

Beiträge zur Chemie des Bors, LXXX¹⁾

Die Aminolyse von Dimethyltrithiadiborolan mit primären Aminen²⁾

Dieter Nölle, Heinrich Nöth* und Tilman Taeger

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

Eingegangen am 29. Juli 1976

Primäre Amine reagieren mit 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (1) unter Ringöffnung und intramolekularer Cyclocondensation zu 1,2,4,3,5-Dithiaazadiborolidinen (2) bzw. intermolekular zu den sechsgliedrigen 1,3,5,2,4,6-Thiadiazatriborinen (3) und Borazinen (4). Die Produktverteilung wird von sterischen und elektronischen Effekten des Amins beeinflusst.

Contributions to the Chemistry of Boron, LXXX¹⁾

Aminolysis of Dimethyltrithiadiborolane with Primary Amines²⁾

Primary amines react with 3,5-dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolane (1) by ring-opening followed by an intramolecular cyclocondensation to yield 1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidines (2) and by an intermolecular cyclocondensation to give the six-membered 1,3,5,2,4,6-thiadiazatriborines (3) and borazines (4). The product distribution is influenced by steric and electronic effects of the amine.

Borsulfide und (Alkylthio)borane gewinnen zunehmend Bedeutung in der präparativen bororganischen Chemie^{3,4)}. Der Grund dafür ist einerseits in der Möglichkeit zur Reaktionsführung in homogener Phase und andererseits in der geringen Bindungsstärke der B–S-Bindung und ihrer hohen Labilität⁵⁾ zu suchen. So liegt etwa das Gleichgewicht (1) weitgehend oder vollständig auf der rechten Seite oder läßt sich durch Abtreiben von HSX (X = H, CH₃) auf diese Seite verschieben.



¹⁾ LXXIX. Mittel.: W. Storch und H. Nöth, Chem. Ber. 110, 1636 (1977), vorstehend.

²⁾ Teil der Dissertation D. Nölle, Univ. München 1975, und Teil der Diplomarbeit T. Taeger, Univ. München 1974.

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

⁴⁾ R. H. Cragg, Q. Rep. Sulfur Chem. 3, 1 (1968).

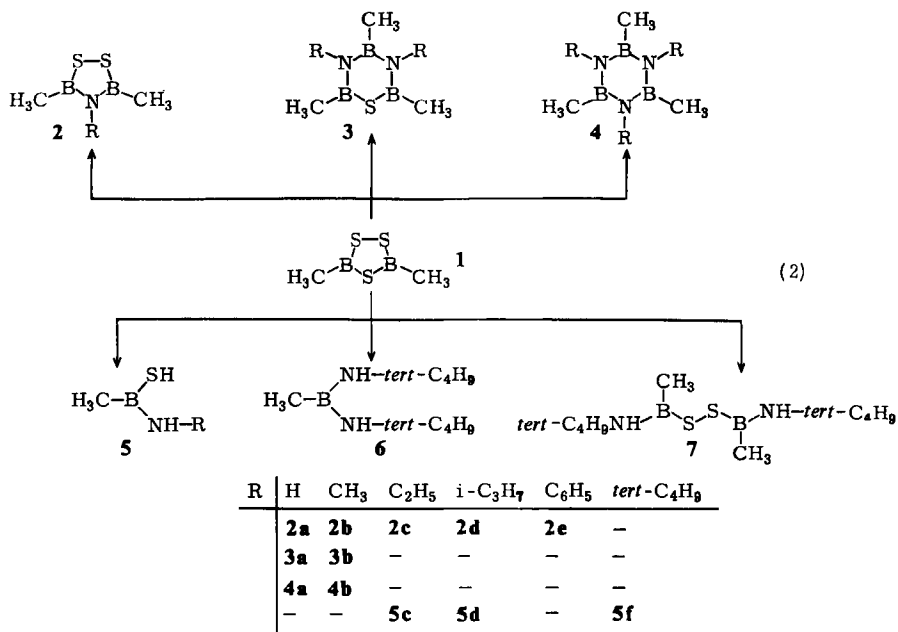
⁵⁾ Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 19, S. 5ff., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1975.

Nach diesem Prinzip sind z. B. Aminoborane⁶⁾, Hydrazinoborane⁷⁾, Borazine⁸⁾, Triazadiborolidine^{9,10)} oder Tetraazadiborine^{2,9)} gut zugänglich. Cyclische B-S-Verbindungen, wie die Trithiadiborolane oder die Borthiine sollten sich gleichermaßen zu Heterocyclensynthesen eignen, wobei z. B. die partielle Aminolyse Einblicke in den Reaktionsablauf gestatten sollte. Wir berichten hier über Reaktionen des 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolans (**1**) mit Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, Isopropylamin, *tert*-Butylamin und Anilin im Molverhältnis 1:1.

Dithiaazadiborolidine und Thiadiazatriborine

Nach Siebert und Riegel¹¹⁾ wird 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (**1**) mit primären Aminen im Unterschub in Derivate des 1,2,4,3,5-Dithiaazadiborolidins **2** übergeführt, während mit einem Amin-Überschub Bis(alkylamino)borane entstehen.

Nach unseren Ergebnissen ist das Reaktionsgeschehen jedoch komplexer. Das Schema (2) faßt die Ergebnisse der 1:1-Reaktion zusammen. In der Kälte (-70°C) addiert **1** Ammoniak und primäre Amine. Die Stöchiometrie stellen wir jedoch nicht fest. H_2S -Entwicklung



⁶⁾ T. A. Shchegoleva, E. M. Shashkova und B. M. Mikhailov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* **1961**, 918 [C. A. **55**, 22093h (1961)]; B. M. Mikhailov und Y. N. Bubnov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim.* **1960**, 1972 [C. A. **55**, 1535e (1961)]; *Zh. Obshch. Khim.* **31**, 160 (1961) [C. A. **55**, 23317i (1961)].

⁷⁾ B. M. Mikhailov und Y. N. Bubnov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* **1959**, 172 [C. A. **53**, 15958c (1959)].

⁸⁾ B. M. Mikhailov und T. M. Kosminskaya, *Izv. Akad. Nauk SSR, Otdel. Khim. Nauk* **1960**, 2247 [C. A. **55**, 14286f. (1961)].

⁹⁾ D. Nölle und H. Nöth, *Z. Naturforsch., Teil B* **27**, 1425 (1972).

¹⁰⁾ D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 235 (1974).

¹¹⁾ W. Siebert und F. Riegel, unveröffentlicht, zitiert in Lit.⁵⁾, S. 42/43.

bzw. Bildung von $[\text{RNH}_3]\text{SH}$ setzt etwa bei -20 bis -10°C ein. Durch Erhitzen der Etherlösung entweicht nicht nur H_2S , sondern teilweise auch das als $[\text{RNH}_3]\text{SH}$ gebundene Amin. Daher ist verständlich, daß trotz der vorgegebenen Stöchiometrie **1** nicht vollständig abreagiert. Zusätzlich sorgt dafür auch die Bildung des Thiadiazatriborins **3** und des Borazins **4**. Während **2b** und **3b** von **1** und **4b** abgetrennt und rein isoliert werden konnten, gelang dies für **2a** und **3a** durch fraktionierende Destillation nicht. Mit Ethylamin entstand kein **3c** und **4c**, sondern nur wenig **5c** neben **2c**. Die Abtrennung von reinem **2c** gelang nicht. Bei der Umsetzung mit Isopropylamin ließ sich außer **2d** das Aminoboran **5d** nachweisen und isolieren. Die Reaktion von **1** mit Anilin führt praktisch quantitativ zu **2e**.

tert-Butylamin lieferte keinen Heterocyclus. Bei der 1:1-Umsetzung ließ sich aus **1** ein durch Destillation nicht auftrennbares Gemisch von **5f** und **6** gewinnen, daneben noch das Disulfanderivat **7**. Verdoppelt man die Molmenge diesesamins, so fällt zwar mehr **7** an, wieder aber im Gemisch mit **1**, **5f** und **6**. Somit beeinflussen elektronische und sterische Faktoren desamins die Produktbildung.

Die Tab. 1 zeigt den Einfluß der Konzentration auf die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Produktverteilung. Soweit überprüft, sind die Daten auf $\pm 5\%$ reproduzierbar. Sie belegen eine Konzentrationsabhängigkeit der Ausbeute an den Dithiaazadiborolidinen **2** und den Thiadiazatriborinen **3**. Erwartungsgemäß begünstigt hohe Verdünnung die Bildung der Fünfringe, hohe Konzentration hingegen die der Sechsringe. Die Borazine **4a** und **4b** entstehen stets in untergeordnetem Maße. Typisch ist, daß bei hoher Konzentration mehr Amin zur Aminolyse verbraucht wird und weniger zum Abfangen von H_2S .

Tab. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Heterocyclenausbeute bei der Umsetzung von **1** mit NH_3 und CH_3NH_2 (1:1) in Ether

Konzentration [Mol-%]	Amin	Ausb. [Mol-%]				
		1	2	3	4	1: Aminverbrauch
10	NH_3	40.5	23	33.5	3	—
17		50	19	28	3	—
1	CH_3NH_2	32	88	9	2	1: 0.75
1		24	61	14	1	1: 0.83
10		35	77	21	2	1: 0.75
20		23	67	9	1	—
50		3.5	63	35	2	1: 0.89

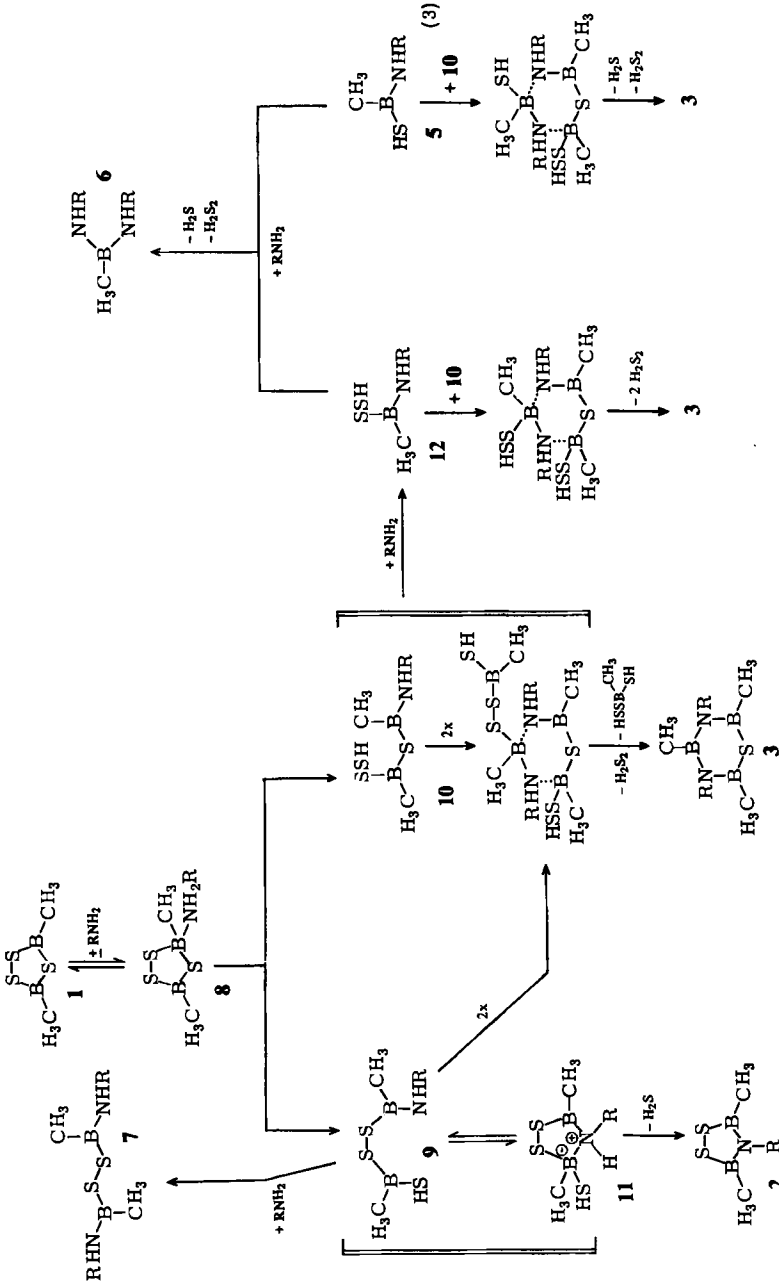
Reaktionsverlauf

Im ersten Reaktionsschritt der Aminolyse (vgl. Schema (3)) von **1** entstehen die Addukte **8**¹¹⁾. Dem Addukttschritt schließt sich unter Protonenwanderung die Ringöffnung an. Bevorzugt scheint dabei die Öffnung der Sulfidbrücke zu **9** zu sein. Hierfür spricht sowohl die Bildung von **7** als auch die höhere Ladungsdichte am Sulfid-Schwefel von **1** im Vergleich zu den S-Atomen der Disulfidbrücke¹²⁾. Dennoch kann die Ringöffnung zu **10** nicht ausgeschlossen werden¹³⁾, denn **10** kommt eine entscheidende Funktion beim Aufbau

¹²⁾ J. Kroner, D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Chem. Ber. **108**, 3807 (1975).

¹³⁾ So reagiert **1** etwa mit Hydrazinen unter Abspaltung der Disulfidgruppe zum B_2SN_2 -Ring-system, was naturgemäß die Lösung der B-S₂-Bindungen voraussetzt^{2,11)}.

des Ringes von **3** zu. Sowohl **9** wie **10** sind offensichtlich reaktiver als **1**, da alle Versuche, sie NMR-spektroskopisch nachzuweisen, fehlgeschlugen. Das sperrige *tert*-Butylamin unterdrückt Ringschlußreaktionen; daher lassen sich **5f**, **6** und **7** isolieren, wobei **5** durch



Aminolyse der Zwischenstufen **9** und/oder **10** entstehen kann. Zwangsläufig fällt dabei **12** an¹⁴⁾.

5 und **12** können zu **6** aminolysieren. Es ist anzunehmen, daß **5**, **6** und **12** auch bei der Aminolyse von **1** mit Ammoniak, Methylamin etc. als Zwischenprodukte auftreten, jedoch in untergeordnetem Maße unter H₂S- bzw. H₂S₂-Abspaltung zu den Borazinen **4** kondensieren bzw. mit **10** zu den Thiadiazatriborinen **3** reagieren. Eine intermolekulare Cyclokondensation von **9** mit **10** zu **3** kann nicht ausgeschlossen werden¹⁵⁾. Dieser intermolekulare Prozeß ist im Falle geringer sterischer Hinderung begünstigt und dominiert daher im Falle des Ammoniaks bzw. gewinnt an Gewicht bei hoher Konzentration der Reaktanden.

Die intramolekulare Kondensation zu **2** konkurriert mit der intermolekularen Cyclokondensation zum B₃N₂S-Sechsring. Steigende Verdünnung und zunehmender Raumbedarf des Amins fördern den intramolekularen Prozeß. Die praktisch ausschließliche Bildung des **2**-Systems bei der Aminolyse von **1** mit Anilin führen wir auf dessen geringere Basizität zurück, so daß **5**- und **12**-analoge Produkte nicht entstehen und wegen des relativ großen Phenylrestes die intramolekulare Kondensation begünstigt wird.

3 könnte sehr leicht aus **6** (R = CH₃) und **1** unter H₂S₂-Abspaltung entstehen. Dies ist aber nicht der Fall, denn bei der 1:1-Umsetzung erhält man praktisch dieselbe Produktverteilung wie bei der Methylaminolyse von **1**. Folglich muß nach der Ringöffnung die Substituentenaustauschreaktion rascher ablaufen als der erneute Ringschluß zu **3** unter H₂S₂-Abspaltung.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft* für die Förderung unserer Arbeiten. Dank gebührt auch Frau *D. Ewald*, Frau *L. Moser* und den Herren *R. Goetze*, *H. Fußstetter* und *K. Schönauer* für analytische, NMR- und massenspektrometrische Arbeiten.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter N₂ und Wasserausschluß durchgeführt. Zur NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktionen diente ein Varian A 60 Gerät. ¹¹B-NMR-Spektren wurden mit einem Varian HA 100 registriert. Die Elementaranalysen führte das mikroanalytische Labor des Instituts aus. Trotz NMR-Reinheit von **2b** und **7** wurden keine befriedigenden C/H-Werte erhalten.

*3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan*¹⁶⁾ (**1**): Zu 151 g CH₃BBr₂ in 150 ml C₆H₆ wurden unter Rühren 97 ml „H₂S₂“ (159 g) getropft. Nach Abflauen der stürmischen HBr-Entwicklung erhitzte man das Gemisch 20 h unter Rückfluß. Danach wurde das Lösungsmittel über eine kurze Kolonne bei 200–300 Torr verjagt. Bei 59°C/15 Torr gingen 54 g (90%) **1** (δ¹¹B: –70.3 ppm; δ¹H: –1.20 ppm) über (Lit.¹⁶⁾ Sdp. 53–54°C/12 Torr). Im Rückstand verblieb Schwefel.

3,4,5-Trimethyl-1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidin (**2b**) und *2,3,4,5,6-Pentamethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-1,3,5,2,4,6-thiadiazatriborin* (**3b**): 13 ml **1** (14.8 g, 0.1 mol) und 40 ml Ether kühlte man mit

¹⁴⁾ Aus HN(CH₃)₂ und **1** ist die zu **12** analoge Verbindung CH₃B[N(CH₃)₂]₂SSH als Dimeres CH₃B[S–S–]₂BCH₃ · 2HN(CH₃)₂ darstellbar (G. Moos, H. Nöth und T. Taeger, unveröffentlichte Versuche).

¹⁵⁾ **3** kann auch aus **9** mit **5**, **6** oder **12** entstehen. Dabei müßte aber entweder ein B₃N₂S₂-Siebenring durchlaufen werden, der Schwefel zu **3** abspaltet, oder als weiterer Schritt vor der Ringbildung die B–S₂-Bindung von **9** durch Protonenübertragung geöffnet werden. Beide Prozesse sind unseres Erachtens nicht begünstigt.

¹⁶⁾ Abgewandelte Vorschrift nach M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. **102**, 2752 (1969).

Isopropylalkohol/Trockeneis. Unter Rühren wurden 4.5 ml CH_3NH_2 (0.11 mol) einkondensiert. Die zuerst gelbe, dann milchigweiße, trübe Lösung klärte sich beim Auftauen und kurzem Kochen unter Rückfluß unter H_2S -Entwicklung. Es bildete sich wenig gelber Niederschlag. ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch¹⁷⁾ lag in der Lösung neben **1**, **2b** und **3b** noch *Hexamethylborazin* (**4b**) im Mengenverhältnis 23:67:9:1 vor. Die fraktionierte Destillation des von Ether befreiten flüssigen Rückstands über eine 75-cm-Silbermantel-Drehbandkolonne lieferte nach dreimaligem Durchsatz 3.23 g (21.8%) **1** (Sdp. 62°C/17 Torr), 8.4 g (58%) **2b** (Sdp. 82°C/17 Torr, Schmp. 38°C) und 0.6 g (5.4%) **3b** (Sdp. 90°C/10 Torr).

2b: $\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_2\text{NS}_2$ (144.9) Ber. C 24.87 H 6.26 N 9.67
Gef. C 23.84 H 6.12 N 9.46 Mol.-Masse 145 (MS)

3b: $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{B}_3\text{N}_2\text{S}$ (167.7) Ber. C 35.81 H 9.02 N 16.71
Gef. C 36.24 H 9.10 N 16.45 Mol.-Masse 168 (MS)

Umsetzung von 1 mit NH_3 (1:1): Zu einer Lösung von 14.8 g **1** (0.1 mol) in 50 ml Ether kondensierte man bei -60°C unter Rühren 3.0 ml NH_3 (0.12 mol) ein. Der zunächst gebildete Niederschlag ging beim Erwärmen auf Raumtemp. (≈ 14 h) in Lösung; dafür schied sich hellgelber Schwefel aus. Um alles H_2S zu vertreiben, wurde kurz unter Rückfluß erhitzt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigte dann mit Signalen bei -70.3 , -53.6 , -48.4 , -36.0 (letzte 2:1) und -34.5 ppm und ^1H -NMR-Signalen bei -1.2 , -0.80 , -0.65 und -0.42 (2:1) sowie -0.27 ppm 50% **1** neben 19% 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidin (**2a**) und 28% 2,4,6-Trimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2H-1,3,5,2,4,6-thiadiazatriborin (**3a**) noch 3% 2,4,6-Trimethylborazin (**4a**) an.

Durch sorgfältige fraktionierte Destillation über eine 1-m-Silbermantel-Drehbandkolonne gingen beim Sdp. 35°C/20 Torr 0.8 g (9.8%) **4a** und beim Sdp. 65°C/22 Torr 7.2 g (48.6%) **1** über. Eine Trennung der Mittelfraktion (s. w. u.) in reineres **2a** und **3a** gelang jedoch nicht. Die Redestillation führte nur zur Ab- und Anreicherung:

Fraktion	Sdp. °C/Torr	g	Zusammensetzung (Mol-%)			
			1	2a	3a	4a
I	68.5/22	0.85	13	30	52	5
II	71/23	2.45	—	34	66	—
III	71/22	2.61	—	45	55	—
IV	70/21	1.78	—	48	52	—
Rückstand		0.95		77	23	

2a und **3a** sind nach ihrer massenspektrometrisch bestimmten Mol.-Masse (**2a**: ber. 130.8, gef. 131; **3a**: ber. 139.6, gef. 140) monomer.

3,5-Dimethyl-4-phenyl-1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidin (**2e**): Bei -70°C tropfte man zu 4.44 g **1** (30 mmol) in 50 ml Ether in 1 h 2.79 g Anilin in 10 ml Ether. Der entstehende Niederschlag löste sich bei $\approx 0^\circ\text{C}$ wieder auf. Bei Raumtemp. fielen aus der Lösung langsam Nadeln aus. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß wurde **2e** abgerittet und zweimal i. Vak. sublimiert: 4.33 g (70%) **2e** vom Schmp. 63°C.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{B}_2\text{NS}_2$ (206.9) Ber. C 46.43 H 5.36 N 6.77 Gef. C 46.40 H 5.41 N 6.69

Bis[(tert-butylamino)methylboryl]disulfan (7)

a) Wie vorstehend setzte man 4.44 g **1** (0.03 mol) mit 2.2 g *tert*-Butylamin (0.03 mol) in 50 ml Ether um. Das bei Raumtemp. gebildete gelbliche Unlösliche ging beim Rückflußkochen in

¹⁷⁾ NMR-Daten siehe Tab. 2. Die Daten werden wir im Zusammenhang mit denen anderer neuer Fünf- und Sechsringheterocyclen bzw. Aminoborane diskutieren.

Lösung. Die fraktionierte Destillation lieferte 1.99 g **1** (45%) beim Sdp. 51–53°C/10 Torr; außerdem ging bei 34°C/12 Torr ein Gemisch von *tert*-Butylamino)mercaptomethylboran (**5f**) und *Bis*(*tert*-butylamino)methylboran (**6**) und beim Sdp. 72–80°C/10⁻² Torr **7** (≈ 0.8 g, ≈ 10%) über.

b) 4.44 g **1** (0.03 mol) wurden in 50 ml Ether mit 4.4 g *tert*-Butylamin (0.06 mol) wie unter a) umgesetzt. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß brachte die fraktionierte Destillation beim Sdp. 25–40°C/1 Torr ein Gemisch von **1** mit **5f** und **6** und bei 60–65°C/10⁻³ Torr reines **7**. Durch Redestillation der 1. Fraktion bei 10 Torr ließ sich **1** (49–54°C) von **5f** und **6** (29–32°C) abtrennen. Längeres Kochen unter Rückfluß (bis 60 h) brachte keine Verbesserung der Produktverteilung. Die Badtemp. darf 80°C nicht übersteigen, denn beim Versuch der Trennung von **5f** und **6** durch Destillation in einer 1-m-Silbermantel-Drehbandkolonne erfolgte bei 90°C Badtemp. rasche H₂S-Entwicklung unter Bildung einer gelartigen Substanz.

C₁₀H₂₆B₂N₂S₂ (260.1) Ber. C 46.18 H 10.08 B 8.31 N 10.77

Gef. C 42.98 H 9.35 B 8.0 N 10.04

Ermittlung der Produktverteilung bei der Aminolyse von 1

a) 3.85 ml **1** (4.44 g, 30 mmol) wurden in 310 ml (29.5 ml bzw. 3.17 ml) Ether gelöst (entsprechend 1-, 10- und 50proz. Lösungen). Bei –70°C wurden sodann 1.33 ml (0.930 g, 30 mmol) Methylamin unter Rühren hinzukondensiert. Dabei fielen sofort farblose Kristalle aus. Nach 48 h Kochen unter Rückfluß lag eine fast klare Lösung vor. Nach Abdestillieren des Ethers wurde alles Flüchtige bei 10 Torr abdestilliert und das Gesamtdestillat ¹H-NMR-spektroskopisch in CH₂Cl₂-Lösung untersucht. Als Rückstand verblieb reiner Schwefel. Die Produktverteilung vor und nach der Destillation war praktisch gleich.

Im ¹¹B-NMR-Spektrum zeigten Signale bei –70.2, –48.5 und –39.2 sowie –53.7 ppm die Verbindungen **1**, **3b** und **2b** an. Der Anteil an **4b** war zu gering, um im ¹¹B-NMR-Spektrum ein eindeutiges Signal zu liefern. Seine ¹H-NMR-Signale bei –0.43 und –2.85 ppm waren jedoch gut zu vermessen. Alle übrigen NMR-Daten finden sich in Tab. 2. Aus den integrierten Flächen ließen sich die Molverhältnisse der Produkte leicht berechnen. Der Anteil an entstandenem CH₃NH₂ · H₂S, das beim Rückflußkochen entweicht, folgt aus der Differenz des gefundenen CH₃B:CH₃N-Verhältnisses.

b) Analog zu a) wurden 3.85 ml **1** (4.44 g, 30 mmol) mit 30 mmol NH₃, gelöst in Ether, bei –70°C umgesetzt. Der gebildete Niederschlag ging bei ≈ –10°C in Lösung. Es wurde nun 1 h unter Rückfluß gekocht. Die Ausbeutebestimmung an **1**, **2a**, **3a** und **4a** erfolgte auf Grund der Intensität der CH₃B-NMR-Signale.

Reaktion von 1 mit CH₃B(NHCH₃)₂: Bei –70°C vereinigte man 1.5 g **1** (10 mmol) in 20 ml Ether mit 0.85 g CH₃B(NHCH₃)₂ (10 mmol) in 10 ml Ether. Unter Nebelbildung entstand ein farbloser Niederschlag. Nach dem Auftauen verjagte man den Ether und zersetzte das Produkt bei 80–90°C i. Hochvak. Dabei destillierte ein Produktgemisch aus **2b**, **3b** und **4b** in eine auf –198°C gekühlte Falle. Gemäß ¹H-NMR-Spektrum lagen **2b**:**3b**:**4b** im Molverhältnis 76.0:18.5:5.5 vor.

Umsetzung von 1 mit Ethylamin: Wie bei der Darstellung von **2b/3b** versetzte man 3.85 ml **1** (30 mmol) in 25 ml Ether bei –70°C unter Rühren mit 1.98 ml (30 mmol) Ethylamin. Es bildete sich sofort ein Niederschlag. Bei Raumtemp. lag eine klare Lösung vor; aus ihr schied sich beim Rückflußkochen wenig Unlösliches ab. Nach 2 h wurde der Ether verjagt und das Unlösliche von zähflüssigem Rückstand getrennt. Nach NMR-spektroskopischer Untersuchung lag **1** neben **2c** und **5c** im Molverhältnis 25:70:5 vor. Der **5c**-Anteil sank im Laufe einer Woche um ≈ 40%. Eine Auftrennung in reine Verbindungen gelang durch Destillation nicht. Die NMR-Daten finden sich in Tab. 2.

Tab. 2. NMR-Daten der Heterocyclen 2, 3 und 4 sowie der Boran-Derivate 5 und 7

Verbindung	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a)}$ [ppm]	$\delta^{14}\text{N}^{\text{b)}$ [ppm]	CH_3B	$\delta^1\text{H}^{\text{c)}$ [ppm] RN	HN	HS	Lösungs- mittel
2a	-53.6	+226	-0.80	-	-	-	3a Ether
	-53.8	-	-0.77	-	-	-	
2b	-54.2	+237	-0.79	-3.07	-	-	CH_2Cl_2
	-53.7	-	-0.81	-3.11	-	-	
2c	-53.8	-	-0.78	-3.45 (q) -1.12 (t)	-	-	Ether
2e	-54.6	-	-0.59	-7.20 (m)	-	-	Ether CH_2Cl_2
	-54.8	-	-0.58	-6.93 -7.52 (m)	-	-	
3a	-36.6(1)	-	-0.40(1)	-	-	-	2a Ether
	-48.6(2)	+250	-0.63(2)	-	-	-	
3b	-39.3(1)	-	-0.63(1)	-2.99(2)	-	-	CH_2Cl_2
	-48.2(2)	+242	-0.72(2)	-	-	-	
4a	-34.5	-	-0.25	-	-	-	Ether
4b	-36.0	-	-0.45	-2.85	-	-	CH_2Cl_2
5c	-42.5	-	-0.42	-3.44 (q) -1.11 (t)	-	-	Ether
	-	-	-	-	-	-	
5d	-42.0	+264	-0.43 -0.48	-3.35 (sept) -1.11 (d)	-4.03	-0.9	-
5f^{e)}	-41.4	+243	-0.45 ^{d)} -0.48	-1.24 ^{d)} -1.27	-4.17	-0.83 ^{d)} -0.98	CH_2Cl_2
	-	-	-	-	-	-	
7^{e)}	-41.4	-	-0.60	-1.22 -1.30	-4.83	-	CH_2Cl_2
	-	-	-	-	-	-	

^{a)} Standard: extern, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

^{b)} Standard: extern, gesättigte NaNO_3 -Lösung.

^{c)} Standard: intern, TMS.

^{d)} Koaleszenztemperatur: 62°C.

^{e)} Diese und die NMR-Daten von $\text{CH}_3\text{B}(\text{SH})\text{NR}_2$ werden an anderer Stelle diskutiert.

(*Isopropylamino*)mercaptomethylboran (**5d**): Wie vorstehend wurden 5.0 ml l (39 mmol) in 20 ml Ether mit 2.63 g Isopropylamin (39.6 mmol) in 5 ml Ether bei -70°C umgesetzt. H_2S -Entwicklung setzte insbesondere beim Kochen unter Rückfluß ein. Wenig Unlösliches wurde abgetrennt¹⁸⁾. Die NMR-Analyse führte zu einem Signalflächenverhältnis von 1:2d:5d = $\approx 50:\approx 20:\approx 30$. Die fraktionierte Destillation über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen bei 15 Torr lieferte bei 24°C 0.89 g **5d**. Die Reinheit von **5d** ist nur durch das eindeutige ^1H -NMR-Spektrum gesichert.

¹⁸⁾ Erhitzt man dieses Material, dann wird es gelb und zeigt danach die ^1H -NMR-Signale von **5d**. Möglicherweise handelt es sich daher um $[\text{CH}_3\text{B}(\text{SSH})\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2]_2$, das unter Schwefelabspaltung in **5d** übergeht.