

Chem. Ber. **116**, 1479–1486 (1983)Beiträge zur Chemie des Bors, 131¹⁾

Ein neues Ringsystem des Bors: 1,4-Dimethyl-1,4-dithionia-2,5-diboratacyclohexan

Heinrich Nöth* und Dieter Sedlak

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

Eingegangen am 6. August 1982

Über $\text{Li}[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{BH}_3]$ (**2**) wurde $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (**3**) dargestellt, das mit CH_3I in das Sulfoniumsalz $[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2]\text{I}$ (**4**), bei der Thermolyse in die Titelverbindung **8** übergeht. Letztere enthält nach Röntgenstrukturanalyse einen Sechsring in Sesselkonformation mit äquatorial angeordneten Methylgruppen.

Contributions to the Chemistry of Boron, 131¹⁾

A New Ring System of Boron: 1,4-Dimethyl-1,4-dithionia-2,5-diboratacyclohexane

$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (**3**) was prepared via $\text{Li}[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{BH}_3]$ (**2**). It reacts with CH_3I to yield the sulfonium salt $[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2]\text{I}$ (**4**) and decomposes on heating to the title compound **8**. The latter contains a six-membered ring in chair conformation and the methyl groups in equatorial positions as revealed by X-ray crystallography.

In der vorausgehenden Mitteilung¹⁾ zeigten wir, daß die Umsetzung von Organolithium-Verbindungen mit verschiedenen Boran(3)-Donatoren nur dann zu Lithium-organyltrihydridboraten $\text{Li}[\text{RBH}_3]$ führt, wenn die konkurrierende Hydridübertragungsreaktion soweit als möglich unterdrückt wird. Diese Verbindungen dienen der Synthese C-funktioneller Organoborane. Beispielsweise könnte ein Boranalogon des Acetylcholins (**6**)²⁾ gemäß (1) über die Vorstufe eines $\text{Li}[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{BH}_3]$ (**2**) dargestellt werden. Wir berichten nachfolgend über Darstellung dieses Hydridborats, seine Überführung in $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ (**3**) sowie dessen Thermolyse.

Reaktion von $\text{LiCH}_2\text{SCH}_3$ (**1**) mit Trimethylamin-Boran

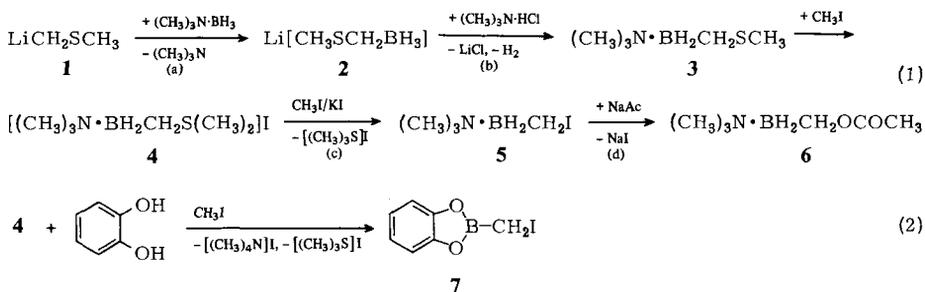
Zur Darstellung von Monoorganyltrihydridboraten aus Organyllithium-Verbindungen eignet sich im Fall von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin(TMEDA)-Komplexen, $\text{TMEDA} \cdot \text{LiR}$, nur $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ ¹⁾. Da $\text{LiCH}_2\text{SCH}_3$ (**1**) nach Peterson³⁾ aus LiC_4H_9 , CH_3SCH_3 und TMEDA *in situ* entsteht, war $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ als Boran-Reagens zu verwenden. Die Umsetzung von **1** in siedendem Hexan/Toluol führt nach (1a) zum Trihydridborat **2** als Hauptprodukt. In Nebenreaktionen, die wir bereits beschrieben¹⁾, entstehen $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{BH}_3$, LiBH_4 und wenig (rd. 2%) $\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{BH}_3$, letzteres durch Deprotonieren von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ ⁴⁾.

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009–2940/83/0404–1479 \$ 02.50/0

Führt man die Umsetzung nach (1 a) in Benzol durch, dann fällt kein Benzyltrihydroborat an, dafür aber ein höherer Anteil an $\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{BH}_3$. Alle Hinweise deuten darauf hin, daß diese Nebenreaktionen durch freies LiC_4H_9 , das sich noch nicht zu **1** umgesetzt hat, ausgelöst werden.

Eine Isolierung von **2** gelang nicht. Jedoch konnten seine ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten bestimmt werden, nicht jedoch die $\delta^1\text{H}$ -Werte wegen zu starker Überlappung mit den Signalen der Nebenprodukte.



Trimethylamin-(Methylthiomethyl)boran (**3**) und Trimethylamin-(Borylmethyl)dimethylsulfonium-iodid (**4**)

Zur Abtrennung der komplexgebundenen (Methylthiomethyl)boran-Komponente vom $\text{RBH}_3^-/\text{BH}_4^-$ -Gemisch wird dieses mit Trimethylammonium-chlorid in die Addukte $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BH}_{3-n}\text{R}_n$ übergeführt. **3** entsteht dabei nach (1). Durch wäßrige Aufarbeitung trennt man LiCl und TMEDA weitgehend ab; ein Teil des gebildeten $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ läßt sich absublimieren. Die Abtrennung weiterer Begleitprodukte von **3** durch Sublimation oder Destillation mißlingt wegen dessen geringer thermischer Stabilität. Geringe Löslichkeitsunterschiede vereiteln außerdem eine Reinigung durch fraktionierende Kristallisation. Die Abtrennung von **3** gelingt aber leicht durch Überführen in das Sulfoniumsalz **4**, das sich so in etwa 50% Gesamtausbeute gewinnen läßt.

Nucleophile greifen die S-C-Bindung von Sulfoniumsalzen meist leicht an. Mittels $\text{CH}_3\text{I}/\text{KI}$ erfolgt die Umwandlung von **4** in das Iodmethylboran-Addukt **5** nach (c) jedoch nicht. In siedendem Ethanol durchgeführt, wurde ein ^{11}B -NMR-Signal beobachtet, das auf die Bildung von $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{BCH}_2\text{I}$ schließen läßt. Eindeutig charakterisiert werden konnte das Reaktionsprodukt bei Verwendung von Brenzcatechin. Es entsteht das 1,3,2-Benzodioxaborol-Derivat **7** nach (2).

Die Methylierung von **3** gelingt im Vergleich mit anderen Diorganylsulfiden sehr leicht. In Übereinstimmung damit steht die erheblich erschwerte Spaltung der CS-Bindung⁵. Beides führen wir auf den +I-Effekt der Borylgruppe in **3** bzw. **4** zurück. Im Gegensatz dazu bilden Diorganylsulfide, die über eine Gruppe mit starkem -I-Effekt verfügen, etwa (Acetoxymethyl)methylsulfid, kein isolierbares Sulfonium-Salz mit CH_3I , da die Abspaltung von Acetoxymethyl-iodid von der Sulfonium-Zwischenstufe rascher erfolgt als die Bildung des Sulfonium-Salzes⁶. Der +I-Effekt der Borylgruppe drückt sich in einer Hochfeldverschiebung des ^1H -NMR-Signals der CH_2 -Gruppe um 0.4 ppm aus (vgl. Tab. 1).

Tab. 1. NMR-Daten der (Methylthiomethyl)boran-Derivate (δ -Werte, bezogen auf TMS bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; ν in Hz). Alle Angaben für CDCl_3 -Lösungen außer für **2** (Toluol/Hexan/TMEDA)

	2 $\text{LiCH}_3\text{SCH}_2\text{BH}_3$	3 $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$	4 $[(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2$	8A $[\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{BH}_2]_2$	8B
$\delta^{11}\text{B}$	-30.5	-3.9	-7.2 ^{a)}	-13.6	-17.2
$^1J(^{11}\text{B}^1\text{H})$	77	99	97.5	105	105
$^2J(^{11}\text{B}^1\text{H})$	5.0	-	-	-	-
$\delta^{13}\text{C}$	24.1	23.1 breit	30.9	29.6	24.5
BCH ₂	20.6	19.9	28.1	25.9	21.9
SCH ₃	-	52.7	53.0	-	-
NCH ₃	46.0	-	-	-	-
$^1J(^{11}\text{B}^{13}\text{C})$	≈ 2	-	-	49.0	49.0
$^3J(^{11}\text{B}^{13}\text{C})$	-	-	2.84 (t ^{b)}	1.6-2.3 ^{c)}	1.6-2.3 ^{c)}
$\delta^1\text{H}$	-	1.75 t	3.12 s	2.16	2.23
BCH ₂	-	2.07 s	2.75 s	-	-
SCH ₃	-	2.53 s	1.80 t	-	-
NCH ₃	-	-	6	-	-
BH ₂	-	-	6.5	-	-
$^3J(^1\text{H}^1\text{H})$	-	-	-	-	-

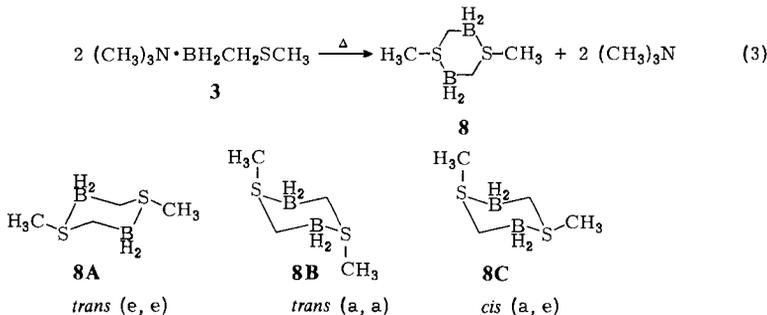
a) Andere ^{11}B -Werte: -7.06 (D_2O), -8.3 (Aceton), -7.5 (CH_2Cl_2). - b) $\delta^1\text{H}$ in D_2O (in obiger Reihenfolge): 2.48 t, 2.86 s, 2.73 s. - c) Breites, un- aufgelöstes Multiplett eines AA'BB'CC'DD'X-Spinsystems. Im Doppelresonanzexperiment wurde bei $^1\text{H}_1^{11}\text{B}_1$ -Entkopplung eine Aufschärfung der CH_2 - Signale beobachtet.

Tab. 2. Bindungsabstände und -winkel in **8** (in pm bzw. °)

B-C1'	161.2 (3)	B-S-C1	102.3 (1)
S-B	195.1 (2)	B-S-C2	102.1 (1)
S-C2	179.4 (3)	C1-S-C2	104.2 (1)
S-C1	179.7 (2)	S-B-C1'	108.1 (1)
B-H1	111.2 (21)	H1-B-H2	110.0 (16)
B-H2	104.8 (21)	H1-B-S	108.3 (10)
		H2-B-S	105.5 (13)
		S'-C1'-B	110.0 (1)

1,4-Dimethyl-1,4-dithionia-2,5-diboratacyclohexan (**8**)

Das Addukt **3** spaltet beim Erhitzen im Vakuum leicht Trimethylamin ab⁷⁾. Das freigesetzte (Methylthiomethyl)boran dimerisiert gemäß (3) zu dem neuen Sechsringsystem **8** des Bors. Diese Zersetzung entspricht der von Miller an $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ aufgefundenen, die zum N-analogen Sechsring $[(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{BH}_2]_2$ führt^{4a)}.



Die NMR-spektroskopische Untersuchung von **8** (¹¹B, ¹³C, ¹H) liefert jeweils 2 Signale bzw. Signalgruppen (vgl. Tab. 1). Dies legt entweder Isomere oder Konformere nahe, da im Massenspektrum von **8** nur das Molekülion als höchste Masse registriert wurde und keines der beiden ¹¹B-NMR-Signale im Bereich dreifach koordinierten Bors liegt. Nimmt man an, daß **8** ähnlich wie das N-Analogue^{4b)} die Sesselkonformation bevorzugt, dann sind die Konformationsisomeren **8A** und **8B** bzw. die Konfigurationsisomeren **8B** und **8C** zu berücksichtigen. Auch andere Ringkonformationen können a priori nicht ausgeschlossen werden.

Da **8** gut kristallisiert, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, die zeigt, daß im festen Zustand **8A** vorliegt. Dies bestätigte unsere Vermutung, daß die NMR-Spektren durch ein Gleichgewicht **8A** = **8B** zu beschreiben sind, das sich beim Auflösen der **8**-Kristalle in CH₂Cl₂, C₆H₆ und THF rasch einstellt. Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht in CH₂Cl₂ zu 80% auf der **8B**-Seite.

Kristall- und Molekülstruktur von **8**

8 kristallisiert aus Petrolether monoklin in klaren, einfachen Rhomben. Da die Elementarzelle der Raumgruppe *P* 2₁/*c* zwei **8**-Moleküle enthält, muß das **8**-Molekül ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum besitzen. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur. Bindungsabstände und -winkel finden sich in Tab. 2.

Das Molekül **8** liegt im festen Zustand in der Sesselkonformation vor mit *trans*-äquatorialer Anordnung der Methylgruppen. Der CSC-Winkel ist etwas größer als die beiden gleichen BSC-Winkel. Dem Tetraederwinkel stärker nähern sich die Bindungswinkel an den Bor- und Ring-C-Atomen. Die beiden BH-Bindungslängen unterscheiden sich deutlich, wobei die axiale länger ist. Die Unterschiede bei den Methylenwasserstoffen sind hingegen nicht signifikant.

Die Torsionswinkel in der Abfolge der Ringatome variieren zwischen 52 und 69°, d. h. das Ringsystem gleicht weitgehend dem des Cyclohexans, wobei die stärkere Verdrehung auf die „spitzen“ Bindungswinkel an den S-Atomen zurückgeht.

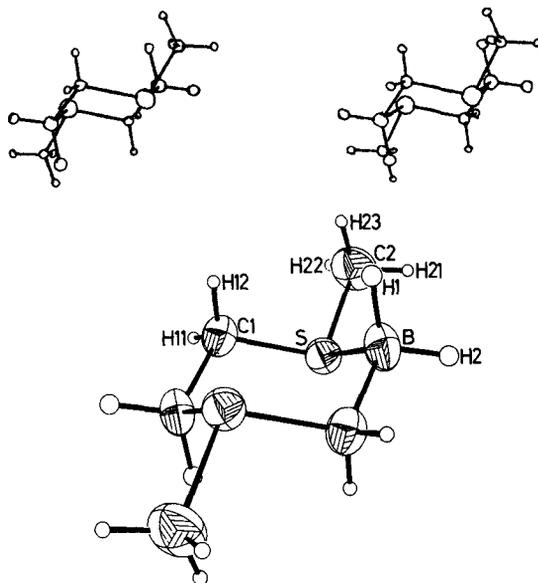


Abb. 1. ORTEP-Plot und Stereoplot der Molekülstruktur von **8**

Die Struktur von **8** ist am besten vergleichbar mit $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$. Durch BH_3 -Addition an $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ändert sich dessen Struktur nur wenig. Auch **8** besitzt Bindungsabstände und -winkel, die jenen von $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ sehr ähnlich sind, z. B. der C_2S -Bindungswinkel (105° im Vergleich zu $104,2^\circ$ in **8**) oder die SC -Abstände (182 ± 3 pm), da diese innerhalb der Signifikanzgrenzen als gleich ($179,5$ pm) anzusehen sind. Dies läßt darauf schließen, daß den Schwefelatomen kein sehr ausgeprägter Sulfonium-Charakter zukommt, denn im Trimethylsulfonium-iodid⁸⁾ weiten sich die SC -Abstände bis auf 185 (1) pm auf. Ebenso wenig besitzen die borständigen H-Atome Hydridoborat-Charakter ($\text{B}-\text{H}$ 125 (2) pm)⁹⁾; sie sind sogar noch kürzer als terminale BH -Bindungen von Diboran¹⁰⁾. Insgesamt gleichen die Strukturparameter von **8** weitgehend jenen von $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ ($\text{B}-\text{S}$ 185 pm)¹¹⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Metallgesellschaft AG* für finanzielle Unterstützung bzw. Chemikalienspenden. Fräulein *E. Hannecker* gilt unser Dank für engagierte Mitarbeit sowie Fräulein *H. Bauer* für die Aufnahme von NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt und Lösungsmittel sowie Reagenzien nach konventionellen Methoden entwässert. – NMR-Spektren: Varian FT 80, Bruker-WP 200. – Massenspektren: Varian CH 7.

Reaktion von TMEDA · LiCH₂SCH₃ mit (CH₃)₃N · BH₃ in Benzol: Zu 15 mmol TMEDA · $\text{LiCH}_2\text{SCH}_3$ ³⁾ in 10 ml Hexan fügte man eine Lösung von 880 mg (12 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ ⁸⁾ in

5 ml Benzol. Dabei färbte sich die Lösung grün. Nach 3.5 h wurde die Umsetzung abgebrochen, da keine hohe Ausbeute an **2** zu erwarten war.

	$\delta^{11}\text{B}$	15 min	30 min	60 min	120 min	210 min
	ppm	mol-%				
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$	-7.3	90	80	68	50	30
$\text{LiCH}_2\text{SCH}_2\text{BH}_3$ (2)	-29.8	5	10	21	37	48
LiBH_4	-40.5	-	1	1	2	7
$\text{LiB}(\text{CH}_2\text{SCH}_3)_4$	-17.7	2	4	3	3	2
$\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{BH}_3$	-2.9	3	5	7	8	13

Reaktion von TMEDA · LiCH₂SCH₃ mit (CH₃)₃N · BH₃ in Toluol: Zu 240 mmol TMEDA · LiCH₂SCH₃ in 149 ml Hexan tropfte man unter Rühren eine Lösung von 16.0 g (220 mmol) (CH₃)₃N · BH₃ in 180 ml Toluol. Danach wurde der Kolben in ein Ölbad von 110°C getaucht. Die Lösung färbte sich dabei intensiv orange, und es entwichen Butan und Trimethylamin. Die ¹¹B-NMR-Kontrolle wurde nach 16 h unterbrochen:

	$\delta^{11}\text{B}$	1 h	2 h	3 h	16 h
	ppm	mol-%			
$(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$	-7.6	35	25	18	5
2	-30.5	50	60	65	70
$\text{Li}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{BH}_3$	-33.1	3	2	2	2
$\text{LiC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{BH}_3$	-26.8	7	6	8	11
LiBH_4	-40.6	5	7	9	12

Nach dem Abkühlen wurden 50 ml der nur leicht trüben Lösung auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt. Es gelang nicht, das TMEDA-2-Addukt in der Kälte zur Kristallisation zu bringen.

Versuch zur Isolierung von Trimethylamin-(Methylthiomethyl)boran (3): Die restliche Reaktionslösung des vorausgehend beschriebenen Versuchs wurde mit 18.4 g (190 mmol) [(CH₃)₃NH]Cl unter Rühren portionsweise versetzt. Nach Abklingen der Wasserstoffentwicklung zeigten Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ -1.5 (CH₃)₃N · BH₂CH₂C₆H₅, bei -3.9 (CH₃)₃N · BH₂CH₂SCH₃ (**3**) und bei -7.6 (CH₃)₃N · BH₃ an (Verhältnis 85:15 für die beiden ersten Signale zum (CH₃)₃N · BH₃-Signal). Das Unlösliche wog 8.72 g (nahezu reines LiCl).

Die klare, unangenehm riechende Lösung wurde mehrmals mit insgesamt 500 ml Wasser ausgeschüttelt. Das Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ mußte rasch erfolgen, um die H₂-Entwicklung möglichst zu unterdrücken. In der wäßrigen Phase fand sich das ¹¹B-NMR-Signal von (CH₃)₃N · BH₂CH₂N(CH₃)₂ ($\delta^{11}\text{B}$ -4.7^{4a}). Das Signal bei $\delta^{11}\text{B}$ -9.5 ist TMEDA · BH₃ zuzuordnen. Nicht zuzuordnen ist ein Signal bei 2.5 ppm. Die destillative Aufarbeitung führte zu keiner reinen Verbindung. Mehrere Fraktionen zwischen 65–80°C/10⁻² Torr zeigten unterschiedliche Mengen an **3**, (CH₃)₃N · BH₃ und **8** an ($\delta^{11}\text{B}$ -3.9, -8.1 sowie -13.6 und -17.2).

Trimethylamin-(Borylmethyl)dimethylsulfonium-iodid (4): Wie vorstehend beschrieben, brachte man 720 mmol TMEDA · **1** mit 620 mmol (CH₃)₃N · BH₃ in Hexan/Toluol zur Reaktion. Nach ¹¹B-NMR-Kontrolle lagen in der Lösung 58 mol-% **2** vor. Nun wurde die Lösung mit einem [(CH₃)₃NH]Cl-Überschuß (750 mmol) umgesetzt und die nach Abfritzen von LiCl mit Wasser ausgewaschene organische Phase unter Rühren mit 40 ml (610 mmol) CH₃I versetzt. Dabei bildete

sich sehr rasch ein unlösliches Produkt. Es wurde in 800 ml CH_2Cl_2 unter Rühren aufgenommen. Nach Abfiltrieren vom Unlöslichen fällt der Zusatz von 500 ml *n*-Pentan das Sulfoniumsalz **4**, das mit einem eiskalten 1:1-Gemisch von Pentan/ CH_2Cl_2 gewaschen und bei $50^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr getrocknet wurde. Ausb. 91 g (53%), Schmp. $134-135^\circ\text{C}$. – NMR-Daten: siehe Tab. 1.

$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{BINS}$ (275.0) Ber. C 26.21 H 6.96 I 46.15 N 5.09
Gef. C 26.38 H 6.9 I 46.3 N 5.21

Umsetzung von 4 mit Brenzcatechin und Methyljodid: 9.65 g (35.1 mmol) **4**, 3.86 g (35.1 mmol) Brenzcatechin und 9.94 g (70.0 mmol) CH_3I wurden in 50 ml Aceton 3 h unter Rückfluß gehalten. Danach wurde vom unlöslichen Tetramethylammonium- und Trimethylsulfonium-jodid (14 g, 97%) abgefrittet und Leichtflüchtiges vom Filtrat abkondensiert. Der zähflüssige Rückstand, in CH_2Cl_2 gelöst, zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum ein einziges Signal, $\delta^{11}\text{B} = 34.3$ (typisch für BO_2C -Strukturelement). Im ^1H -NMR-Spektrum lag ein breites Multipllett bei 6.9 ppm und ein scharfes Singulett bei 2.09 ppm (Intensität 2.3: 1) vor, neben weniger intensiven Signalen bei 2.05, 1.22, 1.14 und 0.65 ppm (5% der Gesamtintensität). Nach den NMR-Daten lag 2-(Iodmethyl)-1,3,2-benzodioxaborol (**7**) vor. Das Unlösliche zeigte im ^1H -NMR-Spektrum in D_2O -Lösung zwei scharfe Signale bei $\delta = 3.10$ und 3.06 (Intensitätsverhältnis 3.8: 3), entsprechend einem Verhältnis von 0.95: 1 für $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{I}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]\text{I}$.

Beim Versuch der Isolierung von **7** durch Destillation trat Zersetzung ein.

1,4-Dimethyl-1,4-dithionia-2,5-diboratacyclohexan (8): Ausgehend von 50 mmol TMEDA · $\text{LiCH}_2\text{SCH}_3$ wurde, wie oben beschrieben, **3** in Mischung mit den Begleitaddukten hergestellt. Nach Verjagen der Lösungsmittel verblieb ein zähflüssiger Rückstand. Dieser wurde in einen 500-ml-Kolben übergeführt, über dessen 29-NS-Schliff ein Sublimationsfinger aufgesetzt war. Im dynamischen Vakuum (10^{-1} Torr) wurde das Produktgemisch bei 100°C zersetzt. Nach rd. 3 h wurden die Kristalle vom Sublimationsfinger mit Pentan „abgespült“, abgefrittet und getrocknet. Ausb. 1.12 g (30%), Schmp. $102-104^\circ\text{C}$. **8** läßt sich aus THF/Pentan oder CH_2Cl_2 /Pentan umlösen. Während die bei der Sublimation anfallenden Kristalle nadel- und würfelförmigen Habitus zeigten, bestand das umgelöste Produkt einheitlich aus rhombenartigen Kristallen. – NMR-Daten: siehe Tab. 1.

$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{B}_2\text{S}_2$ (147.9) Ber. C 32.48 H 9.54 B 14.62
Gef. C 32.14 H 9.50 B 14.70
Molmasse (^{11}B): 148 (MS, Isotopenmuster entspricht
2 B-Atomen im Molekül)

Röntgenstrukturanalyse von **8***

Ein Einkristall von **8** ($0.4 \times 0.5 \times 0.6 \text{ mm}^3$) wurde unter Argon in einem Lindemannröhrchen montiert, am Syntex R3-Vierkreisdiffraktometer optisch zentriert und Orientierungsmatrix sowie die Dimensionen der Elementarzelle aus 25 zentrierten Reflexen ermittelt ($a = 5.434$ (1), $b = 6.404$ (1), $c = 12.604$ (3) Å, $\beta = 100.38$ (2)°; $V = 431.5$ (2) Å³; $Z = 2$, $d_r = 1.14 \text{ g/cm}^3$, $d_{\text{exp}} = 1.13 \text{ g/cm}^3$). Aus systematisch abwesenden Reflexen folgte die Raumgruppe $P2_1/c$. Im Bereich $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$ wurden insgesamt 969 Intensitäten einschließlich der Checkreflexe (2 nach je 48 Messungen, variable Meßgeschwindigkeit von $1-29.3^\circ/\text{min}$, $1^\circ/1^\circ$ Scan-Breite/Untergrund; Messung im $\omega/2\theta$ -Scan) gemessen. Von den 758 symmetrieunabhängigen Reflexen wurden 713 mit $I > 1.96\sigma(I)$ als beobachtet eingestuft. Die Lage des Schwefelatoms wurde einer Patterson-Synthese entnommen, die restlichen Nichtwasserstoffatome folgten aus einer Fourier-Synthese.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50255, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Nach Verfeinerung mit isotropen, danach mit anisotropen Temperaturparametern ließen sich die Lagen aller H-Atome entnehmen. Letztere wurden in die abschließende Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren einbezogen. Sie konvergierte bei $R = 0.029$ (65 Parameter). Zur Strukturlösung benutzten wir das XTL-Programmpaket; die Plots wurden mit den SHELXTL-Programmen erzeugt. Die Atomparameter enthält Tab. 3.

Tab. 3. Atomparameter und B_{ij} -Werte der Temperaturfaktoren von **8**

	x/a	y/b	z/c	B					
S	.07237(8)	.23634(6)	.06598(3)						
C1	.13363(36)	.17983(30)	.06645(13)						
C2	.35586(45)	.35524(41)	.013437(19)						
B	.08926(44)	-.03979(33)	.13226(15)						
H1	.27830(378)	-.10586(334)	.13166(131)	4.5(4)					
H2	.06461(444)	-.01485(337)	.21189(179)	5.4(4)					
H11	.13481(388)	.30750(375)	-.10546(161)	4.3(5)					
H12	.28982(393)	.11378(307)	-.05999(131)	3.7(4)					
H21	.35021(537)	.37577(447)	.20978(233)	8.0(7)					
H22	.38197(570)	.47518(508)	.10601(209)	7.7(7)					
H23	.48999(614)	.26885(372)	.12429(245)	6.6(8)					
	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}			
S	3.0(0)	2.9(0)	3.2(0)	0(0)	.5(0)	-.4(0)			
C1	3.8(1)	3.3(1)	3.1(1)	-.1(1)	1.0(1)	.3(1)			
C2	4.3(1)	4.6(1)	5.0(1)	-1.0(1)	.1(1)	-1.1(1)			
B	4.4(1)	3.8(1)	2.5(1)	-.2(1)	.4(1)	.2(1)			

- 1) 130. Mitteil.: *W. Biffar, H. Nöth und D. Sedlak*, *Organometallics*, im Druck.
- 2) *D. Sedlak*, Dissertation, Univ. München 1982.
- 3) *D. J. Peterson*, *J. Org. Chem.* **32**, 1717 (1967).
- 4) Diese Reaktion ähnelt der von *N. E. Miller* beschriebenen Deprotonierung von $[(CH_3)_3N]_2BH_2^+$, die zu $(CH_3)_3N \cdot BH_2CH_2N(CH_3)_2$ führt: ^{4a)} *N. E. Miller*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4284 (1966). – ^{4b)} *N. E. Miller, M. D. Murphy und D. L. Reznicek*, *Inorg. Chem.* **5**, 1832 (1966). – ^{4c)} *N. E. Miller und D. L. Reznicek*, *Inorg. Chem.* **8**, 275 (1969).
- 5) *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. 9, S. 171, Thieme, Stuttgart 1955.
- 6) *D. Sedlak*, Diplomarbeit, Univ. München 1979.
- 7) Diese Abspaltung muß unter kontrollierten Bedingungen erfolgen, da eine Normaldruckzersetzung hauptsächlich nichtflüchtige, offenbar polymere Produkte liefert.
- 8) *D. E. Zuccaro und J. D. McCullough*, *Z. Krist.* **112**, 401 (1959).
- 9) *P. T. Ford und R. E. Richards*, *Disc. Faraday Soc.* **19**, 230 (1955).
- 10) *L. S. Bartell und L. Carroll*, *J. Chem. Phys.* **42**, 1135 (1965).
- 11) Erhalten aus $(CH_3)_3N$ und $BH_3 \cdot THF$ und Ausfällen mit Petrolether (40–60°C); Schmp. 92–93°C; Ausb. 90%, *H. Nöth und H. Beyer*, *Chem. Ber.* **93**, 928 (1960).

[249/82]