

## Darstellung und Eigenschaften des 1,2,5-Thiadiborol-Systems

Bagher Asgarouladi, Roland Full, Klaus-Jürgen Schaper und Walter Siebert\*,\*)

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr

Eingegangen am 6. August 1973

Spaltung der 1,4-Diborin-Derivate **1a** und **2a** mit Trijodborthiin, Redox-Umsetzungen von *o*-Dijodarenen mit Trijodboran und Schwefel sowie Cyclisierung von Aryldijodboranen mit Trijodborthiin führen zu den Thiadiborol-Derivaten **3a** und **4a**. Diese Dijodverbindungen lassen sich durch Redox- und Liganden-Austausch-Reaktionen in die entsprechenden Br-, Cl-, SCH<sub>3</sub>- und CH<sub>3</sub>-Derivate überführen. Mit der Lewis-Base Dimethylsulfan bilden die Halogen-Derivate 1:1- und 2:1-Donor-Akzeptor-Komplexe. Substitution des Schwefels durch Amin- und Hydrazin-Derivate ergibt die Heterocyklen B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N, **10**, und B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, **12**.

### Synthesis and Properties of the 1,2,5-Thiadiborol System

Cleavage of 1,4-diborin derivatives **1a** and **2a** by triiodoborithiin, redox reactions between *o*-diiodoarenes, triiodoborane and sulfur, and cyclisation of aryldiiodoboranes with triiodoborithiin lead to the formation of the thiadiborol derivatives **3a** and **4a**. These iodo compounds are converted by redox reactions and ligand exchange into the corresponding Br, Cl, SCH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub> derivatives. The halogen compounds form 1:1 and 2:1 donor-acceptor-complexes with the Lewis base (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S. Substitution of the sulfur by amine- and hydrazine derivatives yields the heterocycles B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N, **10**, and B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, **12**.

In der Reihe der Diboraheterocyklen zeichnen sich die fünfgliedrigen Systeme B<sub>2</sub>X<sub>3</sub> im Vergleich zu den Sechsringen B<sub>2</sub>X<sub>4</sub> durch hohe Bildungstendenz und thermische Stabilität aus, wie Untersuchungen an Trichalkogenadiborolanen B<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, X = S<sup>1)</sup>, Se<sup>2)</sup>, sowie an den Systemen Triazadiborolidin (B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>)/Tetraazadiborin (B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>) ergeben haben<sup>3,4)</sup>.

Nach bisher vorliegenden Ergebnissen trifft dies auch für die Heterocyklen mit den Ringbausteinen B<sub>2</sub>NX<sub>2</sub>, X = S<sup>4)</sup>, Se<sup>2)</sup>, und B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>X, X = O<sup>3)</sup>, S<sup>3,4)</sup>, Se<sup>2)</sup>, zu.

Im Rahmen weiterer Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Ringgröße und Stabilität haben wir jetzt die Synthese von B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>X-Diboraheterocyklen in Angriff genommen, die in 3,4-Stellung sp<sup>2</sup>-hybridisierte C-Atome besitzen. Als erstes System dieser Reihe wird im folgenden der Heterocyclus 1,2,5-Thiadiborol (X = S) vorgestellt.

\*) Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität Marburg, D-3550 Marburg, Lahnberge.

1) W. Siebert, Habilitationsschrift, Univ. Würzburg 1971; M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. **102**, 1752 (1969).

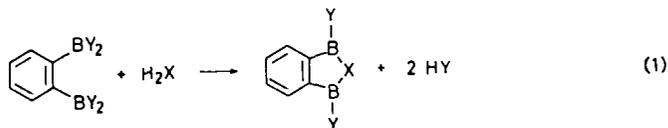
2) W. Siebert und F. Riegel, Chem. Ber. **106**, 1012 (1973).

3) H. Nöth, Privatmitteil.; D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch. **27b**, 1425 (1972).

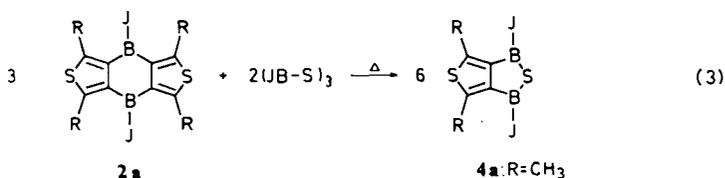
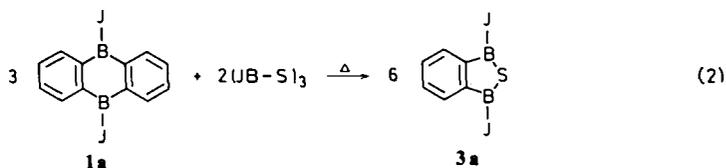
4) F. Riegel, Dissertation, Univ. Würzburg 1973.

## Darstellung

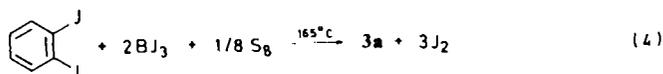
Heterocyclische Diborverbindungen mit zwei C-Atomen im Ring sollten prinzipiell durch Umsetzungen von *cis*-Diboryläthylen- bzw. *o*-Diborylbenzol-Derivaten nach Gl. (1) darstellbar sein. Da geeignete Ausgangsverbindungen jedoch schwer zugänglich sind, wurde zunächst ein Weg eingeschlagen, der die Reaktionsbereitschaft von 1,4-Dihydro-1,4-diborin- und Borthiin-Derivaten im Hinblick auf eine symmetrische Spaltung des 1,4-Dihydro-1,4-diborin-Ringes ausnutzt.



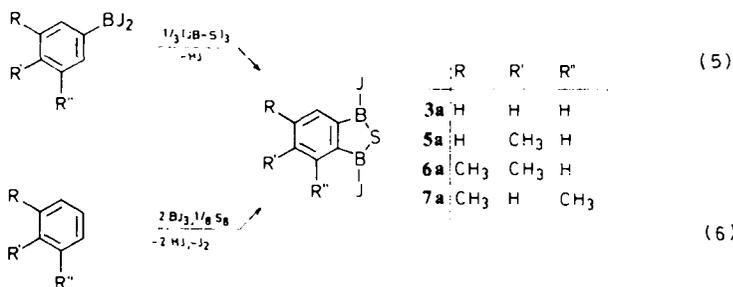
Die durch Redox-Reaktionen aus *o*-Dijodbenzol bzw. 3,4-Dijodthiophen und Trijodboran erhältlichen Dibenzo- bzw. Dithieno-1,4-diborin-Verbindungen **1a** bzw. **2a** lassen sich mit Trijodborthiin nach Gl. (2) und (3) unter relativ milden Reaktionsbedingungen spalten, wodurch die Dijodderivate **3a** bzw. **4a** des Benzo- bzw. Thienothiadiborol-Systems entstehen:



Bei diesem ungewöhnlichen Reaktionsablauf spielt die Reaktivität des Trijodborthiins eine entscheidende Rolle. Wie weiter unten noch gezeigt wird, vermag nämlich Dibromtrithiadiborolan nicht zum Thiadiborol-System zu reagieren. Die glatte Bildung des Fünfringes aus zwei Sechsringen weist auf eine günstigere geometrische Anordnung der Ringatome im Thiadiborol-System hin, das auch durch Ringschlußreaktionen unter Knüpfung der B-C-Bindung darstellbar sein sollte. Das gelingt durch Umsetzungen von *o*-Dijodaromaten mit Trijodboran und Schwefel im Verhältnis 1:2:1 nach Gl. (4). Da diese komplexe Redox-Umsetzung **3a** in hoher Ausbeute unter Reaktionsbedingungen liefert, die eine Bildung von **1a** nicht zulassen, war es naheliegend, das Bis(dijodboryl)sulfan, J<sub>2</sub>B-S-BJ<sub>2</sub>, als reaktive Zwischenstufe zu vermuten. Entsprechende Versuche zur Isolierung dieses noch unbekanntes Derivates der Diborylmonosulfane scheiterten jedoch.



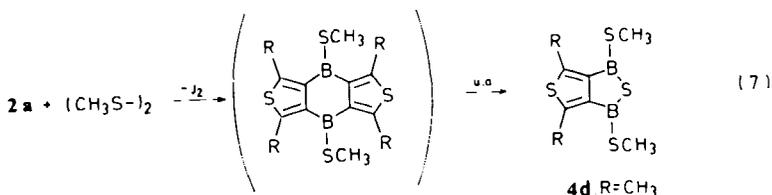
Die weiteren Untersuchungen konzentrierten sich deshalb auf Aryldijodboran<sup>5)</sup> und Trijodborthiin als mögliche Zwischenprodukte bei Umsetzungen nach Gl. (4). Tatsächlich reagieren nach Gl. (5) sowohl Phenyl- als auch Toly- und Xylyldijodborane mit Trijodborthiin unter HJ-Eliminierung zu **3a**, **5a** und **6a** in hohen Ausbeuten. Eine weitere Vereinfachung der Synthese ergibt sich durch die Möglichkeit



der direkten Dijodborierung von Toluol und Xylol mit Trijodboran zu Aryldijodboranen, so daß **5a**, **6a** und **7a** durch Erhitzen von Trijodboran und Schwefel in Toluol bzw. Xylol nach Gl. (6) gebildet werden. Zunächst reagieren Trijodboran und Schwefel zu Trijodborthiin<sup>6)</sup>, das sich mit dem aus Aren und BJ<sub>3</sub> entstandenen Aryldijodboran nach Gl. (5) zum Thiadiborol umsetzt.

Thienothiadiborol-Derivate können nach Gl. (5) und (6) nicht erhalten werden, da Thiophen-Verbindungen unter dem katalytischen Einfluß von Lewis-Säuren polymerisieren.

Ein weiteres Beispiel für die ungewöhnliche Bildungstendenz des Thiadiborol-Ringes stellt die folgende Umsetzung dar<sup>7)</sup>. Über diese Zersetzungsreaktion wird im Zusammenhang mit Untersuchungen an 1,4-Diborin-Derivaten an anderer Stelle berichtet.



### Chemische Eigenschaften

Die beiden Boratome als Lewis-acide Zentren bestimmen das chemische Verhalten des Thiadiborol-Systems in hohem Maße, wie die Substitution des Bor-ständigen Jods, die Bildung von Donor-Akzeptor-Komplexen und die Substitution der Sulfanbrücke zeigen.

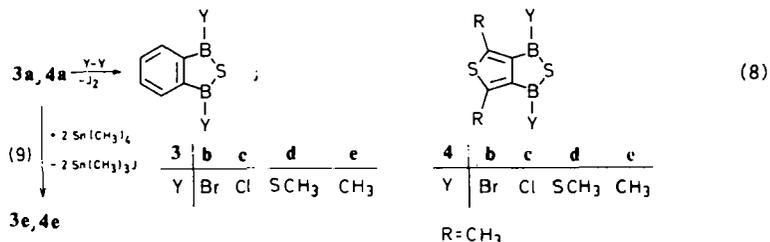
<sup>5)</sup> W. Siebert, K.-J. Schaper und M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **25**, 315 (1970).

<sup>6)</sup> M. Schmidt und W. Siebert, *Angew. Chem.* **78**, 607 (1966).

<sup>7)</sup> K.-J. Schaper, Dissertation, Univ. Würzburg 1971.

### 1. Derivate des Thiadiborol-Systems

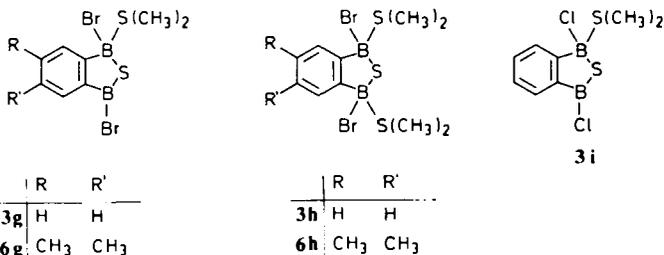
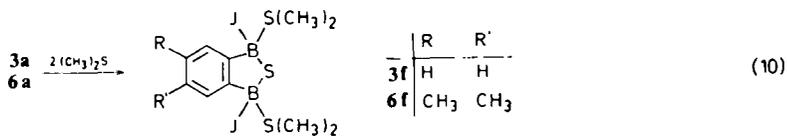
Ausgehend von den Dijodverbindungen **3a** bzw. **4a** können durch Redox-Reaktionen mit Brom ( $Y = \text{Br}$ ) und Jodchlorid die entsprechenden Halogenderivate **3b** bzw. **4b** und **3c** bzw. **4c** dargestellt werden.



Ebenso führen Umsetzungen mit Dimethyldisulfan ( $Y = \text{SCH}_3$ ) unter Jodausscheidung zu **3d** bzw. **4d**. Versuche zur Darstellung der Difluorverbindungen von **3** bzw. **4** mittels  $\text{AsF}_3$  verlaufen infolge der Spaltung der B—S-Bindung unübersichtlich. Mit Tetramethylstannan erfolgt die Methylierung zu **3e** bzw. **4e**, wobei jeweils nur eine Methylgruppe vom  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  übertragen wird. Deshalb führt die Umsetzung von **6a** mit  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  im Verhältnis 1:1 nur zum monomethylierten Produkt. Weder das entstehende Trimethyljodstannan noch überschüssiges Tetramethylstannan greifen den Ring unter Spaltung der B—S-Bindung an.

### 2. Bildung von Donor-Akzeptor-Komplexen

Da das Thiadiborol-System zwei  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Boratome besitzt, sollten mit Lewis-Basen sowohl 1:1- als auch 2:1-Donor-Akzeptor-Komplexe entstehen<sup>8)</sup>. In Abhängigkeit von der Lewis-Acidität, die mit steigendem Atomgewicht der Halogene zunimmt, werden folgende Verhältnisse angetroffen: Die Jodverbindungen **3a** und **6a** bilden selbst bei einem Unterschuß an  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  nur die 2:1-Addukte **3f**



<sup>8)</sup> W. Siebert, in Gmelins Handbuch Bd. „Borverbindungen“, Kap. „Bor-Schwefel-Donor-Akzeptor-Verbindungen“, zur Publikation eingereicht.

und **6f**, während die Bromverbindungen **3b** und **6b** sowohl die 1:1- als auch 2:1-Addukte **3g** bzw. **3h** und **6g** bzw. **6h** liefern. Aus der Chlorverbindung **3c** und Dimethylsulfan entsteht jedoch nur das 1:1-Addukt **3i**. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Bildung von 1:1- und 2:1-Addukten von der Lewis-Acidität und der Ringspannung abhängt. Da die Umhybridisierung der Boratome mit einer Valenzwinkelverkleinerung einhergeht, ist auch ein Abweichen von der vermutlich ebenen Anordnung der Ringatome im Thiadiborol zu erwarten. Dieser Effekt sollte bei dem Diaddukt stärker als beim Monoaddukt auftreten und vermutlich auch mehr Energie benötigen. Unter diesem Aspekt kann die Adduktbildung nun wie folgt interpretiert werden:

Bei der Chlorverbindung **3c** reicht offensichtlich der Energiegewinn durch Diadduktbildung nicht mehr aus, um die Ringspannung zu überwinden, während dies bei den Bromderivaten möglich ist. Die alleinige Bildung des Diadduktes bei den Jodverbindungen steht vermutlich in Zusammenhang mit einer starken Deformation des Ringgerüsts schon im Monoaddukt, so daß es offenbar energetisch günstiger ist, auch mit dem anderen Boratom des Ringes eine Donor-Akzeptor-Bindung auszubilden als ein zweites Thiadiborol-Molekül nur einfach zu komplexieren. Die geringe Löslichkeit des Diadduktes spielt sicherlich auch eine Rolle.

Die Mono- und Diaddukte mit Dimethylsulfan stellen farblose bis blaßgelbe Verbindungen dar, die durch protonenaktive Agenzien infolge Hydrolyse zerstört werden.

Tab. 1. Physikalische Daten der Donor-Akzeptor-Verbindungen

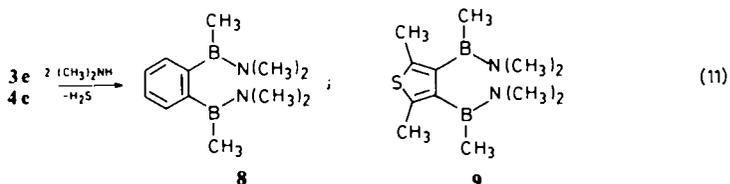
Addukte	Schmp. (°C)	Chemische Verschiebung <sup>a)</sup>	
		<sup>1</sup> H	<sup>11</sup> B
<b>3i</b>	73–75	–7.5, –7.9 (m, 4), –2.46 (s, 6)	–36.6
<b>3g</b>	68–69	–7.5, –7.9 (m, 4), –2.48 (s, 6)	–33.7
<b>6g</b>	98–100	–7.55 (s, 2), –2.50 (s, 6), –1.38 (s, 6)	–37.1
<b>3h</b>	80–83	–7.5, –8.1 (m, 4), –2.50 (s, 12)	–28.2
<b>6h</b>	106–107	–7.58 (s, 2), –2.38 (s, 12), –2.52 (s, 6)	–31.2
<b>3f</b>	127–129	–7.0, –7.3 (m, 4), –2.23 (s, 12)	–8.4
<b>6f</b>	105–107	–7.52 (s, 2), –2.52 (s, 6), –2.37 (s, 12)	–12.4

<sup>a)</sup>  $\delta$  in ppm, in CS<sub>2</sub> gegen ext. TMS bzw. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub>.

### 3. Substitution der Sulfanbrücke

Reaktionen unter Eliminierung des Schwefels führen durch Öffnung des Ringes zu *o*-Diborylverbindungen sowie zu neuartigen Diboraheterocyclen. Als geeignete Ausgangsverbindungen erweisen sich jene Thiadiborole, die eine Bor-ständige Methylgruppe besitzen. Von den dargestellten Thiadiborol-Verbindungen sollen **3e** und **4e** ausgewählt werden, um exemplarisch einige Substitutionsreaktionen zu erläutern. Eine ausführliche Diskussion der neuartigen Heterocyclen B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N und B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> wird später erfolgen.

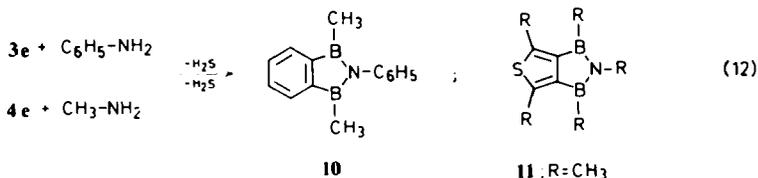
Die Umsetzung von **3e** bzw. **4e** mit Dialkylaminen führt zur Bildung von *o*-Diborylbenzol- bzw. -thiophen-Verbindungen nach Gl. (11).



Dabei entstehen zunächst Donor-Akzeptor-Komplexe, aus denen durch Erhitzen  $\text{H}_2\text{S}$  freigesetzt wird. Die farblosen Verbindungen **8** und **9** zeigen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum infolge der Rotationsbehinderung um die B–N-Bindung zwei Signale für die  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen.

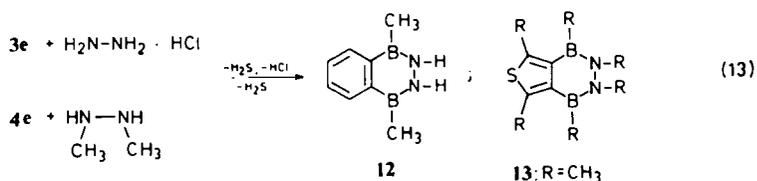
Mit primären Aminen sollte die Substitution des Schwefels unter Erhaltung der Ringstruktur erfolgen. Voraussetzung hierfür ist wiederum, daß der exocyclische Substituent durch die eingesetzten Agenzien nicht ausgetauscht wird, was bei den Dimethylverbindungen **3e** bzw. **4e** der Fall ist. Mit den Versuchen zur Darstellung des Azadiborol-Systems  $\text{B}_2\text{C}_2\text{N}$  ist schließlich die Frage verbunden, ob sich das Brückenschwefelatom durch den dreibindigen Stickstoff mit wesentlich kleinerem Atomradius ( $r_{\text{N}} = 0.74 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{S}} = 1.04 \text{ \AA}$ ) ersetzen läßt.

Als Reaktionspartner für **3e** bzw. **4e** wurde Anilin bzw. Methylamin gewählt. Zunächst bilden sich wiederum die Addukte, aus denen unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Eliminierung die

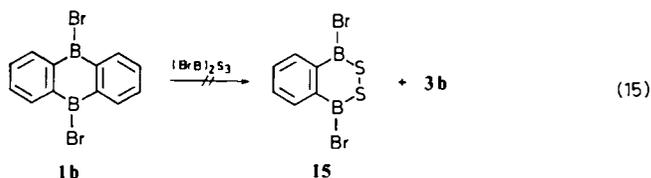
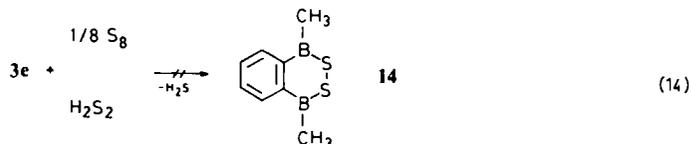


kristallinen Verbindungen **10** bzw. **11** entstehen, deren Struktur aus analytischen und spektroskopischen Daten hervorgeht. Die günstigeren Bindungsverhältnisse in der Diborylamin-Gruppierung B–N–B sind für die Bildung der  $\text{B}_2\text{C}_2\text{N}$ -Verbindungen verantwortlich. In diesem Zusammenhang sollte auch die Möglichkeit überprüft werden, das Thiadiborol-System mit Hydrazinderivaten in das Sechsringsystem  $\text{B}_2\text{C}_2\text{N}_2$  zu überführen, um auf diesem Wege eine neue Klasse pseudoaromatischer Verbindungen aufzubauen.

Umsetzungen von **3e** bzw. **4e** mit Hydrazinderivaten führen zunächst zu Donor-Akzeptor-Verbindungen, aus denen durch Erhitzen die Bildung von **12** und **13** erfolgt. Diese Verbindungen weisen eine gute hydrolytische Beständigkeit auf, so daß ihre Synthese selbst mit Hydrazinhydrat gelingt.



Da im Falle der Stickstoff-Heterocyclen der Sechsring klar bevorzugt ist, sollte auch die Frage nach den Stabilitätsverhältnissen bei den  $B_2C_2S$ - und  $B_2C_2S_2$ -Systemen geklärt werden. Als Reaktionspartner wurde Schwefel bzw.  $H_2S_2$  eingesetzt, jedoch konnte eine Ringerweiterung zu **14** nicht beobachtet werden.



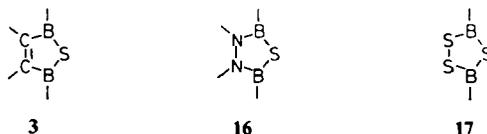
Auch Versuche zur Ringspaltung von **1b** mit Dibromtrithiadiborolan analog der Umsetzung von **1a** mit Trijodborthiin führten selbst unter extremen Reaktionsbedingungen nicht zu **15**; es konnten lediglich geringe Mengen an **3b** isoliert werden. Dieser Befund spricht zwar für eine Spaltung von **1b** durch  $(BrB)_2S_3$ , aber offensichtlich zerfällt das nach Gl. (15) zu erwartende **15** in Schwefel und **3b**.

### Physikalische Eigenschaften der Thiadiborol-Verbindungen

Die hydrolyse- und luftempfindlichen Derivate **3a**–**3e** sowie **4a**–**4e** zeigen eine gute thermische Stabilität. Ein Vergleich der Halogenverbindungen läßt eine bemerkenswerte Abnahme der Farbigkeit von Zitronengelb für die Jodderivate **3a** bzw. **4a** nach Farblos für die Chlorverbindungen **3c** bzw. **4c** erkennen. Die in der Tab. 2 aufgeführten chemischen Verschiebungen charakterisieren die Verbindungen; sämtliche Derivate von **3** weisen für die vier Wasserstoffe am Benzolkern nur ein Multipllett auf. Aus den  $^{11}B$ -chemischen Verschiebungen geht der  $sp^2$ -Charakter der Boratome klar hervor (vgl. hierzu die Addukte in Tab. 1).

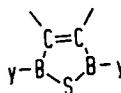
### Struktur des Thiadiborol-Systems

Die  $^1H$ - und  $^{11}B$ -NMR-Spektren beweisen die Äquivalenz der beiden Borylgruppen im Ring und sprechen deshalb für eine Struktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie. Zu diskutieren wäre auch noch eine nichtebene Anordnung, doch erscheint diese Möglichkeit aufgrund der geometrischen Ähnlichkeit mit Thiophen und Trithiadiborolan<sup>9)</sup> (**17**)



wenig wahrscheinlich. Für das dem Thiophen isoelektronische Thiadiazadiborolidin (**16**) darf ebenfalls eine ebene Struktur angenommen werden.

Tab. 2. Physikalische Daten von Thiadiborol-Derivaten



Y	Schmp. (°C)	<sup>1</sup> H <sub>Arom.</sub>	Chemische Verschiebung <sup>a)</sup> <sup>1</sup> HCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> S, CH <sub>3</sub> B	<sup>11</sup> B
3a	J	132–134	–7.9 (m)	–64.3
4a	J	121–132		–2.83 (s)
5a	J	114–116	–7.7 (m, 3)	–2.57 (s, 3)
6a	J	163–165	–7.53 (s, 2)	–2.47 (s, 6)
7a	J	97–99	–7.27 (s, 1), –7.60 (s, 1)	–2.90 (s, 3), –2.50 (s, 3)
3b	Br	68–71	–7.7 (m)	–67.2
4b	Br	124–127		–2.75 (s)
6b	Br	111–113	–7.75 (s, 2)	–2.60 (s, 6)
3c	Cl	54–56	–7.7 (m)	–65.7
4c	Cl	130–132		–2.72 (s)
3d	SCH <sub>3</sub>	127–129	–7.6 (m)	–2.70 (s, 6)
4d	SCH <sub>3</sub>	161–162		–2.42 (s)
				–1.72 (s, 6), –1.55 (s, 6) <sup>b)</sup>
3e	CH <sub>3</sub>	37–39	–7.6 (m, 4)	–1.46 (s, 6)
4e	CH <sub>3</sub>	102–104		–2.58 (s, 6), –1.28 (s, 6)
5e	CH <sub>3</sub>		–7.4 (m, 3)	–2.40 (s, 3), –1.30 (s, 6)
6e	CH <sub>3</sub>	58–60	–7.21 (s, 2)	–2.20 (s, 6), –1.21 (s, 6)
7e	CH <sub>3</sub>		–7.2 (m, 2)	–2.50, –2.40, –1.40, –1.20 (jeweils s, 3)

<sup>a)</sup> In ppm, in CS<sub>2</sub> gegen ext. TMS bzw. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub>.

<sup>b)</sup> in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

Herrn Dr. *W. Buchner* und Herrn *Cl.-P. Knels* danken wir für die Aufnahme der <sup>11</sup>B-Spektren, Herrn Dipl.-Chem. *N. Pelz*, Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, für die Anfertigung der Massenspektren.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Zur Darstellung der Ausgangssubstanzen *Trijodboran*<sup>10)</sup>, *3,4-Dijod-2,5-dimethylthiophen*<sup>1)</sup>, *1,2-Dijodbenzol*<sup>11)</sup>, *N,N'-Dimethylhydrazin*<sup>12)</sup>, *Jodchlorid*<sup>13)</sup>, *Arsentrifluorid*<sup>14)</sup> und *Trijodborthiin*<sup>6)</sup> wurden die Literaturvorschriften benutzt. Die Empfindlichkeit der Bor-Schwefel-Bindung in Thiadiborol-Verbindungen gegenüber protonenaktiven Agenzien erfordert ihre Darstellung und Handhabung unter trockener Stickstoffatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entsprechend getrocknet. Die Aufnahme der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

<sup>9)</sup> *H. M. Seip, R. Seip und W. Siebert*, Acta Chem. Scand. 27, 15 (1973).

<sup>10)</sup> *T. Renner*, Angew. Chem. 69, 478 (1957).

<sup>11)</sup> *A. Baeyer*, Ber. Deut. Chem. Ges. 38, 2760 (1905).

<sup>12)</sup> *Org. Syn.*, Coll. Vol. 2, 208 (1948).

<sup>13)</sup> *Houben-Weyl*, Methoden der organ. Chemie, Bd. V/3, S. 944, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

<sup>14)</sup> *H. Russel*, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2825 (1941).

erfolgte mit einem T-60-Gerät der Firma Varian bei gewöhnlicher Arbeitstemperatur. Als externer Standard diente Tetramethylsilan, als Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wurden an einem Gerät XL-100 der Firma Varian aufgenommen. Die Substanzen wurden aus  $\text{CS}_2$ /Hexan umkristallisiert, die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in zugeschmolzenen Röhrchen.

Die Analysen wurden nach den üblichen Methoden durchgeführt, die Verbrennungsanalysen zeigen in einigen Fällen weniger befriedigende C-Werte, was auf Borcarbidbildung bzw. auf Schwierigkeiten bei der Einwaage (Hydrolyse) zurückzuführen ist.

*5,10-Dijod-5,10-dihydrodibenzo[b,e]-1,4-diborin*<sup>15)</sup> (**1a**): 15.6 g  $\text{BJ}_3$  (40.0 mmol) und 13.2 g *o*-Dijodbenzol (40.0 mmol) wurden bei 180°C 5 h gerührt. Nach Absublimieren des Jods bei 60°C/0.1 Torr fielen 4.8 g **1a** (56%) als goldgelbes, kristallines Produkt an (Sublimation bei 170–190°C/0.1 Torr). Schmp. 208–213°C.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CS}_2$ ):  $\delta$  7.8 (m, 4), –8.5 ppm (m, 4).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{B}_2\text{J}_2$  (427.6) Ber. J 59.4 Gef. J 58.7

*4,8-Dijod-1,3,5,7-tetramethyl-4H,8H-dithieno[3,4-b:3',4'-e]-1,4-diborin* (**2a**): 1.8 g 3,4-Dijod-2,5-dimethylthiophen (5.0 mmol) und 2.0 g  $\text{BJ}_3$  (5.1 mmol) wurden 0.5 h bei 80–85°C gerührt. Die Sublimation nach Entfernen des Jods ergab bei 180°C/0.1 Torr 1.2 g **2a** (97%). Schmp. 183–186°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CS}_2$ ):  $\delta$  –3.00 ppm (s). – MS: *m/e* 496 ( $\text{M}^+$ , 90%), 414 (4%), 369 (100%), 325 (7%), 287 (7%), 242 (1%), 128 (15%), 127 (8%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{B}_2\text{J}_2\text{S}_2$  (495.4) Ber. C 29.07 H 2.44 J 51.24 S 12.94

Gef. C 29.03 H 2.72 J 50.6 S 12.6

Mol.-Masse 508 (kryoskop. in Benzol)

*1,3-Dijod-1,3-dihydrobenzo[c]-1,2,5-thiadiborol* (**3a**)

1) 1.6 g **1a** (3.7 mmol) und 1.25 g  $(\text{JBS})_3$  (2.5 mmol) ergaben nach 2 h Rühren bei 165 bis 170°C 0.9 g **3a** (32%). Sdp. 85°C/0.1 Torr.

2) 15.6 g  $\text{BJ}_3$  (40.0 mmol) und 0.64 g  $\text{S}_8$  (20.0 mmol) wurden 3 h bei 120°C und nach Zugabe von 6.6 g *o*-Dijodbenzol (20.0 mmol) noch 2 h bei 165°C gerührt. Danach wurde Jod absublimiert und 6 g **3a** (78%) destilliert.

3) Ansatz und Durchführung wie bei 2), 8.2 g Jodbenzol (40.0 mmol) anstelle von *o*-Dijodbenzol. Ausb. 5.6 g **3a** (73%).

4) 3.4 g Phenylidijodboran (10.0 mmol) und 1.7 g  $(\text{JBS})_3$  (3.3 mmol) wurden 5 h auf 170°C erhitzt. Die Destillation ergab 2.7 g **3a** (71%).

MS: *m/e* 384 ( $\text{M}^+$ , 80%), 257 (100%), 165 (3%), 128 (75%), 87 (88%),

$\text{C}_6\text{H}_4\text{B}_2\text{J}_2\text{S}$  (383.5) Ber. C 18.77 H 1.04 J 66.0 S 8.35

Gef. C 18.55 H 1.28 J 66.1 S 8.03

*1,3-Dijod-4,6-dimethyl-1H,3H-thieno[3,4-c]-1,2,5-thiadiborol* (**4a**)

1) 8.0 g  $\text{BJ}_3$  (20.4 mmol) und 7.4 g 3,4-Dijod-2,5-dimethylthiophen (20.3 mmol) wurden 0.5 h bei 85–90°C gerührt. Nach Absublimieren des Jods und Zugabe von 3.5 g  $(\text{JBS})_3$  (6.9 mmol) wurde 1 h bei 125°C erhitzt. Die Sublimation bei 120–140°C/0.1 Torr ergab 6.7 g **4a** (79%).

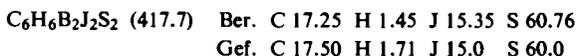
2) 15.6 g  $\text{BJ}_3$  (40.0 mmol) und 0.64 g Schwefel (20.0 mmol) wurden 1 h bei 120°C und nach Zugabe von 7.3 g 3,4-Dijod-2,5-dimethylthiophen (20.0 mmol) 0.5 h bei 90–100°C erhitzt. Durch Sublimation konnten 7.8 g **4a** (93%) isoliert werden.

MS: *m/e* 418 ( $\text{M}^+$ , 100%), 291 (36%), 254 (61%), 128 (71%), 127 (49%), 111 (58%).

<sup>15)</sup> Chr. Spießmacher, Zulassungsarbeit, Univ. Würzburg 1972.

3) 3.9 g BJ<sub>3</sub> (10.0 mmol), 1.7 g (JBS)<sub>3</sub> (3.3 mmol) und 1.8 g 2,5-Dimethylthiophen (10.0 mmol) wurden in 50 ml Hexan 0.5 h unter Rückfluß erhitzt. Es trat HJ-Bildung auf, jedoch konnte **4a** nicht isoliert werden.

4) Die Umsetzung von 3.0 g (JBS)<sub>3</sub> (5.9 mmol), 6.9 g BJ<sub>3</sub> (17.7 mmol) und 8.4 g 3-Jod-2,5-dimethylthiophen (35.4 mmol) in siedendem Hexan führte nicht zu **4a**. Ohne Lösungsmittel wurde Verharzung des Reaktionsgemisches beobachtet.



*1,3-Dijod-5-methyl-1,3-dihydrobenzo[c]-1,2,5-thiadiborol (5a)*

1) 15.6 g BJ<sub>3</sub> (40.0 mmol) und 0.64 g Schwefel (20.0 mmol) wurden 2 h bei 120°C gerührt. Nach langsamer Zugabe von ca. 5 g Toluol (Überschuß) wurde das Gemisch 5 h bei 165°C gerührt. Die Destillation ergab 6.2 g **5a** (78%), Sdp. 90°C/0.1 Torr.

2) 3.9 g BJ<sub>3</sub> (10.0 mmol), 1.7 g (JBS)<sub>3</sub> (3.3 mmol) und 3.2 g *p*-Tolyljodid (25 mmol) wurden 5 h bei 160°C gerührt und **5a** bei 90°C/0.1 Torr destilliert. Ausb. 3 g (75%).

MS: *m/e* 398 (M<sup>+</sup>, 83%), 271 (100%), 254 (8%), 163 (5.5%), 128 (64%), 127 (42%), 106 (20%), 75 (5.5%), 64 (11%), 43 (11%).

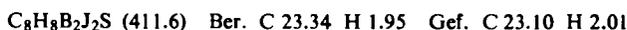


*1,3-Dijod-5,6-dimethyl-1,3-dihydrobenzo[c]-1,2,5-thiadiborol (6a)*

1) Ansatz und Durchführung wie bei **5a**, *o*-Xylol anstelle von Toluol. Es wurden 7.6 g **6a** (92%) isoliert, Sublimationstemp. 140°C/0.1 Torr.

2) 3.7 g (3,4-Xylyl)dijodboran (10.0 mmol) und 1.7 g (JBS)<sub>3</sub> (3.3 mmol) wurden 3 h auf 160°C erhitzt. Es wurden 3.8 g **6a** (90%) erhalten.

MS: *m/e* 412 (M<sup>+</sup>, 72%), 285 (44%), 254 (11%), 185 (3%), 128 (100%), 127 (100%), 115 (8%), 106 (11%), 91 (14%), 64 (15%).

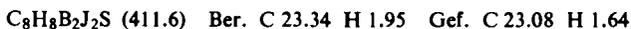


*1,3-Dijod-4,6-dimethyl-1,3-dihydrobenzo[c]-1,2,5-thiadiborol (7a)*

1) Ansatz und Durchführung wie bei **5a**, *m*-Xylol anstelle von Toluol. Die Destillation ergab bei 85°C/0.1 Torr 5.8 g **7a** (71%).

MS: *m/e* 412 (M<sup>+</sup>, 95%), 285 (100%).

2) 2.3 g (JBS)<sub>3</sub> (4.5 mmol), 5.3 g BJ<sub>3</sub> (13.6 mmol) und 1.5 g *m*-Xylol (14 mmol) wurden 5 h auf 170°C erhitzt. Ausb. 4.1 g **7a** (73%).



*Direkte Darstellung von Aryldijodboranen*

*Tolyldijodboran:* 7.8 g BJ<sub>3</sub> (20.0 mmol) und 5 g Toluol (62 mmol) wurden 5 h bei 140°C gerührt. Die Destillation ergab 5.1 g Tolyldijodboran (*m/p*-Gemisch) (71%), Sdp. 68–70°C/0.1 Torr.

*(3,4-Xylyl)dijodboran:* Ausgehend von 7.8 g BJ<sub>3</sub> (20.0 mmol) und 4 g *o*-Xylol (40 mmol) wurden nach 5 h Erhitzen auf 150°C 5.8 g (3,4-Xylyl)dijodboran (81%), Sdp. 89°C/0.1 Torr, erhalten.

*(3,5-Xylyl)dijodboran:* 7.8 g BJ<sub>3</sub> (20.0 mmol) und 3 g *m*-Xylol (30 mmol) ergaben nach 5 h Erhitzen auf 160°C 6.4 g (3,5-Xylyl)dijodboran (88%), Sdp. 82–85°C/0.1 Torr.

Die Identifizierung der Aryldijodborane erfolgte durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren authent. Proben<sup>5,16)</sup>.

<sup>16)</sup> W. Siebert, F. R. Rittig und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. **25**, 305 (1970).

*1,3-Dibrom-1,3-dihydrobenzo[*c*]-1,2,5-thiadiborol (3b)*: Zu 4.8 g **3a** (12.5 mmol) in 30 ml CS<sub>2</sub> wurden 2 g Brom (12.5 mmol) in 20 ml CS<sub>2</sub> getropft, wobei in exothermer Reaktion Jodbildung eintrat. Die Aufarbeitung ergab 2.7 g **3b** (75 %) bei 70°C/0.1 Torr.

MS: *m/e* 290 (M<sup>+</sup>, 100%), 244 (5%), 209 (58%), 165 (9%), 139 (15%), 115 (20%), 87 (62%), 80 (40%), 34 (15%).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S (289.6) Ber. C 24.88 H 1.40 Br 55.19 S 11.06  
Gef. C 23.40 H 1.66 Br 54.9 S 11.0

*1,3-Dibrom-4,6-dimethyl-1H,3H-thieno[3,4-*c*]-1,2,5-thiadiborol (4b)*: Zu 1.5 g **4a** (3.6 mmol) in 20 ml Hexan wurden 0.6 g Brom (3.6 mmol) in 20 ml Hexan getropft. Nach Entfernen des Jods konnten durch Sublimation bei 80°C/0.1 Torr 0.9 g **4b** (77 %) in hellgelben Kristallen isoliert werden.

MS: *m/e* 324 (M<sup>+</sup>, 38%), 309 (10%), 171 (29%), 142 (50%), 81 (100%).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (323.7) Ber. C 22.26 H 1.87 Br 49.37 S 19.81  
Gef. C 21.95 H 2.03 Br 49.0 S 19.5

*1,3-Dibrom-5,6-dimethyl-1,3-dihydrobenzo[*c*]-1,2,5-thiadiborol (6b)*: Zu 4.12 g **6a** (10.0 mmol) in 15 ml CS<sub>2</sub> wurden 1.6 g Brom (10.0 mmol) in 10 ml CS<sub>2</sub> gegeben. Die Aufarbeitung ergab 2.6 g **6b** (82 %) bei 100°C/0.1 Torr.

MS: *m/e* 318 (M<sup>+</sup>, 100%), 303 (11.5%), 260 (23%), 238 (26.5%).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S (317.6) Ber. C 30.25 H 2.53 Br 50.31 S 10.09  
Gef. C 30.48 H 2.79 Br 50.5 S 10.3

*1,3-Dichlor-1,3-dihydrobenzo[*c*]-1,2,5-thiadiborol (3c)*: Zu einer CS<sub>2</sub>-Lösung von 3.68 g **3a** (9.4 mmol) wurden 3.06 g JCl (18.8 mmol) getropft. Aus dem Reaktionsgemisch konnte 1 g **3c** (53 %) isoliert werden.

MS: *m/e* 200 (M<sup>+</sup>, 100%), 165 (15%), 122 (67%), 95 (23%), 36 (95%).

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S (200.7) Ber. C 35.71 H 2.00 Cl 35.33 S 15.94  
Gef. C 35.10 H 2.23 Cl 35.4 S 16.2

*1,3-Dichlor-4,6-dimethyl-1H,3H-thieno[3,4-*c*]-1,2,5-thiadiborol (4c)*: 1.2 g **4a** (2.9 mmol) und 0.94 g JCl (5.8 mmol) wurden analog zu **3c** umgesetzt und 0.4 g **4c** (59 %) durch Sublimation bei 70–90°C/0.1 Torr isoliert.

MS: *m/e* 234 (M<sup>+</sup>, 100%), 211 (40%), 198 (14%), 156 (71%), 117 (4%), 99 (14%), 78 (25%).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (234.8) Ber. Cl 30.20 Gef. Cl 29.8

*1,3-Bis(methylthio)-1,3-dihydrobenzo[*c*]-1,2,5-thiadiborol (3d)*: Zu einer CS<sub>2</sub>-Lösung von 4.4 g **3a** (11.4 mmol) wurden 1.08 g Dimethyldisulfan (11.4 mmol) in CS<sub>2</sub> getropft. Das gebildete Jod wurde bei 60°C/0.1 Torr, danach bei 130°C/0.1 Torr 2.2 g **3d** (88 %) sublimiert.

MS: *m/e* 224 (M<sup>+</sup>, 29%), 209 (5%), 177 (11%), 151 (5%), 134 (16%), 119 (13%), 76 (19%), 47 (100%), 34 (40%).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (223.9) Ber. C 42.90 H 4.49 S 42.94 Gef. C 42.60 H 4.41 S 43.2

*4,6-Dimethyl-1,3-bis(methylthio)-1H,3H-thieno[3,4-*c*]-1,2,5-thiadiborol (4d)*: Zu einer CS<sub>2</sub>-Lösung von 5.0 g **4a** (12.0 mmol) wurden 1.1 g Dimethyldisulfan (12.0 mmol) in CS<sub>2</sub> getropft. Die Sublimation bei 130–140°C/0.1 Torr ergab 3.0 g **4d** (96 %) als beigefarbene Kristalle.

MS: *m/e* 258 (M<sup>+</sup>, 100%), 243 (41%), 228 (4%), 211 (13%), 168 (13%), 153 (22%), 102 (11%).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>B<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (257.6) Ber. C 37.29 H 4.66 S 49.77 Gef. C 37.20 H 4.60 S 49.2

Umsetzung von **4a** mit  $\text{AsF}_3$ : 1.0 g **4a** (2.4 mmol) wurden in 10 ml  $\text{CS}_2$  gelöst und langsam 0.21 g  $\text{AsF}_3$  (1.6 mmol) in  $\text{CS}_2$  zutropft. Es trat eine exotherme Reaktion unter Bildung eines unlöslichen Produktes ein. Entwickeltes  $\text{BF}_3$  wurde in Diäthyläther aufgefangen und als  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  identifiziert. Durch Sublimation konnte ein gelb-rotes Produkt isoliert werden ( $\text{AsJ}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ); im Kolben verblieb ein grauer Rückstand. Analog verlief die Umsetzung von **3a** mit  $\text{AsF}_3$  unübersichtlich ab.

*1,3-Dimethyl-1,3-dihydrobenzo[c]-1,2,5-thiadiborol (3e)*: Eine  $\text{CS}_2$ -Lösung von 4.2 g Tetramethylstannan (23.6 mmol) wurde zu 4.5 g **3a** (11.7 mmol) in  $\text{CS}_2$  getropft. Es erfolgte eine exotherme Umsetzung. Nach 24 h wurde  $\text{CS}_2$  abdestilliert, Trimethyljodstannan bei Raumtemp./0.1 Torr in die Falle gezogen und bei  $35^\circ\text{C}/0.1$  Torr 1.3 g **3e** (70%) als farbloses Produkt durch Sublimation isoliert.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{B}_2\text{S}$  (159.8) Ber. C 60.12 H 6.26 S 20.06 Gef. C 57.20 H 6.46 S 20.3

*1-Jod-3,5,6-trimethyl-1,3-dihydrobenzo[c]-1,2,5-thiadiborol*: 2.2 g  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  (12.5 mmol) in 10 ml  $\text{CS}_2$  wurden zu 5.1 g **6a** (12.5 mmol) in 30 ml  $\text{CS}_2$  getropft. Nach 24 h wurde  $\text{CS}_2$  abgezogen und ein hellgelbes, kristallines Produkt bei  $120^\circ\text{C}/0.1$  Torr sublimiert. Ausb. 2.2 g (60%), Schmp.  $115-118^\circ\text{C}$ .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CS}_2$ ):  $\delta -7.69$  (s, 1),  $-7.61$  (s, 1),  $-2.51$  (s, 3),  $-2.42$  (s, 3),  $-1.39$  ppm (s, 3). — MS: *m/e* 300 ( $\text{M}^+$ , 28%), 254 (9%), 173 (49%), 128 (100%), 127 (59%), 111 (28%), 106 (36%), 91 (75%), 77 (24%), 65 (14%), 51 (21%), 43 (47%).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{B}_2\text{JS}$  (299.5) Ber. J 42.37 Gef. J 43.0

*1,3,4,6-Tetramethyl-1H,3H-thieno[3,4-c]-1,2,5-thiadiborol (4e)*: Durch Umsetzung von 5.6 g **4a** (13.4 mmol) und 4.8 g  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  (26.8 mmol) analog zu **3e** wurden 2.3 g **4e** (88%) durch Sublimation bei  $70-80^\circ\text{C}/0.1$  Torr isoliert.

MS: *m/e* 194 ( $\text{M}^+$ , 100%), 179 (42%), 164 (6%), 136 (53%), 121 (22%), 112 (13%), 78 (80%).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{B}_2\text{S}_2$  (194.0) Ber. C 49.54 H 6.24 S 33.06 Gef. C 49.29 H 6.22 S 32.5

*1,3,5-Trimethyl-1,3-dihydrobenzo[c]-1,2,5-thiadiborol (5e)*: Ausgehend von 4.0 g **5a** (10.0 mmol) und 3.56 g  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  (20.0 mmol) wurden 1.25 g **5e** (72%) durch Destillation bei  $63-65^\circ\text{C}/0.1$  Torr erhalten.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{B}_2\text{S}$  (174.0) Ber. C 62.17 H 6.99 Gef. C 61.93 H 6.80

*1,3,5,6-Tetramethyl-1,3-dihydrobenzo[c]-1,2,5-thiadiborol (6e)*: 4.15 g **6a** (10 mmol) und 3.58 g  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  (20.0 mmol) ergaben 1.45 g **6e** (78%), isoliert durch Sublimation bei  $70$  bis  $80^\circ\text{C}/0.1$  Torr.

MS: *m/e* 188 ( $\text{M}^+$ , 55%), 173 (29%), 130 (100%), 89 (14%), 65 (14%), 51 (18%), 34 (22%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{S}$  (187.9) Ber. C 63.92 H 7.50 Gef. C 62.91 H 7.58

*1,3,4,6-Tetramethyl-1,3-dihydrobenzo[c]-1,2,5-thiadiborol (7e)*: Die Umsetzung (Ansatz wie bei **6e**) führte zu 1.6 g **7e** (86%), Sdp.  $63-65^\circ\text{C}/0.1$  Torr.

MS: *m/e* 188 ( $\text{M}^+$ , 50%), 173 (26%), 130 (100%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{B}_2\text{S}$  (187.9) Ber. C 63.92 H 7.50 Gef. C 62.41 H 7.63

*Diaddukt 3f aus Dimethylsulfan und 3a*: Zu 4.0 g **3a** (10.8 mmol) in 30 ml  $\text{CS}_2$  wurden 0.65 g (10.4 mmol) Dimethylsulfan getropft. Es konnten 2.3 g Diaddukt **3f** (87%) isoliert werden. Zum Filtrat der Lösung wurden weitere 0.65 g Dimethylsulfan (10.4 mmol) gegeben und erneut 2.4 g **3f** (91%) erhalten.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{J}_2\text{S}_3$  (508.0) Ber. C 23.64 H 3.17 Gef. C 23.40 H 2.88

**Diaddukt 6f aus Dimethylsulfan und 6a:** Die Umsetzung von 2.07 g **6a** (5.0 mmol) und 0.62 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S (10.0 mmol) in CS<sub>2</sub> ergab 2.4 g **6f** (90%).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub>J<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (535.9) Ber. C 26.89 H 3.75 Gef. C 27.48 H 4.19

**Diaddukt 3h aus Dimethylsulfan und 3b:** Aus 0.92 g **3b** (2.4 mmol) und 0.62 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S (10.0 mmol) in CS<sub>2</sub> konnten 1.1 g **3h** (91%) isoliert werden.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (413.8) Ber. C 29.01 H 3.86 Br 38.61 S 23.22  
Gef. C 28.84 H 4.13 Br 38.3 S 23.4

**Diaddukt 6h aus Dimethylsulfan und 6b:** Ausgehend von 1.58 g **6b** (5.0 mmol) und 0.62 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S (10.0 mmol) wurden 1.7 g **6h** (76%) erhalten.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (441.9) Ber. C 32.61 H 4.55 Gef. C 32.47 H 4.36

**Monoaddukt 3g aus Dimethylsulfan und 3b:** 1.45 g **3b** (5.0 mmol) und 0.31 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S (5.0 mmol) ergaben 1.45 g **3g** (82%).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (351.7) Ber. C 27.31 H 2.83 Br 45.43 S 18.23  
Gef. C 27.20 H 2.88 Br 45.2 S 18.0

**Monoaddukt 6g aus Dimethylsulfan und 6b:** Die Umsetzung von 1.58 g **6b** (5.0 mmol) mit 0.31 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S (5.0 mmol) in CS<sub>2</sub> ergab 1.8 g **6g** (90%).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>B<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (379.8) Ber. C 31.62 H 3.71 Br 42.08 Gef. C 31.78 H 3.93 Br 42.4

**Monoaddukt 3i aus Dimethylsulfan und 3c:** 1.0 g **3c** (5.0 mmol) und 1.2 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S (20.0 mmol) wurden in CS<sub>2</sub> umgesetzt. Es konnten 1.2 g **3i** (92%) isoliert werden.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (262.0) Ber. C 36.53 H 3.82 Gef. C 36.40 H 3.65

**1,2-Bis[(dimethylamino)methylboryl]benzol (8):** In die siedende Lösung von 2.0 g **3e** (12.5 mmol)/50 ml Hexan wurde Dimethylamin eingeleitet, wobei ein Niederschlag entstand. Nachdem die H<sub>2</sub>S-Entwicklung beendet war, konnte bei 40–45°C/0.1 Torr eine Flüssigkeit erhalten werden, die durch Destillation gereinigt wurde. Ausb. 0.5 g **8** (20%).

<sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>): δ –7.17 (s, 4), –2.64 (s, 6), –2.84 (s, 6), –0.50 ppm (s, 6).

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (215.7) Ber. C 66.84 H 10.25 Gef. C 66.50 H 10.01

**3,4-Bis[(dimethylamino)methylboryl]-2,5-dimethylthiophen (9):** Dimethylamin wurde in die siedende Lösung von 1.3 g **4e** (6.7 mmol)/30 ml Hexan solange eingeleitet, bis die H<sub>2</sub>S-Entwicklung beendet war. Die Destillation ergab bei 100°C/2 Torr 1 g **9** (60%) als farblose Flüssigkeit.

<sup>1</sup>H-NMR: δ –2.83 (s, 3), –2.68 (s, 3), –2.23 (s, 3), –0.39 ppm (s, 3). — MS: *m/e* 250 (M<sup>+</sup>, 47%), 235 (18%), 206 (89%), 190 (29%), 176 (7%), 58 (71%), 44 (100%).

C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S (250.0) Ber. N 11.20 S 12.82 Gef. N 10.96 S 12.48

**1,3-Dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[c]-1,2,5-azadiborol (10):** Zu einer siedenden Hexan-Lösung von 1.0 g **3e** (6.25 mmol) wurden 0.58 g Anilin (6.25 mmol) gegeben. Nach 20 h war die H<sub>2</sub>S-Entwicklung beendet. Die Destillation ergab bei 80°C/0.1 Torr 1.2 g **10** (86%).

<sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>): δ –0.75 (s, 6), –7.60 bis –6.83 ppm (m, 9). — MS: *m/e* 219 (M<sup>+</sup>, 22%), 204 (5%), 176 (5%), 160 (100%), 145 (79%), 134 (21%), 119 (42%), 105 (33%), 93 (33%), 77 (26%), 73 (20%), 50 (20%).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>B<sub>2</sub>N (218.8) Ber. C 76.84 H 6.90 N 6.40 Gef. C 76.28 H 6.98 N 6.75

*1,2,3,4,6-Pentamethyl-2,3-dihydro-1H-thieno[3,4-c]-1,2,5-azadiborol (11)*: In eine Hexan-Lösung von 1.5 g **4e** (7.73 mmol) wurde Methylamin eingeleitet und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Durch Sublimation konnten bei 70–90°C/0.1 Torr 1 g **11** (68%) als farblose Kristalle erhalten werden, Schmp. 89–91°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>): δ –2.82 (s, 3), –2.40 (s, 6), –0.74 ppm (s, 6). — MS: *m/e* 191 (M<sup>+</sup>, 100%), 176 (67%), 149 (6%), 78 (10%), 77 (13%).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>B<sub>2</sub>NS (190.9) Ber. C 56.62 H 7.92 S 16.79 Gef. C 56.80 H 7.65 S 16.3

*1,4-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[d]-1,2,3,6-diazadiborin (12)*: 1.69 g **3e** (10.0 mmol) und 0.69 g NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·HCl (10.0 mmol) wurden in 50 ml Benzol/Hexan-Gemisch 30 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels konnten 1.2 g **12** (70%) bei 111°C/0.1 Torr destilliert werden. Schmp. 56–57°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>): δ –8.0, –7.3 (m, 4), –5.95 (s, 2), –0.58 ppm (s, 6). — MS: *m/e* 158 (M<sup>+</sup>, 100%), 143 (37.5%), 124 (13%), 116 (25%), 91 (10%), 71 (10%), 67 (46%), 52 (10%).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (157.8) Ber. C 60.88 H 7.65 N 17.75 Gef. C 60.67 H 7.76 N 17.43

*1,2,3,4,5,7-Hexamethyl-1,2,3,4-tetrahydrothieno[3,4-d]-1,2,3,6-diazadiborin (13)*: Zu 4.8 g **4e** (24.8 mmol) in Hexan wurden 1.5 g *N,N'*-Dimethylhydrazin (25.0 mmol) getropft, wobei ein Niederschlag entstand. Bis zur Beendigung der H<sub>2</sub>S-Entwicklung wurde unter Rückfluß erhitzt. Durch Sublimation bei 70–80°C/0.1 Torr konnten 4.6 g **13** (84%) erhalten werden. Schmp. 81–83°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>): δ –2.43 (s, 3), –2.08 (s, 3), –0.31 ppm (s, 3). — MS: *m/e* 220 (M<sup>+</sup>, 69%), 205 (4%), 191 (8%), 178 (80%), 163 (17%), 150 (14%), 136 (96%), 111 (35%), 97 (20%), 78 (100%), 65 (28%).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S (220.0) Ber. C 54.60 H 8.25 N 12.74 S 14.58

Gef. C 54.30 H 8.08 N 12.80 S 14.25

*1,4,6,7-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydrobenzo[d]-1,2,3,6-diazadiborin*: 1.88 g **6e** (10.0 mmol) und 1 g Hydrazinhydrat (20 mmol) wurden in 30 ml Hexan 20 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurden 1.4 g kristallines Produkt (75%) bei 140°C/0.1 Torr sublimiert. Schmp. 168–170°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>): δ –7.72 (s, 2), –6.65 (s, 2), –2.50 (s, 6), –0.81 ppm (s, 6). — MS: *m/e* 186 (M<sup>+</sup>, 100%), 171 (23%), 143 (26%), 130 (13%), 105 (3%), 77 (6%), 67 (15%).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (185.6) Ber. C 64.62 H 8.66 N 15.07 Gef. C 64.78 H 8.34 N 14.4

#### Umsetzung von **3e** mit Schwefel bzw. H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

1) 1.6 g **3e** (10.0 mmol) und 0.32 g Schwefel (10.0 mmol) wurden 5 h bei 110–130°C gerührt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum konnte kein Anzeichen für eine Umsetzung festgestellt werden. Die Aufarbeitung ergab 1.3 g **3e** zurück.

2) Zu 1.6 g **3e** (10.0 mmol) in 20 ml Hexan wurden 0.66 g H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (10.0 mmol) in Hexan getropft. Es wurde eine schwache H<sub>2</sub>S-Entwicklung festgestellt, Schwefel fiel aus. Nach 15 h wurde aufgearbeitet; es konnten 1.3 g **3e** zurückgewonnen werden.

*Umsetzung von 5,10-Dibrom-5,10-dihydrodibenzo[b,e]-1,4-diborin (1b) mit 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan*: Durch Einwirkung von Brom auf **1a** dargestelltes **1b** (2.7 g, 5.7 mmol) wurde mit (BrB)<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (1.6 g, 5.7 mmol) 3 h auf 160°C erhitzt. Danach konnten 0.3 g **3b** (18%, bez. auf Gl. (15)) bei 100°C/0.1 Torr sowie 1.1 g **1b** bei 160–180°C/0.1 Torr sublimiert werden. Das gesuchte **15** konnte nicht isoliert werden.