

2,5-Dihydro-1,2,5-thiasilaborole – Herstellung und Komplexierungen¹⁾

Roland Köster^{**}, Günter Seidel[†], Roland Boese^b und Bernd Wrackmeyer^c

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^a,
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^c,
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 15. Oktober 1987

Die beiden 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-organo-1,2,5-thiasilaborole $\text{SSi}(\text{CH}_3)_2\text{CR}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BC}_2\text{H}_5$ [**1a**: R = CH₃; **1b**: R = C(CH₃)=CH₂] sind aus den offenkettigen Verbindungen $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CR}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ [A: R = CH₃; B: R = C(CH₃)=CH₂] mit Dialkalmetallsulfiden M₂S (M = Li, Na) oder mit Hexamethyldisilthian [(CH₃)₃Si]₂S präparativ leicht zugänglich. **1a** reagiert mit Aluminiumtrichlorid sowie mit Lewisbasen (γ-Pic, PNO, TMP, MTPP) unter Bildung von 1:1-Additionsverbindungen (**1a-AlCl₃**; γ-Pic-**1a**, PNO-**1a**, TMP-**1a**, MTPP-**1a**). Mit Ligand-Übergangsmetall-Verbindungen LML' erhält man aus **1a** bzw. **b** η⁴-Komplexe, deren LM-Fragment vorwiegend an die C=C–B–S-Gruppierung [(OC)₄Cr (**2a**), (OC)₃Fe (**3a, b**), (OC)₃Ru (**4a, b**), C₅H₅Co (**5a, b**), ClRh (**6a**)], bei **1b** bisweilen auch an die C=C–C=C-Gruppierung [C₅H₅Co (**5'b**)] gebunden ist. Aus 2 mol **1a** und **b** lassen sich mit (Cyclododecatrien)nickel die Sandwich-Komplexe **7a** (Röntgenstrukturanalyse von *meso*-**7a**) bzw. **7b** herstellen. Mit hydroxylhaltigen Verbindungen wie Methanol und Eisessig reagieren **1a** und **b** leicht unter BS- und SiS-Protolyse zu offenkettigen Verbindungen (**8a, 11a**), während mit Acetylaceton unter S/O-Austausch substituiertes 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol **9a** gebildet wird. – Die Massenspektren, ¹H- sowie ¹³C- und Heteroatom-NMR-Daten der neuen Verbindungen **1–7** werden zusammen mit Ergebnissen vorangegangener Publikationen dieser Reihe diskutiert.

2,5-Dihydro-1,2,5-thiasilaboroles – Preparation and Complexations¹⁾

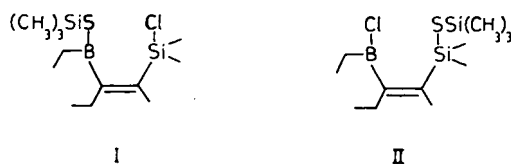
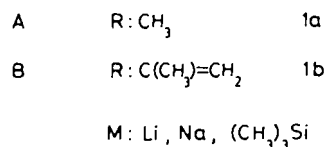
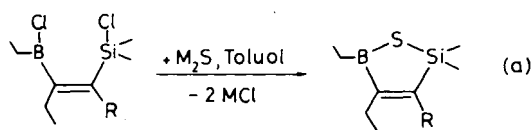
The two 4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-organo-1,2,5-thiasilaboroles $\text{SSi}(\text{CH}_3)_2\text{CR}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BC}_2\text{H}_5$ [**1a**: R = CH₃; **1b**: R = C(CH₃)=CH₂] are easily prepared from the acyclic compounds $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{CR}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ [A: R = CH₃; B: R = C(CH₃)=CH₂] with dialkaline metal sulfides M₂S (M = Li, Na) or with hexamethyldisilthiane [(CH₃)₃Si]₂S. **1a** reacts with aluminium trichloride and with Lewis bases (γ-Pic, PNO, TMP, MTPP) to form 1:1-addition compounds (**1a-AlCl₃**, γ-Pic-**1a**, PNO-**1a**, TMP-**1a**, MTPP-**1a**). π Complexes LM-**1a** or -**1b** are obtained from **1a** or **b** and ligand-transition metal compounds LML'. The LM-fragments are preferentially η⁴-complexed with the C=C–B–S grouping [(OC)₄Cr (**2a**), (OC)₃Fe (**3a, b**), (OC)₃Ru (**4a, b**), C₅H₅Co (**5a, b**), ClRh (**6a**)], but sometimes also with the C=C–C=C grouping of **1b** [C₅H₅Co (**5'b**)]. The sandwich complexes **7a** (X-ray analysis of *meso*-**7a**) and **7b** are prepared from 2 mol of **1a** or **b** with 1 mol of (cyclododecatriene)nickel. – The BS and SiS bonds of **1a** and **b** are easily protolyzed by hydroxy compounds such as methanol and glacial acid with formation of acyclic compounds (**8a, 11a**), while with acetylaceton S/O exchange is observed leading to the substituted 2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaborol **9a**. – The mass spectra, the ¹H-, ¹³C-, and heteroatom-NMR data of the new compounds **1** to **7** are discussed in connection with results in earlier contributions to this series.

In unsere Untersuchungen über die Chemie neuer Organobor-Heterocyclen haben wir im Anschluß an einfach ungesättigte C₂SiOB-¹⁾ und C₂SiNB-Fünfringe²⁾ auch entsprechende C₂SiSB-Ringe einbezogen und berichten hier über die Ergebnisse.

Herstellung der Verbindungen **1a** und **b**

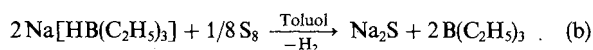
Pentaorgano-2,5-dihydro-1,2,5-oxasilaborole können mit Phosphorpentachlorid glatt in die offenkettigen 1-Boryl-2-silylethen-Derivate **A** und **B** übergeführt werden¹⁾.

Beide Verbindungen sind zur Gewinnung fünfgliedriger Heterocyclen mit beliebigen Elementen bzw. Elementgruppierungen zwischen Bor- und Silicium-Atom besonders gut geeignet. Die Einführung eines Schwefelatoms gelingt beispielsweise leicht mit Hilfe verschiedener Sulfidierungsreagentien und führt zu den Pentaorgano-Derivaten **1a** und **b** der C₂SiSB-Cyclen.



Läßt man auf **A** in siedendem Toluol Dilithiumsulfid, hergestellt aus Butyllithium mit Dihydrogensulfid, einwirken, so fällt Lithiumchlorid praktisch quantitativ aus, und man isoliert mit 84% Ausbeute das farblose, flüssige **1a**, das sich unter vermindertem Druck ohne Zersetzung destillieren läßt.

Die Sulfidierung (Sulfandiylierung) von **A** zu **1a** gelingt in Toluol nach Gl. (a) auch mit einem Dinatriumsulfid, das wir aus Natrium-triethylhydroborat in Toluol mit elementarem Schwefel nach Gl. (b) bei 20–90°C herstellten.



Aus **B** ist in Toluol mit Dilithiumsulfid entsprechend Gl. (a) Verbindung **1b** mit 76% Ausbeute zugänglich. 2,5-Dihydro-1,2,5-thiasilaborol **1a** läßt sich aus **A** auch mit dem schon vielfach verwendeten Sulfidierungsreagenz Hexamethyldisilthian unter Abspalten von zwei mol Chlortrimethylsilan nach Gl. (a) ohne Lösungsmittel mit 77% Ausbeute herstellen.

Zwischenstufen der Sulfidierungen konnten wir nicht nachweisen oder isolieren. Setzt man nur die Hälfte des Sulfidierungsreagenzes ein, so erhält man in der Lösung **A** und **1a** im äquimolaren Gemisch (^{11}B -NMR). Die Zwischenstufen **I** und/oder **II** reagieren somit rasch weiter unter Abspalten von Chlortrimethylsilan zur Ringverbindung **1a** mit BSSi-Atomgruppierung. Derartige Atomsequenzen sind unter den zahlreichen Organobor-Schwefel-Verbindungen³⁾ bisher nur bei wenigen cyclischen^{4a)} und offenkettigen^{4b)} Verbindungen beschrieben worden.

Die den BSSi-Verbindungen ähnlichen Organobor-Verbindungen mit BSB-Gruppierung, wie z.B. die Organo-1,3,2-diborathiane^{5a)} oder Organoborathiine^{6a)}, stellt man vor allem aus Halogen-organo-boranen mit elementarem Schwefel^{5a)}, mit Organosiliciumsulfiden^{5b)} bzw. Organozinnsulfiden^{5c)} her. Dialkalimetallsulfide M_2S sind im Gegensatz zu den Dialkalimetalldisulfiden M_2S_2 ^{6a)}, Dihydrogensulfid^{6b)} oder Quecksilbersulfid^{6c)} noch nicht verwendet worden. In jüngster Zeit setzten wir zur Herstellung von Verbindungen mit BSB-Atomgruppierungen auch Organodiborane(6) ein⁷⁾ und konnten außerdem Umwandlungen von BSB- in BS_2B -Atomgruppierungen⁷⁾ sowie umgekehrt⁸⁾ erfolgreich realisieren.

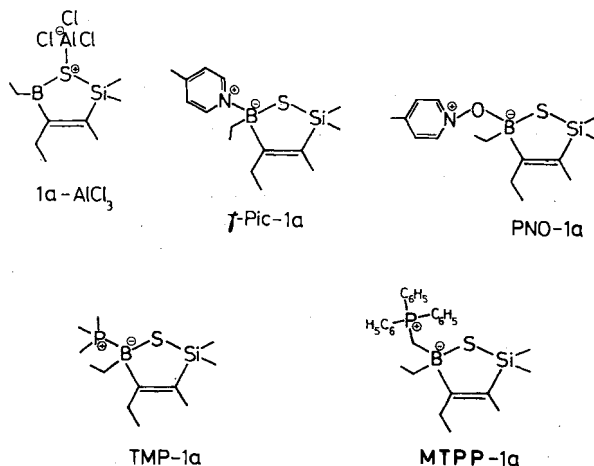
Komplexierungen der 2,5-Dihydro-1,2,5-thiasilaborole

1a mit Lewisäuren

Läßt man auf **1a** in Pentan bei ca. –30°C die äquimolare Menge Aluminiumtrichlorid mehrere Stunden einwirken, so bildet sich entsprechend dem 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol¹⁾ in hoher Ausbeute (> 90%) die farblose, kristallisierte 1:1-Additionsverbindung **1a-AlCl₃** mit S–Al-Koordination (vgl. NMR-Spektren in Tab. 2 und 4).

Mit Triethylaluminium reagiert **1a** bei Raumtemperatur unter Bildung von Triethylboran ($\delta^{11}\text{B}$: 86.6). Der Fünfring von **1a** wird somit leicht aufgespalten und vermutlich unter Austausch des Bor- gegen das Aluminium-Atom wieder geschlossen. – Bei Raumtemperatur reagiert **1a** nicht mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan). Dies steht im Gegensatz zum Verhalten der 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol-Verbin-

dungen gegenüber Organodiboranen(6)¹⁾. – Mit Dichloräthylboran bildet **1a** bei Raumtemperatur weder ein Addukt noch erfolgt Ringöffnung.



1a mit Lewisbasen

Die Lösung von **1a** in Toluol reagiert mit γ -Picolin (γ -Pic) bei Raumtemperatur mit 87% Ausbeute unter Bildung der kristallinen 1:1-Additionsverbindung γ -Pic-**1a**, deren Zusammensetzung und Struktur NMR-spektroskopisch (vgl. Tab. 2, 4) belegt ist. Im EI-Massenspektrum zersetzt sich γ -Pic-**1a** in die Ausgangskomponenten.

Im Gegensatz zu 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol¹⁾ bildet **1a** mit Trimethylphosphan (TMP) mit > 90% Ausbeute eine stabile 1:1-Additionsverbindung, die im Einlaßsystem des Massenspektrometers bei der EI-MS-Aufnahme allerdings dissoziiert. Das extrem autoxidationsempfindliche TMP-**1a** destilliert i. Vak. unzersetzt. Die korrekte Zusammensetzung der Additionsverbindung folgt aus den Elementaranalysen, die Struktur ergibt sich aus den NMR-Spektren (vgl. Tab. 2 und 4).

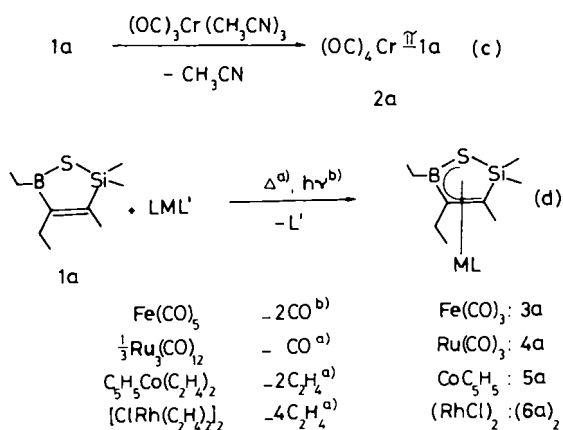
Eine feste, zwitterionische Verbindung von **1a** mit der Atomgruppierung $\text{R}_2\text{B}(\text{SR}')\text{ON}^{\ominus}$ erhält man z.B. mit der äquimolaren Menge γ -Picolin-*N*-oxid (PNO). Mit Methylentriphenylphosphoran (MTPP) wird in Toluol bei Raumtemperatur die zwitterionische Verbindung MTPP-**1a** gebildet. Beide farblosen 1:1-Additionsverbindungen schmelzen relativ hoch (PNO-**1a**: 120°C; MTPP-**1a**: 148°C), zersetzen sich aber bei der Ermittlung des EI-Massenspektrums im Gerät. Die definierten Zusammensetzungen der beiden Zwitterionen folgen aus den Elementaranalysen. Die Strukturen ergeben sich aus den NMR-Daten (vgl. Tab. 2 und 4).

η^4 -Komplexierungen von **1a** und **b** mit (Ligand)Übergangsmetall-Verbindungen

Von den ungesättigten Organobor-Schwefel-Verbindungen sind zur π -Komplexierung an Übergangsmetalle bisher nur die einfach ungesättigten 2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiborole mit >BSB< -Gruppierung als η^5 -gebundener Vier- π -Elektronenligand verwendet worden¹⁰⁾. Das hier erstmals beschriebene, ebenfalls einfach ungesättigte Vier- π -Elektronen-hal-

tige 2,5-Dihydro-1,2,5-thiasilaborol **1a** ist ein potentieller η^4 -Ligand für Übergangsmetalle. Im Gegensatz zum 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborol **9a**¹⁾, der analogen Organobor-Sauerstoff-Verbindung mit C=C-B-O-Gruppierung, läßt sich die C=C-B-S-Gruppierung des C₂BSSi-Fünfrings an Übergangsmetall-Fragmente glatt π -komplexieren.

Erwärmt man z. B. (OC)₃Cr(CH₃CN)₃ mit der äquimolaren Menge **1a** in THF 6 h unter Rückfluß, so wird unter Farbänderung von Gelb nach Braun Acetonitril freigesetzt. Man gewinnt in bescheidener Ausbeute (ca. 13%) nach Gl. (c) orangebraunes, wachsartiges, analysenreines **2a**. In der Komplexverbindung sind vier CO- und ein η^4 -**1a**-Ligand an das Chrom-Atom gebunden. Zur Bildung des 18e-Komplexes wird offensichtlich ein CO-Ligand von einem zweiten Edukt-Molekül übertragen.



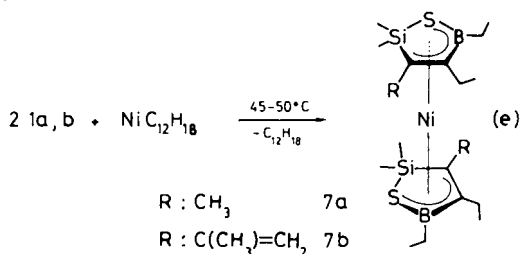
Die Reaktion von **1a** mit Pentacarbonylisen in THF wird unter Lichteinwirkung beschleunigt. Bei Raumtemperatur sind nach wenigen Stunden ca. 90% der zu erwartenden CO-Menge freigesetzt. Man erhält mit ca. 50% Ausbeute **3a** als dunkelrotes Öl, das bei ca. 0°C langsam kristallisiert. Der π -Komplex **3a** enthält drei CO- und einen **1a**-Liganden, der wie bei **2a** an die C=C-B-S-Atomgruppierung η^4 -artig gebunden ist [vgl. Gl. (d)].

Die analog **3a** aufgebaute Tricarbonylruthenium-**1a**-Verbindung (**4a**) gewinnt man aus ca. 3 mol **1a** und 1 mol Ru₃(CO)₁₂ beim Erhitzen in siedendem Mesitylen [vgl. Gl. (d)]. Die CO-Abspaltung ist nach ca. 3 h quantitativ. **4a** läßt sich als orangegelbe Flüssigkeit mit 76% Ausbeute isolieren.

Besonders glatt verläuft die η^4 -Komplexierung von **1a** an das (η^5 -Cyclopentadienyl)cobalt-Fragment. Hierzu wird in Toluol die etwa 1,2-fache Menge **1a** mit C₅H₅Co(C₂H₄)₂ auf $\leq 60^\circ\text{C}$ erwärmt. Unter Freisetzen von Ethen bildet sich eine dunkelgrüne Lösung von **5a**, das mit ca. 70% Ausbeute isoliert werden kann [vgl. Gl. (d)]. Dunkelrotes, kristallisiertes Rhodium-**1a**-chlorid ist als (**6a**)₂ dimer und läßt sich aus der 1,5-fachen Menge **1a** mit dem ebenfalls über Cl-Brücken dimeren Bis(ethen)rhodium-chlorid mit 73% Ausbeute gewinnen [vgl. Gl. (d)].

1a reagiert im 6-fachen Überschuß mit (Cyclododecatrien)-nickel ohne Lösungsmittel in ca. 6 h bei etwa 50°C unter Abspalten von Cyclododecatrien nach Gl. (e) zu den sand-

wichtigen, isomeren 18e-Komplexen **7a** mit 75% Ausbeute.



Von *meso*-**7a** wurde eine Röntgenstrukturanalyse¹¹⁾ (vgl. Abb. 1) angefertigt. Die Molekülstruktur des Diastereomer wird weiter unten zusammen mit den Metall- π -Komplexen der ungesättigten C₃BN-Cylen¹²⁾ und C₂BNSi-Ringe^{13a,b)} diskutiert.

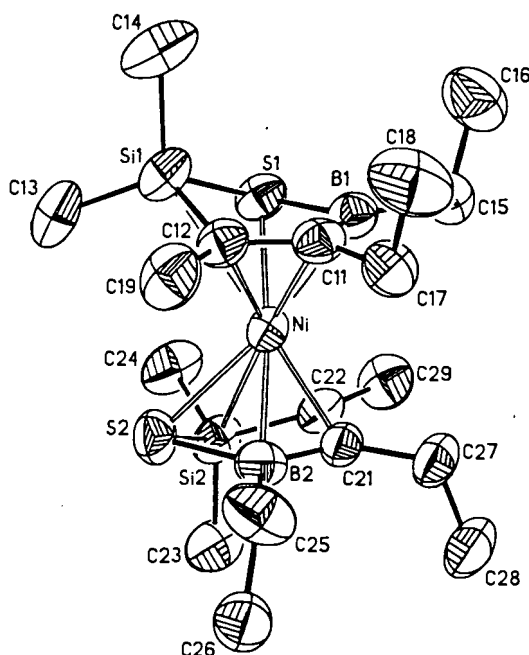
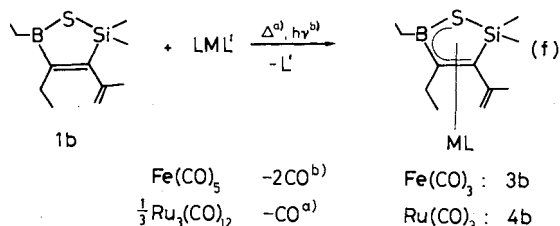


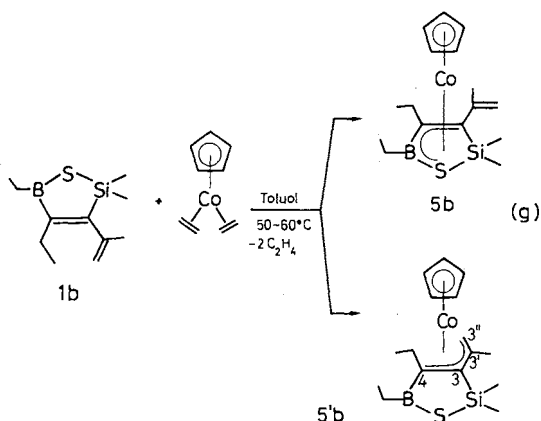
Abb. 1. Röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von *meso*-Bis(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-thiasilaborol)-nickel (*meso*-**7a**) (in gestaffelter Konformation), 50%-Ellipsoide, Wasserstoff-Atome der Übersicht halber weggelassen

Die doppelt ungesättigte Verbindung **1b** reagiert mit Pentacarbonylisen beim Belichten in THF um Raumtemperatur langsam (ca. 4.5 h) nach Gl. (f) unter Abspalten von 2 mol CO. Man erhält mit ca. 65% Ausbeute eine orangefarbene Flüssigkeit, die sich als einheitliches (NMR, vgl. Tab. 3 und 5) Tricarbonylisen-**1b** (**3b**) erweist. Die C=C-B-S-Atomgruppierung des Fünfrings von **1b** ist η^4 -artig an das (OC)₃Fe-Fragment gebunden. Die C=C-Bindung der Isopropenylgruppe wird im Gegensatz zur 3-Isopropenylgruppe der C₂BOSi-Verbindung¹⁾ überhaupt nicht π -komplexiert (IR, NMR). Beim Erhitzen auf $> 120^\circ\text{C}$ wird bei Einwirken von **1b** auf Fe₂(CO)₉ zwar CO freigesetzt, doch scheidet sich auch metallisches Eisen (als Spiegel an der Glaswand) ab, so daß **3b** nur in Spuren nachzuweisen ist.

Die Belichtungsmethode ist somit zur Herstellung von **3b** aus **1b** weitaus besser geeignet als die thermische Verdrängung von Kohlenmonoxid.



Mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ konnten wir allerdings aus **1b** beim Erhitzen in Mesitylen auf 120–140°C nach Gl. (f) mit 76% Ausbeute die $\pi\text{-C}_2\text{BS}$ -Komplexverbindung **4b** in einheitlicher und reiner Form gewinnen. Das orangefelbe $(\text{OC})_3\text{Ru-1b}$ (**4b**) läßt sich i. Vak. unzersetzt verdampfen und in wachsartiger Form gewinnen.



Sehr leicht lassen sich mit **1b** aus $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 2 mol Ethen verdrängen, wenn man das in Toluol gelöste, dunkelbraune, nahezu äquimolare Verbindungsgemisch auf 50–60°C erwärmt. Man isoliert mit ca. 65% Ausbeute ein dunkelgrünes, wachsartiges Gemisch der zwei isomeren Komplexverbindungen **5b** und **5'b**.

Analysenwerte und NMR-Daten (vgl. Tab. 3 und 5) bestätigen, daß beide Verbindungen die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co-1b}$ haben und daß die Isomeren im 19:1-Verhältnis vorliegen. Beim bevorzugten **5b** ist die $\text{C}=\text{C}-\text{B}-\text{S}$ -Gruppierung an das $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$ -Fragment gebunden. In **5'b** ist **1b** unter Einbeziehung der 3-Isopropenylgruppe über die $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ -Gruppierung η^4 -koordiniert; vgl. Gl. (g). Es ist nicht geklärt, ob es sich wie bei den $(\text{OC})_3\text{Fe}-\text{C}_2\text{BNSi-}\pi$ -Komplexen^{13a,b)} mit 3-Isopropenylgruppe^{13c)} um ein **5b/5'b**-Gleichgewichtsgemisch handelt oder ob eine kinetisch bedingte Mischung der beiden Isomeren vorliegt.

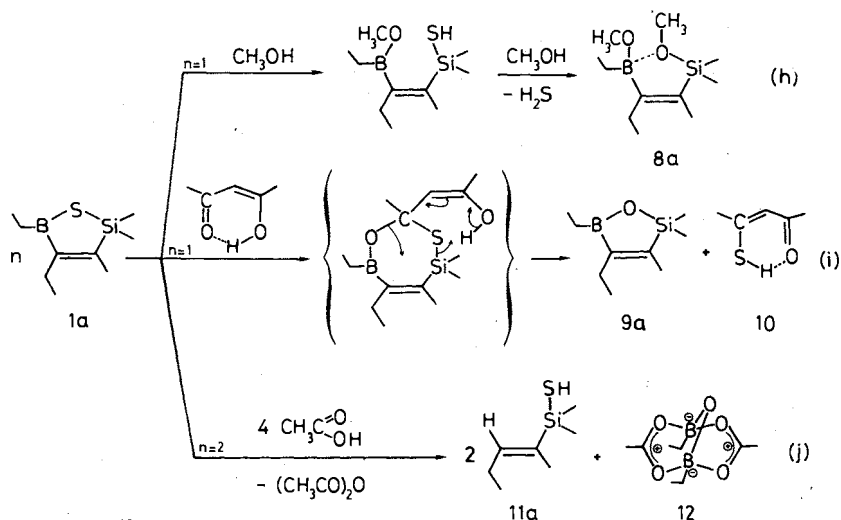
(Cyclododecatrien)nickel reagiert in Abwesenheit von Lösungsmitteln mit der etwa 5-fachen Menge **1b** bei Raumtemperatur nach Gl. (e) zu **7b** (Ausbeute 42%), das wie **7a** eine Sandwich-Verbindung mit Bindung des Nickel-Atoms an die $\text{C}=\text{C}-\text{B}-\text{S}$ -Atomgruppierung zweier Moleküle **1b** ist. NMR-spektroskopisch ist das isolierte **7b** einheitlich. Wie bei **7a** dürfte es sich auch bei **7b** um das *meso*-Isomer handeln, bei dem die gleichartigen Atome der beiden gegenläufigen **1b**-Ringe wie bei den beiden **1a**-Ringen zueinander stehen (vgl. Abb. 1 und 2). Eine zweifache η^3/η^4 -Verknüpfung an **1b** wie in der *meso*-Form des Stickstoff-haltigen Bis[$(\eta^3, \eta^4\text{-4,5-diehtyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-1,2,2-trimethyl-1,2,5-azasilaborol})\text{nickels}$]¹⁴⁾ liegt bei **7b** nicht vor.

Es ist bemerkenswert, daß bei sämtlichen Herstellungsversuchen der verschiedenen η^4 -Komplexverbindungen von **1b** ein zweites Struktur-Isomer lediglich bei der Verknüpfung mit dem $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$ -Fragment auftritt. Weitere Untersuchungen werden zu klären haben, ob die regioselektive η^4 -Koordination von **1b** an den Übergangsmetallzentren kinetisch oder thermodynamisch bedingt ist.

Reaktionen von **1a** mit protonenhaltigen Verbindungen

a) Mit Methanol

1a reagiert bei Raumtemperatur mit Methanol exotherm. Läßt man gleiche Molmengen Methanol und **1a** aufeinander einwirken, so ist nach ca. 1 h bei 50–60°C ein äquimolares Gemisch aus **1a** und **8a**¹⁾ NMR-spektroskopisch nachzuweisen. Die doppelte Menge Methanol liefert unter Ver-



brauch des restlichen **1a** entsprechend Gl. (h) mit 90% Ausbeute das intramolekular assoziierte Dimethoxy-Produkt **8a**, das auch aus dem entsprechend substituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborol mit Methanol gebildet wird¹⁾.

b) Mit Acetylaceton

Die Einwirkung einer äquimolaren Menge Acetylaceton auf **1a** liefert unter Temperatursteigerung und Gelbfärbung ein Produktgemisch, in dem die in Gl. (i) aufgeführten Verbindungen **9a**¹⁾ und **10** identifiziert, jedoch nicht ohne weiteres getrennt werden können.

Lediglich ein Sauerstoff-Atom des Acetylacetons läßt sich gegen das Schwefel-Atom von **1a** austauschen. Verwendet man zwei mol **1a**, so erhält man ein äquimolares Gemisch aus unverändertem **1a** und dem S/O-ausgetauschten **9a**. Die Reaktionen dürften unter metathetischem O/S-Austausch verlaufen; vgl. Gl. (i).

Die Aufarbeitung der Produktgemische wird offensichtlich durch Protolysen von BS- und BO-Bindungen erschwert.

c) Mit Eisessig

Mit der doppelten Menge wasserfreier Essigsäure erhält man aus **1a** in Pentan wie aus der C₂BOSi-Verbindung **9a**¹⁾ das kristallisierte Bis(acetoxy)diethylidboroxan (**12**) in hoher Ausbeute entsprechend Gl. (j). Außerdem lassen sich Acetanhydrid (75%) sowie reines **11a** isolieren. **11a** enthält den an das Si-Atom gebundenen Rest von **1a** und eine Thiolgruppe am Silicium-Atom. Die Reaktion macht deutlich, daß die BC_{vinyl}- und BS-Bindung acidolytisch wesentlich leichter gespalten werden als die SiC_{vinyl}- und SiS-Bindungen.

Charakterisierung der 2,5-Dihydro-1,2,5-thiasilaborole **1a** und **b** sowie der Komplexverbindungen und Folgeprodukte

IR-Spektren

Die C=C-Absorptionsbande von **A** findet man bei 1590 cm⁻¹, die von **B** bei 1570 und 1625 cm⁻¹. **1a** (1555 cm⁻¹) und **1b** (1535, 1625 cm⁻¹) in Hexan haben demgegenüber wenig niedrigfrequente Ring-C=C-Banden. Weitere charakteristische CO- bzw. C=C-Absorptionsbanden sind bei **2a** (2020, 1970, 1940, 1920 cm⁻¹) in Hexan, bei **3a** (2030, 1970) in THF, bei **4a** (2055, 1990, 1965, 1955) in Hexan, bei **3b** (2040, 1980, 1950, 1625, 1610) in Paraffin, bei **5b/5'b** (1620) in Paraffin und bei **7b** (1600 cm⁻¹) in Paraffin zu beobachten. **11a** hat eine C=C-Absorptionsbande bei 1610 cm⁻¹.

Massenspektroskopische Ergebnisse

Tab. 1 enthält Auszüge aus den Massenspektren der neu hergestellten Verbindungen.

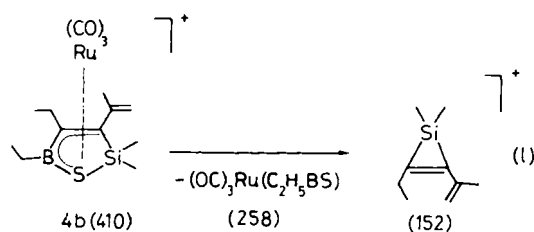
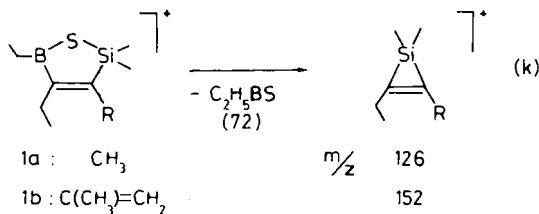
Sämtliche Verbindungen und π-Komplexe sind durch den Molekülpeak M⁺ gekennzeichnet, der z.T. als Basismasse, meist jedoch nur mit einer relativen Intensität < 10% auftritt (Tab. 1). Die Massenspektren der metallfreien **1a** und

b haben einen M⁺-Peak mittlerer Intensität. Als Basismasse tritt bei **1a** m/z 155 und bei **1b** 137 auf. Die Zerfallsspektren von **1a** und **b** sind analog in bezug auf m/z [M - 15]⁺, [M - 29]⁺ und [M - 72]⁺. Aus **1a**⁺ bzw. **1b**⁺ wird vor allem die Ethylborschwefel-Gruppierung mit der Neutralmasse 72 abgespalten, vgl. Gl. (k). In den Massenspektren der Ligand-Übergangsmetall-π-Komplexe ist die Abspaltung von 72 Masseneinheiten nicht nachzuweisen. Dagegen führt bei **4b** die Abspaltung von LM-EtBS nach Gl. (l) zu m/z 152.

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren

Verbindung	Gef. m/z (% rel. Intensität) ^{a)}				
	Nr.	Molmasse	M ⁺	Basis-peak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen
1a		198.2	198 (43)	155	183 (29), 169 (26), 126 (72), 111 (64), 97 (66)
2a		362.2	362 (11)	250	334 (<1), 306 (6), 278 (27), 155 (18), 52 (27)
3a		338.1	338 (6)	254	310 (10), 282 (56), 238 (18), 226 (57), 210 (15), 198 (18), 155 (21)
4a		383.3	384 (4)	28	356 (22), 326 (22), 298 (21), 198 (15)
5a		322.2	322 (100)	322	307 (43), 293 (15), 279 (8), 214 (46), 124 (40)
(6a)₂		673.3	672 (7)	155	198 (24)
7a		455.1	454 (100)	454 ^{b)}	256 (91)
1b		224.3	224 (21)	137	209 (18), 195 (12), 152 (64)
3b		364.1	364 (9)	280	336 (16), 308 (59), 252 (96), 236 (17), 208 (40), 56 (40)
4b		409.4	410 (6)	28	382 (14), 354 (20), 326 (34), 324 (34), 296 (13), 224 (8), 209 (10), 152 (27), 137 (65), 59 (42)
3b (+ 5'b)		348.3	348 (43)	214	124 (18)
7b		507.2	506 (12)	137	282 (12), 224 (34), 152 (66)

a) EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben ist jeweils die Masse mit dem häufigsten natürlichen Isotop ¹²C, ¹H, ¹¹B, ¹⁴N, ²⁸Si usw. —
b) Verdampfungstemperatur 65°C; bei steigender Verdampfungstemperatur fällt die Intensität der Basismasse m/z 454, verstärkt tritt m/z 198 von **1a** auf.



Diese Befunde weisen auf die feste Bindung der Ligandmetall-Fragmente an die BS-Bindung von **1a** und **b** hin, was im deutlichen Gegensatz zu den Ergebnissen aus den Massenspektren der 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborole¹⁾ steht.

Charakteristisch für die Massenspektren der Carbonylmetall-**1a**- und **1b**- π -Komplexe (**2a**–**4a**, **3b**, **4b**) sind die CO-Abspaltungen, die nach Wiederholung bei **2a**, **3a**, und **3b** zum Basispeak führen. Die Abspaltung von **1a** bzw. **1b** ist für die (η^5 -Cyclopentadienyl)metall- π -Komplexe **5a** und **b** sowie für **6a** charakteristisch. Auch **7a** und **b** haben Massenspektren mit relativ intensiven Zerfallmassen (256, 282), die auf die **1a**- bzw. **1b**-Abspaltung hinweisen. Ansonsten gleichen die Massenspektren von **7a** und **b** denen von **1a** und **b** weitgehend, was auf analoge Sekundärreaktionen zurückzuführen sein dürfte. Diese Aussage wird auch durch das Auftreten der Zerfallsmassen m/z 155 bei **2a** und **3a** und von m/z 137 bei **4b** gestützt.

Kernresonanzspektroskopische Ergebnisse

¹H-NMR-Spektren: Tab. 2 enthält die ¹H-NMR-Daten der C₂BSSi-Ringe mit 3-Methylgruppe und deren σ - und π -Komplexverbindungen, Tab. 3 die der 3-Isopropenyl-Derivate der C₂BSSi-Fünfringe.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der 3-Methyl-Derivate (Verbindungsreihe a)

Nr.	Lösungsmittel	δ ¹ H (ppm) bei 200 MHz				
		H ^{2'}	H ^{3'}	H ^{4'} H ^{4''}	H ^{5'} H ^{5''}	H ^x
1a	C ₆ D ₆	0.25	1.72	2.23 0.87	1.44 1.33	-
	CDCl ₃	0.34	1.87	2.26 0.86	1.35 1.1	-
	CD ₂ Cl ₂	0.38	1.96	2.34 0.93	1.44 1.14	-
1a -AlCl ₃	C ₆ D ₆	0.29	1.45	2.02 0.70	1.68 1.14	-
π -Pic- 1a	C ₆ D ₆	0.66	1.54	2.02 0.76	1.17 1.40	8.41; 6.24 (H ^{5'}) 1.95 (CH ₃ ^{5'})
PNO- 1a	C ₆ D ₆	0.23	1.39	2.50 1.30	1.42 1.61	7.83; 6.00 (H ^{5'}) 1.85 (CH ₃ ^{5'})
TMP- 1a	C ₆ D ₆	0.51	1.86	2.09 1.04	ca. 1.25	0.78 (CH ₃ ^{5'}) ^{d)}
MTTPP- 1a	C ₆ D ₆	0.65; 0.36	1.98	2.34; 2.31 1.21	1.07; 0.91 1.42	7.42 ^{b)} ; 7.01; 6.93 (H ^{5'}) 2.37 ^{d)} ; 2.23 ^{d)} (CH ₂ ^{5'})
2a	C ₆ D ₆	0.41; -0.26	1.43	2.41; 1.47 0.80	1.83; 1.75 1.26	-
3a	C ₆ D ₆	0.47; -0.22	1.25	2.47 ^{d)} ; 1.89 ^{d)} 1.07	1.78 ^{d)} ; 1.63 ^{d)} 1.31	-
4a	C ₆ D ₆	0.53; -0.04	1.46	2.57 ^{d)} ; 2.10 ^{d)} 1.15	1.81 ^{d)} ; 1.66 ^{d)} 1.39	-
5a	C ₆ D ₆	0.83; -0.27	1.13	2.68 ^{d)} ; 1.51 ^{d)} 1.20	2.06 ^{d)} ; 1.90 ^{d)} 1.43	4.23 (C ₅ H ₃)
(6a) ₂	C ₆ D ₆	0.84; -0.34	1.19	2.60; ca. 2.1 1.04	ca. 2.1 ca. 1.5	-
meso- 7a	C ₆ D ₆	0.73; 0.02	1.12	2.16 ^{d)} ; 1.80 ^{d)} 0.98	ca. 1.3; ca. 1.0 ca. 1.28	-
Roh- 7a	C ₆ D ₆	0.60; -0.02 0.22; -0.08	1.59 1.02	2.29; 1.92 2.25; 1.60 0.99; 1.07	ca. 1.3; ca. 0.95 ca. 1.4	-
11a	CDCl ₃	0.37	1.71	5.87 (H ⁶) 2.10 0.96	-	-0.25 (SH)

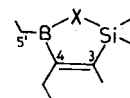
a) $J_{PH} = 9.6$ Hz. — b) $^3J_{PH} = 12.2$ Hz. — c) $^2J_{PH} = 16.4, 16.7$; $^2J_{HH} = -14.6$ Hz. — d) $^2J_{HH} = -12.7$; $^3J_{HH} = 7.6$ Hz. — e) $^3J_{HH} = 7.3$ Hz. — f) $^2J_{HH} = -15.0$; $^3J_{HH} = 7.9$ Hz. — g) $^3J_{HH} = 7.6$ Hz.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der 3-Isopropenyl-Verbindungen (Verbindungsreihe b)

Nr.	Lösungsmittel	δ ¹ H (ppm) bei 200 MHz				
		H ^{2'}	H ^{3'} H ^{3''}	H ^{4'} H ^{4''}	H ^{5'} H ^{5''}	H ^x
1b	C ₆ D ₆	0.27	4.83; 4.46 1.64	2.23 0.88	1.45 1.33	-
	CDCl ₃	0.38	4.90; 4.43 1.78	2.25 0.92	1.45 1.15	-
	CD ₂ Cl ₂	0.44	4.98; 4.52 1.87	2.33 0.99	1.45 1.17	-
3b	C ₆ D ₆	0.44; -0.12	4.88; 4.72 1.69	2.44; 1.94 1.21	ca. 1.7 1.32	-
4b	C ₆ D ₆	0.42; -0.01	4.93; 4.65 1.72	2.46; 2.00 1.19	1.71; 1.58 1.31	-
5b	C ₆ D ₆	0.83; -0.21	5.04; 4.82 1.82	2.62; 2.00 1.32	1.90; 1.72 1.41	4.35 (C ₅ H ₃)
7b	C ₆ D ₆	0.83; 0.05	5.33; 5.07 1.90	2.25; 1.95 1.12	1.20; 0.99 1.36	-

Die Zuordnungen der ¹H-NMR-Signale der Verbindungen der **a**- und **b**-Reihe sind eindeutig.

NMR-Spektren der Gerüstatoe (Tab. 4 und 5): Die Bindungsverhältnisse in den Titelverbindungen und ihren Derivaten sollten sich gut mit Hilfe der NMR-Parameter der Gerüstatoe beschreiben lassen, insbesondere im Hinblick auf das umfangreiche Vergleichsmaterial für die entsprechenden 1-Oxa-¹⁾ und 1-Aza-Derivate^{2,15)}; z. B.:



X	$\delta(^{11}\text{B})$	$\delta(^{13}\text{C}^3)$	$\delta(^{13}\text{C}^4)$	$\delta(^{13}\text{C}^5)$	$\delta(^{29}\text{Si})$
NH	48.5	151.6	158.5	11.8	10.0
O	50.6	159.2	158.8	11.3	26.8
S (1a)	73.8	165.6	161.0	17.6	27.1

¹¹B-NMR: Die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte für **1a** und **b** (vgl. Tab. 4 und 5) finden sich im Erwartungsbereich für die Struktureinheit C₂BS¹⁶⁾. Die Nachbarschaft des trigonalen Bor-Atoms zur C=C-Bindung bedingt eine erhöhte Abschirmung der ¹¹B-Kerne um ca. 6–7 ppm im Vergleich zu gesättigten Fünfringen¹⁶⁾. Bemerkenswert ist, daß die Einführung eines zweiten Bor-Atoms anstelle des Silicium-Atoms in **1** [in den 2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiaborolen¹⁰⁾ $\delta(^{11}\text{B})$ ca. 66.0] einen weiteren Abschirmungsgewinn (ca. 7–8 ppm) mit sich bringt. Dies zeigt an, daß Delokalisierung von π -Elektronendichte in **1** über die (CH₃)₂Si-Gruppe von untergeordneter Bedeutung ist. In **1a**-AlCl₃ ändert sich der $\delta(^{11}\text{B})$ -Wert gegenüber **1a** nur sehr wenig, ein Hinweis, daß sich σ - und π -Effekte für die Abschirmung des ¹¹B-Kerns die Waage halten [vgl. dagegen $\Delta(^{11}\text{B}) + 16$ bzw. $+ 5$ ppm in den 1-Aza-³⁾ bzw. 1-Oxa-Analoga¹⁾; vgl. auch den merklichen Effekt auf $\delta(^{13}\text{C}^3)$ in **1a**-AlCl₃ gegenüber **1a**: $\Delta(^{13}\text{C}) + 7.6$ ppm]. Die Adduktbildung am Bor-Atom wird an den charakteristischen $\delta(^{11}\text{B})$ -Werten im Bereich für vierfach koordinierte Bor-Atome kenntlich¹⁶⁾. Die Änderung der Koordinationszahl am Bor-

Atom bei der η^4 -Komplexierung der C=CBS-Einheit führt ebenfalls zu einer größeren Abschirmung der ^{11}B -Kerne, im Einklang mit den Befunden für Übergangsmetallkomplexe der 2,5-Dihydro-1,2,5-thiadiborole¹⁰ und anderen Übergangsmetall-(Organobor-Element)- π -Komplexen, in denen eine bindende Metall-Bor-Wechselwirkung besteht^{13,15,16}.

^{13}C -NMR: Die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen (vgl. Tab. 4 und 5) ist eindeutig aufgrund bekannter Substituenteneffekte, der breiten ^{13}C -Resonanzen borgebundener Kohlenstoff-Atome und der Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})^{1,2,16}$. Wie bei den 1-Aza- und 1-Oxa-Analoga^{1,2} (siehe oben) der Titelverbindungen ist die Verminderung der ^{13}C -Abschir-

Tab. 4. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der Verbindungen **1a–7a** und **11a** (LM = Lösungsmittel; n.b. = nicht bestimmt)

Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{a-c)}$ (ppm) (LM)	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm) [$J^{29}\text{Si}^{13}\text{C}$ (Hz)]					$\delta^{29}\text{Si}$ (ppm) (LM)	δX (ppm) (LM)
		$\text{C}^{2'}$ (LM)	C^3 $\text{C}^{3'}$	C^4 $\text{C}^{4'}$ $\text{C}^{4''}$	$\text{C}^{5'}$ $\text{C}^{5''}$	C^x		
1a	73.8 ^{b)} (CDCl_3)	-0.9 [51.9] (CDCl_3)	165.6 [n.b.] 14.0	161 [br] 22.7 14.0	17.6 [br] 10.2	-	27.1 (CDCl_3)	-
1a-AlCl₃	76.2 ^{c)} (C_7D_8 , 30°C)	-1.3 [53.9] (C_6D_6)	173.2 [n.b.] 15.8	162.4 [br] 23.2	17.9 [br] 9.4	-	34.5 (C_6D_6)	106 (^{27}Al) $h_{1/2} = 700$ Hz (C_6D_6)
γ-Pic-1a	74.0 ^{b)} (C_7D_8 , 120°C)	3.2 [50.1] (C_6D_6)	142.0 [72.4] 14.4	165.9 [br] 23.4 13.9	15.3 [br] 11.4	145.2 (o) 125.5 (m) 152.7 (p) 20.7 (pCH_3)	24.3 (C_6D_6)	-
PNO-1a	20.5 ^{c)} (C_6D_6)	0.8 [n.b.] (CDCl_3)	144.8 [n.b.] 14.1	163.6 [br] 23.5 13.8	16.4 [br] 10.4	140.6 (o) 126.0 (m) 152.4 (p) 20.7 (pCH_3)	20.5 (C_6D_6)	-
TMP-1a	1.6 ^{a)} (CDCl_3)	3.2 [50.2] (C_6D_6)	143.6 [n.b.] 14.6	163.9 [br] ^{d)} 24.6 13.9	12.5 [br] 10.9	8.6 ^{e)}	26.2 (C_6D_6)	-18 (^{31}P) (C_6D_6)
MTPP-1a	1.0 ^{b)} (C_6D_6)	4.2; 3.0 (C_7D_8)	136.3 [n.b.] 14.5	172.6 [br] 24.5 14.5	18.3 [br] 12.3	125.6(i) [84.5] ^{f)} 134.2(o) [9.5] ^{g)} 128.8(m) [12.0] ^{h)} 132.7(p) [2.8] ⁱ⁾ 23.7(CH_2) [br]	21.6 (C_6D_6)	28.5(^{31}P) (C_6D_6)
2a	29.3 ^{b)} (C_6D_6)	8.3 [n.b.] -1.7 [n.b.] (C_6D_6)	107.2 [n.b.] 13.9	117.5 [br] 24.1 14.7	11.2 [br] 13.1	228 (CO)	n.b.	-
3a	25.6 ^{b)} (C_6D_6)	8.0 [47.8] -3.3 [53.9] (C_7D_8)	69.1 [71.9] 14.6	107.4 [br] 23.8 16.4	8.5 [br] 13.6	211.6 (CO)	44.6 (C_6D_6)	-
4a	17.8 ^{b)} (C_6D_6)	8.3 [45.8] -2.9 [53.9] (C_6D_6)	61.9 [n.b.] 14.8	107.4 [br] 23.7 16.5	8.2 [br] 14.3	198.0 (CO)	50.6 (C_6D_6)	-
5a	27.6 ^{b)} (C_6D_6)	8.0 [43.7] -1.0 [56.0] (C_7D_8)	55.1 [n.b.] 15.8	99.2 [br] 24.9 16.4	10.0 [br] 13.7	80.2 (C_5H_5)	22.2 (C_6D_6)	-
(6a)₂	ca. 33 ^{c)} (C_6D_6)	6.9 [n.b.] -1.2 [n.b.] (C_6D_6)	71.7 ^{b)} [n.b.] 14.3	99.7 [br] 23.3 14.0	10.0 [br] 12.6	-	27.4 ^{h)} 26.1 ⁱ⁾ (C_6D_6)	-
meso-7a	32.9 ^{c)} (C_6D_6)	5.6 [46.8] -0.7 [55.6] (C_6D_6)	97.2 [70.8] 13.4	120.8 [br] 22.6 14.8	11.3 [br] 12.2	-	20.7 (C_6D_6)	-
Rob-7a^{j)}	32.8(+sb) (C_6D_6)	5.4; 5.7 [48.0][46.9] -1.7; -1.3 [55.4][55.6] (C_6D_6)	93.0; 100.2 [70.8] [78.8] 14.1; 14.2	124.0 [br] 23.0; 22.7 14.2; 14.8	12.2; 12.6 [br] [br] 12.3; 12.4	-	18.4 21.1 (C_6D_6)	-
11a	-	1.0 [n.b.] (CDCl_3)	133.5 [n.b.] 13.7	143.7 21.7 13.4	-	-	8.6 (C_6D_6)	-

^{a)} ^{11}B -NMR-Signale mit Halbhöhenbreiten $h_{1/2} = 45 - 150$ Hz. - ^{b)} ^{11}B -NMR-Signale, $h_{1/2} = 150 - 300$ Hz. - ^{c)} ^{11}B -Resonanzen $h_{1/2} \geq 300$ Hz. - ^{d)} $^1J_{\text{PC}} = 74$ Hz. - ^{e)} $^1J_{\text{PC}} = 34.5$ Hz. - ^{f)} $^1J_{\text{PC}} = 84.5$ Hz. - ^{g)} $J_{\text{RHC}} = 12.2$ Hz. - ^{h)} $J_{\text{RHSi}} = < 1.0$ Hz. - ⁱ⁾ $J_{\text{RHSi}} = 1.6$ Hz. - ^{j)} Die Korrelationen der ^{13}C -NMR-Signale sind nicht gesichert.

mung indikativ für BC(pp) π -Wechselwirkungen, die offensichtlich in der Reihenfolge X = NH < O < S zunehmen [vgl. auch die $\delta(^{13}\text{C}^3)$ -Werte der AlCl_3 -Addukte analog zu **1a**- AlCl_3 : X = N(CH₃) - AlCl_3 (164.8), O - AlCl_3 (164.5) und S - AlCl_3 (**1a**: 173.2)]. Bei Adduktbildung am Bor-Atom entfällt dieser Betrag, und folglich werden die $^{13}\text{C}^3$ -Resonanzen merklich zu niedrigen Frequenzen verschoben [$\Delta(^{13}\text{C}^3)$ = ca. -20 bis -30 ppm]. Ebenso wie die ^1H -NMR-Daten belegen die ^{13}C -NMR-Spektren, daß in Lösung der B-N-, B-P- und B-O-Bindungsbruch relativ zur NMR-Zeitskala rasch erfolgt (Äquivalenz der =CCH₂-Protonen und der Si-Methylgruppen) im Gegensatz zur PCH₂B-Bindung in MTPP-**1a**. Die $\delta(^{13}\text{C}^4)$ -Werte in den trigonalen Boranen sind weitgehend konstant für X = NH, O, S (**1a**), während die Änderung der $\delta(^{13}\text{C}^5)$ -Werte dem Trend vergleichbarer Methylborane¹⁶ entspricht [vgl. $\delta(^{13}\text{C})_{\text{BC}}$ (CH₃)₂BNH₂: 5.6; (CH₃)₂BOCH₃: 6.3; (CH₃)₂BSCH₃: 9.9].

Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Übergangsmetallkomplexe **2a**–**7a**, **3b**, **4b**, **5b**, **5'b**, **7b** belegen die Art der Bindung von **1a** bzw. **1b** an das Metallfragment. Dabei entspricht die Änderung der $\delta(^{13}\text{C}^{3,4})$ -Werte den Beobachtungen für vergleichbare Metallkomplexe der 1-Aza-Derivate^{13,15,16}. Auffallend sind die sehr unterschiedlichen $^{13}\text{C}^2$ -Resonanzen [$\Delta(^{13}\text{C}^2)$ -Werte reichen von 6.2 (**7a**) bis zu 12.3 ppm (**4b**); für die Zuordnung vgl. unten]. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren des Rohproduktes **7a** belegen die Bildung beider Diastereoisomere mit gegenläufiger (B–S/S–B)- (*meso*-Form) und gleichläu-

figer (B–S/B–S)-(*rac*-Form)-Atomfolge im Verhältnis von ca. 55:45 (nach ca. 4 Wochen bei Raumtemp.). Die Destillation bewirkt die vollständige Umwandlung in *meso*-**7a** (vgl. Abb. 2), so daß die Zuordnung der NMR-Spektren eindeutig ist. Bemerkenswert sind die großen Unterschiede der $^{13}\text{C}^{3,4}$ -Resonanzen in den Diastereomeren (vgl. Tab. 4).

Die $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^3)|$ -Werte (z. B. 67.6 Hz in **1b**) werden größer bei der Adduktbildung am Bor-Atom und ebenfalls bei der η^4 -Komplexierung (z. B. 72.4 Hz in γ -Pic-**1a** und 71.9, 70.8 Hz in **3a** bzw. **7a**). Der gleiche Einfluß der Adduktbildung auf $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^3)|$ wurde auch in den 1-Oxa-Analoga beobachtet und läßt sich mit der Änderung der verschiedenen Bor-Elemente-Bindungsabstände begründen¹⁾. Bei der η^4 -Komplexierung der 1-Aza-Analoga nehmen die $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^3)|$ -Werte nur wenig zu¹⁵⁾. Die $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^2)|$ -Werte nehmen bei der Adduktbildung am Bor-Atom geringfügig ab (z. B. 51.9 Hz in **1a** und 50.1 Hz in γ -Pic-**1a**). In den Übergangsmetallkomplexen findet man stets die kleineren $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^2)|$ -Werte für den wenig abgeschirmten ^{13}C -Kern der (CH₃)₂Si-Gruppierung, ähnlich wie bei den 1-Aza-Analoga¹⁵⁾. Die großen Unterschiede in den $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^2)|$ -Werten (z. B. 43.7, 56.0 Hz in **5a** oder 46.8, 55.6 Hz in **7a**) zeigen an, daß die gestörte tetraedrische Umgebung des Silicium-Atoms – wie sie im kristallinen Zustand nachgewiesen ist (*meso*-**7a**) – auch in Lösung besteht. Verwendet man Argumente aus dem Konzept der Rehybridisierung¹⁷⁾ für die Diskussion der $|^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C}^2)|$ -Werte, so muß der kleinere Wert der quasi-axial stehenden Si-Methylgruppe zugeschrieben werden.

Tab. 5. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der 3-Isopropenyl-Verbindungen: δ (ppm) (n. b. = nicht bestimmt)

Nr.	$\delta^{11}\text{B}$ (C_6D_6)	$\delta^{13}\text{C}$ [$^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ (Hz)]					$\delta^{29}\text{Si}$ [$^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ (Hz)] (C_6D_6)
		C^2 (C_6D_6)	C^3 $\text{C}^{3'}$ $\text{C}^{3''}$ $\text{C}^{3'''}$	C^4 $\text{C}^{4'}$ $\text{C}^{4''}$	C^5 $\text{C}^{5'}$ $\text{C}^{5''}$	C^X	
1b	74.4 ^{a)}	-0.2 [51.9]	172.2 [67.6] 145.5 110.6 23.8	161 [br] 24.6 15.9	18.3 [br] 10.8	-	26.5 [67.4; 52.8]
3b	24.9 ^{a)}	9.2 [47.8] -3.0 [55.9]	83.1 [n. b.] 144.5 116.3 26.5	106.2 [br] 25.5 17.2	8.9 [br] 13.6	211.2 (CO)	44.6
4b	22.8 ^{a)}	9.6 [46.8] -2.7 [56.0]	77.8 [n. b.] 144.4 117.4 27.2	106.2 [br] 25.3 17.6	8.2 [br] 14.2	198.6 (CO) 196.8 [br]	48.7
5b	27.5 ^{a)}	9.0 [43.8] 0.3 [58.0]	68.3 [n. b.] 147.5 113.2 26.6	98.0 [br] 26.4 17.2	10.7 [br] 13.7	80.3 (C ₃ H ₃)	20
5'b	n. b.	1.4 [n. b.] 1.2 [n. b.]	n. b. 102.6 38.4 24.5	n. b. 21.6	n. b. 7.5	80.8 (C ₃ H ₃)	n. b.
7b	32.0 ^{b)}	5.7 [n. b.] 1.2 [n. b.]	109.3 [n. b.] 144.0 115.2 25.6	120.5 [br] 24.4 15.7	10.4 [br] 12.5	-	18.8

^{a)} B-NMR-Signale mit Halbhöhenbreiten $h_{1/2} = 150 - 300$ Hz. – ^{b)} $h_{1/2} \geq 300$ Hz.

^{29}Si -NMR (vgl. Tab. 4 und 5): Die Abfolge der $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte für **1a** (27.1) und der 1-Oxa-¹ (26.8) und 1-Aza-Analoga²⁾ [$\text{X} = \text{NH}$, $\delta(^{29}\text{Si})$ 10.0] entspricht grob den Änderungen in vergleichbaren Silanen¹⁸⁾: $\delta(^{29}\text{Si})$ $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{X}-\text{CH}_3$: 15.9 ($\text{X} = \text{S}$), 17.0 ($\text{X} = \text{O}$), 4.0 ($\text{X} = \text{NH}$). Daraus läßt sich schließen, daß der $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ -Gruppe bei der Beschreibung des π -Systems in **1** keine besondere Rolle zukommt [vgl. auch die Diskussion der $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte]. Für die Einordnung des $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werts von **1a**- AlCl_3 fehlt es an Vergleichsdaten. Die große Halbhöhenbreite der ^{27}Al -Resonanz (700 Hz) läßt vermuten, daß sich freies **1a** und $(\text{AlCl}_3)_n$ mit dem Addukt **1a**- AlCl_3 im raschen Austausch befinden. Die Adduktbildung am Bor-Atom bewirkt eine geringfügig größere Abschirmung der ^{29}Si -Kerne, im Trend ähnlich zu den 1-Oxa-Analoga¹⁾. Sehr große Änderungen der $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte sind bei der η^4 -Komplexierung festzustellen (Bereich von ca. 30 ppm zwischen **7a**, **b** und **4b**). Der Einfluß des Metallfragments, geordnet nach abnehmenden $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werten [$\text{Ru}(\text{CO})_3 > \text{Fe}(\text{CO})_3 > \text{RhCl} > \text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5) > \text{Ni}$] in **4a**, **b**, **3a**, **b**, (**6a**)₂, **5a**, **b** und **7a**, **b** ist damit ähnlich wie in den 1-Aza-Analoga¹⁵⁾. Bei der η^4 -Komplexierung korrelieren weder die $\Delta(^{13}\text{C})$ -noch die $\Delta(^{11}\text{B})$ -Werte mit den $\Delta(^{29}\text{Si})$ -Werten, und es gibt keine merklichen Unterschiede zwischen den $^1J(^{29}\text{Si}^{13}\text{C})$ -Werten in den verschiedenen η^4 -Komplexen. Die 1-Oxa-Analoga der η^4 -Komplexe von **1b** existieren nur als „exo“-Komplexe, in denen die Isopropenylgruppe am Metall gebunden ist¹⁾ wie in **5'b**. Die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte werden dort nur wenig von der Komplexbildung beeinflusst, im Gegensatz zu den „endo“- η^4 -Komplexen von **1a**, **b**. Die ^{29}Si -Resonanzen reagieren jedoch empfindlich auf die Adduktbildung an den Heteroatomen X ($\text{X} = \text{N}^{2)}$, $\text{O}^{1)}$, S). Der große Bereich für die $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte der η^4 -Komplexe von **1a**, **b** zeigt deshalb an, daß unterschiedliche Metall-X-Wechselwirkungen die Abschirmung der ^{29}Si -Kerne bestimmen.

Kristallstrukturanalyse von *meso*-**7a**

Die Röntgenstrukturanalyse des aus dem destillierten **7a**-Gemisch (vgl. Tab. 2, 4) in Pentan bei ca. -78°C gewonnenen Kristalls ergab, daß beide **1a**-Ringe an das Nickelatom η^4 -gebunden sind (Abb. 1)¹¹⁾. Entsprechend der bei den C_3BN -Sandwich-Komplexen gewählten Nomenklatur^{12a)} handelt es sich um das „gegenläufige“ Isomer (*meso*-**7a**), d. h. in der Projektion auf die Ringebenen ist die Atomfolge beider Ringe B–S/S–B (vgl. Abb. 2).

In Analogie zu den C_3BN - π -Komplexen des Titans, Vanadiums, Eisens, Cobalts^{12a)} und Nickels^{12b)} tritt offenbar auch hier das zweite Diastereomer (oder aber ein Rotamer?) auf; vgl. NMR-Daten des Rohprodukts **7a** in Tab. 4.

Die experimentellen Angaben zur Molekülstruktur von *meso*-**7a** findet man in Tab. 6, Atomkoordinaten und die isotropen bzw. äquivalenten Temperaturfaktoren von *meso*-**7a** enthält Tab. 7.

Die Methyl- und Methylengruppen bezog man als starre Gruppen mit C–H-Abstand = 96 pm und H–C–H-Winkel = 109.5° in die Verfeinerung ein, wobei den H-Atomen der 1,2-fache isotrope U -Wert des äquivalenten U_{ij} -Wertes des zugehörigen C-Atoms gegeben wurde. Mit Ausnahme von C 26, das fehlgeordnet war und in zwei Positionen mit jeweils halbem Besetzungsfaktor und ohne

H(CH₃)-Atome gerechnet wurde, sind allen Nicht-H-Atomen anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet worden. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von *meso*-**7a** sind in Tab. 8 zusammengestellt.

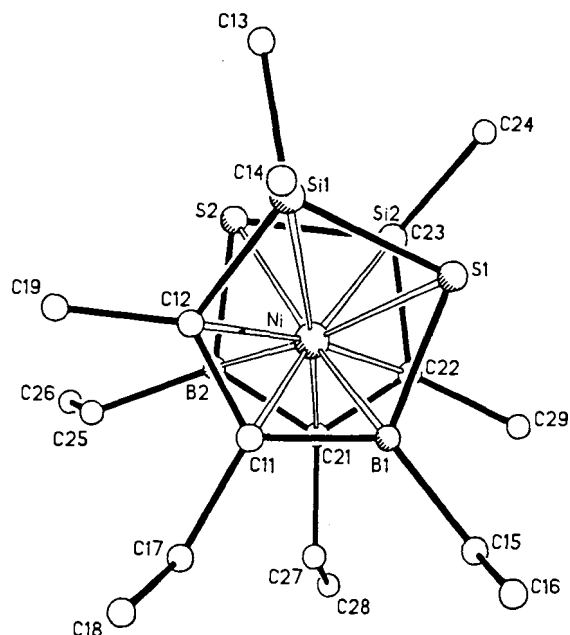


Abb. 2. Darstellung von *meso*-**7a** (in gestaffelter Konformation) als Aufsicht auf die BSCC-Ebenen

Tab. 6. Daten zur Kristallstrukturanalyse von *meso*-**7a**

Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{B}_2\text{NiS}_2\text{Si}_2$, Molmasse 455.1
Kristallgröße 0.36 x 0.33 x 0.25 mm, dunkelrot; Kristallsym.: monoklin
$a = 2363.9(5)$, $b = 1852.3(5)$, $c = 1465.3(4)$ pm
$\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 124.68(2)^\circ$ (25 Reflexe: $19^\circ \leq 2\theta \leq 26^\circ$)
$V = 5.276(2) \cdot 10^9 \text{ pm}^3$, $d_x = 1.15 \text{ g/cm}^3$, Raumgruppe $C 2/c$ (Nr. 15), $Z = 8$
$\mu(\text{Mo-K}\alpha, \text{ Graphitmonochromator}) = 9.8 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$, $T = 25^\circ\text{C}$
Nicolet R3-Vierkreisdiffraktometer
Datensammlung [nach der $2\theta : \omega - 96$ step-scan Methode; Meßzeit/Untergrund = 1 : 0.2]
von 7661 unabhängigen Intensitäten ($2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$), ausgewertet mit Profilanpassung nach einem erlernten Profil ^{19a,b)} , davon 4096 beobachtet [$F_o \geq 3.5\sigma(F)$]
Lösung nach direkten Methoden, Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskadenmethode (264 Parameter) und Darstellung mit dem SHELXTL-Programmsystem ^{19c)} auf
Nova 3/12 Rechner von Data General
R-Werte (verfeinert nach F): $R = 0.062$, $R_w = 0.050$, $w^{-1} = \sigma^2(F)$
max. Restelektronendichte $0.52 \text{ e pm}^{-3} \cdot 10^{-6}$

Während die „gegenläufigen“ C_3BN -Sandwichkomplexe nahezu ekliptisch angeordnet sind, liegt bei *meso*-**7a** eine gestaffelte Konformation vor, die mit intramolekularen H–H-Abstoßungen zu erklären ist: Die äquatorialen Methylgruppen C13 und C24 an den Silicium-Atomen weisen auf die größte Lücke, d. h. auf die Si–S-Bindung des jeweils gegenüberliegenden **1a**. Die geringsten interannularen H–H-Abstände betragen 225 pm. Dreht man in einer Modellrechnung beide Ringe gegeneinander in 5° -Schritten um einen Vektor, der beide Ringzentren durchstößt, so ist keine

Tab. 7. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von *meso-7a*

Atom	x/a	y/b	z/c	U
Ni	1105(1)	2779(1)	1138(1)	58(1)*
Si(1)	-31(1)	1949(1)	701(1)	87(1)*
S(1)	787(1)	2335(1)	2310(1)	78(1)*
B(1)	1472(3)	1861(2)	2227(4)	73(3)*
C(11)	1209(2)	1672(2)	1022(3)	68(2)*
C(12)	522(2)	1852(2)	181(3)	70(2)*
C(13)	-757(3)	2600(3)	-45(4)	114(3)*
C(14)	-351(4)	1056(3)	814(5)	134(4)*
C(15)	2167(3)	1652(2)	3323(4)	91(3)*
C(16)	2114(4)	916(2)	3749(4)	130(4)*
C(17)	1695(2)	1347(2)	775(4)	81(3)*
C(18)	1583(4)	526(2)	589(4)	128(5)*
C(19)	200(3)	1758(3)	-1052(3)	98(3)*
Si(2)	1058(1)	4290(1)	1423(1)	80(1)*
S(2)	504(1)	3736(1)	-151(1)	82(1)*
B(2)	1326(3)	3366(2)	148(4)	74(3)*
C(21)	1931(2)	3367(2)	1366(3)	63(2)*
C(22)	1780(2)	3645(2)	2095(3)	67(2)*
C(23)	1329(3)	5204(2)	-1277(4)	109(4)*
C(24)	551(3)	4353(2)	2029(5)	112(4)*
C(25)	1338(3)	3116(2)	-913(4)	110(4)*
C(26)	1460(6)	3792(4)	-1390(8)	94(3)
C(26a)	1109(7)	3605(6)	-1862(8)	132(4)
C(27)	2621(2)	3068(2)	1744(4)	79(3)*
C(28)	3111(2)	3659(3)	1918(4)	107(3)*
C(29)	2290(3)	3618(2)	3344(3)	98(3)*

* Äquivalente isotrope U, berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

Tab. 8. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel von *meso-7a*

Bindung	Länge (pm)	
Ni-S(1), Ni-S(2)	237.9(2)	238.2(2)
Ni-B(1), Ni-B(2)	214.7(4)	210.3(7)
Ni...Si(1), Ni...Si(2)	283.3	284.1
Ni-C(11), Ni-C(21)	208.3(3)	209.0(4)
Ni-C(12), Ni-C(22)	214.8(3)	213.0(3)
Si(1)-S(1), Si(2)-S(2)	214.9(1)	215.6(2)
Si(1)-C(13), Si(2)-C(23)	185.9(5)	186.5(7)
Si(1)-C(14), Si(2)-C(24)	186.6(7)	185.9(9)
B(1)-S(1), B(2)-S(2)	190.6(7)	186.2(7)
B(1)-C(11), B(2)-C(21)	154.2(7)	152.5(5)
C(11)-C(12), C(21)-C(22)	141.1(5)	140.3(7)
Winkel	(°)	
S(1)-Si(1)-C(12), S(2)-Si(2)-C(22)	94.5(1)	94.5(1)
B(1)-S(1)-Si(1), B(2)-S(2)-Si(2)	92.5(1)	90.3(2)
C(11)-B(1)-S(1), C(21)-B(2)-S(2)	112.1(3)	115.7(5)
C(12)-C(11)-B(1), C(22)-C(21)-B(2)	117.3(5)	114.6(4)
Si(1)-C(12)-C(11), Si(2)-C(22)-C(21)	113.2(4)	112.9(2)
S(1)-Si(1)-C(13), S(2)-Si(2)-C(24)	112.5(2)	112.1(2)
S(1)-Si(1)-C(14), S(2)-Si(2)-C(23)	110.8(2)	110.4(2)
C(12)-Si(1)-C(13), C(22)-Si(2)-C(24)	116.8(3)	116.0(2)
C(13)-Si(1)-C(14), C(23)-Si(2)-C(24)	110.0(3)	110.7(3)
c [S(1)-B(1)-C(11)-C(12)]-Ni-c [S(2)-B(2)-C(21)-C(22)]	165.3	

Konformation zu finden, in der die interannularen H-H-Abstände größer sind als 240 pm, was der Summe der Van der Waals-Radien von Wasserstoff entspricht. Eine Konformation mit beiden Silicium-Atomen ekliptisch zueinander ergäbe einen H-H-Abstand von 147 pm. Somit ist auch erklärbar, weshalb die Ringebenen S1-B1-C11-C12 und S2-B2-C21-C22 um 3.6° gegeneinander gekippt sind. Diese Unsymmetrie scheint auch die Ursache für die geringen, jedoch signifikanten Unterschiede in den NiB- [214.7(4) bzw. 210.7(7) pm] und BS- [190.6(7) bzw. 186.2(7) pm] Abständen zu sein. In beiden Ringen ist das Silicium-Atom um 69.2 pm (Si1) bzw. 73.1 pm (Si2) exocyclisch über der

S-B-C-C-Ebene angeordnet, die S-Si-C-Ebenen bilden einen Interplanarwinkel von 30.8 bzw. 32.9° . Die axialen Si-Methylgruppen stehen nahezu senkrecht auf den Ebenen der metallgebundenen Atome (88.1 bzw. 88.7°). Alle übrigen gefundenen Metall-Ring-Abstände liegen im üblichen Bereich vergleichbarer Ni- π -Komplexe. Die Abstände der Ringatome untereinander sind ähnlich denen in den C_3BN -Ringen¹² und in dem ebenfalls η^4 -gebundenen C_2BNSi -Eisentricarbonylkomplex¹³. Bei diesem steht das Silicium-Atom ebenfalls exocyclisch um 82.5 pm über der C_2BN -Ringebene, die zur CSiN-Ebene einen Interplanarwinkel von 39.1° bildet.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden bei striktem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt. Die Bestimmungen der C-, H-, Al-, B-, Co-, Cr-, Fe-, N-, Ni-, P-, Rh-, Ru-, S- und Si-Werte erfolgten bei der Firma Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

Geräte: DSC-Analysen: DuPont 1090 in Verbindung mit einer Vorrichtung für Einwaagen unter striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. — IR: Perkin-Elmer 297. — Massenspektren²⁰: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5 zur Bestimmung der Molmassen und Zerfallsspektren flüssiger und fester Verbindungen bzw. Verbindungsgemischen, EI-MS-Gasanalysen mit CEC-103. — 1H -NMR-Spektren²¹: Bruker WP 80 oder AM 200. — ^{11}B -NMR-Spektren²¹: Varian FT-NMR-Spektrometer XL 100-15 (32.1 MHz), ($C_2H_5)_2O$ -BF₃ als externer Standard. — ^{13}C -NMR-Spektren: Varian FT-NMR-Spektrometer XL 100-15 (52.2 MHz)²¹, Bruker WP 200 (50.3 MHz) und WM 300 (75.6 MHz), TMS extern. — ^{27}Al -NMR-Spektren²¹: Bruker WH 400 (104.3 MHz), Al(acac)₃ extern. — ^{29}Si -NMR-Spektren²²: Bruker WP 200 (39.8 MHz), TMS extern. — ^{31}P -NMR-Spektren²¹: Bruker WP 80 FT (32.4 MHz), H₃PO₄ extern. — Belichtungsapparat²³: Hg-Mittel-Hochdrucklampe HPK 125 W/L, Philips.

Edukte: A¹, B¹, [(CH₃)₃Si]₂S²⁴, Trimethylphosphan (TMP)²⁵, Methylentriphenylphosphoran MTPP²⁶, C₂H₅BCl₂²⁷, (9-BBN)₂²⁸, Na[(C₂H₅)₃BH]²⁹, (CH₃CN)₃Cr(CO)₃¹, C₅H₅Co(C₂H₄)₂^{1,30}, C₁₂H₁₈Ni³¹ und [(C₂H₄)₂RhCl]₂³² sind nach Literaturvorschrift hergestellt worden. — Bezogen wurden γ -Picolin (Fluka), γ -Picolin-N-oxid (Weyl), AlCl₃ (Riedel de Haën), [Al(C₂H₅)₃]₂ (Schering), Schwefel (Reininghaus), Fe(CO)₅, Fe₂(CO)₉, Ru₃(CO)₁₂ (Ventron). — Sämtliche Lösungsmittel und Flüssigkeiten (Pentan, Hexan, Toluol, Mesitylen, Tetrahydrofuran, Methanol, Acetylaceton, Eisessig) machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon als Schutzgas auf.

Dilithiumsulfid: 10.56 g (310 mmol) H₂S leitet man bei 0 bis $-10^\circ C$ über 362 ml 1.71 M Hexan-Lösung von Butyllithium (619 mmol). Li₂S fällt voluminös aus. Nach Filtrieren, Waschen mit Hexan und Trocknen (0.1 Torr) erhält man 13.5 g (95%) Li₂S.

Li₂S (45.9) Ber. Li 30.23 S 69.87
Gef. Li 28.50 S 69.01

Dinatriumsulfid: Die Lösung von 63.7 g (522 mmol) Na[(C₂H₅)₃BH] in 200 ml Toluol tropft man in 2.5 h zu 8.36 g (261 mmol) elementarem Schwefel (aus Toluol umkristallisiert) in 100 ml Toluol. Unter Temperaturanstieg auf ca. $30^\circ C$ werden 2.8 l H₂ frei. Nach 8 h Rühren bei $80-90^\circ C$ bilden sich insgesamt 5.49 l (94%) H₂. Nach Filtrieren, Waschen mit Pentan (Triethylboran!) und Trocknen bei ca. 0.1 Torr erhält man 18.49 g (91%) Na₂S.

Na₂S (78.0) Ber. S 41.10 Gef. S 42.65

Herstellung der Verbindungen **1a** und **b**

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-thiasilaborol (1a) aus **A** mit Li_2S : 5.86 g (25 mmol) **A** tropft man rasch zu 1.18 g (26 mmol) Li_2S in 40 ml Toluol, erhitzt ca. 4 h unter Rückfluß, filtriert von 1.95 g Feststoff (ber. 2.09 g LiCl) ab und engt bei 12 Torr ein. Nach 0.55 g Vorlauf vom Sdp. $20^\circ\text{C}/0.001$ Torr, enthaltend verschiedene Borane [$\delta(^{11}\text{B})$: 73.5 (24%), 50.0 (53%), 32.8 (23%)], erhält man 4.1 g (84%) farbloses, leicht bewegliches, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliches **1a** mit Sdp. $26-27^\circ\text{C}/0.001$ Torr; erstarrt beim Abkühlen bis ca. -120°C glasartig (DSC-Messung). — IR (Hexan): 1555 cm^{-1} (C=C). — Spektren vgl. Tab. 1, 2 und 4.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{BSSi}$ (198.2)

Ber. C 54.54 H 9.69 B 5.45 S 16.20 Si 14.18

Gef. C 54.74 H 9.81 B 5.29 S 16.01 Si 14.39

1a aus **A** mit Na_2S : 32.76 g (138 mmol) **A** tropft man in 30 min zu 10.71 g (137 mmol) Na_2S in 200 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 28°C), erhitzt ca. 30 h unter Rückfluß (Reaktionsverfolgen mit $^1\text{H-NMR}$), filtriert von 15.44 g Feststoff (ber. 16.0 g NaCl) ab, engt bei 14 Torr ein (Bad $\leq 60^\circ\text{C}$) und erhält 21.3 g (79%) **1a** vom Sdp. $30\% \text{C}/0.001$ Torr.

1a aus **A** mit Bis(trimethylsilyl)sulfid: 3.01 g (17 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$ und 3.96 g (17 mmol) **A** erhitzt man ca. 5 h auf $90-100^\circ\text{C}$. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei 14 Torr/Bad $\leq 40^\circ\text{C}$ destillieren 2.56 g (77%) **1a** vom Sdp. $30^\circ\text{C}/0.001$ Torr.

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-thiasilaborol (1b): 6.75 g (25 mmol) **B** tropft man rasch zu 1.21 g (26 mmol) Li_2S in 30 ml Toluol, erhitzt ca. 4 h unter Rückfluß, filtriert von 2.06 g Feststoff (ber. 2.12 g LiCl) ab und engt bei 12 Torr weitgehend ein. Nach 0.73 g (Sdp. ca. $23^\circ\text{C}/0.001$ Torr) [$\delta(^{11}\text{B})$: 73.8 (64%), 51.1 (36%)] destillieren 4.26 g (76%) farbloses, leicht bewegliches, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliches **1b** (Sdp. $36-38^\circ\text{C}/0.001$ Torr); 0.48 g Destillationsrückstand. — IR (Hexan): 1625, 1535 cm^{-1} (C=C). — Spektren vgl. Tab. 1, 3 und 5.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{BSSi}$ (224.3)

Ber. C 58.89 H 9.45 B 4.81 S 14.31 Si 12.53

Gef. C 58.72 H 9.30 B 4.99 S 14.18 Si 12.72

1b aus **B** mit Bis(trimethylsilyl)sulfid: 4.96 g (18.9 mmol) **B** und 5.0 g (28 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$ erhitzt man ca. 20 h auf ca. 120°C . Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile bei 14 Torr (Bad $\leq 50^\circ\text{C}$) destillieren 2.74 g (65%) **1b** mit Sdp. $54^\circ\text{C}/0.01$ Torr.

Komplexierung der Verbindungen **1a** und **b**

a) Mit Lewisäuren

1a-AlCl₃: Bei ca. -30°C wird die Suspension aus 19.5 g (9.8 mmol) **1a** und 1.32 g (9.9 mmol) AlCl_3 in 30 ml Hexan 10 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei $-30^\circ\text{C}/0.001$ Torr erhält man 2.94 g (90%) farbloses **1a-AlCl₃** vom Schmp. $48-51^\circ\text{C}$. — Spektren s. Tab. 1, 2 und 4.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{AlBCl}_3\text{SSi}$ (331.6)

Ber. C 32.59 H 5.77 Al 8.14 B 3.26 S 9.66 Si 8.46

Gef. C 31.70 H 5.50 Al 8.14 B 2.95 S 9.85 Si 8.85

1a wird mit der ca. 2-fachen Menge Triethylaluminium im analytischen Maßstab in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ vereinigt, danach enthält die Lösung Triethylboran ($\delta(^{11}\text{B})$: 86.6).

1a wird mit der ca. doppelten Menge Dichlorethylboran im analytischen Maßstab in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei Raumtemp. vereinigt; $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum der Lösung: $\delta = 73.4$ (**1a**) und 63.9 (EtBCl_2).

1a wird mit Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan) im Verhältnis ca. 2: < 1 im analytischen Maßstab in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei Raumtemp. ge-

löst, davon wird das $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum aufgenommen: $\delta = 73.6$ (**1a**) und 27.0.

b) Mit Lewisbasen

4-Methylpyridin-1a ($\gamma\text{-Pic-1a}$): Nach Vereinigen von 0.53 g (5.7 mmol) $\gamma\text{-Picolin}$ und 1.13 g (5.7 mmol) **1a** in 15 ml Toluol rührt man ca. 1 h bei Raumtemp. und entfernt dann das Toluol bei 12 Torr. Nach Trocknen (0.001 Torr) gewinnt man 1.45 g (87%) kristallines $\gamma\text{-Pic-1a}$ mit Schmp. 79°C . — Spektren s. Tab. 1, 2 und 4. — EI-MS: m/z (**1a**), 93 ($\gamma\text{-Pic}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{BNSSi}$ (291.3)

Ber. C 61.86 H 8.99 B 3.71 N 4.81 S 11.02 Si 9.65

Gef. C 61.79 H 8.80 B 3.95 N 4.99 S 10.89 Si 9.56

Trimethylphosphan-1a (TMP-**1a**): Nach Vereinigen von 1.07 g (5.4 mmol) **1a** und 1 ml TMP in 10 ml Toluol rührt man die farblose Lösung 2 h bei Raumtemp., entfernt alles Flüchtige bei ca. $20^\circ\text{C}/0.01$ Torr und erhält 1.38 g (93%) farbloses, leicht viskoses, äußerst oxidationsempfindliches TMP-**1a** (Sdp. $47^\circ\text{C}/0.01$ Torr). — EI-MS: m/z 198 (**1a**), 76 (TMP). — Spektren vgl. Tab. 2 und 4.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BPSSi}$ (274.3) Ber. C 52.53 H 10.28 B 3.94 P 11.30

Gef. C 52.49 H 10.31 B 3.86 P 11.45

4-Methylpyridin-N-oxid-1a (PNO-**1a**): 0.54 g (5.0 mmol) PNO gibt man zügig zu 0.99 g (5.0 mmol) **1a** in 20 ml Toluol. Unter Temperatursteigerung geht PNO sofort in Lösung. Nach ca. 1 h Rühren bei Raumtemp. kristallisiert PNO-**1a** aus der farblosen Lösung beim langsamen Abkühlen auf ca. -80°C aus: 1.20 g (78%) farbloses PNO-**1a** mit Schmp. 120°C (Zers.). — Spektren s. Tab. 2 und 4. — EI-MS: m/z 198 (**1a**), 109 (PNO).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{BNOSSi}$ (307.3)

Ber. C 58.64 H 8.53 B 3.51 N 4.56 S 10.45 Si 9.14

Gef. C 58.12 H 8.33 B 3.60 N 4.74 S 10.61 Si 9.19

Methyltriphenylphosphoran-1a (MTPP-**1a**): Die Lösung von 2.90 g (14.6 mmol) **1a** in 10 ml Toluol wird in 30 min mit 4.04 g (14.6 mmol) MTPP in 40 ml Toluol versetzt. Unter Temperaturanstieg auf ca. 28°C bildet sich eine gelbe Suspension mit wenig feinem Niederschlag. Nach ca. 2.5 h Rühren bei Raumtemp. ist das Gemisch nahezu farblos. Man filtriert vom Niederschlag ab, engt bei 14 Torr ein, trocknet bei 0.001 Torr und erhält 5.72 g (82%) farbloses MTPP-**1a** vom Schmp. 148°C . — MS: Nicht meßbar (Zers.). — Spektren vgl. Tab. 2 und 4.

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{BPSSi}$ (474.3)

Ber. C 70.87 H 7.64 B 2.27 P 6.52 S 6.75 Si 5.91

Gef. C 70.74 H 7.79 B 2.24 P 6.52 S 6.60 Si 5.84

c) π -Komplexierung mit Ligand-Übergangsmetall-Verbindungen α) Von **1a**

Tetracarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-thiasilaborol)chrom (2a): 1.23 g (6.2 mmol) **1a** und 1.61 g (6.2 mmol) Tris(acetonitril)triacarbonylchrom werden in 150 ml THF 6 h unter Rückfluß erhitzt. Die zunächst gelbe Suspension wird braun. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 12 Torr nimmt man den Rückstand in ca. 20 ml Pentan auf, filtriert von 0.36 g grauem, selbstentzündlichem Feststoff (element. Chrom?) ab und engt bei 12 Torr ein. Aus dem dunkelbraunen, klebrigen Rückstand lassen sich bei ca. $70^\circ\text{C}/0.001$ Torr 0.30 g (13%) orangebraunes, wachsartiges **2a** sublimieren. — IR (Hexan): 2020 cm^{-1} , 1970, 1940, 1920 (CO). — Weitere Spektren s. Tab. 1, 2 und 4.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{BCrO}_4\text{SSi}$ (362.2)

Ber. C 43.10 H 5.28 B 2.98 Cr 14.35 S 8.85 Si 7.75

Gef. C 43.28 H 5.19 B 3.08 Cr 14.20 S 8.80 Si 7.90

Tricarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-thiasilaborol)eisen (**3a**): 2.62 g (13.4 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 2.81 g (14.1 mmol) **1a** entwickeln beim 4stdg. Belichten in 150 ml THF 540 Nml (90%) CO. Man filtriert von wenig Niederschlag ab, entfernt das Lösungsmittel bei 14 Torr und erhält 2.23 g (49%) dunkelrotes, öliges **3a** (Sdp. ca. 70°C/0.001 Torr), das bei ca. 0°C langsam kristallisiert [Schmp. 32°C (DSC)]. — IR (THF): 2030, 1970 cm^{-1} (CO). — Weitere Spektren vgl. Tab. 1, 2 und 4.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BFeO}_3\text{SSi}$ (338.1) Ber. C 42.62 H 5.66 Fe 16.51
Gef. C 42.60 H 5.76 Fe 16.40

Tricarbonyl(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-thiasilaborol)ruthenium (**4a**): Beim Erhitzen von 0.90 g (4.5 mmol) **1a** und 0.88 g (1.4 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 15 ml siedendem Mesitylen entwickeln sich in 3 h 106 ml (4.74 mmol) CO. Nach Abfiltrieren von wenig Ungelöstem engt man bei 40°C/0.001 Torr ein und erhält 1.20 g (76%) orangegelbes, leicht viskoses **4a** (Sdp. ca. 75°C/0.001 Torr). — IR (Hexan): 2055 cm^{-1} , 1990, 1965, 1955 (CO). — Spektren s. Tab. 1, 2 und 4.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{BO}_3\text{RuSSi}$ (383.3)
Ber. C 37.60 H 4.99 B 2.82 Ru 26.36 S 8.36 Si 7.32
Gef. C 37.20 H 4.83 B 2.92 Ru 26.86 S 8.60 Si 7.46

(η^5 -Cyclopentadienyl)(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-thiasilaborol)cobalt (**5a**): 0.57 g (3.16 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und 0.76 g (3.85 mmol) **1a** entwickeln in 10 ml Toluol bei Raumtemp. sehr langsam, bei 60°C in 45 min, 95.9 ml (68%) Ethen. Man filtriert von wenig Schwebstoffen ab, engt bei 14 Torr ein und erhält 0.70 g (69%) dunkelgrünes, viskoses **5a** (Sdp. 65°C/0.001 Torr). — Spektren s. Tab. 1, 2 und 4.

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{BCoSSi}$ (322.2) Ber. C 52.20 H 7.51 Co 18.28
Gef. C 52.28 H 7.40 Co 18.28

Dimeres (η^4 -4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-thiasilaborol)rhodiumchlorid (**6a**)₂: 0.53 g (1.36 mmol) $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ und 0.70 g (3.53 mmol) **1a** werden bei -78°C in 10 ml Toluol vereinigt. Beim Erwärmen bis Raumtemp. (ca. 30 min) entweichen 89.1 ml (73%) C_2H_4 . Nach Abfiltrieren von wenig Schwebstoffen engt man bei 0.001 Torr ein, nimmt in Pentan auf und filtriert erneut von wenig Schwebstoffen ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 10 Torr und Trocknen (ca. 40°C/0.001 Torr) erhält man 0.63 g (69%) dunkelrotes, kristallines (**6a**)₂, das bei 38–39°C braunschwarz wird; Schmp. 76–77°C (Zers.) (DSC). — Spektren s. Tab. 1, 2 und 4.

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{Rh}_2\text{S}_2\text{Si}_2$ (673.3)
Ber. C 32.11 H 5.69 B 3.21 Cl 10.53 Rh 30.57 S 9.52 Si 8.34
Gef. C 32.36 H 5.26 B 3.18 Cl 10.55 Rh 30.61 S 9.51 Si 8.30

Bis(η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-thiasilaborol)-nickel (**7a**): 0.55 g (2.5 mmol) (Cyclododecatrien)nickel und 3.0 g (15 mmol) **1a** rührt man ca. 6 h bei 45–50°C, wobei aus der dunkelroten eine rotbraune Lösung gebildet wird. Man filtriert von wenig Niederschlag ab, entfernt überschüssiges **1a** bei 0.001 Torr und destilliert bei 0.001 Torr/Bad 110–120°C 0.85 g (75%) dunkelrotes, hochviskoses **7a** ab; *meso*-**7a** aus Pentan bei ca. -78°C, Schmp. 89°C. — Spektren s. Tab. 1, 2 und 4; Röntgenstrukturanalyse von *meso*-**7a** vgl. Abb. 1 und 2.

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{NiS}_2\text{Si}_2$ (455.1) Ber. C 47.50 H 8.41 Ni 12.90
Gef. C 47.40 H 8.50 Ni 13.05

β) Von **1b**

Tricarbonyl(3,4,5,1- η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-thiasilaborol)eisen (**3b**) aus **1b** und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im UV-Licht: Beim UV-Belichten (Apparatur vgl. Lit.²³) von 1.04 g (4.63 mmol) **1b** und 0.90 g (4.59 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 150 ml THF bilden

sich in ca. 4.5 h 199.5 ml (97%) CO. Nach Entfernen des THF bei 12 Torr wird der Rückstand in Pentan aufgenommen. Es wird von wenig Niederschlag abfiltriert und bei -78°C kristallisiert: 1.05 g (63%) orangefarbenes **3b** mit Schmp. 100°C (DSC) (Zers. in Mesitylen $\geq 150^\circ\text{C}$). — IR (Paraffin): 2040 cm^{-1} , 1980, 1950, (CO), 1625, 1610 (C=C). Spektren s. Tab. 1, 3 und 5.

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BFeO}_2\text{SSi}$ (364.1)
Ber. C 46.18 H 5.81 B 2.96 Fe 15.33 S 8.80 Si 7.71
Gef. C 46.80 H 5.95 B 2.86 Fe 15.08 S 8.64 Si 7.85

Erhitzen von 1b mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: Bei ca. 120°C erfolgt beim Erhitzen eines Gemisches äquimolarer Mengen **1b** und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ rasche Abspaltung von CO und Bildung eines Eisenspiegels (Fe-Späne am Rührer). Ein Fe-**1b**-Komplex ist nur in Spuren nachzuweisen.

Tricarbonyl(3,4,5,1- η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-isopropenyl-1,2,5-thiasilaborol)ruthenium (**4b**): 1.62 g (7.2 mmol) **1b** und 1.17 g (1.8 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 20 ml Mesitylen entwickeln bei 130–140°C in 4.5 h 123 ml CO. Nach Abfiltrieren von wenig Schwebstoffen entfernt man Lösungsmittel und überschüssiges **1b** bei 0.001 Torr/Bad bis 50°C und sublimiert anschließend 1.69 g (76%) orangefarbenes, wachsartiges **4b** bei 65–75°C/0.001 Torr. — IR (Nujol): 2050 cm^{-1} , 1995, 1980 (CO), 1610 (C=C).

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{BO}_3\text{RuSSi}$ (409.4)
Ber. C 41.07 H 5.17 B 2.64 Ru 24.68 S 7.83 Si 6.86
Gef. C 40.74 H 5.38 B 2.71 Ru 24.78 S 7.68 Si 6.73

(η^5 -Cyclopentadienyl)(3,4,5,1- η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-2,2-dimethyl-3-isopropenyl-1,2,5-thiasilaborol)cobalt (**5b**) und (η^5 -Cyclopentadienyl)(4,3,3',3''- η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-thiasilaborol)cobalt (**5'b**): Bei Raumtemp. entwickeln sich aus dem Gemisch von 0.48 g (2.66 mmol) (Cyclopentadienyl)-bis(ethen)cobalt und 0.62 g (2.76 mmol) **1b** in 15 ml Toluol sehr langsam, bei 50–60°C in 2 h, 107 ml (90%) C_2H_4 . Die anfangs dunkelbraune Lösung färbt sich grün. Nach Abfiltrieren von wenig Schwebstoffen engt man i. Vak. ein, nimmt in wenig Pentan auf und filtriert nochmals von wenig Festprodukt ab. Nach Entfernen des Pentans i. Vak. sublimieren bei ca. 60°C/0.001 Torr 0.60 g (65%) dunkelgrünes, wachsartiges **5b/5'b**-Gemisch (ca. 19:1, z. B. C^x in Tab. 5). — IR (Paraffin): 1620 cm^{-1} . — Weitere Spektren s. Tab. 1, 3 und 5.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{BCoSSi}$ (348.3)
Ber. C 55.15 H 7.52 B 3.10 Co 16.91 S 9.20 Si 8.06
Gef. C 55.50 H 7.40 B 3.16 Co 16.66 S 9.32 Si 7.92

Bis(3,4,5,1- η^4 -4,5-diethyl-2,5-dihydro-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1,2,5-thiasilaborol)nickel (**7b**): 0.68 g (3.1 mmol) (Cyclododecatrien)nickel (CDT-Ni) und 3.73 g (16.6 mmol) **1b** rührt man 4 h bei Raumtemperatur. Es bilden sich wenig feiner Niederschlag und Ni-Spiegel. Überschüssiges **1b** und CDT entfernt man bei 0.001 Torr, nimmt den Rückstand in wenig Pentan auf und filtriert wenig Schwebstoffe ab. Die Kristallisation bei ca. -78°C liefert 0.65 g (42%) dunkelrotes, kristallines **7b** vom Schmp. 110–111°C (Zers.). — IR (Paraffin): 1660 cm^{-1} (C=C). — Spektren s. Tab. 1, 3 und 5.

$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{NiS}_2\text{Si}_2$ (507.2)
Ber. C 52.09 H 8.34 B 4.26 Ni 11.57 S 12.64 Si 11.07
Gef. C 51.98 H 8.54 B 4.32 Ni 11.50 S 12.52 Si 10.88

Reaktionen von **1a** mit hydroxyhaltigen Verbindungen

a) *Mit Methanol*: (*Z*)-3-(Ethylmethoxyboryl)-2-(methoxydimethylsilyl)-2-penten (**8a**): 0.78 g (24 mmol) Methanol pipettiert man zu 4.81 g (24 mmol) **1a**. Unter leichtem Aufschäumen (H_2S) werden ca. 30°C erreicht. Nach 1 h Rühren bei 50–60°C erhält man ein äquimolares Gemisch von **1a** und **8a** ($^1\text{H-NMR}$). Bei Zugabe von weiteren 0.78 g (24 mmol) Methanol wird weiteres H_2S frei (Tem-

peraturanstieg bis ca. 32°C). Beim Destillieren erhält man 4.98 g (90%) farbloses, leicht bewegliches **8a** (Sdp. 30–35°C/0.001 Torr). – Spektren vgl. Lit.¹⁾

b) Mit Eisessig: Dimethyl[(E)-2-penten-2-yl]silanthiol (**11a**) und Bis(acetoxy)diethylidiboroxan (**12**): 1.78 g (30 mmol) Eisessig tropft man rasch zu 2.93 g (15 mmol) **1a** in 25 ml Pentan (Temperaturanstieg bis ca. 25°C). Nach 5 h Rühren unter Rückfluß kühlt man langsam auf –78°C ab. Dabei fallen würfelförmige (**12**) und nadelförmige Kristalle (Ac₂O) aus. Nach Abhebern der Pentanlösung, Waschen der Kristalle mit kaltem Pentan und Trocknen bei 12 Torr erhält man bei 0.001 Torr als Destillat 0.57 g (75%) Acetanhydrid (GC, IR) und als Rückstand 1.39 g (88%) **12** (Schmp. 104–106°C; DSC: 106°C)³³⁾. Die vereinigten Pentanlösungen werden bei 12 Torr eingeengt. Man erhält nach Umkondensieren bei 20 C/0.1 Torr 1.94 g (82%) farbloses **11a**. – IR (Hexan): 1619 cm⁻¹ (C=C), 1710 (SH?). – EI-MS: *m/z* (%) 160 (M⁺, 1), 145 (28), 126 (100), 111 (53), 91 (100), 75 (42), 59 (21), 41 (28). – ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren vgl. Tab. 2 und 4.

C₇H₁₆SSi (160.5) Ber. C 52.43 H 10.04 S 20.01 Si 17.52
Gef. C 52.66 H 10.36 S 19.96 Si 17.02

c) Mit Acetylaceton: 4,5-Diethyl-2,5-dihydro-2,2,3-trimethyl-1,2,5-oxasilaborol (**9a**) und 4-Hydroxy-3-penten-2-thion³⁴⁾ (**10**) aus **1a** und Acetylaceton (1:1): Bei Zugabe von 1.55 g (15.5 mmol) Acetylaceton [$\delta^1\text{H}$ (OHO): 12.24] zu 3.07 g (15.5 mmol) **1a** färbt sich das Gemisch unter Temperaturanstieg gelb. Nach 3 h Rühren bei 80°C erhält man beim Destillieren 4.16 g orangegelbes flüssiges Gemisch (Sdp. 22°C/0.001 Torr; ca. 60°C/14 Torr) von **9a** und **10** [$\delta^1\text{H}$ (OHS): 11.54] neben wenig braunem viskosem Rückstand. – GC/MS (Destillat): *m/z* 182 (**9a**)¹⁾; *m/z* (**10**): 116 (M⁺, 32% rel. Int.), 101 (35), 73 (10), 59 (11), 43 (100).

10 aus **1a** und Acetylaceton (2:1): Aus 2.2 g (11.1 mmol) **1a** und 0.56 g (0.56 mmol) Acetylaceton erhält man nach 1 h bei 60°C (rotbraune Lösung) i. Vak. eine gelbe Flüssigkeit (mit 10, MS) vom Sdp. 20–35°C/0.01 Torr [$\delta^1\text{B}$: 74 (**1a**), 51.1 (**9a**) im Verhältnis ca. 1:1] und wenig dunkelbraunen, viskosen Rückstand.

CAS-Registry-Nummern

1a: 112400-67-6 / **1a**-AlCl₃: 112400-54-1 / γ -Pic-**1a**: 112400-55-2 / PNO-**1a**: 112400-57-4 / TMP-**1a**: 112400-56-3 / MTPP-**1a**: 112400-58-5 / **1b**: 112400-68-7 / **2a**: 112400-59-6 / **3a**: 112400-60-9 / **3b**: 112400-62-1 / **4a**: 112400-61-0 / **4b**: 112400-63-2 / **5a**: 112421-63-3 / **5b**: 112421-65-5 / **5'b**: 112400-64-3 / (**6a**)₂: 112421-64-4 / *rac*-**7a**: 112400-66-5 / *meso*-**7a**: 112457-72-4 / **7b**: 112400-65-4 / **8a**: 111869-86-4 / **9a**: 88636-30-0 / **10** (4-Thioxo-2-pentanone): 14660-20-9 / **11a**: 112400-69-8 / **12**: 111849-46-8 / A: 107098-30-6 / B: 111869-84-2 / Li₂S: 12136-58-2 / Na₂S: 1313-82-2 / [(CH₃)₃Si]₂S: 3385-94-2 / (CH₃CN)₂Cr(CO)₂: 16800-46-7 / Fe(CO)₅: 13463-40-6 / Ru₃(CO)₁₂: 15243-33-1 / C₃H₅Co(C₂H₄)₂: 69393-67-5 / [(C₂H₄)₂RhCl]₂: 12081-16-2 / C₁₂H₁₈Ni: 39330-67-1 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4 / Acetylaceton: 123-54-6

¹⁾ 80. Mitteilung über Borverbindungen; 79. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 597.

²⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 669.

³⁾ W. Siebert, Organobor-Schwefel-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. XIII/3a, Ed. R. Köster, S. 853ff. Thieme, Stuttgart 1982.

⁴⁾ ^{4a)} H. Nöth, H. Fußstetter, H. Pommerening, T. Taeger, *Chem. Ber.* **113** (1980) 342. – ^{4b)} K. Hennemuth, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489** (1982) 147. – ^{4c)} Vgl. Lit.³⁾, S. 879.

⁵⁾ ^{5a)} Vgl. Lit.³⁾, S. 880, 887–889. – ^{5b)} Vgl. Lit.³⁾, S. 882, 884, 889. – ^{5c)} Vgl. Lit.³⁾, S. 882. – ^{5d)} W. Siebert, E. Gast, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **23** (1970) 329. – ^{5e)} W. Haubold, A. Gemmler, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3352. – ^{5f)} W. Haubold, U. Kraatz, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1083.

⁶⁾ ^{6a)} Vgl. Lit.³⁾, S. 888. – ^{6b)} Vgl. Lit.³⁾, S. 889. – ^{6c)} Vgl. Lit.³⁾, S. 890.

⁷⁾ R. Köster, G. Seidel, *Z. Naturforsch., Teil B.* **43** (1988), im Druck.

⁸⁾ R. Köster, W. Schüller, unveröffentlichte Versuche 1986.

⁹⁾ ^{9a)} R. Köster, Zwitterionische Organobor(4)-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b, Ed. R. Köster, S. 745, Thieme, Stuttgart 1983. – ^{9b)} W. Kiegel, D. Manninga, *Pharmazie* **38** (1983) 131.

¹⁰⁾ ^{10a)} G. Schmid, R. Köster, Organobor-Übergangsmetall- π -Komplexe, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c, Ed. R. Köster, S. 55ff., 62ff., Thieme, Stuttgart 1984. – ^{10b)} J. Edwin, W. Siebert, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **282** (1985) 297. – ^{10c)} U. Zenneck, L. Suber, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **119** (1986) 971.

¹¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52711, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹²⁾ ^{12a)} G. Schmid, S. Amirkhalili, U. Höhner, D. Kampmann, R. Boese, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3830. – ^{12b)} G. Schmid, D. Kampmann, U. Höhner, D. Bläser, R. Boese, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1052. – ^{12c)} Vgl. Lit.^{10a)}, S. 79.

¹³⁾ ^{13a)} R. Köster, G. Seidel, G. Schmid, S. Amirkhalili, R. Boese, *Chem. Ber.* **115** (1982) 738. – ^{13b)} Vgl. Lit.^{10a)}, S. 78. – ^{13c)} Vgl. Lit.^{10a)}, S. 74.

¹⁴⁾ ^{14a)} R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **94** (1982) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 207. – ^{14b)} Vgl. Lit.^{10a)}, S. 78/9.

¹⁵⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, R. Boese, Manuskript in Vorbereitung.

¹⁶⁾ ^{16a)} B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c, Ed. R. Köster, S. 377–611, Thieme, Stuttgart 1984. – ^{16b)} H. Nöth, B. Wrackmeyer, NMR Spectroscopy of Boron Compounds, in *NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 14, Springer, Heidelberg 1978.

¹⁷⁾ ^{17a)} MO-Behandlung nach Pople und Santry: J. A. Pople, D. P. Santry, *Mol. Phys.* **8** (1964) 1. – ^{17b)} Konzept der Hybridisierung: H. A. Bent, *Chem. Rev.* **61** (1961) 275.

¹⁸⁾ H. Marsmann, ²⁹Si NMR Spectroscopic Results, in *NMR Basic Principles and Progress*, Bd. 17. S. 122 ff., Springer Heidelberg 1981.

¹⁹⁾ ^{19a)} W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **27** (1981) 22. – ^{19b)} R. Diamond, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **25** (1969) 43. – ^{19c)} G. M. Sheldrick, SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten, Universität Göttingen 1981, Rev. 4.1 (1983).

²⁰⁾ MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.

²¹⁾ NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.

²²⁾ Messungen im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München.

²³⁾ Vgl. H.-D. Scharf, J. Fleischhauer, J. Aretz, Apparative Hilfsmittel – Allgemeines zur Ausführung photochemischer Reaktionen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/5a, S. 41 ff., Thieme, Stuttgart 1975.

²⁴⁾ ^{24a)} M. Field, W. Sundermeyer, O. Glemser, *Chem. Ber.* **97** (1964) 620. – ^{24b)} S. Pawlenko, Organosilicium-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/5, S. 216, Thieme, Stuttgart 1980.

²⁵⁾ TMP aus P(OC₆H₅)₃ mit CH₃MgCl nach W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **4** (1974) 149.

²⁶⁾ H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vornberger, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1084.

²⁷⁾ R. Köster, M. A. Graßberger, *Liebigs Ann. Chem.* **719** (1968) 169.

²⁸⁾ R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 147.

²⁹⁾ P. Binger, R. Köster, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 137.

³⁰⁾ K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* **19** (1981) 97, dort S. 114.

³¹⁾ B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **699** (1966) 1.

³²⁾ R. B. King, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 528.

³³⁾ ^{33a)} B. M. Mikhailov, T. A. Shchegoleva, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1959** 1393; engl. 1345 [*Chem. Abstr.* **54** (1960) 1266]. – ^{33b)} Vgl. Lit.³⁾, S. 828. – ^{33c)} Vgl. Lit.¹⁾.

³⁴⁾ ^{34a)} F. Duus, J. W. Anthonsen, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **31** (1970) 40. – ^{34b)} J. Voss, Thioketone, in *Methoden der Organischen Chemie*, (Houben-Weyl), 4. Aufl., Erweiterungs- und Folgebände, Ed. D. Klamann, Bd. 11, S. 228 Thieme, Stuttgart 1985.