

Beiträge zur Chemie des Bors, 119¹⁾

Darstellung und Struktur von Tris[bis(organylthio)boryl]aminen

Heinrich Nöth*, Rudolf Staudigl und Wolfgang Storch

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

Eingegangen am 22. Januar 1981

Tris[bis(organylthio)boryl]amine, $N[B(SR)_2]_3$, nach zwei verschiedenen Verfahren dargestellt, besitzen in Lösung nach NMR-Untersuchungen chemisch äquivalente RS-Gruppen. Die gefundene geringe Abschirmung des Bors und Stickstoffs steht in Übereinstimmung mit der Konkurrenz von drei Boratomen um das freie Elektronenpaar am Stickstoff, d. h. schwacher BN- π -Bindung. – Im festen Zustand der Verbindungen **1** – **4** ist dagegen jeweils eine der drei $(RS)_2B$ -Gruppen stark gegen die B_3N -Ebene verdrillt, und in der Reihe **1**, **2**, **4** und **3** zunehmend stellen sich die beiden anderen koplanar zu dieser Ebene ein. Dementsprechend beobachtet man eine relativ lange (147 – 148 pm) neben zwei kürzeren BN-Bindungen (143 – 145 pm). Dies ist ein experimenteller Beleg für die Abhängigkeit des B – N-Abstands von der π -Bindungsordnung zwischen B und N und ihrer Winkelabhängigkeit. Zugleich wurde die Struktur des 1,3,2-Dithiaborolan-, des 1,3,2-Benzodithiaborol- und des 1,3,2-Dithiaborolen-Ringes ermittelt. Nur die beiden letztgenannten Heterocyclen besitzen ein planares Ringgerüst. – Die massenspektrometrische Fragmentierung der Tris[bis(organylthio)boryl]amine verläuft bevorzugt unter Erhaltung der BN-Bindungen. Dabei zerfällt das Molekül-Ion von **2** vor allem unter sukzessiver Abspaltung von 3 mol Ethylen und Bildung des Radikal-Kations $NB_3S_6^+$ (**12**), das sich von einem bisher unbekanntem Tricyclus ableitet.

Contributions to the Chemistry of Boron, 119¹⁾

Synthesis and Structure of Tris[bis(organylthio)boryl]amines

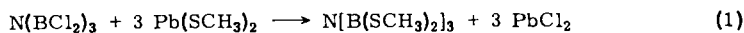
NMR data of tris[bis(organylthio)boryl]amines, $N[B(SR)_2]_3$, prepared by two different routes, indicate chemically equivalent RS groups in solution. The rather weak screening at boron and nitrogen agrees with the competition of three boron atoms for the lone pair of electrons at nitrogen, e. g. weak BN- π -bonding. – The equivalence of the RS groups is lost in the solid state. One $(RS)_2B$ group in each of the compounds **1** – **4** is strongly twisted against the B_3N plane, and following the series **1**, **2**, **4**, and **3** the other two orient themselves more and more coplanarily to this plane. Accordingly, a relatively long BN bond (147 – 148 pm) is observed besides two shorter BN bonds (143 – 145 pm) in each of these compounds. This is experimental evidence for the dependence of the B – N distance from π -bond order and its angular dependence. In addition, the structures of the 1,3,2-dithiaborolan, the 1,3,2-benzodithiaborol, and the 1,3,2-dithiaborolene ring systems have been ascertained. Only the latter two possess planar rings. – Mass spectrometric fragmentation of the tris[bis(organylthio)boryl]amines proceeds with preferential retention of BN bonding. For instance, the molecular ion of **2** breaks apart by three successive eliminations of ethylene with formation of the radical cation of $NB_3S_6^+$ (**12**), derived from a hitherto unknown tricyclic system.

In Tris(dialkylboryl)aminen^{2,3)} tragen die Organylgruppen nicht zur elektronischen Absättigung des Bors bei. Hierfür steht den drei Bor-Atomen nur das freie Elektronenpaar am Stickstoff zur Verfügung, was zu deutlich schwächeren BN-Bindungen im Vergleich zu BN-Bindungen in den Aminoboranen $R_{3-n}B(NR_2)_n$ führen sollte. Da sich die Diborylamine $RN(BR_2)_2$ ³⁾ vergleichsweise leicht unter BR_2 -Abspaltung zersetzen, schloß man, daß bei den Triborylaminen $N(BR_2)_3$ eine weitere Zunahme der Instabilität beobachtbar sein müsse⁴⁾. Daher überraschte die beachtliche thermische Stabilität von Tris(dimethylboryl)amin³⁾. Dies veranlaßte uns der Frage nachzugehen, ob und in welcher Weise elektronische und/oder sterische Faktoren die Stabilität der Triborylamine, eine bisher noch wenig bekannte Verbindungsklasse der Bor-Stickstoff-Chemie, beeinflussen.

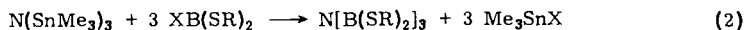
Thermodynamischen Schätzungen zufolge sollten Triborylamine $N(BX_2)_3$ instabiler sein als ihre Zersetzungsprodukte BX_3 und $(BN)_\infty$ ($X = F, Cl, CH_3$). Die Synthese von Verbindungen des Typs $N(BR_2)_3$ ³⁾ einerseits und die Isolierung von $N(BCl_2)_3$ ⁵⁾ sowie von $N(BF_2)_3$ ⁶⁾ in jüngerer Zeit belegt, daß Triborylamine metastabile Verbindungen mit vergleichsweise hochliegender Zersetzungsschwelle sind. Ähnlich dem Cl als Substituenten tragen RS-Gruppen nur wenig zur Erhöhung der π -Elektronendichte am Bor-Atom bei. Dies zeigt sich in der relativ hohen Lewis-Acidität der Bor-Schwefel-Verbindungen. Unter diesen kristallisieren die Dithiaborolan-Derivate gut⁷⁾; sie eignen sich damit auch für strukturchemische Untersuchungen, wie in der vorliegenden Mitteilung gezeigt wird.

Darstellung und thermische Stabilität

Zwei Wege führen in glatter Reaktion zu den Triborylaminen **1–4**: die Einführung von RS-Gruppen in $N(BCl_2)_3$ mit $Pb(SR)_2$ nach (1) und die Stannazan-Spaltung von Tris(trimethylstannyl)amin nach (2). Beide sind Varianten bekannter Syntheseverfahren.

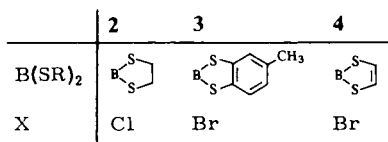


1



Me = CH₃

2-4 **5**



Die nur mäßigen Ausbeuten an **1** sind Folge der schlechten Löslichkeit dieser Verbindung auch in heißem Benzol. Reaktionsweg (2), bewährt bei der Darstellung peralkylierter^{2,3)} und perhalogenierter^{5,6)} Triborylamine, führt in besonders vorteilhafter Weise zu den Triborylaminen **2–4**. Die Umsetzungen laufen z. T. bereits unterhalb von Raumtemperatur ab und liefern die Produkte praktisch quantitativ⁸⁾. Dabei erlaubt die Schwerlöslichkeit von **2** und **3** in Toluol eine leichte Abtrennung von löslichem Tri-

methylzinnhalogenid, dem zweiten Reaktionsprodukt. Auch aus diesem Grunde ist die Synthese von **3** nach (2) der mehrstufigen Darstellung aus Hexamethyldisilazan und 2-Chlor-5-methyl-1,3,2-benzodithiaborol¹⁰⁾ vorzuziehen. Hingegen muß man das Zinnhalogenid durch Destillation vom gut in Toluol löslichen **4** entfernen. Die Schwerlöslichkeit der Triborylamine **1** – **3** geht einher mit vergleichsweise hohen Schmelzpunkten. Das besser lösliche **4** schmilzt um über 100°C niedriger.

Während $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{B} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ nicht rein isolierbar ist und nur im Gleichgewicht mit allen übrigen Gliedern der Reihe $(\text{CH}_3\text{S})_{3-n}\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$) vorliegt¹¹⁻¹³⁾, handelt es sich bei **1** um das erste isolierbare Derivat eines Monoamino-bis(methylthio)borans, das 8stdg. Erhitzen in siedendem Toluol unbeschadet übersteht. Im Gegensatz dazu sind *B*-Aminodithiaborolane⁷⁾ oder -borolene¹⁴⁾ seit längerem bekannt. Durch den Einbau des Bors in ein Ringsystem wird somit die Symmetrisierung verhindert.

Zwischenprodukte vom Typ $\text{NB}_3\text{Cl}_{6-n}(\text{SCH}_3)_n$ bzw. $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_{3-n}\text{N}[\text{B}(\text{SR})_2]_n$ treten bei Umsetzungen nach (1) bzw. (2) sicher auf¹⁵⁾. Auf ihren Nachweis bzw. auf ihre Isolierung haben wir bisher verzichtet.

Erhitzen der Triborylamine **1** – **4** bis 110°C in Lösung läßt diese unverändert. **1** zersetzt sich aber z. T. in 2 h bei 250°C: die danach in Toluol gelöste Probe zeigt nämlich im ¹¹B-NMR-Spektrum außer dem Signal für **1** noch weitere Signale, die auf einen Zerfall in $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ und ein Borazin-Derivat hinweisen. Anzeichen einer Zersetzung von **2** – **4** beobachteten wir erst beim Erhitzen der Verbindungen auf über 300°C.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen


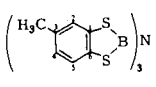


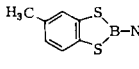

Nach den kernresonanzspektroskopischen Daten, die in Tab. 1 gemeinsam mit den Daten einiger Vergleichsverbindungen aufgeführt sind, liegen in den Triborylaminen **1** – **4** chemisch äquivalente $(\text{RS})_2\text{B}$ -Gruppen vor. Dies folgt aus jeweils einem einzigen ¹¹B-NMR-Signal und je einem einzigen ¹H- sowie ¹³C-NMR-Signal für **1**, **2** und **4**. Auch in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des benzoanierten Derivats **3** fehlen zusätzliche Signale, die eine verschiedenartige räumliche Anordnung der Borylreste nahelegen würden¹⁶⁾. Nach den bei –60°C aufgenommenen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **2** und **4** bleibt die Äquivalenz der $(\text{RS})_2\text{B}$ -Gruppen in Lösung auch bei tiefer Temperatur erhalten.

Den beim Übergang von Monoboryl- über die Diboryl- zu den Triborylaminen beobachteten Abschirmungsverlust der Bor-Atome, der auf die in dieser Reihenfolge abnehmende π -Ladungsdichte am Bor-Atom zurückgeht¹⁷⁾, findet man auch in den hier untersuchten Verbindungen. Hinzu kommt ein zusätzlicher Abschirmungsverlust des Bor-Kerns, wenn das Bor-Atom Teil eines Fünfringes wird. Dies zeigt etwa der Vergleich der $\delta^{11}\text{B}$ -Daten von **1** mit **2**. Dieses Phänomen^{14,17,18)} geht auf eine Verengung des XBx -Bindungswinkels von im allgemeinen 120° in nichtcyclischen Boran-Derivaten auf ca. 110° in den fünfgliedrigen Heterocyclen des Bors zurück.

Der beträchtliche Abschirmungsverlust der Bor-Kerne in den Triborylaminen **1** – **4** im Vergleich mit den Dimethylamino-Derivaten **6** – **9** ($\Delta^{11}\text{B}$: 11.0, 10.4, 7.5 und 8.3) fällt bei **3** und **4** weniger drastisch aus als bei **1** und **2**. Damit überein stimmt eine bessere intraannulare elektronische Absättigung der Bor-Atome in den ungesättigten $\text{C}_2\text{S}_2\text{B}$ -Fünfringsystemen¹⁴⁾. Steht π -Ladungsdichte den Ring-Boratomen aus den ungesättig-

ten Heterocyclen zur Verfügung, dann muß offensichtlich der zentrale Stickstoff in den Triborylaminen durch BN- π -Rückbindung weniger zur Abschirmung der Bor-Atome beitragen. Die ^{14}N -NMR-Daten bestätigen diese Vorstellung.

Tab. 1. Kernresonanzspektroskopische Daten der Tris[bis(organylthio)boryl]amine und einiger Vergleichsverbindungen. Standards enthält der experimentelle Teil

Verbindung	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{14}\text{N}$	$\Delta^{11}\text{B}$	$\Delta^{14}\text{N}$	$\Delta^{13}\text{C}$	Lösungsmittel
$[(\text{CH}_3\text{S})_2\text{B}]_3\text{N}$ 1	2.30		54.4	-240	11.0	60		C_6D_6
 2	2.83	37.47	56.3	-256 ^a	10.4	48	0.57	CDCl_3
 3	2.05 6.4- 7.5 (M)	138.60 (C-1) 127.17 (C-2) 135.99 (C-3) 126.95 (C-4) 126.24 (C-5) 135.35 (C-6) 21.44 (CH_3)	50.5	-2	7.5			CDCl_3
 4	6.93	124.17 ^{b)}	52.6	-275 ^{b)}	8.3	25	2.27	CH_2Cl_2
$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 6	2.23		43.4					CCl_4
 7	2.85	36.9	45.9	-304				C_6D_6
 8	2.15 7.39 (M)		43.0					
 9	6.43	121.9	44.3					
$[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_3\text{N}$ 10	0.76		61.5	-185	16	110		CH_2Cl_2

a) In Toluol bei 100 °C. – b) In CDCl_3 .

Man beobachtet nämlich nicht nur einen beträchtlichen Abschirmungsverlust des Stickstoffkerns in $\text{N}[\text{B}(\text{CH}_3)_2]_3$ verglichen mit $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ ($\Delta^{14}\text{N}$ 111 ppm), sondern auch für 2 (verglichen mit 7 ($\Delta^{14}\text{N}$ 48 ppm)). Diese Verschiebung des ^{14}N -NMR-Signals zu tieferem Feld entspricht der Auffassung, daß das freie Elektronenpaar am sp^2 -hybridisierten Stickstoff delokalisiert, d. h. durch BN- π -Wechselwirkungen in Anspruch genommen wird. Damit verbunden erhöht sich die Elektronendichte an den beteiligten Boratomen unter Verlust an π -Elektronendichte am Stickstoff. Die im Vergleich mit Tris(diorganylboryl)aminen deutlich bessere Abschirmung der N-Atome in den hier untersuchten Verbindungen entspricht dem bereits bei Monoaminoboranen¹⁹⁾ gefundenen Trend, wonach der Ersatz B-gebundener Methylgruppen gegen Substituenten, die selbst schwache π -Bindungen mit dem Bor-Atom eingehen können, z. B. Cl,

SR, die Abschirmung des Stickstoff-Atoms erhöhen²⁰. Interpretiert wurde dieser Effekt durch eine höhere Elektronendichte am Stickstoff als Folge einer schwächeren BN- π -Bindung¹⁹). In diesem Sinne bestärkt der im Vergleich mit **2** besser abgeschirmte ¹⁴N-Kern in **4** ($\Delta^{14}\text{N}$ 19 ppm) den Vorschlag, daß der Dithiaborolen-Heterocyclus als ein 6 π -Elektronensystem aufgefaßt werden kann¹⁴).

Auch die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Triborylamine stützen diese Interpretation und den hier diskutierten Trend. Geringfügige Abschirmungsverluste in **1** und dem Dithiaborolan-Derivat **2** im Vergleich mit den entsprechenden Dialkylaminoboranen steht in **4** eine signifikante Tieffeldverschiebung der ¹³C-NMR-Signale um 2.27 ppm sowie des ¹H-NMR-Signals in **4** gegenüber. Wir werten diese Veränderungen in der Abschirmung als weiteren Hinweis darauf, daß die Entschirmung der C- und H-Atome Folge einer verstärkten π -Ladungsdichte-Übertragung auf das Boratom innerhalb des Ringes bei gleichzeitiger Schwächung der BN- π -Wechselwirkung ist.

Die NMR-Daten legen somit nicht nur planar-kordinierte N- und B-Atome der Koordinationszahl 3 nahe, sondern auch eine Abnahme der BN- π -Wechselwirkung in der Reihe **1**, **2** und **4** und verbunden damit eine Zunahme der π -Delokalisation, die insbesondere in **4** deutlich wird. Die Schwächung der BN- π -Wechselwirkung kann zusätzlich auch von einer zunehmenden Verdrillung der S₂B-Ebenen gegen die B₃N-Ebene herrühren. Beide Effekte würden gleichsinnig wirken. Die weiter unten diskutierten Röntgenstrukturanalysen sollten Auskunft über diese Fragen geben.

IR-spektroskopische Untersuchungen

Die in den IR-Spektren von **1** – **4** beobachteten Banden sind im experimentellen Teil aufgeführt. Die folgenden Zuordnungsvorschläge basieren auf den Arbeiten von Goubeau²¹), Vahrenkamp²²) und Laurent²³) an Bor-Schwefel-Verbindungen.

Bemerkenswert an den IR-Spektren ist, daß eine Aufspaltung vieler Banden erfolgt, wenn man von Lösungen zum festen Zustand übergeht. Beispielsweise findet man in einer CS₂-Lösung von **4** nur eine CH-Valenzschwingungsbande, für festes **4** hingegen zwei. Dies legt nahe, daß die Moleküle im festen Zustand eine Symmetrieänderung erfahren oder Kristallfeldeffekte wirksam werden.

Charakteristisch für alle Spektren ist eine starke Bande in Bereich von 1210 – 1250 cm⁻¹ mit einer mehr oder minder gut ausgeprägten kürzerwelligen Schulter. Wir ordnen diese Banden der antisymmetrischen B₂N- bzw. B₃N-Valenzschwingung zu. Diese Banden verändern sich ebenfalls charakteristisch beim Übergang von der Lösung zum festen Zustand. In **4** beobachtet man in dem genannten Bereich insgesamt drei Banden: zwei gleichstarke bei 1220 und 1255 und eine schwächere Bande bei 1232 cm⁻¹. Im festen **4** nimmt die Intensität der Bande bei 1255 cm⁻¹ sehr stark ab; dafür findet sich eine neue, relativ starke Bande bei 740 cm⁻¹ mit Schulter bei 745 cm⁻¹. Erklärbar ist dieser Befund damit, daß im festen Zustand nur eine Konformation beobachtbar ist, gemäß Röntgenstrukturanalyse mit C₂-Symmetrie, während in Lösung ein Konformeres vorherrscht, dem wahrscheinlich C₃-Symmetrie zukommt. Dementsprechend müßte man die 740 cm⁻¹-Bande der BN-Schwingung zuordnen, deren Ring stark gegen die B₃N-Ebene verdrillt ist. Die Aufspaltung der Banden bei 540, 740, 860, 910 und 1100 cm⁻¹ im festen Zustand von **4** weisen darauf hin, daß es sich um Schwingungen handelt, die stark von der Symmetrie des Moleküls beeinflusst werden.

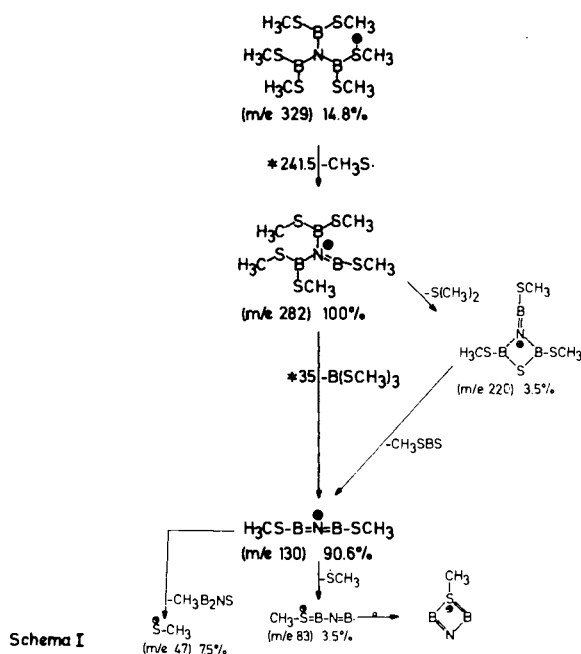
Die Lagen der BN-Banden sprechen für relativ schwache BN-Bindungen in den hier untersuchten Molekülen, denn in Aminoboranen liegen sie bei wesentlich höheren Frequenzen (bis zu 1560 cm^{-1})²⁴). Insofern stützen die IR-Spektren die aus den NMR-Daten abgeleiteten Folgerungen. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß BN-Banden wegen symmetriegerechter Kopplungen nicht als charakteristische Normalschwingungen angesehen werden dürfen und somit nicht unmittelbar der Bindungsstärke proportional sind.

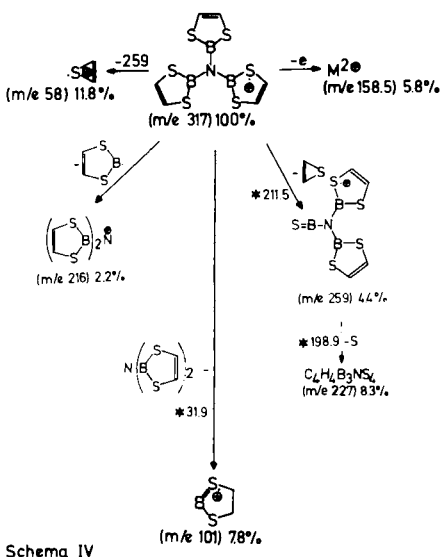
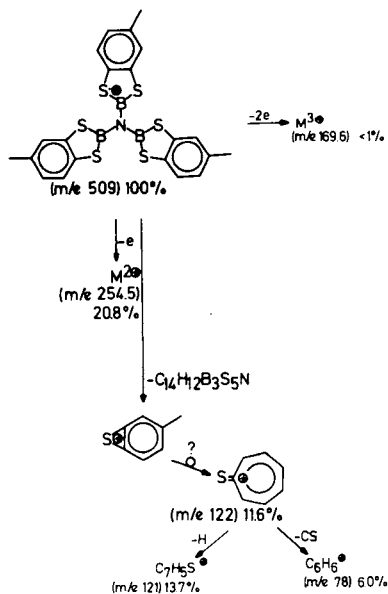
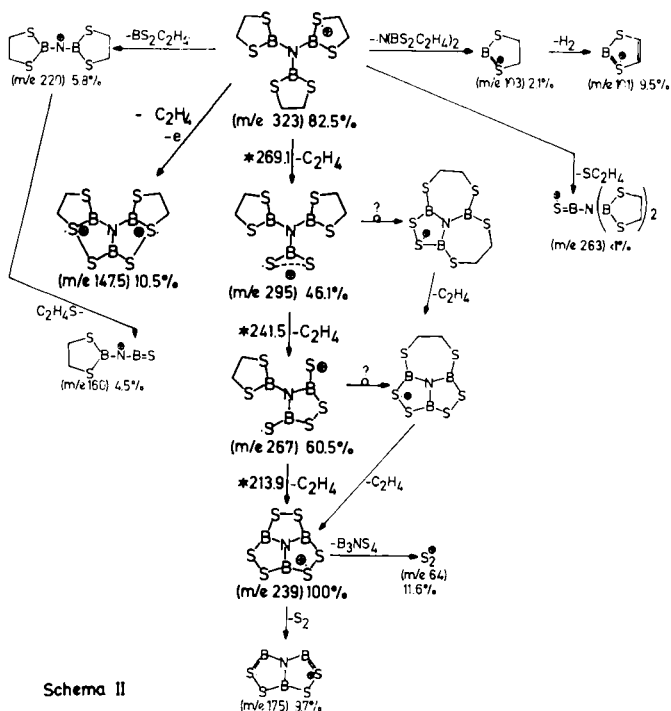
Den antisymmetrischen S_2B -Schwingungen in **1**, **2** und **4** ordnen wir Banden bei 884, 832 bzw. 827 cm^{-1} zu, den symmetrischen S_2B -Schwingungen Banden bei 623, 623 und 632 cm^{-1} .

Massenspektrometrische Untersuchungen

Nach den Massenspektren der Verbindungen **1**–**4** liegen diese in der Gasphase ebenso wie in Lösung monomer vor, denn in allen Fällen war das Molekül-Ion das Ion mit der höchsten Masse. Die Diskussion ihrer Fragmentierung bei 70 eV Elektronenstoßenergie beschränken wir auf die Hauptzerfallswege; sie ließen sich in den wesentlichen Schritten durch metastabile Fragmente sicherstellen. Die Schemata I–IV beschreiben den Zerfall der Moleküle im Massenspektrometer.

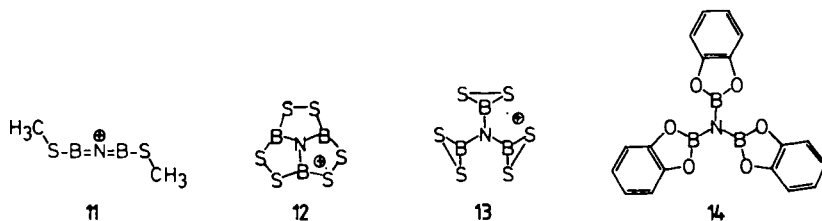
Schema I–IV. Fragmentierungsschema der Verbindungen **1**–**4** und Strukturvorschläge für Fragment-Ionen





Bei der Ionisierung der Triborylamine **3** und **4** stellen die Molekül-Ionen den Basis-peak, bei **1** und **2** sind es hingegen Fragment-Ionen. Demzufolge wird die Ladung in den Molekül-Ionen der beiden ersten Verbindungen besser stabilisiert als in letzteren²⁵⁾. Für diesen Unterschied machen wir eine Ionisierung aus einem π -Niveau in **3** und **4** verantwortlich, während die Ionisierung von **1** und **2** aus einem Schwefel-n-Niveau erfolgt, da die Abspaltung eines Elektrons aus dem „freien“ Elektronenpaar am Stickstoff mehr Energie erfordert, insbesondere durch seine Stabilisierung im BN- π -Niveau. Das Auftreten doppelt und dreifach geladener Molekül-Ionen unterstreicht die energetisch bevorzugte Ladungsübernahme durch die Moleküle von **3** und **4**. Erstere sind mit 20,8% in **3** und mit 5,8% in **4** von beachtlicher Intensität. Solche Ionen sind typisch für aromatische Systeme²⁶⁾. In **3** liegt zweifelsohne ein derartiges System vor. Die analoge Ionisierung von **4** legt für die Ringsysteme in diesem Sinne ebenfalls „aromatischen“ Charakter nahe.

Während die Hauptzerfallswege von **3** und **4** Gemeinsamkeiten aufweisen, unterscheiden sich die von **1** und **2** von jenen und auch untereinander. So setzt im Gegensatz zur Fragmentierung von $B(SCH_3)_3$ ²⁷⁾ der Primärzerfall aus dem Molekül-Ion von **1** *nicht* unter Ablösung eines Methyl-Radikals, sondern eines CH_3S -Radikals ein. Das dadurch entstehende, als Basis-Ion auftretende Fragment eliminiert anschließend $B(SCH_3)_3$ unter Bildung des sehr stabilen Diborylimid-Ions **11**²⁹⁾.



Möglich scheint die Bildung von **11** auch aus dem Basis-Ion ($M - 47$) durch Abspaltung von Dimethylsulfid unter anschließendem Verlust von $CH_3B=S$, einem bei der Fragmentierung von Bor-Schwefel-Verbindungen häufig beobachteten Teilchen²⁸⁾.

Erfolgt der Primärzerfall von **1** unter Erhalt des B_3N -Gerüsts und Spaltung von BS-Bindungen, so konkurriert bei der Fragmentierung von **2** (vgl. Schema II) bereits deutlich die Lösung einer BN-Bindung. Dieser Prozeß gewinnt an Bedeutung beim Übergang zu **4** und insbesondere zu **3**. Unseres Erachtens ist dies die Konsequenz der erhöhten Stabilität ungesättigter cyclischer Borylsubstituenten¹⁴⁾. Ein zweiter Zerfallsweg mit vergleichsweise geringer Produkt-Ionen-Intensität führt über die beim Abbau von Dithiaborolanen beobachtete Abspaltung des Thiirans^{14,30)}.

Bei der Fragmentierung von **2** spielt die dreimalige sukzessive Eliminierung von Ethylen zu einem NB_3S_6 -Radikal-Kation **12** der Masse 239 die dominierende Rolle. Diese Reaktionsfolge ist durch metastabile Fragmente vollständig belegt. Im Gegensatz dazu beobachtet man beim massenspektrometrischen Abbau *B*-halogen- oder *B*-alkylsubstituierter 1,3,2-Dithiaborolane die Abspaltung von Ethylen nur in stark untergeordnetem Maße^{14,30)}. Im Rahmen der hier vorgestellten Ergebnisse ist dieser Unterschied dadurch bedingt, daß beim Abbau einfacher Dithiaborolane keine polycyclischen Verbin-

dungen auftreten können, die wie **12** zur Übernahme der Ladung in gleichem Maße fähig wären.

Hinweis auf die enorme Stabilität des als Basispeak auftretenden Radikal-Kations **12** ist die vergleichsweise geringe Neigung zur weiteren Fragmentierung. Die vorgeschlagene Struktur eines 10-Aza-1,4,7-tribora-2,3,5,6,8,9-hexathiatricyclo[5.2.1.0^{4,10}]decans erklärt seine Stabilität sehr viel besser als das dazu isomere Tris(dithiaborirenyl)amin **13**, das wegen der Ringspannung in den Dreiringen die Ladung weniger gut stabilisieren sollte; zudem wäre für **13** eine rasche weitere Fragmentierung in Analogie zu den Massenspektren einfacher Dithiaborolane zu erwarten¹⁴⁾. Aus diesem Grunde nehmen wir auch an, daß in den beiden anderen, durch Ethylen-Abspaltung entstehenden Ionen die Dreiringe nicht erhalten bleiben, sondern sich ebenfalls umlagern. Auch diese Teilchen besitzen, wie das Auftreten metastabiler Peaks zeigt, eine erhöhte Lebensdauer. Hierfür spricht insbesondere das doppelt geladene Ion mit $m/e = 147.5$. Ein weiterer Hinweis für die vorgeschlagene Struktur von **12** ist außerdem dessen Hauptzerfall unter Abspaltung von S₂-Einheiten, die in vergleichbarem Maße wie die Fragmente der Masse m/e 175 um die Übernahme der Ladung konkurrieren.

Obwohl für Gerüstlagerungen im allgemeinen kleine Frequenzfaktoren beobachtet wurden²⁶⁾, benötigt die hier vorgeschlagene nur eine vergleichsweise geringe Umordnung im Gerüst; daher sollten der Übergangszustand leicht erreicht werden und die Umlagerungen rasch stattfinden. Die Kristallstrukturen von **1–4** weisen nämlich sehr kurze nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen auf. Der Übergang zu bindenden Wechselwirkungen zwischen den S-Atomen bedarf damit nur einer geringen Anregungsenergie.

Die Fragmentierung der Molekül-Ionen von **3** und **4** (Schemata III, IV), die wegen ihrer hohen Stabilität nur langsam erfolgt, schlägt verschiedene Wege mit nahezu gleichrangigen Frequenzfaktoren ein. Die Intensität der Bruchstück-Ionen erreicht selten 10% der Intensität der Molekül-Ionen. Begünstigt wird nun, wie bereits erwähnt, die Lösung einer BN-Bindung. Der Grund dafür ist bei **3** in der guten Stabilisierung des 5-Methyl-1,3,2-benzodithiaborolyl- und bei **4** des Dithiaborolenyl-Radikals durch Mesomerie zu sehen. Beide Bruchstücke übernehmen daher die positive Ladung, in Analogie zum Verhalten „aromatischer“ Ringsysteme.

In Konkurrenz dazu steht die Abspaltung eines „Methylthiophenyl“-Radikals aus dem Molekül-Ion von **3**, das sich zum Cycloheptatrienthion stabilisieren kann. Der Verlust eines Thiiren-Radikals (oder des dazu isomeren Thioacetaldehyd-Radikals) bildet bei der Fragmentierung von **4** den dazu äquivalenten Zerfallsweg. Dieser Zerfall ist auch typisch für Dithiaborolene¹⁴⁾. Beide Radikale, deren Bildung durch metastabile Teilchen in Einstufenprozessen abgesichert ist, können darüber hinaus besser als ihre komplementären Bruchstücke mit $m/e = 387$ bzw. 259 die Ladung als Thiotropylium- bzw. Thiirenium-Ion übernehmen.

Die beim Abbau von **3** und **4** auftretenden Ionen vom Typ R₂B≡N≡BR₂⁺ fangen offenbar Protonen ein, da ihre Peaks von Teilchen der Masse $m/e + 1$ begleitet werden. Ihr prozentualer Anteil wurde durch Analyse der Isotopenmuster der das Hauptfragment überlagernden Peaks mit Hilfe des Programms MASFIT³¹⁾ abgeschätzt.

Die Fragmentierung der hier untersuchten Verbindungen weicht somit beträchtlich von dem der entsprechenden einfachen Monoaminoboransysteme^{14,30)} ab. Es ist zu ver-

muten, daß eine Reihe von Teilchen, die sich bei der Fragmentierung durch besonders hohe Stabilität auszeichnen, entweder in Form von Salzen oder als Neutralverbindungen isolierbar sein werden.

Kristall- und Molekülstrukturen

Die Röntgenstrukturanalyse von 1–4 hatte zum Ziel, zur Problematik der Wechselwirkung zwischen BS- und BN- π -Bindung beizutragen, die bisher unbekannt Strukturen der BS-Ringsysteme in 2, 3 und 4 und die Konformation der vier Triborylamine kennenzulernen.

Die kristallographischen Daten enthält Tab. 2. In den Tabellen 3–6 finden sich die Ortsparameter und die B_{ij} -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren. Tab. 7 zeigt die für die Konformationsbeschreibung wichtigen Internormalenwinkel, und weitere, zur Strukturbeschreibung relevante Daten finden sich in den Tabellen 8–10.

Tab. 2. Kristallographische Daten zur Struktur der Triborylamine 1–4

	1	2	3	4
Summenformel	$C_6H_{18}B_3NS_6$	$C_6H_{12}B_3NS_6$	$C_{21}H_{18}B_3NS_6$	$C_6H_6B_3NS_6$
Molmasse	329.0	324.0	509.2	316.9
<i>a</i> (pm)	1490.2(18)	1525.1(5)	2439.2(14)	757.1(2)
<i>b</i> (pm)	924.8(11)	978.4(3)	855.0(3)	996.7(2)
<i>c</i> (pm)	1417.7(20)	955.8(2)	2715.8(14)	1019.9(3)
α (°)	90	90	90	61.49(2)
β (°)	122.73(9)	95.28(2)	121.18(4)	77.45(2)
γ (°)	90	90	90	83.87(2)
<i>V</i> (10 ⁶ pm ³)	1643.5	1420.2	4845.9	566.2
<i>d</i>	1.33	1.51		
$\mu_{M\alpha(K\alpha)}$ (cm ⁻¹)	7.7	8.9	5.6	9.6
<i>Z</i>	4	4	8	2
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$

Tab. 3. Ortsparameter und B_{ij} -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren von 1⁽³²⁾

x	y	z	B11	B22	B33	B12	B13	B23	
N	1/2	0.19588(44)	1/4	2.99(20)	2.39(18)	3.09(20)	0	2.06(17)	0
B1	0.42956(38)	0.26518(46)	0.27626(38)	3.51(21)	2.38(18)	3.08(20)	0.17(15)	2.20(17)	0.37(15)
B2	1/2	0.03555(67)	1/4	3.08(28)	2.77(28)	4.23(33)	0	2.69(26)	0
S1	0.45505(10)	0.42784(12)	0.35737(10)	4.46(6)	3.48(5)	4.93(6)	-0.42(4)	3.32(5)	-1.36(4)
S2	0.30400(8)	0.17327(12)	0.22694(10)	3.32(5)	3.17(5)	5.22(6)	-0.31(4)	2.89(4)	-0.54(4)
S3	0.55872(11)	-0.07095(13)	0.37602(11)	5.80(7)	3.42(5)	5.31(7)	1.05(5)	3.50(6)	1.52(5)
C1	0.59295(51)	0.47689(76)	0.41603(60)	5.96(33)	5.74(33)	6.21(34)	-2.45(25)	4.24(29)	-3.13(27)
C2	0.24346(49)	0.26147(62)	0.29355(58)	4.39(26)	4.40(24)	7.58(34)	0.25(22)	4.40(26)	-0.39(26)
C3	0.61514(50)	0.05913(71)	0.48820(47)	5.73(32)	6.50(33)	3.98(25)	0.66(24)	2.44(24)	1.46(23)
B									
H11	0.63309(430)	0.39918(624)	0.42016(424)	6.0					
H12	0.62168(449)	0.52230(640)	0.47039(503)	6.0					
H13	0.60119(559)	0.55167(723)	0.36950(599)	6.0					
H21	0.16599(478)	0.23838(573)	0.24019(450)	6.0					
H22	0.22573(415)	0.36035(647)	0.27230(436)	6.0					
H23	0.39146(436)	0.26869(621)	0.37310(465)	6.0					
H31	0.55545(431)	0.12835(584)	0.48410(434)	6.0					
H32	0.65376(435)	0.12189(593)	0.47296(466)	6.0					
H33	0.64779(414)	0.00993(587)	0.54932(448)	6.0					

Tab. 4. Ortsparameter und B_{ij} -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren von 2³²)

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
N	0	0.64529(30)	1/4	2.59(13)	1.41(11)	3.19(15)	0	0.58(12)	0
R1	0.06987(22)	0.57970(33)	0.18461(36)	2.57(13)	1.95(11)	2.71(13)	0.07(10)	0.14(11)	0.21(11)
B2	0	0.79577(45)	1/4	2.60(18)	1.80(15)	2.94(19)	0	0.77(16)	0
S1	0.07589(5)	0.39924(7)	0.14651(10)	3.23(4)	1.62(3)	4.84(4)	0.24(2)	1.01(3)	-0.37(3)
S2	0.16265(5)	0.67682(8)	0.13033(10)	3.34(4)	2.55(3)	5.15(5)	-0.59(3)	1.66(3)	-0.21(3)
S3	-0.06621(6)	0.89578(7)	0.12290(9)	4.16(4)	1.87(3)	3.87(4)	0.30(3)	0.40(3)	0.24(3)
C2	0.18714(25)	0.40481(36)	0.08967(45)	3.77(15)	3.34(15)	5.43(20)	0.88(13)	1.72(15)	-0.31(14)
C3	0.20300(25)	0.54094(37)	0.02345(43)	3.72(16)	3.74(16)	4.95(18)	0.37(13)	1.71(14)	-0.08(14)
C3	-0.04564(25)	1.05949(32)	0.21276(42)	5.14(18)	1.64(10)	4.56(17)	0.62(12)	0.51(14)	0.13(12)
B									
H11	0.23142(283)	0.38436(431)	0.18922(499)	6.0					
H12	0.19126(292)	0.34091(454)	0.01830(487)	6.0					
H21	0.16722(270)	0.54168(419)	-0.08685(484)	6.0					
H22	0.26302(300)	0.54661(459)	0.02169(485)	6.0					
H31	-0.09851(264)	1.06329(446)	0.27847(449)	6.0					
H32	-0.06021(266)	1.12586(453)	0.13611(496)	6.0					

Tab. 5. Ortsparameter und B_{ij} -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren von 3³²)

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
N	0.17893(12)	0.40226(34)	0.53993(11)	3.25(14)	3.83(16)	3.30(15)	-0.25(12)	1.86(13)	-0.15(13)
B1	0.12495(21)	0.32459(52)	0.49191(19)	3.73(22)	3.08(22)	4.18(24)	0.50(19)	2.10(19)	0.60(19)
B2	0.17904(20)	0.41125(53)	0.59432(19)	3.00(21)	3.88(24)	3.52(22)	-0.88(19)	1.44(18)	-0.15(19)
B3	0.23235(21)	0.47360(52)	0.53910(20)	3.65(21)	3.00(22)	3.98(23)	0.57(19)	1.79(19)	0.07(19)
S1	0.11402(5)	0.29427(13)	0.42169(4)	4.09(5)	4.99(6)	3.71(5)	-0.27(5)	2.06(4)	-0.48(5)
S2	0.05981(5)	0.24559(14)	0.49845(5)	4.63(6)	5.96(7)	4.98(6)	-1.62(5)	2.94(5)	-1.00(5)
S3	0.13173(5)	0.54642(13)	0.80672(4)	4.69(5)	4.82(6)	3.65(5)	1.23(5)	2.49(4)	0.85(5)
S4	0.22649(6)	0.28494(16)	0.65411(5)	7.82(8)	7.09(8)	5.48(7)	3.96(7)	4.13(6)	2.61(6)
S5	0.24278(5)	0.48919(13)	0.47806(4)	3.66(5)	4.79(6)	3.59(5)	-0.25(5)	1.99(4)	0.07(4)
S6	0.29746(5)	0.56257(14)	0.60369(5)	4.09(5)	5.85(6)	3.97(5)	-0.97(5)	2.23(4)	-0.89(5)
C1	0.04029(17)	0.19319(45)	0.39295(15)	3.64(10)	3.56(20)	3.54(19)	0.30(16)	0.99(16)	-0.22(16)
C11	0.00760(20)	0.13465(50)	0.33681(18)	5.61(24)	5.10(24)	4.66(22)	0.45(21)	2.01(20)	-0.09(20)
C12	-0.04876(20)	0.05195(53)	0.31665(19)	5.07(23)	5.62(27)	5.02(25)	-0.48(21)	0.68(20)	-1.18(21)
C13	-0.08863(30)	-0.02008(84)	0.25661(25)	11.40(44)	12.64(48)	6.19(33)	-4.24(40)	2.63(32)	-2.55(33)
C2	0.01638(18)	0.12095(47)	0.42884(17)	4.16(20)	3.75(21)	5.14(22)	-0.02(17)	2.25(18)	-0.31(17)
C21	-0.04194(20)	0.08698(51)	0.40749(20)	4.68(22)	4.68(24)	7.08(27)	-0.77(19)	2.73(21)	-0.49(21)
C22	-0.07339(20)	0.02977(55)	0.35236(21)	4.69(22)	5.58(26)	6.67(28)	-0.60(21)	1.57(21)	-1.26(22)
C3	0.15591(17)	0.48228(44)	0.67642(16)	3.52(18)	4.03(20)	3.30(18)	-0.66(16)	1.90(15)	-0.11(16)
C31	0.13183(18)	0.44336(49)	0.70957(17)	4.86(22)	5.19(24)	4.42(22)	-0.80(19)	2.76(19)	-0.37(19)
C32	0.15173(20)	0.49009(52)	0.76333(18)	5.91(23)	5.71(25)	4.26(22)	-1.96(21)	1.17(19)	-0.75(19)
C33	0.12559(24)	0.56047(70)	0.79813(21)	8.59(32)	11.75(43)	6.32(29)	-0.44(31)	5.64(27)	0.50(29)
C6	0.40528(19)	0.72455(51)	0.51909(18)	4.38(21)	5.38(25)	6.43(25)	0.36(19)	3.13(20)	1.49(21)
C61	0.34064(16)	0.62737(43)	0.57196(16)	3.15(17)	3.55(20)	4.38(20)	0.26(16)	2.07(16)	0.23(17)
C62	0.19811(18)	0.71057(47)	0.60323(18)	3.84(19)	3.67(20)	5.55(23)	0.06(17)	2.09(18)	-0.00(18)
C63	0.43086(18)	0.75904(44)	0.57674(19)	3.41(19)	3.48(21)	6.94(26)	0.24(17)	2.48(19)	1.01(19)
C63	0.49290(21)	0.84838(53)	0.61052(22)	4.53(22)	5.28(26)	9.51(33)	-1.05(21)	3.28(23)	-0.15(24)

Atomparameter der H-Atome sind entweder bei den Autoren oder dem Cambridge Crystallographic Center abrufbar.

Tab. 6. Ortsparameter und B_{ij} -Werte der anisotropen Temperaturfaktoren von 4³²)

	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
N	0.74282(33)	0.19594(25)	0.94044(27)	3.58(13)	2.39(10)	2.96(12)	-0.26(9)	-0.91(10)	-0.92(9)
B1	0.75568(59)	0.06404(38)	0.91525(44)	2.74(18)	2.54(14)	3.97(19)	-0.05(12)	-0.96(15)	-1.16(14)
B2	0.76298(54)	0.34663(39)	0.80528(43)	4.21(21)	2.69(15)	3.46(18)	-0.02(14)	-0.51(16)	-1.39(14)
B3	0.72312(61)	0.18865(39)	0.80733(44)	3.26(19)	2.70(15)	3.93(19)	-0.25(13)	-0.96(15)	-1.22(14)
S1	0.75436(15)	0.86644(9)	0.06168(11)	6.60(6)	2.16(3)	4.56(5)	-0.27(3)	-0.97(4)	-0.81(3)
S2	0.78132(15)	0.07510(10)	0.73050(11)	7.52(7)	3.38(4)	4.19(5)	-0.05(4)	-1.46(4)	-1.96(4)
S3	0.62195(16)	0.42064(11)	0.66534(13)	7.30(7)	3.37(4)	5.41(5)	-0.39(4)	-3.37(5)	-0.08(4)
S4	0.93668(15)	0.48035(11)	0.75773(12)	6.40(6)	3.78(4)	4.85(5)	-2.07(4)	-1.09(5)	-0.52(4)
S5	0.71281(16)	0.01608(10)	0.26637(11)	7.77(7)	3.35(4)	3.31(4)	-0.74(4)	-1.48(4)	-0.53(3)
S6	0.70036(17)	0.35520(11)	0.11677(12)	8.89(7)	3.34(4)	4.23(5)	-0.17(4)	-1.26(5)	-2.00(4)
C1	0.78174(53)	0.78786(36)	0.93981(47)	6.22(23)	2.64(14)	6.06(23)	-0.05(14)	-1.93(19)	-1.86(15)
C2	0.79343(57)	0.87853(40)	0.79420(48)	7.22(25)	4.03(17)	7.05(25)	0.71(16)	-2.34(20)	-3.64(18)
C3	0.73607(59)	0.59326(39)	0.54880(43)	8.96(29)	2.97(15)	4.16(19)	0.11(17)	-1.90(20)	-0.21(14)
C4	0.87433(58)	0.61938(37)	0.59027(42)	7.38(24)	2.79(14)	4.20(19)	-1.14(15)	0.63(18)	-0.59(14)
C5	0.69170(56)	0.10647(44)	0.37330(41)	7.01(25)	5.68(20)	3.48(18)	-1.36(18)	-0.77(17)	-1.66(16)
C6	0.68719(56)	0.25622(43)	0.31146(42)	7.07(25)	6.03(22)	3.91(19)	-0.93(18)	-0.55(17)	-2.91(17)
B									
H1	0.77826(483)	0.68282(398)	0.98763(429)	8.00(102)					
H2	0.79497(450)	0.84568(375)	0.71657(407)	6.56(89)					
H3	0.69816(427)	0.65083(368)	0.47051(385)	6.29(89)					
H4	0.94318(497)	0.70842(414)	0.53312(436)	8.10(102)					
H5	0.69056(481)	0.04163(395)	0.48539(417)	7.80(101)					
H6	0.67883(433)	0.31541(361)	0.36006(391)	6.45(90)					

Tab. 7. Winkel zwischen Ebenennormalen von 1–4

Winkel zwischen den Ebenennormalen (°)	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
B1B2B3N/B1S1S2	36.0	9.8	1.6	3.6
B1B2B3N/B3S5S6	36.0	9.8	2.6	3.5
B1B2B3N/B2S3S4	72.5	82.4	78.2	57.8
B1S1S2/B2S3S4	88.3	78.5	77.4	58.8
B3S5S6/B2S3S4	88.3	78.5	78.0	59.5

Tab. 8. Intramolekulare S–S-Abstände (in pm) in den Verbindungen 1–4

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
S1–S5 (S1')	393.4(2)	318.1(1)	316.3(2)	304.4(1)
S2–S3	391.2(2)	359.9(1)	360.5(2)	332.2(2)
S4–S6	391.2(2)	359.9(1)	360.0(2)	338.2(2)
S–S (Mittelwert)	391.9	346.0	345.6	324.9
S1–S2	308.7(2)	303.1(1)	302.0(2)	297.7(1)
S3–S4	301.1(2)	301.3(1)	298.6(2)	295.5(2)
S5–S6	308.7(2)	303.1(1)	301.7(1)	297.2(2)
S–S (Mittelwert)	306.2	302.5	300.8	296.8

Tab. 9. Ausgewählte Atomabstände (in pm) in den Verbindungen 1–4

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
N–B1	144.0(6)	143.6(4)	144.8(6)	144.5(5)
N–B2	148.3(7)	147.2(5)	147.8(5)	147.0(5)
N–B3	144.0(6)	143.6(4)	144.9(6)	144.1(5)
B1–S1	180.5(5)	180.7(3)	180.2(5)	181.6(4)
B1–S2	181.6(2)	181.9(3)	181.8(6)	180.2(4)
B2–S3	179.9(4)	179.6(3)	178.4(5)	179.2(4)
B2–S4	179.9(4)	179.6(3)	178.8(5)	179.5(4)
B3–S5	180.5(5)	180.7(3)	180.7(5)	180.8(4)
B3–S6	181.6(6)	181.9(3)	181.5(5)	180.6(4)
C1–C2		150.4(5)	138.6(6)	130.7(6)
C3–C4		150.4(6)	138.3(6)	130.3(6)
C5–C6 ^x)		150.4(5)	138.5(5)	131.2(6)
S1–C1	180.9(9)	182.9(4)	177.1(5)	172.9(4)
S2–C2	181.5(8)	181.8(4)	174.7(4)	174.4(5)
S3–C3	179.9(6)	183.1(3)	175.4(4)	174.3(4)
S4–C4	179.9(6)	183.1(3)	175.4(5)	173.5(4)
S5–C5	180.9(9)	182.9(4)	176.2(4)	172.7(5)
S6–C6	181.5(8)	181.8(4)	176.0(5)	172.9(4)

In dieser Tab. sind die symmetrieäquivalenten Abstände der höher symmetrischen Verbindungen 1 und 2 nach den weniger symmetrischen bezeichnet (S1' = S5, S2' = S6 etc.). Dies erleichtert den Vergleich analoger Abstände.

* Die übrigen C–C-Abstände der Sechsringe in 3 variierten zwischen 136.8 und 141.4 pm und für die C–CH₃-Abstände zwischen 150.9 und 152.6 pm. Die C–H-Abstände umfaßten den Bereich von 77.2 bis 107.2 pm in 1, von 91.9 bis 114.2 pm in 2, von 80.8 bis 101.6 pm in 3 und von 82.2 bis 98.8 pm in 4.

Die Triborylamine 1–3 kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *C* 2/c. Hier nehmen die Moleküle 1 und 2 spezielle Lagen ein: eine der drei BN-Bindungsachsen liegt auf einer zweizähligen kristallographischen Achse parallel zur *b*-Achse. Aus Symmetriegründen ist 3 eine derartige Position untersagt; somit stellt ein Molekül 3 die asymmetrische Einheit. Im Gegensatz dazu kristallisiert 4 im triklinen System, obwohl es ebenfalls eine zweizählige Symmetrie aufweisen könnte.

Tab. 10. Vergleichbare Bindungswinkel in den Verbindungen 1–4 (in Grad)

	1	2	3	4
B1–N–B3	127.2(3)	126.9(2)	125.8(4)	124.5(3)
B1–N–B2	116.4(3)	116.6(2)	117.0(3)	117.1(3)
B3–N–B2	116.4(3)	116.6(2)	117.2(3)	118.3(3)
S1–B1–S2	117.0(3)	113.4(2)	113.1(3)	110.7(2)
S1–B1–N	127.2(3)	125.3(2)	125.9(3)	125.4(3)
S2–B1–N	115.8(3)	121.2(2)	121.0(3)	123.8(3)
S3–B2–S4	113.6(2)	114.0(1)	113.4(3)	111.0(2)
S3–B2–N	123.2(3)	123.0(2)	122.8(3)	123.8(3)
S4–B2–N	123.2(3)	123.0(1)	123.8(3)	125.2(3)
S5–B3–S6	117.0(3)	113.4(2)	112.8(3)	110.6(2)
S5–B3–N	127.2(3)	125.3(2)	126.9(3)	125.7(3)
S6–B3–N	115.8(3)	121.2(2)	120.4(3)	123.7(3)
B1–S1–C1	107.3(3)	95.5(2)	95.6(2)	95.9(2)
B1–S2–C2	106.7(3)	95.2(2)	96.0(2)	95.9(2)
B2–S3–C3	104.8(3)	95.6(2)	95.7(2)	96.2(2)
B2–S4–C4	104.8(3)	95.6(2)	96.4(2)	96.1(2)
B3–S5–C5	107.3(3)	95.5(2)	96.0(2)	95.9(2)
B3–S6–C6	106.7(3)	95.2(2)	96.0(2)	96.0(2)
S1–C1–C2		109.9(3)	117.6(3)	119.1(3)
S2–C2–C1		109.6(3)	117.7(3)	118.4(4)
S3–C3–C4		109.5(3)	117.9(3)	118.5(3)
S4–C4–C3		109.5(3)	116.5(3)	118.2(3)
S5–C5–C6		109.9(3)	117.8(3)	118.9(3)
S6–C6–C5		109.5(3)	116.4(3)	228.5(3)

In dieser Tab. sind die symmetrieäquivalenten Abstände der höher symmetrischen Verbindungen 1 und 2 nach den weniger symmetrischen bezeichnet (S1' = S5, S2' = S6 etc.). Dies erleichtert den Vergleich analoger Abstände.

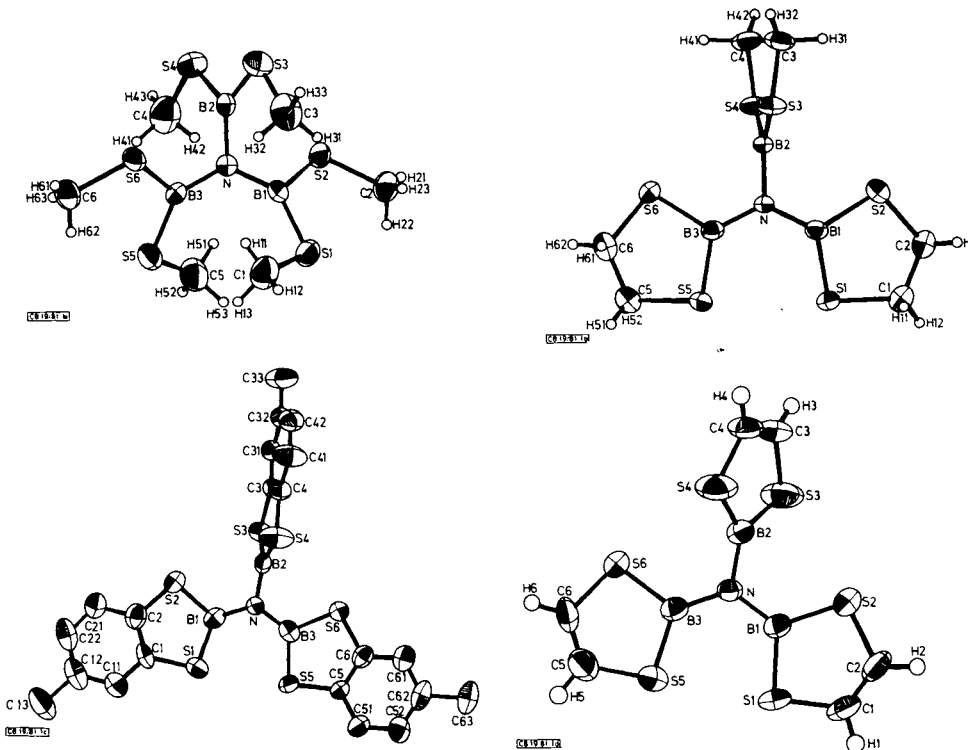


Abb. 1a–d. ORTEP-Plots der Tris[bis(organylthio)boryl]amine 1–4. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit, die der H-Atome sind um den Faktor 0.2 reduziert

Die Abb. 1 a – d zeigen ein gemeinsames Merkmal der hier untersuchten Triborylamine: den Verlust der in Lösung durch die NMR-Spektren angezeigten Äquivalenz der drei Boryl-Gruppen. Sterische Faktoren verhindern eine allplanare Einstellung der S_2B -Ebenen zur B_3N -Ebene, die optimale $BN-\pi$ -Überlappung ermöglichen würde. Ohne Ring- bzw. SBS-Winkeldeformation wären für ein planares NB_3S_6 -Gerüst folgende S – S-Abstände zwischen den S_2B -Gruppierungen erforderlich:

	1	2	3	4
S – S-Abstand (pm):	265	271	274	281

Diese Abstände liegen weit unter dem van-der-Waals-Abstand zwischen S-Atomen ($340 - 350 \text{ pm}^{33}$). Koplanarität hätte also energetisch sehr ungünstige nichtbindende Wechselwirkungen zu überwinden. Dementsprechend zeigen die Molekülstrukturen weit von einer Gerüstplanarität abweichende Konformationen. Man erkennt aus den Abbildungen, daß im festen Zustand eine gleichsinnige Verdrillung der $(RS)_2B$ -Gruppen nicht realisiert wird, sondern daß eine der drei Gruppierungen in ungleich stärkerem Maße gegen die B_3N -Ebene verdrillt ist als die beiden anderen. Letztere sind mit Ausnahme von **3** symmetrieäquivalent. Lediglich in **1** sind diese beiden Ebenen ($B1S1S2$ und $B3S5S6$) stark gegen die B_3N -Ebene verdreht (36°), in **2** ist die Koplanarität schon sehr viel stärker verwirklicht (9.8°), und in **4** bzw. **3** nahezu erreicht (im Mittel 3.55° und 2.1°). Die beiden nichtäquivalenten S_2B -Ebenen stehen in **1** fast senkrecht aufeinander, ihre Neigung nimmt in der Reihe **2** über **3** nach **4** von 78.5° nach 59.5° ab.

Als Folge der im festen Zustand gefundenen Konformationen errechnen sich die in Tab. 8 aufgezeigten intramolekularen S – S-Abstände. Man sieht, daß die mittleren S – S-Abstände in den S_2B -Gruppen von **1** über **2** und **3** nach **4** abnehmen. Gleiches gilt aber auch für die um $28 - 80 \text{ pm}$ längeren S – S-Kontakte zwischen diesen Gruppen. Während aber die Abstände zwischen den Schwefelatomen in den S_2B -Gruppen (vergleiche $S1S2$ in **1** mit $S3S4$ in **4**) sich um maximal 13 pm unterscheiden, bewirkt die besonders starke Verdrillung dieser Gruppen in **1** auch besonders große S – S-Abstände zwischen den S-Atomen dieser Gruppen. Die Schwefelatome sind dann sogar weiter voneinander entfernt als dem van-der-Waals-Kontakt entspricht. Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß hier auch der Raumanpruch der Methylgruppen zur Geltung kommt.

Trotz der unterschiedlichen Verdrillung der $B_2S_3S_4$ -Ebenen in **2 – 4** ergeben sich sehr ähnliche S – S-Kontaktabstände zwischen den S_2B -Gruppen. In **4** erreichen diese bereits den Abstand der S-Atome in einer S_2B -Einheit. Diese Verhältnisse legen nahe, daß nicht nur sterische, sondern auch elektronische Faktoren die Konformation der Verbindungen mit bestimmen. Hierauf wurde bereits bei der Diskussion des Massenspektrums von **2** hingewiesen. Und die aus den NMR-Daten ableitbare stärkere Inanspruchnahme der Elektronendichte des Stickstoffs in **1** könnte zusätzlich zu sterischen Faktoren eine Destabilisierung von S – S-Wechselwirkungen, hier insbesondere des $S1S5$ -Kontakts zur Folge haben.

Die Nichtäquivalenz der S_2B -Gruppen schlägt sich in verschieden langen BN -Bindungen nieder: die kürzere Bindung weist in die Richtung jener S_2B -Gruppen, die nur wenig gegen die B_3N -Ebene verdrillt sind, der lange BN -Abstand gehört jedoch zu der S_2B -Gruppe, die stark gegen die B_3N -Ebene verdreht ist. Die Unterschiede in den Bin-

dungslängen sind signifikant. Sie sind zugleich ein Beleg für eine π -Bindung in diesen BN-Bindungen. Bleibt nämlich die Hybridisierung an den N- und B-Atomen erhalten, und dies ist bei den hier untersuchten Verbindungen mit planar von drei Substituenten umgebenen N- und B-Atomen der Fall, dann hat man maximale π -Überlappung im Falle von Koplanarität zu erwarten. Bei orthogonaler Einstellung sinkt die π -Überlappung hingegen auf Null ab. Zu erwarten ist dann eine entsprechende Schwächung der Bindung, was zu einem längeren Bindungsabstand führen müßte. Genau dies gilt für die hier untersuchten Verbindungen: je stärker die Ebene B3S3S4 gegen die B₃N-Ebene verdrillt ist, desto länger wird die BN-Bindung. Umgekehrt findet man in **2**, dessen B1S1S2-Ebene nur wenig aus der B₃N-Ebene herausgedreht ist, einen kürzeren BN-Abstand als in **1** mit seiner um 36° verdrillten B1S1S2-Ebene.

Den langen BN-Bindungsabstand kann man als BN-Einfachbindungsabstand zwischen sp²-hybridisierten B- und N-Atomen bezeichnen. Hier fügt sich z. B. auch die mit 146 pm bestimmte BN-Bindung des Borazocins [(CH₃)₃CNB(NCS)]₄ ein. In diesem steht die CBN₂-Ebene zur benachbarten in einem Winkel von 75°³⁴⁾. Die BN- π -Wechselwirkung muß demgemäß sehr schwach sein³⁵⁾.

Offenbar versuchen die Boratome, denen wenig π -Elektronendichte aus einer BN- π -Wechselwirkung zur Verfügung steht, sich über Elektronendichte aus der BS-Bindung zumindest teilweise schadlos zu halten. Hierfür spricht, bei der gebotenen Vorsicht in der Interpretation, der Gang der BN- und BS-Abstände mehr als die absoluten Zahlen: langen BN-Abständen entsprechen nämlich kürzere B2S3- und B2S4-Abstände, den kurzen B1N- und B3N-Bindungen die längeren B1S- und B3S-Bindungen. Den Befund, daß in **3** und **4** trotz der nahezu erreichten Koplanarität etwas längere BN-Bindungen vorliegen, im Mittel jedoch etwas kürzere BS-Bindungen als etwa in **2**, deutet darauf hin, daß das Bor-Atom als Teil eines 6 π -Elektronensystems bereits eine höhere π -Elektronendichte besitzt als etwa in **1** und **2**, was eine schwächere BN- π -Wechselwirkung zur Folge haben könnte.

Die beobachteten unterschiedlich langen BS-Bindungen in den S₂B-Gruppierungen stehen in Übereinstimmung mit der Asymmetrie der Moleküle und ihrer unterschiedlichen Umgebung im Molekülgitter. Analoges findet man auch bei den 1,2,4,3,5-Trithiadiborolanen³⁶⁾ oder dem planaren B₈S₁₆³⁷⁾, das vier über Sulfid-Brücken miteinander verbundene B₂S₃-Fünfringe enthält. Jedes Bor-Atom in dieser Verbindung ist planar von drei S-Atomen umgeben. Die BS-Abstände im Ring betragen 178.9 und 182.2 pm sowie 182.3 pm zur S-Brücke. Die in unseren Verbindungen ermittelten BS-Abstände liegen im gleichen Bereich.

Für die CS-Einfachbindung wird ein Mittelwert von 181.7 pm angeführt³⁸⁾. Im Vergleich damit enthält **2** etwas längere CS-Bindungen. In **3** und **4** fallen sie naturgemäß kürzer aus, da die Schwefelatome an Kohlenstoff vom sp²-Typ gebunden sind. In **4** nähert sich der CS-Abstand dem des Thiophens (171.8 pm)³⁹⁾. Dieser kurze CS-Abstand steht wieder in guter Übereinstimmung mit dem Konzept, daß Dithiaborole als 6 π -Elektronensysteme aufzufassen sind. Die Abstandsverkürzung geht allerdings weitgehend auf die Hybridisierungsänderung an den Ringkohlenstoffen zurück. Ihr Abstand ist mit 130.7 pm etwa so groß wie in Ethylen (132 pm) und kürzer als in Thiophen (135 pm).

Die Verkürzung der C_2S_2B -Ringkohlenstoff-Abstände führt zu einer Verengung der Ringinnenwinkel in der Reihe 2–4. Von dieser bleiben die CSB-Winkel praktisch unberührt. Folglich passen sich die Ringinnenwinkel an den Atomen C und B an die veränderte Bindungssituation an^{40,41}), wobei der SBS-Winkel am stärksten beeinflusst wird.

In 3 erreicht die Summe der Ringinnenwinkel der Fünfringsysteme mit 545° nahezu den Idealwert von 540° für planare Pentagone. Die Dithiaborolen-Ringe in 4 kommen diesem Wert noch näher. Dementsprechend liegen praktisch ebene Ringe in diesen Heterocyclen vor. Dies belegen auch die Abstände der Ringatome zu der Ausgleichsebene durch die Ringatome. In 3 beträgt der maximale Abstand 1.7 pm, in 4 sogar nur 1.4 pm. Somit bestätigt die Röntgenstrukturanalyse die aus NMR-Daten geforderte Planarität der Dithiaborolene¹⁴).

Der Tab. 10 kann man entnehmen, daß sich außer dem Bor auch der Stickstoff in den Verbindungen 1–4 den sich ändernden sterischen und elektronischen Verhältnissen anpaßt. Der B_1NB_3 -Winkel weitet sich gegenüber dem 120° -Idealwinkel für ein sp^2 -N-Atom auf, da dadurch dem abstoßenden S_1S_5 -Kontakt ausgewichen werden kann. Trotz der relativ starken Verdrillung der $B_1S_1S_2$ -Ebene in 1 gegen die B_3N -Ebene ist hier der B_1NB_3 -Winkel am stärksten aufgeweitet. Hierfür dürften die an den Atomen S_1 und S_5 (= S_1') gebundenen Methylgruppen mit verantwortlich sein. Erstaunlich ist schließlich in der Struktur von 1, daß sich die an S_3 gebundene Methylgruppe zum Stickstoff hin orientiert. Berücksichtigt man die Lage der Methylwasserstoffe, so ergibt sich, daß dadurch insgesamt vier H-Atome in Stickstoffnähe geraten.

Im festen Zustand besitzen 2–4 Strukturen, die man als *N*-Boryl-diborylamine bezeichnen kann. Im Gegensatz dazu weist das zu 3 sauerstoffhomologe Tris(1,3,2-benzodioxaborol-2-yl)amin (14) eine völlig planare Gerüststruktur auf^{9,42}). Die im Vergleich zur BS-Bindung kurze BO-Bindung erlaubt eine Einebnung des Systems und damit optimale BN- π -Wechselwirkungen. Mit 143.8 pm ist der BN-Abstand aber nicht signifikant kürzer als die kurzen BN-Bindungen in 2–4.

Der *N*-Boryl-diborylamin-Konformation von Triborylaminen wird nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse offenbar dann der Vorzug gegenüber anderen Konformationen gegeben, wenn aus sterischen Gründen eine allplanare Einstellung der Borylgruppen versagt bleiben muß. So besitzt außer den Verbindungen 1–4 noch das Bis(borabicyclo[3.3.1]nonyl)boraindenylamin die *N*-Boryl-diborylamin-Konformation⁴³). Im Gegensatz dazu wurde für $N(BF_2)_3$ D_{3h} -Symmetrie, d. h. eine vollplanare Molekülstruktur, vorausgesetzt⁴⁴). Die Strukturbestimmung dieser Verbindung⁶) verdient daher besonderes Interesse.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der Fonds der Chemischen Industrie und die BASF-Aktiengesellschaft unterstützten die vorliegende Arbeit in dankenswerter Weise. Unser Dank gilt auch Herrn Dr. habil. B. Wrackmeyer, Frau D. Ewald, Fräulein H. Wagner und Fräulein B. Keller für die Mithilfe bei den Untersuchungen sowie Frau L. Moser und Herrn K. Schönauer für die elementaranalytischen Bestimmungen.

Experimenteller Teil

Wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit und des üblen Geruchs der Verbindungen wurde unter trockenem Stickstoff und in einem sehr gut ziehenden Abzug gearbeitet. *Tris(trimethylstannyl)amin* erhielten wir nach einer verbesserten Literaturvorschrift⁴⁵⁾, *Tris(dichlorboryl)amin* nach Lit.⁵⁾, *2-Brom-5-methyl-1,3,2-benzodithiaborol* nach Lit.⁷⁾ und *2-Brom-1,3,2-dithiaborolen* nach Lit.¹⁴⁾. – IR-Spektren: Beckman-IR-Spektrometer 225. – Protonenresonanzspektren: EM 360 von Varian. Alle anderen NMR-Spektren wurden mit einem WP 200 Multikernresonanzspektrometer von Bruker aufgenommen. Als Standards dienten Tetramethylsilan (¹H, ¹³C), Borfluorid-Ether (¹¹B) und eine gesätt. wäbr. NaNO₃-Lösung (¹⁴N). – Röntgenstrukturbestimmung: Syntex P 3 Vierkreisdiffraktometer, Strukturlösung mit dem Programmpaket XTL. Die vollständigen Daten zu den Strukturbestimmungen sind beim Cambridge Crystallographic Data Center, Cambridge, England, hinterlegt.

Tris[bis(methylthio)boryl]amin (1): 2.0 ml N(BCl₂)₃ (11.2 mmol), gelöst in 30 ml Benzol, tropfte man bei 0°C unter Rühren zu einer Aufschlämmung von 15.1 g Pb(SCH₃)₂ (50 mmol) in 80 ml Benzol. Nach achtstdg. Rühren bei Raumtemp. erhitzte man 4 h unter Rückfluß. Dann wurde bei Raumtemp. vom Ungelösten abfiltriert, dieses zweimal mit heißem Benzol gewaschen und das Lösungsmittel von den vereinigten Filtraten i. Vak. abkondensiert. Der feste Rückstand lieferte, aus Pentan umkristallisiert, 1.8 g (48%) **1** vom Schmp. 224°C. – IR (cm⁻¹, KBr-Preßling): 2935 m, 1425 st, 1400 sch, 1322 st, 1305 sch, 1232 mst, 1212 st, 1152 st, 1142 st, 1084 m, 985 m, 974 m, 958 m, 922 m, 896 st, 884 st, 740 s, br, 716 s, 704 s, 646 s, 623s. – Isotopenbereinigtes Massenspektrum (70 eV), *m/e* (rel. Intensität in %), Zahl der B-Atome im Fragment: 329 (14.8) B₃, 282 (100) B₃, 250 (0.7) B₃, 220 (3.5) B₃, 162 (5.2) B₂, 130 (90.6) B₂, 84 (7.6) B₂, 83 (3.5) B₂, 47 (7.5), 32 (2.3).

C₆H₁₈B₃NS₆ (329.0) Ber. C 21.90 H 5.51 B 9.86 N 4.26

Gef. C 21.49 H 5.41 B 9.72 N 4.39 Molmasse 329 (MS)

Tris(1,3,2-dithiaborolan-2-yl)amin (2): 15.15 ml 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan (149 mmol) in 20 ml Toluol wurden unter Rühren bei -70°C zu einer Lösung von 15 ml *Tris(trimethylstannyl)amin* (49.7 mmol) in 50 ml Toluol getropft. Nach Auftauen und 24 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktion durch 10stdg. Kochen unter Rückfluß vervollständigt. Die beim Erkalten gebildeten Kristalle filtrierte man ab, engte das Filtrat auf die Hälfte seines Volumens ein und trennte vom Unlöslichen ab. Das feste Produkt wurde mit 30 ml Toluol digeriert und dann aus 120 ml heißem Toluol umgelöst: Ausb. 13.5 g (84%) **2**, rautenförmige Kristalle vom Schmp. 215–218°C. – IR (cm⁻¹, Nujol-Hostaflon): 2975 mst, 2960 mst, 2928 st, 2918 st, 2836 s, 2820 s, 1430 st, 1420 st, 1399 st, 1270 st, 1261 st, 1253 st, sch, 1247 st, sch, 1212 sst, 1160 st, 1115 s, 1110 s, 1100 s, 987 s, 981 s, 962 m, 945 m, 924 m, 912 mst, 897 sch, 832 st, 667 sch, 664 st, 660 st, 639 m, 632 mst, 623 mst, 549 s, 540 s, 488 ss, 472 s. – Isotopenbereinigtes Massenspektrum (70 eV), *m/e* (rel. Intensität in %), Zahl der B-Atome im Fragment: 323 (82.5) B₃, 295 (46.1) B₃, 267 (60.5) B₃, 263 (<1) B₃, 239 (100) B₃, 234 (13.2) B₃, 220 (5.8) B₂, 202 (2) B₃, 201 (4.2) B₃, 175 (9.7) B₃, 160 (4.5) B₂, 147.5 (10.5) B₃ (= M - C₂H₄, doppelt geladen), 143 (10.3) B₃, 128 (<1) B₂, 100 (7.6) B₂, 64 (11.6), 60 (9.2), 59 (11.3), 58 (4.2), 57 (2) B.

C₆H₁₂B₃NS₆ (324.0) Ber. C 22.31 H 3.75 B 10.04 N 4.34

Gef. C 22.42 H 3.67 B 9.97 N 4.28 Molmasse 323 (MS)

Tris(5-methyl-1,3,2-benzodithiaborol-2-yl)amin (3): Eine Lösung von 8.9 g 2-Brom-5-methyl-1,3,2-benzodithiaborol (36.2 mmol) in 25 ml Toluol setzte man wie vorstehend mit 3.7 ml (12 mmol) *Tris(trimethylstannyl)amin* in 20 ml Toluol um. Nach Auftauen und Stehenlassen über Nacht bildete sich ein unlösliches Produkt. 24stdg. Erhitzen unter Rückfluß vervollständigte die Umsetzung. Das bei Raumtemp. Unlösliche wurde sodann abgetrennt und zweimal mit je 15 ml

Toluol gewaschen (5.8 g, 94%). Umlösen aus 130 ml siedendem Benzol brachte 4.8 g (78%) stäbchenförmige Kristalle von **3** vom Schmp. 262 °C. – IR (cm⁻¹, KBr-Preßling): 3060 m, 3040 m, 3012 m, 2915 m, 2850 m, 1900 s, 1882 s, 1870 s, 1762 s, 1730 s, 1711 s, 1621 s, 1590 m, 1552 s, 1480 m, sch, 1460 st, 1422 m, 1400 m, br, 1380 m, br, 1375 m, 1290 sst, 1270 sst, br, 1240 st, sch, 1223 sst, 1208 st, 1142 mst, 1122 m, 1112 m, 1106 m, 1095 sch, 1042 s, 994 ss, 958 s, 949 s, 942 s, 935 s, 918 m, 909 ss, 878 ss, 865 ss, 855 s, 810 s, 805 m, 800 st, 738 ss, br, 702 ss, 692 m, 648 m, 642 sch, 631 s, 548 ss, 541 s, 530 ss, 500 ss, 491 ss, 480 ss, 432 sch, 423 m. – Isotopenbereinigtes Massenspektrum (70 eV), *m/e* (rel. Intensität in %), Zahl der B-Atome im Fragment: 509 (100) B₃, 387 (2.7) B₃, 386 (5.8) B₃, 354 (3.2) B₃, 345 (11.3) B₂, 344 (3.4) B₂, 322 (4.0) B₃, 296 (6.3) B₃, 254.5 (20.8) B₃ (= M²⁺), 222 (6.7) B₂, 197 (3.4) B₂, 169.6 (<1) B₃ (= M³⁺), 165 (3.3) B, 122 (11.6), 121 (13.7), 78 (6).

C₂₁H₁₈B₃NS₆ (509.2) Ber. C 49.54 H 3.56 B 6.37 N 2.75
Gef. C 48.99 H 3.65 B 6.3 N 2.92 Molmasse 509 (MS)

Tris(1,3,2-dithiaborolen-2-yl)amin (4): Wie vorstehend setzte man 4.1 g Tris(trimethylstannyl)amin (8.1 mmol) in 20 ml Toluol mit 2.5 ml 2-Brom-1,3,2-dithiaborolen (24 mmol) in 20 ml Toluol um. Nach dem Auftauen hielt man 12 h bei 90 °C, dann destillierte man das Lösungsmittel bei Normaldruck ab und anschließend 5.6 g Trimethylzinnbromid (90%) bei 40 °C/0.5 Torr. Umkristallisieren des festen Rückstands aus 40 ml Hexan lieferte 2.1 g (76%) **4**; plättchenförmige Kristalle vom Schmp. 102 °C. – IR (cm⁻¹, Cyclohexan-Lösung, kompensiert, 0.22 mm Schichtdicke): 3062 s, 1522 m, 1510 s, 1288 sch, 1278 sst, 1250 st, br, 1235 sch, 1221 sst, 1132 ss, 1122 ss, 1100 ss, 950 ss, 932 ss, 923 ss, 905 ss, br, 890 ss, br, 831 s, 824 m, 740 s, 673 st, 668 sst, 642 s, 636 m, 609 ss, 530 s, br. – Nujol-Hostafilon: 3078 s, 3056 s, 1526 s, 1521 m, 1510 s, 1279 st, 1255 m, 1230 sst, 1216 sst, 1131 ss, 1123 ss, 1112 ss, 1107 ss, 1100 ss, 948 ss, 934 ss, 922 ss, 907 ss, 879 ss, 865 ss, 860 ss, 824 m, 819 m, 745 s, 740 s, 690 m, 672 m, 664 m, 640 m, 632 m, 610 s, 604 s, 545 s, 538 s. – Isotopenbereinigtes Massenspektrum (70 eV), *m/e* (rel. Intensität in %), Zahl der B-Atome im Fragment: 317 (100) B₃, 259 (4.4) B₃, 227 (8.3) B₃, 217 (7.8) B₂, 216 (2.2) B₂, 201 (4.2) B₃, 169 (1.6) B₃, 158.5 (5.8) B₃ (= M²⁺), 158 (6.7) B₂, 143 (<1) B₃, 101 (7.8) B, 100 (3) B₂, 69 (5.6) B, 58 (11.8).

C₆H₆B₃NS₆ (316.9) Ber. C 22.74 H 1.91 N 4.42
Gef. C 22.64 H 2.27 N 4.44 Molmasse 317 (MS)

Röntgenstrukturbestimmungen: Alle Kristalle wurden unter Argon in Markröhrchen fixiert. Nach optischer Zentrierung und Festlegung der Orientierungsmatrix erfolgte die Intensitätsmessung im ω -Scan, bei den Verbindungen **1**–**3** unter Berücksichtigung der C-zentrierten Zelle. Bei **1** und **2** wurden Reflexe im Bereich von $2\Theta = 2$ – 50° gemessen, bei **3** nur bis 30° . Die Intensität von 2 Kontrollreflexen bestimmten wir nach jeweils 28 Intensitätsmessungen; sie variierte maximal 5%. Die Strukturen wurden mit Direktmethoden gelöst. Meist führte die beste, in einem Fall die zweitbeste MULTAN-Lösung zu einem brauchbaren Strukturmodell, wobei der E-Karte stets mindestens das NB₃S₆-Gerüst zweifelsfrei zu entnehmen war. Über Block-Verfeinerung und Differenz-Fourier-Synthesen wurden die restlichen Nichtwasserstoffatome lokalisiert, danach die Struktur mit isotropen und anschließend mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Danach waren aus der Differenz-Fourier-Synthese meist alle H-Atomlagen zu entnehmen. Abschließend verfeinerten wir mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Nichtwasserstoff-Atome und mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome bis zur Konvergenz (Ausnahme bei **4**, bei der auch die B-Werte der H-Atome verfeinert wurden).

1: Kristallgröße $0.4 \times 0.3 \times 0.15$ mm³; 1968 Reflexe gemessen; empirische Absorptionskorrektur mit 20 Reflexen. Nach Datenreduktion und Mittelung standen 1399 Strukturfaktoren zur Verfügung, von denen jene mit $I > 3.92\sigma(I)$ zur Strukturlösung verwendet wurden. Erreicht

wurde $R_1 = 0.089$ (ohne H-Atome)⁴⁶⁾. Zwei Strukturfaktoren (2,0,0 und 1,3,6) zeigten mit $\sigma > 40$ sehr hohe Abweichungen zwischen F_o und F_c . Unter Ausschluß dieser Werte sank R_1 auf 0.084. Nun ließen sich alle H-Atome eindeutig lokalisieren. Mit $B = 6.0$ für alle H-Atome konvergierte R_1 bei 0.043.

2: Kristallgröße $0.3 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}^3$; 1339 Reflexe gemessen. Nach Datenreduktion und Mittelung wurden davon 1256 als beobachtet eingestuft ($I > 1.92\sigma(I)$). Die Lage der C-Atome entnahmen wir einer Differenz-Fourier-Synthese erst nach Verfeinerung des NB_3S_6 -Gerüsts mit isotropen B -Werten. Mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte die Verfeinerung bei $R_1 = 0.047$. Mit $B = 6.0$ für die Wasserstoffatome führte die weitere Verfeinerung zu $R_1 = 0.034$ und $R_2 = 0.049$.

3: Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}^3$; 2877 Reflexe gemessen. Nach Datenreduktion und Mittelung verblieben 2266, von denen 2012 als beobachtet eingestuft wurden ($I > 1.92\sigma(I)$). Aus der E -Karte ließen sich die Lagen des NB_3S_6 -Gerüsts sowie von 4 C-Atomen entnehmen. Nach Verfeinerung deren Ortskoordinaten folgten aus der anschließenden Differenz-Fourier-Synthese die Lagen der restlichen C-Atome. Die Verfeinerung der Struktur führte zu $R_1 = 0.061$. Nun waren alle H-Atomlagen außer drei H-Atomen einer CH_3 -Gruppe erkennbar. Mit $B = 8$ für die H-Atome verfeinerte das Modell bis zu einem abschließenden $R_1 = 0.034$ ($R_2 = 0.039$).

4: Kristallgröße $0.2 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$; 2467 Reflexe gemessen. Nach Datenreduktion und Mittelung verblieben 2316, von denen 1735 als beobachtet gelten ($I > 1.96\sigma(I)$). Aus der E -Karte der besten MULTAN-Lösung ließen sich alle Nichtwasserstoff-Atomlagen entnehmen. Nach anisotroper Verfeinerung wurden die H-Atomlagen berechnet, ihre Lage zunächst mit fixiertem B (8.0) in den Ortskoordinaten verfeinert, danach auch B zur Verfeinerung freigegeben. Dies führte zu einem abschließenden $R_1 = 0.045$ und $R_2 = 0.038$.

¹⁾ 118. Mittel.: K. Anton, H. Fußstetter und H. Nöth, Chem. Ber. **114**, 2723 (1981).

²⁾ W. Storch und H. Nöth, Angew. Chem. **88**, 231 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 235 (1976).

³⁾ W. Storch und H. Nöth, Chem. Ber. **110**, 1636 (1977).

⁴⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **16**, 357 (1969).

⁵⁾ Th. Gasparis, H. Nöth und W. Storch, Angew. Chem. **91**, 357 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 326 (1979).

⁶⁾ W. Storch und H. Nöth, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁷⁾ S. G. Shore, J. L. Crist, B. Lockmann, J. K. Long und A. D. Coon, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1123; G. E. McAchran und S. G. Shore, Inorg. Chem. **5**, 2044 (1966); M. Wieber und W. Künzel, Z. Anorg. Allg. Chem. **403**, 107 (1974).

⁸⁾ Auf gleichem Wege ließ sich $\text{Tris}(1,3,2\text{-benzodioxaborol-2-yl})\text{amin}^9)$ in hoher Ausbeute in einem „Eintopfverfahren“ gewinnen.

⁹⁾ M. F. Lappert und G. Srivastava, Proc. Chem. Soc., London **1964**, 120.

¹⁰⁾ G. Srivastava, J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, **1974**, 916.

¹¹⁾ H. Vahrenkamp, Dissertation, Univ. München 1967.

¹²⁾ J.-P. Costes, G. Gros und J.-P. Laurent, C. R. Acad. Sci., Ser. C **280**, 665 (1975).

¹³⁾ K. Niedenzu, R. B. Read und S. S. Seelig, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. **10**, 1373 (1980).

¹⁴⁾ R. Goetze und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1212 (1980).

¹⁵⁾ Zwischenprodukte vom Typ $\text{NB}_3\text{Cl}_{6-n}\text{R}_n$ fanden wir z. B. bei der Methylierung von NB_3Cl_6 mit Tetramethylzinn.

¹⁶⁾ Dies bedeutet, daß die Methylbenzodithiaborolyreste entweder alle gleichsinnig gegeneinander verdrillt sind (C_3 -Symmetrie) oder relativ zur NMR-Zeitskala frei um die BN-Bindungsachsen rotieren.

¹⁷⁾ H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, Vol. 14 der Reihe NMR, Principles and Progress, Herausgeber: P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Heidelberg 1978.

- 18) *H. Nöth* und *W. Storch*, Chem. Ber. **109**, 884 (1976).
- 19) *H. Nöth* und *B. Wrackmeyer*, Chem. Ber. **106**, 1145 (1973).
- 20) Den Gang der ^{14}N -NMR-Daten von 1–4 kann man auch durch eine im zeitlichen Mittel unterschiedlich starke Verdrillung der $(\text{RS})_2\text{B}$ -Ebenen gegen die B_2N -Ebene auslegen. Eine stärkere Abschirmung des Stickstoff-Kerns entspräche dann einer erhöhten Verdrillung d. h. einer geschwächten $\text{BN}-\pi$ -Bindung. Ein Beitrag dieses Effekts zur Abschirmung des Stickstoffs und des Bors ist in den untersuchten Verbindungen anzunehmen, aber nur schwer zu quantifizieren.
- 21) *J. Goubeau* und *H. Wittmeier*, Z. Anorg. Allg. Chem. **270**, 16 (1956).
- 22) *H. Vahrenkamp*, J. Organomet. Chem. **28**, 181 (1971).
- 23) *J.-P. Bonnet*, *C. Junglar* und *J.-P. Laurent*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 2089.
- 24) *A. Meller* in Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 23, S. 55 ff., Springer, Berlin 1975.
- 25) Analoge Unterschiede fanden wir bereits bei den Massenspektren einfacher Dithiaborolane und Dithiaborolene¹⁴⁾.
- 26) *Q. N. Porter* und *I. Baltas*, Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, J. Wiley Interscience, London 1971.
- 27) *R. H. Cragg*, *J. F. J. Todd* und *A. F. Weston*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1373.
- 28) Dieses Kation ist ein Derivat des in Salzen noch unbekanntes Ions $\text{H}_2\text{N}=\text{BX}^+$. Es ist isoelektronisch mit den in der Gasphase relativ stabilen Teilchen $\text{O}=\text{BX}$ und $\text{S}=\text{BX}$.
- 29) Die hohe Lebensdauer dieses Ions legt nahe, daß analoge, durch Mesomerie noch besser stabilisierte Kationen in Form von Salzen isolierbar sein sollten. Ionen vom Typ 11 treten nach unseren Untersuchungen bei der Fragmentierung von Triborylaminen generell in hoher Intensität auf.
- 30) *R. H. Cragg*, *J. P. N. Husband* und *A. F. Weston*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 568.
- 31) Dieses Programm schrieb *F. Bachmann* für einen Olivetti 6060 Rechner.
- 32) Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert durch $\exp[-1/4(B_{11}h^2a^* + \dots + 2B_{12}hka^*b^* + \dots)]$.
- 33) *J. Donohue*, The Structure of the Elements, J. Wiley, New York, 1974.
- 34) *H. D. Turner* und *R. J. Warne*, J. Chem. Soc. **1965**, 6421.
- 35) Die längste, bisher bekannte BN -Bindung zwischen sp^2 -hybridisierten Atomen wurde in $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{BF}_2$ mit 149.6(17) pm gefunden: *A. G. Robiette*, *G. M. Sheldrick* und *W. S. Sheldrick*, J. Mol. Struct. **5**, 423 (1970).
- 36) *H. M. Seip*, *R. Seip* und *W. Siebert*, Acta Chem. Scand. **27**, 15 (1973).
- 37) *B. Krebs* und *H.-U. Hürter*, Angew. Chem. **92**, 479 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 481 (1980).
- 38) Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Spec. Publ. No. 18, Chemical Society London, 1965.
- 39) *B. Bak*, *D. Christensen*, *J. Rastrup-Andersen* und *E. Tannenbaum*, J. Chem. Phys. **25**, 892 (1956).
- 40) *H. Fußstetter*, *H. Nöth*, *H. Pommerening* und *T. Taeger*, Chem. Ber. **113**, 342 (1980).
- 41) *H. Fußstetter*, *J. C. Huffman*, *H. Nöth* und *R. Schaeffer*, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1441 (1976).
- 42) *G. J. Bullen* und *P. R. Mallinson*, J. Chem. Soc. A **1970**, 2213.
- 43) *U. Schubert*, Techn. Univ. München, Privatmitteil. 1980.
- 44) *A. D. Buckingham*, Proc. Chem. Soc., London **1962**, 35.
- 45) *K. Sizido* und *S. Kozima*, J. Organomet. Chem. **29**, 90 (1964).
- 46) R_1 ist definiert durch $\sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o|$, R_2 durch $(\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum|F_o|^2)^{1/2}$ mit $w = 1/\sigma|F_o|^2$.

[19/81]