

Organobor-Schwefel-Verbindungen mit Bicyclo[x.3.0]alk-3-en-Struktur – Herstellung und Charakterisierung¹⁾

Roland Köster^{*a}, Günter Seidel^a and 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 9. April 1990

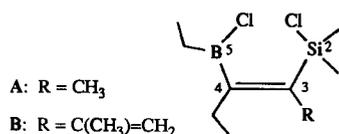
Key Words: *cis*-1-Boryl-2-silylalkenes, dichloro derivatives / Bis(lithiothio)hydrocarbons / 1-Thionia-6-thia-2-sila-5-boratabicyclo[x.3.0]alk-3-enes / Carbonyl transition metal-sulfur σ complexes

Organoboron-Sulfur Compounds with Bicyclo[x.3.0]alk-3-ene Structure – Preparation and Characterisation¹⁾

The compounds $\overline{\text{RSSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SR}}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$: **I**; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$: **II**) are prepared from (*E*)- $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ [$\text{R}^3 = \text{CH}_3$: **A**; $\text{R}^3 = \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$: **B**] with LiSR . – **A** and **B** react with $\text{LiS}(\text{CH}_2)_n\text{SLi}$ ($n = 2$: Li_2 -**1**; $n = 3$: Li_2 -**2**; $n = 4$: Li_2 -**3**) to form the bicyclic compounds $\overline{\text{SSi}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{R}^3)=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}(\text{CH}_2)_n}$ [$\text{R}^3 = \text{CH}_3$, $n = 2$: **6a**; $\text{R} =$

$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $n = 2$: **6b**; $\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 3$: **7**; $\text{R} = \text{CH}_3$, $n = 4$: **8**]. The $(\text{OC})_4\text{Fe}$ - und $(\text{OC})_5\text{Cr}$ fragments are added (η^1) to the two-coordinated sulfur atom of **6a** and **b**. Li_2 -**4** from 1,2-dimercaptobenzene (**4**) reacts with **A** in toluene to yield the crystalline **9** (X-Ray structure analysis). Li_2 -**5** from 1,3-dimercaptobenzene and **A** lead to the high viscous (**10**)₂.

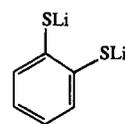
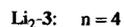
Im Anschluß an Untersuchungen über acht- bis zehnsowie sechzehngliedrige Ringverbindungen aus *cis*-BC=CSi- und 1, ω -Dioxyalkan(aren)-Gruppierungen²⁾ haben wir entsprechende Heterocyclen jetzt auch aus *cis*-BC=CSi- und 1, ω -Dithioalkan(aren)-Teilstrukturen hergestellt und charakterisiert. Strukturvergleiche mit den bereits beschriebenen 1,6-Dioxa-2-sila-5-bora-3-alkenen²⁾ stehen dabei im Vordergrund.



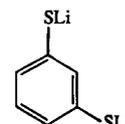
Zur präparativen Gewinnung der neuen 1,6-Dithia-2-sila-5-boracyclo-3-alkene mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden als zur Herstellung der analogen Dioxa-Verbindungen²⁾. Während die organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-azasilaborole^{3,4)} mit Dihydroxyalkanen und -arenen glatt unter Amin-Abspaltung zu den vielgliedrigen Heterocyclen²⁾ reagieren, werden die NSiC_2B -Ringe von Dithioalkanen und -arenen auch beim mehrstündigen Erhitzen auf 150°C nicht angegriffen. Die Herstellung der $\overline{\text{SSiC}_2\text{BSR}}$ -Verbindungen erfolgte daher aus den Dichlor-Verbindungen **A** und **B**, die bekanntlich aus den organosubstituierten 2,5-Dihydro-1,2,5-oxasilaborolen mit Phosphorpentachlorid bzw. mit Dichlor(ethyl)boran präparativ leicht zugänglich sind⁵⁾.

Herstellungsmethoden von Organobor-Schwefel-Verbindungen aus Halogen-organo-boranen und Alkalimetallthio-

laten MSR ($\text{M} = \text{Si}^{6-10}$, $\text{Na}^{6,10}$) oder verschiedenen Organothiosilanen¹⁰⁻¹²⁾ wie z.B. den Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{SiSR}$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{S}$ oder $[(\text{CH}_3)_2\text{SiSSi}(\text{CH}_3)_2]_2$ sind gut dokumentiert. Entsprechend konnten wir aus den Dichlor-Verbindungen **A**⁵⁾ und **B**⁵⁾ mit den Lithiumthiolaten LiSR ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5) und $\text{LiSR}'\text{SLi}$ Li_2 -**1** bis Li_2 -**5** die neuen Organobor-Heterocyclen **6**–**10** herstellen.



Li_2 -**4**



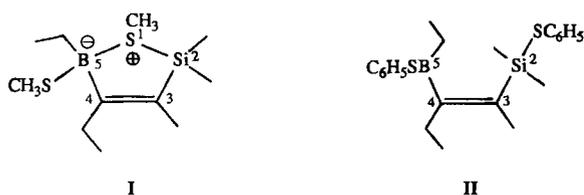
Li_2 -**5**

Umsetzung von **A** mit Lithiumthiolaten

Aus 1 mol Dichlor-Verbindung **A** erhält man mit der doppelten Menge Lithiummethanliolat in siedendem Toluol unter Abscheiden von 2 mol Lithiumchlorid das farblose, flüssige Bis(methylthio)-Derivat **I**. Die analysenreine Verbindung, die nach der Vakuumdestillation mit 80% Ausbeute anfällt, hat aufgrund der Lage des ^{11}B -NMR-Signals ($\delta^{11}\text{B} = 37.2$) eine intramolekulare SB-Koordinationsbindung.

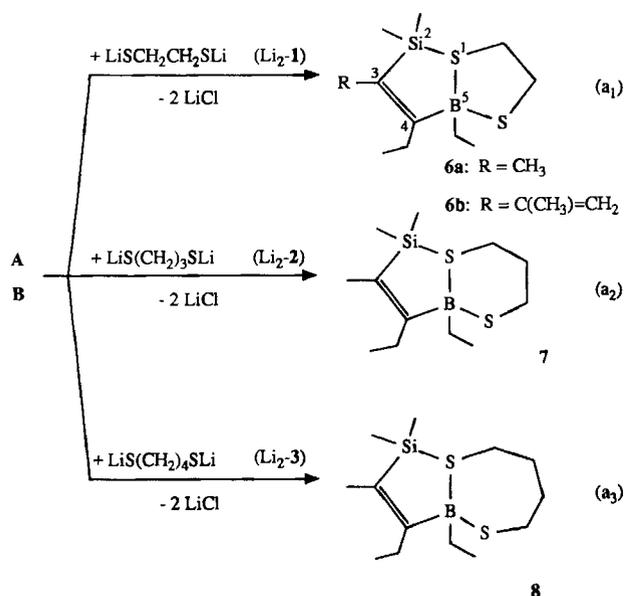
Das reine Bis(phenylthio)-Derivat **II**, das aus **A** mit der zweifachen Menge Lithiumbenzothiolat in siedendem Toluol mit 73% Ausbeute zugänglich ist und sich ebenfalls

unzersetzt im Vakuum destillieren läßt, ist jedoch intramolekular vergleichsweise wenig assoziiert ($\delta^{11}\text{B} = 65$).



Umsetzung von A und B mit Dilithiumdithiolaten

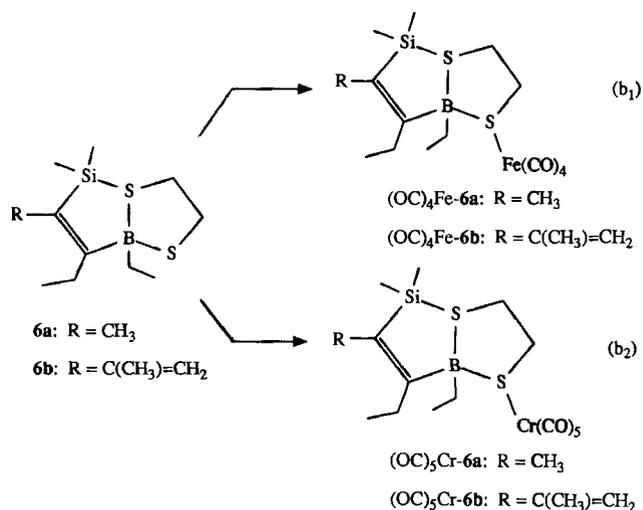
Nach den Gleichungen (a₁) bis (a₃) erhält man aus A bzw. B mit den Dilithiumalkandithiolaten Li₂-1 bis Li₂-3 unter Abscheiden von Lithiumchlorid die Verbindungen 6a und 6b sowie 7 und 8.



Die Dichlorverbindung A reagiert in Toluol bei mehrstündigem Erwärmen auf 100–110 °C mit der äquimolaren Menge Dilithiumsalz Li₂-1 nach Gl. (a₁) unter quantitativem Abscheiden von Lithiumchlorid zum farblosen 6a, das mit 68% Ausbeute isoliert wird. Der Heterocyclus 6a setzt sich aus der organosubstituierten *cis*-BC=CSi-Gruppierung und dem SCH₂CH₂S-Baustein zusammen. Er enthält ein 4fach koordiniertes Bor-Atom ($\delta^{11}\text{B} = 19.3$) und hat wegen der intramolekularen SB-Koordinationsbindung eine stabile Bicyclo[3.3.0]oct-3-en-Struktur.

Aus 6a und Fe(CO)₅ erhält man in THF bei fünfständigem Belichten entsprechend Gl. (b₁) die analysenreine, kristallisierte, rotbraune σ -Komplexverbindung (OC)₄Fe-6a. Der ebenfalls kristallisierte, gelbe η^1 -Pentacarbonylchrom-Komplex (OC)₅Cr-6a ist entsprechend Gl. (b₂) aus 6a mit Cr(CO)₆ in THF beim Belichten unter Freisetzen von CO mit 72% Ausbeute zugänglich. – 6a ist mit Ru₃(CO)₁₂ beim Erhitzen in Mesitylen bis auf 160 °C trotz Abspaltens von CO nicht nachweisbar umzusetzen.

Das 3-Isopropenyl-dichlorid B läßt sich mit Li₂-1 in siedendem Toluol unter Abscheiden von Lithiumchlorid entsprechend Gl. (a₁) in analysenreines 6b überführen, einer zweifach ungesättigten Bicyclo[3.3.0]-Verbindung mit SB-Koordinations- und exocyclischer C=C-Bindung.



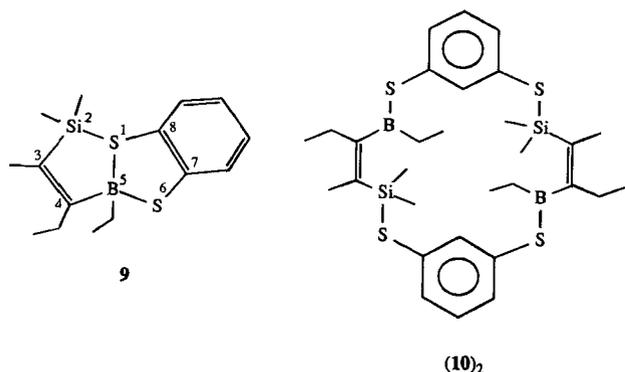
6b reagiert mit Pentacarbonylisen beim Belichten in THF unter CO-Abspaltung nach Gl. (b₁) zum dunkelbraunen, kristallinen σ -Komplex (OC)₄Fe-6b. Das (OC)₄Fe-Fragment wird ausschließlich an das exocyclische, zweifach koordinierte Schwefel-Atom gebunden. Dies ergibt sich aus den IR- und NMR-spektroskopischen Daten der Komplexverbindung, die von denen der Verbindung 6b kaum abweichen. – Auch das kristallisierte, gelbe (OC)₅Cr-6b erhält man nach Gl. (b₂) aus 6b und Cr(CO)₆ in THF beim Belichten in reiner Form (72% Ausbeute). Die endocyclische C=C-Bindung läßt sich IR-spektroskopisch nachweisen. Aufgrund der ¹³C-NMR-Daten liegt die am zweifach koordinierten Schwefel-Atom von 6b η^1 -komplexierte Spezies vor.

Gleiche Mengen A und Dilithium-1,3-propandithiolat (Li₂-2) reagieren in heißem Toluol mit 62% Ausbeute unter Bildung der im Vakuum unzersetzt destillierbaren, farblosen, festen Verbindung 7, vgl. Gl. (a₂). Der Heterocyclus 7 enthält ein 4fach koordiniertes Bor-Atom ($\delta^{11}\text{B} = 12.7$) und hat somit Bicyclo[4.3.0]non-3-en-Struktur mit SB-Koordinationsbindung.

Verbindung A reagiert mit der äquimolaren Menge Dilithium-1,4-butandithiolat (Li₂-3) in siedendem Toluol nach Gl. (a₃) unter Bildung der leicht viskosen Verbindung 8 mit Bicyclo[5.3.0]dec-3-en-Struktur (55% Ausbeute). Bei der Reaktion werden auch relativ große Mengen nicht destillierbarer Anteile gebildet, die sich vermutlich aus Mischoligomeren der *cis*-BC=CSi- und –O(CH₂)₄O–-Gruppierungen zusammensetzen.

Aus der ca. 1.5fachen Menge A und Dilithium-1,2-benzoldithiolat (Li₂-4) in Toluol ist die Verbindung 9 mit 87% Ausbeute präparativ zugänglich. Das kristallisierte Produkt hat aufgrund der intramolekularen SB-Koordinationsbin-

Struktur Bicyclo[3.3.0]oct-3-en-Struktur. Von **9** liegt eine Kristallstrukturanalyse vor (Abb. 1).



Aus gleichen Mengen **A** und Dilithium-1,3-benzoldithiolat ($\text{Li}_2\text{-5}$) erhält man in siedendem Toluol nach Abscheiden von LiCl mit 94% Ausbeute ein hochviskoses Produkt, das sich auch unter stark vermindertem Druck bis 200°C nicht destillieren läßt. Massenspektrometrisch kann eine intensive Bruchstückmasse m/z 583 nachgewiesen werden, die aus der doppelten Molmasse von **10** ($612 = 306 \times 2$) durch Abspalten von 29 Masseneinheiten gebildet wird. Vermutlich liegt eine dimere Verbindung (**10**)₂ als 18-gliedriger Heterocyclus vor.

Ergebnis

Über Thioether-Diorganobor-Schwefel-Verbindungen ist bisher nur wenig bekannt^{13,14,15a}). Stabilitätsvergleiche mit den entsprechend zusammengesetzten Ether-Diorganobor-Sauerstoff-Komplexen wurden noch nicht angestellt. Die vorliegende Arbeit liefert zu diesem Thema einen ersten Beitrag.

Die neuen Ringverbindungen **6–9** treten im Gegensatz zu den analogen Cyclen aus organosubstituierter *cis*-BC=CSi- und Dioxyalkan(aren)-Gruppierung²⁾ ausschließlich als bicyclische Verbindungen mit stabiler SB-Koordinationsbindung auf. Dieses Ergebnis verdeutlicht erneut, daß das Schwefel-Atom (wegen seiner relativ leicht anregbaren σ -Elektronen) als σ -Donator für das Bor-Atom weit besser geeignet ist als das Sauerstoff-Atom. In Übereinstimmung mit der geringen Abschirmung des ¹¹B-Atomkerns in den Organoboran-Schwefel-Verbindungen^{15b}) verfügen deren SB-Bindungen praktisch über keinen nennenswerten π -Anteil. Das an das Bor-Atom ausschließlich σ -gebundene Schwefel-Atom läßt sich daher zusätzlich noch an Ligand-Übergangsmetall-Fragmente σ -koordinieren.

Die Organobor-Schwefel-Verbindungen **6–9** und ihre analog zusammengesetzten Organobor-Sauerstoff-Verbindungen²⁾ sind mit ihren drastisch unterschiedlichen El^{VI} -B(pp)-Wechselwirkungen gute Beispiele für den Vergleich des σ/π -Bindungsverhaltens der Donator-Elemente Sauerstoff und Schwefel gegenüber dem Akzeptor-Element Bor.

Charakterisierung der Ringverbindungen

IR-Spektren: Die Absorption der C=C-Valenzschwingung der im Cyclus eingebauten *cis*-SiC=CB-Gruppierung findet man im Bereich von 1540 (**6a, b**) bis 1565 cm^{-1} (**8**). Die C=C-Absorption der Isopropenyl-Gruppe der Verbindung **6b** liegt bei 1615 cm^{-1} , der η^1 -Komplexverbindungen $(\text{OC})_4\text{Fe-}\eta^1\text{-6b}$ und $(\text{OC})_5\text{Cr-}\eta^1\text{-6b}$ bei 1620 cm^{-1} . Abhängig von der Ringgröße beobachtet man die C=C-Valenzschwingung von **7** und **8** bei $1555\text{--}1565\text{ cm}^{-1}$.

Massenspektren: Fast sämtliche Verbindungen in Tab. 1 ergeben einen Molekülpeak (M^+), allerdings von geringer Intensität. Das Ion der Molmasse tritt offensichtlich nur bei der Bicyclostruktur auf, denn **II** und (**10**)₂ haben keinen Molekülpeak.

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren der Produkte **I, II** und **6–(10)**₂

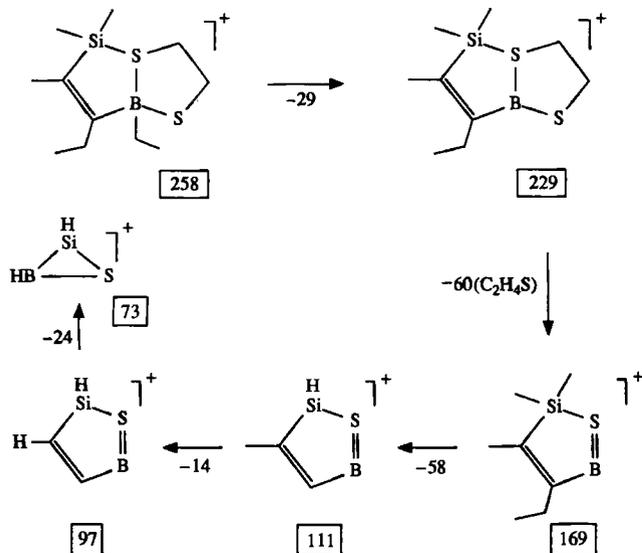
Verbindung	Molmasse	M^+	Gef. m/z Basis-peak	(% rel. Intensität) ^{a)} Weitere charakteristische Bruchstückmassen
I	260.3	260(<1)	105(B_2)	231(62), 213(98), 185(91), 137(15), 59(45)
II	384.5	–	275	355(1), 247(56), 167(34), 151(34)
6a	258.4	258(1)	229	243(1), 169(42), 111(47), 97(24), 73(15)
$(\text{OC})_4\text{Fe-6a}$	426.3	426(3)	229	398(3), 370(3), 342(29), 314(45), 286(45), 214(43), 169(39), 111(34), 97(42), 73(31)
$(\text{OC})_5\text{Cr-6a}$	450.4	450(2)	28	422(<1), 394(1), 338(9), 310(22), 272(4), 229(12), 169(14), 155(25)
6b	284.4	284(3)	255	269(<1), 195(2), 137(18), 123(8), 111(28), 99(10), 73(12)
$(\text{OC})_4\text{Fe-6b}$	452.3	452(<1)	28	424(<1), 396(<1), 368(1), 340(3), 312(3), 255(63), 137(24), 111(39), 73(20)
$(\text{OC})_5\text{Cr-6b}$	476.4	476(13)	28	448(4), 420(1), 364(22), 336(97), 255(99), 224(14), 152(27), 142(28), 137(52), 111(42)
7	272.4	272(1)	243	169(29), 111(14), 97(18)
8	286.4	286(<1)	257	271(<1), 215(10), 169(38), 111(13), 97(17), 55(15)
9	306.4	306(4)	73	277(76), 111(10), 97(15)
(10) ₂	612.8	–	142	583(95), 307(36), 183(78), 97(85)

^{a)} EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben sind die Massen mit dem häufigsten natürlichen Isotop ¹²C, ¹H, ¹¹B, ¹⁶O, ²⁸Si, ³²S, ⁵²Cr und ⁵⁶Fe.

6a mit dem Molekülpeak M^+ 258 zerfällt im Massenspektrometer unter Abspaltung von 29 Masseneinheiten (Ethyl-Gruppe) zur Basismasse m/z 229, die vermutlich unter Eliminierung des Neutralteilchens $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ (Thiiran?) die

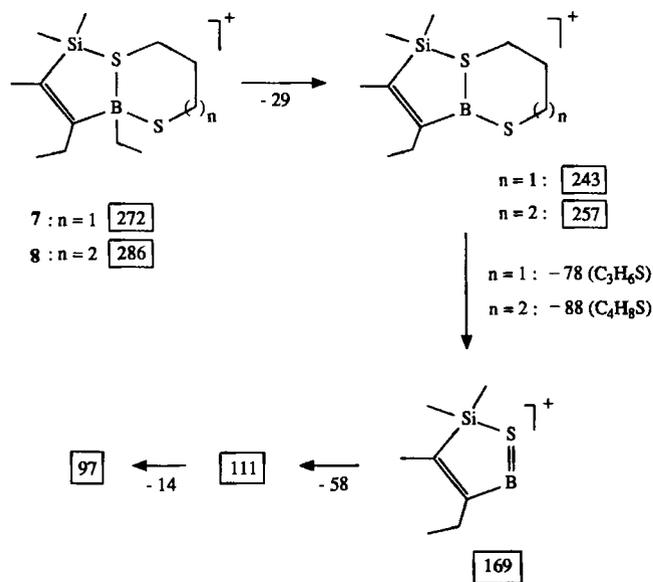
Zerfallsmasse m/z 169 liefert. Unter weiterer Abspaltung von 58 (29 + 29?) Masseneinheiten wird das Bruchstück-Ion m/z 111 gebildet, aus dem die Zerfallsmassen m/z 97 und 73 entstehen sollten (vgl. Schema 1).

Schema 1. Vermuteter Zerfall der Verbindung **6a** im Massenspektrometer: M^+ bzw. Bruchstückmassen



Die Zerfälle im Massenspektrometer verlaufen bei den Verbindungen **7** (M^+ 272), **8** (M^+ 286) und vermutlich auch **9** (M^+ 306) bis zum Bruchstück-Ion m/z 169 und dann analog dem Zerfall von **6a**; vgl. Schema 2.

Schema 2. Vermuteter Zerfall der Verbindungen **7** und **8** im Massenspektrometer: M^+ bzw. Bruchstückmassen



¹H-NMR-Spektren: Die ¹H-NMR-Daten der Verbindungen mit (E)-Si(CH₃)₂C(R)=C(C₂H₅)BC₂H₅-Gruppierung zwischen zwei Schwefel-Atomen (**I**, **II**, **6–9**) stützen die vorgeschlagenen Strukturen; vgl. Tab. 2.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Produkte

Nr.	$\delta^1\text{H}$ bei 200 MHz ^{a)}				
	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ₂ CS
I	0.36	1.97	2.14 0.91	0.99 0.87	1.78;1.73
II	0.36	1.84	2.16 1.04	1.14 0.86	7.41;7.27
6a	0.40;0.34	1.69	2.18;2.08 0.91	0.8	3.12;2.93; 2.63;2.31
(OC) ₄ Fe- 6a	0.54;0.47 ^{b)}	1.77	2.10 0.91	1.12 0.80	3.22;2.67
(OC) ₅ Cr- 6a	0.05;-0.17 ^{c)}	1.44	≈2.1 0.93	1.35;1.19 0.84	2.65(1H) ≈2.15(3H)
6b	0.42;0.39	4.84 4.44 1.75	2.15 0.95	0.89	3.14;2.95; 2.66;2.41
(OC) ₅ Cr- 6b	0.53;0.52	4.96 4.52 1.82	2.18 1.01	1.12;0.88 0.86	3.19;2.72
	0.11;-0.14 ^{c)}	4.83 4.39 1.58	2.2 1.02	1.39;1.22 0.88	2.66;2.2
7	0.39;0.38	1.71	2.32;2.18 0.93	0.75-0.45 0.82	2.7-1.8
8	0.37;0.36	1.70	2.17;2.15 0.90	0.9 0.79	3.10-1.8
9	0.61;0.40	1.78	2.27 1.03	1.0	7.33;7.24; 7.13;6.95

^{a)} In CDCl₃ gemessen, falls nicht anders vermerkt. — ^{b)} In CD₂Cl₂ gemessen. — ^{c)} In [D₆]Benzol gemessen.

Die Resonanzen sämtlicher Wasserstoff-Atome der Dithioglykol-Reste SCH₂CH₂S in **6a,b** treten wegen der drastisch unterschiedlichen Umgebung im Heterobicyclo-[3.3.0]oct-3-en getrennt voneinander auf. Ähnliche Aufspaltungen der ¹H-NMR-Signale der diastereotopen Dithioalkan-H-Atome findet man bei den Verbindungen **7** und **8**. Die fünf Wasserstoff-Atome der Ethylbor-Gruppe (H³) in **6a,b** ($\delta^1\text{H}$ = 0.8 bzw. 0.89) und in der Benzo-Verbindung **9** ($\delta^1\text{H}$ = 1.0) sind nahezu gleich stark abgeschirmt, im Gegensatz zu den entsprechenden H-Atomen in den Verbindungen **7**, **8** (OC)₄Fe-**6a** und (OC)₅Cr-**6a** und (OC)₅Cr-**6b** (CDCl₃; $\delta^1\text{H}$ = 1.12; 0.88 und 0.86).

¹³C- und Heteroatom-NMR-Spektren: Die ¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten der offenkettigen Verbindungen **I** und **II** sowie der cyclischen Verbindungen **6–(10)**₂ mit (E)-(CH₃)₂SiC(R)=C(C₂H₅)BC₂H₅-Gruppierung findet man in Tab. 3.

¹¹B-NMR-Spektren: Die Koordinationszahlen der verschiedenen Bor-Atome ergeben sich aus der Lage der ¹¹B-Resonanzen¹⁵⁾. Während **I** mit einem gemittelten ¹¹B-NMR-Signal bei δ = 37.2 in CDCl₃-Lösung intramolekular weitgehend vollständig assoziiert sein dürfte, findet man für **II** ($\delta^{11}\text{B}$ = 65) eine deutlich geschwächte SB-Koordinationsbindung. Die verschiedenen ¹¹B-NMR-Signallagen der Verbindungen **6a,b**, **7**, **8** und **9** weisen darauf hin, daß die Bi-

Tab. 3. ^{13}C - und Heteroatom-NMR-Daten der Verbindungen mit $(E)\text{-(CH}_3)_2\text{SiC(R)=C}^4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BC}_2\text{H}_5$ -Gruppierung^{a)}

Nr.	$\delta^{11}\text{B}^{\text{b-d)}$	$\delta^{13}\text{C}$ U_{SiC} (Hz)					$\delta^{29}\text{Si}^{\text{b)}$
		C^2	C^3	C^4	C^5	$\text{C}(\text{SB}); \text{C}(\text{SSi})$ C^{a}	
I	37.2 ^{c)}	-1.4(br) -1.1[52.7] -2.5[51.9] (-30°C)	130.9[76.3] 14.1	167.1 24.4 12.7	16.6 10.2	11.2;10.9	23.0
II	65.0 ^{d,e)}	0.8 ^{e)}	132.1[n.b.] 16.2	162 25.2 13.0	18 9.8	134.2;134.1 i 135.0;133.9 o 129.1;129.0 m 127.6;127.3 p	13.0
6a	19.3 ^{d)}	0.0[52.5] -2.7[51.5]	130.8[77.1] 13.8	172.4 24.5 13.3	13.5 13.8	40.2;33.7	31.3 [77.1;52.5]
(OC) ₄ Fe- 6a	16.6 ^{c,e)}	-0.8;-3.3 ^{e)} (-30°C)	136.2 13.2	168.5 24.3 14.1	12.3 13.6	39.7;36.3 214.9(CO)	37.6 ^{g)} (-30°C)
(OC) ₅ Cr- 6a	17.2 ^{c,d)}	-0.4;-2.7 ^{e)}	135.6 14.2	≈171 24.8 13.8	≈14 13.6	39.2;38.0 222.6;216.4 (CO) (1:4)	41.8 ^{h)} (0°C)
6b	18.8 ^{c)}	0.5[52.1] -2.6[52.1]	145.0;141.9 24.4	172 25.2 15.1	13.5 13.0	39.9;33.4	28.7 (-30°C)
(OC) ₄ Fe- 6b	17.3 ^{d)}	paramagnetisch (intensitätsschwache Signale)					33.7 ^{f)}
(OC) ₅ Cr- 6b	17.5 ^{d)}	0.2 -2.4	145.6;144.5 112.7 24.3	≈171 25.5 15.0	13.5 13.4	38.8;37.5 222.0;215.7 (CO) (1:4)	33.4 ^{h)}
7	12.7 ^{c)}	0.1[52.7] -3.6[49.6]	128.6[n.b.] 14.0	173.7 24.1 13.5	17.6 11.3	29.8;26.0 24.8	29.9
8	23.0 ^{c)}	0.3[52.3] -2.8[51.4]	130.8[n.b.] 13.7	170.6 24.2 12.9	16.6 10.7	31.0;29.9 28.7;27.1	27.2
9	15.4 ^{c,e)}	0.2[51.4] -1.9[52.8] (-50°C)	149.2[n.b.] 13.6	171.7 23.9 13.6	14.7 13.0	129.4;126.2 130.3;129.5 127.2;123.5	42.3 43.3 (-30°C)
(10) ₂	65 ^{d,e)}	-1.1	139.4 16.3	n.b. ^{h)} 25.4 13.1	18.1 9.9	162.7;162.6 129 - 140	28.8 (-30°C)

^{a)} In CDCl_3 gemessen, falls nicht anders vermerkt. — ^{b)} Halbhöhenbreite $h_{1/2} < 150$ Hz. — ^{c)} $h_{1/2} > 150-300$ Hz. — ^{d)} $h_{1/2} > 300$ Hz. — ^{e)} In CD_2Cl_2 gemessen. — ^{f)} In $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ gemessen. — ^{g)} In $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ gemessen. — ^{h)} n.b. = nicht beobachtet.

cyclen in Abhängigkeit von Größe und Art des Dithioalkan(aren)-Rings unterschiedlich stabilisiert sind. Bei (10)₂ mit einem ^{11}B -NMR-Signal bei $\delta = 65$ ist die intramolekulare Ringabschnürung durch SB-Koordinationsbindung nur schwach ausgeprägt.

Die Bor-Atome der vier (Ligand)Übergangsmetall- η^1 -Komplexe werden im Vergleich mit den Bor-Atomen der freien Liganden 6a und b um lediglich 1–2 ppm stärker abgeschirmt: Der Koordinationswechsel des Schwefelatoms hat somit auf das benachbarte Bor-Atom praktisch keinen Einfluß.

^{13}C -NMR-Spektren: Die ^{13}C -NMR-Daten bestätigen das Auftreten der $(E)\text{-(CH}_3)_2\text{SiC(R)=C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{BC}_2\text{H}_5$ -Teilstruktur in den offenkettigen Verbindungen I und II ($\text{R} = \text{CH}_3$) und in 6a, b [$\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$] sowie in den Bicy-

clen 7–9 ($\text{R} = \text{CH}_3$). Im Spektrum von I treten bei -30°C zwei Signale für die beiden Methyl-Gruppen am Silicium-Atom auf, was auf die intramolekulare Assoziation der Verbindung hinweist. Die gegenüber Verbindung 6a entschirmte C^3 -Resonanz der beiden Carbonyl-Übergangsmetall- η^1 -Komplexe $(\text{OC})_4\text{Fe-6a}$ und $(\text{OC})_5\text{Cr-6a}$ ($\Delta^{13}\text{C}^3 \approx 5$ ppm) ist trotz des relativ großen $\text{S}\cdots\text{C}^3$ -Abstands signifikant. Die Signalverschiebung für das C^4 -Atom von $(\text{OC})_4\text{Fe-6a}$ ist entgegengesetzt ($\Delta^{13}\text{C}^4 \approx -4$ ppm), für C^4 von $(\text{OC})_5\text{Cr-6a}$ aber nicht verdeutlicht.

^{29}Si -NMR-Spektren: In Ergänzung zu den ^{11}B -NMR-Signalen geben die ^{29}Si -Resonanzen Hinweise auf die intramolekulare Assoziation der Verbindungen I und 6–9. Man findet jeweils um 10–15 ppm stärker abgeschirmte Si-Atome als bei der offenkettigen Verbindung II. Auffallend sind auch die deutlichen Abschirmungseffekte von $\Delta^{29}\text{Si} = 5-10$ ppm bei den Silicium-Atomen der η^1 -Komplexe $(\text{OC})_4\text{Fe-6a, b}$ und $(\text{OC})_5\text{Cr-6a, b}$.

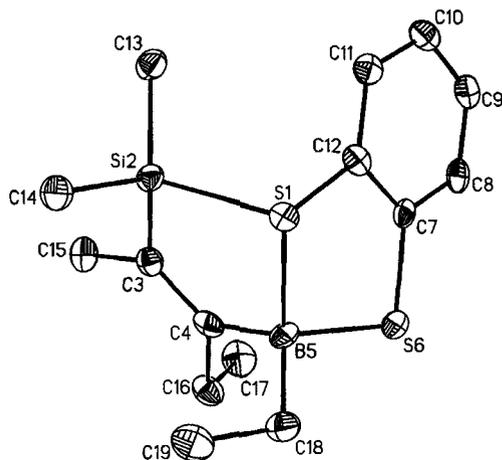


Abb. 1. Molekülstruktur der Verbindung 9

Tab. 4. Ausgewählte Atomabstände und Winkel in 9^{a)}

Atomabstände (pm)		Winkel (°)	
S1 - Si2	221.9(1)	S1 - Si2 - C3	97.7(1)
Si2 - C3	184.3(2)	Si2 - C3 - C4	116.7(2)
C3 - C4	135.5(3)	C3 - C4 - B5	123.7(2)
C4 - B5	160.1(4)	C4 - B5 - S1	106.8(1)
B5 - S1	204.0(3)	B5 - S1 - Si2	92.9(1)
S1 - C12	178.9(2)	S1 - C12 - C7	116.1(1)
C12 - C7	140.4(3)	C12 - C7 - S6	119.4(1)
C7 - S6	175.1(2)	C7 - S6 - B5	98.7(1)
S6 - B5	193.7(2)	S6 - B5 - S1	100.1(1)
		B5 - S1 - C12	96.7(1)
		Si2 - S1 - C12	102.8(1)
		C4 - B5 - S6	112.5(2)
		B5 - C18 - C19	115.9(2)
Torsionswinkel (°)			
C4-B5-S1-C12		-90.5	
S6-B5-S1-Si2		130.1	
Interplanarwinkel (°)			
E(S1-C12-C7-S6)/E(S1-B5-S6)		30.5	
E(C12-S1-B5)/E(Si2-S1-B5)		76.7	

^{a)} Die Numerierung der Atome entspricht den Angaben in Abb. 1.

Kristallstrukturanalyse der Verbindung 9

Die Molekülstruktur von 9 mit *cis*-[SiC=CBSC=CS]-Gruppierung ist in Abb. 1 dargestellt. In Tab. 4 findet man ausgewählte Atomabstände und Winkel²⁰.

Die feste Verbindung 9 hat gefaltete Bicyclo[3.3.0]-Struktur mit einem Interplanarwinkel von 76.7° zwischen den Ebenen E(C12S1B5) und E(Si2S1B5) der beiden Fünfringe (vgl. Tab. 4). 9 unterscheidet sich somit grundsätzlich von der ebenfalls festen, jedoch dimeren 16-gliedrigen Ringverbindung mit *cis*-[SiC=CBOCH₂CH₂O]₂-Gruppierung²¹, die anstelle der Schwefel-Atome in 9 zwei Sauerstoff-Atome enthält [(15a)₂ in Lit.²¹].

Die beiden SB-Abstände in 9 (*d* = 2.04, 1.94 Å) sind signifikant verschieden. Der Abstand des koordinativ an das B-Atom gebundenen Schwefel-Atoms ist um ca. 0.1 Å länger als die SB-Bindung mit 2fach koordiniertem Schwefel-Atom. Die am 4fach koordinierten Bor-Atom gebundene Ethyl-Gruppe hat einen B5C18C19-Winkel von 115.9(2)°.

Experimenteller Teil

Sämtliche Experimente sind unter Argon als Schutzgas bei striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt worden. Die Elementgehalte (C, H, B, Cr, Fe, S, Si) bestimmte man bei Dornis und Kolbe, Mülheim an der Ruhr.

Geräte: DSC: DuPont 1090. — IR: Perkin-Elmer 297. — Massenspektren¹⁶: EI-MS (70 eV) mit Finnigan MAT CH 5 für flüssige und feste Proben. — ¹H-NMR¹⁷: Bruker AM 200. — ¹¹B-NMR¹⁷: Bruker AC 200 (64.2 MHz); δ¹¹B = 0 für (C₂H₅)₂O—BF₃ (extern). — ¹³C-NMR¹⁷: Bruker AC 200 (50.2 MHz) und WM 300 (75.4 MHz). — ²⁹Si-NMR¹⁸: Bruker WP 200 (39.8 MHz), Si(CH₃)₄ extern. — Belichtungsapparat¹⁹: Hg-Mittel-Hochdrucklampe HPK 125 W/L, Philips. — Geräte und Daten zur Kristallstrukturanalyse von 9²⁰ vgl. Tab. 5.

Ausgangsverbindungen: (E)-C₂H₃B(Cl)C(C₂H₅)=C(R)Si(CH₃)₂Cl [R = CH₃: A⁵, C(CH₃)=CH₂: B⁵], LiSCH₃⁹, LiSC₆H₅⁹ und LiSCH₂CH₂SLi (Li₂-1)⁹ stellte man aus Methylmercaptan, Thiophenol bzw. 1,2-Ethandithiol (1) nach Literaturangaben her. Entsprechend wurden LiS(CH₂)_nLi (*n* = 3, 4), 1,2-(LiS)₂C₆H₄, 1,3-(LiS)₂C₆H₄ aus 1,3-Propandithiol (2), 1,4-Butandithiol (3), 1,2-Benzoldithiol (4) und 1,3-Benzoldithiol (5) präparativ gewonnen (s. u.). Die Dimercapto-Verbindungen 1–5, Cr(CO)₆ und Ru₃(CO)₁₂ bezog man von Fluka, Fe(CO)₅ von der BASF. Sämtliche Edukte und Lösungsmittel (Pentan, Hexan, Toluol, [D₈]Toluol, Mesitylen, CDCl₃, THF, [D₈]THF) machte man vor Gebrauch luftfrei und bewahrte sie unter Argon als Schutzgas auf.

Dilithium-alkan(aren)-dithiolate (allgemeine Arbeitsweise): Aus 0.25 mol Alkan(Benzol)dithiol HSRSH [R = -(CH₂)₃- (2); -(CH₂)₄- (3); *o*-C₆H₄ (4); *m*-C₆H₄ (5)] und 0.55 mol Butyllithium in 200–350 ml Hexan erhält man nach Literaturvorschrift⁹ die weißen, pulverigen Verbindungen Li₂-2 bis Li₂-5 mit ≥90% Ausbeute.

Dilithium-1,3-propandithiolat (Li₂-2): 94% Ausb.

C₃H₆Li₂S₂ (120.1) Ber. C 30.00 H 5.04 Li 11.56 S 53.40
Gef. C 29.82 H 5.34 Li 11.76 S 52.75

Dilithium-1,4-butandithiolat (Li₂-3): 95% Ausb.

C₄H₈Li₂S₂ (134.1) Ber. C 35.82 H 6.01 Li 10.35 S 47.82
Gef. C 35.39 H 6.38 Li 10.43 S 47.61

Dilithium-1,2-benzoldithiolat (Li₂-4): 98% Ausb.

C₆H₄Li₂S₂ (154.1) Ber. C 46.76 H 2.61 Li 9.01 S 41.61
Gef. C 46.19 H 2.84 Li 9.12 S 41.80

Dilithium-1,3-benzoldithiolat (Li₂-5): 96% Ausb.

C₆H₄Li₂S₂ (154.1) Ber. C 46.76 H 2.62 Li 9.01 S 41.61
Gef. C 46.25 H 2.84 Li 9.10 S 41.91

Reaktionen der Verbindungen A und B

a) Verbindungen I und II aus A mit Lithiumthiolaten

4,5-Diethyl-2,5-dihydro-1,2,2,3-tetramethyl-5-(methylthio)-1,2,5-thioniasilaboratol (I): 3.29 g (13.9 mmol) A in 10 ml Toluol tropft man rasch zu 1.50 g (27.8 mmol) LiSCH₃ in 50 ml Toluol und erhitzt 4 h unter Rückfluß. Man filtriert von 1.26 g LiCl (ber. 1.18 g) ab, engt bei 0.001 Torr ein und erhält 2.9 g (80%) farbloses, klares I mit Sdp. 60–64°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

C₁₁H₂₅BS₂Si (260.3)
Ber. C 50.75 H 9.68 B 4.15 S 24.63 Si 10.78
Gef. C 50.88 H 9.84 B 4.36 S 24.18 Si 10.70

2-[Dimethyl(phenylthio)silyl]-3-[ethyl(phenylthio)boryl]-2-penten (II): Die rasch vereinigten Lösungen von 2.22 g (9.4 mmol) A in 10 ml Toluol und 2.19 g (18.8 mmol) LiSC₆H₅ in 40 ml Toluol werden 7 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend filtriert man von 1.0 g LiCl (ber. 0.8 g) ab, engt bei 0.001 Torr ein und erhält 2.65 g (73%) farblos-klares II mit Sdp. 115–125°C/0.001 Torr. — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

C₂₁H₂₉BS₂Si (384.5)
Ber. C 65.59 H 7.60 B 2.81 S 16.67 Si 7.20
Gef. C 65.66 H 7.59 B 2.54 S 16.31 Si 7.61

b) Verbindungen 6–(10)₂ aus A mit Dilithium-alkan(benzol)dithiolaten

4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-1-thionia-6-thia-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.0]oct-3-en (6a): Die Lösung von 5.41 g (22.8 mmol) A in 20 ml Toluol tropft man in 20 min zu 2.42 g (22.8 mmol) Li₂-1 in 50 ml Toluol (Temperaturanstieg auf ca. 34°C). Nach 5stdg. Rühren bei 100–110°C filtriert man von 2.07 g LiCl (ber. 1.93 g) ab, engt bei 12 Torr ein und erhält 4.0 g (68%) farbloses 6a mit Sdp. 93–96°C/0.001 Torr; 1.65 g trüber, hochviskoser Rückstand. — IR (unverdünnt): $\tilde{\nu}$ = 1540 cm⁻¹ (C=C).

C₁₁H₂₃BS₂Si (258.4)
Ber. C 51.12 H 8.98 B 4.18 S 24.85 Si 10.87
Gef. C 51.01 H 9.10 B 4.26 S 24.69 Si 10.91

Tetracarbonyl(4,5-diethyl-2,2,3-trimethyl-1-thionia-6-thia-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.0]oct-3-en-S⁶)eisen [(OC)₄Fe-6a]: Während 5stdg. Belichten einer Lösung von 1.87 g (7.2 mmol) 6a und 1.61 g (8.2 mmol) Fe(CO)₅ in 70 ml THF werden 198 ml (8.8 mmol) CO frei. Man entfernt das Lösungsmittel bei 12 Torr, nimmt den Rückstand in Pentan auf und filtriert von wenig Schwebstoffen ab. Die rotbraune Lösung wird von den an der Gefäßwand klebenden ölige Anteilen abgehebert und langsam auf –60°C abgekühlt. Die Kristalle wäscht man mit kaltem Pentan, trocknet bei 0.1 Torr und erhält 1.5 g (49%) rotbraunes (OC)₄Fe-6a (feine Nadeln oder Würfel) mit Schmp. 82°C (DSC: 86.0°C) bzw. 84°C (DSC: 86.2°C). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.

C₁₅H₂₃BF₄O₄S₂Si (426.2)
Ber. C 42.27 H 5.43 B 2.53 Fe 13.10 S 15.04 Si 6.58
Gef. C 42.23 H 5.32 B 2.53 Fe 13.12 S 15.11 Si 6.64

Pentacarbonyl(4,5-diethyl-2,2,3-trimethyl-1-thionia-6-thia-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.0]oct-3-en-S⁶)chrom [(OC)₅Cr-6a]: Nach 3stdg. Belichten von 1.11 g (4.3 mmol) 6a und 1.57 g (7.1 mmol)

(OC)₆Cr in 70 ml THF sind 106 ml CO freigesetzt. Man entfernt das Lösungsmittel und überschüssiges (OC)₆Cr bei 0.001 Torr, extrahiert den gelbgrünen Rückstand mit Pentan und erhält nach Abkühlen der Extraktionslösung auf -78°C 1.38 g (72%) gelbes, kristallines (OC)₅Cr-**6a** mit Schmp. 124°C . — IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 2055\text{ cm}^{-1}$, 1970, 1930, 1895, 1870 (CO). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.



Ber. C 42.67 H 5.15 B 2.40 Cr 11.54 S 14.24 Si 6.24

Gef. C 42.69 H 4.98 B 2.51 Cr 11.43 S 14.18 Si 6.55

6a und Ru₃(CO)₁₂: Beim Erhitzen von 1.34 g (5.2 mmol) **6a** und 1.10 g (1.7 mmol) Ru₃(CO)₁₂ in 20 ml Mesitylen auf ca. 160°C entwickeln sich in 1.5 h ca. 122 ml CO. Die Lösung enthält danach keine ¹H- und ¹¹B-NMR-Signale von komplexiertem **6a** ($\delta^{11}\text{B} = 19.3$).

4,5-Diethyl-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-thionia-6-thia-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.0]oct-3-en (**6b**): 6.80 g (25.9 mmol) **B** tropft man in 15 min zu 2.75 g (25.9 mmol) Li₂-**1** in 60 ml Toluol (Temperaturanstieg auf 34°C) und erhitzt noch 5 h unter Rückfluß. Dann filtriert man von 3.63 g verunreinigtem LiCl (ber. 2.2 g) ab und erhält nach Abddestillieren des Toluols i. Vak. 4.84 g (66%) wachsartiges bis festes **6b** mit Sdp. $109^{\circ}\text{C}/0.001\text{ Torr}$. — IR (unverdünnt): $\tilde{\nu} = 1615\text{ cm}^{-1}$ (=CH₂), 1540 (C=C). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1 bis 3.



Ber. C 54.90 H 8.86 B 3.80 S 22.54 Si 9.87

Gef. C 54.71 H 8.87 B 3.89 S 22.61 Si 9.85

Tetracarbonyl(4,5-diethyl-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-thionia-6-thia-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.0]oct-3-en-S⁶)eisen [(OC)₄Fe-**6b**]: Nach 4stdg. Belichten von 1.46 g (5.1 mmol) **6b** und 1.19 g (6.1 mmol) Fe(CO)₅ in 70 ml THF sind 5.7 mmol CO abgespalten. Man entfernt das THF (14 Torr), nimmt den dunkelroten, viskosen Rückstand in ca. 50 ml Pentan auf, läßt durch langsames Abkühlen auf -78°C kristallisieren und hebert die überstehende Lösung ab. Nach Waschen der dunkelbraunen Kristalle mit kaltem Pentan und Trocknen (0.001 Torr) werden 0.84 g (36%) kristallines (OC)₄Fe-**6b** mit Schmp. 100°C gewonnen. — IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 2035\text{ cm}^{-1}$, 1950, 1925, 1915, 1890 (CO), 1620 (=CH₂), 1550 (C=C). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1 und 3. — ¹H-NMR (CDCl₃ oder C₆D₆): Breite, schlecht aufgelöste Signale (Paramagnetismus).



Ber. C 45.14 H 5.57 B 2.39 Fe 12.34 S 14.17 Si 6.20

Gef. C 45.21 H 5.68 B 2.45 Fe 12.61 S 14.15 Si 6.27

Pentacarbonyl(4,5-diethyl-3-isopropenyl-2,2-dimethyl-1-thionia-6-thia-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.0]oct-3-en-S⁶)chrom [(OC)₅Cr-**6b**]: 1.18 g (4.1 mmol) **6b** und 1.72 g (7.8 mmol) Cr(CO)₆ in 70 ml THF belichtet man 4 h, wobei 4.20 mmol CO freigesetzt werden. Nach Entfernen des THF (14 Torr) und des überschüssigen Cr(CO)₆ (0.001 Torr) wird der feste Rückstand mit Pentan extrahiert. Beim langsamen Abkühlen der Lösung auf -78°C kristallisiert gelbes (OC)₅Cr-**6b** aus, das mit kaltem Pentan gewaschen und bei 0.001 Torr getrocknet wird: 1.41 g (72%) gelbes (OC)₅Cr-**6b** mit Schmp. $117\text{--}118^{\circ}\text{C}$. — IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 2050\text{ cm}^{-1}$, 1982, 1920, 1880, 1845 (CO), 1620 (=CH₂), C=C nicht nachweisbar. — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.



Ber. C 45.38 H 5.28 B 2.26 Cr 10.91 S 13.46 Si 5.89

Gef. C 45.28 H 5.15 B 2.26 Cr 11.01 S 13.66 Si 6.01

4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-1-thionia-6-thia-2-sila-5-boratabicyclo[4.3.0]non-3-en (**7**): Die Lösung von 4.48 g (18.9 mmol) **A** in

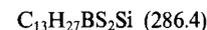
20 ml Toluol tropft man in 10 min zu 2.27 g (18.9 mmol) Li₂-**2** in 40 ml Toluol (Temperaturanstieg bis ca. 32°C). Nach 4.5stdg. Rühren bei ca. 100°C filtriert man von 1.32 g LiCl (ber. 1.60 g) ab, engt bei 12 Torr ein und erhält 3.22 g (62%) farbloses, klares **7** mit Sdp. $90\text{--}95^{\circ}\text{C}/0.001\text{ Torr}$ und Schmp. 62.2°C (DSC); 1.80 g hochviskoser, trüber Rückstand. — IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 1555\text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.



Ber. C 52.90 H 9.25 B 3.96 S 23.57 Si 10.32

Gef. C 52.81 H 9.34 B 3.89 S 23.70 Si 10.29

4,5-Diethyl-2,2,3-trimethyl-1-thionia-6-thia-2-sila-5-boratabicyclo[5.3.0]dec-3-en (**8**): Beim raschen Zutropfen der Lösung von 5.89 g (25 mmol) **A** in 10 ml Toluol zu 3.33 g (25 mmol) Li₂-**3** in 60 ml Toluol bildet sich eine voluminöse Suspension. Nach 5.5stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man von 2.12 g LiCl (ber. 2.10 g) ab, engt bei 12 Torr ein und erhält beim Destillieren 3.90 g (55%) farblos klares, schwach viskoses **8** mit Sdp. $88\text{--}94^{\circ}\text{C}/0.001\text{ Torr}$; 2.3 g blaßgelber, hochviskoser Rückstand. — IR (Paraffin): $\tilde{\nu} = 1565\text{ cm}^{-1}$ (C=C). — MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3.



Ber. C 54.50 H 9.50 B 3.77 S 22.42 Si 9.81

Gef. C 54.22 H 9.30 B 3.85 S 22.92 Si 9.75

Tab. 5. Kristallstrukturdaten der Verbindung **9**

Summenformel C ₁₅ H ₂₃ BS ₂ Si, Molmasse 306.4, Kristalldaten:	
Größe	0.51 x 0.39 x 0.22 mm, System monoklin, Farbe weiß,
<i>a</i>	= 13.5652(8), <i>b</i> = 8.8509(6), <i>c</i> = 14.3548(9) Å, α = 90,
β	= 101.683(5), γ = 90°, <i>V</i> = 1687.7(2) Å ³ , <i>d</i> = 1.21 gcm ⁻³ ,
Raumgruppe (Nr.)	P2 ₁ /n(14), <i>Z</i> = 4, Diffraktometer: Nicolet R3m/V,
μ(Mo-Kα)	= 0.05 mm ⁻¹ , λ = 0.71069 Å, <i>T</i> = -153°C ,
Datensammlung	ω-scan, <i>F</i> (000) = 644, gemessene Reflexe 2558,
unabhängige	2212, beobachtete 2105 [<i>F</i> _o ≥ 4σ(<i>F</i>)],
sin θ/λ _{max}	0.56104 Å ⁻¹ , verfeinerte Parameter: 210,
Strukturlösung:	Direkte Methode, Rechner: MicroVAX II,
Programmsystem:	SHELXTL-PLUS, <i>R</i> = 0.029, <i>R</i> _w = 0.044,
max. Restelektronendichte	0.20 eÅ ⁻³

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **9**

Atom	x	y	z	U _{eq} ^a
S1	6865(1)	1228(1)	5655(1)	17(1)
Si2	7627(1)	3075(1)	5030(1)	17(1)
C3	8180(2)	1913(2)	4201(2)	19(1)
C4	7862(2)	462(2)	4083(2)	18(1)
B5	7071(2)	-281(3)	4637(2)	20(1)
S6	7638(1)	-1961(1)	5432(1)	23(1)
C7	8178(2)	-949(2)	6456(2)	18(1)
C8	8887(2)	-1583(3)	7191(2)	20(1)
C9	9244(2)	-782(3)	8013(2)	22(1)
C10	8901(2)	672(3)	8126(2)	22(1)
C11	8188(2)	1319(3)	7407(2)	20(1)
C12	7842(2)	523(2)	6581(1)	17(1)
C13	8530(2)	4114(3)	5950(2)	23(1)
C14	6604(2)	4349(3)	4423(2)	25(1)
C15	8906(2)	2668(3)	3678(2)	27(1)
C16	8238(2)	-569(3)	3380(2)	25(1)
C17	9315(2)	-1142(3)	3748(2)	33(1)
C18	5996(2)	-759(3)	4009(2)	24(1)
C19	5415(2)	487(3)	3410(2)	36(1)

^a) Äquivalente isotrope *U*, berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors.

7,8-Benzo-4,5-diethyl-2,2,3-trimethyl-1-thionia-6-thia-2-sila-5-boratabicyclo[3.3.0]oct-3-en (**9**): Die Lösung von 4,97 g (21 mmol) **A** in 10 ml Toluol tropft man rasch zu 2,09 g (13,6 mmol) $\text{Li}_2\text{-4}$ in 70 ml Toluol. Nach 1 stdg. Rühren und Filtrieren von 1,63 g LiCl (ber. 1,78 g) engt man bei 12 Torr ein. Der viskose Rückstand wird in wenig Pentan aufgenommen. Beim langsamen Abkühlen kristallisieren 3,61 g (87%) farbloses **9** mit Schmp. 56 °C (DSC: 57,6 °C) aus; 1,50 g hochviskoser Rückstand (nach Einengen des Filtrats). – MS- und NMR-Daten s. Tab. 1–3; Kristallstrukturanalyse²⁰ s. Abb. 1 und Tab. 4–6.

$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{BS}_2\text{Si}$ (306,4)

Ber. C 58,80 H 7,56 B 3,52 S 20,92 Si 9,16

Gef. C 58,54 H 7,81 B 3,58 S 20,72 Si 9,22

(7,9: 16,18)-Dibenzo-4,5,13,14-tetraethyl-2,2,3,11,11,12-hexamethyl-1,6,10,15-tetraethia-2,11-disila-5,14-dibora-3,12-cyclooctadecadien (**10**)₂: Zur Suspension von 2,51 g (16,3 mmol) $\text{Li}_2\text{-5}$ in 60 ml Toluol tropft man in 10 min (Temperaturanstieg bis 27 °C) 3,86 g (16,3 mmol) **A** in 10 ml Toluol. Nach 5 stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtriert man von 1,67 g LiCl (ber. 1,38 g) ab, engt bei 0,001 Torr ein und erhält 4,68 g (94%) hochviskoses (**10**)₂, das sich bei ≤200 °C/0,001 Torr nicht destillieren läßt. – MS- und NMR-Daten s. Tab. 1 und 3.

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{B}_2\text{S}_4\text{Si}_2$ (612,8)

Ber. C 58,80 H 7,56 B 3,52 S 20,92 Si 9,16

Gef. C 57,98 H 7,51 B 3,51 S 21,34 Si 9,46

CAS-Registry-Nummern

$\text{Li}_2\text{-1}$: 100742-06-1 / $\text{Li}_2\text{-2}$: 127820-82-0 / $\text{Li}_2\text{-3}$: 7450-39-7 / $\text{Li}_2\text{-4}$: 72110-10-2 / $\text{Li}_2\text{-5}$: 123628-77-3 / **6a**: 127855-37-2 / **6a** (**B**^{III}): 127820-85-3 / $(\text{OC})_4\text{Fe-6a}$: 127855-41-8 / $(\text{OC})_5\text{Cr-6a}$: 127855-42-9 / **6b**: 127855-43-0 / **6b** (**B**^{III}): 127820-86-4 / $(\text{OC})_4\text{Fe-6b}$: 127855-44-1 / $(\text{OC})_5\text{Cr-6b}$: 127855-45-2 / **7**: 127855-38-3 / **7** (**B**^{III}): 127820-87-5 / **8**: 127855-39-4 / **8** (**B**^{III}): 127820-88-6 / **9**: 127855-40-7 / **9** (**B**^{III}): 127820-89-7 / (**10**)₂: 127820-83-1 / **I**: 127880-41-5 / **II**: 127820-84-2 / **A**: 107098-30-6 / **B**: 111869-84-2

¹⁾ 96. Mitteilung über Borverbindungen; 95. Mitteilung: R. Köster, W. Schüßler, R. Boese, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1945.

- ²⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1013.
³⁾ ^{3a)} R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 972. – ^{3b)} R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 669.
⁴⁾ R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1825.
⁵⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 597.
⁶⁾ W. Siebert, Organobor-Schwefel- und -Selen-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3a (R. Köster, Ed.), S. 860, Thieme, Stuttgart 1982.
⁷⁾ K. Hennemuth, A. Meller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **489** (1982) 47.
⁸⁾ H. Nöth, W. Rattay, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 131.
⁹⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1137.
¹⁰⁾ R. Köster, G. Seidel, R. Boese, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **121** (1988) 709.
¹¹⁾ Lit.⁶⁾, dort S. 874f., 879, 880ff., 884, 889.
¹²⁾ H. Nöth, W. Rattay, *J. Organomet. Chem.* **321** (1986) 139.
¹³⁾ ^{13a)} T. Mukaiyama, S. Yamamoto, K. Imomata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44** (1971) 2807. – ^{13b)} R. Köster, S-Lewisbase-Diorganorganothio-borane, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3b (R. Köster, Ed.), S. 633, Thieme, Stuttgart 1983.
¹⁴⁾ B. Asgarouladi, R. Full, K. J. Schaper, W. Siebert, *Chem. Ber.* **197** (1974) 34.
¹⁵⁾ ^{15a)} B. Wrackmeyer, R. Köster, Analytik der Organobor-Verbindungen, in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/3c, (R. Köster, Ed.), S. 542, Thieme, Stuttgart 1984. – ^{15b)} Lit.^{15a)}, dort S. 477–480.
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⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, für die ²⁹Si-NMR-Messungen und weiterführende Diskussionen.
¹⁹⁾ 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.
²⁰⁾ Zusätzliche Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse von **9** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320103, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[129/90]