlich sein, oder der Lewis-saure Borolanylrest vermindert die Basizität des zweiten Stickstoffatoms so stark, daß eine Zweitsubstitution unter den üblichen Bedingungen nicht mehr möglich ist.



12	12a	12b
	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{N} \\ \quad \text{Me} \end{array} \text{B}$	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}$



Auch bei der Umsetzung des Sulfondiimins **3c** mit *n*-Butyllithium im Molverhältnis 1:2 und anschließender Zugabe von Me₂BBr ebenfalls in der doppelten molaren Menge erhält man – in geringer Ausbeute – nur das monoborylierte Derivat **14**.

Analog zu den Gl. (2) und (5) reagiert (Me₂N)₂BCl mit **3a**: zunächst bildet sich unter Abspaltung von Me₃SiCl wahrscheinlich das zu erwartende diborylierte Sulfondiimin **12b**, das dann in (Me₂N)₃B und das Dithiatetrazadiborocin **15b** dismutiert, Gl. (8) und (9). **15b** ist ein farbloser Feststoff vom Schmp. 129–132 °C; die NMR-Spektren und Elementaranalyse stehen mit der angegebenen Formel im Einklang. Eine Molmassebestimmung ließ sich zwar nicht durchführen, man kann jedoch annehmen, daß das zu **15c** [1] analoge, B-dimethylaminosubstituierte Dithiatetrazadiborocin **15b** und nicht das entsprechende Thiadiazaboretidin (CH₂)₄S(=N)₂B–NMe₂ vorliegt. **15c** wurde aus Me₂S(=NSiMe₃)₂ und PhBCl₂ dargestellt und die Struktur röntgenographisch bestimmt [1].

Experimenteller Teil

Für die Aufnahme der Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung:

NMR-Spektren: WP 60 (¹H-NMR), WP 80 (¹¹B-NMR), WM 250 (¹¹B- und ¹³C-NMR) der Fa. Bruker GmbH. Bei allen Aufnahmen diente CDCl₃ als Lösungsmittel.

Schwingungsspektren: Perkin-Elmer Spektralphotometer 457 und 1330; Coderg Raman Spektrophotometer PH 0, Anregung durch die blaugrüne (4880 Å) oder gelbgrüne Linie (5145 Å) eines Argonlasers.

Massenspektren: Massenspektrometer 711 und 311A (Ionisierungsenergie 70 eV) der Fa. Varian MAT.

Analysen: Die C,H,N-Werte wurden (außer bei **6a** und **7b**) durch Verbrennungsanalyse ermittelt. Bedingt durch die Einwiegetechnik tritt hierbei häufig eine partielle Hydrolyse der Substanz auf, so daß die Prozentwerte zu niedrig ausfallen. Das Atomverhältnis C:N wird davon aber nicht beeinflusst und wird deshalb zusätzlich angegeben. Die Bor- und Schwefelgehalte ließen sich nach dem entsprechenden Aufschluß atomemissionsspektrometrisch bzw. titrimetrisch bestimmen.

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer trockenen Stickstoff- oder Argon-Atmosphäre durchgeführt.

Ausgangsverbindungen:

Me₂BBr [11], Ph₂BCl [12], (Me₂N)₂BCl [13], 2-Chlor-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin [14], 1-Chlor-3-methylborolan [15], Et₂NBCl₂ [16], 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinodichlorboran (TmpBCl₂) [17], Me₂S(O)NSiMe₃ (**2a**) [18], Me₂S(O)NH (**2b**) [18], (CH₂)₄S(NSiMe₃)₂ (**3a**) [2] und Me₂S(NH)₂ (**3c**) [19] ließen sich nach bekannten Verfahren gewinnen. BEt₃ wurde freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. R. Köster (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim a. d. Ruhr) zur Verfügung gestellt. O₂S(NMeSiMe₃)₂ (**2a**) erhielten wir durch Umsetzung von O₂S(NHMe)₂ (**1b**) [20] mit (Me₃Si)₂NH (Schmp. 101–102 °C [aus Benzol], Ausb. 80% d. Th., δ(¹H) = 0,31 [s, 18H, SiMe₃], 2,61 [s, 6H, NMe]).

N,N'-Bis(1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolidin-2-yl)-*N,N'*-dimethylsulfamid (**6a**)

Eine Lösung von 5,9 g (22,0 mmol) **1a** und 5,8 g (43,8 mmol) [CH₂(Me)N]₂BCl in 100 ml Toluol wird unter Rückfluß erhitzt, bis nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums eine vollständige Umsetzung erreicht ist (ca. 30 h). Alle flüchtigen Komponenten werden i. Vak. abgezogen, der Rückstand bei R.T. mit *n*-Hexan extrahiert und das Extrakt i. Vak. getrocknet. Man erhält 3,1 g (45% d. Th.) **6a** als farbloses bis leicht bräunliches Pulver, das bei –25 °C gelagert werden kann, sich bei R.T. jedoch schnell zersetzt.

¹H-NMR: δ = 2,66 (s, 12H, BNMeCH₂), 2,80 (s, 6H, O₂SNMe), 3,19 (s, 8H, CH₂). ¹³C-NMR: δ = 32,7 (O₂SNMe), 33,6 (BNMeCH₂), 50,1 (CH₂). ¹¹B-NMR: δ = 26,5.

C₁₀H₂₆N₆B₂SO₂ (316,04)

Ber. B 6,84 N 26,59,

Gef. B 6,63 N 25,60 (nach Kjeldahl).

Molmasse 316 (MS).

1,1,5,5-Tetroxo-2,4,6,8-tetramethyl-3,7-bis(dimethylamino)-

1λ⁶,5λ⁶,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadiborocin (7b)

15,0 g (111,6 mmol) (Me₂N)₂BCl werden zu einer Lösung von 15,0 g (55,9 mmol) **1a** in 100 ml Toluol gegeben und das Gemisch 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums ist dann eine 72-proz. Umsetzung erreicht (bezogen auf die Bildung von Me₃SiCl). Alle flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. abgezogen und der Rückstand bei R.T. mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Zugabe von *n*-Pentan und Trocknung des ausgefallenen Niederschlags erhält man 1,4 g (14% d. Th.) **7b** als bräunliches Pulver, das sich bei R.T. schnell zersetzt, bei –25 °C jedoch aufbewahrt werden kann.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2,71$ (s, 12H, BNMe_2), 2,99 (s, 12H, NMe).

$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 35,5$ (BNMe_2), 38,7 (NMe). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 26,8$.

MS: m/e (^{11}B , ^{12}C , ^{32}S) = 354 (31%, M^+), 310 (16%, $\text{M} - \text{NMe}_2$), 291 (1%, $\text{M} - \text{SO}_2 + \text{H}$), 261 (13%, $\text{M} - \text{SO}_2 - \text{NMe}$), 246 (51%, $\text{M} - \text{SO}_2 - \text{NMe}_2$), 233 (5%, $\text{M} - \text{SO}_2 - 2 \text{NMe} + \text{H}$), 212 (100%, $[\text{Me}_2\text{NBO}]_3 - \text{H}$).

$\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_6\text{B}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (354,06)

Ber. B 6,1 N 23,7,

Gef. B 5,2 N 22,3 (nach Kjeldahl).

Reaktion von **1a** mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidindichlorboran

Eine Lösung von 7,5 g (27,9 mmol) **1a** und 6,2 g (27,9 mmol) TmpBCl_2 in 200 ml Toluol wird solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Edukte vollständig reagiert haben (ca. 10 h). Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt sich die Menge an gebildetem Me_3SiCl zu 37 mmol (66% d. Th.) berechnen. Nach Abziehen der flüchtigen Komponenten i. Vak. wird der Rückstand mit einem *n*-Hexan-Methylenchlorid-Gemisch extrahiert. Das aus dem Extrakt erhaltliche braune Substanzgemisch ($^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 27,3$ [rel. Int. 8], 20,1 [rel. Int. 1]) läßt sich durch Umkristallisation nicht auftrennen. Der bei der Extraktion ungelöste Feststoff wird durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid gereinigt. Man erhält 2,4 g (48% d. Th.) $[\text{TmpH}_2]\text{Cl}$.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1,60$ (s, 12H, Me), 1,72 (s, 6H, CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 16,3$ ($\gamma\text{-C}$), 27,7 (Me), 35,3 ($\beta\text{-C}$, $\beta'\text{-C}$), 57,0 ($\alpha\text{-C}$, $\alpha'\text{-C}$).

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{NCl}$ (177,72)

Ber. Cl 19,95,

Gef. Cl 19,72.

S,S-Dimethyl-*N*-(3-methylborolan-1-yl)sulfonimin (**9c**)

Zu einer Lösung von 17,3 g (104,6 mmol) **2a** in 10 ml *n*-Hexan werden 12,1 g (104,0 mmol) 1-Chlor-3-methylborolan, gelöst in 10 ml *n*-Hexan, getropft. Nach 1-stdg. Kochen der Reaktionsmischung unter Rückfluß wird das Lösungsmittel und Me_3SiCl abgezogen und der gelbe Rückstand i. Vak. fraktionierend destilliert. Man erhält 11,5 g (63% d. Th.) **9c** als viskose Flüssigkeit vom Sdp. 97 °C/0,01 Torr, die im Kühlschrank erstarrt.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1,17\text{--}1,76$ (m, 7H, CH_2 und CH), 1,03 (d [$J = 6,0$ Hz], 3H, CH-Me), 3,08 (s, 6H, S-Me). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 60,5$.

IR (cm^{-1}): 3010 w, 2940 sh, 2920 s, 2862 m, 1452 sh, 1422 sh, 1380 vs, 1370 vs, 1324 w, 1308 w,

1279 m, 1248 sh, 1212 s, 1200 s, 1150 vw, 1115 m, 1082 w, 1039 s, 1010 vw, 987 vw, 975 w, 940 m, 912 vw, 888 vw, 838 w, 812 vw, 752 m, 690 m, 615 vw, 540 w, 462 w.

RE (cm^{-1}): 3018 w, dp; 2931 vs, p; 2868 m, p; 2849 m, p; 1461 m, dp; 1425 sh, dp; 1405 m, dp; 1339 w, dp; 1308 w, dp; 1280 vw, dp; 1254 w, dp; 1218 sh, dp; 1203 w, dp; 1180 m, dp; 1152 w, dp; 1117 m, p; 1069 m, dp; 1035 m, p; 988 s, p; 979 s, dp; 955 vw, dp; 935 vw, p; 913 m, dp; 900 vw, dp; 890 vw, dp; 840 m, p; 814 s, p; 780 m, p; 756 vs, dp; 695 vs, p; 622 s, p; 542 m, dp; 485 sh, dp; 470 m, dp; 440 s, p; 428 s, p; 359 m, dp; 330 sh, dp; 302 m, dp; 266 s, dp; 234 m, dp; 190 w, dp.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{BNOS}$ (173,09)

Ber. C 48,6 H 9,3 N 8,1 S 18,5,

Gef. C 43,1 H 8,7 N 7,2 S 17,9.

Atomverhältnis C:N

Ber. 7,00,

Gef. 6,98.

N-(Diethylboryl)-*S,S*-dimethylsulfonimin (**9e**) [9]

10,2 g (109,5 mmol) **2b**, 11,0 g (112,2 mmol) BEt_3 und 0,5 ml Pivalinsäure werden bei -78 °C vereinigt. Man läßt die Mischung langsam auf R.T. erwärmen (bei 0 °C setzt die Reaktion der Pivalinsäure mit BEt_3 ein) und erhitzt dann bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 75 °C (ca. 2 h). Die fraktionierende Destillation liefert 13,3 g (75% d. Th.) **9e** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60 °C/0,2 Torr, die bei R.T. kristallisiert. Die gasvolumetrische Bestimmung des entbundenen Ethans ergibt eine Ethanzahl von 1.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,9$ (m, 10H, Et), 3,04 (s, 6H, S-Me). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 56,1$.

IR (cm^{-1}): 3010 w, 2950 m, 2925 sh, 2870 m, 1475 vw, 1458 m, 1420 sh, 1380 s, 1350 s, 1320 sh, 1308 sh, 1290 sh, 1250 m, 1202 s, 1098 w, 1071 m, 1027 m, 975 m, 934 m, 918 sh, 842 vw, 807 w, 752 m, 692 m, 610 vw, 510 vw, 450 m.

RE (cm^{-1}): 3020 w, dp; 2934 vs, p; 2887 m, p; 1463 dp; 1427 m, dp; 1408 m, dp; 1327 vw, p; 1206 m, dp; 1142 w, p; 1100 sh, p; 1077 s, p; 1027 m, dp; 986 s, p; 931 m, dp; 853 vw, p; 806 w, p; 755 s, dp; 701 vs, p; 628 vs, p; 519 s, p; 460 m, dp; 386 sh, dp; 368 m, dp; 310 s, dp; 275 s, dp; 233 m, dp; 180 m, dp.

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{BNOS}$ (161,08)

Ber. C 44,7 H 10,0 N 8,7 B 6,7 S 19,9,

Gef. C 43,8 H 9,3 N 8,8 B 4,3 S 19,6.

Atomverhältnis C:N

Ber. 6,00,

Gef. 5,80.

Reaktion von 2a mit Bis(dimethylamino)chlorboran

4,4 g (26,6 mmol) **2a** und 3,6 g (26,8 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$, jeweils in 10 ml *n*-Hexan gelöst, werden zusammengegeben und 1 h auf 70 °C erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein farbloser Feststoff (**10b** und **11**) ab (2,1 g), der abgesaugt, mit einem *n*-Hexan-Methylenchlorid-Gemisch gewaschen und i. Vak. getrocknet wird.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2,72$ (s, rel. Int. 1, NMe_2), 3,05 (s, rel. Int. 2, SMe_2 in **10b**), 3,11 (s, rel. Int. 1, SMe_2 in **11**). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 22,1$.

Aus dem Filtrat des Reaktionsgemisches läßt sich ca. 1 g (7 mmol) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ abdestillieren (Sdp. 50 °C/82 Torr, $\delta(^1\text{H}) = 2,55$, $\delta(^{11}\text{B}) = 27,3$).

Tris(S,S-dimethylsulfonimino)boran (11)

7,6 g (46,0 mmol) **2a** und 3,5 g (22,7 mmol) Et_2NBCl_2 werden wie bei der Umsetzung von **2a** mit $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$ beschrieben zur Reaktion gebracht. Man erhält 3,7 g (85% d. Th.) **11** (Schmp. 172–176 °C, $\delta(^1\text{H}) = 3,11$, $\delta(^{11}\text{B}) = 22,1$) und 1,4 g (82% d. Th.) $(\text{Et}_2\text{N})_3\text{B}$ (Sdp. 83 °C/20 Torr, $\delta(^1\text{H}) = 0,89$ [t, 3H, Me], 2,75 [q, 2H, CH_2], $\delta(^{11}\text{B}) = 28,5$).

N-(3-Methylborolan-1-yl)-N'-(trimethylsilyl)-S,S-tetramethylensulfondiimin (13)

7,3 g (62,7 mmol) 1-Chlor-3-methylborolan, gelöst in 5 ml Benzol, werden zu einer Lösung von 8,6 g (32,8 mmol) **3a** in 5 ml Benzol getropft. Das Gemisch wird für 1 h auf 80 °C erhitzt. Beim Stehenlassen bei R.T. scheiden sich 5,6 g (63% d. Th.) **13** als farblose Kristalle vom Schmp. 92 °C ab.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,23$ (s, 9H, SiMe_3), 1,26–1,82 (m, 7H, $\text{CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2]_2$), 1,06 (d [$J = 6,0$ Hz], 3H, CH-Me), 2,05–2,98 (m, 4H, $\text{S}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2$), 3,08–3,21 (m, 4H, $\text{S}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_2$). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 60,9$.

IR (Hostafilon- bzw. Nujol-Verreibung; cm^{-1}): 2950 m, 2925 m, 2890 sh, 1400 w, 1374 w, 1340 w, 1320 w, 1285 w, 1262 vw, 1240 m, 1205 vw, 1167 m, 1105 m, 1075 w, 1050 vw, 960 w, 912 m, 840 s, 750 m, 630 w, 590 vw, 540 vw, 510 w, 385 w.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{BN}_2\text{SSi}$ (270,33)

Ber. C 53,3 H 10,1 N 10,4 B 4,0 S 11,9,
Gef. C 52,8 H 9,7 N 9,5 B 2,9 S 11,0.

Atomverhältnis C:N

Ber. 6,00,
Gef. 6,48.

N-(Dimethylboryl)-S,S-dimethylsulfondiimin (14)

Eine Lösung von 1,1 g (11,9 mmol) **3c** in 250 ml Benzol wird bei 40 °C mit 24,0 mmol *n*-Butyllithium

(als 15-proz. Hexan-Lösung) versetzt. Nach Kühlung im Wasserbad läßt man 2,9 g (24,0 mmol) Me_2BBr zutropfen. Der nach mehrstündigem Rühren gebildete Niederschlag wird abgetrennt und mit wenig Methylenchlorid extrahiert. Aus dieser Lösung fallen bei Kühlung 0,2 g (13% d. Th.) **14** als farblose Kristalle vom Schmp. 131–133 °C aus.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0,37$ (s, 6H, BMe), 2,02 (s, br, 1H, NH), 3,12 (s, 6H, SMe_2). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 53,9$.

$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_2\text{BS}$ (132,04)

Ber. C 36,39 H 9,92 N 21,22,
Gef. C 26,66 H 7,63 N 16,11.

Atomverhältnis C:N

Ber. 2,00,
Gef. 1,93.

1,1,5,5-Bis(tetramethylen)-3,7-bis(dimethylamino)-1 λ^6 ,5 λ^6 ,2,4,6,8,3,7-dithiatetrazadiborocin (15b)

2,6 g (9,9 mmol) **3a** und 2,6 g (19,3 mmol) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$, jeweils in 15 ml *n*-Hexan gelöst, werden zusammengegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die beim Abkühlen ausfallenden farblosen Blättchen werden abgesaugt, mit einem *n*-Hexan-Methylenchlorid-Gemisch gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 2,6 g (79% d. Th.) **15b** vom Schmp. 129–132 °C. Aus dem Filtrat der Reaktionsmischung lassen sich 0,7 g (51% d. Th.) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ abdestillieren.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2,18$ –2,43 (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2$), 2,69 (s, 12H, NMe_2), 2,99–3,10 (m, 8H, $\alpha\text{-CH}_2$). $^{11}\text{B-NMR}$: $\delta = 23,1$.

IR (Hostafilon- bzw. Nujol-Verreibung; cm^{-1}): 3000 m, 2960 sh, 2940 m, 2905 sh, 2850 s, 2810 s, 2780 m, 1495 m, 1425 w, 1428 w, 1408 m, 1365–1380 s, 1315 (br) s, 1261 m, 1218 m, 1195 w, 1125 m, 1071 s, 1058 w, 1032 m, 988 w, 950 m, 930 m, 890 m, 708 s, 680 m, 646 w, 618 w, 542 m, 508 vw, 490 w, 447 w, 370 w.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{N}_6\text{S}_2$ (342,15)

Ber. C 42,1 H 8,3 N 24,6 S 18,7,
Gef. C 37,9 H 7,9 N 21,9 S 18,4.

Atomverhältnis C:N

Ber. 2,00,
Gef. 2,02.

Wir danken Frau B. Kubek für die Mithilfe bei den präparativen Arbeiten. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

- [1] H. W. Roesky, S. K. Mehrotra und S. Pohl, *Chem. Ber.* **113**, 2063 (1980).
- [2] W. Haubold, H. G. Fehlinger und G. Frey, *Z. Naturforsch.* **36b**, 157 (1981).
- [3] W. Maringgele und A. Meller, *Z. Naturforsch.* **34b**, 969 (1979).
- [4] H. W. Roesky und S. K. Mehrotra, *Angew. Chem.* **90**, 626 (1978).
- [5] W. Einholz und W. Haubold, *Z. Naturforsch.* **41b**, 1367 (1986).
- [6] H. Nöth und P. Schweizer, *Chem. Ber.* **97**, 1464 (1964).
- [7] B. Wrackmeyer, Dissertation, Univ. München (1973).
- [8] W. Maringgele und A. Meller, *J. Organomet. Chem.* **188**, 401 (1980).
- [9] Versuchsdurchführung in Zusammenarbeit mit R. Koester, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim a. d. Ruhr.
- [10] F. Knoll, M. L. Anagnostopoulos und R. Appel, *Chem. Ber.* **106**, 2089 (1973).
- [11] W. Haubold und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **420**, 251 (1976).
- [12] H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **11**, 399 (1968).
- [13] K. G. Hancock, A. K. Uriartre und D. A. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6980 (1973).
- [14] T. Wang, P. J. Busse und K. Niedenzu, *Inorg. Chem.* **9**, 2150 (1970).
- [15] R. Köster und G. Benedikt, *Angew. Chem.* **75**, 346 (1963).
- [16] N. N. Greenwood und J. Walker, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 959.
- [17] H. Nöth und S. Weber, *Z. Naturforsch.* **38b**, 1460 (1983).
- [18] H. Schmidbaur und G. Kammel, *Chem. Ber.* **102**, 4128 (1969).
- [19] M. Haake, *The Chemistry of S,S-Diorgano-Sulfodiimides*, in A. Senning (Herausg.): *Topics in Sulfur Chemistry*, Bd. 1, S. 185. Thieme Verlag, Stuttgart (1976).
- [20] M. Bermann und J. R. Van Wazer, *Synthesis* **1972**, 576.