

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

111. Jahrg. Nr. 3

S. 823 – 1232

Redox-Reaktionen mit Iodboranen, XVII<sup>1)</sup>

## Darstellung und Eigenschaften von Derivaten des $\Delta^3$ -1,2,5-Thiadiborolens

Walter Siebert\*, Roland Full, Joseph Edwin und Klemens Kinberger

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Lahnberge, D-3550 Marburg

Eingegangen am 13. Mai 1977

Addition von  $\text{BI}_3$  an 3-Hexin ergibt ein *cis/trans*-Gemisch von 3-Diiodboryl-4-iod-3-hexen (**3**), das mit  $(\text{IBS})_3$  zum 2,5-Diiodthiadiborolen **2a** reagiert. In **2a** lassen sich die B–I-Funktionen durch  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $(\text{CH}_3\text{S})_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  unter Bildung der entsprechenden Derivate **2b–h** substituieren. Mit Ausnahme von **2a** und **b** liegen die Verbindungen monomer vor. NMR-, IR- und MS-Daten von **2a–h** werden mitgeteilt.

Redox Studies on Iodoboranes, XVII<sup>1)</sup>

Synthesis and Properties of Derivatives of  $\Delta^3$ -1,2,5-Thiadiborolene

Addition of  $\text{BI}_3$  to 3-hexyne yields a *cis/trans* mixture of 3-diiodoboryl-4-iodo-3-hexene which reacts with  $(\text{IBS})_3$  to form the 2,5-diiodothiadiborolene **2a**. In **2a** the B–I functions are substituted by  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{ICl}$ ,  $(\text{CH}_3\text{S})_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , and  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  with formation of the corresponding derivatives **2b–h**. With the exception of **2a** and **b** the compounds are monomeric. NMR, IR, and MS data of **2a–h** are reported.

Fünfgliedrige Diboraheterocyclen weisen im allgemeinen eine höhere Bildungstendenz und thermische Stabilität als entsprechende Sechsringe auf. Dies wird durch Untersuchungen an Trichalkogenadiborolanen<sup>2,3)</sup>  $[(\text{XB})_2\text{S}_3, (\text{XB})_2\text{Se}_3]$  sowie an den Bor-Stickstoff-

<sup>1)</sup> XVI. Mitteil.: W. Siebert, R. Full, Th. Renk und A. Ospici, Z. Anorg. Allg. Chem. **418**, 273 (1975).

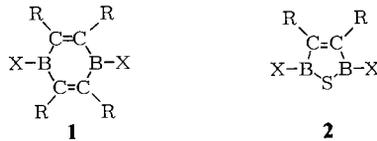
<sup>2)</sup> W. Siebert, Habilitationsschrift, Univ. Würzburg 1971; M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. **102**, 1752 (1969).

<sup>3)</sup> W. Siebert und F. Riegel, Chem. Ber. **106**, 1012 (1973).

Chem. Ber. **111**, 823–831 (1978)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1978

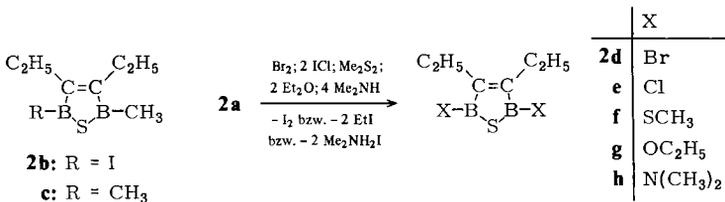
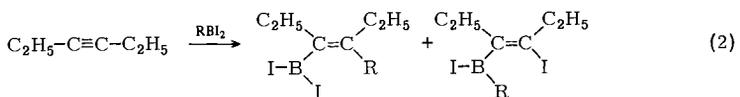
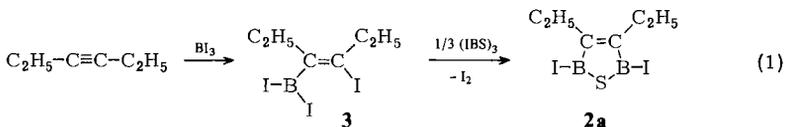
Heterocyklen<sup>4)</sup> Triazadiborolidin und Tetraazadiborin belegt. Auch bei den Bor-Kohlenstoff-Cyclen ist das  $\Delta^2$ -1,3-Diborolen gegenüber dem 1,4-Diborin **1** begünstigt. Letzteres weist eine vom Bor-ständigen Substituenten abhängige Labilität auf: das Difluor-Derivat<sup>5)</sup> polymerisiert oberhalb 0°C; die Diethyl-Verbindung<sup>6)</sup> stabilisiert sich durch Valenzisomerisierung zum *nido*-Tetracarbahexaboran-6.



Ersetzt man in **1** formal eine Olefin-Gruppierung durch Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor, so sollte man zu neuen Heterocyklen gelangen, deren Stabilitätsverhältnisse und Ligandeneigenschaften von Interesse sind. Im Rahmen unserer Studien über Diboraheterocyklen berichten wir im folgenden über Derivate des  $\Delta^3$ -1,2,5-Thiadiborolens **2**.

### Präparative Ergebnisse

Für die Synthese von **2** haben wir Redox-Reaktionen mit Iodboranen zur Knüpfung von B–C-Bindungen analog der Umsetzung<sup>7)</sup> von 1,2-Diiodbenzol mit Triiodboran und Triiodborthiin, die zum Benzothiadiborolen führt, angewandt. Das aus 3-Hexin und BI<sub>3</sub> quantitativ gebildete *cis/trans*-Gemisch des 3-Diiodboryl-4-iod-hexens **3** setzt sich in siedendem Hexan mit (IBS)<sub>3</sub> unter Cyclisierung zu **2a** und Iod um<sup>1)</sup>.



<sup>4)</sup> D. Nölle und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **27**, 1425 (1972); D. Nölle, H. Nöth und W. Winterstein, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 235 (1974).

<sup>5)</sup> P. L. Timms, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4585 (1968).

<sup>6)</sup> P. Binger, Tetrahedron Lett. **1966**, 2675.

<sup>7)</sup> B. Asgarouladi, R. Full, K.-J. Schaper und W. Siebert, Chem. Ber. **107**, 34 (1974).

Eine Übertragung dieses Synthesepinzips auf Organyldiiodborane ist wegen der im ersten Schritt ablaufenden Konkurrenzreaktionen<sup>8)</sup> einer Iodo- und Organoborierung des Hexins ( $\approx 1:4$  bei  $R = CH_3$ ) nach Gl. (2) nicht zur Darstellung von **2b** geeignet<sup>9)</sup>. Diese unsymmetrisch substituierte Verbindung wird aus **2a** und Tetramethylstannan erhalten<sup>10)</sup>.

Überschüssiges  $(CH_3)_4Sn$  reagiert mit **2a** bzw. **b** zum Dimethyl-Derivat **2c**, das nur sehr schwierig vom  $(CH_3)_3SnI$  abgetrennt werden kann. **2c** ist jedoch problemlos aus  $(CH_3)_4Sn$  und der Dibrom-Verbindung **2d** darstellbar, letztere wiederum durch oxidative Substitution von **2a** mit Brom. Analog entstehen mit  $ICl$  bzw.  $(CH_3S)_2$  die Cl- bzw.  $CH_3S$ -Derivate **2e** und **f**. Mittels Etherspaltung und Umsetzung mit Dimethylamin werden **2g** und **h** erhalten. Versuche zur Synthese des Difluor- sowie des Dihydro-Derivates ausgehend von **2a** bzw. **d** und  $AsF_3$  sowie  $LiBH_4$  verliefen infolge von Ringspaltung negativ.

Die dargestellten Thiadiborolen-Derivate sind stark hydrolyseempfindlich, aber im Vakuum unzersetzt destillierbar bzw. sublimierbar. Auffällig ist der große Schmelzpunktsunterschied zwischen **2a** ( $115-117^\circ C$ ) und **2d** ( $24-26^\circ C$ ), was auf Assoziation von **2a** durch Ausbildung von Donor-Akzeptor-Bindungen hinweist. Als Vier-Elektronen-Donatoren setzen sich die Thiadiborolene mit  $Fe_2(CO)_9$  zu hydrolytisch wenig empfindlichen und deshalb analytisch gut charakterisierbaren Tricarbonyleisen-Komplexen<sup>11)</sup> um.

## Spektren und Konstitutionen

<sup>1</sup>H-NMR: In den Protonenresonanzspektren findet man die Triplet/Quartett-Muster für die beiden äquivalenten Ethylgruppen in den 3,4-Positionen (s. Tab. 1). Da **2a** in einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht vorliegt, treten keine unterschiedlichen Signale für

Tab. 1. <sup>1</sup>H- und <sup>11</sup>B-NMR-Daten der Thiadiborolene **2a** – **h**,  $\delta^1H$  rel. TMS,  $\delta^{11}B$  rel. ext.  $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$

	X	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	B–X	<sup>11</sup> B
<b>2a</b>	I <sup>b)</sup>	1.12	2.51	–	52.5 (66.0) <sup>a)</sup>
<b>2b</b>	CH <sub>3</sub> , I <sup>b)</sup>	1.25; 1.05	2.64; 2.40	1.28	70.5 (75.6) <sup>a)</sup> 47.1 (51.4) <sup>a)</sup> 12.5
<b>2c</b>	CH <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	0.87	2.30	0.99	66.0
<b>2d</b>	Br <sup>b)</sup>	1.07	2.46	–	65.4
<b>2e</b>	Cl <sup>c)</sup>	1.04	2.39	–	66.4
<b>2f</b>	SCH <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	1.04	2.30	2.46	65.8
<b>2g</b>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>c)</sup>	0.88	2.16	4.16; 1.26	47.6
<b>2h</b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	0.99	2.40	3.02	42.0

<sup>a)</sup> Bei  $90^\circ C$  in Toluol.

<sup>b)</sup> In  $CCl_4/CDCl_3$ .

<sup>c)</sup> In  $CDCl_3$ .

<sup>8)</sup> M. F. Lappert und B. Prokai, J. Organomet. 1, 384 (1964).

<sup>9)</sup> R. Full, Dissertation, Univ. Würzburg 1976.

<sup>10)</sup> K. Kinberger, Dissertation, Univ. Würzburg 1976.

<sup>11)</sup> W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger und C. Krüger, J. Organomet. Chem. 131, 1 (1977).

das Monomere/Dimere auf. Im Falle von **2b** ist das  $C_2B_2S$ -Gerüst jedoch verschieden substituiert, so daß zwei Triplett- und Quartett-Signalgruppen anzutreffen sind. Ein Singulett für die  $(CH_3)_2N$ -Protonen in **2h** zeigt eine freie Rotation um die N–B-Bindung an. Durch Tieftemperaturuntersuchungen konnte festgestellt werden, daß bei  $-83^\circ C$  zwei Signale (Linienabstand 4 Hz) auftreten, die bei  $-63^\circ C$  koaleszieren. Mit Hilfe dieser Werte wurde nach der Eyring-Gleichung die Freie Enthalpie der Aktivierung des Rotationsprozesses zu 11.2 kcal/mol bestimmt.

Im temperaturabhängigen  $^{11}B$ -NMR-Spektrum von **2a** ist ein sukzessives Wandern des Signals von 52.5 nach 66.0 ppm bei Temperaturerhöhung auf  $90^\circ C$  zu beobachten. Für **2b** findet man drei Signale, die durch das Vorliegen von monomerem und dimerem Produkt bedingt sind. Dabei entspricht das Signal bei 12.5 ppm den beiden  $sp^3$ -hybridisierten B-Atomen des Dimeren, das Tieffeldsignal bei 70.5 dem methylsubstituierten Boratom im Monomeren und Dimeren. Das dritte Signal bei 47.1 ppm ordnen wir der BI-Gruppe im monomeren **2b** zu. Bei höherer Temperatur verschwindet das Hochfeldsignal als Folge der Dissoziation in Monomere mit den Resonanzen bei 75.6 und 51.4 ppm. Die  $\delta$ - $^{11}B$ -Werte von **2a** und **b** (Tab. 1) sind im Gegensatz zu **2c–h** konzentrationsabhängig.

*IR-Spektren:* Die Derivate von **2** zeigen im Bereich von  $2970–2870\text{ cm}^{-1}$  die CH-Valenzschwingungen. Die antisymmetrischen Bor-Halogen-Streckschwingungen erscheinen als die intensivsten Banden des Spektrums im Bereich zwischen  $1000$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  und werden durch einen mittelstarken Begleiter oder eine Schulter ausgewiesen, die als Folge der Isotopenverteilung des Bors als charakteristisch für BX-Valenzschwingungen sind. Die teilweise schwachen C=C-Banden der Thiadiborolen-Derivate liegen unter  $1550\text{ cm}^{-1}$  und deuten somit  $\pi$ -Bindungsanteile innerhalb der BC-Bindung an. Ihre Zuordnung kann ohne Schwierigkeiten erfolgen, da in den Spektren zwischen  $1500$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  keine anderen Banden störend in Erscheinung treten. Innerhalb der Reihe der Halogen-Verbindungen findet man beim Übergang vom Iod- über Brom- zum Chlor-Derivat jeweils ein Ansteigen von  $\nu_{C=C}$  um ungefähr 10 Wellenzahlen (Tab. 2). Diese Änderung der

Tab. 2. IR-Daten einiger Derivate **2** im  $\nu_{CC}$ - und  $\nu_{BX}$ -Bereich

	X	$\nu_{CC}$	$\nu_{as}BX$	$\nu_s BX$	
<b>2a</b>	I	1536 (w)	790 (st)		a, c)
<b>2d</b>	Br	1548 (m)	815 (st)		a, b)
<b>2e</b>	Cl	1557 (m)	982 (st)		a, b)
<b>2c</b>	$CH_3$	1535 (m)	1110 (m)		a, c)
<b>2h</b>	$N(CH_3)_2$	1533 (w)	1503 (sst)	1404 (w)	a)
		1533 (st)	1505 (w)	1406 (st)	d)

a) In  $C_2Cl_4$ .

b) Film.

c) Nujol.

d) Raman-Werte.

C=C-Valenzschwingung mit dem Bor-Halogen-Substituenten könnte einerseits als unterschiedliche Wechselwirkung des Bors mit den  $\pi$ -Elektronen in Abhängigkeit von seiner Lewis-Acidität interpretiert werden, andererseits kann hierfür auch ein Masseneffekt verantwortlich sein.

Die BN-Valenzschwingungen erscheinen in **2h** als intensive Banden bei 1503 und 1404  $\text{cm}^{-1}$ , wobei die Identifizierung der längerwelligen, die von einer anderen Bande überlagert wird, mit Hilfe des Raman-Spektrums gelingt. Man findet  $\nu_{\text{as}}\text{BN}$  als schwache Bande bei 1505  $\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_{\text{s}}\text{BN}$  als starke Bande bei 1406  $\text{cm}^{-1}$ . Von der Lage der antisymmetrischen BN-Valenzschwingung kann somit auf einen Rückbindungsanteil innerhalb der BN-Bindung geschlossen werden.

*MS-Spektren:* Von allen Thiadiborolen-Derivaten werden bei 70 eV die jeweiligen Molekül-Ionen  $\text{M}^{\oplus}$  erhalten, die bei der Iod- und Amino-Verbindung mit relativen Intensitäten von über 90% auftreten. Die Massenspektren von **2a** und **b** geben keinen Hinweis auf das Vorliegen von Dimeren. Ein Bruchstück-Ion, das allen Spektren gemeinsam ist und z. T. in sehr hohen relativen Intensitäten auftritt, kommt durch Abspaltung einer XBS-Gruppe aus dem Molekül-Ion zustande und kann als Derivat des Boracyclopropens aufgefaßt werden, wenn man acyclische Strukturen unberücksichtigt läßt. Aus diesem Fragment entsteht durch Verlust des Bor-ständigen Substituenten X das Bruchstück  $m/e = 93$   $[(\text{EtC})_2\text{B}]$ , das ebenfalls in allen Spektren erscheint.

Tab. 3. Rel. Intensitäten der Fragmente  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C})_2\text{BX}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C})_2\text{B}$  in den Massenspektren von **2a–h** (70 eV)

Fragment	<b>2a</b> X = I	<b>2d</b> Br	<b>2e</b> Cl	<b>2c</b> CH <sub>3</sub>	<b>2g</b> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>2h</b> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{C})_2\text{BX}$	11	51	63	100	68	59
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{C})_2\text{B}$	95	62	48	22	4	4

*Konstitutionen:* Aus Molmassebestimmungen<sup>1)</sup> und <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopischen Daten wurde für **2a** in Lösung ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht angenommen. Die röntgenographische Untersuchung<sup>12)</sup> bestätigt das Vorliegen von Dimeren im Kristall. Aus der Assoziation zweier Moleküle in der Elementarzelle über zwei B–S-Bindungen resultiert ein ebener Vierring mit alternierenden Bor- und Schwefelatomen. Der Thiadiborolenring enthält somit  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}^3$ -hybridisierte B-Atome, die ebenso wie das Schwefelatom, die beiden Ring- und Methylen-Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, die gegen die Vierring-Ebene um 106° geneigt ist.

Von dem Dimethylamino-Derivat **2h** wurde eine Röntgenstrukturanalyse<sup>11)</sup> angefertigt, um einen Einblick in die Geometrie eines monomeren Thiadiborolens zu erhalten. In dem planaren Ring liegen lange B–C- (1.590 Å) und B–S-Abstände (1.844 Å) vor; das C<sub>2</sub>N-Gerüst befindet sich in der Thiadiborolenebene. Die Ringwinkel betragen BCC 113.8°, BSB 91.7° und CBS 110.4°.

## Diskussion

Die 1,2,5-Thiadiborolene **2** bestehen aus einer Kombination von Molekülteilen, die einerseits ausgeprägte Donoreigenschaften, andererseits elektrophile Zentren aufweisen. Aus diesem Grunde stellt **2** sowohl von den Bindungsverhältnissen als auch von den sich daraus ergebenden Reaktionsmöglichkeiten her einen interessanten Vertreter der Diboraheterocyclen dar. Von dem C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>S-Heterocyclen sind schon die bicyclischen Verbindungen

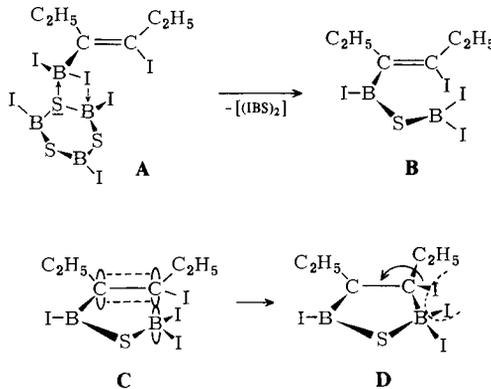
<sup>12)</sup> F. Zettler, H. Hess, W. Siebert und R. Full, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 285 (1976).

4 und 5 bekannt <sup>7)</sup>, in denen die Doppelbindung des Thiadiborolens in dem aromatischen Ringsystem verankert ist, was in komplexchemischer Hinsicht gravierende Unterschiede zu 2 hervorruft.



Für die Synthese von 4 ( $X = I$ ) aus 1,2-Diiodbenzol,  $BI_3$  und  $(IBS)_3$  haben wir einen Bildungsmechanismus diskutiert, der das Zwischenprodukt 1-Diiodboryl-2-iodbenzol beinhaltet <sup>13)</sup>. Dieses bisher weder isolierte noch spektroskopisch nachgewiesene erste Reaktionsprodukt sollte mit  $(IBS)_3$  ein offenes Diborylsulfan-Derivat bilden, aus dem unter  $I_2$ -Abspaltung die Cyclisierung zu 4 ( $X = I$ ) erfolgt.

Einen analogen Reaktionsablauf postulieren wir für die Synthese von 2a aus dem isolierten 3 und  $(IBS)_3$ . Als erster Schritt darf ein elektrophiler Angriff der  $BI_2$ -Gruppe auf ein S-Atom des  $(IBS)_3$  angenommen werden. Die intermolekulare Wechselwirkung läßt sich mit einem Vierzentren-Übergangszustand A beschreiben, aus dem ein reaktives Diborylsulfan-Derivat B und formal dimeres  $(IBS)_2$  entstehen. Nimmt man als entscheidenden Schritt dieser Stufe einen elektrophilen Angriff des endständigen Bors an dem  $\pi$ -System der Doppelbindung an ( $C \rightarrow D$ ), so sollten sowohl das *cis*- als auch das *trans*-Isomere zur  $I_2$ -Eliminierung und Cyclisierung befähigt sein.



<sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen <sup>9)</sup> an dem aus 3 durch Acetylyse <sup>14)</sup> erhaltenen 3-Iod-3-hexen haben ergeben, daß 30–40% *cis*- und 60–70% *trans*-Isomeres vorliegen. Aus diesem Befund und den erhaltenen Ausbeuten an 2a darf man folgern, daß 2a nicht allein aus dem *cis*-Isomeren 3 entsteht. Wahrscheinlich reagiert auch das aus *trans*-3 und  $(IBS)_3$  gebildete Diborylsulfan in geringem Umfang zu 2a, bevorzugt jedoch intermolekular unter Iodeliminierung und Polymerbildung weiter.

<sup>13)</sup> W. Siebert, K.-J. Schaper und B. Asgarouladi, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 642 (1974).

<sup>14)</sup> J. R. Blackborrow, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1973**, 1989; J. Organomet. Chem. **128**, 161 (1977).

Die treibende Kraft zur Cyclisierung wie zur Polymerbildung beruht auf Wechselwirkungen zwischen entgegengesetzt polarisierten Iodatomen ( $C - I$  und  $B - I$ ) in den Diborylsulfan-Zwischenstufen (vgl. hierzu die Dehalogenierung von cyclischen und acyclischen Dibromalkanen mit Iodid<sup>15)</sup>).

Um Informationen über die sterischen und elektronischen Einflüsse der Alkinsubstituenten auf die Bildung des Thiadiborolens zu erhalten, wurden Acetylen, Propin, 1-Butin, 2-Butin und Tolan in die Redoxumsetzung eingesetzt. Als Hauptreaktion tritt dabei Polymerisation der Alkine auf. Nur im Falle des 2-Butin ließ sich das entsprechende Diiodthiadiborolen mit  $\approx 3\%$  Ausbeute isolieren (charakterisiert als  $Fe(CO)_3$ -Komplex)<sup>16)</sup>.

Die chemischen Eigenschaften der Benzo- und Thienothiadiborolene **4** und **5** werden im wesentlichen durch die Diborylsulfan-Gruppe geprägt<sup>7)</sup>. Im Vergleich dazu weisen 3,4-Diethylthiadiborolene **2** mit der isolierten Doppelbindung ein weiteres reaktives Zentrum auf, so daß sich insgesamt für **2a** fünf Reaktionsmöglichkeiten ergeben: a) Substitution des Bor-ständigen Iods, b) Bildung von Donor-Akzeptor-Verbindungen, c) Substitution der Sulfanbrücke, d) Reaktionen an der Doppelbindung und e) Funktion als Ligand in Übergangsmetall-Komplexen.

Die zu a) durchgeführten Untersuchungen erfolgen nach den in der Bor-Chemie üblichen Reaktionen<sup>2, 17)</sup>: die  $B - I$ -Funktion in **2a** läßt sich aufgrund des hohen Reduktionspotentials (vergleichbar mit HI) und der geringen Bindungsenergie unter Bildung von **2b-h** substituieren. Es ist aber bisher infolge von Ringspaltung nicht gelungen, das Difluorthiadiborolen aus **2a** und  $AsF_3$  darzustellen. Dieser Befund steht in Einklang mit den negativ verlaufenen Versuchen zur Synthese von Fluorthioboranen<sup>18)</sup>. Fluortrithiadiborolanen<sup>2)</sup> und Fluorborthiinen<sup>18)</sup>. Erst wenn der Thiadiborolen-Ring durch das  $Fe(CO)_3$ -Fragment stabilisiert ist, läßt sich ein Iodatom austauschen<sup>11)</sup>.

Die Fähigkeit der  $\Delta^3$ -1,2,5-Thiadiborolene, als Liganden in Übergangsmetall-Komplexen zu fungieren, gehört ohne Zweifel zu den interessanten Eigenschaften dieses Heterocyclus. Das Syntheseprinzip für Metallkomplexe beruht auf der thermisch bzw. photochemisch induzierten Verdrängung von CO-Gruppen in Metallcarbonylen des Chroms<sup>19)</sup>, Molybdäns<sup>19)</sup>, Mangans<sup>20)</sup>, Eisens<sup>11, 21, 22)</sup>, Cobalts<sup>9, 23)</sup> und Nickels<sup>24)</sup>, wobei Einkern- (Halbsandwich- und Sandwichverbindungen) und Zweikern-Komplexe (Tripeldecker-Verbindungen) entstehen.

In diesen Komplexen liegt formal das zu Thiophen isoelektronische Thiadiborolen-Dianion vor. Bisher sind Versuche zur Reduktion von **2d** mit Alkalimetallen unter Bildung

<sup>15)</sup> J. Hine und W. H. Brader jr., J. Am. Chem. Soc. **77**, 361 (1955).

<sup>16)</sup> H. J. Schmidt, unveröffentlichte Ergebnisse, Univ. Marburg 1977.

<sup>17)</sup> W. Siebert, Chem.-Ztg. **98**, 479 (1974).

<sup>18)</sup> E. Wiberg und W. Sturm, Angew. Chem. **67**, 483 (1955).

<sup>19)</sup> K. Kinberger und W. Siebert, Chem. Ber. **111**, 356 (1978).

<sup>20)</sup> W. Siebert und K. Kinberger, Angew. Chem. **88**, 451 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 434 (1976).

<sup>21)</sup> W. Siebert, G. Augustin, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Angew. Chem. **87**, 286 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 262 (1975).

<sup>22)</sup> W. Siebert, Th. Renk, K. Kinberger, M. Bochmann und C. Krüger, Angew. Chem. **88**, 850 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 779 (1976).

<sup>23)</sup> W. Siebert und W. Rothermel, Angew. Chem. **89**, 346 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 333 (1977).

<sup>24)</sup> W. Siebert, R. Full, C. Krüger und Y.-H. Tsay, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 203 (1976).

des aromatischen Systems negativ verlaufen. Die  $\pi$ -Elektronenladung in  $C_2B_2S^{2-}$  und anderen anionischen Bor-Heterocyclen relativ zum Cyclopentadienyl-Anion ist kürzlich von Hoffmann<sup>25)</sup> berechnet worden.

Herrn Dr. K. Steinbach und Herrn A. Mbonimana danken wir für die Aufnahme der Massen- und NMR-Spektren. Diese Untersuchungen wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer  $N_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren über Molekularsieben getrocknet und mit  $N_2$  gesättigt. — Kernresonanzspektren: Varian XL 100, A 60 und T 60. — Massenspektren: Gerät CH 7 der Firma MAT, Bremen. — Infrarotspektren: Perkin Elmer 457. — Die Darstellung der Ausgangsverbindungen  $BI_3$ <sup>26)</sup>,  $(IBS)_3$ <sup>27)</sup> und **2a**<sup>1)</sup> erfolgte nach Literaturvorschrift.

**3-Diiodboryl-4-iod-3-hexen (3)**: Zu 7.6 g (19.4 mmol)  $BI_3$  in 20 ml Cyclohexan werden bei  $-15^\circ C$  1.59 g (19.4 mmol) 3-Hexin in 10 ml Cyclohexan getropft. Die Addition tritt sofort ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird bei  $71^\circ C/0.02$  Torr destilliert. Ausb. 7.5 g (82%). —  $^1H$ -NMR:  $\delta = 2.60$  (q, 2); 2.14 (q, 2); 1.20 (t, 3); 1.07 (t, 3). —  $^{11}B$ -NMR:  $\delta = 40.6$ . — IR:  $\nu_{C=C} = 1610\text{ cm}^{-1}$ .

$C_6H_{10}BI_3$  (473.7) Ber. I 80.3 Gef. I 79.9 Molmasse 474 (MS)

**Acetolyse von 3**: Aus 3.4 g (8.7 mmol)  $BI_3$  in 10 ml Cyclohexan und 0.63 g (7.7 mmol) 3-Hexin in 10 ml Cyclohexan wird **3** dargestellt und mit 1.65 g (26.2 mmol) Essigsäure (96 proz.) in 3 ml Cyclohexan versetzt. Durch Anlegen eines geringen Vakuums wird HI aus dem Reaktionsgefäß entfernt. Das gelbliche *cis/trans*-Gemisch von 3-Iod-3-hexen zeigt im  $^1H$ -NMR zwei Triplets bei  $\delta = 5.17$  und 5.83 im Verhältnis von  $\approx 2:3$ . Das bei  $61^\circ C/26$  Torr destillierte 3-Iod-3-hexen ergibt im Massenspektrum (70 eV) den Molekülpeak  $m/e = 210$  (18).

**Umsetzung von 3-Hexin mit  $CH_3BI_2$** : Unter Eiskühlung werden 0.91 g (11.1 mmol) 3-Hexin in 10 ml  $CS_2$  zu 3.1 g (11.1 mmol)  $CH_3BI_2$  in 10 ml  $CS_2$  getropft. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt bei  $\delta = 1.62$  ( $C-CH_3$ ) und 0.50 ppm ( $B-CH_3$ ) zwei Signale im Verhältnis  $\approx 4:1$ .

**3,4-Diethyl-2-iod-5-methyl- $A^3$ -1,2,5-thiadiborolen (2b)**: 4.48 g (11.5 mmol) **2a**<sup>1)</sup> und 2.06 g (11.5 mmol)  $(CH_3)_4Sn$  werden 3 h in 20 ml  $CS_2$  gerührt. Nach Abziehen des  $CS_2$  und  $(CH_3)_3SnI$  sublimieren bei  $70^\circ C/0.2$  Torr hellgelbe Kristalle, Schmp.  $86^\circ C$ , Ausb. 2.1 g (65%). — IR:  $\nu_{C=C} = 1527$  (w)  $cm^{-1}$ .

$C_7H_{13}B_2IS$  (277.8) Ber. C 30.27 H 4.27

Gef. C 29.98 H 4.18 Molmasse 278 (MS)

**2,5-Dibrom-3,4-diethyl- $A^3$ -1,2,5-thiadiborolen (2d)**: 4.55 g (11.7 mmol) **2a**<sup>1)</sup> werden in 40 ml Pentan suspendiert und 1.87 g (11.7 mmol)  $Br_2$  in 10 ml Pentan zugegeben, wobei in exothermer Reaktion Iod entsteht. Nach Ausfällen des Iods als  $HgI_2$  wird die gelbliche Lösung dekantiert und der Niederschlag mit 30 ml Pentan gewaschen. Die vereinigten Pentan-Lösungen werden eingengt und **2d** bei  $61^\circ C/0.6$  Torr destilliert. Ausb. 2.32 g (67%), Schmp.  $24-26^\circ C$ .

$C_6H_{10}B_2Br_2S$  (295.6) Molmasse 298 (MS, bez. auf  $^{11}B_2$ ,  $^{81}Br_2$ )

Da wegen der extremen Empfindlichkeit keine brauchbaren Analysenwerte erhalten werden konnten, wurde **2d** als  $2d \cdot Fe(CO)_3$ -Komplex<sup>11)</sup> analysiert.

$C_9H_{10}B_2Br_2FeO_3S$  (435.5) Ber. C 24.82 H 2.31 Br 36.71 Gef. C 24.65 H 2.38 Br 36.6

<sup>25)</sup> T. A. Albright und R. Hoffmann, Chem. Ber., im Druck.

<sup>26)</sup> T. Renner, Angew. Chem. 69, 478 (1959).

<sup>27)</sup> M. Schmidt und W. Siebert, Angew. Chem. 78, 607 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 597 (1966).

*3,4-Diethyl-2,5-dimethyl- $\Delta^3$ -1,2,5-thiadiborolen (2c)*: 2.32 g (7.8 mmol) **2d** und 2.8 g (15.6 mmol)  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  werden 8 h in 20 ml  $\text{CS}_2$  gerührt. Nach Abziehen von  $\text{CS}_2$  wird zunächst  $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$  bei  $52^\circ\text{C}/10$  Torr und anschließend **2c** bei  $86^\circ\text{C}/10$  Torr destilliert. Ausb. 0.82 g (63%).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{B}_2\text{S}$  (165.9) Ber. C 57.92 H 9.72  
Gef. C 57.42 H 9.60 Molmasse 166 (MS)

*2,5-Dichlor-3,4-diethyl- $\Delta^3$ -1,2,5-thiadiborolen (2e)*: Zu 2.2 g (5.6 mmol) **2a**<sup>1)</sup> in 20 ml  $\text{CS}_2$  werden 1.83 g (11.3 mmol) Iodchlorid in 10 ml  $\text{CS}_2$  gegeben. Das gebildete Iod wird als  $\text{HgI}_2$  abgetrennt und **2e** bei  $47^\circ\text{C}/1$  Torr destilliert. Ausb. 0.60 g (52%). Wegen der hohen Empfindlichkeit wurde das Produkt als **2e** ·  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Komplex analysiert.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{FeO}_3\text{S}$  (346.2) Ber. C 31.19 H 2.91 Cl 20.46 Gef. C 31.38 H 2.96 Cl 20.5

*3,4-Diethyl-2,5-bis(methylthio)- $\Delta^3$ -1,2,5-thiadiborolen (2f)*: Zu einer Suspension von 1.8 g (4.6 mmol) **2a**<sup>1)</sup> in 10 ml Benzol werden 0.43 g (4.6 mmol)  $(\text{CH}_3\text{S})_2$  gegeben. Nach Abtrennen des Iods als  $\text{HgI}_2$  wird **2f** bei  $57-60^\circ\text{C}/0.03$  Torr destilliert. Ausb. 0.82 g (82%), Schmp.  $55-56^\circ\text{C}$  (Benzol).

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{B}_2\text{S}_3$  (230.0) Ber. C 41.77 H 7.01  
Gef. C 41.47 H 6.75 Molmasse 230 (MS)

*2,5-Diethoxy-3,4-diethyl- $\Delta^3$ -1,2,5-thiadiborolen (2g)*: Zu einer Suspension von 2.3 g (6.0 mmol) **2a**<sup>1)</sup> in 10 ml Benzol werden 0.9 g (12.0 mmol) Diethylether gegeben. Nach 0.5 h werden Benzol und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  abdestilliert und **2g** bei  $38^\circ\text{C}/0.01$  Torr isoliert. Ausb. 1.1 g (84%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{O}_2\text{S}$  (226.0) Ber. C 53.16 H 8.92  
Gef. C 53.37 H 8.88 Molmasse 226 (MS)

*3,4-Diethyl-2,5-bis(dimethylamino)- $\Delta^3$ -1,2,5-thiadiborolen (2h)*: In eine Lösung von 1.4 g (3.6 mmol) **2a**<sup>1)</sup> in 30 ml Benzol werden 0.65 g (14.4 mmol) Dimethylamin unter Eiskühlung einkondensiert. Das gebildete  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{I}^-$  wird abgefrittet und **2h** nach Abziehen des Benzols bei  $80^\circ\text{C}/0.01$  Torr sublimiert. Ausb. 0.60 g (74%), Schmp.  $76-77^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}$  (224.0) Ber. C 53.62 H 9.90 N 12.50  
Gef. C 52.98 H 9.86 N 12.02 Molmasse 224 (MS)

[165/77]