

Beiträge zur Chemie des Bors, LXVI¹⁾

Über die Bildung von Amin-Addukten und Boroniumsalzen aus Methyl(methylthio)boranen

Heinrich Nöth* und Ulf Schuchardt

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Meiserstr. 1

Eingegangen am 10. April 1974

Pyridin (py) bildet mit den Methyl(methylthio)boranen $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}(\text{SCH}_3)_n$ stabilere 1:1-Addukte als Trimethylamin. Die Acidität der Borane sinkt mit steigender Zahl von CH_3S -Gruppen im Molekül. Mit CH_2Cl_2 reagieren die Pyridin-Addukte zu den Boroniumsalzen $[(\text{CH}_3)_2\text{Bpy}_2]\text{Cl}$ bzw. $[\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{py}_2]\text{Cl}$. Aus $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$, 2,2'-Bipyridyl (bpy) und CH_2Cl_2 wurde $[(\text{CH}_3)_2\text{Bbpy}]\text{Cl}$ erhalten. Die Bildung der Boroniumsalze wird diskutiert.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXVI¹⁾

Amine Adducts and Boronium Salts from Methyl(methylthio)boranes

Pyridine and methyl(methylthio)boranes yield 1:1 adducts which are more stable than the corresponding trimethylamine adducts. The acidity of the boranes under consideration decreases as the number of CH_3S groups increases. CH_2Cl_2 reacts with the pyridine adducts to form the boronium salts $[(\text{CH}_3)_2\text{Bpy}_2]\text{Cl}$ and $[\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)\text{py}_2]\text{Cl}$, respectively. $[(\text{CH}_3)_2\text{Bbpy}]\text{Cl}$ is obtained from $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$, 2,2'-bipyridyl and CH_2Cl_2 . The formation of the boronium salts is discussed.

Alkoxyborane sind verhältnismäßig schwache Lewis-Säuren²⁾. Der hohe π -Bindungsanteil in der BO-Bindung zeichnet hierfür verantwortlich. Eine π -Bindungswechselwirkung wurde auch für BS-Verbindungen diskutiert³⁾. Aber erst in jüngster Zeit bestätigten PE-spektroskopische Untersuchungen an der Verbindungsreihe $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}(\text{SCH}_3)_n$ diese Vorstellung^{4,5)}. Somit besteht im Hinblick auf den π -Bindungsanteil eine Analogie zwischen der BF- und BCl-Bindung einerseits und der BO- und BS-Bindung andererseits^{6,7)}. Borchloride sind stärkere Lewis-Säuren als Borfluoride. Demzufolge sollten Methoxyborane schwächer Lewis-acid als (Methylthio)borane sein.

¹⁾ LXV. Mitteil.: D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein. Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 235 (1974).

²⁾ H. Steinberg und R. J. Brotherton, Organoboron Chemistry, Vol 1., John Wiley, New York 1964.

³⁾ W. Siebert, E. Gast und M. Schmidt, J. Organomet. Chem. **23**, 329 (1970).

⁴⁾ H. Bock und B. G. Ramsey, Angew. Chem. **85**, 773 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 734 (1973); vgl. Lit.-Zit.¹⁰⁾.

⁵⁾ J. Kroner, D. Nölle und H. Nöth. Z. Naturforsch. **28B**, 414 (1973).

⁶⁾ D. R. Armstrong und P. G. Perkins, J. Chem. Soc. A **1969**, 1044; Theor. Chim. Acta **15**, 413 (1969).

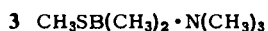
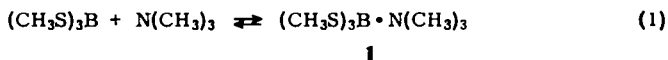
⁷⁾ W. Sawodny, A. Fadini und K. Ballein, Spectrochim. Acta **21**, 995 (1965).

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Säure-Base-Charakter von (Alkylthio)boranen untersuchten wir das Verhalten von (Methylthio)boranen gegenüber Trimethylamin und Pyridin.

Methyl(methylthio)boran-Trimethylamin-Addukte

Unter den Verfahren zur Synthese von Aminoboranen, Borazinen und anderen BN-Heterocyclen besticht die Aminolyse von Thioboranen und anderen Bor-Schwefel-Verbindungen durch Einfachheit und Vielseitigkeit⁸⁾. Der Lösung der BS-Bindung geht wahrscheinlich die Anlagerung des primären oder sekundären Amins zu einem Addukt voraus. Stabile Amin-Addukte von Bor-Schwefel-Verbindungen sind von tertiären Aminen zu erwarten.

Tris(methylthio)boran reagiert mit Trimethylamin nach (1). Das kristalline Addukt zerfällt jedoch sehr leicht wieder in die Komponenten. **1** ist nur in einer Trimethylamin-Atmosphäre hinreichend stabil.



Auch Methylbis(methylthio)boran reagiert mit Trimethylamin zu einem 1:1-Addukt, das bei Raumtemperatur im Vakuum leicht flüchtig ist. Dies legt nahe, daß auch $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{BCH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ (**2**)²⁰⁾ in Analogie zu **1** im Vakuum leicht dissoziiert. **2** ist jedoch deutlich stabiler als **1**. Dimethyl(methylthio)boran-Trimethylamin (**3**) übertrifft **2** an thermischer Stabilität. Somit ergibt sich, bezogen auf die relativ sperrige Base $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, folgende Aciditätsreihe:



Qualitative Beobachtungen zur hydrolytischen Stabilität der Addukte **1–3** entsprechen ebenfalls dieser Reihe. Alle drei Trimethylamin-Addukte werden leicht hydrolysiert, jedoch **3** am langsamsten.

Die NMR-Daten entsprechen gleichfalls dieser Aciditätsreihe. Innerhalb einer gegebenen Reihe ist die Verschiebungsdifferenz $\Delta^{11}\text{B} = \delta^{11}\text{B}(\text{Addukt}) - \delta^{11}\text{B}(\text{Boran})$, bezogen auf eine Base, der Lewis-Acidität proportional⁹⁾. Die Daten der Tab. 1 weisen danach $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$ als stärkste Lewis-Säure aus. Die Methylprotonen der CH_3B -Gruppen erfahren in den Trimethylamin-Addukten eine Hochfeldverschiebung, bedingt durch die im Vergleich zum freien (Methylthio)boran geringere positive Ladung am Boratom. Gleiches gilt auch für die CH_3S -Protonen, da im Zuge der Adduktbildung einerseits der BS- π -Bindungsanteil verlorengeht²⁰⁾ und andererseits als Folge der Ladungsdichteänderung am Boratom der Schwefel mehr negative Ladung übernimmt. Umgekehrt belegt der Abschirmungsverlust der CH_3N -Protonen die Positivierung des Stickstoffs in den Addukten.

⁸⁾ B. M. Mikhailov, Progr. Boron Chem. 3, 313 (1970).

⁹⁾ Im allgemeinen kann man bei gegebenem Acceptor aus $\Delta^{11}\text{B}$ bessere Rückschlüsse auf die Basizität des Amins gewinnen. Wenn Anisotropieeffekte jedoch keine große Rolle spielen, gilt die aufgeführte Proportionalität, falls sich der Charakter des Borans nicht drastisch ändert. Vgl. hierzu W. G. Henderson und E. F. Mooney, Annu. Rev. NMR Spectrosc. 2, 238 (1969).

Tab. 1. Kernresonanzdaten von Methyl(methylthio)boranen und ihren Trimethylamin-Addukten

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\Delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}$ [ppm]	$\Delta^1\text{H}$ [ppm]	Lösungs- mittel
$(\text{CH}_3\text{S})_3\text{B} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ 1	-19.3 ^{e)}	+41.4 ^{a)}			C_6H_6
$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{BCH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ 2	-18.7	+47.6 ^{b)}	-0.36 (CH_3B) -1.96 (CH_3SB) -2.58 (CH_3N)	+0.52 ^{b)} +0.24 ^{b)} -0.59 ^{d)}	CH_2Cl_2
$\text{CH}_3\text{SB}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ 3	-13.7	+56.7 ^{c)}	-0.04 (CH_3B) -1.76 (CH_3SB) -2.54 (CH_3N)	+0.72 ^{c)} +0.36 ^{c)} -0.55	CCl_4

a) $\delta^{11}\text{B}$ von $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$: -60.7 ppm in Benzol; $\delta^1\text{H}$ -2.37 ppm in Dioxan.

b) $\delta^{11}\text{B}$ von $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{BCH}_3$: -66.3 ppm in Benzol; $\delta^1\text{H}$: 0.88, -2.20 ppm in Benzol.

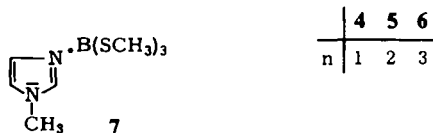
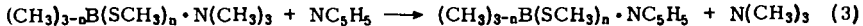
c) $\delta^{11}\text{B}$ von $\text{CH}_3\text{SB}(\text{CH}_3)_2$: -70.4 ppm in CH_2Cl_2 ; $\delta^1\text{H}$: 0.68, 2.12 ppm in CH_2Cl_2 .

d) $\delta^1\text{H}$ von $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ in CCl_4 : -1.99 ppm.

e) Folgende Abhängigkeit des $\delta^{11}\text{B}$ -Werts vom $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$: $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -Verhältnis wurde beobachtet: -21.3 ppm beim Molverhältnis 1:1, -19.4 ppm beim Molverhältnis 1:2 und -19.3 ppm beim Molverhältnis 1:3.

Methyl(methylthio)boran-Pyridin-Addukte

Obschon Pyridin eine schwächere Brönsted-Base als Trimethylamin ist, binden die (Methylthio)borane $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{B}(\text{SCH}_3)_n$ Pyridin sehr fest. Es verdrängt Trimethylamin aus 1.

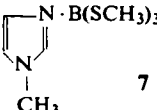


Im Gegensatz zu den gut kristallisierenden Verbindungen 5 und 6 fällt 4 nur als Öl an. Von den drei Pyridin-Addukten ist 5 das hydrolytisch und thermisch unbeständigste. In dieser Hinsicht besonders stabil ist das nur wenig hygroskopische *N*-Methylimidazol-Addukt 7. Die im Vergleich zum Pyridin höhere Basizität und insbesondere die geringeren sterischen Effekte erklären diesen Befund. 4–7 lösen sich gut in Benzol oder Toluol, schlecht jedoch in Pentan. Mit Chlorkohlenwasserstoffen können sie reagieren (s. w. u.), wobei Boronium-Salze entstehen.

In Tab. 2 sind die kernresonanzspektroskopischen Daten der Addukte 4–7 zusammengefaßt. Die durch Pyridin-Anlagerung bewirkte Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals bestätigt die aufgeführte Aciditätsreihe der untersuchten (Methylthio)borane. Der Abschirmungsgewinn des Boratoms in 7 übertrifft den von 6 um 17.8 ppm. Wie bei den Trimethylamin-Addukten führt auch die Anlagerung von Pyridin an die Borane zu einem Abschirmungsgewinn für die CH_3B - und CH_3S -Protonen. Er geht der Acidität der Borane parallel. Die Protonen des Pyridins erleiden hingegen einen Abschirmungsverlust, der sich auf die *o*-ständigen Protonen am stärksten und auf die *m*-ständigen am schwächsten auswirkt. Dadurch resultieren für die

m- und *p*-Protonen zwei „Dubletts“ im Protonenresonanzspektrum. Eine höhere positive Ladung an den *m*- und *p*-Positionen des Pyridinrings erklärt diesen Befund in Übereinstimmung mit Untersuchungen an anderen Pyridin-Addukten.

Tab. 2. Kernresonanzspektroskopische Daten der (Methylthio)boran-Addukte 4–7

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\Delta^{11}\text{B}^{\text{a)}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}^{\text{b)}$ [ppm]	$\Delta^1\text{H}^{\text{d)}$ [ppm]
$(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ 4	-3.5 ^{b)}	+70.5 ^{a)}	-0.25 (6)	CH ₃ B +0.43
			-1.58 (2.95)	CH ₃ S +0.54
			-7.58 (2.05)	-0.28
			-7.91 (1.2)	NC ₅ H ₅ -0.61
			-8.85 (2)	-1.25
$\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ 5	-14.9 ^{c)}	+51.4	-0.58 (3)	CH ₃ B +0.30
			-1.81 (6)	CH ₃ S +0.39
			-7.64 (2.1)	-0.34
			-7.97 (1)	NC ₅ H ₅ -0.67
			-9.07 (2.1)	-1.47
$\text{B}(\text{SCH}_3)_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ 6	-24.0 ^{b)}	+36.7	-2.00 (9)	CH ₃ S +0.37
			-7.56 (2)	-0.26
			-7.90 (1.06)	NC ₅ H ₅ -0.60
			-9.03 (2)	-1.43
 7	-6.2 ^{b)}	+54.5	-1.83 (9)	CH ₃ S +0.54
			-3.92 (3.2)	CH ₃ N -0.31
			-7.17 (1)	-0.27
			-7.55 (1)	C ₃ H ₃ N ₂ -0.57
			-8.41 (1)	-1.03

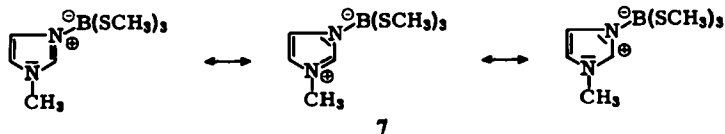
a) $\Delta^{11}\text{B} = \delta^{11}\text{B}$ (Addukt) $\delta^{11}\text{B}$ [(Methylthio)boran]; $\delta^{11}\text{B}$ -Werte der (Methylthio)borane vgl. Tab. 1.

b) CH₂Cl₂-Lösungen.

c) Benzol-Lösungen.

d) $\Delta^1\text{H} = \delta^1\text{H}$ (Addukt) $-\delta^1\text{H}$ (Boran bzw. Base). Für einen Teil der Werte vgl. Tab. 1; *N*-Methylimidazol in CH₂Cl₂: -3.61, -6.90, -6.98 und -7.38 ppm.

Die beträchtliche Resonanzstabilisierung des *N*-Methylimidazols durch Adduktbildung erbringt eine über die bereits diskutierten Effekte hinausgehende Stabilisierung von 7. Als Folge der beträchtlichen Delokalisierung der positiven Ladung im Ring wird die Abschirmung der Ringprotonen weniger stark beeinflusst als in den Pyridin-Addukten. Die Resonanzformeln lassen die geringere Beeinflussung der Protonen in 4- und 5-Stellung im Vergleich zu den 2-Protonen verstehen.



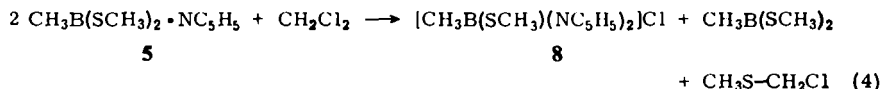
Boronium-Salze

Die Addukte 4–6 reagieren mehr oder minder schnell mit Chlorkohlenwasserstoffen, insbesondere CH₂Cl₂. So führt 5 gemäß Gleichung (4) in 89proz. Ausbeute zum Boroniumsalz 8. Schon lange ist bekannt^{10,11)}, daß Pyridin trotz geringer Basenstärke die Boroniumsalzbildung in besonderem Maße begünstigt. Im Fall der Reaktion (4) fungiert jedoch die stark nucleophile CH₃S-Gruppe als Austrittsgruppe. Im Rahmen

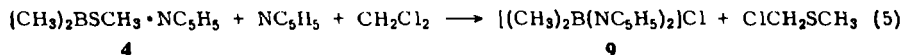
¹⁰⁾ H. Nöth und H. Beyer, Chem. Ber. 97, 110 (1964).

¹¹⁾ H. Nöth, Progr. Boron Chem. 3, 211 (1969).

der Borchemie ist dies aber insofern nicht mehr ungewöhnlich, als *Mikhailov* et al.¹²⁾ Boroniumsalze vom Typ $[L_2BH_2]X$ [$L = NH(CH_3)_2, NC_5H_5$; $X = Cl, Br$] bei der Reaktion von H_2BSCH_3 in $CCl_4, CH_2Br_2, C_2H_5Br$ bzw. $C_6H_5CH_2Br$ in Gegenwart von Dimethylamin oder Pyridin beobachteten. Offenbar erfolgt zunächst ein Austausch von CH_3S gegen Halogen, wobei sich das Addukt $CH_3B(SCH_3)Cl \cdot NC_5H_5$ durch Reaktion mit weiterem Pyridin zum Boroniumsalz stabilisiert. Der nach Gleichung (4) erwartete Chlormethyl-methyl-thioäther war leicht zu isolieren.



Im Gegensatz zu **5** reagiert **6** mit CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur nicht oder nur sehr langsam, denn Pentan fällt **6** wieder aus der Lösung aus. Zugabe von Pyridin zur Lösung bewirkt zwar eine Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals (nach -12.3 ppm), Pentan fällt aber auch aus dieser Lösung wieder **6** aus. Analoges gilt auch für **4**. Zugabe von Pyridin zur **4**-Lösung in CH_2Cl_2 beeinflusst $\delta^{11}B$ und δ^1H im Gegensatz zu **6** nicht. Auch mehrstündiges Kochen unter Rückfluß führt nicht zum Boroniumsalz $[(CH_3)_2B(NC_5H_5)_2]Cl$. Dieses kristallisiert jedoch langsam aus, wenn man die ölige Phase, die beim Versetzen der CH_2Cl_2 -Lösung von **4** und Pyridin mit Pentan entsteht, längere Zeit bei $-20^\circ C$ beläßt. Unter dieser Bedingung erfolgt die Reaktion (5) in 7 Tagen praktisch quantitativ.



Im Gegensatz zu **8** ist **9** thermisch stabiler und in Wasser ohne Zersetzung löslich. Das zu **9** analoge Bromid war bereits bekannt¹³⁾.

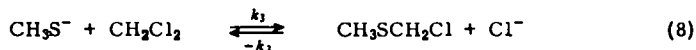
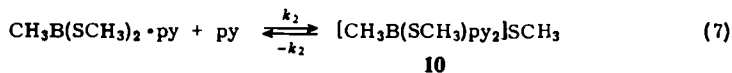
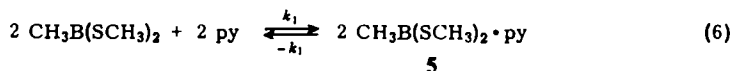
Die vorliegende Untersuchung zeigt die Abhängigkeit der Stabilität der (Methylthio)boran-Addukte von elektronischen und sterischen Faktoren. Die Addukte des basischeren Trimethylamins sind als Folge der im Vergleich zu den Pyridinaddukten geringeren F- und B-Spannung¹⁴⁾ weniger stabil. Die Stabilität nimmt aber auch mit der Zahl der CH_3S -Gruppen im Molekül ab. Daher darf man erwarten, daß die Dissoziation in der Reihe **4** \rightarrow **6** zunimmt. Hierauf gründen sich unsere Vorstellungen zur Boroniumsalzbildung, die bei **5** besonders begünstigt ist.

Zunächst bildet sich das Pyridin-Addukt (**4**–**6**) rasch aus den Komponenten, mit denen es im Gleichgewicht steht (vgl. (6)). Das im Gleichgewicht stehende Pyridin oder zugesetztes Pyridin greift das Addukt nucleophil unter Bildung des Boronium-Ions und Verdrängung der CH_3S -Gruppe als Methanthiolat an, das nun seinerseits durch nucleophile Substitution eines Cl^- -Ions zu $ClCH_2SCH_3$ und den stabilen, energiearmen Boroniumchloriden führt. Das Boroniumsalz **10** dürfte die energiereichste Stufe in diesem Prozeß sein.

¹²⁾ B. M. Mikhailov, T. A. Shchegoleva und V. D. Sheludyakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1963**, 816 [C. A. **59**, 13938 d (1963)]; V. D. Sheludyakov, T. A. Shchegoleva und B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1964**, 632 [C. A. **61**, 5499 e (1964)].

¹³⁾ K. Maier, Dissertation, Univ. Marburg 1971.

¹⁴⁾ H. C. Brown, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1248.



Für die Boroniumsalzbildung aus den Methyl(methylthio)boranen sind zwei Faktoren entscheidend

1. die Dissoziation der Pyridin-Addukte in die Komponenten. Sie nimmt in der Reihe $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3 < \text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2 < \text{B}(\text{SCH}_3)_3$ zu.

2. die nucleophile Verdrängung der Methanthiolatgruppe, gefolgt von der $\text{S}_\text{N}2$ -Substitution am CH_2Cl_2 -Kohlenstoff.

Die Tatsache, daß die Boroniumsalzbildung ausgehend von 4 sehr langsam und nur in der „ölig“ Phase erfolgt, dürfte auf die relativ hohe Pyridinkonzentration in dieser Phase und der Schwerlöslichkeit des Boroniumsalzes in ihr zurückzuführen sein. Im Gegensatz dazu dürfte 6 zwar hinreichend dissoziieren und sich auch das Boronium-Ion $[(\text{CH}_3\text{S})_2\text{B}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]^+$ genügend rasch bilden. Wegen der zu erwartenden geringen Stabilität dieses Ions wird die Rückreaktion dem nucleophilen Angriff auf das Lösungsmittel den Rang ablaufen ($k_3 \ll -k_2$), zumal CH_3S^- im Reaktionsknäuel verbleiben dürfte. 5 besitzt die günstigsten Voraussetzungen: ausreichende Dissoziation, günstige sterische und elektronische Verhältnisse für die nucleophile CH_3S -Substitution bei hinreichender Stabilität des Boronium-Ions, damit wird $k_3 > -k_2$. Danach wird Reaktion (7) zum entscheidenden Schritt in der Reaktionsfolge.

Tab. 3. Kernresonanzdaten der Boroniumsalze

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^1\text{H}^b$ [ppm]	$\Delta^1\text{H}^a$ [ppm]	Lösungs- mittel	
$[\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ 8	-9.3	-0.93	CH_3B	-0.35	CH_2Cl_2
		-1.86	CH_3S	-0.05	
		-8.05	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-0.41	
		-8.30		-0.33	
		-9.03		+0.04	
$[(\text{CH}_3)_2\text{B}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ 9	-6.9	-0.56	CH_3B	-0.31	CH_2Cl_2
		-8.03	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	-0.45	
		-8.31		-0.40	
		-8.85		0.0	
		-8.85		0.0	
$[(\text{CH}_3)_2\text{B}(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]\text{Br}^{13)}$	-6.3	-0.51			H_2O
		-7.88			
		-8.37			
		-8.65			
		-8.65			
$[(\text{CH}_3\text{S})_2\text{B}(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)]\text{Cl}$ 11	-11.5	-1.31	CH_3S		CH_2Cl_2
		-8.25	bpy		
		-8.95			
		-10.55			
		-10.55			

^{a)} $\Delta^1\text{H} = \delta^1\text{H} (\text{Boroniumion}) - \delta^1\text{H} (\text{Pyridin-Methylthioboran})$. ^{b)} Die beobachteten Signalfächen entsprechen der angenommenen Struktur.

Bifunktionelle Basen sollten die Umsetzung nach (7) begünstigen. Dies ist tatsächlich der Fall. Setzt man $B(SCH_3)_3$ mit 2,2'-Bipyridyl in Benzol um, dann gelingt es nicht, ein Addukt zu fassen. Aus CH_2Cl_2 -Lösung fällt hingegen relativ rasch das Boroniumsalz **11** aus.



11

bpy = 2,2'-Bipyridyl, $C_{10}H_8N_2$

Die kernresonanzspektroskopischen Daten der untersuchten Boroniumsalze (vgl. Tab. 3) belegen mit der guten Abschirmung des Boratoms die Koordinationszahl 4 für das Bor.

Der $\delta^{11}B$ -Wert für **9** entspricht erwartungsgemäß dem des Bromids¹³⁾. Der Ersatz einer CH_3 -Gruppe gegen eine CH_3S -Gruppe erbringt einen Abschirmungsverlust von ≈ 2.3 ppm. Zwei Pyridinmoleküle liefern offensichtlich denselben Beitrag zur Abschirmung wie das Bipyridylmolekül. Typisch für die Boroniumsalze ist die Tieffeldverschiebung der CH_3B -Protonen, die Folge der positiven Ladung des Ions. Sie bedingt auch, daß die CH_3S -Protonensignale ebenso wie die der *m*- und *p*-H-Atome des gebundenen Pyridins im Vergleich zum einfachen Addukt zu tieferem Feld – wenngleich nur mehr wenig – verschoben werden.

Die vorliegende Studie zeigt, daß die Methyl(methylthio)borane sich wie typische Lewis-Säuren verhalten¹⁵⁾ und, soweit qualitative Vergleiche möglich und gerechtfertigt sind, stärkere Säuren als die entsprechenden O-Analoga sind. Dennoch ist, wie *Ehrl* und *Vahrenkamp*^{16, 17, 20)} zeigten, die Basen- bzw. Ligandenfunktion etwa des $CH_3SB(CH_3)_2$ nicht völlig unterdrückt.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter N_2 in ausgeheizten Gefäßen oder in einer konventionellen Hochvakuumapparatur durchgeführt. Die Elementaranalysen fertigte das mikroanalytische Laboratorium des Instituts. Schmp. sind unkorrigiert angegeben. Protonenresonanzspektren: Varian A 60 A-NMR-Spektrometer; ^{11}B -NMR-Spektren: 32.1 MHz, Varian HA-100-Gerät. Alle chemischen Verschiebungen beziehen sich auf $Si(CH_3)_4$ (intern) und BF_3 -Äther (extern). Negative Vorzeichen zeigen Tieffeldverschiebungen relativ zum Standard an.

Die Methyl(methylthio)borane wurden durch Umsetzung der Methylborbromide mit Bleimethanthiolat bei $90^\circ C$ im Bombenrohr in Ausbeuten von 90–95% erhalten: $B(SCH_3)_3$ ¹⁸⁾: Sdp. $110^\circ C/26$ Torr; $CH_3B(SCH_3)_2$ ¹⁹⁾: Sdp. $50^\circ C/18$ Torr; $(CH_3)_2BSCH_3$ ²⁰⁾: Sdp. $71^\circ C/730$ Torr.

Trimethylamin-Dimethyl(methylthio)boran (3), *Trimethylamin-Methylbis(methylthio)boran (2)* und *Trimethylamin-Tris(methylthio)boran (1)*: In die Lösung von 30 mmol Methylthioboran (exakte Ansatzgrößen siehe Tab. 4) in 20 ml Benzol leitet man 10 min trockenes Trimethyl-

¹⁵⁾ R. H. Cragg, J. P. N. Husband und R. R. Mitchell, J. Magn. Resonance 4, 469 (1972).

¹⁶⁾ H. Vahrenkamp, Habilitationsschrift, Univ. München 1972.

¹⁷⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 103, 3563 (1970).

¹⁸⁾ J. Goubeau und H. W. Wittmeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 270, 16 (1952).

¹⁹⁾ A. B. Burg und F. M. Graber, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1523 (1956).

²⁰⁾ H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 28, 167 (1971).

Tab. 4. Ansatzgrößen, Ausbeuten und analytische Daten

Thio- boran g (mmol)	N-Ver- bindung g (mmol)	Ausb. g (%)	Produkt Schmp.	Summenformel (Mol.-Masse)	C ^{a)}	H	B	Ne)	Cl ^{b)}	S ^{c)}
3.80 (31.7)	—	3.9 (68)	2 55—57°C (Zers.)	C ₆ H ₁₈ BNS ₂ (179.0)	Ber. 40.22 Gef. 32.25 ^{a)}	10.13	6.03	7.82		
2.0 (22.7)	1.8 (23)	3.1 (82)	4 —	C ₈ H ₁₄ BNS	Ber. 57.51 Gef. 56.34	8.45	6.47	8.38		
4.40 (36.6)	2.9 (37)	6.5 (89)	5 34—36°C (Zers.)	C ₈ H ₁₄ BNS ₂ (199.2)	Ber. 48.25 Gef. 43.71 ^{d)}	7.09	5.43	7.03		
4.4 (29)	2.3 (29)	6.0 (90)	6 87—90°C (Zers.)	C ₈ H ₁₄ BNS ₃ (231.2)	Ber. 41.56 Gef. 39.07 ^{d)}	6.10	4.68	6.06		
5.5 (36)	3.0 (36)	7.2 (85)	7 104—108°C (Zers.)	C ₇ H ₁₅ BN ₂ S ₃ (234.2)	Ber. 35.90 Gef. 36.46	6.46	4.62	11.96		
			8 150—160°C (Zers.)	[C ₁₂ H ₁₆ BN ₂ S] ₂ Cl (266.4)	Ber. 54.09 Gef.	6.04	4.05	10.50	13.30	12.03
			9 88—90°C (Zers.)	[C ₁₂ H ₁₆ BN ₂ Cl] (234.5)	Ber. 61.45 Gef. 58.36	6.88	4.61	11.99	15.11	15.1
6.0 (39)	6.2 (39)	4.2 (36)	11 190°C (Zers.)	[C ₁₂ H ₁₄ BN ₂ S ₂] ₂ Cl (296.7)	Ber. 48.59 Gef. 43.87	4.76	3.64	9.44	11.95	11.56

a) Die C/H-Werte liegen wegen z. T. unkontrollierbarer Borcarbidbildung insbesondere beim C-Wert (langsame Verbrennung) zu tief.

b) Nach Parr-Bombenaufschluß potentiographisch bestimmt.

c) Nach Parr-Bombenaufschluß gravimetrisch als BaSO₄ bestimmt.

d) Niedrige C/H-Werte als Folge großer Hydrolyseempfindlichkeit.

e) N-Werte nach Kjeldahl lieferten bessere Werte als die Elementaranalyse.

amin ($\approx 700-800$ ml Gas). Danach versetzt man mit Pentan bis zur schwachen Trübung. Nach Stehenlassen über Nacht wird von den Kristallen bzw. dem Öl abgetrennt, mit kaltem Pentan nachgewaschen und kurz i. Vak. getrocknet. **2** war i. Vak. bei Raumtemp. flüchtig. Gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthielt das nach ²⁰⁾ dargestellte **3** keine Nebenbestandteile. **1** wurde nur in Lösung untersucht, da sich das Addukt bei Raumtemp. i. Vak. zersetzt.

Pyridin-Dimethyl(methylthio)boran (4), Pyridin-Methylbis(methylthio)boran (5) und Pyridin-Tris(methylthio)boran (6): Zur Lösung von 30 mmol des (Methylthio)borans in 15–20 ml Benzol tropft man unter Rühren die äquimolare Pyridinmenge in 10 ml Benzol, gibt zur schwach gelben Lösung langsam Pentan bis zur schwachen Trübung und läßt über Nacht im Eisschrank kristallisieren. **4** fällt dabei nur als schwach gelbes Öl an. **5** kristallisiert in langen Nadeln, **6** fällt feinkristallin aus. Relevante Daten finden sich in Tab. 4.

N-Methylimidazol-Tris(methylthio)boran (7): Darstellung analog den Pyridin-Addukten: Gelblich-weiße, feinteilige Kristalle.

Methyl(methylthio)bis(pyridin)bor(III)-chlorid (8): Eine Lösung von 5.9 g **5** in 30 ml CH_2Cl_2 versetzt man mit 50 ml Pentan. In 15 h fallen beim Stehenlassen der Lösung im Kühlschrank 3.5 g (89%) kleine farblose Kristalle, Schmp. $150-160^\circ\text{C}$ (Zers.), aus. Im Filtrat ließ sich $^{11}\text{B-NMR}$ -spektroskopisch $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ nachweisen. Nach vorsichtigem Abkondensieren alles Flüchtigen bei -10 bis 0°C blieb eine geringe Menge (≈ 1.5 g) von (Chlormethyl)-methylsulfid, Sdp. $105-108^\circ\text{C}$ (Lit.²¹⁾ $110-112^\circ\text{C}$), zurück.

Dimethylbis(pyridin)bor(III)-chlorid (9): Eine Lösung von 2.0 g **4** (22.7 mmol) und 5.3 g Pyridin (68 mmol) in 25 ml CH_2Cl_2 hält man 24 h im Sieden. Bei Zugabe von Pentan trübt sich die Lösung; es scheidet sich langsam eine ölige Phase ab. Das Gemisch beläßt man 7 Tage in der Tiefkühltruhe. Danach sind 3.0 g **9** (56%) in Form prismatischer Kristalle zu isolieren. Sie werden mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Sie lösen sich relativ gut in CH_2Cl_2 und CHCl_3 , desgleichen in Wasser und Alkoholen.

(2,2'-Bipyridyl)bis(methylthio)bor(III)-chlorid (11): Eine Lösung von 6.0 g $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ (39 mmol) und 6.16 g 2,2'-Bipyridyl (39.4 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 rührt man 20 h. Nach Versetzen mit Pentan wird wie bei **9** aufgearbeitet. Ausb. 4.2 g (36%), Zers.-P. $\approx 190^\circ\text{C}$.

²¹⁾ H. Böhme, H. Fischer und R. Frank, Liebigs Ann. Chem. **536**, 54 (1949).