

Metall-Bor-Verbindungen, 13¹⁾

Zur Synthese und Reaktivität einiger (Trimethylstannyl)borane²⁾

Heinrich Nöth* und Rüdiger Schwerthöffer

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

Eingegangen am 26. Januar 1981

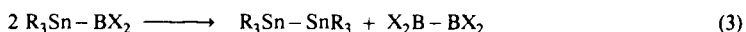
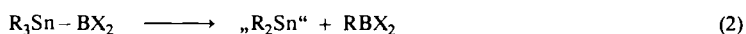
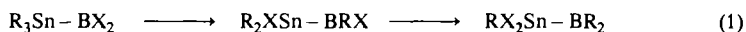
Die Darstellung einiger Amino(trimethylstannyl)borane und deren chemische Eigenschaften werden beschrieben. Mit Me_3SnLi als Reagens gelingt nur die Synthese von $\text{Me}_3\text{SnB}(\text{NR}_2)_2$ (**1a, b**), $\text{Me}_3\text{SnBCl}(\text{NR}_2)$ (**2a, b**) und $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{BNR}_2$ (**3b**). Die Stannylborane $\text{Me}_3\text{SnB}(\text{NR}_2)_2$ sind thermisch erstaunlich stabil. Ihre Sn – B-Bindungen werden von Wasserstoff, den Halogenen, Chalcogenen und Alkoholen gespalten, während HCl die B – N-Bindung öffnet.

Metal-Boron Compounds, 13¹⁾

Synthesis and Reactivity of some (Trimethylstannyl)boranes²⁾

The preparation of some amino(trimethylstannyl)boranes and their chemical properties are described. With Me_3SnLi (Me = CH_3) as a reagent only the synthesis of $\text{Me}_3\text{SnB}(\text{NR}_2)_2$ (**1a, b**), $\text{Me}_3\text{SnBCl}(\text{NR}_2)$ (**2a, b**), and $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{BNR}_2$ (**3b**) was achieved. The stannylboranes $\text{Me}_3\text{SnB}(\text{NR}_2)_2$ show astonishing thermal stability. Their Sn – B bonds are broken by hydrogen, the halogens, and chalcogens as well as by alcohols. HCl cleaves the B – N bond.

Tetraorganylstannane setzen sich mit Borhalogeniden metathetisch zu Organylzinnhalogeniden und Organylborhalogeniden um³⁾; auch mit (Organylthio)boranen sind analoge Umsetzungen möglich. Aus diesem Grunde könnten (Triorganylstannyl)borane R_3SnBX_2 prinzipiell instabil sein und sich dyotrop nach (1) umlagern. Darüber hinaus stehen Zersetzungswege nach (2) und (3) offen. Der Zerfall nach (2) könnte bei Bildung eines stabilen Stannylens und Borans vorherrschen, während eine Symmetrisierung nach (3) bei einer homolytischen Trennung der B – Sn-Bindung zu erwarten ist. Wegen dieser vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten war es reizvoll, die praktisch noch unbekannte Chemie der Stannylborane an einem Beispiel näher kennenzulernen.



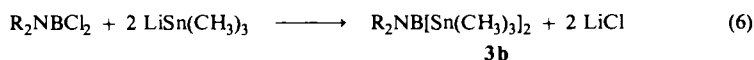
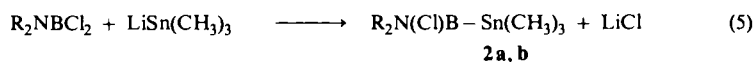
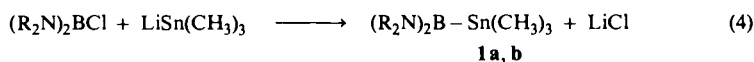
Eine Umlagerung nach (1) müßte zu unterbinden sein, wenn X über pp(π)-Rückbindungen die Elektronendichte am Bor-Atom erhöht und dieses gegen nucleophile Angriffe abschirmt. Im gleichen Sinne müßten Substituenten X wirken, die zu einer schwachen Sn – X-Bindung führen würden. Diese Voraussetzungen erfüllen Aminogruppen.

Chem. Ber. 114 (1981)

In der Tat sind Amino(triorganylstannyl)borane darstellbar, worüber wir vor längerer Zeit kurz berichteten⁴⁾.

Darstellung

Die Koreduktion von R_3SnCl und Amino(chlorboranen) $(R_2N)_2BCl$ oder R_2NBCl_2 mit Alkalimetallen, die zur Synthese von Amino(silyl)boranen dient⁵⁾, eignet sich nicht zur Darstellung von Amino(stannyl)boranen. Es fallen dabei schwer trennbare Gemische mit geringem Stannylboran-Anteil an. Hingegen führt die Umsetzung der Aminoborchloride mit Trimethylstannyllithium gemäß den Gleichungen (4)–(6) zur Knüpfung der Zinn-Bor-Bindung⁶⁾.

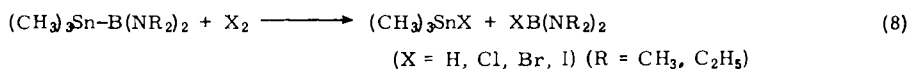
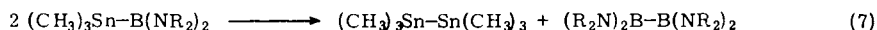


a: R = CH₃ **b:** R = C₂H₅

3b, das einzige bisher bekannte Distannylboran, konnten wir seiner hohen Zersetzlichkeit wegen nur NMR-spektroskopisch charakterisieren und nicht von Nebenprodukten abtrennen⁷⁾. **1a** ist destillativ schwer von den Nebenprodukten Hexamethyldistannan und Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) zu befreien. **2a** ließ sich nach (5) nur stark verunreinigt gewinnen. Die Umsetzung von Trimethylzinnlithium in THF mit 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan führte nicht zur Stannyl-Verbindung: Es erfolgte lediglich eine Methylierung zum 2-Methylderivat. Auch bei Umsetzungen von $(CH_3)_3SnLi$ mit Bortrichlorid, *B*-Chlordioxaborolanen und Dialkylborhalogeniden in kaltem THF entstanden keine isolierbaren Stannylborane.

Chemische Eigenschaften

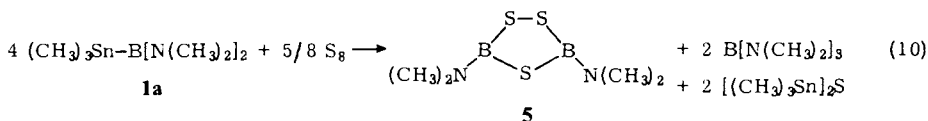
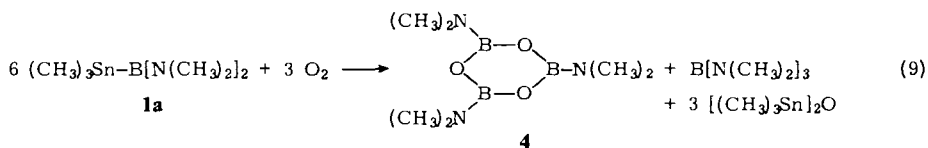
Die (Trimethylstannyl)borane **1**–**3** sind sehr reaktionsfreudige Verbindungen. **2** und **3** zersetzen sich langsam bereits bei Raumtemperatur, rasch beim Erhitzen über 60°C. Stabiler erwiesen sich die Verbindungen vom Typ **1**. **1a** zersetzte sich bei 130°C, **1b** erwies sich als noch stabiler. NMR-spektroskopisch wurden Hexamethyldistannan und Tetrakis(dialkylamino)diborane(4) nachgewiesen. Als Zersetzungsprodukt des letzteren bildet sich auch Tris(dialkylamino)boran.



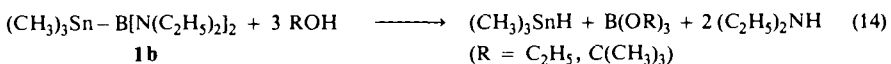
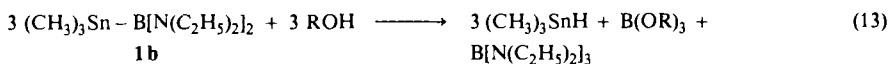
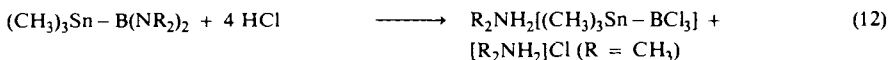
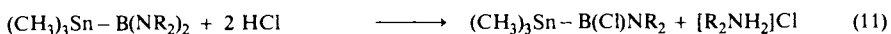
Wasserstoff spaltet bei 55 bar Druck die Sn–B-Bindung von **1** bei Raumtemperatur noch nicht. Hierzu sind höherer Druck und etwa 80°C erforderlich. Die zur Sn–B-Spaltung erforderliche Aktivierung des Wasserstoffs liegt zwischen der für die Wasserstoffhydrierung von B_2Cl_4 (Reaktion bereits bei Raumtemperatur⁸⁾) und $B_2[N(CH_3)_2]_4$

(keine Reaktion bei 200°C⁹⁾) erforderlichen. Im Gegensatz zur Reaktion mit Wasserstoff spalten die Halogene Chlor und Brom die Stannyboran-Bindung rasch bereits in der Kälte und exotherm. Iod reagiert aber bei Raumtemperatur vergleichsweise langsam.

Komplexere Verhältnisse ergeben sich bei Oxidationen mit Sauerstoff und Schwefel. Bei Angebot eines Chalcogen-Überschusses beschreiben die Gleichungen (9) und (10) die Stöchiometrie¹⁰⁾. Oxidationsmittel spalten somit die Sn-B-Bindungen rascher als die Sn-C-Bindungen. Reaktionsprodukte sind die thermodynamisch stabileren Heterocyclen des Bors, denn anstelle von (Dimethylamino)borthiin wird Bis(dimethylamino)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (**5**) gebildet¹¹⁾.



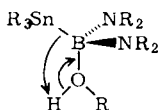
Bei Umsetzungen von **1** mit protonenaktiven Verbindungen erwartet man einen Angriff auf die B-N-Bindung. Dies gilt z. B. für Umsetzungen mit HCl. Es ist anzunehmen, daß zunächst Protonierung am Stickstoff stattfindet. So erfolgt bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:2 nach Gleichung (11) die glatte Spaltung einer B-N-Bindung. Diese Reaktion empfehlen wir zur Darstellung von Verbindungen vom Typ **2**.



Die Zwischenstufe des 1:1-Addukts (CH₃)₃SnBClNR₂ · HNR₂ ließ sich dabei in Übereinstimmung mit analogen Reaktionen von Alkylbis(dimethylamino)boranen¹²⁾ nicht fassen. Bei Angebot eines HCl-Überschusses werden nur 4 mol verbraucht. Dies entspricht einer Reaktion nach Gleichung (12). Würde unter diesen Bedingungen die Sn-B-Bindung gespalten, dann müßte nicht nur (CH₃)₃SnCl auftreten, sondern auch R₂NH · BCl₃. Beide Produkte konnten wir aber nicht nachweisen; zudem müßten dann 5 mol HCl je mol **1** verbraucht werden.

Die Bildung des Trichloro(trimethylstannyl)borat-Ions wird durch sein ¹¹B-NMR-Signal bei 2.2 ppm in Dimethylformamid-Lösung belegt. Es ist ein Analogon des von *Shriver* et al.¹³⁾ beobachteten Anions Cl₃SnBCl₃⁻.

Während HCl die B–N-Bindung angreift, spalten Alkohole primär die B–Sn-Bindung. Bei Umsetzungen im Molverhältnis 1 : 1 unterbleibt eine Amin-Abspaltung. Gleichung (13) beschreibt die Reaktionsprodukte. Alkoxybis(amino)borane, Primärprodukte der Sn–B-Spaltung, sind nicht stabil und disproportionieren rasch in die symmetrischen Endglieder $B(OR)_3$ und $B(NR_2)_3$, und zwar auch bei der relativ sperrigen *tert*-Butoxy-Gruppe¹⁴. Bei Alkohol-Überschuß (Molverhältnis 1 : 3) unterliegt das Aminoboran der Solvolyse. Daher wird letztlich eine Reaktion nach Gleichung (14) beobachtet. Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs nehmen wir an, daß der Alkohol nucleophil am Bor-Atom angreift und daß durch die dadurch sich aufbauende höhere negative Ladungsdichte am Bor die B–Sn-Bindung geschwächt wird. Dadurch kann die Trimethylstannyl-Gruppe als Anion austreten und sich durch Übernahme eines Protons zum Trimethylstannan stabilisieren:



Versuche, **1a** als Reagens zum Aufbau von B–B- und B–Si-Bindungen heranzuziehen, blieben ohne Erfolg, wie Umsetzungen mit $[(C_2H_5)_2N]_2BF$, $[(CH_3)_2N]_2BCl$ und $(CH_3)_3SiCl$ zeigten.

Kernresonanzspektren der hier besprochenen Verbindungen haben wir zusammen mit denen von (Stannylamino)boranen zusammenfassend an anderer Stelle diskutiert¹⁵. Die dort nicht mit einbezogenen Daten von **2a** und **b** zeigen den β -Effekt der Ethylgruppe auf die Abschirmung des ^{14}N -Kerns in **2b**, magnetische Nichtäquivalenz der *N*-Organylgruppen als Folge gehinderter Rotation um die B–N-Bindung und den durch die Cl-Substitution bewirkten Abschirmungsverlust am Bor im Vergleich mit Verbindungen vom Typ **1**.

Für die Unterstützung dieser Arbeit durch den *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF-Aktiengesellschaft* danken wir herzlich. Dank gebührt auch Frau *D. Ewald* und Frau *G. Hanatschek* für die Aufnahme zahlreicher Spektren.

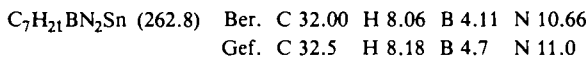
Experimenteller Teil

Alle Versuche müssen unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt werden. – Kernresonanzspektren: Varian HA 100 Gerät. – Protonenresonanzspektren: Varian A 60. – IR-Spektren: Perkin-Elmer IR-Spektrometer 325. – Elementaranalysen wurden ohne Zuschläge ausgeführt. Zur Bor-Bestimmung schlossen wir mit Schwefelsäure/Wasserstoffperoxid auf und bestimmten das Bor alkalimetrisch als Mannitoborsäure nach Abdestillieren als Borsäure-methylester. Halogenid wurde potentiometrisch erfaßt. C/H/N-Mikroanalysen führte das mikroanalytische Labor des Instituts aus.

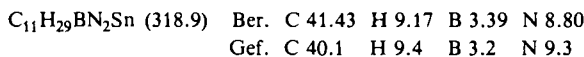
*Trimethylstannyllithium*¹⁶): Zu 7.0 g Lithium-Pulver tropfte man unter Argon-Schutzgas und kräftigem Rühren 0.40 mol Trimethylzinnchlorid in 250 ml absol. Tetrahydrofuran. Nach 6–8 h bei 0°C hatte sich eine schmutziggroüne Lösung von $(CH_3)_3SnLi$ gebildet. 1H -NMR-spektroskopisch wurde auf Abwesenheit von $(CH_3)_3SnCl$ und $(CH_3)_6Sn_2$ geprüft. War sie erreicht, wurde vom Unlöslichen mit einer G3-Fritte, die mit Glaswolle beschichtet war, oder durch Zentrifugieren abgetrennt. Die Gehaltsbestimmung erfolgte acidimetrisch. *Nur völlig Li-Metall-freie Lösungen eignen sich zur Stannyboran-Synthese.*

Bis(dimethylamino)(trimethylstannyl)boran (1a): 160 ml einer 1.0 M $(CH_3)_3SnLi$ -Lösung wurden unter Rühren auf 0°C abgekühlt. In 2 h tropfte man dann 20.4 g Bis(dimethylamino)bor-

chlorid hinzu. Nach 4stdg. Rühren wurde bei 12 Torr auf etwa 50 ml eingengt und der Rückstand mit 250 ml Diethylether versetzt. Vom Unlöslichen wurde sodann abgetrennt (7.0 g). Das Filtrat lieferte bei der fraktionierenden Destillation mit einer 50-cm-Drehbandkolonne bei 24–25 °C/0.8 Torr 2.0 g Tris(dimethylamino)boran, bei 46–47 °C/0.8 Torr 1.0 g Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) und schließlich bei 49–50 °C/0.8 Torr 33 g mit etwa 10% durch Hexamethyldistannan und Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) verunreinigtes **1a**. Die Verunreinigung ließ sich durch wiederholte Destillation auf etwa 5% reduzieren.



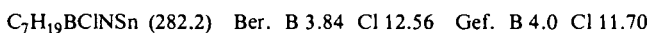
Bis(diethylamino)(trimethylstannyl)boran (1b): Dargestellt wie vorstehend aus 200 ml einer 0.685 M $(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$ -Lösung und 26.0 g Bis(diethylamino)borchlorid. Ausb. 31.2 g (70%), Sdp. 60 °C/1 Torr.



Chlor(diethylamino)(trimethylstannyl)boran (2b)

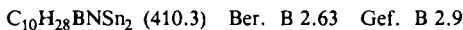
a) Analog zur Darstellung von **1a** wurden bei 0 °C 100 ml einer 0.385 M $(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$ -Lösung in THF mit 5.92 g (38.5 mmol) (Diethylamino)bordichlorid umgesetzt. Ausb. 4.0 g (40%), Sdp. 45–46 °C/1 Torr. Die Verbindung ist thermisch instabil und sehr feuchtigkeitsempfindlich.

b) 3.3 g (10.3 mmol) **1b** und 50 ml Ether wurden unter Rühren bei –30 °C mit 10.8 ml einer 1.88 M etherischen HCl-Lösung umgesetzt. Es bildete sich sofort ein Niederschlag. Nach dem Auftauen filtrierte man das Unlösliche ab (1.1 g Diethylammoniumchlorid, Ber. Cl 32.4, Gef. Cl 32.5). Vom Filtrat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Es blieben 2.6 g (96%) **2b** zurück. Das Produkt zersetzte sich z. T. bei der Destillation. Die Verbindung fällt hierbei reiner als nach a) an. – $\delta^{11}\text{B} = 45.2$, $^1J(\text{SnB}) = 890$ Hz, $\delta^{14}\text{N} = -209$, $\delta^1\text{H} = 0.20(\text{S}), 1.03(\text{T}), 1.08(\text{T}), 3.05(\text{Q}), 3.11(\text{Q})$.



Analog erhalten wurde *Chlor(dimethylamino)(trimethylstannyl)boran (2a)*: $\delta^{11}\text{B} = 44.5$, $^1J(\text{SnB}) \approx 1000$ Hz, $\delta^{14}\text{N} = -245$, $\delta^1\text{H} = 0.22(\text{S}), 2.83(\text{S}), 2.87(\text{S})$.

(Diethylamino)bis(trimethylstannyl)boran (3b): Bei –60 °C tropfte man unter Rühren zu 25.4 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$ in 40 ml THF 1.5 ml (12.7 mmol) (Diethylamino)bordichlorid. In 2 h ließ man auf –30 °C auftauen. Nach Einengen der Suspension bei 1–2 Torr, Zugabe von 100 ml Diethylether, Abfritten von 1 g Unlöslichem (gef. 1.0 g; ber. 1.1 g LiCl) und Einengen des Filtrats zeigte das ^{11}B -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei 63 ppm mit zwei Seitensignalen, $^1J(\text{SnB}) = 670$ Hz. Nach vollständigem Verjagen des Lösungsmittels lag **3b** als leicht braun gefärbte, ölige Flüssigkeit vor. Sie ließ sich nicht unzersetzt destillieren.



Hydrierung von 1a: Auf 8.0 ml (37 mmol) **1a** wurden in einem 200-ml-Autoklaven 55 bar Wasserstoff-Gas aufgepreßt. Im Laufe von 2 Tagen erfolgte keine H_2 -Aufnahme, wie die IR-Analyse zeigte. Nun wurde einige h auf 80 °C erhitzt. Danach lieferte die Destillation 1.2 g $(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$, Sdp. 57 °C, und 0.6 g $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BH}$ vom Sdp. 98 °C. Die Identifizierung erfolgte IR-spektroskopisch.

Bei einem Hydrierungsversuch, bei dem die Temp. auf fast 200 °C stieg, bildete sich u. a. metallisches Zinn.

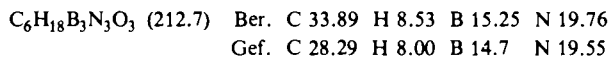
Reaktion von 1a mit Chlor: 6.1 g (23 mmol) **1a** wurden in 20 ml CCl_4 gelöst. Zufügen von 15.4 ml einer 1.51 M Chlor-Lösung in CCl_4 bei 0 °C führte in exothermer Reaktion zur Entfär-

bung und einer leichten Trübung. Bei der Destillation gingen nach dem Lösungsmittel bei 40–41 °C/11 Torr 3.3 g (ber. 4.6 g) Trimethylzinnchlorid, Schmp. 41 °C, und anschließend 2.5 g (81%) Bis(dimethylamino)borchlorid, Sdp. 42–43 °C/11 Torr, $\delta^{11}\text{B} = 28$, über.

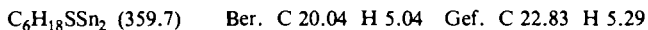
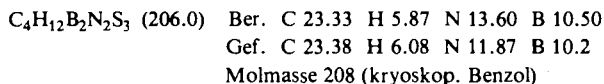
Reaktion von 1a mit Brom: Wie vorstehend ließ man 6.1 g (23 mmol) **1a** in 30 ml Ether mit 3.66 g Brom in 15 ml CCl_4 reagieren. 3.5 g Bis(dimethylamino)borbromid gingen bei 53 °C/11 Torr über (Ber. Br 44.60, Gef. Br 43.6; $\delta^{11}\text{B} = 28^{17}$). Der kristallisierte Rückstand (6.0 g) bestand aus Trimethylzinnbromid (Ber. Br 32.7, Gef. 34.3).

Reaktion von 1a mit Iod: 6.1 g **1a** in 25 ml Ether wurden bei Raumtemp. mit 5.99 g Iod (23.3 mmol) in Ether zur Reaktion gebracht. Dabei wurde die braune Iodlösung fast vollständig entfärbt. Bis(dimethylamino)boriodid ließ sich bei 55 °C/10 Torr (4.7 g, 89%, $\delta^{11}\text{B} = 25.5^{17}$) von Trimethylzinniod abtrennen.

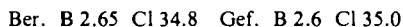
Reaktion von 1a mit Sauerstoff: Durch 11.4 g **1a** (43.5 mmol) in 50 ml Ether perlte man 4 h langsam reinen trockenen Sauerstoff. Dann ließ man die Lösung über Nacht im Kühlschrank stehen. Dabei fielen 1.7 g Tris(dimethylamino)boroxin, $\delta^{11}\text{B} = 21^{17}$, aus. Durch das Filtrat wurde weitere 4 h Sauerstoff geperlt, ohne daß sich bei Abkühlen weiteres Boroxin abschied. Die destillative Aufarbeitung der Lösung brachte 3.5 g Tris(dimethylamino)boran (Ber. B 7.58, Gef. B 7.64, $\delta^{11}\text{B} = 26.7$) vom Sdp. 26–29 °C/1 Torr sowie bei 75–80 °C/11 Torr Hexamethyldistannoxan (Lit.¹⁸ Sdp. 77–79 °C/12 Torr).



Reaktion von 1a mit Schwefel: Zu 4.20 g (131 mmol S) Schwefelpulver tropfte man unter Rühren 17.3 g (65.7 mmol) **1a**. Nach kurzer Zeit setzte eine exotherme Reaktion ein. Dabei löste sich der Schwefel vollständig. Zu dem abgekühlten Produkt fügte man Ether und trennte dann vom Ungeklärten (hauptsächlich Schwefel, 1.9 g, 41.7 mmol) ab. Das Umsetzungsverhältnis betrug ungefähr 1:1.4. Beim Einengen der Lösung fielen 3.0 g (89%) gelbe Nadeln von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}_2\text{S}_3$ (89%, Schmp. 116–118 °C, $\delta^{11}\text{B} = 43.7$) aus. Aus dem Filtrat isolierten wir 4.1 g Tris(dimethylamino)boran, $\delta^{11}\text{B} = 27$, Sdp. 26–30 °C/1 Torr, und 10.2 g (87%) $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$, Sdp. 40–41 °C/0.1 Torr¹⁸).



Reaktion von 1a mit HCl (1:4): Zu 6.1 g (23.2 mmol) **1a** in 30 ml Ether ließ man bei –30 °C 51 ml einer 1.88 M etherischen HCl-Lösung tropfen. Nach dem Auftauen wurden 9.4 g Unlösliches, das sich mit der Zeit braun färbte und in Ether und Kohlenwasserstoffen unlöslich war, isoliert. Die für ein 1:1-Gemisch von Dimethylammoniumchlorid und Dimethylammonium-trichloro(trimethylstannyl)borat berechneten und gefundenen Werte sind:



Reaktion von 1b mit tert-Butylalkohol

a) **Molverhältnis 1:1:** Zu 0.8 ml tert-Butylalkohol (8.8 mmol) tropfte man bei –30 °C unter Rühren langsam 2.5 ml **1b** (8.8 mmol). Die IR-Kontrolle zeigte das Auftreten von SnH-Bindungen an (1840 cm^{-1}); diese Bande gewann mit steigender Reaktionstemp. an Intensität. Bei der Destillation wurden 1.4 g (96%) Trimethylstannan vom Sdp. 58 °C/720 Torr, 0.75 g $\text{B}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$, $\delta^{11}\text{B} = 15.4^{17}$, vom Sdp. 64–68 °C/11–12 Torr, und 1.2 g (90%) Tris(diethylamino)boran vom Sdp. 87–92 °C/11 Torr, $\delta^{11}\text{B} = 27.5^{17}$, erhalten.

b) *Molverhältnis 1:3*: Wie vorstehend brachte man 2.4 ml (1.96 g, 26.4 mmol) *tert*-Butylalkohol mit 2.5 ml **1b** (2.8 g, 8.8 mmol) zur Reaktion. Nach 4 h lieferte die Destillation 2.4 g (86%) eines Gemisches von Trimethylstannan und Diethylamin, Sdp. 53–60°C/740 Torr, sowie bei 64°C/11 Torr $B[OC(CH_3)_3]_3$ ($\delta^{11}B = 15.5$, Ber. B 4.72, Gef. B 5.0).

Reaktion von 1a mit Ethanol: Zu 5.0 ml (23.2 mmol) **1a** tropfte man bei 20°C unter Rühren zunächst 1.4 ml (24 mmol) wasserfreies Ethanol, später weitere 2.75 ml. In der ersten Phase der Umsetzung entweicht bei Auftauen kaum Dimethylamin. Insgesamt wurden durch Absorption in HCl 46 mmol Dimethylamin erfaßt. Die Destillation der Rückstands lieferte 3.0 g (80%) Trimethylstannan vom Sdp. 55–58°C und 3.3 g (86%) $B(OC_2H_5)_3$ vom Sdp. 50°C/1 Torr ($\delta^{11}B = 17.9^{17}$), Ber. B 7.45, Gef. B 7.3).

2-Methyl-1,3,2-dithiaborolan: 28 ml einer 0.69 M $(CH_3)_3SnLi$ -Lösung in THF wurden auf –78°C gekühlt und langsam mit 1.68 g 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan in 30 ml Pentan versetzt. Dann wurde aufgetaut und das Filtrat destillativ aufgearbeitet. Bei 26–30°C/0.5 Torr ging eine übel riechende Flüssigkeit über, die bei der Redestillation 2.0 g (80%) des Dithiaborolans vom Sdp. 26–27°C/0.5 Torr ergab; $\delta^{11}B = 69.0^{17}$, $\delta^1H = 0.483(3)$, 2.80 (4).

-
- 1) 12. Mitteil.: H. Nöth, H. Schäfer und G. Schmid, Z. Naturforsch., Teil B **26**, 496 (1971).
 2) Teil der Dissertation R. Schwerthöffer, Univ. München 1974.
 3) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **11**, 399 (1968); vgl. die dort zit. Literatur.
 4) H. Nöth und K. H. Hermannsdorfer, Angew. Chem. **76**, 377 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 377 (1964).
 5) H. Nöth und G. Höllerer, Chem. Ber. **99**, 2157 (1966).
 6) Über 1,3-Dimethyl-2-(trimethylstannyllithium)-1,3,2-diazaborolidin²⁾ berichteten unabhängig von uns K. Niedenzu und E. F. Rothgery, Synth. Inorg. Metalorg. Chem. **2**, 1 (1972); siehe auch E. B. Bradley, R. H. Herber, P. J. Busse und K. Niedenzu, J. Organomet. Chem. **52**, 297 (1973).
 7) Die Reproduzierbarkeit der Umsetzung nach (6) war gering. Entscheidend für einen glatten Reaktionsverlauf scheint der Reinheitsgrad des Trimethylstannyllithiums zu sein. Dies gilt auch für die Reaktionen (4) und (5), die jedoch bezüglich der Reaktionsbedingungen weniger kritisch sind.
 8) G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore und H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5923 (1954).
 9) A. G. Massey und N. R. Thompson, J. Inorg. Nucl. Chem. **25**, 175 (1963).
 10) Die Reaktionen verlaufen mutmaßlich über eine Insertion von Chalcogen zu $(CH_3)_3Sn-X-X-B(NR_2)_2$ oder $(CH_3)_3Sn-X-X-B(NR_2)_2$ ab, der sich eine Symmetrisierung zu $[(CH_3)_3Sn]_2X$ und $[(R_2N)_2B]_2X$ anschließt. Die Borverbindungen dieses Typs sind instabil und disproportionieren in Tris(dialkylamino)boran und $[(R_2N)BX]_3$ bzw. bei S-Überschuß zum Trithiadiborolan-Derivat.
 11) M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. **102**, 2752 (1969).
 12) H. Nöth und P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. **322**, 297 (1963).
 13) M. P. Johnson, D. F. Shriver und S. A. Shriver, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1588 (1966).
 14) H. Nöth und I. Kronawitter, Chem. Ber. **105**, 2423 (1972).
 15) W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, R. Schwerthöffer, W. Storch und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **114**, 49 (1980).
 16) Abgewandelte Vorschrift nach F. E. Ford, J. Organomet. Chem. **28**, 181 (1963).
 17) Vergleichsdaten in H. Nöth und B. Wrackmeyer, Boron NMR Spectroscopy, Vol. 14 der Serie: NMR Basic Principles and Application, Herausgeber P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag, Heidelberg 1978.
 18) W. P. Neumann, Organische Chemie des Zinns, F. Enke Verlag, Stuttgart 1972.