

{Trifluormethylthioamino}borane, III¹⁾

Darstellung und Eigenschaften der [Bis(trifluormethylthio)amino]borane

Alois Haas*, Martin Häberlein und Carl Krüger*)

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,
D-4630 Bochum, Postfach 2148

Eingegangen am 24. September 1975

Umsetzungen von Bis(trifluormethylthio)amin $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ mit BX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, führen zu den [Bis(trifluormethylthio)amino]dihalogenboranen $\text{X}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$. Substitutionsreaktionen mit LiBH_4 und $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ sowie Adduktbildungen dieser Aminoborane werden beschrieben. Die Bor-Stickstoff-Bindung der neuen Substanzen erweist sich als relativ elektronenarm, wie ^{11}B -NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen und die Röntgenkristallstrukturanalyse von $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ (9a) zeigen. Außerdem wurden die Substanzen ^1H -, ^{19}F -NMR- und teilweise massen- und ramanspektroskopisch untersucht.

(Trifluoromethylthioamino)boranes, III¹⁾

Preparation and Properties of [Bis(trifluoromethylthio)amino]boranes

Bis(trifluoromethylthio)amine $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ reacts with BX_3 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, to give [bis(trifluoromethylthio)amino]dihaloboranes $\text{X}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$. Substitution of these aminoboranes with LiBH_4 and $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ as well as formation of adducts are described. ^{11}B n. m. r. and i. r. spectroscopic studies and the X-ray crystallographic study of $(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ (9a) show electron deficiency in the B–N bond of the new compounds. Besides this the compounds have been examined by ^1H -, ^{19}F n. m. r. and partly by mass and raman spectroscopic methods.

[Bis(trifluormethylthio)amino]borane $\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ mit zum Bor δ -ständigen Fluor-
atomen sind zum Unterschied von Perfluoralkylboranen mit Fluor in α - oder β -Stellung
bei Raumtemperatur stabil^{2,3)}. Somit ist es möglich, den elektronischen und sterischen
Einfluß der CF_3S -Gruppe auf das Aminoboran-System ohne störende Zersetzungs-
reaktionen zu studieren.

*) Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr, Lembeckstr. 5.

¹⁾ II. Mitteil.: A. Haas und M. Häberlein, J. Fluorine Chem. 7, 123 (1976).

²⁾ M. Häberlein, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum 1975; M. Häberlein und A. Haas, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

³⁾ N. N. Greenwood und K. A. Hooton, J. Chem. Soc. A 1966, 751; D. E. Young, L. R. Anderson und W. B. Fox, Inorg. Chem. 10, 2810 (1971); R. F. Swindell, D. P. Babb, J. Oulette und J. M. Shreeve, ebenda 11, 242 (1972).

Diskussion der Versuchsergebnisse

Sekundäre Alkyl- und Arylamine reagieren mit BCl_3 stets unter Bildung eines Aminoborans, das durch Erhitzen oder einen Überschuß an Amin in das Aminoboran umgewandelt werden kann. Schwach nucleophile Amine bilden hingegen mit BCl_3 in einer synchronen Additions-Eliminierungsreaktion direkt das Aminoboran⁴⁾.

Die geringe Lewis-Basizität von Bis(trifluormethylthio)amin (**1a**)⁵⁾ verhindert die Bildung eines isolierbaren Amin-borans mit BCl_3 . Bei Raumtemperatur reagiert **1a** mit BCl_3 unter HCl-Entwicklung langsam zu dem monomeren $\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ (**2**), während bei 0°C die Reaktion zum Stillstand kommt. Oberhalb 35°C wird vornehmlich die N-S-Bindung in **1a** durch das entstehende Chlorwasserstoffgas unter Bildung von CF_3SCl und NH_4Cl gespalten. Eine weitere Aminolyse von **2** mit **1a** zum Bisaminoboran tritt nicht ein.

Mit Bortribromid setzt sich **1a** nur in schlechten Ausbeuten zu $\text{Br}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ (**3**) um, da das entstehende HBr die S-N-Bindungen in **1a** zu CF_3SBr und NH_4Br spaltet. Weder BF_3 noch $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ lassen sich mit **1a** direkt zu den entsprechenden Aminoboranen umsetzen.

Die Umsetzung äquimolarer Mengen BBr_3 und $(\text{CF}_3\text{S})_3\text{N}$ (**1b**) führt unter Abspaltung von CF_3SBr nahezu quantitativ zu **3**. Die Lewis-Basizität des tertiären Amins **1b** ist so gering⁶⁾, daß auch bei dieser Reaktion kein Amin-boran-Zwischenprodukt beobachtet wird und die Aminolyse von BBr_3 auf der Stufe des Monoaminoborans **3** beendet ist. $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ (**4**) erhält man in guten Ausbeuten aus $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ und **1a** bei 35°C. Entstehendes HBr reagiert mit überschüssigem **1a** zu NH_4Br und CF_3SBr .

Anders als bei der Borylierung organischer Amine reagieren **1a**, **b** ausschließlich mit Chlor- und Bromboranen. Derivate von **2** lassen sich durch Substituentenaustausch synthetisieren. So entsteht mit BBr_3 das Aminoboran **3** in guter Ausbeute. Der Cl-H-Austausch in **2** mit LiBH_4 führt hingegen nicht nur zu dem Monoaminoboran $\text{H}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ (**5a**). Bei erhöhter Temperatur bildet sich unter Abspaltung von Diboran vorzugsweise das Bisaminoboran $\text{HB}[\text{N}(\text{SCF}_3)_2]_2$ (**5b**). Ähnliche Disproportionierungsreaktionen sind von Burg und Randolph sowie von Keller bereits beschrieben worden⁷⁾. Eine Oligomerisierung über die B-N-Bindung von **5a** zu einem stabilen Dimeren oder Trimeren kann aufgrund der Spektren ausgeschlossen werden. In einer glatten Reaktion lassen sich die Bromatome in **3** mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ gegen Trifluormethylthio-Gruppen austauschen. Wie zu erwarten, ist das dabei entstehende $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ (**6**) thermisch nicht stabil²⁾. Bei 40°C treten intramolekulare Fluorverschiebungen auf, und unter Abspaltung von $\text{S}=\text{CF}_2$ entsteht über das gemischt substituierte **8a** das monomere **7a**. Dieses lagert sich oberhalb 60°C unter Abspaltung von BF_3 in **7b** um.

Die Umsetzung von **2** mit $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$ führt lediglich zu $\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ (**8b**). Die gemischten Aminoborane **8a**, **b** wurden, da sie bei Raumtemperatur unbeständig sind, IR-, ^{19}F - und ^{11}B -NMR- sowie massen-spektroskopisch charakterisiert.

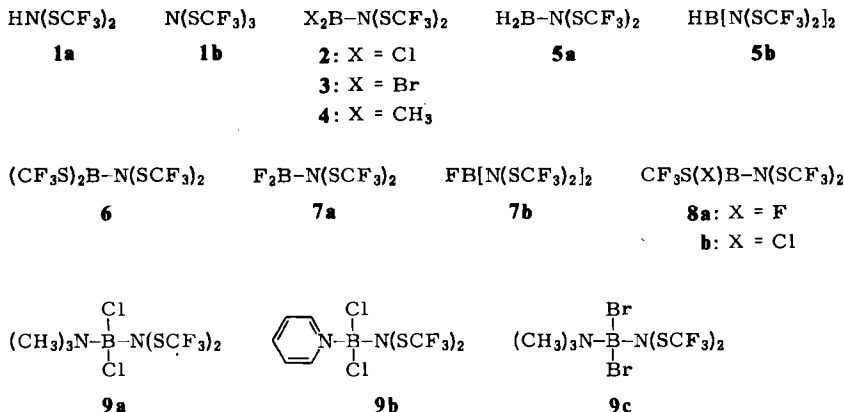
⁴⁾ J. C. Lockhart, J. Chem. Soc. A 1966, 809.

⁵⁾ A. Haas und R. Lorenz, Chem. Ber. 105, 3161 (1972).

⁶⁾ A. Haas, J. Helmbrecht und E. Wittke, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 185 (1974).

⁷⁾ A. B. Burg und C. L. Randolph jr., J. Amer. Chem. Soc. 73, 953 (1951); P. C. Keller, Inorg. Chem. 14, 440 (1975).

Mit Trimethylamin oder Pyridin reagieren **2** und **3** schon bei -70°C in Pentan oder ohne Lösungsmittel zu den farblosen, gut kristallisierenden Addukten **9**.



Spektroskopische Untersuchungen

^{19}F -NMR-Spektren

Der elektronische Einfluß des Boratoms und seiner Substituenten auf die δ -ständigen Fluoratome des $\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ -Systems ist gering, so daß die ^{19}F -NMR-Absorptionen der CF_3S -Gruppen für die beschriebenen Verbindungen innerhalb eines relativ engen Bereiches von $\delta = 50.5 \pm 2.6$ ppm auftreten. Die Spektren der [Bis(trifluormethylthio)amino](trifluormethylthio)borane **6**, **8a** und **8b** enthalten zusätzlich Absorptionen für die CF_3SB -Gruppierungen bei $\delta = 33.5 \pm 2.0$ ppm. Die ^{19}F -NMR-Verschiebungen der direkt am Bor gebundenen Fluoratome in **7a**, **b** und **8a** sind wesentlich stärker von der Elektronendichte am Bor abhängig ($\delta = 66.6$ bis 113.4 ppm). Die beiden Absorptionsbanden von **6** sind jeweils in Heptetts aufgespalten. Durch Entkopplungsversuche konnte eine Kopplung der sechs Fluoratome in der Umgebung des Bors mit den sechs Fluoratomen des $\text{N}(\text{SCF}_3)_2$ -Restes gezeigt werden. Die Aufspaltungsmuster der Heptetts weisen auf freie Drehbarkeit um die Bor-Stickstoff-Bindung hin, woraus sich eine geringe (p-p) π -Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Bor für **6** ableiten läßt.

^{11}B -NMR-Spektren

Mit zunehmender Elektronendichte am Bor verschiebt sich das ^{11}B -NMR-Signal zu hohem Feld und somit zu positiven ppm-Werten⁸⁾. Amin-borane mit einem formalen Elektronenoktett am Bor zeigen Resonanzen um 0 ppm (gemessen gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), während die Absorptionen für sp^2 -hybridisiertes Bor in Aminoboranen um ca. 30 ppm zu tiefem Feld verschoben sind⁹⁾. Für die hier beschriebenen [Bis(trifluormethylthio)amino]borane wird eine um ca. 10 ppm niedrigere Verschiebung gemessen als für die Alkylhomologen (vgl. Tab. 1). Die verringerte Abschirmung des Boratoms in [Bis(trifluor-

⁸⁾ W. G. Henderson und E. F. Mooney, *Annu. Rev. NMR Spectrosc.* II, 271 (1969).

⁹⁾ C. W. Heitsch, *Inorg. Chem.* **4**, 1019 (1965); H. Nöth und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **99**, 1049 (1966).

Tab. 1. ^{19}F - und ^{11}B -NMR-Verschiebungen der untersuchten Verbindungen und einiger Methyl-Vergleichssubstanzen in ppm

	Verbindung	CF_3SN	$\delta(^{19}\text{F}^{\text{a}})$ CF_3SB	BF	$\delta(^{11}\text{B}^{\text{b}})$	Verbindung	$\delta(^{11}\text{B}^{\text{b,e}})$
2	$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$	52.1 s			-41.0	$\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-30.8
3	$\text{Br}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$	51.8 s			-39.3	$\text{Br}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-25.7
4	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$	53.1 s			-62.4	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-44.6
5a	$\text{H}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$	52.5 s			-49.5	$\text{H}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-37.9
5b	$\text{HB}[\text{N}(\text{SCF}_3)_2]_2^{\text{d)}$	53.1 d			-42.9	$\text{HB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	-28.6
6	$(\text{CF}_3\text{S})_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2^{\text{e)}$	52.2 h			-52.8	$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-43.3 ^{1,3)}
7a	$\text{F}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2^{\text{f)}$	52.9 t	31.5 h	113.4 m	-18.0	$\text{F}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCH}_3)_2$	-17
7b	$\text{FB}[\text{N}(\text{SCF}_3)_2]_2^{\text{g)}$	52.5 d		87.2 m	-25.7	$\text{FB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$	-21.8
8b	$\text{CF}_3\text{S}(\text{Cl})\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$	51.6 s	35.5 s		-42.5		
8a	$\text{CF}_3\text{S}(\text{F})\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2^{\text{h)}$	52.0 d	33.3 d		-34.4		
9a	$(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$	49.1 s		66.6 m	-9.1		
9b	$\text{C}_3\text{H}_5\text{N}-\text{Cl}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$	51.0 s			-6.8		
9c	$(\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{Br}_2\text{B}-\text{N}(\text{SCF}_3)_2$	48.0 s			-5.4		

a) Innerer Standard C_6F_6 , umgerechnet auf CCl_3F .b) Externer Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.c) Lit.^{1,2)} entnommen, wenn nicht anders vermerkt.d) $J(\text{F}-\text{H}) = 0.25$ Hz.e) $J(\text{F}-\text{F}) = 1.01$ Hz.f) $J(\text{F}-\text{F}) = 2.22$ Hz.g) $J(\text{F}-\text{F}) = 1.35$ Hz.h) $J(\text{FCSB}-\text{F}) = 9.95$ Hz; $J(\text{FCSN}-\text{BF}) = 2.25$ Hz.

methylthioamino]boranen läßt vermuten, daß der B–N-Doppelbindungsanteil zu Gunsten einer N–S-Bindungsverstärkung zurückgegangen ist.

Während eine Delokalisierung des p_z -Elektronenpaares des sp^2 -hybridisierten Stickstoffs über Si–N-¹⁰⁾ oder P–N-Bindungen¹¹⁾ in Aminoboranen schon lange bekannt ist, ist dieser Effekt für die S–N-Bindung in Aminoboranen noch nicht beobachtet worden. Wie bei den $(CF_3)_2P$ -Aminoboranen muß auch für die CF_3S -Aminoborane eine Unterstützung der Elektronendelokalisation über den $(CF_3S)_2N$ -Rest durch die stark elektronenziehenden Trifluormethylgruppen angenommen werden.

Schwingungsspektren

Die im Infrarot- und Ramanspektrum der neuen Aminoborane auftretenden Banden wurden durch Vergleich mit den Spektren der (Trifluormethylthio)amine und der vergleichbaren (Dimethylamino)borane zugeordnet. Im Bereich von 1080 bis 1190 cm^{-1} treten im IR als sehr intensive Banden die CF-Valenzschwingungen auf (Tab. 2). Da diese Gruppenfrequenzen, ebenso wie die scharfe Bande für $\delta_s CF_3$ bei 755 cm^{-1} , sehr lagestabil sind, behindern sie die Zuordnung der übrigen Banden nicht. Hingegen sind die antisymmetrischen CF_3 -Deformationsschwingungen als schwache Banden im Bereich 510 bis 570 cm^{-1} wenig charakteristisch¹⁴⁾. $\nu_{as}NS_2$ absorbiert, in der Intensität variabel, zwischen 820 und 885 cm^{-1} , wobei der Wert von 799 cm^{-1} für 3 aus der Reihe fällt. Eine Orientierungshilfe in den IR- und Ramanspektren ist schließlich die CS-Valenzschwingung mittlerer Intensität zwischen 450 und 492 cm^{-1} . Die Schwingungsbanden des $(CF_3)_2N$ -Restes der neuen Aminoborane lassen sich somit anhand der Vergleichssubstanzen mühelos zuordnen.

Tab. 2. Einige IR-Gerüstschwingungen der Monoaminoborane $X_2B-N(SCF_3)_2$ (cm^{-1})

Zuordnung	2	3	4	5a	6	7a
¹⁰ B						
ν_{BN}	1242 s	1231 s	1239 s	1308 m	1240 sh	1391 s
¹¹ B						
ν_{BN}	1209 vs	1201 vs	1210 vs	1280 s	1218 vs	1350 vs
ν_{CF}	1178 vs	1186 vs	1170 vs	1189 vs	1150 vs	1180 vs
	1143 vs	1147 vs	1150 vs	1163 vs	1102 vs	1150 vs
	1102 vs	1102 vs	1109 vs	1125 vs	1182 vs	1110 vs
¹⁰ B						
$\nu_{as}BX_2$	1023 m	922 s	n. b.	2640 w	960 m	1480 m
¹¹ B						
$\nu_{as}NS_2$	983 vs	895 vs	1135 vs	2622 m	926 s	1430 s
$\nu_{as}NS_2$	833 vw	799 m	855 vw	868 w	823 w	880 w
$\delta_s CF_3$	753 m	759 s	755 s	757 s	757 s	757 m
ν_{CS}	467 m	450 w	490 m	492 m	476 w	479 w
$\nu_s BX_2$	521 m	417 m	n. b.	2507 w	510 w	994 w

n. b. = nicht beobachtet, wahrscheinlich überlagert

Der Vergleich der X_2B-N - bzw. $X-BN_2$ -Reste mit den Schwingungen der entsprechenden Gruppen der Methylanalogen ist hingegen nicht immer eindeutig. Die CF_3S -Gruppen am Stickstoff verändern die elektronischen und Schwingungseigenschaften der neuen

¹⁰⁾ H. Bürger und F. Höfler, Spectrochim. Acta, Part A **26**, 31 (1970).

¹¹⁾ N. N. Greenwood und B. H. Robinson, J. Chem. Soc. A **1968**, 226.

¹²⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **100**, 3353 (1967).

¹³⁾ H. Vahrenkamp, Dissertation, Univ. München 1967.

¹⁴⁾ S. N. Nabi und N. Sheppard, J. Chem. Soc. **1959**, 3439; A. Haas und D. Y. Oh, Chem. Ber. **100**, 480 (1967).

Aminoborane derart, daß bekannte Zuordnungen für die X_2B-N -Gruppen nur selten übernommen werden können. So liegt die BN -Valenzschwingung der bereits beschriebenen (Alkylamino)dichlorborane im Bereich von 1300 bis 1562 cm^{-1} ¹⁵⁾. Alle untersuchten [Bis(trifluormethylthio)amino]borane zeigen zwei gut aufgelöste Valenzschwingungsbanden für ^{11}BN bzw. ^{10}BN im Bereich von 1200 bis 1350 cm^{-1} , also um ca. 200 Wellenzahlen niedriger als die (Alkylamino)borane. Für **2** liegt ν_{BN} bei 1209 (1242) cm^{-1} . Die Isotopenaufspaltung von ca. 33 cm^{-1} entspricht exakt dem theoretischen Wert, so daß Kopplungen mit anderen Schwingungen ausgeschlossen werden können. Die auf dieser Grundlage berechnete BN -Valenzkraftkonstante beträgt 5.30 mdyn/\AA . Die von **3** berechnet sich analog zu 5.22 mdyn/\AA .

Wie schon die NMR-Spektren zeigen die Schwingungsspektren eine deutlich verringerte $B-N$ -Bindungsordnung der neuen Aminoborane gegenüber ihren Alkylhomologen an und bestätigen die elektronenziehende Wirkung der CF_3S -Gruppen. Parallel zur Abschwächung der $B-N$ -Bindung erfolgt eine Verstärkung der $B-X$ -Bindungen. So absorbieren die Bor-Halogen-Valenzschwingungen der neuen Verbindungen bei deutlich höheren Wellenzahlen als die der Alkylhomologen¹⁵⁾.

Aus den bandenreichen Spektren der Aminoboran-Aminaddukte sind für eine Beurteilung der $B-N$ -Bindungsverhältnisse die Schwingungen der $N(1)-BX_2-N(2)$ -Gruppierung aufschlußreich. Mit 1207 cm^{-1} für **9a** und **9c** bzw. 1195 cm^{-1} für **9b** haben sich die Aminoboran- $B-N(1)$ -Valenzschwingungen gegenüber denen der freien Aminoborane kaum verändert. Die $\nu_{BN(2)}$ -Absorptionen von 690 für **9a** und von 699 cm^{-1} für **9b**, **c** stimmen gut mit den Literaturwerten für Aminoborane¹⁵⁾ überein. Die Bor-Halogen-Bindungsverhältnisse haben sich in den Addukten deutlich verändert. Die BX -Valenzschwingungsbanden von **9a-c** sind zu niedrigeren Frequenzen verschoben: $870/885$ bzw. $871/882$ bzw. $699/711\text{ cm}^{-1}$.

Die Zunahme der Koordinationszahl des Bors von 3 auf 4 und damit die elektronische Absättigung erfolgt bei den [Bis(trifluormethylthio)amino]dihalogenboranen in erster Linie auf Kosten der Bor-Halogen- π -Bindungsanteile.

Massenspektren von **9**

In den Massenspektren der Aminoboran-Aminaddukte wird sowohl die Dissoziation in $(CH_3)_3N^+$ bzw. $C_5H_5N^+$ und $X_2B-N(SCF_3)_2^+$ als auch die Spaltung der Aminoboran- $B-N(1)$ -Bindungen zu $(CH_3)_3NBX_2^+$ bzw. $C_5H_5NBX_2^+$ und $(CF_3S)_2N^+$ beobachtet. Entsprechend den unterschiedlichen Intensitätsverhältnissen ist die Spaltung der $B-N(1)$ -Bindung gegenüber der Dissoziation in Amin und Aminoboran bei Raumtemperatur bevorzugt.

Tab. 3. Auszug aus den Massenspektren der Aminoboran-Aminaddukte **9**

Bruchstück	relative Häufigkeit in %		
	9a	9b	9c
$X_2B-N(SCF_3)_2^+$	49	15	21
$X_2B-N(CH_3)_3^+$	62.5		92
$Cl_2B-NC_5H_5^+$		19	

¹⁵⁾ A. Meller, *Organomet. Chem. Rev.* **2**, 1 (1967).

Strukturanalyse von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{Cl}_2\text{B} - \text{N}(\text{SCF}_3)_2$ (9a)

Von dem kristallinen Aminoboran-Trimethylaminaddukt **9a** ist die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt worden. Unter den Bindungslängen (Tab. 4) fallen die extrem langen

Tab. 4. Molekülgeometrie von **9a**

Bindungslängen [Å]		Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [Grad]	
B – N(1)	1.56	C(1) – F(2)	1.32	Cl(1) – B – Cl(2)	109
B – N(2)	1.63	C(1) – F(3)	1.27	Cl(1) – B – N(1)	110
B – Cl(1)	1.83	C(2) – F(4)	1.26	Cl(1) – B – N(2)	107
B – Cl(2)	1.84	C(2) – F(5)	1.27	Cl(2) – B – N(1)	110
N(1) – S(1)	1.68	C(2) – F(6)	1.32	Cl(2) – B – N(2)	109
N(1) – S(2)	1.68	N(2) – C(3)	1.46	N(1) – B – N(2)	112
S(1) – C(1)	1.83	N(2) – C(4)	1.47	B – N(1) – S(1)	121
S(2) – C(2)	1.76	N(2) – C(5)	1.54	B – N(1) – S(2)	120
C(1) – F(1)	1.31			S(1) – N(1) – S(2)	117
				N(1) – S(1) – C(1)	104
				N(1) – S(2) – C(2)	102

Tab. 5. Atomkoordinaten und thermische Parameter von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{Cl}_2\text{B} - \text{N}(\text{SCF}_3)_2$ (**9a**)

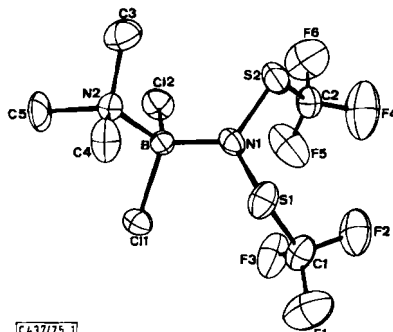
ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN
(*10000)

ATOM	X	Y	Z
S1	3437 (2)	264 (2)	878 (1)
S2	5359 (2)	1574 (2)	480 (1)
B	5216 (7)	555 (9)	1728 (5)
Cl1	4195 (1)	406 (2)	2371 (1)
Cl2	6179 (2)	1792 (2)	1954 (1)
N1	4657 (5)	870 (6)	1078 (3)
N2	5882 (5)	~728 (7)	1693 (3)
C1	2461 (9)	1455 (11)	1058 (6)
C2	4997 (11)	3184 (10)	572 (6)
C3	6816 (9)	~653 (10)	1221 (5)
C4	5165 (9)	~1775 (9)	1509 (5)
C5	6387 (8)	~1078 (10)	2333 (4)
F1	1516 (5)	932 (6)	1107 (4)
F2	2356 (6)	2246 (6)	562 (3)
F3	2669 (5)	2155 (7)	1545 (3)
F4	4348 (12)	3472 (8)	114 (6)
F5	4524 (8)	3479 (6)	1089 (3)
F6	5875 (7)	3852 (7)	508 (5)

THERMISCHE PARAMETER (*1000)

ATOM	U _{1,1}	U _{2,2}	U _{3,3}	U _{1,2}	U _{1,3}	U _{2,3}
S1	68.	57.	73.	12.	~20.	~13.
S2	99.	65.	51.	24.	18.	11.
B	39.	51.	49.	~12.	~5.	5.
Cl1	63.	80.	56.	~1.	11.	5.
Cl2	72.	73.	77.	~29.	~7.	~2.
N1	65.	45.	50.	10.	13.	9.
N2	49.	62.	51.	10.	~3.	12.
C1	65.	83.	85.	~3.	~19.	~3.
C2	95.	56.	85.	20.	~3.	25.
C3	80.	84.	78.	34.	15.	0.
C4	89.	62.	68.	11.	~16.	3.
C5	78.	88.	59.	2.	~21.	21.
F1	81.	95.	225.	~4.	12.	~17.
F2	143.	82.	101.	47.	~19.	8.
F3	114.	124.	89.	51.	~29.	~43.
F4	386.	84.	248.	57.	~150.	19.
F5	269.	79.	94.	72.	69.	10.
F6	134.	100.	212.	~18.	5.	6.

[C437775, Tab. 5]



[C437775, 1]

Abb.: Perspektivische Darstellung der Struktur von $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{Cl}_2\text{B} - \text{N}(\text{SCF}_3)_2$ (**9a**)

B–N-Abstände von 1.56 bzw. 1.63 Å auf. Die Gruppierung BN(1)S(1)S(2) ist planar. Da das Boratom tetraedrisch von Cl(1), Cl(2), N(1) und N(2) umgeben ist, kann eine (B←N)_n-Bindungsverstärkung nahezu ausgeschlossen werden. Die S–N(1)-Bindungslängen von 1.68 Å entsprechen einer Bindungsordnung von ca. 1.1¹⁶⁾. **9a** besitzt die Raumgruppe *P*_{bca} mit *a* = 12.256, *b* = 10.857 und *c* = 20.610 Å.

Herrn Dr. W. Dietrich vom Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum danken wir für die Ausführung der ¹¹B-NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sauerstoff- und wasserfreiem Inertgas durchgeführt. IR-Spektren: Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 125; Raman-Spektren: Cary 82 Raman-Spektrometer mit Argon-Ionenlaser, 514.5 nm, 650 mW; Massenspektren: Varian-MAT-Massenspektrometer Modell CH-5, 70 eV, 100 µA (Spektren siehe Lit.²⁾); ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60, innerer Standard TMS; ¹¹B-NMR-Spektren: Bruker 90 MHz-Spektrometer, äußerer Standard BF₃·O(C₂H₅)₂; C₆F₆ diente zur Feldstabilisierung; ¹⁹F-NMR-Spektren: Bruker HX 60/5-Spektrometer, innerer Standard C₆F₆ (Werte auf CCl₃F umgerechnet). Die Spektren wurden bei 20°C an reinen Substanzen mit etwa 10% innerem Standard aufgenommen. – Röntgenstrukturanalyse: Siemens AED-Diffraktometer mit Cu-K_α-Strahlung. Auswertung mit Hilfe der EDV-Anlage des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung, Mülheim.

[Bis(trifluormethylthio)amino]dichlorboran (**2**): In einen 100-ml-Kolben mit Magnetrührer, der über einen Rückflußkühler und zwei hintereinandergeschaltete Kühlfallen mit einer Stockschen Vakuumapparatur verbunden ist, werden 30.7 g (141 mmol) **1a**¹⁷⁾ und 33.0 g (280 mmol) BCl₃ einkondensiert. Der Rückflußkühler wird auf –23°C, die Kältebäder der Kühlfallen werden auf –80 bzw. –196°C gehalten. Die Reaktion erfolgt ohne Lösungsmittel bei 30°C und ist nach ca. 60 h beendet. Nach fraktionierter Kondensation von Falle zu Falle Ausb. 37.1 g (88.5%), Sdp. 119.5°C/760 Torr.

C₂BCl₂F₆NS₂ (297.7) Ber. C 8.06 Cl 23.80 N 4.70 Gef. C 8.19 Cl 23.66 N 4.90

Dampfdruckkurve im Temperaturbereich 18 bis 119.5°C

<i>p</i> [Torr]	9.5	22	26.5	49	70	113	146	205	252	302	366	410	464
<i>T</i> [°C]	18	31	40.5	46.5	54.2	65.2	71.5	80.2	86.0	91.0	96.7	100.0	103.6
<i>p</i> [Torr]													
<i>T</i> [°C]													
			503	562	606	655	704	760					
			106.1	109.5	111.9	114.2	116.8	119.5					

Diese Werte werden durch die Gleichung $\lg p(\text{Torr}) = -3309/T + 31.807 + (-7.901) \cdot \lg T(\text{K})$ wiedergegeben. $\Delta_v H = -8976 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$, Trouton-Konst. $22.8 \text{ cal K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, Sdp. (extrapoliert): 119.4°C.

[Bis(trifluormethylthio)amino]dibromboran (**3**): In obiger Versuchsanordnung werden 31.4 g (99 mmol) **1b**¹⁸⁾ und 23.7 g (95 mmol) Bortribromid 40 h bei 60°C/180 Torr gerührt. Nachlassende

¹⁶⁾ O. Glemser und R. Mews, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **14**, 333 (1972).

¹⁷⁾ H. J. Emeléus und S. N. Nabi, J. Chem. Soc. **1960**, 1103; R. Lorenz, Dissertation, Ruhr-Univ. Bochum 1972.

¹⁸⁾ A. Haas und P. Schott, Chem. Ber. **101**, 3407 (1968).

CF₃SBr-Entwicklung zeigt das Ende der Umsetzung an. Nach der Destillation i. Vak. Ausbeute 26.3 g (72%) farbloses, stark hydrolyseempfindliches Produkt, Sdp. 72°C/48 Torr.

C₂BBr₂F₆NS₂ (386.8) Ber. C 6.21 N 3.62 S 16.58 Gef. C 6.68 N 3.63 S 17.08

[Bis(trifluormethylthio)amino]dimethylboran (4): Wie oben werden 13 g (60 mmol) **1a** und 75 mmol (CH₃)₂BBr einkondensiert. Die Reaktion verläuft ohne Lösungsmittel unter starkem Rühren bei 35°C innerhalb von 24 h. Das äußerst hydrolyseempfindliche Aminoboran wird durch fraktionierte Kondensation von Falle zu Falle gereinigt. Ausb. 8.21 g (71%), Sdp. 41°C/100 Torr. — ¹H-NMR: CH₃ δ = 0.91 ppm (s).

C₄H₆BF₆NS₂ (257.0) Ber. C 18.69 H 2.35 N 5.45 S 24.95
Gef. C 19.29 H 2.39 N 5.29 S 27.90

[Bis(trifluormethylthio)amino]boran (5a) und Bis[bis(trifluormethylthio)amino]boran (5b): Zu 1.30 g (60 mmol) LiBH₄ werden bei -196°C 6.0 g (20 mmol) **2** kondensiert. Nachdem der Rückflußkühler auf -15°C und die Kühlfallen auf -80 bzw. -196°C eingestellt sind, wird ein Stickstoffdampfdruck von 10 Torr in der Apparatur (s. bei **2**) eingestellt. Man entfernt das Kühlbad unter dem Reaktionskolben und erwärmt langsam im Luftstrom. Die Reaktion setzt bei -15°C rasch unter Diboran-Entwicklung ein und muß durch vorsichtiges Abkühlen mit Eiswasser gebremst werden. Das entstehende B₂H₆ wird bei -196°C und **5a** bei -80°C kondensiert. **5b** wird vom Rückflußkühler im Reaktionskolben zurückgehalten. Die Reinigung der Produkte erfolgt durch wiederholte fraktionierte Kondensation. Ausb. 18 mmol (90%) B₂H₆; 2.7 g (59%) **5a**; 1.2 g (27%) **5b**. **5a** kann nur unterhalb -10°C gehandhabt werden, da es in der Wärme langsam in **5b** und Diboran disproportioniert.

5a: C₂H₂BF₆NS₂ (229.0) Mol.-Masse 228.9 (nach Dumas). — ¹H-NMR: BH₂ δ = 4.1 ppm (q), J(B-H) = 140 Hz.

5b: Sdp. 61–63°C/20 Torr. — ¹H-NMR: BH δ = 5.4 ppm (br.).

C₄HBf₁₂N₂S₄ (444.1) Ber. C 10.82 H 0.23 N 6.31 S 28.88
Gef. C 10.89 H 0.26 N 6.28 S 28.63

[Bis(trifluormethylthio)amino]bis(trifluormethylthio)boran (6): 27.1 g (67.3 mmol) frisch sublimiertes Hg(SCF₃)₂¹⁹⁾ werden in 150 ml Frigen 114 (1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluoräthan, Sdp. +3.6°C/760 Torr) gelöst (Vakuuapparatur, 2 Kühlfallen). Innerhalb 1 h werden zu der auf 0°C gehaltenen, stark gerührten Lösung 13.0 g (33.6 mmol) **3** getropft. Anschließend wird 2 h unter Rückfluß bei Normaldruck (N₂) gerührt. Unter Luftausschluß wird von unlöslichem HgBr₂ und CF₃SHgBr abfiltriert und das Frigen anschließend schnell abdestilliert. Der etwas trübe flüssige Rückstand wird durch zweimalige fraktionierte Kondensation von Falle zu Falle gereinigt. Ausb. 11.7 g (81%).

C₄BF₁₂NS₄ (429.2) Ber. C 11.20 N 3.26 S 29.89 Gef. C 11.21 N 3.35 S 30.01

[Bis(trifluormethylthio)amino]difluorboran (7a) und [Bis(trifluormethylthio)amino]fluor(trifluormethylthio)boran (8a): 9.25 g (21.5 mmol) **6** werden in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Carius-Rohr kondensiert. Nach dem Abschmelzen des Rohres verläuft die Reaktion über zwei Wochen bei 30°C. Die Produkte werden in zwei Kühlfallen fraktioniert. Bei -196°C kondensiert S=CF₂ und wenig SiF₄, bei -80°C frieren die Aminoborane **7a** und **8a** aus. Fraktionierte Destillation ergibt bei 34°C/120 Torr 1.9 g (35%) **7a** und bei 53.5°C/70 Torr 2.1 g (29%) **8a** (langsame Zers. in **7a** oberhalb Raumtemp., NMR: Tab. 1).

7a: C₂BF₈NS₂ (265.0) Ber. N 5.29 S 24.20 Gef. N 4.72 S 21.90

¹⁹⁾ E. H. Man, D. D. Coffman und E. L. Muettterties, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3575 (1959).

Bis[bis(trifluormethylthio)amino]fluorboran (7b): 6.09 g (14.2 mmol) **6** werden bei 100 Torr N₂-Atmosphäre auf 70°C erhitzt. Durch den Rückflußkühler entweichen S=CF₂, BF₃ und geringe Mengen **7a**. Nach 12 h ist die Gasentwicklung beendet und das im Kolben verbliebene farblose **7b** wird durch fraktionierte Kondensation gereinigt. Ausb. 2.35 g (72%), Sdp. 65–66°C/20 Torr.

7b entsteht auch bei der Pyrolyse von **7a** bei 60°C/200 Torr.

C₄BF₁₃N₂S₄ (462.1) Ber. C 10.40 N 6.06 S 27.76 Gef. C 10.41 N 6.04 S 27.85

[Bis(trifluormethylthio)amino]chlor(trifluormethylthio)boran (8b): Wie bei **6** ausgehend von 6.67 g (22.4 mmol) **2** und 9.00 g (22.4 mmol) Hg(SCF₃)₂ in Pentan. **8b** kann wegen Zersetzung und Disproportionierung nur angereichert hergestellt werden. NMR: Tab. 1.

Trimethylamin(N-B)-[bis(trifluormethylthio)amino]dichlorboran(9a), Pyridin(N-B)-[bis(trifluormethylthio)amino]dichlorboran(9b) und Trimethylamin(N-B)-[bis(trifluormethylthio)amino]dibromboran(9c): Bei –196°C werden äquimolare Mengen **2** bzw. **3** und des Amins zu 50 ml Pentan kondensiert. Im Methanol-Kühlbad läßt man langsam erwärmen und rührt ab –100°C magnetisch. Bei ca. –70°C fallen die Addukte als voluminöse farblose Niederschläge aus. 1 h wird bei 0°C weitergerührt und schließlich das Lösungsmittel mit evtl. überschüssigen Reaktanten langsam abgepumpt. Die Reinigung erfolgt jeweils durch Sublimation i. Vak.

9a: Ausb. 89%, Schmp. 87°C (Zers.), Sublimationstemp. 70°C/10^{–3} Torr. – ¹H-NMR: CH₃ δ = 2.98 ppm (br.).

C₅H₉BCl₂F₆N₂S₂ (357.0) Ber. C 16.82 H 2.54 Cl 19.86 N 7.85 S 17.96
Gef. C 17.57 H 2.65 Cl 20.04 N 7.69 S 17.53

9b: Ausb. 79%, Schmp. 106°C, Zers. ab 165°C, Sublimationstemp. 95–100°C/10^{–3} Torr. – ¹H-NMR: Pyridin δ = 8.2–9.3 ppm (m).

C₇H₅BCl₂F₆N₂S₂ (377.0) Ber. C 22.30 H 1.34 Cl 18.81 N 7.43 S 17.01
Gef. C 22.57 H 1.43 Cl 18.96 N 7.28 S 16.96

9c: Ausb. 80%, Schmp. 74–76°C (Zers.), Sublimationstemp. 60°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR: CH₃ δ = 3.01 ppm (s).

C₅H₉BBr₂F₆N₂S₂ (445.9) Ber. C 13.47 H 2.03 N 6.28 S 14.38
Gef. C 13.45 H 2.10 N 6.29 S 14.41

[437/75]