

Beiträge zur Chemie des Bors, 114¹⁾

Aufklärung von Substitutionsreaktionen mittels ¹⁰B-Isotopenmarkierung: Umsetzung von Trithiadiborolanen Y₂B₂S₃ mit Borverbindungen BX₃

Heinrich Nöth*, Rudolf Staudigl und Tilman Taeger

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

Eingegangen am 16. Juli 1980

Reaktionen zwischen Trithiadiborolanen Y₂B₂S₃ und Boranen BX₃ sind gekennzeichnet durch einen *exocyclischen* Substituentenaustausch Y gegen X und einen unter Ringöffnung ablaufenden *endocyclischen*, der durch einen Austausch von BY gegen BX charakterisiert ist. Mittels ¹⁰B-Isotopenmarkierung kann zwischen beiden Prozessen unterschieden werden. Die *exo*-Reaktion dominiert, wenn die Substituenten am Trithiadiborolan basischer sind als die Ringschwefel-Atome, die *endo*-Reaktion, wenn die Ringsubstituenten über keine freien Elektronenpaare verfügen, wie das Beispiel der Methylgruppe zeigt. Sterische Effekte beeinflussen das Verhältnis von *exo*:*endo*-Reaktion ebenfalls. Vermutlich ringoffene Zwischenprodukte sind ¹¹B-NMR-spektroskopisch erkennbar und werden besonders durch Dimethylaminogruppen stabilisiert.

Contributions to the Chemistry of Boron, 114¹⁾

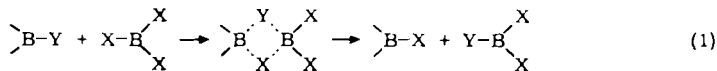
Evaluation of Substitution Reactions by ¹⁰B Isotopic Labeling:

Reactions of Trithiadiborolanes Y₂B₂S₃ with Borane(3) Derivatives BX₃

Reactions between trithiadiborolanes Y₂B₂S₃ and boranes BX₃ are characterized by an *exocyclic* substituent exchange Y vs. X, and by an *endocyclic* process proceeding via ring opening and BY vs. BX exchange. ¹⁰B isotopic labeling distinguishes between the two routes. The *exo*-reaction dominates if the substituents at the trithiadiborolanes are more basic than the ring sulfur atoms, the *endo*-reaction if the substituents at the ring carry no lone pair of electrons, e. g. CH₃. Steric effects influence the ratio of the *exo*:*endo*-reactions. Intermediates, probably ring opened, can be detected by ¹¹B NMR, they are stabilized especially by dimethylamino groups.

Substitutionsreaktionen an Bor-Heterocyclen mittels BX₃-Verbindungen bieten meist einen bequemen Weg zu neuen Derivaten. Formal entsprechen diese metathetischen Umsetzungen: so liefern *B*-Dialkylamino- oder *B*-Alkylthio-Verbindungen von Borazinen²⁾, Triazadiborolidinen³⁾ oder Tetraazadiborinen⁴⁾ mit Borhalogeniden die entsprechenden *B*-Halogenderivate. Der für diese Reaktionen diskutierte Additions-Eliminierungsmechanismus (1) ist experimentell nicht immer gesichert. Nach Porter et al.⁵⁾ führt z. B. die Umsetzung von Boroxin (HBO)₃ mit BF₃ neben einem H/F-Austausch auch zu einem Austausch von Boratomen. Gleiches gilt nach Becher bzw. Schaeffer⁶⁾ für die Umsetzung von Bortrichlorid mit Hexamethylborazin zu Methylbordichlorid und (CH₃BNCl)₃. Folglich repräsentiert Gleichung (1) den Mechanismus der Substitutionsreaktionen bei Heterocyclen nicht oder nur unvollständig.

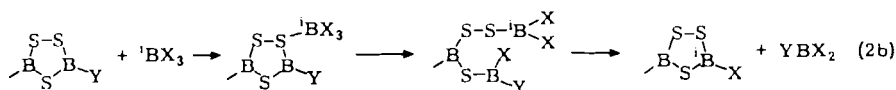
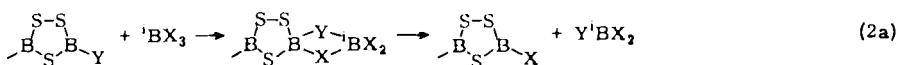
Chem. Ber. 114 (1981)



Einblicke in die bei Heterocyclen des Bors waltenden Verhältnisse sollte das Studium von Substitutionsreaktionen an Trithiadiborolanen erbringen. Deren S-Atome sind relativ wenig basisch. Außerdem bilden sie zahlreiche stabile Derivate⁷⁾, die sich NMR-spektroskopisch gut unterscheiden lassen.

Methodik

Nach den Ergebnissen von Porter⁵⁾ bzw. Becher⁶⁾ konkurrieren offenbar zwei Mechanismen, nämlich eine Substitution ohne Austausch des Boratoms, an dem der Substituent gebunden ist, mit einer Substitution unter Austausch des Boratoms, an dem der Substituent gebunden ist. Den ersten Fall – siehe (2a) – nennen wir im Folgenden *exocyclische* Substitution, den zweiten – siehe (2b) – die *endocyclische*.



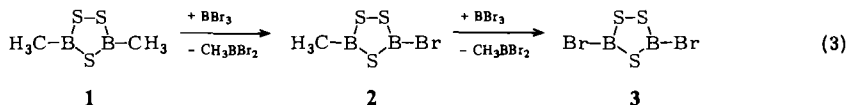
Die Frage, welcher Weg und in welchem Ausmaß dieser eingeschlagen wird, läßt sich mittels Bor-Isotopenmarkierung feststellen. Folgt die Reaktion dem exocyclischen Weg (2a), dann darf kein Bor-Isotopenaustausch stattfinden. Folgt sie hingegen dem endocyclischen Mechanismus (2b), dann enthält das gebildete Boran YBX₂ das nicht markierte Boratom.

Zur Isotopenmarkierung verwendeten wir das stabile Bor-Isotop ¹⁰B. In den folgenden Gleichungen bedeutet ¹B eine Borverbindung die stark an Isotop ¹⁰B angereichert ist (z. B. 92.7% ¹⁰B und 7.3% ¹¹B), B hingegen ein Boratom in einer Verbindung mit natürlicher Isotopenverteilung (19.61% ¹⁰B und 80.39% ¹¹B) und ^sB eine statistische Isotopenverteilung. Die Bestimmung der Isotopenverteilung in den Produkten läßt dann zwischen beiden Wegen unterscheiden. Außerdem vermag auch die Bor-NMR-Spektroskopie zwischen (2a) und (2b) beim Einsatz ¹⁰B-markierter Verbindungen zu differenzieren, da ¹¹B- und ¹⁰B-Kerne bei gegebener Feldstärke eine unterschiedliche Resonanzfrequenz besitzen.

Auf Grund dieser Überlegungen untersuchten wir die weiter unten beschriebenen Reaktionen mittels Massen- und ¹⁰B/¹¹B-NMR-Spektroskopie. Zunächst sei die Methodik an einigen Beispielen näher erläutert.

Reaktion von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (1) mit Bortribromid

Die Umsetzung von 1 mit 1 mol BBr₃ nach (3) führt zunächst zum 3-Brom-5-methyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (2)⁸⁾. Mit 2 mol BBr₃ wird das 3,5-Dibromderivat 3 erhalten. Der Einsatz des ¹B-markierten Ringes 1 liefert beim 1:1-Ansatz gemäß Massenspektren ¹B-markiertes CH₃BBr₂ neben 2, dessen Bor-Isotopenverteilung dem Ersatz eines ¹B-



Atome gegen Bor in natürlicher Isotopenverteilung entspricht. Der 1:2-Ansatz führt zum Austausch beider CH_3^1B -Gruppen durch BrB -Gruppen. Somit reagiert **1** weder mit **2** noch **3** unter exocyclischem CH_3/Br -Austausch. Dies stimmt mit dem Ergebnis einer Komproportionierung von **3** mit ^1B -markiertem **1** zu **2** überein. Außerdem unterbleibt bei Raumtemperatur ein CH_3/Br -Austausch zwischen $\text{CH}_3^1\text{BBr}_2$ und BBr_3 . Damit ist si-

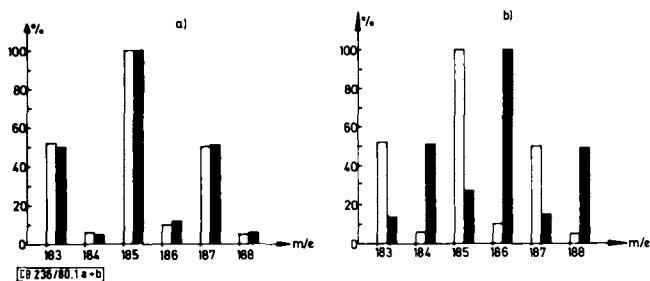


Abb. 1. Beobachtetes (leere Balken) und berechnetes (schwarze Balken) Isotopenmuster des CH_3BBr_2 -Molekül-Ions: a) für $\text{CH}_3^1\text{BBr}_2$ (92.7% ^{10}B , 7.3% ^{11}B), b) für $\text{CH}_3^1\text{BBr}_2$

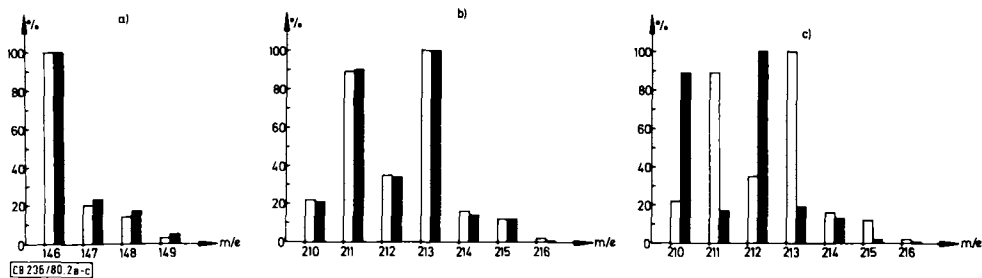


Abb. 2. Beobachtetes (leere Balken) und berechnetes (schwarze Balken) Isotopenmuster des Molekül-Ions von **1** bzw. **2**: a) für $\text{CH}_3^1\text{B}(\text{S}_3)\text{BCH}_3$, b) für $\text{CH}_3^1\text{B}(\text{S}_3)\text{BBR}$, c) für $\text{CH}_3^1\text{B}(\text{S}_3)^1\text{BBR}$

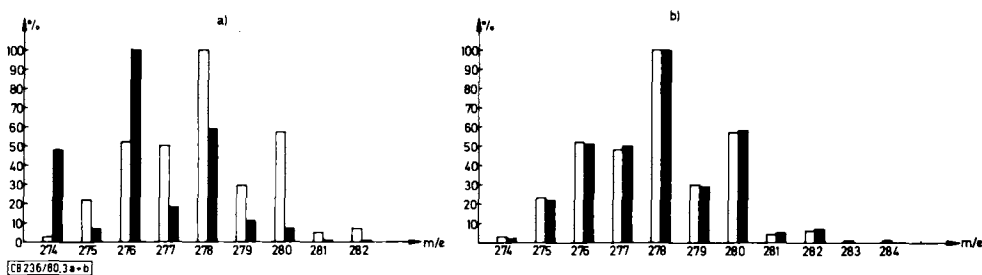


Abb. 3. Beobachtetes (leere Balken) und berechnetes (schwarze Balken) Isotopenmuster des $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ -Moleküls: a) für $\text{Br}_2^1\text{B}_2\text{S}_3$, b) für $\text{Br}_2^1\text{B}_2\text{S}_3$

chergestellt, daß das Versuchsergebnis nicht durch Folgereaktionen verfälscht wird. Die Abb. 1 und 2 belegen in der Gegenüberstellung beobachteter und berechneter Isotopenmuster für die Molekül-Ionen den ausschließlichen *endocyclischen* Mechanismus für Reaktion (3). Überprüft wurde das Ergebnis auch durch Umsetzung von **1** mit ${}^1\text{BBr}_3$ (vgl. Abb. 3).

Die NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktion (3) bestätigte das Ergebnis der massenspektroskopischen Produktanalyse. Obwohl man dabei die Bildung von **2** als Zwischenprodukt auf dem Wege zu **3** eindeutig nachweisen kann, erlaubt diese Methode keine Aussage zum Bor-Austausch. Mit der ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet man hingegen nicht nur die Bildung von **2**, erkennbar an seinem $\text{Br}{}^{11}\text{B}$ -Signal bei $\delta^{11}\text{B} = 57.9$ (sein $\text{CH}_3{}^{11}\text{B}$ -Signal liegt unter dem von **1**), sowie von **3** ($\delta^{11}\text{B} = 57.0$), sondern auch das Abreagieren von BBr_3 und das Entstehen von CH_3BBr_2 . Geht man von 1 mol ${}^1\text{BBr}_3$ und 1 mol **1** mit Bor in natürlicher Isotopenverteilung aus, dann erkennt man – vgl. Abb. 4 – ein starkes Anwachsen des ${}^{10}\text{B}$ -NMR-Signals von **2** und **3** und dementsprechend ein nur wenig intensives Signal für die $\text{Br}{}^{11}\text{B}$ -Gruppen von **2** und **3** im ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum. Außerdem zeichnet sich das ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum durch ein starkes $\text{CH}_3{}^{11}\text{BBr}_2$ - und ein schwaches ${}^{11}\text{BBr}_3$ -Signal aus, während im ${}^{10}\text{B}$ -NMR-Spektrum umgekehrte Verhältnisse vorliegen. Vorteil der NMR- gegenüber der MS-Methode ist, daß alle Produkte gleichzeitig und quantitativ erfassbar sind und der zeitliche Ablauf der Reaktion leichter zu verfolgen ist. Beide Methoden führen im Rahmen der Meßgenauigkeit zu übereinstimmenden Ergebnissen.

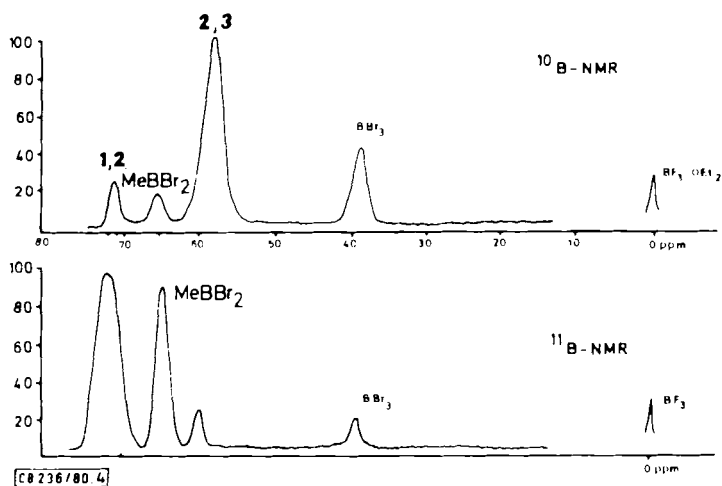
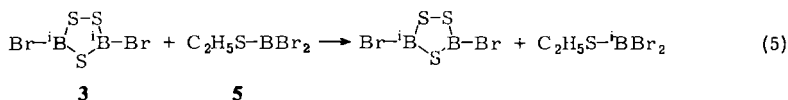
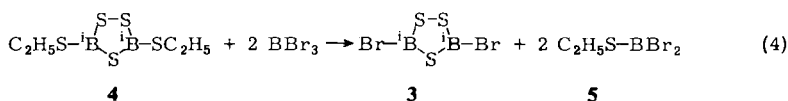


Abb. 4. Bor-NMR-Spektren eines noch nicht vollständig abreagierten Gemisches von **1** mit ${}^1\text{BBr}_3$ (1:1): a) ${}^{10}\text{B}$ -NMR-Spektrum, b) ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum

Bei dem hier beschriebenen Beispiel handelt es sich um eine Umsetzung, bei der das gebildete Boran-Derivat CH_3BBr_2 weder mit dem eingesetzten Bortribromid noch mit **1** B-Isotope austauscht, noch mit dem Produkt zum Ausgangssystem rückreagiert. Daher ist ein eindeutiger Reaktionsverlauf gegeben.

Reaktion von 3,5-Bis(ethylthio)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (4) mit Bortribromid

Der Substituentenaustausch nach (4) führt zum Dibromderivat **3** und zum Dibrom(ethylthio)boran (**5**). Bei dieser, auch in Lösung schnellen Reaktion ließ sich kein 3-Brom-5-ethylthio-trithiadiborolan als Zwischenprodukt nachweisen.



¹⁰B-Markiertes **4** setzt sich mit BBr₃ in heterogener Phase gemäß massenspektroskopischer Analyse, die drei Stunden nach Zusammengeben der Komponenten vorgenommen wurde, zu 22% nach dem *endo*-Mechanismus und zu 78% nach dem *exo*-Mechanismus um. Fügt man der Reaktionsmischung 2 h nach dem Abreagieren Benzol hinzu und untersucht die Lösung ¹¹B-NMR-spektroskopisch, dann folgt ein *exo*:*endo*-Verhältnis von 59:41. Setzt man nach 5 min das Lösungsmittel zu, dann beträgt dieses Verhältnis 98:2, nach 75 min jedoch 93:7. Dieser Befund belegt einen dem exocyclischen Substituentenaustausch nachgeschalteten Bor-Austausch, der letztlich zur statistischen Verteilung der Bor-Isotopen führt.

Daß die exocyclische Substitutionsreaktion dem Bor-Austausch vorgeschaltet ist, ergibt sich aus der in Lösung durchgeführten Reaktion (4). Sofort nach dem Auftauen und Durchmischen der Reaktanden vorgenommene ¹¹B-NMR-Untersuchungen belegen innerhalb der Fehlergrenze den alleinigen exocyclischen Substituentenaustausch. Ihm schließt sich ein langsamer Bor-Austausch an, für den wir eine endocyclische Reaktion zwischen **3** und **5** gemäß der Gleichung (5) verantwortlich machen. Mit dem Assoziieren von **5** zu einem mutmaßlichen Trimeren⁹⁾ schließt sich der Umsetzung (4) eine weitere Folgereaktion an.

Reaktion von 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (6) mit Trimethylboran

Mit einem größeren Fehler behaftet sind Angaben zum *exo*:*endo*-Reaktionsverhältnis dann, wenn sich einem relativ langsamen Substituentenaustausch eine Folgereaktion mit vergleichbarer Geschwindigkeit anschließt. Beispiel hierfür ist die Reaktion (7). ¹¹B-NMR-Spektroskopisch untersucht, führt sie zu dem in der Abb. 5 gezeigten Verlauf. Danach nimmt die Trimethylboran-Konzentration rasch ab, während das ¹¹B-NMR-Signal bei 45 ppm zunächst schnell an Intensität gewinnt, um dann langsam wieder abzunehmen. Dieses Signal rührt her vom ¹¹B-Gehalt des ¹⁰B-markierten Ringes **6** und von gebildetem (Dimethylamino)dimethylboran (**7**) mit Bor in natürlicher Isotopenverteilung. Die Intensitätszunahme dieses Signals belegt einen dominierenden

exocyclischen Substituentenaustausch, hier mit $92 \pm 5\%$. Ihm folgt nachgeschaltet ein $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Austausch, erkenntlich daran, daß der Anteil von $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit ^{11}B langsam sinkt und sein Anteil im gebildeten **1** entsprechend zunimmt. Zum gleichen Ergebnis führte auch die massenspektrometrische Untersuchung der Produkte.

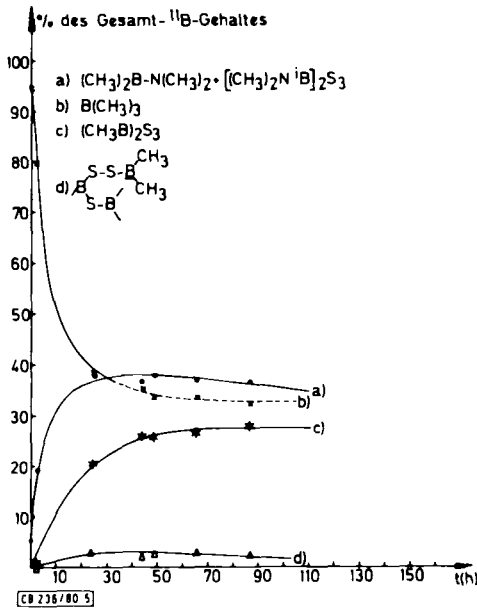
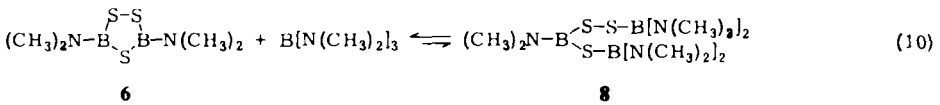
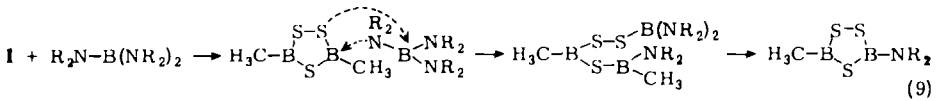
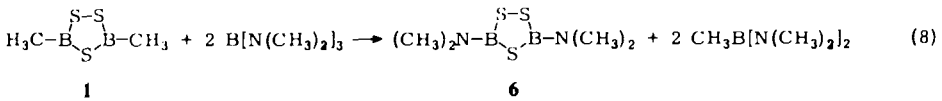
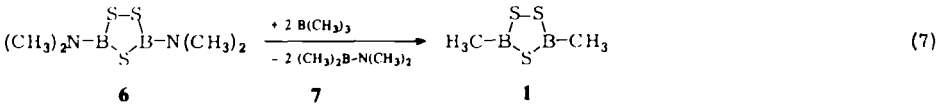


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$ mit $\text{B}(\text{CH}_3)_3$

Diskussion der Umsetzungen von 1,2,4,3,5-Trithiadiborolanen mit Borverbindungen BX_3

Die Tab. 1 faßt unsere bisher erzielten Ergebnisse zusammen. Die Angaben zum Mechanismus beziehen sich auf den bei Reaktionsbeginn vorherrschenden Reaktionsschritt.

Tab. 1. Überblick über die Ergebnisse zum Substituentenaustausch zwischen Trithiadiborolanen $Y_2B_2S_3$ und Boranen BX_3

X \ Y	CH_3	Br	SC_2H_5	$N(CH_3)_2$	
CH_3 85 °C	0 100	100 0	74 26	92 8	<i>exo</i> <i>endo</i>
C_2H_5 60 °C	— —	93 7	— —	69 31	<i>exo</i> <i>endo</i>
Br 30 °C	0 100	0 100	100 0	100 0	<i>exo</i> <i>endo</i>
SCH_3 30 °C	3 97	100 0	0 100	100 0	<i>exo</i> <i>endo</i>
$N(CH_3)_2$ 30 °C		95 5	89 11	a) b)	<i>exo</i> <i>endo</i>

a) 100% für $N(CD_3)_2/N(CH_3)_2$. — b) 100% für $N(CH_3)_2/N(CH_3)_2$.

Reaktionen zwischen Trithiadiborolanen $X_2B_2S_3$ und Boranen BX_3

Betrachten wir zunächst Reaktionen mit *gleichen* Substituenten am Ring und Boran. Zu unterscheiden sind zwei Fälle: 1) es erfolgt kein Bor-Austausch, 2) es findet Bor-Isotopenaustausch bis zur statistischen Verteilung zwischen den Komponenten statt. Im ersten Fall kann auch Substituentenaustausch erfolgen, der aber naturgemäß nicht beobachtbar ist, es sei denn, er würde in geeigneter Weise, etwa wieder durch Isotopenmarkierung beobachtbar gemacht.

Trimethylboran reagiert mit Dimethyltrithiadiborolan bei Raumtemperatur in 16 h nicht nachweisbar. Bei 85 °C wird der B-Isotopenaustausch in C_6D_6 -Lösung meßbar. Er entsprach nach 38.2 h einem etwa 12proz. Umsatz. Ein ^{11}B -NMR-Signal bei 75.9 ppm weist auf die Bildung eines Produkts mit $(CH_3)_2B-S-S$ -Gruppierung hin. Dieses Signal, das allerdings eine nur geringe Intensität besitzt (3.6% der Gesamt- ^{11}B -Intensität), könnte von einer ringgeöffneten Zwischenstufe $(CH_3)_2B-S-BCH_3-S-S-B(CH_3)_2$ herrühren, dessen $(CH_3)_2B-S$ - und CH_3B-S_2 - ^{11}B -Signale unter dem Signal von **1** verborgen sind. Die Abnahme des ^{11}B -Gehalts von $B(CH_3)_3$ und die Zunahme des ^{11}B -Gehalts von $(CH_3)_2B_2S_3$ belegt den endocyclischen Prozeß, der letztlich zur statistischen Verteilung der Bor-Isotopen führt. Auch für die übrigen untersuchten Systeme vom $X_2B_2S_3/BX_3$ -Typ gilt gleiches. Ihre Reaktionsgeschwindigkeiten sind substituentenabhängig und ordnen sich qualitativ in folgende Reihe für $X = Br > C_2H_5S \approx N(CH_3)_2 > CH_3$.

Daß diesem Bor-Isotopenaustausch ein exocyclischer Substituentenaustausch überlagert ist, geht aus der Umsetzung von $[(CD_3)_2N]_2B_2S_3$ mit $B[N(CH_3)_2]_3$ hervor. Nach

^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren ist eine statistische Verteilung der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - und $(\text{CD}_3)_2\text{N}$ -Gruppen *ohne* Übertragung von ^{10}B -Atomen in wenigen Minuten erreicht. Die zur statistischen Bor-Isotopenverteilung führende endocyclische Reaktion läuft mehr als 1000 mal langsamer ab. Der *endo*-Prozeß kann also von einem sehr viel schnelleren exocyclischen Substituentenwechsel begleitet sein.

Reaktionen von Trithiadiborolanen $\text{Y}_2\text{B}_2\text{S}_3$ mit Boranen BX_3

Die Reaktion von BBr_3 mit $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ folgt dem *endo*-Mechanismus. Diesem gehorchen bei Raumtemperatur auch BBr_3 und $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$. Hingegen findet in Benzollösung und bei Raumtemperatur praktisch nur exocyclischer Substituentenwechsel zwischen BBr_3 und dem Ethylthio- bzw. Dimethylamino-Derivat des Trithiadiborolans statt. Als Primärschritt ist bei allen vier Reaktionen eine Addition der Lewis-Säure BBr_3 an ein Basenzentrum anzunehmen. Im Falle des $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ erfolgt die Addition an ein Schwefelatom des Rings; diese Additionsrichtung macht verständlich, warum nur der endocyclische Reaktionsweg eingeschlagen wird.

Aus dem oben erwähnten Grund erkennt man bei der Umsetzung von BBr_3 mit $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ eine Reaktion nur am Boratom-Austausch. Folglich muß auch für diesen Fall das BBr_3 am Ringschwefel angreifen¹⁰⁾. Im Bis(ethylthio)trithiadiborolan sind die Schwefelatome der Ethylthio-Gruppe basischer als die Schwefelatome des Rings, und in noch stärkerem Maße gilt dies für den Stickstoff der Dimethylaminogruppen in $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$. Daher reagieren diese Trithiadiborolane mit BBr_3 unter raschem exocyclischem Substituentenaustausch, dem sich ein langsamer endocyclischer Prozeß anschließt.

Das im Vergleich mit BBr_3 weniger Lewis-acide Trimethylboran reagiert erst bei 85°C mit $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ langsam endocyclisch. Mit $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ findet überraschend unter gleichen Bedingungen exocyclischer Substituentenwechsel statt. Hieraus folgt, daß $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ mit den Bromatomen und nicht mit den Schwefelatomen von $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ in Wechselwirkung tritt, ein vom Basizitätsstandpunkt überraschender Befund. Neben der Basizität beeinflussen bekanntlich auch sterische Effekte die Reaktionsrichtung. Die Br-Atome sind in $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ sterisch weniger abgeschirmt als die S-Atome und begünstigen somit den *exo*-Mechanismus. Daß sterische Effekte den Angriff von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ steuern, erkennt man auch daran, daß die Umsetzung mit dem Ethylthio-Derivat nur zu 74% dem *exo*-Mechanismus folgt und der *endo*-Prozeß mit 26% zum Tragen kommt. Selbst bei der Reaktion des Trimethylborans mit dem Dimethylamino-Derivat des B_2S_3 -Rings konkurriert der endocyclische Substituentenaustausch noch mit dem exocyclischen, das Reaktionsverhältnis beträgt 99:1 für die Umsetzung in Substanz, 92:8 für die Lösung. Zwar ist der Stickstoff der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe wesentlich basischer als der Schwefel der $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ -Gruppe, dafür ist aber ihr sterischer Effekt ausgeprägter. Da zudem die B-Spannung im Trimethylboran merklicher als im BBr_3 ist, wird verständlich, weshalb auch der Ringschwefel noch von Trimethylboran angegriffen wird. Die Basizität bestimmt jedoch bei allen vier untersuchten Trithiadiborolanen die Reaktionsgeschwindigkeit, die gegenüber Trimethylboran folgende Substituentenabhängigkeit zeigt: $\text{Y} = (\text{CH}_3)_2\text{N} > \text{Br} > \text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5\text{S}$.

Tris(dimethylamino)boran reagiert mit $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ nur langsam gemäß (8). Wie aus Abb. 6 ersichtlich, dominiert der *endo*-Mechanismus. Es ist anzunehmen, daß ein

Stickstoffatom einer Dimethylamino-Gruppe an einem der Ring-Boratome angreift und von dieser Stufe aus Ringöffnung erfolgt. Das in (9) gezeigte Zwischenprodukt wird durch BN- π -Wechselwirkungen stabilisiert. Erneuter Ringschluß erfolgt unter Abspaltung von $\text{CH}_3\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$.

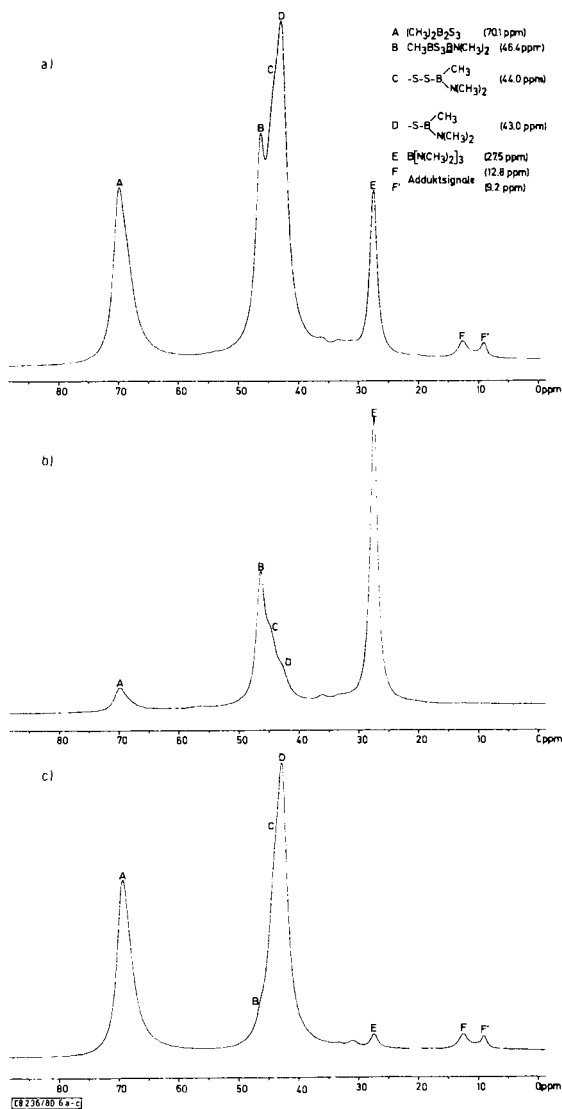


Abb. 6. ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktion von a) $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ mit $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, b) $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ mit $^i\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ und c) $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ mit $^i\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$. Die Zuordnung der Signale ist aus a) zu entnehmen. Experimentelle Angaben im Versuchsteil

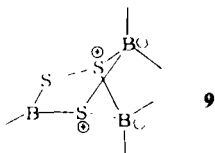
Im Gegensatz dazu dominiert der *exo*-Mechanismus bei der Reaktion zwischen Tris(dimethylamino)boran und $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$. Wie bei der Umsetzung nach (9) darf man auch hier annehmen, daß eine Dimethylamino-Gruppe ein Ring-Boratom angreift. Jedoch trägt letzteres einen Substituenten, der über freie Elektronenpaare verfügt und somit im Sinne der Reaktion (1) den Substituentenaustausch steuert. Der *endo*-Prozeß unter Ringöffnung kommt nur in stark untergeordnetem Maße zum Zuge. Er gewinnt aber an Boden bei der Reaktion zwischen Tris(dimethylamino)boran und Bis(ethylthio)trithiadiborolan. Hier beträgt das *exo:endo*-Verhältnis bereits 89:11. Basizitäts- und sterische Faktoren konkurrieren, während in dem 100% *exo*-Austausch der Dimethylamino-Gruppe zwischen $\text{B}[(\text{NCH}_3)_2]_3$ und $[(\text{CD}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$ die N-Basizität zum reaktionsbestimmenden Faktor wird.

Nebenreaktionen und mögliche Zwischenstufen

Bei einer Reihe der beschriebenen Reaktionen beobachtet man in den ^{11}B -NMR-Spektren Signale, die auf die Bildung von Nebenprodukten hinweisen. Beispielsweise findet man bei der zuletzt beschriebenen Umsetzung zwischen Tris(dimethylamino)boran und Bis(dimethylamino)trithiadiborolan außer den Edukt- und Produkt-Signalen noch ein weiteres ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 33.2$. Dieses entspricht einer N_2BS -Gruppierung (Beispiel: $\delta^{11}\text{B} = 34.6$ für $\text{CH}_3\text{SB}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2$). Wir ordnen diesem Signal daher die Verbindung **8** zu, dessen ^{11}B -NMR-Signal für die mittelständige $(\text{CH}_3)_2\text{NBS}_2$ -Gruppe mit dem Signal der Ringverbindung zusammenfällt. Die Gleichgewichtskonstante für Reaktion (10) bestimmten wir bei 303K zu $3.9 \cdot 10^{-4}$.

Weder in diesem Falle noch bei Systemen, in denen ebenfalls ^{11}B -NMR-spektroskopisch Nebenprodukte nachweisbar waren und denen wir ringoffene, d. h. kettenförmige Strukturen auf Grund ihrer ^{11}B -Werte zuordnen, gelang die Isolierung dieser Verbindungen.

Auffallend ist ferner, daß bei den Reaktionen keine Polymeren auftreten, sondern, unabhängig vom Reaktionsweg, wieder „nur“ Trithiadiborolane. Dieses Ergebnis ist für eine Umsetzung nach (2a) natürlich, nicht aber für den *endo*-Mechanismus (2b), der eine Ringöffnung fordert, von der ausgehend auch Polymere über Kondensationsprozesse entstehen könnten. Das experimentelle Ergebnis zeigt, daß der erneute Ringschluß begünstigt ist. Eine Zwischenstufe der Konstitution **9** könnte diesem Befund u. U. besser gerecht werden als die in (9) aufgeführte ringoffene Form, für die allerdings die NMR-Spektren sprechen. Von einer Zwischenstufe der Art **9** ließe sich allerdings die *exo*- ebenso wie die *endo*-Reaktion ableiten, da es dann nur auf die Rate der B-S-Bindungslösung und die Rate der Orientierung des dreibindigen Bors zum auszutauschenden Substituenten ankäme, um das *exo:endo*-Verhältnis zu bestimmen. Gegen diese Zwischenstufe sprechen aber Basizitätsargumente, zumindest bei Umsetzungen mit Tris(dimethylamino)boran.



Die hier vorgestellten Ergebnisse demonstrieren, daß Trithiadiborolane labile, reaktionsfreudige Systeme darstellen. Ursache dafür ist die allen Borverbindungen innewohnende Dualität, bedingt durch ihre aciden und basischen Zentren.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Bereitstellung des Bruker-WP-200-NMR-Spektrometers. Darüber hinaus gilt unser Dank dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF-Aktiengesellschaft* für die Förderung unserer Arbeiten und für Chemikalienspenden. Frau *D. Ewald* gebührt herzlicher Dank für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren und Herrn Dipl.-Phys. *F. Bachmann* für die Entwicklung der Programme MASFIT und MASPEC.

Experimenteller Teil

Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit aller Verbindungen wurden die Versuche in einer Hochvakuumapparatur durchgeführt. Das Einwiegen der Verbindungen erfolgte unter trockenem Stickstoff. Für die Messung der ^{11}B -Kernresonanzspektren (Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$) stand zu Beginn der Versuche ein Varian HA 100-Gerät, später ein Multikernresonanzspektrometer Bruker WP 200 zur Verfügung, mit dem alle kinetischen Messungen vorgenommen wurden. C_6D_6 diente als Locksubstanz und Lösungsmittel. Massenspektren registrierte ein Varian CH 7-Gerät. Zur Berechnung der Isotopenmuster von Molekül- und Fragment-Ionen, der Isotopenverteilung und der prozentualen Anteile von Ionen im experimentellen Peak-Muster standen ein Olivetti 6060-Rechner sowie die Programme MASFIT und MASPEC¹¹⁾ zur Verfügung.

^{10}B -Isotopenreiches BBr_3 (= $^i\text{BBr}_3$) wurde aus $^i\text{B}(\text{OH})_3$ der Oak Ridge Laboratories über K^iBF_4 und AlBr_3 ¹²⁾ hergestellt. Es enthielt nach massenspektrometrischer Analyse 92.7% ^{10}B und 7.3% ^{11}B bzw. 92.3% ^{10}B und 7.7% ^{11}B . Die Methylierung von $^i\text{BBr}_3$ mit $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ lieferte $\text{CH}_3^i\text{BBr}_2$ ¹³⁾, das mit H_2S_x in $(\text{CH}_3)_2^i\text{B}_2\text{S}_3$ übergeführt wurde¹⁴⁾. Analog dazu stellten wir $\text{Br}_2^i\text{B}_2\text{S}_3$ aus $^i\text{BBr}_3$ und H_2S_x her¹⁴⁾; besser eignet sich aber die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ mit $^i\text{BBr}_3$.

3,5-Bis(ethylthio)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (4): 2.78 g $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ (10 mmol) wurden in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und nach Kühlen mit Trockeneis/Aceton unter Rühren tropfenweise mit 2.69 g $(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{SC}_2\text{H}_5$ (20.5 mmol) in 3 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dabei färbte sich die Lösung schwach gelb. Nach Auftauen und 20 h Rühren bei Raumtemp. wurde alles Leichtflüchtige i. Vak. abkondensiert. Der Rückstand lieferte aus 2 ml CH_2Cl_2 2.27 g **4** (95%) vom Schmp. 50°C. – $\delta^{11}\text{B}$: 64.1, *h* (1/2) 104 Hz; $\delta^1\text{H}$: 1.05 (t, 3), 2.58 (q, 2); 50proz. C_6H_6 -Lösung.

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{B}_2\text{S}_5$ (239.9) Ber. C 20.02 H 4.20 Gef. C 19.92 H 4.05

3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (6): 6.15 g $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ (22.3 mmol) wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Wie vorstehend setzte man es mit 5.23 g $(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (44.6 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 um. Die Kühlung wurde dabei so geregelt, daß gerade kein Feststoff auskristallisierte. Der nach Entfernen alles Leichtflüchtigen zurückbleibende hellgelbe Feststoff sublimierte i. Hochvak. bei 100°C Ölbadtemp., Schmp. 112–114°C, Ausb. 3.65 g **6** (80%). – $\delta^{11}\text{B}$: 44.1, *h* (1/2) 83 Hz; $\delta^1\text{H}$: 2.58 bei 30°C; 2.96 (1) und 2.78 (1) bei –30°C in CH_2Cl_2 .

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_3$ (205.9) Ber. C 23.33 H 5.87 N 13.60 Gef. C 23.19 H 5.86 N 13.51

3,5-Bis(perdeuteriodimethylamino)-1,2,4,3,5-trithia[^iB]diborolan: 1.24 g $[(\text{D}_3\text{C})_2\text{NH}_2]\text{Cl}$ (Fa. Merck) wurden mit einem Überschuß von *n*-Butyllithium (32 mmol in 20 ml Hexan) in eine Suspension von LiCl und $\text{LiN}(\text{CD}_3)_2$ übergeführt und diese mit 2.12 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (19.5 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach 5 h Kochen unter Rückfluß kondensierte man Flüchtliges – $(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{N}(\text{CD}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_4\text{H}_9$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und Lösungsmittel – auf 1.39 g $\text{Br}_2^i\text{B}_2\text{S}_3$ (7.1 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 . Nach dem Abreagieren bei Raumtemp. (≈ 30 min) wurde Leicht-

flüchtiges i. Vak. abkondensiert. Der Rückstand sublimierte nahezu rückstandsfrei bei 100°C i. Hochvak.; Ausb. an $[(D_3C)_2N]_2B_2S_3$ 1.39 g (96%), Schmp. 113–114°C.

Die Verbindung zeigte massen- und ^{11}B -kernresonanzspektrometrisch keine Verunreinigungen. Das $^{10}B/^{11}B$ -Verhältnis wurde zu 92.3:7.7 bestimmt. Sie lieferte weder ein 1H - noch ein ^{13}C -Signal im NMR-Spektrum (Angaben des Herstellers von $[(D_3C)_2NH_2]Cl$: D-Gehalt >99.5%, ^{12}C 99.95%).

Umsetzungen von Bortribromid mit 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (1)

a) Massenspektrometrische Produktanalyse: Ansatz 1:1. Auf 1 mmol $(CH_3)_2B_2S_3$ (92.7% ^{10}B) wurde i. Hochvak. 1 mmol BBr_3 (19.61% ^{10}B) kondensiert und das Reaktionsgemisch 1 h bei 100°C gehalten. Danach trennte man es direkt am Massenspektrometer durch fraktionierende Kondensation auf und registrierte das Molekül-Ion bei 15 eV 5 bis 10mal. Die Intensitäten der Einzelpeaks schwankten maximal bis 5%. Der Mittelwert aller Messungen diente zur Auswertung. Danach bestand die am leichtesten flüchtige Fraktion (passiert $-30^\circ C$) aus $CH_3^1BBr_2$, gefolgt von $CH_3^1BS_3^1BBr$ und $Br_2^1B_2S_3$. Die Ergebnisse geben die Abb. 1–3 wieder.

b) Massenspektrometrische Produktanalyse: Ansatz 2:1. Wie vorstehend wurden 2 mmol 1BBr_3 mit 1 mmol $(CH_3)_2B_2S_3$ zur Reaktion gebracht. Die leichtflüchtige Komponente bestand aus $CH_3^1BBr_2$, gefolgt von sehr wenig $CH_3BS_3^1BBr$ und $Br_2^1B_2S_3$ als Hauptprodukt: $\delta^{10}B = 57.2$. Die beobachteten Isotopenmuster sind nachstehend aufgelistet (Massenzahl MZ, Intensität I, bezogen auf das stärkste Signal = 100).

$Br_2^1B_2S_3$	MZ:	274	275	276	277	278	279	280	281
	I:	44.1	8.3	100	16.7	50.0	9.5	6.0	1.2
$CH_3BS_3^1BBr$	MZ:	210	211	212	213	214	215	216	
	I:	21.7	88.9	34.1	100	14.7	12.2	1.3	
$CH_3^1BBr_2$	MZ:	183	184	185	186	187	188		
	I:	13.0	52.7	26.0	100	13.4	49.3		

c) NMR-Spektroskopische Verfolgung und Produktanalyse: 1 mmol $(CH_3)_2B_2S_3$ in 2 ml Benzol wurde mit 1 mmol 1BBr_3 versetzt und nach 15 bzw. 20 min ein ^{10}B - bzw. ^{11}B -NMR-Spektrum registriert. Das Ergebnis gibt Abb. 4 wieder.

d) Prüfung des Bor-Austausches und der Reaktionsordnung: Die nachstehend aufgeführten Ansätze wurden ^{11}B -NMR-spektroskopisch bei 303 K über einen Zeitraum von 15 bzw. 19 min verfolgt und die Intensitäten der einzelnen Signale gemessen. In dem Maße, wie der prozentuale $(CH_3)_2B_2S_3$ -Anteil sinkt, steigt der von $CH_3^1BBr_2$ an.

Ansatz a) 165.7 mg $(CH_3)_2B_2S_3$ (1.121 mmol), 258.3 mg 1BBr_3 (92.7% ^{10}B , 2.152 mmol), 537.6 mg C_6D_6 (6.392 mmol); Molenbrüche: 0.116, 0.223, 0.661.

Ansatz b) 101.8 mg $(CH_3)_2B_2S_3$ (0.688 mmol), 339.1 mg 1BBr_3 (1.357 mmol), 345.3 mg C_6D_6 (4.106 mmol); Molenbrüche: 0.112, 0.221, 0.668.

Bei der Umsetzung blieb die Summe der Intensitäten der ^{11}B -NMR-Signale von $(CH_3)_2B_2S_3$ und $CH_3^1BBr_2$ im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant ($91.7 \pm 0.5\%$ bei Ansatz a); $91.6 \pm 0.5\%$ bei Ansatz b). Dies belegt eindeutig den *endo*-Mechanismus, denn im Falle des *exo*-Mechanismus müßte der ^{11}B -Anteil für beide Verbindungen abnehmen. Die zu 100% ^{11}B fehlenden Anteile sind auf den ^{11}B -Gehalt des eingesetzten 1BBr_3 und entstehenden $Br_2^1B_2S_3$ zurückzuführen. Auch ihr Anteil bleibt im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Abb. 7 gibt die Meßwerte wieder. Auftragen der Konzentrationsänderung gegen die Zeit ergibt eine Gerade nur für eine Reaktion nach 2. Ordnung.

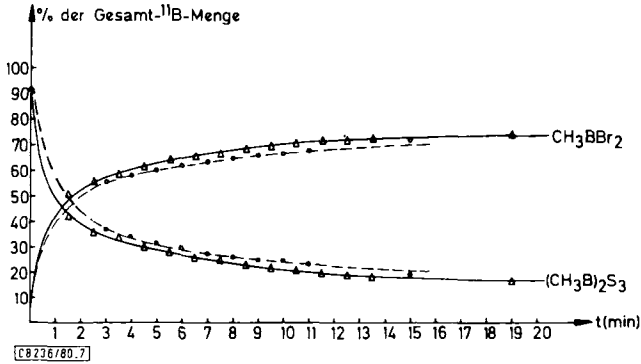


Abb. 7. Zeitliche Änderung der ^{11}B -Anteile (in % der Gesamtmenge ^{11}B) von $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ und CH_3BBr_2 bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ mit $^{11}\text{BB}_3$ bei 303 K in Deuteriobenzol

Umsetzung von Bortribromid mit 3,5-Bis(ethylthio)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (4)

a) 54.2 mg $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{B}_2\text{S}_3$ (0.227 mmol), 129.2 mg BBr_3 (0.516 mmol) und 322.5 mg C_6D_6 (3.835 mmol) (Molenbrüche: 0.050, 0.113, 0.838) wurden rasch aufgetaut und die ^{11}B -NMR-Messung so schnell als möglich vorgenommen. Beobachtet wurden drei Signale: $\delta^{11}\text{B} = 57.1$ ($\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$), 45.1 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SBBR}_2$ und überschüssiges BBr_3 , daher relativ breites Signal) und -7.8 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{SBBR}_2)_n$). Abb. 8 zeigt den zeitlichen Verlauf der Reaktion.

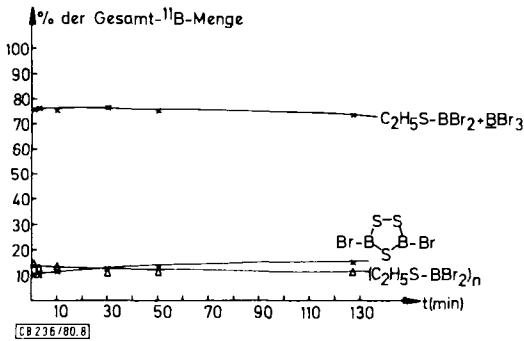


Abb. 8. Zeitliche Änderung der ^{11}B -Anteile in % der Gesamtmenge ^{11}B von $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SBBR}_2)_n$ und $\text{C}_2\text{H}_5\text{SBBR}_2 + \text{BBr}_3$ bei 303 K. Bereits bei der 1. Messung ist der $\text{Br}/\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ -Austausch vollständig. Den letztlich zur statistischen Isotopenverteilung führenden B-Austausch erkennt man an der Abnahme des ^{11}B -Anteils in $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SBBR}_2)_n$ bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SBBR}_2 + \text{BBr}_3$ und der Zunahme in $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$

b) 55.3 mg BBr_3 (0.221 mmol) wurden zu 28.5 mg $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{B}_2\text{S}_3$ (0.119 mmol), das mit flüss. Stickstoff gekühlt war, getropft. Nach Auftauen und Mischen wurde nach 3 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. über ein Direktinlaßsystem ein Massenspektrum der Reaktionsprodukte bei 70 eV registriert. Ausgewertet wurde die von $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ herrührende Peakgruppe:

MZ:	274	275	276	277	278	279	280	281
I:	45.1	25.7	100	53.0	68.7	30.0	13.7	3.4

Dies ergibt folgende prozentuale Zusammensetzung: 8.6% $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$, 26.7% $\text{Br}_2^1\text{BBS}_3$, 64.7% $\text{Br}_2^1\text{B}_2\text{S}_3$ (Br in natürlicher Isotopenhäufigkeit). Danach erfolgte die Reaktion zu 22% nach dem *endo*- und zu 78% nach dem *exo*-Mechanismus.

c) Wie vorstehend wurden 26.4 mg $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2^1\text{B}_2\text{S}_3$ (0.111 mmol) mit 100.4 mg BBr_3 (0.401 mmol) umgesetzt. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. fügte man 0.5 ml C_6D_6 hinzu und untersuchte die Lösung ^{11}B -kernresonanzspektroskopisch. Von der Gesamtmenge ^{11}B lagen 24.5% als $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ und $\text{Br}_2^1\text{BBS}_3$ vor. Für den Fall einer reinen *exo*-Reaktion müßte der ^{11}B -Anteil für $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ 5.0% betragen; für den *endo*-Prozeß sind hingegen 52.6% zu erwarten. Somit beträgt der Anteil x an *exo*-Prozeß (in %): $24.5 = 5 \cdot x/100 + ((100 - x)/100) \cdot 52.6$, d. h. 59% *exo*- und dementsprechend 41% *endo*-Prozeß.

Analog dazu wurden 50.2 mg $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2^1\text{B}_2\text{S}_3$ (0.210 mmol) mit 106.7 mg BBr_3 (0.426 mmol) zur Reaktion gebracht und nach 1 min mit 0.5 ml C_6D_6 versetzt. Das ^{11}B -NMR-Spektrum, 5 min nach dem Mischen aufgenommen, zeigte 9.5% $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$, nach 75 min 13.9%. Dies entspricht einem 98 bzw. 93proz. Umsatz nach dem *exo*-Mechanismus.

Umsetzung von Trimethylboran mit 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (6): Auf 80.0 mg $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2^1\text{B}_2\text{S}_3$ (6) (0.39 mmol) in 0.5 ml C_6D_6 wurde i. Hochvak. $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ in ein NMR-Röhrchen kondensiert und dieses abgeschmolzen. ^{11}B -NMR-Spektroskopisch ergab sich das Molverhältnis $^6\text{B}(\text{CH}_3)_3$ zu 1 : 3.3. Das Röhrchen wurde dann bei 60°C gehalten; die NMR-Messungen erfolgten bei 303 K. Abb. 5 gibt das Ergebnis der Messungen wieder. Bestimmt wurde jeweils der prozentuale Anteil von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ($\delta^{11}\text{B} = 86.6$), $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ (70.0), $(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{N}(\text{CH}_3)_2 + [(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2^1\text{B}_2\text{S}_3$ (^{11}B -Anteil) (45.1) sowie der einer $(\text{CH}_3)_2\text{BS}$ -Gruppe mit einem Signal bei 76 ppm. Für jeden Meßpunkt gibt der gefundene $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -Verbrauch (in % ^{11}B) den Umsatz an. Für diesen wurde jeweils die Isotopenverteilung für die Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ nach dem *exo*- bzw. *endo*-Prozeß berechnet. Die Analyse der beiden ersten Meßpunkte belegt den dominierenden *exo*-Mechanismus, wie folgende Berechnung zeigt.

Nach 5 h betrug der Anteil an ^{11}B für die Verbindungen $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{BS}$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{B} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ 60.9, 0.72, 4.8 und 33.6%. Hieraus ergibt sich der Umsatz zu $(94.8 - 60.9)/(94.8 - 33) = 54.8\%$. Für den prozentualen Anteil x an *exo*-Prozeß folgt $5.52 = 0.548 - 5.2 \cdot x/100 + 0.548 \cdot 56.9 \cdot (100 - x)/100$, d. h. 91%. Der Startwert von 94.8% folgt aus dem NMR-spektroskopisch bei Raumtemp. bestimmten Anteil von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, der Reaktionsendwert für $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ wurde experimentell zu 33% ermittelt. Der Wert 5.52% ist die Summe des prozentualen ^{11}B -Gehalts von $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ und der $(\text{CH}_3)_2\text{BS}$ -Gruppierung, der Wert 5.2% entspricht dem ^{11}B -Gehalts von $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ und der $(\text{CH}_3)_2\text{BS}$ -Gruppierung, der Wert 5.2% entspricht dem ^{11}B -Anteil für $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ bei reinem *exo*-Prozeß und der Wert 56.9% dem $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ -Anteil bei 100% *endo*-Mechanismus.

Reaktion von Trimethylboran mit 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (1): Auf eine Lösung von $(\text{CH}_3)_2^1\text{B}_2\text{S}_3$ in C_6D_6 wurde i. Vak. Trimethylboran kondensiert und danach das Molverhältnis ^{11}B -NMR-spektroskopisch bestimmt. Dann wurde die Probe auf 85°C erhitzt und vor jeder Messung rasch abgekühlt (bei Raumtemp. erfolgt keine merkliche Umsetzung innerhalb der Meßzeit). Abb. 9 zeigt den Reaktionsverlauf. Beobachtet wurden Signale bei $\delta^{11}\text{B} = 86.6$ ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$), 70.3 ($(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$) und 75.9 (Zwischenprodukt mit $(\text{CH}_3)_2\text{BS}_2$ -Gruppierung).

Reaktion von Tris(methylthio)boran mit 3,5-Bis(ethylthio)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (4): 31.4 mg $(\text{CH}_3)_2^1\text{B}_2\text{S}_3$ (0.132 mmol), 215.6 mg $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ (1.42 mmol) und 361 mg C_6D_6 (4.29 mmol) reagierten bereits bei Raumtemp. Verfolgt wurde die Änderung der Intensität der ^{11}B -NMR-Signale von $(\text{RS})_2\text{B}_2\text{S}_3$ ($\delta^{11}\text{B} = 64.3$) und von $\text{B}(\text{SR})_3$ (61.0). Statistische Bor-Isotopenverteilung wäre bei 15.7% ^{11}B für $(\text{RS})_2\text{B}_2\text{S}_3$ und 84.3% für $\text{B}(\text{SR})_3$ erreicht. Nach 273.3 h betrug der experimentell ermittelte Wert 10.0 und 90.0% bei 60proz. Umsatz.

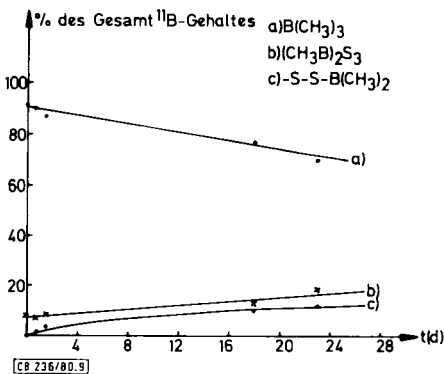


Abb. 9. Prozentuale Änderung des ^{11}B -Anteils während der Reaktion von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ bei 85°C

Reaktion von Tris(dimethylamino)boran mit $[(D_3C)_2N]_2B_2S_3$: Zur Reaktion wurden gebracht 53.6 mg $[(D_3C)_2N]_2B_2S_3$ (0.284 mmol) mit 77.0 mg $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (0.538 mmol) in 461.3 mg C_6D_6 (5.485 mmol). Vor dem Mischen wurde versucht, das ^{13}C -NMR-Spektrum des Trithiadiborolans zu messen (PW 5 μs , Sweepbreite 10 000 Hz, Offset 10 000 Hz, Meßzeit 20 min), aber kein Signal gefunden. Nach dem Mischen mit dem Aminoboran wurde unter gleichen Meßbedingungen, aber zusätzlicher ^1H -Entkopplung, erneut das ^{13}C -NMR-Spektrum registriert. Es lieferte nun zwei Signale bei $\delta^{13}\text{C} = 39.9$ ($\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$) und 41.9 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen am Trithiadiborolan). Erneute Messung nach 24 h lieferte dasselbe Intensitätsverhältnis für beide ^{13}C -NMR-Signale (3.1:1). 30 min nach dem Mischen zeigte das ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = 2.48$ und 2.54 (Aminoboran, Aminotrithiadiborolan) im Flächenverhältnis 1:3.23. Dies entspricht der Einstellung einer statistischen R_2N -Verteilung (ber. $4 \cdot 0.248 / (6 \cdot 0.538) = 1:3.25$).

Die Verfolgung der Reaktion im ^{11}B -NMR-Spektrum – Signale bei $\delta = 45.2$ ($(\text{R}_2\text{N})_2\text{B}_2\text{S}_3$), 33.2 ($(\text{R}_2\text{N})_2\text{BS}$ -Zwischenprodukt) und 27.8 ($\text{B}(\text{NR}_2)_3$) – ergab nach 173.3 h ein prozentuales Verhältnis von 31.5:1.7:66.8. Für statistische Bor-Isotopenverteilung auf das Aminoboran und Aminotrithiadiborolan ergibt die Rechnung 48.0 und 52.0%. Folglich betrug der Umsatz nach 173.3 h 59%.

Reaktion von Bortribromid mit 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (3): Nach Mischen von 425.2 mg $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ (1.532 mmol) mit 388.1 mg C_6D_6 (4.615 mmol) und 737.6 mg $^i\text{BBr}_3$ (2.953 mmol) wurden die ^{11}B -NMR-Signale von $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ ($\delta^{11}\text{B} = 57.5$) und BBr_3 (39.0) zeitabhängig registriert. Der berechnete prozentuale ^{11}B -Anteil an den Komponenten bei Reaktionsbeginn von 91.6:8.4 stimmt gut mit dem experimentellen Wert von 91.3:8.7 überein. Bei endocyclischem Prozeß erwartet man nach Reaktionsende ein Verhältnis von 50.9:49.1. Bestimmt wurde es nach 620 min zu 51.3:48.7.

Reaktion von Bortribromid mit 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (6): Umgesetzt wurden 82.6 mg $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2B_2S_3$ (0.404 mmol) mit 207.0 mg BBr_3 (0.826 mmol) in 382 mg C_6D_6 (4.54 mmol). 7 min nach dem Mischen beobachtete man im ^{11}B -NMR-Spektrum Signale bei $\delta = 75.6$ ($\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$) und 25.6 ($(\text{CH}_3)_2\text{NBBR}_2$) im Intensitätsverhältnis 10.1:89.9. Für alleinigen *exo*-Austausch der Substituenten ist eine Verteilung von 8.3:91.7 zu erwarten. Das beobachtete Verhältnis entspricht einer 98proz. Reaktion und ist unter Berücksichtigung der experimentellen Fehler als reine *exo*-Reaktion zu interpretieren.

Reaktion von Trimethylboran mit 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (3): Auf etwa 1 mmol $\text{Br}_2B_2S_3$ in 0.5 ml C_6D_6 wurde Trimethylboran kondensiert. Das ^{11}B -NMR-spektroskopisch bestimmte Molverhältnis der beiden Verbindungen betrug 1.1:1. Bei Raumtemp. erfolgte praktisch

keine Reaktion. Verfolgt wurde die Umsetzung bei 85°C (zur Messung auf 20°C abgekühlt). Beobachtet wurden ^{11}B -Signale bei $\delta = 86.6$ ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$), 79.2 ($\text{BrB}(\text{CH}_3)_2$), 70 ($(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$) und 57 ($\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$). Nach 40 h betrug der prozentuale Anteil an ^{11}B für diese Verbindungen 73.7, 9.8, 0.8 und 19.7%. Die Abnahme des ^{11}B -Anteils von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ (9.3%) und die Zunahme dieses Anteils für $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ (9.5%) entsprechen sich im Rahmen der Meßgenauigkeit. Damit ist der *exo*-Mechanismus belegt. Nach 40 h betrug der Umsatz bei 85°C 11%.

Reaktion von Trimethylboran mit 3,5-Bis(ethylthio)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (4): Die Umsetzung von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ mit $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{B}_2\text{S}_3$ (Molverhältnis 4.1:1) in C_6D_6 erfolgte erst bei 85°C hinreichend rasch für eine ^{11}B -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion. Beobachtet wurden folgende Signale: $\delta = 86.6$ ($\text{B}(\text{CH}_3)_3$), 76.2 ($(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{S}-\text{S}$ -Gruppierung), 70 ($(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$) und 64.3 ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{B}_2\text{S}_3$). Nach 59 h betrug der Umsatz 7%. Die ^{11}B -Verteilung auf die Produkte wurde zu 92.3, 0.9, 2.4, 0.9 und 3.9% ermittelt. Bei Annahme einer 100proz. *exo*-Reaktion wäre eine ^{11}B -Verteilung von 49.0:46.8:4.2:0% zu erwarten. Ordnet man den ^{11}B -Gehalt der ringoffenen Gruppierung dem *endo*-Prozeß zu, dann ergibt die Analyse der Daten ein *exo:endo*-Verhältnis von 74:26.

Reaktion von Tris(dimethylamino)boran mit 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (3)

a) 64.7 mg $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ (0.234 mmol) und 73.6 mg $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (0.515 mmol) reagierten in 805.7 mg C_6D_6 bei Raumtemp. Nach 5.5 h zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum für die Reaktionsprodukte $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BBr}$ ^{11}B -Anteile von 12.9 und 87.1% an. Für reinen *exo*-Austausch erwartet man eine ^{11}B -Verteilung von 8.0 und 92.0%, für reinen *endo*-Prozeß hingegen 83.3 und 16.2%. Der gefundene Wert entspricht 93.3% *exo*- und 6.7% *endo*-Reaktion.

Die Signalintensitäten der Reaktionsprodukte änderten sich auch nach längerem Stehenlassen nicht merklich. In Tab. 1 ist das *exo:endo*-Verhältnis als Mittelwert von 3 Versuchen angeführt.

b) 221.0 mg $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ (0.796 mmol) und 178.6 mg $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (1.249 mmol) reagierten in 903.4 mg C_6D_6 (10.74 mmol) beim Auftauen exotherm. Nach Mischen der Komponenten wurde sofort ein ^{11}B -NMR-Spektrum aufgenommen (etwa 2 min nach dem Mischen), das vollständigen Gruppenaustausch anzeigte. Die Signale bei $\delta = 44.6$, 27.2 und 25.0 entsprechen den Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$, $\text{BrB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NBBr}_2$. Ihr Anteil wurde aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum zu 53.0, 34.8 und 12.6% bestimmt und zu 56.1, 31.8 sowie 12.1% berechnet.

Reaktion von Brombis(dimethylamino)boran mit 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (3): Analog wurden zur Reaktion gebracht 313.3 mg $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ (1.129 mmol) mit 572.4 mg $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BBr}$ (2.832 mmol) in 712.2 mg C_6D_6 (8.428 mmol). Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte einen Tag später nur die Verbindungen $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BBr}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NBBr}_2$ an (Gef. 41.2, 15.5, 43.3%, Ber. 41.4, 17.2, 41.4%).

Reaktion von Tris(dimethylamino)boran mit 3,5-Bis(ethylthio)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (4): Zur Umsetzung kamen 60.2 mg $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{B}_2\text{S}_3$ (0.252 mmol) mit 76.4 mg $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (0.534 mmol) in 377.6 mg C_6D_6 (4.49 mmol). Der Reaktionsverlauf ist der Abb. 10 zu entnehmen. Beobachtet wurden ^{11}B -NMR-Signale bei $\delta = 64$, 60, 45.5, 43, 34 und 27.5, die den Verbindungen $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{B}_2\text{S}_3$, $\text{B}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ entsprechen. Zunächst bilden sich durch *exo*-Austausch $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die sich rascher als $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ mit dem Bis(ethylthio)trithiadiborolan umsetzen. Umsatz und *exo*-Anteil der Reaktion sind folgenden Werten zu entnehmen:

<i>t</i> (min)	74	95	116	137	158	179	221
Umsatz (%)	38.6	48.6	67.1	84.3	82.9	87.1	100
<i>exo</i> (%)	87.7	85.2	89.3	91.7	89.6	89.3	91.1

Der Mittelwert für das *exo:endo*-Verhältnis ergibt sich daraus zu 89:11.

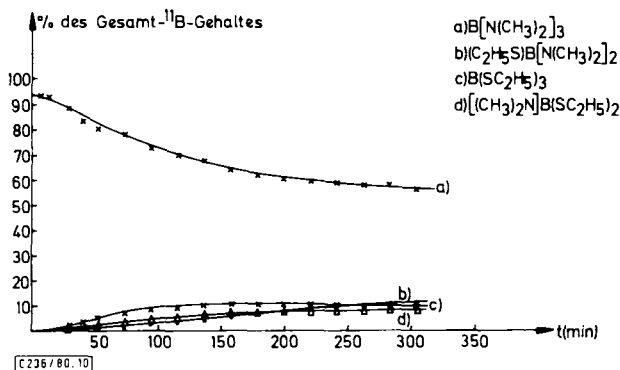


Abb. 10. Prozentuale Änderung des ^{11}B -Anteils während der Reaktion von Tris(dimethylamino)-boran mit $(C_2H_5S)_2B_2S_3$. Die Abnahme des $(C_2H_5S)_2B_2S_3$ - und die entsprechende Zunahme des $[(CH_3)_2N]_2B_2S_3$ -Anteils wird der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt, da diese ebenfalls im 0–15%-Bereich liegen

Reaktion von Tris(methylthio)boran mit 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (1): Eingesetzt wurden 59.5 mg $(CH_3)_2B_2S_3$ (0.406 mmol), 110.6 mg $B(SCH_3)_3$ (0.727 mmol) und 266.4 mg C_6D_6 (3.168 mmol). Reaktion erfolgte bei Raumtemp. ^{11}B -NMR-Signale wurden bei $\delta = 76.0$, 67, 64 und 61 beobachtet. Sie sind den Verbindungen $(CH_3)_2B_2S_3$, $CH_3B(SCH_3)_2$, $(CH_3S)_2B_2S_3$ und $B(SCH_3)_3$ zuzuordnen. Umsatz und der aus den Signalintensitäten ableitbare *exo*-Anteil an der Reaktion sind folgenden Werten zu entnehmen:

<i>t</i> (h)	75.5	173.2	192.5	216.6	242.7	315.0
Umsatz (%)	7.7	13.3	12.1	13.1	13.3	18.7
<i>exo</i> (%)	6.8	10	2.7	0	3.9	3.3

Unter Berücksichtigung der relativ großen Meßfehler bei kleinen Umsatzraten ergibt sich ein *endo*:*exo*-Verhältnis von etwa 97:3.

Reaktion von Tris(methylthio)boran mit 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (3): Umgesetzt wurden 186.2 mg $Br_2B_2S_3$ (0.674 mmol) mit 212.7 mg $B(SCH_3)_3$ (1.398 mmol) in 217.1 mg C_6D_6 (2.581 mmol). Die rasche Reaktion ist nach 15 min beendet. Das Versuchsergebnis zeigt Abb. 11. Es belegt den exocyclischen Austausch.

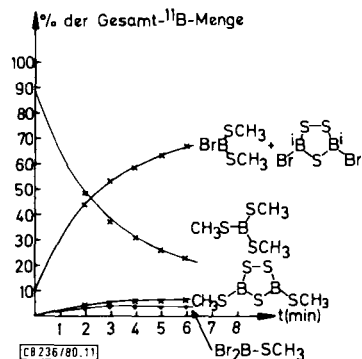


Abb. 11. Reaktionsverlauf der Umsetzung von $B(SCH_3)_3$ mit $Br_2B_2S_3$ bei 303 K

Reaktion von Tris(methylthio)boran mit 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (6): Die Umsetzung von 79.7 mg $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2^1\text{B}_2\text{S}_3$ (0.391 mmol) mit 155.8 mg $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ (1.024 mmol) in 501.9 mg C_6D_6 (5.968 mmol) erfolgte bei Raumtemp. langsam. Im ^{11}B -NMR-Spektrum beobachtete man ein Signal bei $\delta = 61.3$ ($\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{B}_2\text{S}_3$, dessen Signal bei $\delta = 64$ auftritt, hier aber wegen des geringen ^{11}B -Gehalts im Spektrum nicht getrennt, sondern nur als Schulter erkennbar wird und daher mit dem 61.3-Signal integriert wird) sowie zwei nur partiell getrennte Signale bei $\delta = 45$ und 43 ($[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{SCH}_3)_2$), deren Intensität ebenfalls nur gemeinsam zu bestimmen ist. Da die Intensität der Signale für die erstgenannte Signalgruppe abnimmt und sich *nicht* in einer merklichen Verstärkung der Schulter bei $\delta = 64$ äußert, muß die Reaktion hauptsächlich nach dem *exo*-Mechanismus verlaufen. Für diesen errechnen sich folgende ^{11}B -Anteile: 6.54, 25.6 und 67.9% für die genannten Verbindungen (der letzte Wert für die Signale bei $\delta = 43$ und 45). Für den *endo*-Austausch lauten die Werte 71.2, 22.3 und 6.5%. Nach 95.3 h betrug der Umsatz 22%.

Bei *endo*-Reaktion müßte die Signalintensität der 64 + 61 ppm-Gruppe gleich bleiben unter Anwachsen des 64 ppm-Signals. Statt dessen nimmt es von 93.5 auf 79.8% in 93.3 h ab.

Reaktion von Triethylboran mit 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (3): Die Umsetzung von 620.5 mg $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ (2.247 mmol) mit 452.3 mg $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (4.625 mmol) in 445.6 mg C_6D_6 (5.298 mmol) erfolgte bei 60°C. ^{11}B -NMR-Signale wurden bei $\delta = 86.9, 81.5$ (erkennbar erst nach 0.75 h), 72.7 (nach 17 h) und 63.5 (nach 45 h) beobachtet, die den Verbindungen $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{BrB}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}_2\text{S}_3$ und der Gruppierung $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BrB}-\text{S}-$ zuzuordnen sind. 87.7proz. Umsatz war nach 111 h erreicht mit ^{11}B -Signalintensitäten von 13.4, 73.3, 10.8, 1.1 und 1.3%. Für *exo*-Reaktion sind 2.4, 89.1, 8.5 und 0%, für *endo*-Reaktion 2.4, 8.5, 89.1 und 0% zu erwarten. Damit folgt aus den experimentellen Daten 93% *exo*-Reaktion.

Reaktion von Triethylboran mit 3,5-Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (6): Wie vorstehend wurden 87.5 mg $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2^1\text{B}_2\text{S}_3$ (0.428 mmol) mit 92.8 mg $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (0.947 mmol) in 432.3 mg C_6D_6 (5.140 mmol) umgesetzt. ^{11}B -NMR-Signale lagen bei $\delta = 86.8, 78.1, 71.4$ und 45.9. Sie resultieren von $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{S}-\text{S}-$ (sehr geringe Intensität nach 6 d), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}_2\text{S}_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2 + [(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$. Für eine Reaktion nach dem *exo*- bzw. *endo*-Mechanismus sind Signalintensitäten von 5, 0, 7.9, 87.1% bzw. von 5, 0, 87.1 und 7.9% zu erwarten.

Darstellung von 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithia¹³Bdiborolan (¹³3): Auf 2.96 g $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$ (2.60 ml, 20 mmol) wurden 10.54 g $^1\text{BBr}_3$ (4.00 ml, 42.2 mmol) unter Eiskühlung und magnetischem Rühren pipettiert. Dabei erwärmte sich das Gemisch, von dem durch Erhitzen auf 80°C Badtemp. CH_3BBr_2 abdestilliert wurde. Die Destillation des Rückstandes bei 40°C/10⁻² Torr lieferte 5.0 g ¹³3 (90%).

Reaktion von Tris(dimethylamino)boran mit 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (1): 1 wurde in den Ansätzen a – c) mit Tris(dimethylamino)boran in Deuteriobenzol als Lösungsmittel bei Raumtemp. umgesetzt. Nach 19 h wurden die ^{11}B -NMR-Spektren aufgenommen; vgl. hierzu die Abb. 6a – c).

Ansatz a) $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$: 250.4 mg (1.690 mmol); $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$: 229.7 mg (1.610 mmol); C_6D_6 : 176.4 mg (2.10 mmol).

Ansatz b) $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$: 183.3 mg (1.250 mmol); $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$: 186.8 mg (1.311 mmol); C_6D_6 : 81.8 mg (0.971 mmol).

Ansatz c) $(\text{CH}_3)_2\text{B}_2\text{S}_3$: 155.7 mg (1.053 mmol); $^1\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$: 136.2 mg (122.4 mmol); C_6D_6 : 122.4 mg (1.462 mmol).

- 1) 113. Mittel.: *H. Fußstetter* und *H. Nöth*, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, im Druck.
- 2) *H. Steinberg* und *R. J. Brotherton*, *Organoboron Chemistry* **2**, 217, 281 ff. (1966); Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, New York.
- 3) *D. Nölle*, *H. Nöth* und *W. Winterstein*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **406**, 235 (1974).
- 4) *H. Nöth* und *W. Winterstein*, *Chem. Ber.* **111**, 2469 (1978).
- 5) *M. Nadler* und *R. F. Porter*, *Inorg. Chem.* **6**, 1192 (1966).
- 6) *H. J. Becher* (Münster) und *R. Schaeffer* (Laramie), Privatmitteilungen.
- 7) *M. Schmidt* und *W. Siebert*, *Chem. Ber.* **102**, 2752 (1970).
- 8) *H. Nöth* und *T. Taeger*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **34**, 135 (1979).
- 9) CH_3SBCl_2 ist trimer; vgl. *St. Pollity*, *F. Zettler*, *D. Forst* und *H. Hess*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **31**, 897 (1976).
- 10) BBr_3 wird auch an den Br-Atomen von $\text{Br}_2\text{B}_2\text{S}_3$ exocyclisch angreifen. Diese Reaktion dürfte sehr viel schneller sein als der mit dem *endo*-Prozeß verbundene BrB-Austausch, der nicht nur die Addition an ein S-Atom fordert, sondern eine Reihe weiterer Schritte unter Lösung und Knüpfen von Bindungen, so daß diese Reaktionsfolge trotz der größeren Basizität des Schwefels letztlich langsamer ist als der *exo*-Austausch von Br.
- 11) Geschrieben von *F. Bachmann*.
- 12) *H. Nöth* und *R. Staudigl*, *Chem. Ber.* **111**, 3280 (1978).
- 13) *H. Nöth* und *P. W. Fritz*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **322**, 297 (1963).
- 14) *M. Schmidt* und *W. Siebert*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345**, 87 (1966).

[236/80]