

Umsetzungen von Metall- und Metalloidverbindungen mit mehrfunktionellen Molekülen, XXVI¹⁾

Reaktionen von *N*-Sulfinylverbindungen mit Thioboranen

Anton Meller*, Walter Maringgele und Hartmut Fetzer

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 29. September 1979

Die Reaktion von *N*-Sulfinylaminen mit (Methylthio)organylboranen verläuft quantitativ nach $R-N=S=O + 3 R'_2BSCH_3 \rightarrow RN(BR'_2) - SSCH_3 + CH_3SSCH_3 + [(CH_3)_2B]_2O$ unter Einschlebung der N=S-Doppelbindung in die B-S-Bindung und einer komplexen Redoxreaktion. Die entstehenden (Dimethylboryl)(methylthio)amine sind monomer, der Reaktionsverlauf hängt von sterischen sowie den Effekten reaktiver Nachbargruppen ab. Mit 2-(Sulfinylamino)benzotrinitril entsteht so nach doppelter Einschlebung und Eliminierung von $B(CH_3)_3$ Verbindung **4**, aus *N,N'*-Disulfinyldiaminen mit $CH_3B(SCH_3)_2$ die Ringverbindungen **7**, **8** und **9**, während difunktionelle *N*-Sulfinylamine mit $(CH_3)_2BSCH_3$ die offenkettigen Derivate **5** und **6** ergeben. Aus *N*-Sulfinylsulfonamiden werden mit $(CH_3)_2BSCH_3$ *N*-(Dimethylboryl)-*N*-(methylthio)sulfonamide (**10**) erhalten und mit *N*-Sulfinylbenzamid entsteht die koordinativ dimerisierte Verbindung **12**. Alle Verbindungen wurden analytisch sowie spektroskopisch (MS; NMR: ¹H, ¹¹B, ¹⁹F) charakterisiert. Neue *N*-Sulfinylamine wurden als Ausgangssubstanzen hergestellt.

Reaction of Metal and Metalloid Compounds with Polyfunctional Molecules, XXVI¹⁾

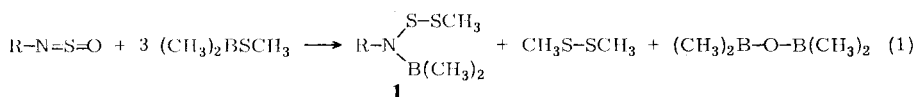
Reactions of *N*-Sulfinyl Compounds with Thioboranes

The reaction of *N*-sulfinylamines with (methylthio)organylboranes proceeds quantitatively according to $R-N=S=O + 3 R'_2BSCH_3 \rightarrow RN(BR'_2) - SSCH_3 + CH_3SSCH_3 + [(CH_3)_2B]_2O$ by insertion of the N=S double bond into the B-S sequence and a complex redox-reaction. The (dimethylboryl)(methylthio)amines formed are monomeric; the course of the reaction depends on steric factors and reactive neighbouring groups. Thus compound **4** is obtained from 2-(sulfinylamino)benzotrinitrile by twofold insertion and subsequent elimination of $B(CH_3)_3$. The ring compounds **7**, **8**, and **9** are formed from *N,N'*-disulfinyldiamines and $CH_3B(SCH_3)_2$ while the open-chain moieties **5** and **6** result from the reaction of difunctional *N*-sulfinylamines with $(CH_3)_2BSCH_3$. From *N*-sulfinylsulfonamides and dimethyl(methylthio)borane *N*-(dimethylboryl)-*N*-(methylthio)sulfonamides (**10**) are obtained, and *N*-sulfinylbenzamide reacts with $(CH_3)_2BSCH_3$ to form the coordinatively dimerized compound **12**. All derivatives were characterized by analytical and spectroscopic (MS; NMR: ¹H, ¹¹B, ¹⁹F) methods. New *N*-sulfinylamines were synthesized as starting materials.

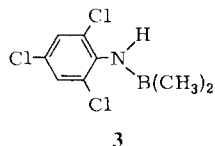
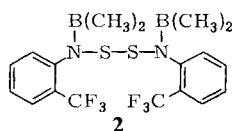
Über Reaktionen von *N*-Sulfinylaminen mit Borverbindungen ist bisher nur wenig bekannt. In $CH_3NSO \cdot BF_3^{2)}$ ist ebenso wie in $[R(R')NSO]^+[BF_4]^{-3)}$ die S=N-Doppelbindung erhalten. Mit anderen Element-Verbindungen wurde eine Einschlebungsv Verbindung, z. B. $C_6H_5\{[(CH_3)_3Sn]N-S(O)N(CH_3)_2$ durch Umsetzung von

C_6H_5NSO mit $(CH_3)_3Sn-N(CH_3)_2$, hergestellt⁴⁾. Bei den Reaktionen von *N*-Sulfinylanilin mit Phenylphosphan⁵⁾ und Phenylarsan⁶⁾ gehen die primär gebildeten Einschleibungsverbindungen der $N=S$ -Sequenz in die Elementwasserstoffbindungen in der Folge in Derivate wie $C_6H_5NH-P(S)(OH)C_6H_5$ oder C_6H_5AsS über. Eigene Versuche, Einschleibungsreaktionen mit Aminoboranderivaten sowie mit $B(SCH_3)_3$ zu erzielen, blieben erfolglos.

Hingegen reagieren *N*-Sulfinylamine schon bei Raumtemperatur mit Dimethyl(methylthio)boran quantitativ nach Gleichung (1), wobei die Einschleibung der $N=S$ -Gruppierung von einer komplexen Redoxreaktion an den Schwefel- und Boratomen begleitet ist. Hierbei werden zwei Methylthiogruppen durch den S^{IV} des *N*-Sulfinylamins zu CH_3S-SCH_3 oxidiert, während gleichzeitig die große Affinität des Sauerstoffs zum Bor die Bildung von Bis(dimethylboryl)oxid bewirkt.



l	R	l	R
a	$t-C_4H_9$	h	$3-ClF_3-C_6H_4$
b	$2-HC\equiv C-C-C_6H_{10}$	i	$4-CF_3-C_6H_4$
c	C_6H_5	j	$4-(CH_3)_2N-C_6H_4$
d	$2-F-C_6H_4$	k	$2-CH_3S-C_6H_4$
e	$4-F-C_6H_4$	l	$4-ClCO-C_6H_4$
f	C_6F_5	m	$4-NO_2-C_6H_4$
g	$2-CF_3-C_6H_4$		

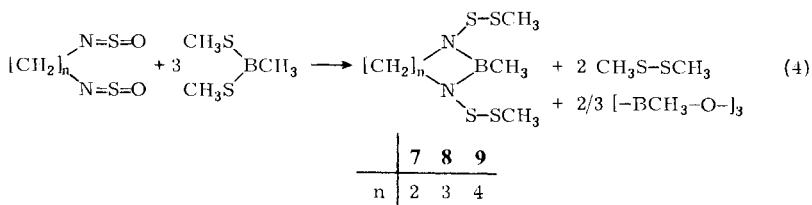
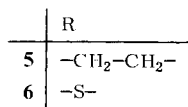
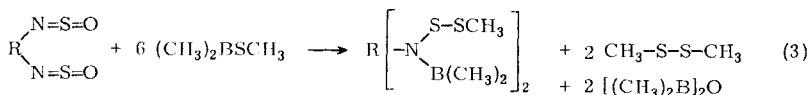
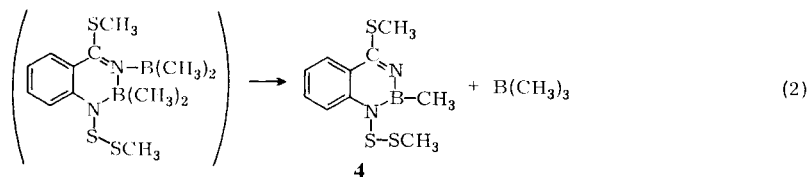


In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß bei der Umsetzung von Thiolen mit *N*-Sulfinylanilin unter anderem die Bildung von Alkylaryldisulfiden und -trisulfiden beobachtet wurde⁷⁾.

Die Verbindungen **1a**–**m** sind farblose Flüssigkeiten. Die Reaktionen nach (1) verlaufen bis auf die Umsetzung zum Derivat **1g** einheitlich. Bei der Darstellung von **1g** tritt als Nebenprodukt die kristalline Verbindung **2** auf, wofür offenbar die starke Raumerfüllung der *o*-ständigen CF_3 -Gruppe ursächlich ist. Daß sterische Faktoren für die gebildeten Produkte eine wichtige Rolle spielen, zeigt auch die Umsetzung von 2,4,6-Trichlor-*N*-sulfinylanilin mit $(CH_3)_2BSCH_3$, bei der das schwefelfreie Aminoboran **3** entsteht.

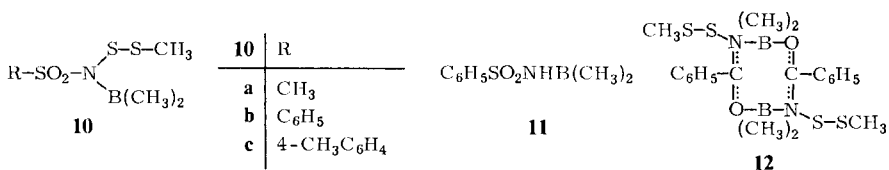
Setzt man Dimethyl(methylthio)boran mit 2-(Sulfinylamino)benzonnitril um, so reagiert nicht nur die *N*-Sulfinylgruppe unter Einschleibung in die $B-S$ -Bindung, sondern auch die Cyangruppe, und nach (2) entsteht dabei unter Eliminierung von $B(CH_3)_3$ 1,2-Dihydro-2-methyl-1-(methylthio)-4-(methylthio)benzo[*d*][1,3,2]diazaborin (**4**).

Setzt man $(CH_3)_2BSCH_3$ mit *N,N'*-Disulfinyldiaminen um, so erhält man nach (3) die entsprechenden *N,N'*-Bis(dimethylboryl)diamine **5**, **6**. Gezielte Ringschlüsse sind durch Reaktion von *N,N'*-Disulfinyldiaminen mit $CH_3B(SCH_3)_2$ möglich, wobei nach (4) 5-, 6- oder 7-Ringverbindungen (**7**–**9**) entstehen.



Die Reaktion nach Gleichung (1) bildet, wenn man von *N*-Sulfinylsulfonamiden ausgeht, auch einen Weg zur Darstellung von neuartigen *N*-borylierten Sulfonamiden⁸⁾. So wurden die Verbindungen **10a–c** hergestellt.

Wie die meisten anderen (außer **1f**) hier beschriebenen *N*-(Dimethylboryl)-*N*-(methylthio)amine zersetzen sich auch die Derivate vom Typ **10** beim Versuch der Vakuumdestillation. Dabei entsteht aus **10b** mit 30% Ausbeute das borylierte Sulfonamid **11**.



Analog ist der Reaktionsweg (1) auch zur Synthese entsprechend substituierter borylierter Carbonamide anwendbar. Ausgehend von *N*-Sulfinylbenzamid und Dimethyl(methylthio)boran wird so *N*-(Dimethylboryl)-*N*-(methylthio)benzamid erhalten, das jedoch aufgrund der ¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren sowie des Massenspektrums als Dimeres **12** vorliegt (siehe hierzu Lit.⁹⁾.

Bemerkenswert ist, daß B(SCH₃)₃ mit keinem der hier eingesetzten Reaktionspartner reagiert. Dies muß durch die symmetrische Ladungsverteilung in Tris(methylthio)boran erklärt werden, wenn man nicht annehmen will, daß die π-Wechselwirkungen zwischen Bor und Schwefel größer sein könnten, als dies aus verlässlichen spektroskopischen Messungen hervorgeht^{10,11)}.

In den Massenspektren zeigen alle untersuchten Verbindungen mit Ausnahme von **12** den Molekülpeak. In den Derivaten **1f**, **7** und **8** enthält sein Isotopenmuster sogar die Basisspitze des Spektrums. Dies geht Hand in Hand mit der thermischen Beständigkeit der Verbindungen, von denen nur **1f** im Vakuum unzersetzt destilliert werden konnte. In den übrigen Massenspektren wird die Basisspitze meist von Ionen wie beispielsweise $[M - SSCH_3]^+$, $[M - SSCH_3 - CH_2]^+$ oder $[M - CH_3SSCH_3]^+$ gebildet. Im Spektrum von **5** findet man neben den Fragmenten dieser offenkettigen Verbindung auch jene der cyclischen Verbindung **7**. Offenbar handelt es sich dabei um einen entsprechenden Ringschluß unter Abspaltung von $B(CH_3)_3$, der unter massenspektrometrischen Bedingungen erfolgt. Von den analytisch nicht charakterisierten Verbindungen **2** und **4** wurde die Zuordnung der Molekülpeaks durch Hochauflösung (peak-matching) bestätigt.

Die chemischen Verschiebungen in den ^{11}B -NMR-Spektren liegen mit $\delta = 50 - 60$ im Erwartungsbereich für die (Monoamino)diorganyl-Derivate bzw. mit δ um 40 für die (Diamino)monoorganyl-Verbindungen (**4**, **7 - 9**). Nur **12** zeigt mit $\delta = 14.1$ eine starke Verschiebung nach höherem Feld, wie dies für die sp^3 -Hybridisierung bei dimeren borylierten Carbonamiden typisch ist⁹⁾.

Die Protonenresonanzspektren zeigen für die meisten der untersuchten Verbindungen die Signale für die $B(CH_3)_2$ - und die SCH_3 -Gruppen als Singulett im Bereich zwischen $\delta = 0.1$ bis 1.0 bzw. 2.25 bis 2.60 . Der Schwerpunkt für die BCH_3 -Gruppierung liegt erwartungsgemäß um $\delta = +0.5$. In einigen Derivaten ist das BCH_3 -Singulett verbreitert und in den Verbindungen **1f**, **g** und **5** zu zwei Signalen gleicher Intensität aufgespalten. Messungen bei erhöhten Temperaturen zeigen, daß in **1f** das Dublett bei etwa $75^\circ C$ zur Koaleszenz bei 0.50 ppm kommt. Da aufgrund von Modellstudien eine sterische Hinderung der Drehbarkeit um die B-N-Bindung ausgeschlossen werden kann, müssen elektronische Einflüsse maßgebend sein. Offenbar ist für die π -Wechselwirkung zwischen N und B der elektronische Zustand der Schwefelatome am N wesentlich. So zeigt **2** im Gegensatz zu **1g** nur ein Singulett für die B-Methylgruppen. Das gleiche gilt für die Verbindungen **5** (aufgespalten) und **6** (Singulett).

Die ^{19}F -NMR-Spektren der fluorhaltigen Derivate zeigen keine Besonderheiten. Auch die IR-Spektren gewähren zufolge der umfangreichen Kopplungen der einzelnen Schwingungen in diesen Molekülen geringer Symmetrie keinen tieferen Einblick in Struktur und Bindungsverhältnisse.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. G. Remberg (Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen) danken wir für die Aufnahme der Hochauflösungs-Massenspektren.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln ausgeführt. – C, H-Bestimmungen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. – Massenspektren: 70 eV, CH-5-Spektrometer (Varian-MAT). – NMR-Spektren: In CH_2Cl_2 ; Standardsubstanzen $F_3B \cdot O(C_2H_5)_2$ (extern), $CFCI_3$ (intern) und TMS (intern); ^{11}B : Bruker 90-, 1H und ^{19}F : Bruker 60 E-Spektrometer.

Ausgangsverbindungen: Bereits beschriebene *N*-Sulfinylverbindungen wurden nach folgenden Literaturvorschriften bereitet: $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NSO}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ ¹²; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NSO}$, $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NSO}$ ¹³; $\text{C}_6\text{F}_5\text{NSO}$ ¹⁴; $4\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NSO}$ ¹⁵; $4\text{-ClOC}_6\text{H}_4\text{NSO}$ ¹⁶; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONSO}$ ¹⁷; $\text{OSN}(\text{CH}_2)_2\text{NSO}$, $\text{OSN}(\text{CH}_2)_3\text{NSO}$ ¹⁸; OSN-S-NSO ¹⁹; $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NSO}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NSO}$, $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NSO}$ ²⁰.

Eine Reihe von *N*-Sulfinylderivaten wurde neu hergestellt. Ihre präparativen und analytischen Daten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die Darstellung erfolgte für aromatische *N*-Sulfinylamine nach der im folgenden beschriebenen Methode A, für die nicht aromatischen Verbindungen nach Methode B.

Methode A: Zur Lösung von 0.2 mol des Anilinderivats in 1 l Benzol läßt man bei Raumtemp. unter heftigem Rühren die Lösung von 0.22 mol SOCl_2 in 500 ml Benzol tropfen. Nach Ende der exothermen Reaktion kocht man unter Rückfluß, bis das voluminöse Amin-hydrochlorid völlig gelöst ist und kein HCl mehr entweicht. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird durch Vakuumdestillation oder -sublimation gereinigt.

Methode B: Zur Lösung von 0.1 mol des entsprechendenamins (Diamins) in 1 l Benzol tropft man unter heftigem Rühren bei Raumtemp. die Lösung von 33 mmol (66 mmol) SOCl_2 in 500 ml Benzol. Nach 30 min Rückflußkochen wird das Hydrochlorid abfiltriert, das Benzol im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand durch Vakuumdestillation gereinigt.

Die (Methylthio)borane wurden aus entsprechenden Bromboranen mit $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$ nach folgenden Literaturvorschriften erhalten: $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$ ²¹, $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ ²², $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ ²³, $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ ²⁴, CH_3BBr_2 ²⁵.

Darstellung der Verbindungen 1a – m, 3, 4, 7 – 9, 10a – c und 12: Die (Methylthio)borane wurden bei 0°C unter Rühren zur Lösung von jeweils 50 mmol der *N*-Sulfinylverbindung in 30 ml CH_2Cl_2 getropft. Dabei wurden zur Herstellung von **1a – m, 3, 10a – c** und **12** jeweils 0.2 mol $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$, für **5** und **6** je 0.4 mol $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$, für **4** 0.3 mol $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$ und für **7 – 9** je 0.2 mol $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ eingesetzt. Es wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt, und anschließend wurden das CH_2Cl_2 , überschüssiges Methylthioboran sowie die entstandenen Nebenprodukte i. Vak. verdampft. Die Umsetzungen verlaufen quantitativ, so daß die Produkte nach einer mehrstündigen Behandlung des flüssigen Rückstandes i. Hochvak. in reiner Form vorliegen. **1f** kann als einziges der Produkte bei 61 – 63°C/0.002 mbar weitgehend unzersetzt destilliert werden. Analysen und Spektren zeigen dabei keinen weiteren Reinigungseffekt.

Die Nebenprodukte wurden i. Vak. in Fallen gezogen und nach Mikrodestillation ($(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{O}$, Sdp. 38 – 40°C²⁶, CH_3SSCH_3 , Sdp. 106 – 109°C) durch ihre Massen-, ¹H-NMR- und IR-Spektren identifiziert. $(\text{CH}_3)_2\text{BSCH}_3$ wurde vorher gaschromatographisch und durch das ¹H-NMR-Spektrum auf Abwesenheit dieser Produkte geprüft. B, B', B''-Trimethylboroxin wurde bei der Darstellung von **7, 8** und **9** im Gemisch mit Dimethyldisulfid durch Massen- und Protonenresonanzspektroskopie nachgewiesen. Das eingesetzte $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ enthielt diese Substanzen nicht.

Isolierung von 2: Beläßt man **1g** mehrere Tage bei –15°C im Kühlschrank, so kristallisiert ein farblosler Feststoff, der am Druckfilter abfiltriert und rasch mit 10 ml CH_2Cl_2 (–15°C) gewaschen wird. Nach Trocknen i. Hochvak. Schmp. 117°C (Zers.), Ausb. (bezogen auf $2\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NSO}$) etwa 2%.

Herstellung von 11: Aus 13.8 g **10b** erhält man bei zweimaliger Destillation i. Hochvak. (Mikrodestillationsapparat) 3.0 g (30%) Ausb. an **11**, Sdp. 80°C/0.002 mbar, Schmp. 73 – 75°C.

Die analytischen und spektroskopischen Daten der Verbindungen **1 – 12** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 1. Präparative und analytische Daten der neu dargestellten N-Sulfinylverbindungen R - N = S = O

R	Methode	Ausb. (g)	Ausb. (%)	Sdp. (°C/mbar)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
2-Ethylcyclohexyl-	B	11	65	203	C ₈ H ₁₁ NOS (169.25)	Ber. 56.80 6.51 Gef. 56.98 6.98
2-Fluorphenyl-	A	28	90	200	C ₈ H ₄ FNOS (157.2)	Ber. 45.86 2.54 Gef. 46.11 2.85
4-Fluorphenyl-	A	28	90	192	C ₈ H ₄ FNOS (157.2)	Ber. 45.86 2.54 Gef. 46.02 2.55
2-(Trifluormethyl)phenyl-	A	37	90	198	C ₇ H ₄ F ₃ NOS (207.2)	Ber. 40.58 1.93 Gef. 41.53 2.39
3-(Trifluormethyl)phenyl-	A	38	90	192	C ₇ H ₄ F ₃ NOS (207.2)	Ber. 40.58 1.93 Gef. 41.14 2.24
4-(Trifluormethyl)phenyl-	A	37	90	194	C ₇ H ₄ F ₃ NOS (207.2)	Ber. 40.58 1.93 Gef. 40.64 2.45
2-(Methylthio)phenyl-	A	30	90	Sublimation 50/0.002 Schmp. 109°C	C ₇ H ₇ NOS ₂ (185.3)	Ber. 45.40 3.78 Gef. 45.58 3.81
2,4,6-Trichlorphenyl-	A	41	85	50/0.002 Schmp. 48°C	C ₆ H ₂ Cl ₃ NOS (242.5)	Ber. 29.63 0.82 Gef. 29.99 0.82
2-Cyanphenyl-	A	42	80	Sublimation 50/0.002 Schmp. 82°C	C ₇ H ₄ N ₂ OS (164.2)	Ber. 51.22 2.44 Gef. 52.62 2.78
3-Cyanphenyl-	A	27	80	Sublimation 50/0.002 Schmp. 51°C	C ₇ H ₄ N ₂ OS (164.2)	Ber. 51.22 2.44 Gef. 51.39 2.62
O = S = N - [CH ₂] ₄ -	B	7.2	40	60/0.002	C ₄ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂ (180.2)	Ber. 26.67 4.44 Gef. 26.93 4.55
Dimethylamino-	B	7.5	70	159	C ₂ H ₆ N ₂ OS (106.15)	Ber. 22.64 5.70 Gef. 22.67 6.23

Tab. 2. Analytische, massen- und NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen 1 - 12

Name	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	Analyse H N S	MS, m/e M ⁺ (% rel. Int.) [Basision]	NMR δ ¹ H	NMR δ ¹¹ B	NMR δ ¹⁹ F
<i>N</i> -(Dimethylboryl)- 1,1-dimethyl- <i>N</i> -(methylidithio)- ethanamin (1a)	C ₇ H ₁₈ BNS ₂ (191.2)	Ber. 43.98 Gef. 44.25	9.42 9.55	7.33 7.03	33.54 32.01	191 (10) [94]	I B(CH ₃) ₂ 0.73 (s) II C(CH ₃) ₃ 1.45 (s) III SCH ₃ 2.48 (s) Int. I: II: III = 2:3:1	56.0	
<i>N</i> -(Dimethylboryl)- 2-ethyl- <i>N</i> -(methylidithio)- cyclohexanamin (1b)	C ₁₁ H ₂₀ BNS ₂ (241.2)	Ber. 54.77 Gef. 54.56	8.30 8.28	5.81 5.39	26.56 26.98	241 (15) [79]	I B(CH ₃) ₂ 0.78 (s) II C ₆ H ₁₀ 1.4-2.3 (br) III C≡CH 2.43 (s) IV SCH ₃ 2.52 (s) Int. I: II: III: IV = 6:12:1:3	55.3	
<i>N</i> -(Dimethylboryl)- <i>N</i> -(methylidithio)- benzolamin (1c)	C ₉ H ₁₄ BNS ₂ (214.1)					211 (50) [118]	I B(CH ₃) ₂ 0.50 (s) II SCH ₃ 2.25 (s) III C ₆ H ₅ 6.9-7.5 (br) Int. I: II: III = 6:3:5	53.9	
<i>N</i> -(Dimethylboryl)- 2-fluor- <i>N</i> -(methylidithio)- benzolamin (1d)	C ₉ H ₁₃ BFNS ₂ (229.2)	Ber. 47.16 Gef. 47.07	5.68 5.80			229 (50) [189]	I B(CH ₃) ₂ 0.5 (br) II SCH ₃ 2.37 (s) III C ₆ H ₄ 6.8-7.5 (br) Int. I: II: III = 6:3:4	55.0	-123.2 bis -123.7 (m)
<i>N</i> -(Dimethylboryl)- 4-fluor- <i>N</i> -(methylidithio)- benzolamin (1e)	C ₉ H ₁₃ BFNS ₂ (229.2)	Ber. 47.16 Gef. 47.22	5.68 5.80				I B(CH ₃) ₂ 0.2-0.8 (br) II SCH ₃ 2.32 (s) III C ₆ H ₄ 7.1 (br)	54.8	-116.4 bis -116.8 (m)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Name	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	S	MS, m/e M^+ (% rel. Int.) [Basision]	NMR δ^1H	NMR $\delta^{11}B$	NMR $\delta^{19}F$
<i>N</i> -(Dimethylboryl)- 2,3,4,5,6-pentafluor- <i>N</i> -(methyl)dithio- benzolamin (1f)	$C_9H_9BF_5NS_2$ (300.3)	Ber. Gef. 35.91 35.86	2.98 3.19	4.66 4.64	21.30 21.48	301 (100)	I } $B(CH_3)_2$ 0.27 (s) II } 0.83 (s) III SCH_3 2.53 (s) Int. I: II: III = 1:1:1	54.3	I <i>o</i> -F -147.5 bis -148.3 (m) II <i>p</i> -F -157.88 (<i>t</i> , <i>J</i> = 20 Hz) III <i>m</i> -F -162.6 bis -163.7 (m) I: II: III = 2:1:2
<i>N</i> -(Dimethylboryl)- <i>N</i> -(methyl)dithio- 2-(trifluormethyl)- benzolamin (1g)	$C_{10}H_{13}BF_3NS_2$ (279.2)	Ber. Gef. 43.01 41.93	4.66 4.49	5.02 4.88		279 (60) [109]	I } $B(CH_3)_2$ 0.13 (s) II } 0.80 (s) III SCH_3 2.35 (s) IV C_6H_4 7.1-7.8 (br) Int. I: II: III: IV = 3:3:3:4	57.1	-60.18 (s)
<i>N</i> -(Dimethylboryl)- <i>N</i> -(methyl)dithio- 3-(trifluormethyl)- benzolamin (1h)	$C_{10}H_{13}BF_3NS_2$ (279.2)	Ber. Gef. 43.01 43.38	4.66 4.76				I $B(CH_3)_2$ 0.52 (s) II SCH_3 2.33 (s) III C_6H_4 7.2-7.7 (br) Int. I: II: III = 6:3:4	55.0	-63.03 (s)
<i>N</i> -(Dimethylboryl)- <i>N</i> -(methyl)dithio- 4-(trifluormethyl)- benzolamin (1i)	$C_{10}H_{13}BF_3NS_2$ (279.2)	Ber. Gef. 43.01 41.40	4.66 4.63	5.02 4.92	22.98 22.07		I $B(CH_3)_2$ 0.52 (s) II SCH_3 2.33 (s) III C_6H_4 7.2-7.7 (br) Int. I: II: III = 6:3:4	55.1	-62.98 (<i>t</i> , <i>J</i> = 0.7 Hz)

Tab. 2. (Fortsetzung)

Name	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	S	MS, <i>m/e</i> M ⁺ (% rel. Int.) [Basision]	NMR δ ¹ H	NMR δ ¹¹ B	NMR δ ¹⁹ F
4-(Dimethylamino)- N-(dimethylboryl)- N-(methylthio)- benzolamin (1f)	C ₁₁ H ₁₉ BN ₂ S ₂ (254.2)	Ber. 51.97 Gef. 52.53	7.48 7.62				I B(CH ₃) ₂ 0.16–0.8 (br) II SCH ₃ 2.22 (s) III N(CH ₃) ₂ 2.93 (s)	54.8	
N-(Dimethylboryl)- N-(methylthio)- 2-(methylthio)- benzolamin (1k)	C ₁₀ H ₁₆ BN ₂ S ₃ (255.2)	Ber. 47.06 Gef. 47.04	5.49 6.16				I B(CH ₃) ₂ 0.48 (s) II SCH ₃ 2.35 (s) III SCH ₃ 2.38 (s) IV C ₆ H ₄ 7.2 (br) Int. I: II: III: IV = 6:3:3:4	54.3	
4-(Dimethylboryl)- (methylthio)amino]- benzoylchlorid (1l)	C ₁₀ H ₁₃ BCINOS ₂ (273.6)	Ber. 43.88 Gef. 44.03	4.75 4.62				I B(CH ₃) ₂ 0.55 (s) II SCH ₃ 2.38 (s) III C ₆ H ₄ 7.1–8.2 (br) Int. I: II: III = 6:3:4	54.1	
N-(Dimethylboryl)- N-(methylthio)- 4-nitro- benzolamin (1m)	C ₉ H ₁₃ BN ₂ O ₂ S ₂ (268.2)	Ber. 42.19 Gef. 41.85	5.08 5.02				I B(CH ₃) ₂ 0.55 (s) II SCH ₃ 2.42 (s) III C ₆ H ₄ 7.3–8.3 (br) Int. I: II: III = 6:3:4	54.6	
N,N'-Bis(dimethylboryl)- 2,2'-bis(trifluormethyl)- N,N'-dithiois(benzolamin) (2)	C ₁₈ H ₂₀ B ₂ F ₆ N ₂ S ₂ (464.1)	Peak-Matching des Molekülpeaks Ber. 464.1162 Gef. 464.1160				464 (20) [204]	I B(CH ₃) ₂ 0.42 (s) II C ₆ H ₄ 7.1–7.8 (br) Int. I: II = 6:4	54.8	–60.45 (s)
2,4,6-Trichlor- N-(dimethylboryl)- benzolamin (3)	C ₈ H ₆ BCl ₃ N (236.3)	235 (30) [220]					I B(CH ₃) ₂ 0.17–0.67 (br) II C ₆ H ₂ 7.33 (s) Int. I: II = 6:4	50.7	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Name	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H N S	MS, <i>m/e</i> M ⁺ (% rel. Int.) [Basision]	NMR δ ¹ H	NMR δ ¹¹ B	NMR δ ¹⁹ F
1,2-Dihydro-2-methyl- 1-(methylthio)- 4-(methylthio)benzo[d]- [1,3,2]diazaborin (4)	C ₁₀ H ₁₃ BN ₂ S ₃ (268.0)	Peak-Matching des Molekülpeaks Ber. 268.0333 Gef. 268.0322		268 (30) [189]	I BCH ₃ 1.15 (s) II SCH ₃ 2.53 (s) III SCH ₃ 2.57 (s) IV C ₆ H ₄ 7.0–8.2 (br) Int. I:II:III:IV = 3:3:3:4	38.2	
N,N'-Bis(dimethylboryl)- N,N'-bis(methylthio)- 1,2-ethandiamin (5)	C ₈ H ₂₂ B ₂ N ₂ S ₄ (296.2)	Ber. 32.43 7.43 9.46 43.23 Gef. 32.78 7.47 9.55 42.24		296 (15) [202]	I) B(CH ₃) ₂ 0.47 (s) II) 0.62 (s) III SCH ₃ 2.52 (s) IV [CH ₂] ₂ 3.63 (s) Int. I:II:III:IV = 3:3:3:4	54.1	
N,N'-Bis(dimethylboryl)- N,N'-bis(methylthio)- N,N'-thiodiamin (6)	C ₆ H ₁₈ B ₂ N ₂ S ₅ (300.2)	Ber. 24.00 6.00 9.33 53.33 Gef. 26.17 5.78 8.64 49.68		300 (1) [221]	I B(CH ₃) ₂ 0.77 (s) II SCH ₃ 2.56 (s) Int. I:II = 2:1	54.7	
2-Methyl-1,3-bis(methyl- thio)-1,3,2-diaza- borolidin (7)	C ₅ H ₁₃ BN ₂ S ₄ (240.3)	Ber. 25.00 5.42 11.67 53.33 Gef. 25.53 5.62 11.87 50.92		240 (100)	I BCH ₃ 0.50 (s) II SCH ₃ 2.52 (s) III [CH ₂] ₂ 3.51 (s) Int. I:II:III = 3:6:4	38.9	
Hexahydro-2-methyl- 1,3-bis(methylthio)- 1,3,2-diazaborin (8)	C ₆ H ₁₅ BN ₂ S ₄ (254.3)	Ber. 28.35 5.91 11.02 50.40 Gef. 28.41 5.71 10.50 47.56		254 (100)	I BCH ₃ 0.73 (s) II C-CH ₂ -C 2.2 (br) III SCH ₃ 2.53 (s) IV NCH ₂ (t, J = 6 Hz) 3.33 Int. I:II:III:IV = 3:2:6:4	38	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Name	Summenformel (Molmasse)	Analysen C H N S	MS, <i>m/e</i> M ⁺ (% rel. Int.) [Basision]	NMR δ ¹ H	NMR δ ¹¹ B	NMR δ ¹⁹ F
Hexahydro-2-methyl- 1,3-bis(methylidithio)- 1 <i>H</i> -1,3,2-diazaborepin (9)	C ₇ H ₁₇ BN ₂ S ₄ (268.3)	Ber. 31.34 6.34 10.45 47.76 Gef. 29.40 6.06 10.94 41.81	268 (20) [117]	I B(CH ₃) II CH ₂ III SCH ₃ IV CH ₂ Int. I: II: III: IV = 3:4:6:4	43	0.75 (s) 1.9 (br) 2.42 (s) 3.6 (br)
<i>N</i> -(Dimethylboryl)- <i>N</i> -(methylidithio)- methansulfonamid (10 a)	C ₄ H ₁₂ BNO ₂ S ₃ (213.15)	Ber. 22.54 5.63 Gef. 23.85 5.92		I B(CH ₃) ₂ II SCH ₃ III SO ₂ CH ₃ Int. I: II: III = 6:3:3	59.8	0.92 (s) 2.67 (s) 3.43 (s)
<i>N</i> -(Dimethylboryl)- <i>N</i> -(methylidithio)- benzolsulfonamid (10 b)	C ₉ H ₁₄ BNO ₂ S ₃ (275.2)	Ber. 39.27 5.09 5.09 34.97 Gef. 40.55 5.18 5.30 33.38	275 (30) [182]	I B(CH ₃) ₂ II SCH ₃ III C ₆ H ₅ 7.4-8.05 (br) Int. I: II: III = 6:3:5	59.4	0.85 (s) 2.68 (s)
<i>N</i> -(Dimethylboryl)- 4-methyl- <i>N</i> -(methylidithio)- benzolsulfonamid (10 c)	C ₁₀ H ₁₆ BNO ₂ S ₃ (289.2)			I B(CH ₃) ₂ II C ₆ H ₄ CH ₃ III SCH ₃ IV C ₆ H ₄ Int. I: II: III: IV = 6:3:3:4	59.0	0.85 (s) 2.43 (s) 2.67 (s) 7.6 (br)
<i>N</i> -(Dimethylboryl)- benzolsulfonamid (11)	C ₈ H ₁₂ BNSO ₂ (197.6)	Ber. 48.78 6.09 7.11 16.28 Gef. 48.01 5.52 6.94 18.17	197 (3) [182]	I B(CH ₃) ₂ II C ₆ H ₅ 7.5-8.2 (br) Int. I: II = 6:5	53	0.53 (s)
Dimeres <i>N</i> -(Dimethyl- boryl)- <i>N</i> -(methylidithio)- benzamid (12)	C ₂₀ H ₂₈ B ₂ N ₂ O ₂ S ₄ (478.3)	höchste Spitze im MS (FT) <i>m/e</i> = [M - S ₃ (CH ₃) ₂] ⁺ , Basispeak C ₈ H ₅ CO		I B(CH ₃) ₂ II SCH ₃ III C ₆ H ₅ 7.3-8.2 (br) Int. I: II: III = 6:3:5	14.1	0.22 (s) 2.37 (s)

Literatur

- 1) XXV. Mittel.: *W. Maringgele*, *Z. Naturforsch.*, Teil B, eingereicht.
- 2) *A. B. Burg* und *H. W. Woodrow*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 219 (1954).
- 3) *G. Kresze* und *M. Rössert*, *Angew. Chem.* **90**, 61 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 63 (1978).
- 4) *T. A. George*, *K. Jones* und *M. F. Lappert*, *J. Chem. Soc.* **1965**, 2157.
- 5) *L. Anschütz* und *H. Wirth*, *Naturwissenschaften* **43**, 16 (1956).
- 6) *L. Anschütz* und *H. Wirth*, *Naturwissenschaften* **43**, 59 (1956).
- 7) *G. Kresze* und *H. Patzschke*, *Chem. Ber.* **93**, 380 (1960).
- 8) *W. Maringgele* und *A. Meller*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 969 (1979).
- 9) *A. Meller*, *W. Maringgele*, *G. Beer* und *H. Fetzer*, *Monatsh. Chem.* **108**, 1279 (1977).
- 10) *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- 11) *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **28**, 243 (1971).
- 12) *O. G. Scherer* und *P. Hornig*, *Angew. Chem.* **78**, 776 (1966); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **5**, 729 (1966).
- 13) *A. Michaelis* und *R. Hertz*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **24**, 745 (1891).
- 14) *O. Glemser*, *S. P. v. Halasz* und *U. Biermann*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **4**, 591 (1968).
- 15) *A. Francke*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31**, 2179 (1898).
- 16) *L. Anschütz* und *H. Boedecker*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 826 (1929).
- 17) *O. Tsuge* und *S. Mataka*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 2836 (1971).
- 18) *A. Michaelis* und *P. Graentz*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **30**, 1009 (1897).
- 19) *M. Becke-Goehring* und *G. Magin*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **340**, 126 (1965).
- 20) *G. Kresze* und *W. Wucherpfennig*, *Angew. Chem.* **79**, 109 (1967); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **6**, 149 (1967).
- 21) *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **28**, 167 (1971).
- 22) *A. B. Burg* und *F. M. Graber*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1523 (1956).
- 23) *J. Goubeau* und *H. W. Wittmeier*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **270**, 16 (1952).
- 24) *H. Nöth* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **11**, 399 (1968).
- 25) *H. Nöth* und *P. Fritz*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **322**, 297 (1963).
- 26) *G. F. Lanthier* und *W. S. G. Graham*, *Can. J. Chem.* **47**, 569 (1969).