

Dithiocarbonsäuren und Derivate aus Carbonsäureestern und Lactonen mit dem Organoborsulfid-Reagenz (9-BBN)₂S^[1]

Roland Köster*, Ralf Kuczniery, Günter Seidel und Peter Betz

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

Eingegangen am 21. November 1991

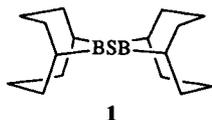
Key Words: (9-BBN)₂S, reagent / OC-Sulfoborations / 1,2-Eliminations, of R₂BOR', (R₂B)₂O / Dithiocarboxylic 1,5-cyclooctandiylboryl esters / Dithiocarboxylic acids

Dithiocarboxylic Acids and Derivatives from Carboxylic Esters and Lactones with the Organoboron Sulfide Reagent (9-BBN)₂S^[1]

Bis(1,5-cyclooctandiylboryl) sulfide (**1**) reacts with carboxylic esters to give the dithiocarboxylic 1,5-cyclooctandiylboryl esters **2a–f** in high yields (**2a**: X-ray crystal structure analysis). Methanolysis of **2a–f** leads to the dithiocarboxylic acids

5a–f, which form the corresponding piperidinium salts in the presence of piperidine. When cyclic esters (γ -, δ -lactones) are allowed to react with **1**, the boryloxy-substituted dithiocarboxylic 1,5-cyclooctandiylboryl esters **3a–c** are obtained.

Nach Herstellung und Charakterisierung des Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)sulfids (**1**)^[2] berichten wir an dieser Stelle sowie in zwei späteren Mitteilungen^[3,4] über die Anwendung von **1** als Reagenz. Versuche mit ¹¹B-NMR-spektroskopischer Reaktionskontrolle hatten zunächst deutlich gemacht, daß **1** mit verschiedenen organischen Sauerstoff-Verbindungen^[2a] sowie mit bestimmten Metalloxiden^[5] und -alkoholaten^[5] unter Sauerstoff/Schwefel-Austausch glatt und praktisch quantitativ reagiert.



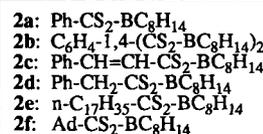
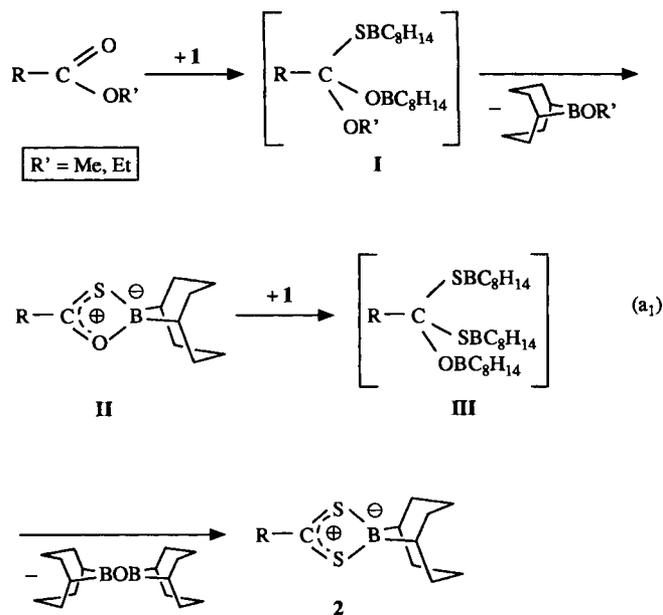
Bei der Umsetzung des Reagenzes **1** mit Aldehyden und Ketonen konnten die entsprechenden Thiocarbonyl-Verbindungen wie z. B. Thiobenzophenon^[2a], 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon, 4,4'-Dichlorthiobenzophenon, 9,10-Dihydro-9-thioxoacridin, 2-Adamantanthion und (+)- bzw. (-)-Fenchothion^[5] mit guten Ausbeuten hergestellt werden. Das Sulfid **1** erweitert somit die Synthesemöglichkeiten für Thioketone^[6,7] und -aldehyde^[7] um eine präparative Variante. Nachfolgend beschreiben wir die Reaktionen offenkettiger und cyclischer Carbonsäureester mit **1** zu deren 9-BBN-Schwefel-Derivaten, die Gewinnung von bekannten^[8] und neuen Dithiocarbonsäuren sowie einiger verwandter Thiocarbonylverbindungen.

Dithiocarbonsäure-(1,5-cyclooctandiylboryl)ester aus Carbonsäureestern und Lactonen mit (9-BBN)₂S (**1**)

Die im Überschuß von **1** durchgeführten, ¹¹B-NMR-spektroskopisch verfolgten Umsetzungen ergaben, daß verschiedene Monocarbonsäureester RCO₂R' [R = C₆H₅, C₆H₅CH=CH, C₆H₅CH₂, *n*-C₁₇H₃₅, C₁₀H₁₅ (1-Adamantyl), R' = CH₃, C₂H₅] sowie Terephthalsäure-dimethylester mit

1 ($\delta^{11}\text{B} = 83$) bei etwa 100°C unter Bildung klarer, farbiger Lösungen reagieren, in denen zwischenzeitlich ein ¹¹B-NMR-Signal bei $\delta = 27$ auftritt und schließlich die ¹¹B-Resonanzen bei $\delta = 14, 55$ und 58 im Verhältnis 1:1:2 vorliegen. Pro Äquivalent Carbonsäureester-Gruppe werden zwei Äquivalente **1** verbraucht.

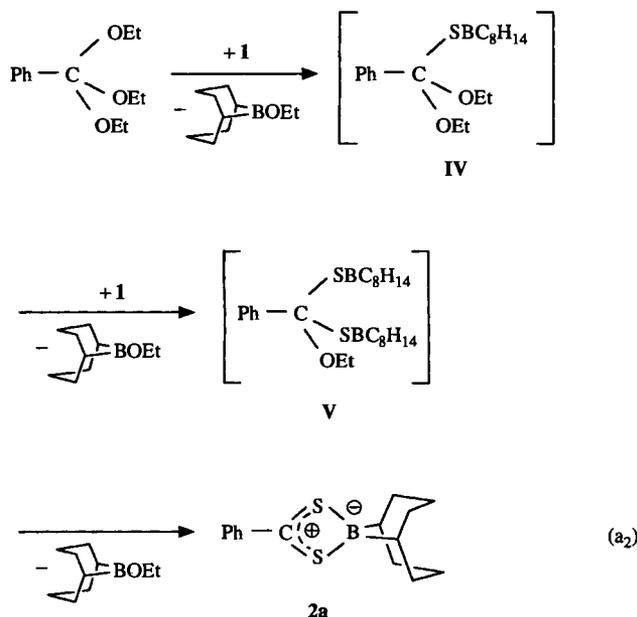
Der mutmaßliche Reaktionsverlauf führt in zwei Schritten nach Gl. (a₁) zum Dithiocarbonsäure-(1,5-cyclooctandiylboryl)ester **2** ($\delta^{11}\text{B} = 14$). Im einzelnen bildet sich nach der



O=C-Sulfoborierung mit einem Molekül **1** zunächst ein offensichtlich instabiles Intermediat **I**, das unter 1,2-Desalkoxyborierung von 9-RO-9-BBN ($\delta^{11}\text{B} = 55$) rasch zum 1,5-Cyclooctandiylborylester **II** ($\delta^{11}\text{B} = 27$)^[1b] der Monothiocarbonsäure^[9] weiterreagiert. Die O=C-Sulfoborierung von **II** mit **1** liefert das Dithioorthocarbonsäure-Derivat **III**, das wie **I** NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden konnte. **III** zerfällt schließlich unter 1,2-Deboryloxyborierung in $(9\text{-BBN})_2\text{O}$ ($\delta^{11}\text{B} = 58$) und die Verbindung **2**.

Die bisher nicht beschriebenen 9-BBN-Derivate der fünf Dithiomonocarbonsäuren (**2a,c-f**) und der Tetrathioepiphthalsäure (**2b**) haben wir nach Gl. (a₁) mit Ausbeuten von $\geq 90\%$ als analysenreine, meist kristalline Verbindungen gewonnen. Die Abtrennung der Organobor-Schwefel-Verbindungen **2** von den Nebenprodukten gelingt entweder durch Auskristallisieren (**2a-c**) oder Isolieren als Rückstand (**2d,e**) nach Abdestillieren bzw. Absublimieren von 9-RO-9-BBN und $(9\text{-BBN})_2\text{O}$. Lediglich bei der Herstellung des nicht kristallisierbaren, gut löslichen 1-Adamantan-Derivats **2f** läßt sich $(9\text{-BBN})_2\text{O}$ nicht vollständig entfernen.

Orthobenzoesäure-triethylester reagiert mit **1** deutlich rascher als Benzoesäure-methylester. Entsprechend Gl. (a₂) bilden sich dabei drei Äquivalente 9-EtO-9-BBN ($\delta^{11}\text{B} = 55$) und die Verbindung **2a**.

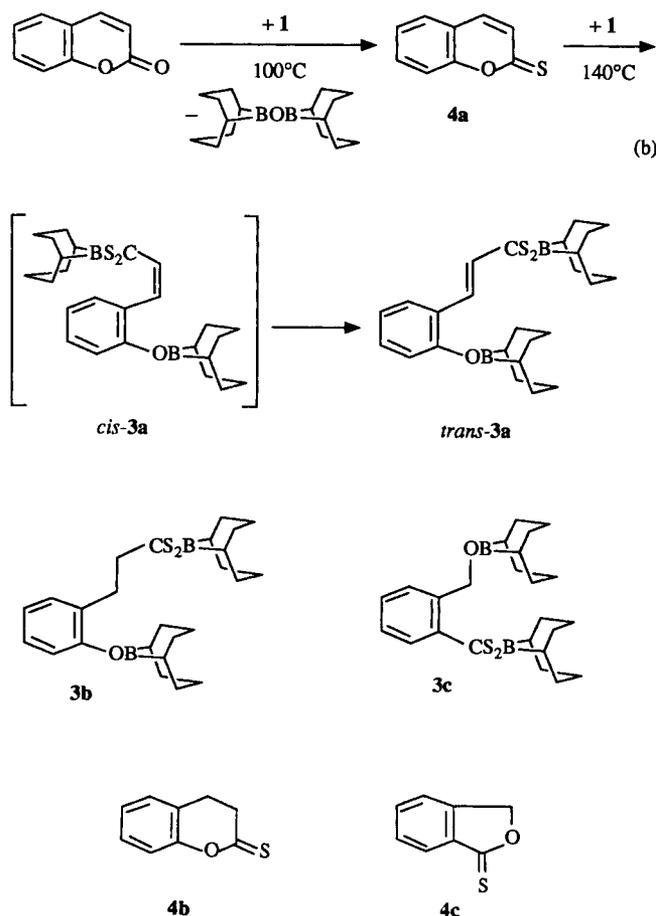


Sämtliche Reaktionsstufen werden rasch durchlaufen. Der erste Schritt dürfte die Sulfoborierung einer O=C-Einfachbindung unter Bildung des Monothioorthoesters **IV** sein, der aus dem Benzoesäureester mit **1** nach Gl. (a₁) nicht gebildet wird. Die Addition der B-S-Bindung von **1** an eine O=C-Bindung der Zwischenstufe **IV** führt unter Abspaltung von 9-EtO-9-BBN zum Zwischenprodukt **V**, das in Gl. (a₁) ebenfalls nicht auftritt. Die 1,2-Demethoxyborierung von **V** liefert schließlich die Verbindung **2a**.

Lactone reagieren mit zwei Äquivalenten **1** nach Gl. (b) analog den offenkettigen Carbonsäureestern zu den am Alkohol- bzw. Phenol-Sauerstoff-Atom borylsubstituierten Dithiocarbonsäure-(1,5-cyclooctandiylboryl)estern **3**. Näher

untersucht haben wir die Sulfidierung von Cumarin, 3,4-Dihydrocumarin und Phthalid.

Der vermutete Reaktionsablauf wird am Beispiel der Umwandlung von Cumarin in die Verbindung *trans*-**3a** dargestellt, vgl. Gl. (b). Der Angriff von **1** startet wie bei den nicht cyclischen Estern an der Carbonylgruppe, die unter 1,2-Borylsulfoborierung und nachfolgender 1,2-Deboryloxyborierung in die Thiocarbonylgruppe übergeführt wird. Die anschließende sulfoborierende Ringöffnung des Thiolactons mit **1** führt zum Produkt. Die als Zwischenprodukte gebildeten Monothiolactone lassen sich nur bei genügend großer Ringstabilität isolieren. So erhält man aus Cumarin mit **1** bei 100°C unter Erhalt der *cis*-C=C-Bindung glatt 2-Thiocumarin (**4a**), das dann oberhalb 140°C mit **1** weiterreagiert und nach sulfoborierender CO-Ringöffnung unter C=C-Isomerisierung in *trans*-**3a** umgewandelt wird. Die bei den Umsetzungen von 3,4-Dihydrocumarin bzw. Phthalid mit **1** zu **3b** bzw. **3c** auftretenden Zwischenprodukte **4b,c** konnten nur massenspektrometrisch im Gemisch nachgewiesen werden.

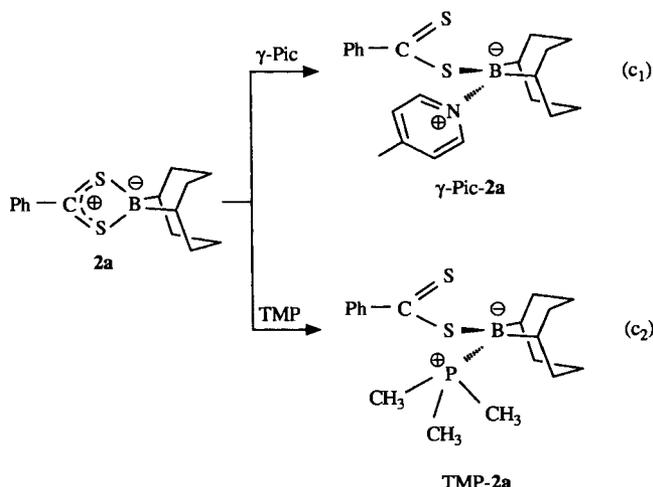


Eigenschaften und Verwendung der Verbindungen **2a-f** und **3a-c**

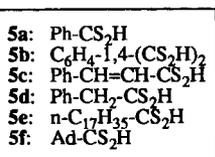
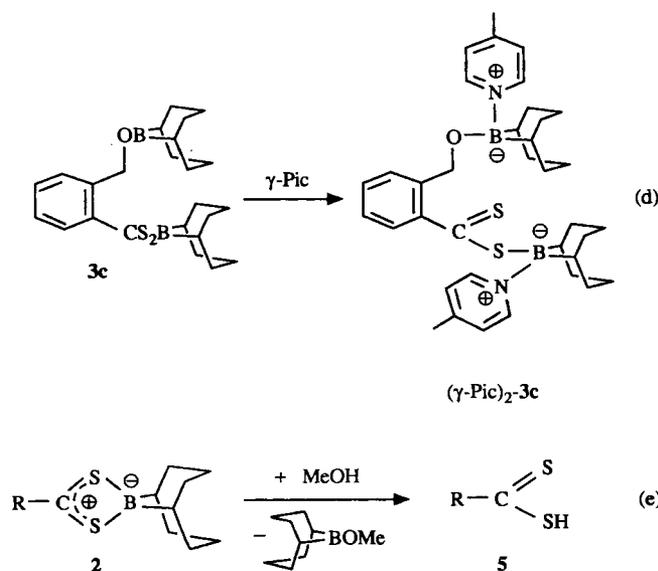
Mit Ausnahme der glasartig erstarrenden Verbindungen **2d** und **3b** schmelzen die Verbindungen **2a-f**, **2e,f**, *trans*-**3a** und **3c** unzersetzt (DSC-Analysen). Sämtliche 9-BBN-Dithiocarboxylate sind intensiv farbig und außerdem ge-

genüber Feuchtigkeit extrem empfindlich. Ein unangenehmer, stechender Geruch tritt bei der Protolyse der Verbindungen auf.

Die 9-BBN-Derivate **2a–f** mit CS₂B-Vierring (vgl. Abb. 1) werden bei Einwirkung protonenfreier Stickstoff- und Phosphor-Lewis-Basen unter Öffnung dieses Vierrings in stabile 1:1-Additionsverbindungen umgewandelt. Nach Gl. (c₁) bzw. Gl. (c₂) bilden sich aus **2a** mit γ -Picolin (γ -Pic) bzw. mit Trimethylphosphan (TMP) das feste, intensiv rosafarbene γ -Pic-**2a** (Schmp. 139–141°C, Zers.) bzw. das farblose TMP-**2a** (Schmp. 156–160°C) mit jeweils über 90% Ausbeute.

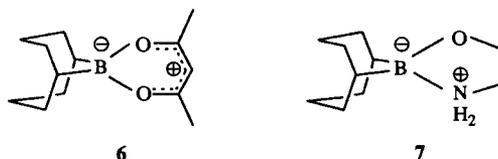


Die Verbindungen **3a–c** mit zusätzlicher 9-BBN-Gruppierung am Oxy-Sauerstoff-Atom nehmen unter Bildung von 2:1-Addukten zwei Äquivalente Lewis-Base auf. So erhält man z.B. nach Gl. (d) aus **3c** mit γ -Picolin das rosa-



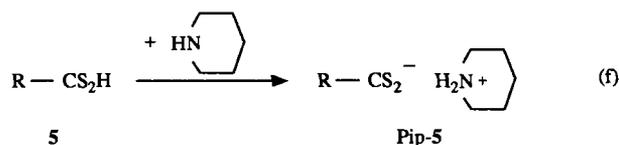
farbene $(\gamma\text{-Pic})_2\text{-3c}$ (Schmp. 115–120°C, Zers.) mit 97% Ausbeute. Aus den Dithiocarbonyl-(1,5-cyclooctandiylboryl)estern **2a–f** sind in Pentan bei Raumtemp. mit protischen Reagenzien wie Methanol nach Gl. (e) die Dithiomonocarbonylsäuren **5a,c–f** bzw. die Tetrathiodicarbonylsäure **5b** quantitativ zugänglich.

Das bei der Methanolyse der Verbindungen **2** gebildete 9-MeO-9-BBN läßt sich im Vakuum destillativ leicht und quantitativ abtrennen. Methanol im Überschuß stört nicht. Auch Acetylaceton oder 2-Aminoethanol eignen sich als Protolyse-Reagentien. Die quantitative Abtrennung von 9-BBN-Acetylacetonat (**6**) bzw. 9-BBN-2-Aminoethanolat (**7**) ist allerdings nicht entsprechend glatt möglich.



Obwohl sämtliche Dithiocarbonylsäuren **5a–f** quantitativ gebildet werden (NMR), lassen sich analysenreine Dithiobenzoesäure (**5a**) und Phenylthioessigsäure (**5d**) nicht ohne weiteres isolieren, da sie sich schon beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum teilweise zersetzen^[10]. Die bisher nicht beschriebene Dithiozimtsäure (**5c**) wandelt sich bereits bei Raumtemperatur in Lösung – vermutlich unter intramolekularer Hydrosulfidierung der C=C-Bindung^[11] – in unlösliche Polyadditionsprodukte um.

Die Dithiocarbonylsäuren **5a–f** konnten wir mit Piperidin^[12] in Pentan-Lösung direkt in die analysenreinen Piperidiniumsalze Pip-**5a–f** umwandeln, vgl. Gl. (f).



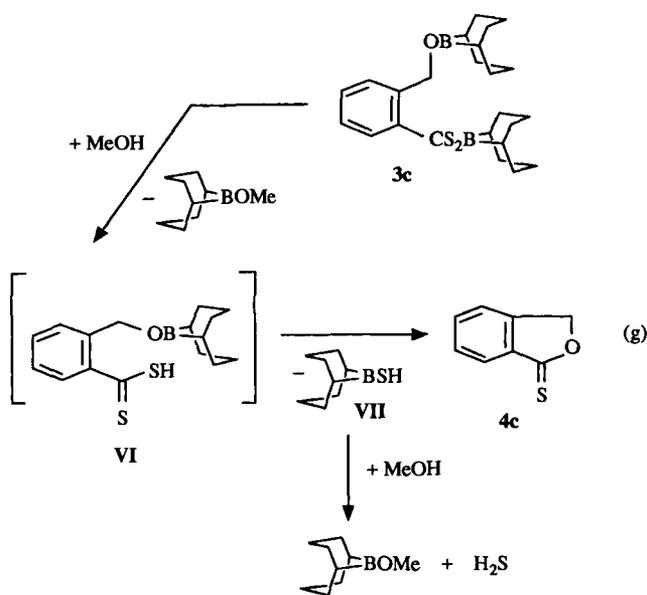
Auch das Piperidinium-Salz Pip-**5c** der extrem reaktiven Dithiozimtsäure **5c** ist so als analysenreines Derivat aus **2c** zugänglich. Hierbei muß allerdings zügig gearbeitet werden, um die Polyaddition möglichst weitgehend auszuschließen.

Die Ammoniumsalze eignen sich zur Reinigung und Charakterisierung von Dithiocarbonylsäuren und haben außerdem Bedeutung für weitere Umsetzungen. Beispielsweise lassen sich Dithiocarbonylsäureester unter sehr milden Bedingungen aus den Ammonium-dithiocarboxylaten mit Alkaliiodiden oder -bromiden quantitativ herstellen^[12b].

Die Methanolyse von **3c** liefert 1-Thiophthalid (**4c**), das auch aus dem Phthalid mit **1** als Zwischenstufe gebildet wird. **3c** läßt sich mit einem Äquivalent Methanol nach Gl. (g) in das nicht isolierbare, intensiv rote Dithiobenzoesäure-Derivat **VI** überführen, das unter intramolekularem Ringschluß 9-HS-9-BBN (**VII**)^[2] eliminiert. **VII** bildet mit Methanol unter H₂S-Abspaltung quantitativ 9-MeO-9-BBN.

Spektroskopische Untersuchungen

Neben den bekannten IR-Banden des Kohlenwasserstoffgerüsts haben die Verbindungen **2a–f**, γ -Pic-**2a**, $(\gamma\text{-Pic})_2\text{-3c}$



2b, γ -Pic-**2e**, TMP-**2a**, (TMP)₂-**2b**, **3a**–**c**, (γ -Pic)₂-**3c**, **4a**, **c**, **5b**, **e**, **f** IR-Absorptionen der jeweiligen Thiocarbonyl-Gruppierung bei $\tilde{\nu} = 1160\text{--}1290\text{ cm}^{-1}$. Die Banden der symmetrischen und antisymmetrischen Schwingung der Dithiocarboxylat-Gruppe treten bei den Piperidinium-Salzen Pip-**5a**–**f** in den Bereichen von $\tilde{\nu} = 970\text{--}1010$ bzw. $1120\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ auf^[13]. Die IR-Spektren der Verbindungen **4a**, **c**, Pip-**5a**, (Pip)₂-**5b** entsprechen weitestgehend den

Tab. 1. Auszüge aus den Massenspektren der Verbindungen **2**–**5**

Verbindung	m/z (% rel. Intensität) ^[a]			
	Nr.	Molmasse	M ⁺	Basispeak
2a	274.3	274(30)	121	77(26), 67(14), 41(14)
2b	470.4	470(22)	41	317(29), 208(27), 164(94), 120(44), 109(29), 67(77), 55(50)
2c	300.3	300(37)	147	115(21), 67(15), 45(19), 41(13)
2d	288.3	288(27)	91	197(64), 135(95), 121(18), 109(20), 67(29), 41(22)
2e	436.6	436(38)	108	283(55), 197(41), 121(36), 109(84), 57(62), 55(76), 43(99)
2f	332.4	332(25)	135	179(69)
3a	436.3	436(100)	436	326(16), 299(62), 283(65), 197(25), 175(98), 109(59), 67(52), 41(27)
3b	438.3	438(26)	285	159(21), 109(27), 91(33)
3c	424.3	424(1)	271	177(17), 166(37), 135(24)
4a	162.2	162(65)	118	90(15)
4c	150.2	150(100)	150	121(62), 78(13)
5b	230.4	230(89)	197	164(97), 120(45)
5e	316.6	316(8)	92	283(61), 109(15), 95(25), 43(51), 41(38)
5f	212.4	212(27)	135	179(25), 93(18), 79(20)

^[a] EI-Massenspektren (70 eV). Angegeben ist jeweils die Masse mit dem häufigsten natürlichen Isotop ¹H, ¹¹B, ¹²C, ¹⁶O und ³²S.

Literatur-Daten^[12c,14]. Die intensitätsschwache IR-Bande der SH-Gruppe der Dithiocarbonsäuren **5b**, **e**, **f** liegt bei $\tilde{\nu} \approx 2500\text{ cm}^{-1}$ ^[13,15].

Auszüge aus den Massenspektren der borhaltigen Verbindungen **2a**–**f**, **3a**–**c** sowie der borfreien Verbindungen **4a**, **c**, **5b**, **e**, **f** findet man in Tab. 1.

Die Molekülpeaks sämtlicher Dithiocarbonsäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester **2a**–**f**, **3b** und **c** sind intensitätsschwach. Charakteristische Bruchstückmasse ist jeweils m/z [$M^+ - 153$] entsprechend der Abspaltung eines C₈H₁₄BS-Neutralteilchens. Lediglich bei **3a** tritt der Molekülpeak auch als Basismasse auf. Alle weiteren Fragmentierungen stammen aus dem Dithiocarbonsäure-Gerüst. Die Massenspektren der Additionsverbindungen γ -Pic-**2a**, (γ -Pic)₂-**2b**, γ -Pic-**2e**, TMP-**2a**, (TMP)₂-**2b**, (γ -Pic)₂-**3c** und der Piperidinium-Salze Pip-**5a**–**f** setzen sich aus den Spektren der Einzelmoleküle zusammen. In den Massenspektren der Dithiocarbonsäuren **5b**, **e** und **f** sind die Molekülpeaks von unterschiedlicher Intensität. Die charakteristische Bruchstückmasse m/z [$M^+ - 33$] stammt aus der SH-Abspaltung. Die Massenspektren der Thiolactone **4a**, **c** haben intensive Molekülpeaks, M⁺ von **4c** ist auch Basismasse. Nach der α -Spaltung findet bei **4a** und **c** jeweils eine Neutralteilchen-Eliminierung zu den intensiven Bruchstückmassen m/z [$M^+ - 44$] bzw. [$M^+ - 29$] statt, entsprechend einer CS-Abspaltung aus **4a** bzw. einer CHO-Eliminierung aus **4c**.

In den Tab. 2 und 3 sind die ¹H-, ¹¹B- und ¹³C-NMR-Daten der Organobor-Schwefel-Verbindungen **2a**–**f**, **3a**–**c** und der Additionsverbindungen zusammengestellt. Tab. 4

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Dithiocarbonsäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester **2**, **3** und ihrer Additionsverbindungen

Verb.	Nr.	LM	¹ H-NMR-Daten (200 MHz)	
			H(C ₈ H ₁₄)	sonstige
2a		C ₆ D ₆	1.46 (2H); 1.75 (2H); 2.12 (10H)	6.89; 7.11; 7.89
2b		C ₆ D ₆	1.25 (4H); 1.63 (4H); 1.95 (20H)	8.09
2c		C ₆ D ₆	1.51 (2H); 1.76 (2H); 2.13 (10H)	6.93 ^[a] ; 6.97; 7.51 ^[a]
2d		C ₆ D ₆	1.29 (2H); 1.64 (2H); 1.98 (10H)	3.74; 6.97; 7.06
2e		C ₆ D ₆	1.38 (2H); 1.69 (2H); 2.06 (10H)	0.90; 1.00-1.35; 1.53; 2.52
2f		C ₆ D ₆	wegen Signalüberlagerungen nicht einzeln bestimmbar	
3a		CDCl ₃	1.21 (4H); 1.43 (2H); 1.59 (2H); 1.87 (10H); 1.92 (10H)	6.93; 7.16; 7.36 ^[b] ; 7.67; 7.98 ^[b]
3b		CDCl ₃	1.09 (2H); 1.22 (2H); 1.39 (2H); 1.53 (2H); 1.85 (20H)	3.04; 3.26; 6.81; 7.02; 7.16
3c		CDCl ₃	1.25 (2H); 1.37 (4H); 1.61 (2H); 1.83 (10H); 1.95 (10H)	5.55; 7.38; 7.61; 7.75; 8.08
γ -Pic- 2a		CD ₂ Cl ₂	1.12-1.34 (14H)	2.60; 7.23; 7.40; 7.95; 8.88
γ -Pic- 2e		C ₆ D ₆	1.39-2.14 (14H)	0.88; 1.11-1.35; 1.64; 2.54; 3.05; 6.45; 8.54
(γ -Pic) ₂ - 3c		CDCl ₃	0.97-2.26 (28H)	2.31; 2.46; 4.72; 6.87; 6.99; 7.09; 7.33; 8.39; 8.74

^[a] ³J_{HH} = 15.3 Hz. — ^[b] ³J_{HH} = 15.6 Hz.

Tab. 3. ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten der Dithiocarbonsäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester **2**, **3** und ihrer Additionsverbindungen

Verbindung	LM	^{11}B -NMR-Daten (64.2 MHz)	^{13}C -NMR-Daten (75.5 MHz)				
		$\delta^{11}\text{B}$ (h $\frac{1}{2}$ [Hz])	$\alpha\text{-C}$	$\beta\text{-C}$	$\gamma\text{-C}$	$\text{-CS}_2\text{-}$	sonstige
2a	C_6D_6	14.2 (90)	27.6	32.9	24.6	237.8	128.7; 134.9; 138.7; 146.6
2b	C_6D_6	15.7 (110)	28.0	33.6	25.0	234.8	125.2; 142.4
2c	C_6D_6	15.2 (110)	27.9	32.9	24.5	233.5	129.0; 129.4; 130.0; 131.3; 133.6; 140.5
2d	C_6D_6	14.6 (90)	27.2	32.7	24.4	247.5	53.8; 127.7; 128.8; 129.4; 135.1
2e	C_6D_6	14.4 (110)	27.3	32.6	24.3	244.4	14.1; 22.9; 28.5; 28.9; 29.2; 29.5; 29.6; 29.7; 29.8; 30.0; 32.1; 47.9
2f	C_6D_6	13.5 (90)	27.1	32.7	24.4	235.5	28.7; 35.9; 41.5; 49.8
3a	CDCl_3	15.6 (300); 59.5 (1300)	24.6; 27.8	32.8; 33.7	23.6; 24.3	233.6	122.0; 124.5; 125.3; 128.7; 131.2; 132.9; 135.1; 156.2
3b	CDCl_3	15.0 (130); 59.6 (1150)	24.5; 26.7	32.0; 33.2	22.8; 23.6	246.6	29.9; 47.4; 120.3; 123.3; 127.5; 129.1; 129.7; 153.3
3c	CDCl_3	14.1 (170); 58.4 (550)	24.6; 27.3	32.5; 33.3	23.5; 24.3	238.7	65.7; 127.2; 127.7; 127.8; 133.7; 137.3; 139.2
$\gamma\text{-Pic-2a}$	CD_2Cl_2	5.9 (210)	22.3	30.3; 32.1	24.1; 24.4	236.0	21.1; 124.6; 126.5; 127.0; 130.2; 145.7; 148.3; 143.0
$\gamma\text{-Pic-2e}$	C_6D_6	5.8 (570)	22.2	30.3; 32.4	24.3; 24.7	249.5	14.1; 20.7; 22.9; 28.9; 29.6; 29.7; 29.8; 29.9; 30.0; 31.8; 32.1; 58.2; 124.8; 147.7; 153.1
$(\gamma\text{-Pic})_2\text{-3c}$	CDCl_3	7.5 (1200); 36.6 (1200)	21.7; 23.4	29.8; 31.9; 32.2	23.7; 24.0	242.7	20.9; 21.4; 62.0; 124.4; 124.8; 125.1; 125.2; 125.8; 126.8; 134.6; 145.3; 146.3; 149.2; 150.3; 153.5

Tab. 4. NMR-Daten der borfreien Schwefelverbindungen **4** und **5** (n.b. = nicht beobachtbar)

Verbindung	^1H -NMR-Daten (200 MHz) ^[a]			^{13}C -NMR-Daten (75.5 MHz) ^[a]	
	-SH	>NH_2^+	$\delta^1\text{H}$ sonstige	C=S	$\delta^{13}\text{C}$ sonstige
4a	--	--	7.13 ^[b] ; 7.32; 7.55 ^[b]	198.3	117.1; 121.5; 126.3; 129.0; 130.5; 133.0; 135.1; 157.5
4c	--	--	5.70; 7.56; 7.73; 7.96	212.2	79.3; 123.1; 126.9; 130.1; 135.0; 137.6; 146.8
5e	5.72	--	0.88; 1.13-1.29 (br); 1.59; 2.59;	238.2	14.4; 23.2; 28.9; 29.7; 29.9; 30.0; 30.1; 30.3; 30.8; 32.4; 53.7
5f	5.82	--	1.47; 1.83; 1.98	249.3	29.2; 36.3; 43.5; 54.1
Pip- 5a	--	n. b.	1.69; 3.08; 7.23; 8.12;	239.4	20.9; 21.6; 43.6; 125.5; 125.8; 128.4; 152.3
Pip- 5c	--	8.45	1.54; 1.74; 3.21; 7.32; 7.59; 7.65 ^[c] ; 7.85 ^[c]	248.8	22.1; 22.9; 45.1; 128.3; 128.6; 128.9; 134.7; 135.6; 141.1
Pip- 5d	--	n. b.	1.69; 3.05; 4.42; 7.21; 7.48	228.3	21.1; 21.8; 43.6; 66.2; 125.0; 126.9; 127.6; 139.6
Pip- 5e	--	n. b.	0.79; 1.18 (br); 1.61; 1.73; 3.07	226.8	12.4; 21.0; 21.5; 21.6; 28.1; 28.3; 28.6; 30.9; 31.5; 43.6; 60.7
Pip- 5f	--	8.68	1.43; 1.56; 1.61; 1.94; 2.01; 3.04	220.2	22.1; 22.7; 29.4; 36.6; 44.7; 45.2; 55.7

^[a] Lösungsmittel: $[\text{D}_8]\text{THF}$ (**4a**), $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (**4c**), C_6D_6 (**5e, f**), CD_3OD (Pip-**5a**, Pip-**5d**, Pip-**5e**), CDCl_3 (Pip-**5c**, Pip-**5f**). — ^[b] $^3J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz. — ^[c] $^3J_{\text{HH}} = 15.3$ Hz.

enthält die ^1H - und ^{13}C -NMR-Datensätze der borfreien Schwefelverbindungen **4a, c**, **5e, f** und Pip-**5a, c–f**.

Die 14 Protonen des 1,5-Cyclooctandiyloboryl-Teils von **2a–f** zeigen stets drei Resonanzsignale im Intensitätsverhältnis 10:2:2. Die Bis-9-BBN-Derivate **3a–c** haben zwei Signalsätze mit jeweils drei Signalen für die insgesamt 28

Protonen der beiden $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}$ -Fragmente. Wegen teilweiser Überlagerung lassen sich diese Protonen allerdings nicht eindeutig zuordnen.

Die Kopplungskonstante $^3J_{\text{HH}}$ des *trans*-Dithiozimsäure-Derivats **2c** beträgt 15.3 Hz und bestätigt den Erhalt der *trans*-C=C-Bindung bei der Sulfidierung des Zimsäure-me-

thylesters. Auch die Protolyse und die Piperidinium-Salzbildung von **2c** verlaufen ohne Isomerisierung der Alken-Konfiguration. Die C=C-Bindung des Dithiozimsäure-Derivats **3a** ist ebenfalls *trans*-konfiguriert ($^3J_{\text{HH}} = 15.6 \text{ Hz}$) und wird somit unter Konfigurationsumkehr aus 2-Thiocumarin (**4a**) gebildet. Die ^1H -Signale der Dithiocarbonsäuren **5e** und **f** sind plausibel, die ^1H -NMR-Resonanz der SH-Gruppe ($\delta \approx 5.8$) liegt im erwarteten Bereich.

Die konzentrationsunabhängigen ^{11}B -Resonanzen der CS_2B -Vierringfragmente von **2a–f** und **3a–c** bei $\delta = 13.5–15.7$ bestätigen die Vierfachkoordination am Bor-Atom. Ebenfalls bei hohem Feld ($\delta^{11}\text{B} = 6–8$) findet man die ^{11}B -Signale der Bor-Atome der CS_2B -Gruppierungen in den γ -Picolin-Komplexen $\gamma\text{-Pic-2a}$, $\gamma\text{-Pic-2e}$ und $(\gamma\text{-Pic})_2\text{-3c}$. Die ^{11}B -NMR-Signale der $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BO}$ -Gruppierungen von **3a–c** liegen bei etwa $\delta = 58$ ^[6], die der löslichen Additionsverbindungen bei $\delta = 36$ (vgl. Tab. 3).

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **2a–f** haben jeweils ein Resonanzsignal für die αC -, βC - und γC -Atome des $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}$ -Bicyclus. Die αC -Resonanzen bei $\delta \approx 27$ sind wie üblich stark verbreitert. Wegen der unterschiedlichen Umgebung im relativ starren Bicyclus treten für die βC - und γC -Atome von $\gamma\text{-Pic-2a}$ und **-2e** jeweils zwei Resonanzsignale auf. Die Additionsverbindungen $(\gamma\text{-Pic})_2\text{-2b}$, **TMP-2a** und $(\text{TMP})_2\text{-2b}$ waren wegen schlechter Löslichkeit NMR-spektroskopisch nicht meßbar. – Die stark entschirmten C-Atome sämtlicher Thiocarbonylgruppen findet man im Bereich von $\delta^{13}\text{C} = 200–250$.

Kristall- und Molekülstrukturanalyse von **2a**

Die Molekülstruktur von **2a**^[17] wird zusammen mit der angewandten Numerierung sowie ausgewählten Bindungsabständen und Winkeln in Abb. 1 veranschaulicht.

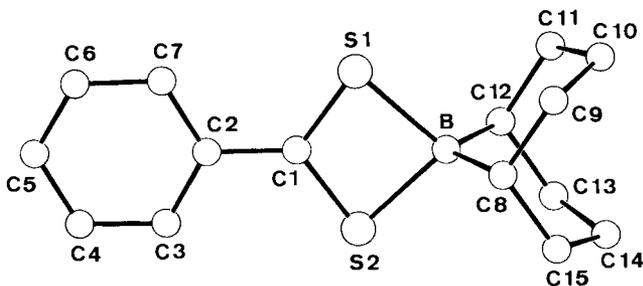


Abb. 1. Kristallstruktur von Dithiobenzoessäure-(1,5-cyclooctandiylborylester) (**2a**); ausgewählte Bindungslängen [Å]: S(1)–C(1) 1.680(3), S(2)–C(1) 1.690(3), S(1)–B 1.997(3), S(2)–B 1.992(3), C(1)–C(2) 1.468(4); ausgewählte Winkel [°]: B–S(1)–C(1) 81.6(1), B–S(2)–C(1) 81.5(1), C(2)–C(1)–S(2) 124.5(2), C(2)–C(1)–S(1) 125.9(2), S(2)–C(1)–S(1) 109.6(2), S(2)–B–S(1) 87.3(1)

Zentrale Gruppierung des Dithiobenzoessäure-Derivats **2a** ist der quasi symmetrische CS_2B -Vierring, der über das C-Atom mit dem Phenylring und über das Bor-Atom mit dem 1,5-Cyclooctandiyl-Rest verknüpft ist. Im Gegensatz hierzu liegt das 9-BBN-Benzoat als Sauerstoff-Analogon von **2a** im festen Zustand als Dimer mit einem achtgliedrigen (BOCO)₂-Ring vor^[18]. Die Struktur des festen 9-BBN-Derivats der Monothiobenzoessäure^[1b] ist nicht bekannt.

Der senkrecht (90.3°) zur C8–B–C12-Ebene stehende, nahezu planare CS_2B -Vierring von **2a** ist gegen die C3–C2–C7-Ebene des Phenylrings um 4.9° verdreht. Die zwei annähernd äquidistanten S–B-Bindungsabstände stimmen gut mit denen im bekannten *cis*-(9-MeS-9-BBN)₂^[19] überein. Praktisch äquidistant sind auch beide S–C-Bindungsabstände in **2a**. Ungefähr gleiche S–C-Bindungsabstände findet man in Dikalium-tetrathioterephthalatdihydrat^[20] und in Kaliumdithioacetat^[21]. Im Gegensatz hierzu hat 4-*tert*-Butyldithiobenzoessäure-methylester^[22] als bisher einziger im festen Zustand untersuchter Dithiocarbonsäureester zwei unterschiedlich lange S–C-Bindungen, wobei die S=C-Doppelbindung deutlich kürzer und die S–C-Einfachbindung entsprechend länger ist als in **2a**. Die Bindungslängen und -winkel des $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}$ -Fragments von **2a** stimmen weitestgehend mit denen des 9-BBN-Gerüsts in (9-H-9-BBN)₂^[23] und in *cis*-(9-MeS-9-BBN)₂^[19] überein.

Acht Moleküle **2a** sind in der Elementarzelle jeweils paarweise antiparallel angeordnet, wobei die Atome C1, C2, C3 des einen Moleküls nahezu exakt über den Atomen C2, C3, C4 des gepaarten Moleküls liegen. Im Kristallverband führt diese Anordnung von **2a** zu einer Schichtstruktur, ähnlich einer Fischgräten-Packung („herringbone packing“) von Molekülen in smektischen E-Phasen flüssigkristalliner Verbindungen^[24].

Ergebnis und Ausblick

Mit dem neuen Organoborsulfid (9-BBN)₂S (**1**) läßt sich die Schwefelung von Carbonsäureestern präparativ leicht und quantitativ durchführen sowie ^{11}B -NMR-spektroskopisch gut verfolgen. Aus den 9-BBN-Dithiocarboxylaten (**2**) sind bekannte^[8] und neue freie Dithiocarbonsäuren (**5b, e, f**) mit guten Ausbeuten zugänglich. Die als 9-BBN-Sauerstoff-Verbindung [(9-BBN)₂O, 9-RO-9-BBN] eliminierte 9-BBN-Schutz- bzw. Trägergruppe kann über (9-H-9-BBN)₂^[25] wieder in das Ausgangsreagenz **1**^[2] umgewandelt werden. Das Reagenz **1** ist zur Einführung von Sulfid-Schwefel auch in andere Verbindungsklassen geeignet^[1b, 2a, 3–5]. Es besitzt im Vergleich mit bekannten Sulfidierungsreagenzien den Vorteil, unter milden Bedingungen und übersichtlich ohne störende Nebenprodukte zu reagieren.

P.B. dankt als Stipendiat der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung seiner Untersuchungen zur Röntgenstrukturanalyse von **2a**.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden bei striktem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in ausgeheizten Glasgeräten unter Argon durchgeführt. Die Bestimmungen der C-, H-, B-, N-, P- und S-Werte erfolgten bei Dornis & Kolbe, Mülheim an der Ruhr. – Schmelzpunkte: Gallenkamp Melting Point Apparatus. – DSC: DuPont 9900 inkl. Einwäge-Vorrichtung für luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen. – IR: Nicolet FT-IR-Spektrometer 7199. – MS^[26]: Finnigan MAT 311A/DF (EI-MS, 70 eV). – ^1H -NMR^[27]: Bruker AC-200. – ^{11}B -NMR^[27]: Bruker AC-200 (64.2 MHz); $\delta^{11}\text{B} = 0$ für (C_2H_5)₂O–BF₃ (extern). – ^{13}C -NMR^[27]: Bruker AC-200 (50.2 MHz).

Ausgangsverbindungen: Bis(9-borabicyclo[3.3.1]nonan)^[28], Bis(1,5-cyclooctandiylboryl)sulfid (**1**)^[2] und Trimethylphosphan^[29] stellte man nach Literaturangaben her. – Käuflich erworben wurden Adamantan-1-carbonsäure-ethylester (Lancaster), Benzoesäure-methylester (Riedel-de Haën), Cumarin, 3,4-Dihydrocumarin, Orthobenzoesäure-triethylester, Phenyllessigsäure-methylester, Phthalid, Piperidin (Aldrich), γ -Picolin, Stearinsäure-ethylester (Fluka), Terephthalsäure-dimethylester (Hüls AG), Zimtsäure-methylester (Dragoco). – Die Lösungsmittel (Pentan, Hexan, Heptan, Toluol, Mesitylen) sowie Methanol machte man vor Gebrauch luft- und wasserfrei und bewahrte sie unter Argon auf.

Dithiocarbonsäure-(1,5-cyclooctandiylboryl)ester

Dithiobenzoesäure-(1,5-cyclooctandiylboryl)ester (2a): Eine gerührte Lösung von 9.60 g (35.0 mmol) **1** in 40 ml Toluol versetzt man rasch mit 2.16 ml (17.5 mmol) Benzoesäure-methylester. Nach 24stdg. Erhitzen unter Rückfluß (¹¹B-NMR nach 5 h: $\delta = 83, 59, 55, 27, 14$; nach 24 h: $\delta = 59, 55, 14$) kristallisieren aus der klaren gelben Reaktionslösung beim langsamen Abkühlen auf -78°C gelbe Prismen, die wiederholt mit tiefgekühltem Toluol (-78°C) gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Man erhält 3.75 g (78%) reines **2a** mit Schmp. $140-142^\circ\text{C}$ (DSC: 137.8°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1280\text{ cm}^{-1}$ (C=S). – NMR und MS: Tab. 1–3; Röntgenstrukturanalyse Abb. 1, Tab. 5 und 6.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BS}_2$ (274.3) Ber. C 65.69 H 6.98 B 3.94 S 23.38
Gef. C 65.79 H 6.75 B 3.86 S 23.49

Tab. 5. Experimentelle Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2a**^[17]

Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BS}_2$, Molmasse 274.3, Kristallgröße $0.25 \times 0.58 \times 0.29$ mm, $a = 9.794(1)$, $b = 9.599(1)$, $c = 30.297(2)$ Å, $\beta = 90.63(1)^\circ$, $V = 2848.3$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.28\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 31.36\text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1168$ e, $Z = 8$, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 1.54178$ Å, Meßmethode $\omega - 2\theta$, empirische Absorptionskorrektur (min: 0.864, max: 0.993), 3171 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[\sin\theta/\lambda]_{\text{max}} 0.63\text{ Å}^{-1}$, 2935 unabhängige und 2536 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 239 verfeinerte Parameter, Schweratom-Methode, H-Atom Positionen gefunden und in die Least-squares-Verfeinerung aufgenommen, $R = 0.051$, $R_w = 0.049$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte 0.23 e Å^{-3}

Tab. 6. Atomkoordinaten und isotrope thermische Parameter [Å^2] von **2a**. $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
S(1)	0.1501(1)	0.5628(1)	0.3981(1)	0.050(1)
S(2)	0.3496(1)	0.3830(1)	0.4280(1)	0.058(1)
C(1)	0.2338(3)	0.5038(3)	0.4431(1)	0.044(2)
C(2)	0.2091(3)	0.5467(3)	0.4888(1)	0.046(2)
C(3)	0.2905(3)	0.4961(4)	0.5229(1)	0.061(2)
C(4)	0.2672(4)	0.5366(4)	0.5661(1)	0.071(2)
C(5)	0.1623(4)	0.6257(4)	0.5754(1)	0.070(2)
C(6)	0.0820(4)	0.6768(4)	0.5419(1)	0.064(2)
C(7)	0.1046(3)	0.6383(3)	0.4987(1)	0.055(2)
C(8)	0.3765(3)	0.4915(3)	0.3347(1)	0.049(2)
C(9)	0.2927(4)	0.5464(4)	0.2948(1)	0.056(2)
C(10)	0.1930(3)	0.4423(4)	0.2738(1)	0.055(2)
C(11)	0.1119(3)	0.3553(3)	0.3066(1)	0.052(2)
C(12)	0.1945(3)	0.2987(3)	0.3463(1)	0.044(2)
C(13)	0.3017(4)	0.1886(3)	0.3342(1)	0.056(2)
C(14)	0.4205(4)	0.2412(4)	0.3067(1)	0.059(2)
C(15)	0.4812(3)	0.3793(4)	0.3226(1)	0.060(2)
B	0.2723(3)	0.4261(3)	0.3685(1)	0.044(2)

Aus der Mutterlauge isoliert man nach Einengen i. Vak. 1.83 g (69%) 9-MeO-9-BBN (Sdp. $27^\circ\text{C}/0.001$ Torr) und 3.70 g (82%) (9-BBN)₂O mit Schmp. 108°C ^[30] (Sublimation: Bad $\leq 110^\circ\text{C}/0.001$ Torr).

Wird Orthobenzoesäure-triethylester mit **1** im 1:2-Verhältnis umgesetzt, verringert sich die Reaktionszeit unter gleichen Bedingungen auf 6 h. Einziges Nebenprodukt ist 9-EtO-9-BBN (Sdp. $30^\circ\text{C}/0.001$ Torr). Die Ausbeute an **2a** beträgt 76%.

Tetrathioterephthalsäure-bis(1,5-cyclooctandiylboryl)ester (2b): 16.56 g (60.4 mmol) **1** und 2.92 g (15.1 mmol) Terephthalsäure-dimethylester werden in 75 ml Toluol unter Rühren 24 h auf 110°C erhitzt. Aus der tiefroten Lösung scheiden sich beim langsamen Abkühlen auf -78°C orangefarbene Kristalle ab. Nach Aufarbeiten wie bei **2a** erhält man 5.02 g (71%) **2b** mit Schmp. $230-232^\circ\text{C}$ (DSC: 231.2°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1280\text{ cm}^{-1}$ (C=S). – NMR und MS: Tab. 1–3.

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{S}_4$ (470.4) Ber. C 61.28 H 6.86 B 4.60 S 27.26
Gef. C 61.00 H 7.15 B 4.51 S 27.26

Dithiozimtsäure-(1,5-cyclooctandiylboryl)ester (2c): 10.30 g (37.6 mmol) **1** und 3.05 g (18.8 mmol) Zimtsäure-methylester in 25 ml Heptan erhitzt man 24 h unter Rückfluß. Aus der rotbraunen Lösung kristallisieren beim langsamen Abkühlen auf -78°C hellbraune Prismen. Nach wiederholtem Waschen mit tiefgekühltem Pentan und Trocknen i. Vak. isoliert man 2.37 g (42%) **2c** mit Schmp. $131-135^\circ\text{C}$ (DSC: 133.6°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1245\text{ cm}^{-1}$ (C=S). – NMR und MS: Tab. 1–3.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{BS}_2$ (300.3) Gef. C 68.00 H 7.05 B 3.60 S 21.35
Gef. C 67.99 H 6.99 B 3.55 S 21.42

Phenyldithioessigsäure-(1,5-cyclooctandiylboryl)ester (2d): Nach Vereinigen von 12.78 g (46.6 mmol) **1** und 3.25 ml (23.3 mmol) Phenyllessigsäure-methylester in 50 ml Heptan erhitzt man 7 h unter Rückfluß. Von der orangefarbenen, klaren Lösung wird alles Flüchtige i. Vak. (0.001 Torr) entfernt (Bad $\leq 50^\circ\text{C}$). Aus dem orangefarbenen Rückstand erhält man nach Absublimieren von (9-BBN)₂O bei 0.001 Torr (Bad $\leq 120^\circ\text{C}$) 5.21 g (78%) **2d** als dunkelrotes Öl. – IR (Heptan): $\tilde{\nu} = 1285\text{ cm}^{-1}$ (C=S). – NMR und MS: Tab. 1–3.

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{BS}_2$ (288.3) Gef. C 66.67 H 7.34 B 3.75 S 22.24
Gef. C 69.94 H 7.50 B 3.99 S 18.36

Dithiostearinsäure-(1,5-cyclooctandiylboryl)ester (2e): 7.94 g (29.0 mmol) **1** und 4.53 g (14.5 mmol) Stearinsäure-ethylester werden in 40 ml Toluol 24 h unter Rühren auf 110°C erhitzt. Aus der hellgelben, klaren Lösung entfernt man alles Leichtflüchtige i. Vak. (0.001 Torr/Bad $\leq 50^\circ\text{C}$) und (9-BBN)₂O durch Sublimation (Bad $\leq 120^\circ\text{C}$). Als Rückstand verbleiben 5.50 g (87%) reines, orangefarbenes **2e**, das wachstartig erstarrt mit Schmp. $49-51^\circ\text{C}$ (DSC: 37.8°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1285\text{ cm}^{-1}$ (C=S). – NMR und MS: Tab. 1–3.

$\text{C}_{26}\text{H}_{49}\text{BS}_2$ (436.6) Gef. C 71.53 H 11.31 B 2.48 S 14.67
Gef. C 71.16 H 11.65 B 2.50 S 14.67

Adamantan-1-dithiocarbonsäure-(1,5-cyclooctandiylboryl)ester (2f): Die gerührte Lösung von 10.96 g (40.0 mmol) **1** und 4.17 ml (20.0 mmol) Adamantan-1-carbonsäure-ethylester in 30 ml Heptan wird 13 d unter Rückfluß erhitzt (¹¹B-NMR nach 5 d: $\delta = 83, 58, 55, 27, 14$; nach 13 d: $\delta = 58, 55, 14$). Von der hellgelben, klaren Lösung entfernt man i. Vak. (0.001 Torr/Bad $\leq 50^\circ\text{C}$) alles Leichtflüchtige. Nach Absublimieren von (9-BBN)₂O bei 0.001 Torr (Bad $\leq 120^\circ\text{C}$) besteht der gelbliche Rückstand aus etwa 85% **2f** und 15% (9-BBN)₂O. Ausb. ca. 75%. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1285\text{ cm}^{-1}$ (C=S). – NMR und MS: Tab. 1–3.

[2-(1,5-Cyclooctandiyloboryloxy)methyl]dithiobenzoessäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester (**3c**): 29.11 g (106.2 mmol) **1** und 7.12 g Phthalid in 80 ml Heptan werden 36 h unter Rückfluß erhitzt. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemp. kristallisieren aus der klaren, gelben Lösung gelbe Prismen. Nach wiederholtem Waschen mit Pentan und Trocknen i.Vak. erhält man 17.75 g (78%) **3c** mit Schmp. 158–160°C (DSC: 159.6°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1280 cm⁻¹ (C=S). — NMR und MS: Tab. 1–3.

C₂₄H₃₄B₂OS₂ (424.3) Ber. C 67.94 H 8.08 B 5.10 S 15.11
Gef. C 67.92 H 8.10 B 5.12 S 15.03

3-[2-(1,5-Cyclooctandiyloboryloxy)phenyl]dithiopropionsäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester (**3b**): Die Lösung von 7.12 g (26.0 mmol) **1** und 1.65 ml (13.0 mmol) 3,4-Dihydrocumarin in 50 ml Heptan wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel bei 0.01 Torr/Raumtemp., sublimiert (9-BBN)₂O ab (0.001 Torr/Bad ≤ 100°C) und erhält als Rückstand 5.00 g (88%) **3b** als dunkelrotes Öl. — IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1280 cm⁻¹ (C=S). — NMR und MS: Tab. 1–3.

C₂₅H₃₆B₂OS₂ (438.3) Ber. C 68.51 H 8.28 B 4.93 S 14.63
Gef. C 68.85 H 8.63 B 4.14 S 14.29

2-Thiocumarin (**4a**): 9.05 g (33.0 mmol) **1** und 4.82 g Cumarin (33.0 mmol) werden in 100 ml Heptan 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die rote, gerührte Lösung wird auf Raumtemp. abgekühlt und der orangefarbene Feststoff abfiltriert. Nach mehrmaligem Waschen mit Pentan und Trocknen i.Vak. erhält man 4.30 g (80%) reines **4a** mit Schmp. 98–100°C (DSC: 98.9°C) (Lit.^[31] 98–99°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1200 cm⁻¹ (C=S). — NMR- und MS: Tab. 1 und 4.

C₉H₆OS (162.2) Ber. C 66.64 H 3.73 S 19.77
Gef. C 66.67 H 3.67 S 19.71

o-(1,5-Cyclooctandiyloboryloxy)dithiozimsäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester (**3a**) aus **4a** mit **1**: 2.77 g (10.1 mmol) **1** und 1.64 g (10.1 mmol) **4a** werden in 50 ml Mesitylen 16 h auf 140°C erhitzt. Nach Entfernen des Mesitylen bei Raumtemp. i.Vak. (0.001 Torr) nimmt man den Rückstand in 30 ml Heptan auf. Aus der klaren, rotbraunen Lösung kristallisieren beim langsamen Abkühlen auf –78°C rotbraune Nadeln aus. Nach wiederholtem Waschen mit tiefgekühltem Pentan und Trocknen i.Vak. erhält man 3.59 g (81%) **3a** mit Schmp. 123–126°C (DSC: 122.9°C). Die Ausbeute an **3a** (aus Cumarin) beträgt 65%. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1240 cm⁻¹ (C=S). — NMR- und MS: Tab. 1–3.

C₂₅H₃₄B₂OS₂ (436.3) Ber. C 68.83 H 7.85 B 4.96 S 14.70
Gef. C 68.80 H 7.89 B 4.91 S 14.56

Lewis-Base-Komplexe der Dithiocarbonsäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester

γ -Picolin-Komplexe (allgemeine Arbeitsvorschrift, AAV 1): 10.0 mmol Dithiocarbonsäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester in 20 ml Pentan (gelöst, suspendiert) werden unter Rühren mit 10.1 mmol γ -Picolin versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird vom ausgeschiedenen Addukt abfiltriert, mehrmals mit Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet.

(NB)- γ -Picolin-Dithiobenzoessäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester (γ -Pic-**2a**): Ausb. 98% (rosafarbener Feststoff), Schmp. 139–141°C (DSC: 136.6°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1200 cm⁻¹ (C=S). — NMR: Tab. 2 und 3.

C₂₁H₂₆BNS₂ (367.4) Ber. C 68.66 H 7.13 B 2.94 N 3.81 S 17.45
Gef. C 68.75 H 7.15 B 2.91 N 3.72 S 17.44

Bis[(NB)- γ -picolin]-Tetrathioterephthalsäure-bis(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester [(γ -Pic)₂-**2b**]: Abweichend von der AAV 1 werden 2 Äquivalente γ -Picolin verwendet. Ausb. 94% (rosafarbener Fest-

stoff), Schmp. 135–142°C (DSC: 135.9°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1200 cm⁻¹ (C=S).

C₃₆H₄₆B₂N₂S₄ (656.6) Ber. C 65.85 H 7.06 B 3.29 N 4.27 S 19.53
Gef. C 66.05 H 7.58 B 3.11 N 4.20 S 19.11

(NB)- γ -Picolin-Dithiostearinsäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester (γ -Pic-**2e**): Ausb. 85% (gelber Feststoff), Schmp. 60–63°C (DSC: 63.4°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1200 cm⁻¹ (C=S). — NMR: Tab. 2 und 3.

C₃₂H₅₆BNS₂ (529.7) Ber. C 72.56 H 10.65 B 2.04 N 2.64 S 12.10
Gef. C 72.69 H 10.16 B 1.95 N 2.75 S 12.62

Bis[(NB)- γ -picolin]-[2-(1,5-Cyclooctandiyloboryloxy)methyl]dithiobenzoessäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester [(γ -Pic)₂-**3c**]: Abweichend von der AAV 1 werden 2 Äquivalente γ -Picolin verwendet. Ausb. 97% (rosafarbener Feststoff), Schmp. 115–120°C (DSC: 115.4°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1200 cm⁻¹ (C=S). — NMR: Tab. 2 und 3.

C₃₆H₄₈B₂N₂OS₂ (610.5) Ber. C 70.82 H 7.92 B 3.54 N 4.59 S 10.50
Gef. C 70.95 H 7.78 B 3.62 N 4.54 S 10.48

Trimethylphosphan-Komplexe (allgemeine Arbeitsvorschrift, AAV 2): 8.0 mmol Dithiocarbonsäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester in 40 ml Pentan (gelöst, suspendiert) werden unter Rühren mit 8.1 mmol Trimethylphosphan versetzt. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wird vom ausgeschiedenen Addukt abfiltriert, dieses mehrmals mit Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet.

(PB)-(Trimethylphosphan)-Dithiobenzoessäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester (TMP-**2a**): Ausb. 93% (farbloser Feststoff), Schmp. 156–160°C (DSC: 147.5°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1280 cm⁻¹ (C=S). C₁₈H₂₈BPS₂ (350.3) Ber. C 61.71 H 8.06 B 3.09 P 8.84 S 18.30
Gef. C 61.58 H 7.88 B 3.09 P 9.02 S 18.31

Bis[(PB)-(trimethylphosphan)]-Tetrathioterephthalsäure-bis(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester [(TMP)₂-**2b**]: Abweichend von der AAV 2 verwendet man 2 Äquivalente TMP. Ausb. 86% (sandfarbener Feststoff), Schmp. 113–117°C (DSC: 117.1°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1200 cm⁻¹ (C=S).

C₃₀H₅₀B₂P₂S₄ (622.5) Ber. C 57.88 H 8.10 B 3.47 P 9.95 S 20.60
Gef. C 56.27 H 8.07 B 3.54 P 10.49 S 21.59

Dithiocarbonsäuren

Tetrathioterephthalsäure (**5b**): Man versetzt die Suspension von 2.26 g (4.8 mmol) **2b** in 20 ml Pentan rasch mit 0.40 ml (10.0 mmol) Methanol, wobei spontan Farbumschlag von Orange nach Olivgrün erfolgt. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird vom Feststoff abfiltriert, dieser wiederholt mit Pentan gewaschen und i.Vak. getrocknet. Man erhält 1.00 g (90%) reines, olivgrünes **5b**. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1240 cm⁻¹ (C=S), 2460 (SH). — MS: Tab. 1.

C₈H₆S₄ (230.4) Ber. C 41.71 H 2.63 S 55.67
Gef. C 42.42 H 2.74 S 54.91

Dithiostearinsäure (**5e**): Die gerührte Lösung von 1.58 g (3.6 mmol) **2e** in 10 ml Pentan wird rasch mit 0.16 ml (4.0 mmol) Methanol versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird die orangefarbene Lösung i.Vak. von Pentan (15 Torr/Raumtemp.) und 9-MeO-9-BBN (0.001 Torr/Bad ≤ 60°C) befreit. Als Rückstand verbleiben 1.12 g (98%) reines **5e** mit Schmp. 20.8°C (DSC). — IR (Toluol): $\tilde{\nu}$ = 1200 cm⁻¹ (C=S), 2540 (SH). — NMR und MS: Tab. 1 und 4.

C₁₈H₃₆S₂ (316.6) Ber. C 68.29 H 11.46 S 20.35
Gef. C 68.89 H 11.65 S 19.51

Adamantan-1-dithiocarbonsäure (5f): Die gerührte Lösung von 4.46 g (13.4 mmol) **2f** in 20 ml Pentan wird rasch mit 0.61 ml (15.0 mmol) Methanol versetzt. Nach etwa 1 h bei Raumtemp. wird die orangefarbene Lösung langsam auf -78°C abgekühlt. Dabei scheidet sich ein orangefarbener Feststoff ab, der wiederholt mit tiefgekühltem Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Man erhält 1.88 g (66%) reines **5f** mit Schmp. $55-57^{\circ}\text{C}$ (DSC: 57.4°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1190\text{ cm}^{-1}$ (C=S), 2440 (SH). – NMR und MS: Tab. 1 und 4.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{S}_2$ (212.4) Ber. C 62.21 H 7.59 S 30.19
Gef. C 63.07 H 7.51 S 29.38

Piperidinium-dithiocarboxylate (allgemeine Arbeitsvorschrift, AAV 3): Zur Lösung von 2.0 mmol Dithiocarbonsäure-(1,5-cyclooctandiyloboryl)ester in 10 ml Pentan werden unter Rühren nacheinander rasch 2.1 mmol Methanol und 2.1 mmol Piperidin geben. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird vom ausgeschiedenen Piperidiniumsalz abfiltriert, dieses mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Piperidinium-dithiobenzoat (Pip-5a): Ausb. 87% orangebraunes festes Pip-**5a** mit Schmp. $111-113^{\circ}\text{C}$ (DSC: 114.0°C) (Lit.^[12a] $110-113^{\circ}\text{C}$). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 990, 1200\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CS}_2^-$). – NMR: Tab. 4.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NS}_2$ (239.4) Ber. C 60.21 H 7.16 N 5.85 S 26.78
Gef. C 60.08 H 7.38 N 5.81 S 26.58

Bis(piperidinium)-tetrathioterephthalat [(Pip)₂-5b]: Abweichend von der AAV 3 werden jeweils 2 Äquivalente Methanol und Piperidin verwendet. Ausb. 75% dunkelbraunes, festes (Pip)₂-**5b** mit Schmp. $156-157^{\circ}\text{C}$ (DSC: 159.7°C) (Lit.^[12a] $155-158^{\circ}\text{C}$). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 990, 1200\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CS}_2^-$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{S}_4$ (400.7) Ber. C 53.96 H 7.04 N 7.00 S 32.01
Gef. C 52.28 H 6.54 N 5.80 S 33.11

Piperidinium-dithiocinnamat (Pip-5c): Abweichend von der AAV 3 werden anstelle von je einem Äquivalent Methanol und Piperidin zwei Äquivalente Piperidin verwendet. Ausb. 83% olivgrünes, festes Pip-**5c** mit Schmp. $108-112^{\circ}\text{C}$ (DSC: 108.5°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 990, 1120\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CS}_2^-$). – NMR: Tab. 4.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NS}_2$ (265.4) Ber. C 63.35 H 7.21 N 5.28 S 24.16
Gef. C 63.97 H 7.23 N 5.20 S 23.54

Piperidinium-phenyldithioacetat (Pip-5d): Ausb. 76% orangebrauner Feststoff mit Schmp. $90-93^{\circ}\text{C}$ (DSC: 87.1°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1000, 1200\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CS}_2^-$). – NMR: Tab. 4.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NS}_2$ (253.4) Ber. C 61.61 H 7.56 N 5.53 S 25.30
Gef. C 63.01 H 7.65 N 5.31 S 23.93

Piperidinium-dithiostearat (Pip-5e): Ausb. 69% hellgelbes Pulver mit Schmp. $99-101^{\circ}\text{C}$ (DSC: 100.0°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 970, 1140\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CS}_2^-$). – NMR: Tab. 4.

$\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{NS}_2$ (401.8) Ber. C 68.76 H 11.79 N 3.49 S 15.96
Gef. C 68.82 H 11.93 N 3.51 S 15.81

Piperidinium-adamantan-1-dithiocarboxylat (Pip-5f): Ausb. 60% fleischfarbener Feststoff mit Schmp. $158-161^{\circ}\text{C}$ (DSC: 160.8°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1010, 1130\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CS}_2^-$). – NMR: Tab. 4.

$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{NS}_2$ (297.5) Ber. C 64.59 H 9.15 N 4.71 S 21.55
Gef. C 64.78 H 8.74 N 4.81 S 21.71

1-Thiophthalid (4c) aus 3c mit MeOH: Die gerührte Suspension von 6.18 g (14.5 mmol) **3c** in 40 ml Heptan wird rasch mit 1.21 ml (30.0 mmol) MeOH versetzt. Aus der zunächst klaren, roten Lösung wird beim Rühren bei Raumtemp. (3 h) unter H₂S-Entwicklung eine gelbe Suspension. Vom gelben Feststoff wird abfiltriert, dieser mehrmals mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält 1.60 g (74%) **4c** mit Schmp. $115-117^{\circ}\text{C}$ (DSC: 116.3°C) (Lit.^[32]

Schmp. 110°C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1160\text{ cm}^{-1}$ (C=S). – NMR und MS: Tab. 1 und 4.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{OS}$ (150.2) Ber. C 63.98 H 4.03 S 21.34
Gef. C 64.09 H 4.06 S 21.30

- [1] [1a] 104. Mitteilung über Borverbindungen. – 103. Mitteilung: R. Köster, G. Seidel, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 627–636. – [1b] R. Kuczniarz, Dissertation, Universität Bochum, **1991**.
- [2] [2a] R. Köster, G. Seidel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 687–693. – [2b] R. Köster, G. Seidel, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 105–117.
- [3] **1** mit cyclischen Ethern: R. Köster, R. Kuczniarz, G. Seidel, *Chem. Ber.*, Manuskript in Vorbereitung.
- [4] **1** mit Lactamen: R. Köster, R. Kuczniarz, *Chem. Ber.*, Manuskript in Vorbereitung.
- [5] **1** mit Ketonen, Metalloxiden und Metallalkoholaten: R. Köster, G. Seidel, unveröffentlicht.
- [6] [6a] R. Mayer, J. Morgenstern, J. Fabian, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 157–167; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 277–287. – [6b] D. Paquer, *Int. J. Sulfur Chem.* **1972**, *7*, 269–293. – [6c] D. Paquer, *Int. J. Sulfur Chem.* **1973**, *8*, 173–194. – [6d] J. Voss, *Thioketone in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1985**, Bd. E11, S. 195–231.
- [7] [7a] K. Steliou, M. Mrani, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3104–3106. – [7b] K. Okuma, Y. Komiya, H. Ohta, *Chem. Lett.* **1988**, 1145–1148, dort weitere Literatur.
- [8] [8a] R. Mayer, S. Scheithauer, *Dithiocarbonsäuren, deren Salze und Ester in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1985**, Bd. E5, S. 891–930. – [8b] W. Thiel, R. Mayer, *J. Prakt. Chem.* **1989**, *331*, 243–263.
- [9] R. Nomura, S.-I. Miyazaki, T. Nakano, H. Matsuda, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2081–2082.
- [10] J. Houben, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 3219–3233.
- [11] S. Scheithauer, R. Mayer, *Addition Reactions of Thio- and Dithiocarboxylic Acids to Unsaturated Compounds in Topics in Sulfur Chemistry*, Bd. 4 (Hrsg.: A. Senning), Thieme, Stuttgart, **1979**, S. 133–137.
- [12] [12a] F. Becke, H. Hagen, *Chem.-Ztg.* **1969**, *93*, 474–477. – [12b] S. Kato, T. Mitani, M. Mizuta, *Int. J. Sulfur Chem.* **1973**, *8*, 359–366. – [12c] J. E. Mulvaney, F. R. Figueroa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1986**, *24*(1), 147–153.
- [13] S. Scheithauer, R. Mayer, *IR-Spectral Behavior of Thiocarboxylic Acid Derivatives in Topics in Sulfur Chemistry*, Bd. 4 (Hrsg.: A. Senning), Thieme, Stuttgart, **1979**, S. 192–198.
- [14] [14a] V. Prey, B. Kerres, H. Berbalk, *Monatsh. Chem.* **1960**, *91*, 319–330. – [14b] G. Pfister-Guillouzo, N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 1624–1633.
- [15] D. H. Williams, I. Fleming, *Strukturaufklärung in der Organischen Chemie*, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1985**, S. 67.
- [16] B. Wrackmeyer, R. Köster, *Analytik der Organobor-Sauerstoff-Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1984**, Bd. XIII/3c (Hrsg.: R. Köster), S. 456–475, dort S. 465.
- [17] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **2a** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56066, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [18] M. Yalpani, R. Boese, Röntgenstrukturanalyse des dimeren 9-(Benzoyloxy)-9-BBN, unveröffentlicht.
- [19] R. Köster, G. Seidel, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1137–1142.
- [20] U. Mikloweit, R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *532*, 145–149.
- [21] M. M. Borel, M. Ledesert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *415*, 285–288.
- [22] [22a] G. Adiwidjaja, J. Voss, *J. Chem. Res. (M)* **1977**, 2923–2934. – [22b] G. Adiwidjaja, J. Voss, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 256.
- [23] D. J. Brauer, C. Krüger, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1973**, *29*, 1684–1689.
- [24] G. W. Gray, J. W. G. Goodby, *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, Glasgow, **1984**, S. 82–93.
- [25] R. Köster, *Diorgano-hydro-borane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster), S. 341–343, 348.
- [26] MS-Daten: D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.

- [27] NMR-Kartei, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr.
 [28] R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 141–149.
 [29] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 149–156.
 [30] [30a] R. Köster, *Tetraorganodiboroxane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, *4. Aufl.*, **1982**, Bd. XIII/3a (Hrsg.: R. Köster),

- 810–822, dort S. 816. — [30b] R. Köster, W. Schübler, G. Seidel, *Organomet. Synth.* **1988**, *4*, 460–462.
 [31] H. Imaeda, T. Hirabayashi, K. Itoh, Y. Ishii, *Organomet. Chem. Synth.* **1970/71**, *1*, 115–125.
 [32] M. Renson, R. Colienne, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1964**, *73*, 491–506.

[442/91]

CAS-Registry-Nummern

1: 116928-43-9 / **2a** [B(III)]: 139759-16-3 / **2a** (Chelat): 139759-25-4 / γ -Pic-**2a**: 139759-34-5 / TMP-**2a**: 139759-38-9 / **2b** [B(III)]: 139759-17-4 / **2b** (Chelat): 139759-26-5 / $(\gamma$ -Pic)₂-**2b**: 139759-35-6 / (TMP)₂-**2b**: 139759-39-0 / **2c** [B(III)]: 139759-18-5 / **2c** (Chelat): 139759-27-6 / **2d** [B(III)]: 139759-19-6 / **2d** (Chelat): 139759-28-7 / **2e** [B(III)]: 139759-20-9 / **2e** (Chelat): 139759-29-8 / γ -Pic-**2e**: 139759-36-7 / **2f** [B(III)]: 139759-21-0 / **2f** (Chelat): 139759-30-1 / **3a** [B(III)]: 139759-22-1 / **3a** (Chelat): 139759-31-2 / **3b** [B(III)]: 139759-23-2 / **3b** (Chelat): 139759-32-3 / **3c** [B(III)]: 139759-24-3 / **3c** (Chelat): 139759-33-4 / $(\gamma$ -Pic)₂-**3c**: 139759-37-8 **4a**: 3986-

98-9 / **4c**: 4741-68-8 / Pip-**5a**: 39969-91-0 / **5b**: 49672-29-9 / (Pip)₂-**5b**: 70071-45-3 / Pip-**5c**: 139759-13-0 / Pip-**5d**: 97346-53-7 / **5e**: 139759-10-7 / Pip-**5e**: 139759-14-1 / **5f**: 139759-11-8 / Pip-**5f**: 139759-15-2 / 9-MeO-9-BBN: 38050-71-4 / (9-BBN)₂O: 74744-62-0 / 9-Eto-9-BBN: 80095-73-4 / Benzoesäure-methylester: 93-58-3 / Terephthalsäure-dimethylester: 120-61-6 / Zimtsäure-methylester: 103-26-4 / Phenylelessigsäure-methylester: 101-41-7 / Stearinsäure-ethylester: 111-61-5 / Adamantan-1-carbonsäure-ethylester: 2094-73-7 / Phthalid: 87-41-2 / 3,4-Dihydrocumarin: 119-84-6 / Cumarin: 91-64-5 / Orthobenzoessäure-triethylester: 1663-61-2