

Schwefelsubstituierte Iminoborane¹, 3. Mitt.:

Dimere (C)—S-substituierte Iminoborane

Von

A. Meller und A. Ossko

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Wien *

(Eingegangen am 3. Juli 1970)

(C)—S-substituierte Iminoborane wurden durch Reaktion von Organothiocyanaten mit Trialkylboranen oder Trichlorboran, Einschiebung von Nitrilen in die B—S-Bindung von Organothiodichlorboranen oder Substitution von C-Halogenresten in Bis(iminoboranen) durch Organothiole hergestellt, wobei letztere Reaktion auch unsymmetrische Produkte liefert. Die erhaltenen schwefelsubstituierten Iminoborane liegen entweder dimer oder als Gleichgewichtsgemisch zwischen dimerer und monomerer Form vor. Einige der Verbindungen sind ungewöhnlich stabil gegen Hydrolyse. Charakteristische IR-Banden, NMR- und Massen-Spektren werden diskutiert.

Dimeric (C)—S-Substituted Iminoboranes

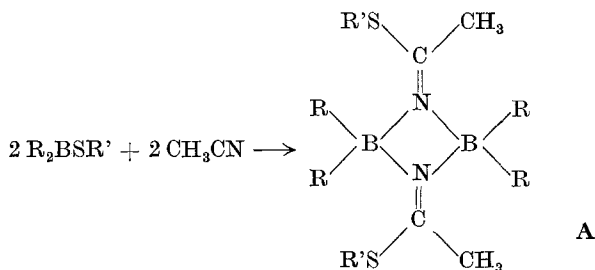
(C)—S substituted iminoboranes were obtained from the reaction of organothiocyanates with trialkylboranes or trichloroborane, insertion of nitriles into B—S bonds of organothiodichloroboranes or by substituting C-halogens by organothiols, the latter reaction yielding unsymmetrical substituted bis(iminoboranes) too. Compounds obtained are dimeric or monomeric according to the substitution-pattern. Some of the dimeric derivatives have unusual hydrolytic stability. Characteristic i.r.-bands, mass and nmr-spectra are discussed.

Bis vor kurzem waren nur wenige (C)—S-substituierte Iminoborane (A) bekannt, die von *Mikhailov* und Mitarb.² durch Addition von Thiodialkylboranen an Acetonitril erhalten wurden:

* A-1060 Wien, Getreidemarkt 9.

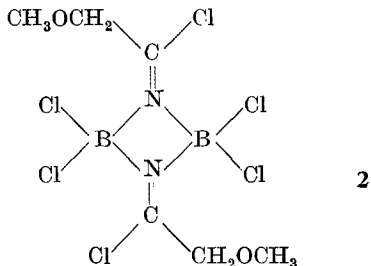
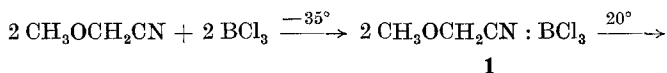
¹ 2. Mitt.: A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **102**, 121 (1971).

² B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov und I. P. Yakovlev, Isvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1966**, 332.



Während gegenüber Alkyl- und Arylnitrilen B—S-² und B—C-^{3, 4, 5} Bindungen reaktiver sind als B—Halogenbindungen, addieren sich letztere leicht an Halogenacyane⁶, Halogenacetonitrile^{7, 8} und überhaupt an Nitrile, die elektronenanziehende Substituenten tragen⁹.

Entsprechend erhielten wir aus Methoxyacetonitril und Trichlorboran bei -35° das Nitril-boranaddukt **1** [$\nu(\text{CN})$ 2335 cm^{-1}], das sich beim Erwärmen in Lösung auf Zimmertemperatur in das dimere Iminoboran **2** [$\nu(\text{CN})$ 1620 cm^{-1}] umlagert:



Verbindung **2** ist allerdings nur kurz haltbar und zersetzt sich innerhalb weniger Tage unter Spaltung der Ätherbindung. (C)—O- und (B)—O-substituierte Iminoborane konnten wir bisher jedoch nicht in reiner Form erhalten, während (B)—S-substituierte Iminoborane unschwer zugänglich sind^{1, 10}.

³ V. A. Dorokhov und M. F. Lappert, Chem. Commun. **1968**, 250.

⁴ V. A. Dorokhov und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. A **1969**, 434.

⁵ Yu. N. Bubnov und B. M. Mikhailov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1967**, 472.

⁶ A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **99**, 1909 (1968).

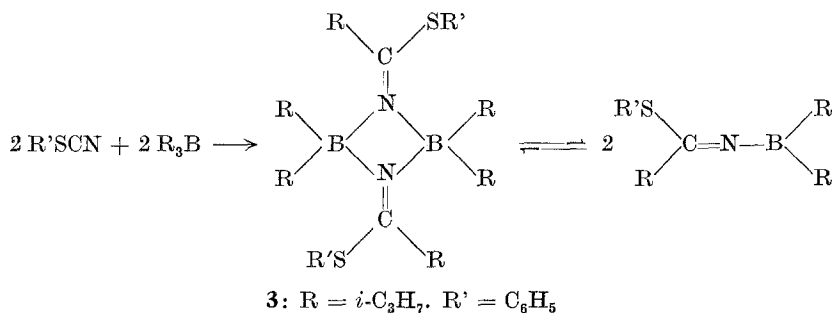
⁷ A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **99**, 2504 (1968).

⁸ A. Meller und A. Ossko, Mh. Chem. **100**, 1187 (1969).

⁹ A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **101**, 753 (1970).

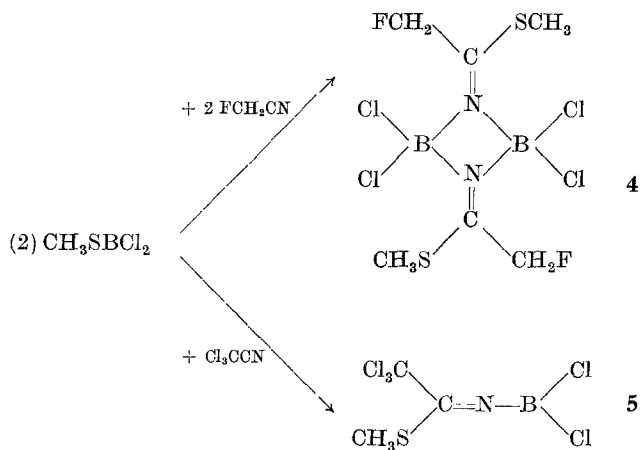
¹⁰ A. Meller und A. Ossko, Mh. Chem. **101**, 1104 (1970).

Zu **A** analoge (C)—S-substituierte Iminoborane erhält man durch Reaktion von Organothiocyانات mit Trialkylboranen:



Verbindung **3** liegt dabei bei Zimmertemperatur als Gemisch der monomeren und dimeren Form vor. Entsprechende Verbindungen erhält man bei der Umsetzung von Methyl- bzw. Isopropylthiocyanat mit Triisopropylboran. Auch diese Substanzen bilden Gleichgewichte zwischen den monomeren und dimeren Formen [$\nu(\text{CN})$ 1810 + 1647 + 1595 cm⁻¹], während das Reaktionsprodukt von Methylthiocyanat mit Tri-*n*-butylboran bei Zimmertemperatur dimer ist [$\nu(\text{CN})$ 1659 + 1582 cm⁻¹]. Mit Ausnahme von **3** wurden diese Substanzen jedoch nicht analytisch charakterisiert.

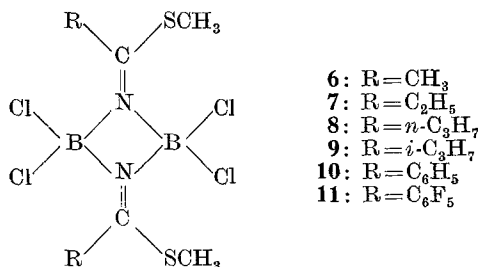
Bei der Umsetzung von Organothiodihalogeboranen mit Nitrilen ist zu klären, ob die Einschlebung der Nitrile in die B—S- oder B—Halogenbindungen erfolgt. Schon aus den Reaktionen monomerer Iminoborane



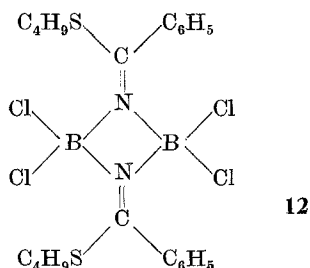
mit Organothiolen¹ geht hervor, daß offenbar (C)—S-substituierte Iminoborane bevorzugt gebildet werden. Im Gegensatz zur 1,2-Addition

von Halogenboranen an geeignet substituierte Nitrile⁹, die augenblicklich erfolgt, erfordert nun die Reaktion von Nitrilen mit Organothiodihalogenboranen mehrere Tage; schon dies weist darauf hin, daß die Einschiebung nicht in die B—Halogenbindung erfolgt. Die später diskutierten ¹¹B-NMR-Spektren sowie IR- und Massenspektren sind ebenfalls nur mit einer Einschiebung des Nitrils in die B—S-Bindung zu vereinbaren. Durch Umsetzung von Methylthiodichlorboran mit Fluoracetonitril entsteht so das dimere Iminoboran **4**, während sich mit Trichloracetonitril die monomere Verbindung **5** bildet.

Durch Umsetzung der entsprechenden Nitrile mit Methylthiodichlorboran wurden so die Bis(iminoborane) **6—11** erhalten.



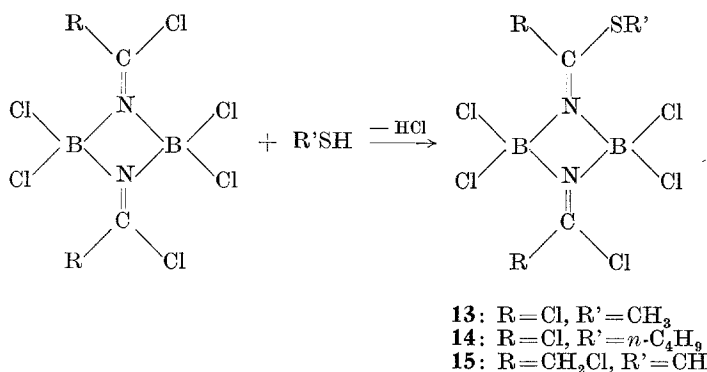
Diphenylacetonitril reagiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit Methylthiodichlorboran, Acetonitril nur äußerst langsam. Versuche, die Reaktionen durch Temperaturerhöhung zu beschleunigen, führen zur Zersetzung. Aus Butylthiodichlorboran und Benzonitril entsteht Verbindung **12**:



Analoge Verbindungen erhält man aus Butylthiodichlorboran mit Acetonitril, Propionitril bzw. Isobutyronitril, doch fallen solche Verbindungen zähflüssig an, zerfallen bei der versuchten Hochvakuumdestillation und wurden daher nicht analytisch charakterisiert. Hingegen ist Verbindung **11** im Gegensatz zu [C₆F₅(Br)C=N—BBr₂]₂⁷ im Hochvakuum ohne Zersetzung oder Umlagerung sublimierbar, was auf die

größere Stabilität von (C)—S- im Vergleich zu analogen (C)—halogen-substituierten Iminoborane hinweist. So sind auch die Verbindungen **6—12** ungewöhnlich stabil gegen Hydrolyse, wobei **12** aus wäßrigem Aceton umgelöst wurde.

(C)—S-substituierte Iminoborane entstehen auch bei der Umsetzung von dimeren Halogeniminoboranen mit Alkylthiolen, wobei bei Anwendung nur eines Äquivalents Alkylthiol pro Bis(iminoborane)molekül unsymmetrisch substituierte C-monothiobis(iminoborane) gebildet werden. Monothioderivate entstehen auch bei kurzzeitiger Einwirkung eines Überschusses an Alkylthiol auf dimere Halogeniminoborane. Folgende Substanzen wurden isoliert und charakterisiert:

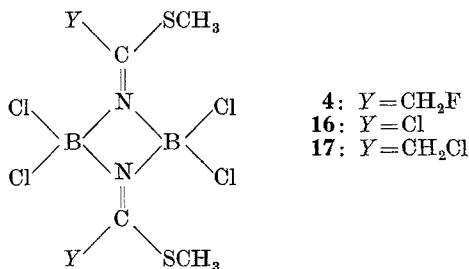


Phenylthiol reagiert — im Gegensatz zu den Ergebnissen bei den monomeren Iminoboranen¹ — unter vergleichbaren Bedingungen nicht. Nach langem Rückflußkochen in Benzol werden die Ausgangsverbindungen unverändert zurückerhalten. [BrCH₂C(Br)=N—B(Br)CH₂Br]₂ reagiert ebenso nicht mit Methylthiol, was wahrscheinlich sterisch bedingt ist. Die HBr-Abspaltung läßt sich weder durch Temperaturerhöhung noch durch Zugabe von Triäthylamin erzwingen. Triäthylamin zerstört in manchen Fällen darüber hinaus die Iminoborane-Struktur (siehe auch¹). Die Verbindungen **13—15** sind weniger hydrolyseempfindlich als die Ausgangsverbindungen; sie können im Hochvakuum unzersetzt sublimiert werden.

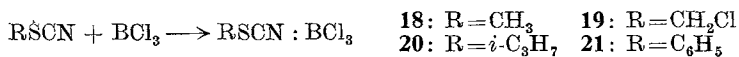
Länger dauernde Einwirkung eines Überschusses Alkylthiol auf hochhalogenierte Bis(iminoborane) liefert in guter Ausbeute die mit zwei Alkylthiorestensubstituierten Verbindungen.

Die durch Substitution erhaltene Verbindung **4** ist mit der aus Methylthiochlorboran und Fluoracetonitril gebildeten Verbindung ident. Die Verbindungen **4**, **16** und **17** sind in Benzol, Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff und Acetonitril praktisch unlöslich und werden selbst von 0,1n-NaOH in siedendem Äthanol nur sehr langsam angegriffen.

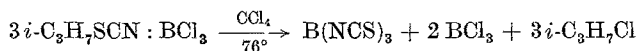
Bei thermischer Zersetzung über 180° entsteht u. a. die Isothiocyanat-gruppierung [ν (NCS) 2060 cm⁻¹], die in wäßriger Lösung Rhodanid-ionen ergibt.



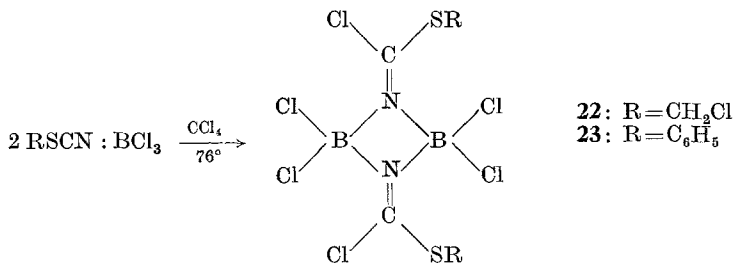
Ein weiterer Weg, der in Einzelfällen zu (C)—S-substituierten Bis(iminoboranen) führt, ist die Umsetzung von Organothiocyanaten mit Trichlorboran; sie führt primär zu den Organothiocyanat-trichlorboranen:



Löslichkeit und Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen **18**—**21** entsprechen jenen analoger Nitril-borane^{11, 12}, die thermische Stabilität hingegen hängt weitgehend vom Organorest ab. Während Methylthiocyanat-trichlorboran (**18**) aus CCl₄ umgelöst werden kann, ergibt Isopropylthiocyanat-trichlorboran (**20**) hierbei unter Zersetzung Tris(isothiocyanato)boran, was durch das IR-Spektrum und Herstellung des Adduktes mit Acetonitril¹³ bestätigt wurde.



Chlormethylthiocyanat-trichlorboran (**19**) und Phenylthiocyanat-trichlorboran (**21**) lagern sich beim Kochen in CCl₄ in Bis(iminoboran)-derivate um:



¹¹ H. J. Coerver und C. Curran, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3522 (1958).

¹² W. Gerrard, M. F. Lappert und J. W. Wallis, J. Chem. Soc. **1960**, 2178.

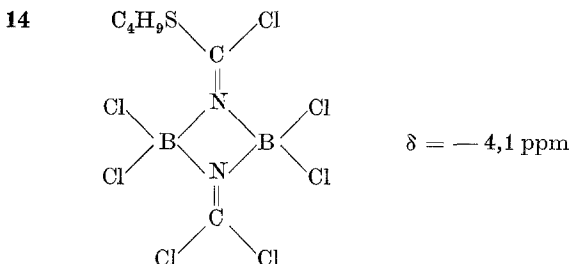
¹³ D. B. Sowerby, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1831 (1962).

Spektren

¹¹B-NMR-Spektren*: Von einigen Verbindungen wurden ¹¹B-Kernresonanzspektren registriert. In allen Fällen trat nur ein einziges, scharfes Signal auf, das, bez. auf Bortrifluoridätherat, folgende Lage hatte:

10: $[\text{CH}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{N}-\text{BCl}_2]_2$ $\delta = -3,2$ ppm,

12: $[\text{C}_4\text{H}_9\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{N}-\text{BCl}_2]_2$ $\delta = -4,3$ ppm.



Vergleichsweise liegt das Signal für $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{N}-\text{BCl}_2]_2$ bei $\delta = -5,0$ ppm¹⁴.

Läßt schon der sehr enge Bereich, in dem alle Signale liegen, auf BCl_2 -Gruppierungen in allen Verbindungen schließen, so beweist vor allem das Spektrum der unsymmetrisch substituierten Verbindung **14**, in der das Signal sehr scharf, ohne jedes Anzeichen einer Aufspaltung ist, daß die Schwefelsubstitution nicht an einem B-Atom erfolgt ist.

IR-Spektren: Die Lage der (CN)-Mehrfachbindungsbanden entspricht in jedem Fall der erwarteten Bindungsordnung und liegt für Addukte mit CN-Dreifachbindung über 2300 cm^{-1} , in monomeren Iminoboranen zufolge der sp^2 -Hybridisierung am Bor und Kopplung mit der (BN)-Valenzschwingung über 1750 cm^{-1} , und in den am Bor sp^3 -hybridisierten Bis(iminoboranen) über 1530 cm^{-1} . Die Frequenz der (C=N)-Valenzbande wird also in allen hier untersuchten Verbindungen durch die (C)—S-Substitution gegenüber der Lage in den meisten anderen von uns dargestellten Bis(iminoboranen)^{7-10, 14} um etwa 50 cm^{-1} erniedrigt. In den unsymmetrisch substituierten schwefelhaltigen Bis(iminoboranen) ist die (CN)-Valenzbande mehr als in anderen Verbindungen aufgespalten:

13: $\nu(\text{CN})\ 1678 + 1603 + 1558\text{ cm}^{-1}$,

14: $\nu(\text{CN})\ 1671 + 1622 + 1552\text{ cm}^{-1}$,

15: $\nu(\text{CN})\ 1675 + 1611 + 1559\text{ cm}^{-1}$,

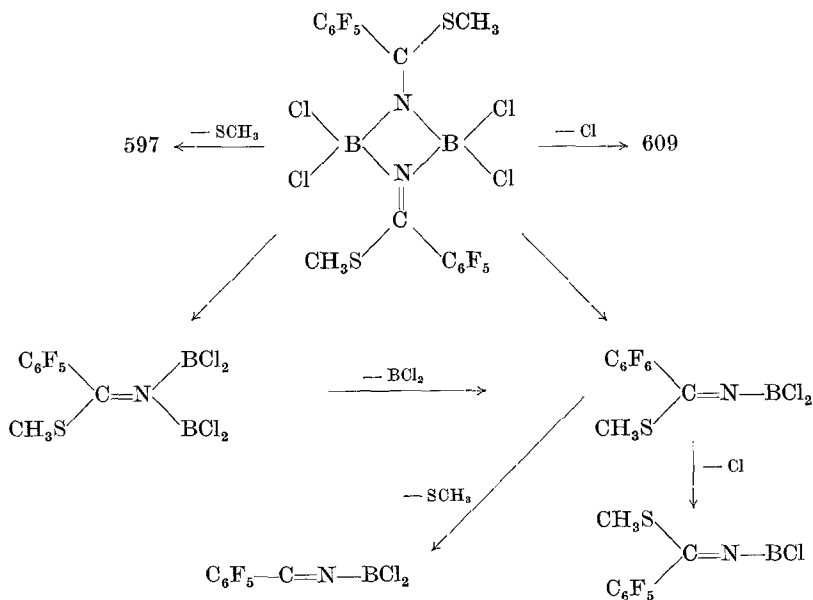
* Für die Aufnahme der ¹¹B-NMR-Spektren danken wir Herrn Prof. Dr. H. Nöth und seinen Mitarbeitern an den Anorganisch-Chemischen Instituten der Universitäten in Marburg/Lahn und München.

¹⁴ A. Meller und H. Marecek, Mh. Chem. **99**, 1355 (1968).

wobei die niederstfrequente Bande der (C)—S-substituierten Gruppe zukommt. Eine so starke Aufspaltung wäre bei einer (B)—S-Substitution (d. h. konfigurationsbedingt) nicht zu erklären. Beim Auftreten von Gleichgewichten zwischen monomeren und dimeren Formen (Verb. 3) treten entsprechende Banden nebeneinander auf.

Neben den inneren Schwingungen der organischen Reste findet man teilweise noch andere Banden, die (mit gewissen Einschränkungen) als Gruppenfrequenzen des anorganischen Grundgerüsts angesprochen werden können. So tritt in den Bis(iminoboranen) mit >BCl_2 -Gruppen $\nu_{\text{as}}^{11}\text{BCl}_2$ um 920 cm^{-1} auf, also etwas höherfrequent als in nicht schwefelhaltigen Bis(iminoboranen)⁸; die Isotopenaufspaltung beträgt hier etwa 25 cm^{-1} . Bei den Thiocyanat-trichlorboranen **18**—**21** findet man $\nu_{\text{as}}\text{BCl}_3$ als breites Bandensystem zwischen 890 und 850 cm^{-1} .

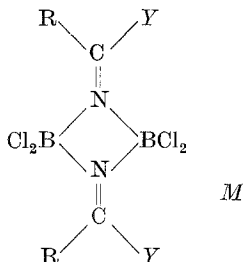
Massenspektren: Massenspektren* der Verbindungen **10**, **11** und **13** zeigen in der Fragmentierung große Ähnlichkeiten mit jener von $[\text{Cl}_2\text{C}=\text{N}-\text{BCl}_2]_2$ ¹⁴. Besonders einfach ist die Fragmentierung bei **11**, das sich infolge seiner Stabilität und der durch die Pentafluorphenylgruppe erhöhten Flüchtigkeit gut untersuchen läßt. Die Isotopenverteilung der Spitzen ermöglicht eine klare Zuordnung der Bruchstücke.



* Für die Aufnahmen der Massenspektren (auf einem Varian SM 1-Gerät) danken wir Herrn Dr. K. Varmuza, Institut für Allgemeine Chemie, Techn. Hochschule Wien.

ferner: $\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$ (*MZ* 193), CH_3SBCl_2 (*MZ* 127), $(\text{CH}_3\text{S})_2$ (*MZ* 94), CH_3S (*MZ* 47).

Das Molekölion (M^+) tritt nur im Spektrum von **13** (sehr schwach) auf, sonst fehlen entsprechende Spitzen. Hingegen sind in den Spektren aller Verbindungen jeweils Bruchstücke vorhanden, die: $M-\text{Cl}$, $M-Y$,



Dies gilt analog für die unsymmetrisch substituierte Verbindung **13**.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA).

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in absol. Lösungsmitteln ausgeführt, Zersetzungsprodukte der Substanzen wurden in zugeschmolzenen Röhren unter N_2 bestimmt. Einige Ausgangssubstanzen sind im Handel erhältlich; folgende wurden nach Literaturangaben hergestellt: Triisopropylboran¹⁵, Methylthiodichlorboran¹⁶, Butylthiodichlorboran¹⁶, 1,3-Bis(dichlormethylen)-2,2,4,4-tetrachloreycloborazan⁶, 1,3-Bis[chlormethyl(chlor)methylen]-2,2,4,4-tetrachloreycloborazan⁸, Methylthiocyanat¹⁷, Isopropylthiocyanat¹⁸ und Phenylthiocyanat¹⁹.

Methoxyacetonitril-trichlorboran (**1**)

Bei -70° wurde in die Lösung von $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CN}$ in CH_2Cl_2 unter Rühren die ber. Menge BCl_3 einkondensiert. Die gebildete Kristallmasse wurde rasch abfiltriert und noch kalt bei 0,01 Torr getrocknet. Ausb. über 90%. Farbl. Kristalle, Schmp. (Zers.) 60° . IR: $\nu(\text{CN})$ 2335 cm^{-1} .

$\text{C}_3\text{H}_5\text{BCl}_3\text{NO}$. Ber. B 5,75, N 7,74. Gef. B 6,05, N 7,50.

¹⁵ C. H. Bamford, D. L. Lewi und D. H. Newitt, J. Chem. Soc. **1946**, 468.

¹⁶ J. Goubeau und H. Wittmeier, Z. Anorg. Allgem. Chem. **270**, 16 (1952).

¹⁷ P. Walden, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3215 (1907).

¹⁸ R. L. Shriner, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 356, Wiley (N. Y.), 1963.

¹⁹ L. Gattermann und W. Hausknecht, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 738 (1890).

1,3-Bis[methoxy(chlor)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan (2)

Läßt man die Suspension von **1** in CH_2Cl_2 bei Zimmertemp. 12 Stdn. stehen, oder führt man die Darstellung bei 20° durch, erhält man **2**. Zersetzl. gelbl. Krist., Schmp. 60° . IR: ν (CN) $1657 + 1598 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{B}_2\text{Cl}_6\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. B 5,75, N 7,74. Gef. B 6,18, N 7,95.

Phenylthio(isopropyl)methylenimino-diisopropylboran (3)

Ein Gemisch von je 0,05 Mol Phenylthiocyanat und Triisopropylboran wurde in einem 3-Kugelrohr im Ölbad langsam auf 130° erhitzt und nach 6 Stdn. im Hochvak. vordestilliert. Nach zweimaliger Redestillation wurde **3** in etwa 20% Ausb. erhalten. Farbl. Flüssigkeit, Sdp._{0,001} 75° (Luftbadtemp.). **3** liegt bei Zimmertemp. im Gleichgewicht monomer—dimer vor. IR: ν (CN) $1836, 1639 + 1581 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{BNS}$. Ber. C 69,81, H 9,52, N 5,09. Gef. C 69,47, H 10,15, N 6,22.

1,3-Bis[methylthio(fluormethyl)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan (4)

a) Durch Einschiebung in Methylthiodichlorboran: Die Lösung von Fluoracetonitril in Benzol (2 Mol/l) wurde mit der gleichen Menge der Lösung von Methylthiodichlorboran in Benzol (2 Mol/l) gemischt. Nach 6 Tagen scheiden sich aus der Lösung warzige Kristalle (**4**) ab. Diese wurden abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Hochvak. bei 20° getrocknet; Ausb. etwa 40%; farbl. Kristalle, Schmp. (Zers.) 165° . IR: ν (CN) 1566 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}^{11}\text{BCl}_2$ 917 cm^{-1} .

b) Durch Umsetzung von 1,3-Bis[ehlor(fluormethyl)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan mit Methylthiol: In einem mit KPG-Rührer, Tieftemperaturkühler (-30°) und Gaseinleitrohr versehenen 3-Halskolben wurde die Suspension von 0,1 Mol des Cyclodiborazanderivates in 300 ml CH_2Cl_2 mit 0,3 Mol CH_3SH 36 Stdn. gerührt. Der Niederschlag wurde unter N_2 durch eine Drucksinternutsche filtriert, 3mal mit je 50 ml CCl_4 gewaschen und im Hochvak. getrocknet; Ausb. über 80%. Die isolierte Verbindung ist mit der nach a) erhaltenen ident.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{F}_2\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 19,18, H 2,68, N 7,46, S 17,07.
Gef. C 18,58, H 3,07, N 7,40, S 17,23.

Trichlormethyl(methylthio)methylenimino-dichlorboran (5)

Die Umsetzung wurde wie bei **4** a) durchgeführt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei 0,01 Torr hinterblieb ein gelbes Öl; Ausb. über 90%. IR: ν (CN) $1822 + 1768 \text{ cm}^{-1}$.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{BCl}_5\text{NS}$. Ber. C 13,19, H 1,11, N 5,13.
Gef. C 14,81, H 1,48, N 5,39.

Die Herstellung der Verbindungen **6—11** erfolgte ebenfalls wie bei **4** unter a) beschrieben.

1,3-Bis[methylthio(methyl)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan (6)

Gelbl. Kristalle; Zersetzung bei über 220° . IR: ν (CN) 1561 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}^{11}\text{BCl}_2$ 896 cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. B 6,37, N 8,25. Gef. B 5,65, N 7,65.

*1,3-Bis[methylthio(äthyl)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan (7)*Farbl. Kristalle; Zersetzung bei über 220°. IR: ν (CN) 1562 cm^{-1} . $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. B 5,88, N 7,62. Gef. B 5,26, N 7,31.*1,3-Bis[methylthio(*n*-propyl)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan (8)*Farbl. Kristalle; Zersetzung bei über 170°. IR: ν (CN) 1540 cm^{-1} . $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. B 5,46, N 7,07, S 16,19.

Gef. B 5,31, N 7,02, S 16,05.

*1,3-Bis[methylthio(isopropyl)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan (9)*Farbl. Kristalle; Zersetzung bei über 150°. IR: ν (CN) 1547 + 1520 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}^{11}\text{BCl}_2$ 911 cm^{-1} . $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. B 5,46, N 7,07. Gef. B 5,29, N 7,00.*1,3-Bis[methylthio(phenyl)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan (10)*Farbl. Kristalle; Zersetzung bei über 250°. IR: ν (CN) 1532 cm^{-1} . $^{11}\text{B-NMR}$: δ = — 3,2 ppm (bez. auf $\text{F}_3\text{B} : \text{OR}_2$). $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. B 4,66, N 6,04. Gef. B 4,52, N 5,98.*1,3-Bis[methylthio(pentafluorphenyl)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan (11)*Farbl. Kristalle; Zersetzung bei³ über 250°. IR: ν (CN) 1651 + 1569 cm^{-1} (verkoppelt). $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{B}_2\text{Cl}_4\text{F}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 29,85, N 4,35, S 9,96.

Gef. C 31,21, N 4,30, S 10,04.

*1,3-Bis[*n*-butylthio(phenyl)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan (12)*wurde analog zu **4 a**) mit *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SBCl}_2$ erhalten. Farbl. Kristalle; Zersetzung bei über 230°. IR: ν (CN) 1558 cm^{-1} . $^{11}\text{B-NMR}$: δ = — 4,3 ppm (bez. auf $\text{F}_3\text{B} : \text{OR}_2$). $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 48,22, H 5,15, N 5,11, S 11,70.

Gef. C 49,64, H 5,07, N 5,23, S 12,77.

Die Verbindungen **13**—**15** wurden wie folgt hergestellt: In einen 3-Halskolben mit Einleitrohr, Rührer und Tieftemperaturkühler (— 30°) wurden zur Suspension von 0,01 Mol $(\text{Cl}_2\text{C}=\text{N}-\text{BCl}_2)_2$ bzw. $[\text{ClCH}_2(\text{Cl})\text{C}=\text{N}-\text{BCl}_2]_2$ in CH_2Cl_2 0,15 Mol CH_3SH (bzw. $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$) eingeleitet und bei 20° 4 Stdn. gerührt, wobei alles in Lösung ging. Das Lösungsmittel wurde dann im Vak. abgedampft und das verbleibende Rohprodukt aus CCl_4 umgelöst oder 2mal im 3-Kugellohr umsublimiert; Ausb. 80%.

*1-[Methylthio(chlor)methylen]-3-(dichlormethylen)-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan (13)*Farbl. Kristalle; Schmp. (Zers.) 150°. Sublim.-0,001 120° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1678 + 1602 + C 1558 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}^{11}\text{BCl}_2$ 917 cm^{-1} . $\text{C}_3\text{H}_3\text{B}_2\text{Cl}_7\text{N}_2\text{S}$ (369). Ber. C 9,77, H 0,82, Cl 67,26, S 8,69.

Gef. C 9,39, H 0,95, Cl 68,25, S 6,48.

Molgew. Gef. 380 (kryosk. in Benzol).

*1-[Butylthio(chlor)methylen]-3-(dichlormethylen)-2,2,4,4-tetrachlorcyclo-
diborazan (14)*

Farbl. Kristalle; Schmp. 114° (umgelöst aus CCl₄). IR: ν (CN) 1671 + 1622 + 1552 cm⁻¹. ¹¹B-NMR: δ = 4,1 ppm (bez. auf F₃B: OR₂).

C₆H₉B₂Cl₇N₂S. Ber. C 17,59, H 2,21, S 7,80.
Gef. C 18,06, H 2,46, S 7,52.

*1-[Methylthio(chlormethyl)methylen]-3-[chlor(chlormethyl)methylen]-
2,2,4,4-tetrachlorcyclo-diborazan (15)*

Farbl. Kristalle; Schmp. (Zers.) 129°. IR: ν (CN) 1675 + 1611 + 1559 cm⁻¹, ν_{as} ¹¹BCl₂ 920 cm⁻¹.

C₅H₇B₂Cl₇N₂S. Ber. C 17,60, H 2,44, B 5,28, Cl 52,20.
Gef. C 17,43, H 2,47, B 5,62, Cl 52,38.

Die Verbindungen **16** und **17** wurden wie bei **4** unter b) beschrieben dargestellt.

1,3-Bis[methylthio(chlor)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclo-diborazan (16)

Farbl. Kristalle; Zersetzung bei über 170°. IR: ν (CN) 1529 cm⁻¹, ν_{as} ¹¹BCl₂ 922 cm⁻¹.

C₄H₆B₂Cl₆N₂S₂. Ber. C 12,62, H 1,59, B 5,69, N 7,36.
Gef. C 12,29, H 1,51, B 6,23, N 7,45.

1,3-Bis[methylthio(chlormethyl)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclo-diborazan (17)

Farbl. Kristalle; Schmp. (Zers.) 140°. IR: ν (CN) 1562 cm⁻¹.

C₆H₁₀B₂Cl₆N₂S₂. Ber. B 5,29, N 6,86. Gef. B 5,41, N 6,92.

Die Verbindungen **18** bis **21** wurden wie folgt hergestellt: In die kräftig gerührte Lösung der Thiocyanate in Benzol wurden unter Eiskühlung äquimolare Mengen BCl₃ eingeleitet und 3 Stdn. ohne Kühlung weitergerührt. Der Niederschlag wurde mit N₂ auf einer Drucksinternutsche gesammelt und mit CCl₄ gewaschen. Die Ausb. liegen über 95%.

Methylthiocyanat-trichlorboran (18)

Farbl. Kristalle; Schmp. (Zers.) 145°. IR: ν (CN) 2242 cm⁻¹, ν_{as} BCl₃ 892—873 cm⁻¹.

C₂H₃BCl₃NS. Ber. B 5,69, N 7,36. Gef. B 5,72, N 7,20.

Chlormethylthiocyanat-trichlorboran (19)

Farbl. Kristalle; Schmp. (Zers.) 92°. IR: ν (CN) 2255 cm⁻¹, ν_{as} BCl₃ 874 + 856 cm⁻¹.

C₂H₂BCl₄NS. Ber. B 4,81, N 6,23. Gef. B 4,96, N 6,11.

Isopropylthiocyanat-trichlorboran (20)

Farbl. Kristalle; Schmp. (Zers.) 83°. IR: ν (CN) 2231 cm⁻¹, ν_{as} BCl₃ 890—877 cm⁻¹.

C₄H₇BCl₃NS. Ber. B 4,96, N 6,41. Gef. B 5,00, N 6,38.

Phenylthiocyanat-trichlorboran (21)

Gelbl. Kristalle; Schmp. (Zers.) 85°. IR: ν (CN) 2238 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}\text{BCl}_3$ 870—850 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_5\text{BCl}_3\text{NS}$. Ber. B 4,29, N 5,55. Gef. B 4,27, N 5,41.

Die Verbindungen **22** bzw. **23** entstehen aus **19** bzw. **21** durch 2stdg. Rückflußkochen in CCl_4 . Sie wurden nach dem Abnutschen mit Benzol gewaschen und im Hochvak. getrocknet.

1,3-Bis[chlormethylthio(chlor)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan (22)

Farbl. Kristalle; Schmp. (Zers.) 162°. IR: ν (CN) 1551 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}^{11}\text{BCl}_2$ 924 cm^{-1} .

$\text{C}_4\text{H}_4\text{B}_2\text{Cl}_8\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 10,69, H 0,90, B 4,96, S 14,26.

Gef. C 10,19, H 1,14, B 4,82, S 15,28.

1,3-Bis[phenylthio(chlor)methylen]-2,2,4,4-tetrachlorcyclodiborazan (23)

Farbl. Kristallnadeln, Schmp. (Zers.) 193°. IR: ν (CN) 1545 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}^{11}\text{BCl}_2$ 917 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{B}_2\text{Cl}_6\text{N}_2\text{S}_2$. Ber. C 33,31, H 2,00, B 4,29.

Gef. C 32,86, H 2,31, B 4,17.