

9-(Organothio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonane – Herstellung und Charakterisierung¹⁾

Roland Köster^{**}, Günter Seidel^a und Roland Boese^b

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

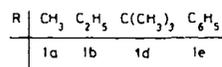
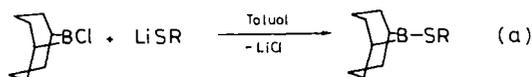
Eingegangen am 14. Dezember 1987

Die 9-RS-9-BBN-Verbindungen [R = CH₃ (**1a**), C₂H₅ (**1b**), CH(CH₃)₂ (**1c**), C(CH₃)₃ (**1d**), C₆H₅ (**1e**), –CH₂CH₂– (**1f**)] werden aus 9-Cl-9-BBN mit LiSR (**1a**, **b**, **d**, **e**) oder aus (9-BBN)₂ mit HSR (**1c**, **f**) hergestellt. Sämtliche 9-RS-9-BBN-Verbindungen sind in Lösung bei Raumtemperatur monomer (¹¹B-NMR). Die α-C- und β-C-Resonanzen des C₈H₁₄B-Bicyclus sind in den ¹³C-NMR-Spektren von **1a**–**c** und **f** bei bzw. unterhalb Raumtemperatur in jeweils zwei Sätze aufgespalten (behinderte Rotation um die BS-Bindung). Vom festen Dimeren (**1a**)₂ liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor. Die gemischten Dimeren **1a**-9-BBN und **1b**-9-BBN bilden sich in Lösung aus **1a** bzw. **1b** mit (9-BBN)₂ (MS, ¹¹B-NMR-Spektren). (**1a**)₂ reagiert mit AlCl₃, Pyridin oder Trimethylphosphan unter Bildung der kristallisierten 1:1-Additionsverbindungen **1a**-AlCl₃, **Py-1a** bzw. **TMP-1a**.

Bei Untersuchungen über die Chemie von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan-Verbindungen^{1–4)} interessieren wir uns auch für Herstellungsmethoden, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der 9-(Organothio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-RS-9-BBN). Von diesen Verbindungen war bisher nur 9-(Methylthio)-9-BBN (**1a**) aus 9-Brom-9-BBN mit Pb(SCH₃)₂ hergestellt worden⁵⁾.

Außer aus den Halogen-organoboranen⁶⁾ gewinnt man Diorgano(organothio)borane R₂BSR' auch aus Trialkylboranen⁷⁾ oder Organodiboranen^{(6)⁸⁾}. Auf 9-BBN-Verbindungen sind diese Methoden noch nicht angewandt worden.

9-(Methylthio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (**1a**) haben wir aus 9-Chlor-9-BBN mit Lithiummethylsulfid in Toluol nach Gl. (a) quantitativ hergestellt. Reines farbloses **1a** ist in Toluol bei Raumtemperatur monomer, liegt aber nach Abkühlen auf –20°C in Lösung aufgrund des ¹¹B-NMR-Signals (8 ppm) teilweise dimer vor. Festes **1a** ist über μ-Methylthiobrücken assoziiert und liegt als (**1a**)₂ dimer vor; vgl. hierzu die Molekülstruktur in Abb. 1.



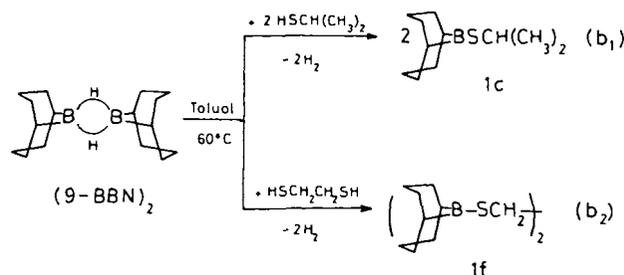
9-(Ethylthio)-9-BBN (**1b**) läßt sich aus 9-Chlor-9-BBN mit Lithiummethylsulfid in Toluol mit hoher Ausbeute gewinnen

9-(Organothio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonanes – Preparation and Characterization¹⁾

The 9-RS-9-BBN compounds [R = CH₃ (**1a**), C₂H₅ (**1b**), CH(CH₃)₂ (**1c**), C(CH₃)₃ (**1d**), C₆H₅ (**1e**), –CH₂CH₂– (**1f**)] are prepared from 9-Cl-9-BBN with LiSR (**1a**, **b**, **d**, **e**) or from (9-BBN)₂ with HSR (**1c**, **f**). All 9-RS-9-BBN compounds are monomeric in solution at room temperature (¹¹B NMR). At or below room temperature two sets of signals for the α-C- and β-C atoms of the C₈H₁₄B bicyclic ring are observed in the ¹³C-NMR spectra of **1a**–**c** and **f** (hindered rotation around the BS bond). (**1a**)₂ is a dimer in the solid state (X-ray analysis). The mixed dimers **1a**-9-BBN and **1b**-9-BBN are formed in solution from **1a** or **1b** with (9-BBN)₂ (MS, ¹¹B NMR). (**1a**)₂ reacts with AlCl₃, pyridine, or trimethylphosphane to form the crystalline 1:1-addition compounds **1a**-AlCl₃, **Py-1a**, and **TMP-1a**, respectively.

[vgl. Gl. (a)]. Es ist bei Raumtemperatur in Lösung wie **1a** monomer (¹¹B-NMR). **1b** läßt sich in fester Form mit Schmp. 64–66°C isolieren und ist vermutlich wie (**1a**)₂ als (**1b**)₂ assoziiert.

Das in Lösung monomere 9-(Isopropylthio)-9-BBN (**1c**) erhält man aus (9-BBN)₂ mit 2-Propanthiol in Toluol bei ca. 60°C unter H₂-Abspaltung nach Gl. (b₁) mit guter Ausbeute. Eine DSC-Messung ergibt, daß das bei Raumtemperatur flüssige **1c** nach Abkühlen auf ca. –140°C beim langsamen Erwärmen bei ca. –67°C Wärme abgibt (Dimerisierung?) und dann bei ca. –22°C praktisch die gleiche Wärmemenge wieder aufnimmt (Dissoziation?).



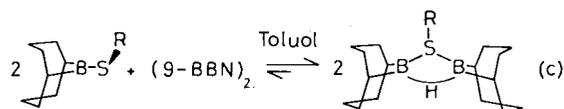
Monomeres 9-(*tert*-Butylthio)-9-BBN (**1d**) läßt sich aus 9-Chlor-9-BBN mit Lithium-*tert*-butylsulfid in Toluol mit guter Ausbeute nach Gl. (a) herstellen. Das bei Raumtemperatur flüssige **1d** dimerisiert beim Abkühlen und Wiedererwärmen nicht (DSC-Messung). Beim mehrstündigen Erhitzen von (9-BBN)₂ und 1,1-Dimethylethanthiol in Toluol auf

ca. 70°C wird kein Wasserstoff abgespalten. **1d** ist daher nach Gl. (b₁) nicht zugänglich.

Demgegenüber konnten wir das feste 1,2-Bis(1,5-cyclooctandiylborylthio)ethan (**1f**) aus (9-BBN)₂ und 1,2-Ethandithiol in Toluol nach kurzem Erwärmen auf maximal 50°C unter Wasserstoff-Entwicklung mit 92% Ausbeute nach Gl. (b₂) gewinnen. In Toluol gelöstes **1f** ist aufgrund des ¹¹B-NMR-Spektrums (vgl. Tab. 2) wie die Verbindungen **1a–c** auch intramolekular nicht assoziiert.

Reines 9-(Phenylthio)-9-BBN (**1e**) erhält man in Benzol nach Gl. (a) aus 9-Chlor-9-BBN mit Lithiumphenylsulfid mit 92% Ausbeute. Das i. Vak. unzersetzt destillierbare **1e** ist bei Raumtemperatur flüssig und assoziiert aufgrund der DSC-Messung beim Abkühlen nicht.

Vermischt man in Toluol 2 mol **1a** (^{δ¹¹B}: 74.5) und 1 mol (9-BBN)₂ (^{δ¹¹B}: 27), so erhält man nach kurzem Erwärmen eine Lösung, in der ein zusätzliches ¹¹B-NMR-Signal bei ca. 2 ppm auftritt. Wir ordnen das relativ stark abgeschirmte Bor-Atom im Verein mit dem Massenspektrum des Gemischs (vgl. Tab. 1) dem Mischdimer **1a-9-BBN** mit 4fach koordinierten Bor-Atomen zu. Im Gegensatz zu den stabileren, Struktur-identifizierten Mischdimeren aus 9-BBN-Molekül und 9-(Acyloxy)-9-BBN⁹⁾ bzw. 9-Amino-9-BBN-Verbindungen^{2,10)} steht das nach Gl. (c) gebildete **1a-9-BBN** in Toluol bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit **1a** und (9-BBN)₂.



R=CH₃: **1a**

1a-9-BBN

R=C₂H₅: **1b**

1b-9-BBN

Das in Toluol gelöste äquimolare Gemisch aus festem (**1b**)₂ und (9-BBN)₂ reagiert wie das (**1a**)₂/(9-BBN)₂-Gemisch. ¹¹B-NMR-spektroskopisch läßt sich in Toluol ein Gemisch aus **1b**, (9-BBN)₂ und dem Mischdimer **1b-9-BBN** (MS) nachweisen (vgl. Tab. 1, 2).

Der Anteil an **1a-9-BBN** bzw. **1b-9-BBN** nimmt mit Vergrößerung des Alkyl-Rests im Gleichgewicht mit **1a** bzw. **b** und (9-BBN)₂ deutlich ab. Äquimolare Mengen (**1a**)₂ bzw. (**1b**)₂ und (9-BBN)₂ liefern bei Raumtemperatur in Toluol ca. 70% **1a-9-BBN**, jedoch nur ca. 40% **1b-9-BBN**. Die Verbindungen **1c–e** bilden mit dem 9-BBN-Molekül keine massenspektrometrisch oder ¹¹B-NMR-spektroskopisch nachweisbaren Mischassoziate.

1a reagiert in Toluol mit Aluminiumtrichlorid unter Bildung der festen 1:1-Additionsverbindung **1a-AlCl₃**. Mit Pyridin (Py) oder Trimethylphosphan (TMP) erhält man in Toluol die ebenfalls kristallisierten Verbindungen Py-**1a** bzw. TMP-**1a**.

Die Verbindungen **1a–f** eignen sich zur Übertragung von Organothio-Gruppen auf Carbonyl- und Acetal-Verbindungen. Unter milden Bedingungen erhält man S-Acetale. Über Reaktionen von **1a–f** mit Benzaldehyd, Benzophenon, 2-Cyclohexanon, Cyclohexenepoxid, 1,3-Dioxan u.a. werden wir später berichten.

Massenspektren und NMR-Daten

In Tab. 1 findet man Auszüge aus den Massenspektren der 9-(Organothio)-9-BBN-Verbindungen.

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren der Verbindungen (**1a**)₂–**1f**

Verbindung		Gef. m/z (% rel. Intensität)		
Nr.	Molmasse	M ⁺	Basispeak	Weitere charakteristische Bruchstückmassen
(1a) ₂	168.1 (Monomer)	168 (65)	41	153 (5), 140 (9), 126 (33), 120 (67), 91 (59), 67 (64)
(1b) ₂	182.1 (Monomer)	182	182	153 (28), 140 (28), 120 (62), 41 (28)
1c	196.2	196 (18)	43	153 (31), 120 (23), 67 (31), 41 (87)
1d	210.2	210 (>1)	57	178 (>1), 154 (8), 41 (34)
1e	230.2	230 (65)	108	121 (23), 120 (23), 110 (49), 93 (24), 77 (41)
1f	334.2	334 (65)	121	223 (19), 214 (19), 93 (66), 79 (46), 57 (38), 41 (45)
1a-9-BBN	290	290 (1)	n.b.	n.b.
		im Gemisch mit 1a (168) und (9-BBN) ₂ (244)		
1b-9-BBN	304			im Gemisch mit 1b (182) und (9-BBN) ₂ (244)

Die Verbindungen **1a–f** haben jeweils einen M⁺-Peak mit hoher (**1a, b, e, f**) bzw. niedriger (**1c, d**) Intensität. Bei **1b** ist M⁺ auch Basispeak. Der massenspektrometrisch beobachtete M⁺-Peak von **1a-9-BBN** (m/z 290) dient zum Nachweis des Mischassoziate im Gemisch mit **1a** und (9-BBN)₂. Eine charakteristische Bruchstückmasse von **1a–c** ist m/z 153, die dem Bruchstück C₈H₁₄BS zuzuordnen ist. Bei **1d** tritt m/z 154 für C₈H₁₄BSH auf. Das Massenspektrum von **1e** enthält keine S-haltigen Bruchstückmassen. Aus **1e** wird offensichtlich der C₆H₅S-Rest (109) abgespalten. Außer der Bruchstückmasse m/z 121 tritt bei **1e** der Basispeak m/z 108 für C₈H₁₂ (?) auf, was auf die Abspaltung von C₆H₅SBH₂ (122) aus **1e** (230) hinweist.

In Tab. 2 sind die ¹H-, ¹¹B- und ¹³C-NMR-Spektren der 9-(Organothio)-9-BBN-Verbindungen zusammengestellt.

Die ¹H-NMR-Signale entsprechen der Erwartung. Aus den ¹¹B-Resonanzen im Bereich von 74–78 ppm ergibt sich, daß **1a–f** in Benzol-Lösung bei Raumtemperatur monomer sind. Beim Abkühlen auf –20°C tritt in Toluol das ¹¹B-NMR-Signal bei 8.1 ppm (**1a**)₂ auf. Relativ stark abgeschirmte Bor-Atome im Bereich von 2.1–2.3 ppm sind bei den beiden Mischdimeren **1a-9-BBN** und **1b-9-BBN** zu beobachten.

Die ¹³C-NMR-Spektren der in Toluol monomeren **1a** und **b** bestehen bei Raumtemperatur aus jeweils zwei Signalsätzen für die α-C- und β-C-Atome des C₈H₁₄B-Bicyclus. Erwärmt man **1a** in Toluol auf ca. 80°C, so koaleszieren die α-C- und β-C-NMR-Signale zu jeweils einem Signal.

Tab. 2. NMR-Daten der 9-(Organothio)9-borabicyclo[3.3.1]nonane (n. b. = nicht bestimmt)

Verbindung		¹ H-NMR-Daten (200 MHz)		¹¹ B-NMR-Daten (64.2 MHz)		¹³ C-NMR-Daten (75.5 MHz)				
		δ ¹ H (ppm) (in C ₆ D ₆)		LM	δ ¹¹ B (ppm)	LM	δ ¹³ C (ppm)			
Nr.	Schmp.[°C]	H(C ₈ H ₁₄)	sonstige	(20 °C)	(h _{1/2} in Hz)	(20 °C)	α C [br]	β C	γ C	sonstige
<u>1a</u> ₂	[109-111]	1.81; 1.33	1.82	C ₆ D ₆	74.5 (380)	C ₆ D ₆	30.0; 26.0	33.9; 33.4	23.6	10.7(SCH ₃)
				C ₇ D ₈ (-20°C)	8.1	-	-	-	-	-
				-	-	C ₇ D ₈ (+80°C)	28.5	34.0	23.7	10.7(SCH ₃)
<u>1a</u> -AlCl ₃	[54-57]	1.82; 1.66; 1.17	1.87	C ₆ D ₆	83.9 (350)	C ₆ D ₆ (50.3 MHz)	31.8	34.6	23.1	12.5(SCH ₃)
Py- <u>1a</u>	[131-133]	1.91; 1.75; 1.44 1.29	1.46(SMe) 8.66; 8.06; 7.67	CD ₂ Cl ₂	5.6 (150)	CD ₂ Cl ₂	22.5	31.4 [br]	24.7	7.9(SCH ₃) 145.4(o) 125.8(m) 140.4(p)
TMP- <u>1a</u>	[85-86]	2.1 - 1.9 1.7; 1.11	1.84 0.84 (² J _{PH} = 9.3Hz)	C ₆ D ₆	4.9(130)	C ₆ D ₆	22.6	32.7	24.9	10.0(SCH ₃) 11.3[P(CH ₃) ₃] (¹ J _{PC} = 30Hz)
<u>1b</u> ₂	[64-66]	1.83; 1.34	2.47 1.06	C ₆ D ₆	76.5 (130)	C ₆ D ₆	30.0; 26.7	34.1; 33.7	23.6	22.9(SCH ₂) 17.8(CH ₃)
<u>1f</u>	[123-126]	1.86; 1.40	2.80	C ₆ D ₆	77.0	C ₆ D ₆	28.5; 26.2	33.4 [br]	23.8	31.1(SCH ₂)
<u>1c</u>	[ca. -22]	1.84; 1.38	3.25 1.20	C ₆ D ₆	76.3 (150)	C ₆ D ₆	29.9; 27.4	34.0 [br]	23.6	33.7(SCH) 26.2(CH ₃)
				-	-	CD ₂ Cl ₂ (-50°C)	29.9; 27.0	34.5; 33.8	23.8	34.2(SCH) 26.6(CH ₃)
<u>1d</u>	[ca. -9]	1.87; 1.36	1.38	C ₆ D ₆	76.0 (260)	C ₆ D ₆	29.3	33.6	23.3	44.5(SC) 33.4(CH ₃)
<u>1e</u>	n. b.	1.74; 1.26	7.36 7.0	C ₆ D ₆	77.8 (200)	CDCl ₃	28.2	33.7	23.0	132.8(i) 133.2(o) 128.8(m) 127.3(p)
<u>1a</u> -9-BBN im Gemisch mit <u>1a</u> und (9-BBN) ₂				C ₆ D ₆	2.3 (165)				n. b.	
<u>1b</u> -9-BBN im Gemisch mit <u>1b</u> und (9-BBN) ₂				C ₆ D ₆	2.1 (200)				n. b.	

Die durch die B-Kopplung breiten α-C-Resonanzen von **1c** und **f** sind bei Raumtemperatur ebenfalls in zwei Sätze getrennt (vgl. Tab. 2). Das bei 20°C beobachtete breite β-C^{2,4,6,8}-NMR-Signal von **1c** spaltet erst beim Abkühlen (-50°C) in zwei β-C-Signale auf. Für **1d** und **e** tritt jeweils nur eine Spezies von α-C- und β-C-Atomen im C₈H₁₄B-Ringsystem auf. Da sämtliche γ-C^{3,7}-Resonanzen von **1a**–**f** nicht aufgespalten sind, muß bei Raumtemperatur die Rotation um die BS-Bindung durch die zur C3–B–C7-Ebene abgewinkelte S–Organo-Gruppe von **1a**–**c** bzw. **f** behindert sein. Die Nichtaufspaltung der α-C- und β-C-NMR-Signale bei **1d** und **e** führen wir auf einen im Vergleich zu den B–S–C9(10)-Winkeln in **1a** (ca. 105°, vgl. Tab. 5) relativ stumpfen B–S1–C10- bzw. B'–S2–C9-Winkel zurück. Bei **1d** dürfte diese Streckung vorwiegend sterisch, bei **1e** hauptsächlich elektronisch bedingt sein.

α-C^{1,5}-NMR-Signalaufspaltungen am C₈H₁₄B-Ringsystem sind bisher noch nicht beobachtet worden. Auch die Aufspaltung der β-C-Atome in zwei NMR-Signalgruppen für die C^{2,8}- und C^{4,6}-Atome (vgl. Abb. 1) des C₈H₁₄B-Bicyclus war bis jetzt unbekannt. Bei 1,5-Cyclooctandiylbor-Verbindungen mit 4fach koordiniertem Bor-Atom sind dagegen jeweils zwei NMR-Signalgruppierungen für die C^{2,4}- und C^{6,8}-Atome sowie für das γ-C³- und γ-C⁷-Atom schon beobachtet worden, falls bestimmte ungleiche Substituenten oberhalb und unterhalb der C¹BC⁵-Ebene an das Bor-Atom fest gebunden sind^{11,12}.

Die ¹³C-NMR-Signale der α-C-, β-C- und/oder γ-C-Atome im C₈H₁₄B-Bicyclus können bei unterschiedlicher Umgebung der C-Atome somit in jeweils zwei Signalsätze für verschiedene C-Atome aufspalten. Dabei gilt für die C₈H₁₄B-SR-Verbindungen, daß α-C¹ ≠ C⁵, β-C^{2,8} ≠ C^{4,6}

und $\gamma\text{-C}^3 = \text{C}^7$ sind. Für die $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}(\text{X})\text{Y}$ -Verbindungen sind dagegen $\alpha\text{-C}^1 = \text{C}^5$, $\beta\text{-C}^{2,4} \neq \text{C}^{6,8}$ und $\gamma\text{-C}^3 \neq \text{C}^7$.

Röntgenstrukturanalyse von $(1a)_2$ ^{13a)}

Die experimentellen Angaben zur Molekülstruktur eines aus Toluol gewonnenen Kristalls von $(1a)_2$ sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Daten zur Kristallstrukturanalyse von $(1a)_2$

Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{B}_2\text{S}_2$, Molmasse 336,20
Kristallgröße 0,31 x 0,24 x 0,21 mm, Farbe weiß; Reflexe zur Verfeinerung: 16
$a = 6,590(2)$, $b = 20,866(5)$, $c = 7,174(2)$ Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 112,47(2)^\circ$
$V = 911,7(4)$ Å ³ , $d_{\text{ber.}} = 1,225$ gcm ⁻³ , Raumgruppe $P2_1/m$ (No 11),
$Z = 2$; $\mu = 2,74$ cm ⁻¹ , $\lambda = 0,71069$ Å, $T = 20^\circ\text{C}$
Nicolet R3-Vierkreisdiffraktometer, Meßmethode ω -scan, 2θ -Bereich ($^\circ$): $3 \leq 2\theta \leq 45$;
unabhängige Reflexe 1235, davon beobachtet 1095 [$F_0 \geq 3,5\sigma(F)$]
keine Absorptions- und Extinktionskorrektur
verfeinerte Parameter: 136, $R = 0,037$, $R_w = 0,0357$; max. Restelektronendichte 0,32 eÅ ⁻³ ;
min. Restelektronendichte $-0,17$ eÅ ⁻³
Strukturlösung und -verfeinerung nach G. M. Sheldrick ^{13b)} ;
sämtliche H-Atome auf berechneten Positionen, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop

Tab. 4 enthält die Atomkoordinaten und die thermischen Parameter, Tab. 5 ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von $(1a)_2$.

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von $(1a)_2$

Atom	x	y	z	U*
S(1)	4525(1)	7500	8147(1)	31(1)
S(2)	2831(1)	7500	3732(1)	30(1)
B	3345(4)	6860(1)	5937(3)	29(1)
C(1)	1074(3)	6577(1)	5880(3)	34(1)
C(2)	7(3)	6185(1)	3923(4)	44(1)
C(3)	1482(4)	5668(1)	3562(4)	48(1)
C(4)	3835(4)	5893(1)	4025(4)	42(1)
C(5)	4917(3)	6280(1)	5982(3)	33(1)
C(6)	5344(3)	5889(1)	7920(3)	40(1)
C(7)	3305(4)	5668(1)	8254(4)	46(1)
C(8)	1518(4)	6184(1)	7814(4)	44(1)
C(9)	5371(5)	7500	3314(5)	41(1)
C(10)	7478(4)	7500	8895(5)	43(1)

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

Tab. 5. Ausgewählte Bindungsabstände und Winkel von $(1a)_2$

Bindungsabstände (pm)				Winkel ($^\circ$)	
B-S1	199,0(2)	B-S2	199,8(2)	B-S1-B'	84,3(1)
S1-C10	181,0(3)	S2-C9	181,0(4)	S1-B-S2	94,5(1)
B-C1	159,5(3)	B-C5	158,6(3)	B-S1-C10	106,5(1)
C1-C2	154,3(3)	C5-C4	153,8(3)	S1-B-C1	110,2(2)
C1-C8	154,0(3)	C5-C6	154,2(3)	S1-B-C5	116,3(1)
C4-C3	153,0(3)	C6-C7	152,4(4)	C1-B-C5	108,5(2)
C2-C3	153,7(4)	C8-C7	153,7(3)	S1...S2-C9	100,6
				C2-C1-C8	113,6(2)
				C1-C2-C3	115,3(2)
				C1-C8-C7	115,1(2)
				C2-C3-C4	113,7(2)
				B-S2-B'	83,9(1)
				S1-B'-S2	94,2(1)
				B-S2-C9	104,1(1)
				S2-B-C1	110,7(1)
				S2-B-C5	116,0(2)
				C1'-B'-C5'	108,8(2)
				S2...S1-C10	104,1
				C4-C5-C6	114,0(2)
				C5-C4-C3	115,9(2)
				C5-C6-C7	115,7(2)
				C8-C7-C6	114,1(2)
Interplanarwinkel E(S1-B-S2)/E(S1-B'-S2) 161,4					

Die Molekülstruktur und das Numerierungsschema von $(1a)_2$ sind aus Abb. 1 zu entnehmen.

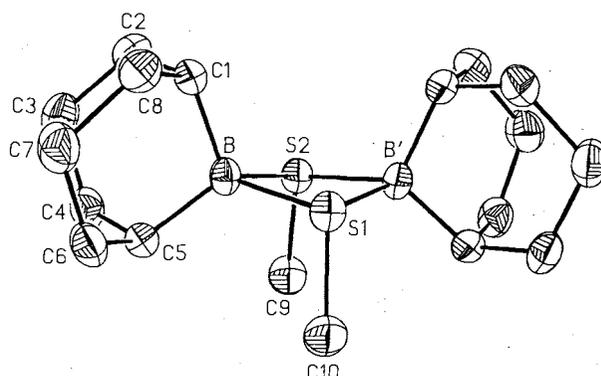


Abb. 1. Röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur von dimerem 9-(Methylthio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan $(1a)_2$

$(1a)_2$ besitzt innerhalb der Fehlergrenzen C_{2v} -Symmetrie. Die Faltung des B_2S_2 -Vierrings um die kristallographische Spiegelebene ($y = 0,75$), in der die Schwefel-Atome und die C-Atome der S-Methylgruppen liegen, beträgt $161,4^\circ$. Dabei sind die beiden *cis*-ständigen S-Methylgruppen mit einem $S1...S2-C9$ -Winkel von $100,6^\circ$ und einem $S2...S1-C10$ -Winkel von $104,1^\circ$ exocyclisch ausgestellt. Die Methylwasserstoffatome sind fehlgeordnet. Die beiden vierfach koordinierten Bor-Atome sind außerhalb des B_2S_2 -Ringes mit je einem 1,5-Cyclooctandiyl-Rest verknüpft. Die beiden Sechsringe im $C_8H_{14}B$ -Bicyclus liegen jeweils in Sessel-Konformation vor, wie dies auch bei den 1,5-Cyclooctandiyl-Resten des festen $(9\text{-BBN})_2$ ¹⁴⁾ und anderen 9-BBN-Verbindungen¹⁵⁾ gefunden wird. Aus der Abwinkelung der beiden *cis*-ständigen S-Methylgruppen von $(1a)_2$ (vgl. Abb. 1) folgt die unterschiedliche Umgebung der Atome C1 und C5 bzw. der Atome C2,8 und C4,6, die auch beim Monomer **1a** in Lösung beobachtet wird (vgl. ¹³C-NMR-Signale in Tab. 2).

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen und Messungen wurden bei striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter Argon in ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt. Die Bestimmungen der C-, H-, B- und S-Werte erfolgten bei Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

Geräte: DSC-Analysen: DuPont 1090 incl. Einwäge-Vorrichtung unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. — Massenspektren¹⁶⁾ vgl. Tab. 1: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5. — NMR-

Spektren¹⁷⁾ (vgl. Tab. 2) mit Bruker AC 200 (¹H-NMR), WP 300 (¹³C-NMR) und Varian FT XL 100-15 (¹¹B-NMR).

9-Cl-9-BBN¹⁸⁾ und (9-BBN)₂¹⁹⁾ wurden nach Literaturvorschrift hergestellt. Man bezog CH₃SH (Matheson), C₂H₅SH und HSCH₂CH₂SH (Schuchardt), (CH₃)₂CHSH, (CH₃)₃CSH und C₆H₅SH (Fluka). Benzol und Toluol waren vor Gebrauch luft- und wasserfrei gemacht worden.

Lithiumorganothiolate (allgemeine Arbeitsweise): 0.50 mol RSH [R = CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃, C₆H₅] bzw. 0.25 mol HSCH₂CH₂SH tropft man bei Raumtemperatur in ca. 2 h zu 0.55 mol Butyllithium in ca. 340 ml Hexan. Unter starker Wärmeentwicklung fallen LiSR (R = CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂, C₆H₅) bzw. LiSCH₂CH₂SLi voluminös aus, LiSC(CH₃)₃ bleibt in Lösung. Nach 2 h Rühren bei 60–65°C wird abfiltriert, mehrmals mit Hexan gewaschen und bei 0.1 Torr getrocknet. Man erhält farblose, feinpulvrige Lithiumalkyl- bzw. -phenylsulfide sowie Dilithium-1,2-ethandisulfid mit 77–97% Ausbeute.

CH ₃ LiS (54.0)	Ber. C 22.22 H 5.56 Li 12.85 S 59.37
97% Ausb.	Gef. C 22.54 H 5.71 Li 13.10 S 58.65
C ₂ H ₅ LiS (68.1)	Ber. C 35.24 H 7.34 Li 10.13 S 47.14
87% Ausb.	Gef. C 34.68 H 8.30 Li 10.18 S 46.84
C ₃ H ₇ LiS (82.1)	Ber. C 43.89 H 8.59 Li 8.45 S 39.05
77% Ausb.	Gef. C 43.25 H 8.40 Li 8.34 S 39.96
C ₄ H ₉ LiS (96.1)	Ber. C 49.96 H 9.44 Li 7.22 S 33.36
83% Ausb.	Gef. C 49.66 H 9.59 Li 7.40 S 33.35
C ₆ H ₅ LiS (116.1)	Ber. C 62.10 H 4.34 Li 5.97 S 27.61
92% Ausb.	Gef. C 62.41 H 4.35 Li 6.11 S 26.95
C ₂ H ₄ Li ₂ S ₂ (106.1)	Ber. C 22.62 H 3.80 Li 13.08 S 60.51
92% Ausb.	Gef. C 22.20 H 4.13 Li 12.79 S 60.88

Dimeres 9-(Methylthio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (1a)₂: 6.60 g (42.1 mmol) 9-Cl-9-BBN in 50 ml Toluol tropft man bei 20–30°C in ca. 30 min zu 2.26 g (41.6 mmol) LiSCH₃ in 100 ml Toluol. Nach 3 h Rühren bei 85–90°C wird von 1.57 g (89%) LiCl abgetrennt (Extraktionsfritte). Die Lösung engt man zu ca. zwei Drittel ein und läßt in der Wärme auskristallisieren. Nach Filtrieren und Waschen mit Pentan erhält man 6.77 g (97%) farblores (1a)₂ mit Schmp. 109–111°C; DSC: 107°C. – Spektren vgl. Tab. 1, 2; Röntgenstrukturanalyse vgl. Abb. 1.

C ₁₈ H ₃₄ B ₂ S ₂ (336.2)	Ber. C 64.31 H 10.20 B 6.42 S 19.10
	Gef. C 64.19 H 10.31 B 6.60 S 18.88

Additionsverbindungen aus (1a)₂

(S–Al)(9-Methylthio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan-Trichloraluminium (1a-AlCl₃): 1.63 g (12.3 mmol) AlCl₃ gibt man rasch zur Suspension aus 2.06 g (6.3 mmol) (1a)₂ in 25 ml Toluol. Nach wenigen min Rühren bei Raumtemp. entsteht eine klare Lösung, die nach 2 h Rühren i. Vak. (12 Torr) eingengt und langsam auf –80°C abgekühlt wird. Nach Abhebern der überstehenden Lösung, Waschen der Kristalle mit kaltem Toluol und Trocknen i. Vak. erhält man 2.82 g (76%) weißes 1a-AlCl₃ mit Schmp. 54–57°C (DSC: 52°C).

C₉H₁₇AlBCl₃S (301.4)

Ber. C 35.83 H 5.69 Al 8.95 B 3.59 Cl 35.29 S 10.64
Gef. C 35.73 H 6.18 Al 8.76 B 3.61 Cl 34.92 S 10.65

Pyridin-(9-Methylthio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (Py-1a): 1.0 g (12.6 mmol) Pyridin gibt man rasch zu 1.98 g (5.9 mmol) (1a)₂ in 25 ml Toluol. Unter leichter Temperatursteigerung bildet sich eine gelbe Lösung. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. fallen beim langsamen Abkühlen (–78°C) Kristalle aus, von denen die Mutterlauge abgehebert wird. Nach wiederholtem Waschen mit kaltem Toluol

und Trocknen i. Vak. erhält man 2.03 g (69%) blaßgelbes Py-1a mit Schmp. 131–133°C. Weitere 0.55 g (19%) Py-1a (DSC: 133°C) lassen sich aus der Mutterlauge gewinnen. – MS: kein M⁺; m/z 168 [(1a)₂] und 79 (Py).

C ₁₄ H ₂₂ BNS (247.2)	Ber. C 68.02 H 8.97 B 4.37 N 5.67 S 12.97
	Gef. C 67.32 H 9.11 B 4.29 N 5.88 S 13.34

Trimethylphosphan-(9-Methylthio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (TMP-1a): 1.03 g (13.6 mmol) TMP gibt man zu 2.25 g (6.7 mmol) (1a)₂ in 25 ml Toluol. Unter leichter Temperatursteigerung bildet sich eine klare Lösung, die nach ca. 3 h Rühren bei Raumtemp. langsam auf –80°C abgekühlt wird. Man isoliert 2.54 g (78%) weißes, kristallines TMP-1a mit Schmp. 85–86°C (DSC: 80°C). – MS: kein M⁺, nur m/z 168 (1a) und 76 (TMP).

C ₁₂ H ₂₆ BPS (244.1)	Ber. C 59.03 H 10.73 B 4.42 P 12.70 S 13.15
	Gef. C 58.94 H 10.68 B 4.52 P 12.65 S 13.15

Dimeres 9-(Ethylthio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (1b): Man erhitzt die vereinigten Lösungen von 6.22 g (39.7 mmol) 9-Chlor-9-BBN in 50 ml Toluol und 2.69 g (39.5 mmol) LiSC₂H₅ in 100 ml Toluol 4.5 h unter Rühren auf 90–100°C, entfernt das Toluol bei 14 Torr (Bad: < 50%) und erhält beim Sublimieren (40–60°C/0.001 Torr) 6.24 g (87%) farbloses (1b)₂ mit Schmp. 64–66°C; DSC: 62–63°C. – Spektren vgl. Tab. 1, 2.

C ₂₀ H ₃₈ B ₂ S ₂ (364.2)	Ber. C 65.95 H 10.52 B 5.93 S 17.63
	Gef. C 65.91 H 10.60 B 5.79 S 17.49

9-(Isopropylthio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (1c): Das Gemisch von 3.90 g (51 mmol) HSCH(CH₃)₂ und 5.94 g (24 mmol) (9-BBN)₂ in 80 ml Toluol entwickelt bei ca. 60°C in 28 h 974 ml (89%) H₂. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 14 Torr (Bad: < 50°C) destillieren 7.38 g (77%) farbloses, 94proz. (GC) 1c mit Sdp. 66–70°C/0.001 Torr. – Spektren vgl. Tab. 1, 2. – DSC-Messung: Nach Abkühlen einer Probe (keine Einwaage) auf ca. –140°C erfolgt beim Erwärmen ab –67.7°C spontan Wärmeabgabe (0.317 J) und ab –21.8°C wieder Wärmefaufnahme (0.348 J).

C ₁₁ H ₂₁ BS (196.2)	Ber. C 67.33 H 10.81 B 5.50 S 16.36
	Gef. C 67.10 H 10.99 B 5.36 S 16.51

9-(tert-Butylthio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (1d): Zu 5.76 g (60 mmol) LiSC(CH₃)₃ in 100 ml Toluol tropft man in 30 min 9.40 g (60 mmol) 9-Chlor-9-BBN in 50 ml Toluol. Die Temperatur steigt auf 37°C an. Nach 3 h Rühren bei ca. 90°C filtriert man von 2.56 g (100%) LiCl, engt bei 14 Torr ein (Bad: < 50°C) und destilliert 10.36 g (83%) farbloses 1d mit Sdp. 78–80°C/0.001 Torr ab. – Spektren vgl. Tab. 1, 2.

C ₁₂ H ₂₃ BS (210.2)	Ber. C 68.55 H 10.94 B 5.14 S 15.27
	Gef. C 68.40 H 10.85 B 5.30 S 15.50

9-(Phenylthio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonan (1e): 25.58 g (164 mmol) 9-Cl-9-BBN in 100 ml Benzol tropft man langsam unter Rühren zu 19.02 g (164 mmol) LiSC₆H₅ in 300 ml Benzol. Nach 4.5 h Rückflußkochen filtriert man von 7.42 g verunreinigtem LiCl (ber. 6.95 g) ab, engt bei 14 Torr ein und erhält 34.6 g (92%) farbloses, leicht viskoses, reines 1e mit Sdp. 110°C/0.001 Torr. – Spektren vgl. Tab. 1, 2.

C ₁₄ H ₁₉ BS (230.2)	Ber. C 73.07 H 8.34 B 4.69 S 13.94
	Gef. C 72.95 H 8.40 B 4.81 S 13.84

1,2-Bis(1,5-cyclooctandiyborylthio)ethan (1f): Man vereinigt 4.23 g (45 mmol) HSCH₂CH₂SH und 10.96 g (45 mmol) (9-BBN)₂ in 120 ml Toluol und erwärmt die Suspension 40 min auf 30–50°C. 1.94 l (96%) H₂ werden frei. Beim Abkühlen der auf ca. 90°C erwärmten, farblosen Lösung kristallisiert 1f aus. Nach Abhebern der überstehenden Lösung, Waschen der Kristalle und Trocknen i. Vak.

erhält man 13.85 g (92%) reines **1f** mit Schmp. 123–126°C. – Spektren vgl. Tab. 1, 2.

$C_{18}H_{32}B_2S_2$ (334.2) Ber. C 64.69 H 9.65 B 6.47 S 19.21
Gef. C 64.49 H 9.93 B 6.41 S 19.11

1,1:2,2-Bis(1,5-cyclooctandiyl)-μ-(methylthio)-diboran(6) (1a-9-BBN): 1.40 g (4.16 mmol) (**1a**)₂ und 1.02 g (4.2 mmol) (9-BBN)₂ erhitzt man in 30 ml Toluol 3 h auf 60°C. Beim langsamen Abkühlen der farblosen Lösung auf –78°C erhält man farblose Kristalle mit Schmp. 97–99°C als Gemisch von ca. 15% (**1a**)₂, ca. 15% (9-BBN)₂ und ca. 70% **1a-9-BBN** (¹¹B-NMR). – EI-MS: *m/z* 290 (M⁺, B₂), 244 [(9-BBN)₂], 168 (**1a**). – Nach 6 h in Toluol bei 80–90°C ist die Zusammensetzung der neugewonnenen Kristalle unverändert (¹¹B-NMR).

1,1:2,2-Bis(1,5-cyclooctandiyl)-μ-(ethylthio)-diboran(6) (1b-9-BBN): Das Gemisch aus 1.32 g (3.62 mmol) (**1b**)₂ und 0.88 g (3.6 mmol) (9-BBN)₂ in 20 ml Toluol erhitzt man 6 h auf ca. 80°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0.001 Torr besteht der feste Rückstand aus einem Gemisch (¹¹B-NMR) von (**1b**)₂ (ca. 30%), (9-BBN)₂ (ca. 30%) und ca. 40% **1b-9-BBN**.

9-(Alkylthio)-9-borabicyclo[3.3.1]nonane 1c, 1d oder 1e mit (9-BBN)₂: Aus äquimolaren Mengen von **1c**, **1d** oder **1e** und (9-BBN)₂ in Toluol erhält man in 4–5 h bei ca. 80°C nach Einengen wieder Gemische von **1c**, **1d** oder **1e** und (9-BBN)₂ (¹¹B-NMR).

CAS-Registry-Nummern

(**1a**)₂: 113034-94-9 / **1a-9-BBN**: 113034-96-1 / (**1b**)₂: 113034-95-0 / **1b-9-BBN**: 113034-97-2 / **1c**: 113055-83-7 / **1d**: 113034-92-7 / **1e**: 113034-93-8 / **1f**: 113055-84-8 / (9-BBN)₂: 21205-91-4 / 9-Chlor-9-BBN: 22086-34-6 / LiSCH₃: 35638-70-1 / LiSC₂H₅: 30383-01-8 / LiSCH(CH₃)₂: 16203-41-1 / LiSC(CH₃)₃: 16203-42-2 / LiSC₃H₆: 2973-86-6 / LiSCH₂CH₂SLi: 100742-06-1 / HSC₃H₅: 74-93-1 / HSC₂H₅: 75-08-1 / HSCH(CH₃)₂: 75-33-2 / HSC(CH₃)₃: 75-66-1 / HSC₃H₆: 108-98-5 / HSCH₂CH₂SH: 540-63-6

- ¹⁾ 82. Mitteilung über Borverbindungen; 81. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, *Z. Naturforsch. Teil B*, **43** (1988), im Druck.
²⁾ R. Köster, G. Seidel, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1837.
³⁾ R. Köster, Y. H. Tsay, C. Krüger, J. Serwatowski, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1174.
⁴⁾ ^{4a)} M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **120** (1987) 607. – ^{4b)} R. Köster, M. Yalpani, *Angew. Chem.* **97** (1985) 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 572.
⁵⁾ H. Nöth, W. Biffar, unveröffentlicht; vgl. Biffar, *Dissertation*, Univ. München, 1981.
⁶⁾ W. Siebert, Organobor-Schwefel- und -Selen-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl. (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/3a, Ed. R. Köster, S. 859 ff., Thieme, Stuttgart 1982.
⁷⁾ Vgl. Lit. ⁶⁾, S. 856.
⁸⁾ Vgl. Lit. ⁶⁾, S. 858.
⁹⁾ P. Idelmann, G. Müller, W. R. Scheidt, W. Schüßler, K. Seevogel, R. Köster, *Angew. Chem.* **96** (1984) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 153.
¹⁰⁾ H. Nöth, R. Staudigl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **481** (1981) 41.
¹¹⁾ B. Wrackmeyer, P. Galow (Universität München 1982); vgl. B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* 4. Aufl. (Houben-Weyl-Müller, Bd. XIII/3c, Ed. R. Köster, S. 524, Thieme, Stuttgart 1984.
¹²⁾ Vgl. Lit. ¹⁾, dort Tab. 2.
¹³⁾ ^{13a)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von (**1a**)₂ können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52823, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden – ^{13b)} G. M. Sheldrick, *SHELXTL, ein komplettes Programmsystem zum Lösen, Verfeinern und Darstellen von Kristallstrukturen aus Beugungsdaten*, Univ. Göttingen, 1981.
¹⁴⁾ D. J. Brauer, C. Krüger, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **29** (1973) 1684.
¹⁵⁾ ^{15a)} R. Boese, R. Köster, M. Yalpani, *Chem. Ber.* **118** (1985) 670. – ^{15b)} G. Müller, C. Krüger, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42** (1986) 1856; vgl. auch Lit. ⁹⁾. – ^{15c)} M. Yalpani, R. Boese, R. Köster, *Chem. Ber.* **121** (1988) 287.
¹⁶⁾ MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
¹⁷⁾ NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
¹⁸⁾ R. Köster, M. A. Graßberger, *Liebigs Ann. Chem.* **719** (1968) 169.
¹⁹⁾ R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **15** (1974) 174; Schmp. von (9-BBN)₂: 156°C (DSC).

[348/87]