

Chem. Ber. 118, 1463 – 1475 (1985)

(Trifluormethylthioamino)borane, IV<sup>1)</sup>**Darstellung und Eigenschaften von  $[(CF_3S)_2N]_nBX_{3-n}$  mit  $n = 3$ ;  $n = 2$ ,  $X = Cl, Br, N_3$  und  $n = 1$ ,  $X = N_3$** 

Alois Haas\* und Monika Willert-Porada

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 10 2148, D-4630 Bochum

Eingegangen am 4. April 1984

Umsetzungen von  $Hg[N(SCF_3)_2]_2$  (**4a**) mit  $BBr_3$ ,  $B(SCF_3)_3$  und  $BCl_3$  führen in abnehmenden Ausbeuten zu  $B[N(SCF_3)_2]_3$  (**1**). Das thermisch stabile **1** ist eine sehr schwache Lewis-Säure und hydrolyseempfindlich. Setzt man **4a** bzw.  $(CH_3)_3SiN_3$  mit  $(CF_3S)_2NBX_2$  um, so erhält man  $[(CF_3S)_2N]_2BX$  ( $X = Cl, Br$ , **2a, b**) bzw.  $(CF_3S)_2NB(N_3)_2$  (**3c**). Aus **2a, b** und  $(CH_3)_3SiN_3$  erhält man  $[(CF_3S)_2N]_2BN_3$  (**2c**). Reaktionen von  $[(CF_3S)_2N]_nE^n$  [ $E = Hg, n = 2$ ;  $(CH_3)_3Sn, (CH_3)_3Si$  und  $CF_3S, n = 1$ , **4a–d**] mit  $BX'_3$  ( $X' = F, Cl, Br, SCF_3$ ) werden im Hinblick auf eine Mehrfach-Substitution am Bor untersucht. Empirisch ermittelte relative Reaktivitäten der Element-Stickstoffbindung und Substitutionsreihen von Borverbindungen bezüglich  $Hg^{II}$ -Verbindungen werden angegeben. Spektroskopische Daten der neu hergestellten Verbindungen werden diskutiert.

(Trifluormethylthioamino)boranes, IV<sup>1)</sup>**Preparation and Properties of  $[(CF_3S)_2N]_nBX_{3-n}$  with  $n = 3$ ;  $n = 2$ ,  $X = Cl, Br, N_3$ , and  $n = 1$ ,  $X = N_3$** 

$Hg[N(SCF_3)_2]_2$  (**4a**) reacts with  $BBr_3$ ,  $B(SCF_3)_3$ , and  $BCl_3$  to give  $B[N(SCF_3)_2]_3$  (**1**) in decreasing yields. The thermal stable **1** is a very weak Lewis acid and sensitive to hydrolysis. **4a** or  $(CH_3)_3SiN_3$  react with  $(CF_3S)_2NBX_2$  to form  $[(CF_3S)_2N]_2BX$  ( $X = Cl, Br$ , **2a, b**) and  $(CF_3S)_2NB(N_3)_2$  (**3c**), respectively, in good yields. Similarly **2a, b** and  $(CH_3)_3SiN_3$  give  $[(CF_3S)_2N]_2BN_3$  (**2c**). Reactions of  $[(CF_3S)_2N]_nE^n$  [ $E = Hg, n = 2$ ;  $(CH_3)_3Sn, (CH_3)_3Si, CF_3S, n = 1$ , **4a–d**] with  $BX'_3$  ( $X' = F, Cl, Br, SCF_3$ ) were investigated with regard to multiple substitution at the boron atom. Empirical evaluated relative reactivities of element-nitrogen bonds and substitution series for reactions of boron compounds with  $Hg^{II}$  compounds are presented. Spectroscopical data of the newly prepared substances are discussed.

Perfluorierte Tris(amino)borane  $[(R_f)_2N]_3B$  und Tris(amino)borane, deren Amin-Komponente ein sekundäres Organoelement-Amin  $(RE)_2NH$  mit  $E = Si, P, S$  ist, konnten bisher noch nicht synthetisiert werden<sup>2,3)</sup>. Diesen und perfluorierten Aminen gemeinsam ist eine Verminderung der Basizität des Stickstoff-Atoms<sup>4,5)</sup>, die neben sterischen Effekten zur Erklärung der Nichtexistenz solcher Tris(amino)borane herangezogen wurde<sup>3,6)</sup>.

In Fortsetzung der von Haas und Häberlein<sup>1)</sup> begonnenen Untersuchungen der Reaktionen von Halogenboranen mit (Perfluormethylthio)aminen ist es nun gelungen, Tris[bis(trifluormethylthio)amino]boran (**1**) zu synthetisieren. Darüber hinaus sind



**1** ist ein farbloser Feststoff, der aus dem Feststoff-Gemisch durch Extraktion mit Frigen 113 isoliert wird (Löslichkeit  $\text{HgX}_2$ ; **4a**:**1** = 1:50:100). Die Umsetzung (3) führt lediglich zur Disubstitution am Bor.

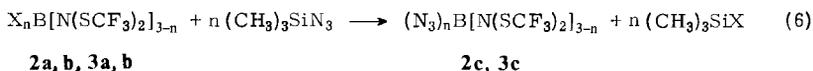
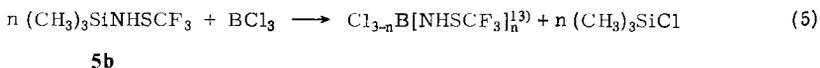
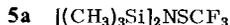
Die Umsetzung von  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit **4c** liefert neben den erwarteten Produkten **3a, b**, **2a, b** und  $\text{Me}_3\text{SiX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) auch  $\text{BF}_3$ , **3d** und  $\text{Me}_3\text{SiF}$ , wie in (4) angegeben, sowie orangebraun gefärbte ölige, feststoffhaltige Rückstände, die neben nicht umgesetztem **4c** Verbindungen, deren Zusammensetzung nicht geklärt werden konnte, enthalten. Das Massenspektrum des festen Rückstandes der Umsetzung mit  $\text{BBr}_3$  zeigt eine Substanz der allgemeinen Formel  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3\text{F}_3\text{NS}_2\text{Si}$  an. Das Abbaumuster liefert Hinweise auf „ $\text{CF}_3\text{SNSiMe}_3\text{SCBr}_3$ “.

Das in Klammern angegebene Addukt konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Die zu Vergleichszwecken durchgeführten Reaktionen von  $\text{BCl}_3$  mit (Trifluormethylthio)bis(trimethylsilyl)amin<sup>12)</sup> (**5a**) und (Trifluormethylthio)(trimethylsilyl)amin (**5b**) zeigen, daß lediglich **5b** eindeutig unter  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ -Abspaltung gemäß (5) reagiert. Umsetzungen von  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit **5a** liefern, ähnlich wie in (4) angegeben, eine ganze Reihe von Produkten, von denen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ),  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{SBr}$  und „ $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSCBr}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ “ identifiziert werden konnten.

**4d** reagiert mit  $\text{BCl}_3$  nicht, mit  $\text{BBr}_3$  werden je nach Versuchsbedingungen zusätzlich zu den bereits beschriebenen Produkten **3b** und  $\text{CF}_3\text{SBr}$ <sup>1)</sup> auch  $\text{BF}_3$  und **3d** beobachtet. Mit  $\text{B}(\text{SCF}_3)_3$  reagiert  $\text{N}(\text{SCF}_3)_3$  bei  $-80$  bis  $-20^\circ\text{C}$  nicht.

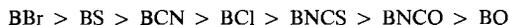
Aminoazidoborane sind gemäß (6) in guten Ausbeuten erhältlich.



Die Ergebnisse der Reaktionen (1) bis (5) lassen sich unter den folgenden zwei Gesichtspunkten diskutieren:

1. Substitutionsreihenfolge bei den Reaktionen mit **4a**.
2. Relative Reaktivität der Element-Stickstoff-Bindung in **4** bezüglich der Bildung von Aminoboranen.

Kriterien für die Reaktivität sind: Substitutionsgrad, relative Reaktionszeit und Ausbeute. Für Reaktionen von Bor-Verbindungen mit  $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Verbindungen ist folgende Substitutionsreihe bekannt<sup>14,15)</sup>:



(d.h. mit einer  $\text{HgCN}$ -Verbindung kann man  $\text{BBr}$ - und  $\text{BS}$ -Verbindungen substituieren, aber nicht  $\text{BCl}$  usw.).



Hierbei greift  $BX_3$  elektrophil an einem F-Atom der  $CF_3$ -Gruppe an, wobei ein Halogenaustausch<sup>35)</sup> stattfindet.

Die Ergebnisse der Reaktionen von **1** mit  $BCl_3$ ,  $POBr_3$  und Aminen zeigen, daß **1** nur eine schwache Lewis-Säure ist und mit Ausnahme der Hydrolyse- und Alkohololyse-Reaktion eher reaktionsträge ist (zum Vergleich:  $B[N(CH_3)_2]_3$  reagiert mit  $BX_3$  bereits bei  $0^\circ C$  quantitativ<sup>21)</sup>). **1** zeichnet sich durch eine beachtliche thermische Beständigkeit (keine Zersetzung bis  $250^\circ C$ ), eine sehr hohe Flüchtigkeit (trotz Molmasse 660 sublimiert es bereits bei  $40^\circ C/10^{-2}$  Torr) und einen relativ niedrigen Schmelzpunkt aus. Diese Eigenschaften sind für wenig assoziierte, hochsymmetrische Verbindungen typisch.

## Spektroskopische Untersuchungen

### IR/Ra-Spektren

Ein Vergleich der IR-Daten innerhalb der Reihe  $XB[N(SCF_3)_2]_2$  mit  $X = F$  (**2d**),  $Cl$  (**2a**),  $Br$  (**2b**),  $N_3$  (**2c**),  $N(SCF_3)_2$  (**1**) zeigt, daß mit Ausnahme von  $X = F$  die Bande  $\nu_{as}BN_2$  lagekonstant ist (s. Tab. 1). Die Wellenzahl dieser Schwingung liegt allerdings um ca.  $200\text{ cm}^{-1}$  niedriger als bei Bis(amino)boranen der organischen Amine<sup>22)</sup>. Auffallend ist vor allem, daß auch in **1**  $\nu_{as}^{11}B(N)_3$  bei  $1260\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird. Wenn  $R = \text{org. Rest}$ , wird nämlich in der Regel beim Übergang von  $[R_2N]_2BX$  zu  $[R_2N]_3B$  eine Erniedrigung der  $\nu_{as}B(N)_3$ -Werte um ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  infolge des Zusammenrückens von  $\nu_{as}BN_2$  und  $\nu_sBN_2$  durch Veränderung der Molekülsymmetrie beobachtet<sup>22)</sup>. Für

Tab. 1. B-N-Valenzschwingungen der [Bis(trifluormethylthio)amino]borane im Vergleich mit (Methylamino)-, (Silylamino)-, (Chloramino)- und Thiocyanatoboranen

Verbindung	$\nu_{as}^{10}BN$ bzw. $\nu_{as}^{10}BN_2$	$\nu^{11}BN$ bzw. $\nu_{as}^{11}BN_2$	$\Delta\nu^{10}B/^{11}B$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Lit.
$F_2BN(SCF_3)_2$ ( <b>3d</b> )	1391	1350	41	1)
$Cl_2BN(SCF_3)_2$ ( <b>3a</b> )	1243	1209	34	1)
$Br_2BN(SCF_3)_2$ ( <b>3b</b> )	1231	1201	30	1)
$(N_3)_2BN(SCF_3)_2$ ( <b>3c</b> )	1250	1218	32	—
$Cl_2BN(CH_3)_2$	1535	1525	10	22)
$Cl_2BNCl_2$	1350	1312	38	16)
$Cl_2BN[Si(CH_3)_3]_2$	1326	1293	33	29)
$Cl_2BN(SiCl_3)_2$	1205	1175	30	29)
$Br_2BN[Si(CH_3)_3]_2$	1319	1286	33	29)
$FB[N(SCF_3)_2]_2$ ( <b>2d</b> )	1331	1301	30	1)
$ClB[N(SCF_3)_2]_2$ ( <b>2a</b> )	1292	1260	32	—
$BrB[N(SCF_3)_2]_2$ ( <b>2b</b> )	1290	1258	32	—
$N_3B[N(SCF_3)_2]_2$ ( <b>2c</b> )	1294	1256	38	—
$ClB[N(CH_3)_2]_2$	1551	1525	26	23)
$ClB[N(SiCl_3)_2]_2$	1253	1218	35	30)
$BrB[N(CH_3)_2]_2$	1541	1522	19	23)
$B[N(SCF_3)_2]_3$ ( <b>1</b> )	1295	1260	35	—
$B[N(CH_3)_2]_3$	1393	1384	9	22)
$B(NCS)_3$	1344	1308	36	31)
$NaBH(NCS)_3$	1215	1195	20	32)

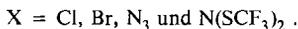
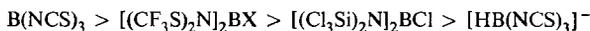
Tris(amino)borane werden im Einklang damit kleinere BN-Kraftkonstanten gefunden als für Bis(amino)halogenborane<sup>23</sup>).

Das Schwingungsspektrum von **1** läßt sich bei Annahme einer planaren B(N)<sub>3</sub>-Einheit und gleichsinnig um einen Winkel ≠ 90° verdrehter SCF<sub>3</sub>-Gruppen (D<sub>3</sub>-Symmetrie) gut qualitativ analysieren, wie in Tab. 2 gezeigt.

Tab. 2. Zuordnungsvorschlag für die Schwingungsspektren von B[N(SCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (**1**) unter Annahme einer lokalen D<sub>3</sub>-Symmetrie (n.b. = nicht beobachtet)

Klasse	Auswahlregel	angenäherte Schwingungsform	IR <sup>11</sup> B( <sup>10</sup> B) [cm <sup>-1</sup> ]	Ra [cm <sup>-1</sup> ]
A <sub>1</sub>	p, ia	v <sub>s</sub> BN <sub>3</sub>	—	1005 m
		v <sub>s</sub> NS <sub>2</sub>	—	477 s
		δ <sub>s</sub> NS <sub>2</sub>	n.b.	200 s
		τNS <sub>2</sub>	n.b.	—
A <sub>2</sub>	v, a	γBN <sub>3</sub>	680 m (690)	690 m
		v <sub>as</sub> NS <sub>2</sub>	840 m	—
		γNS <sub>2</sub>	540 w	—
		ρNS <sub>2</sub>	n.b.	—
E	dp, a	v <sub>as</sub> BN <sub>3</sub>	1260 s (1295)	—
		v <sub>as</sub> NS <sub>2</sub>	865 m (870)	870 m
		v <sub>s</sub> NS <sub>2</sub>	565 m	570 m
		δBN <sub>3</sub>	610 w	—
		δNS <sub>2</sub>	n.b.	180 m
		ρNS <sub>2</sub>	n.b.	115 sh
		γNS <sub>2</sub>	380 sh	392 m
τNS <sub>2</sub>	n.b.	—		

In den Verbindungen **1**, **2a** – **c**, liegen die Wellenzahlen von v<sub>as</sub>BN<sub>2(3)</sub> an der Grenze zwischen dreifach- und vierfach-koordinierten B(N)<sub>3</sub>-Verbindungen. Sie lassen sich nach abnehmender Wellenzahl mit ClB[N(SiCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> zwischen B(NCS)<sub>3</sub> und [HB(NCS)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> anordnen gemäß:

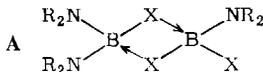


Durch die elektronenziehende Wirkung der CF<sub>3</sub>-Gruppe kommt es zu einer Verstärkung der S – N-Bindung zu Lasten der B – N-Bindung. Der elektronenziehende Effekt der Liganden am Stickstoff-Atom wird sowohl durch sterische als auch durch mesomere Effekte überlagert. Mit sterischen Effekten ist eine größere Verdrehung und damit Schwächung der B – N-Bindung durch Cl<sub>3</sub>Si- als durch CF<sub>3</sub>S-Gruppen gemeint. Unter mesomeren Effekten ist eine stärkere Beanspruchung des freien Elektronenpaares des Stickstoff-Atoms durch Si = N-π-Rückbindung unter Schwächung der B – N-Bindung als durch S = N-Rückbindung zu verstehen.

#### <sup>19</sup>F- und <sup>11</sup>B-NMR-Spektren

Die <sup>19</sup>F-NMR-Signale der Verbindungen **1** – **3** liegen alle in einem Bereich von – 51.5 ± 1.5 ppm. Die Signallage ist stark lösungsmittelabhängig. In den Spektren von Gemi-

schen aus  $X_nB[N(SCF_3)_2]_{3-n}$ ,  $n = 1, 2$ , rücken die  $^{19}F$ -Signale stark zusammen. Die Ausbildung echter, vierfach koordinierter Verbindungen des Typs **A** kann aber aufgrund der  $^{11}B$ -NMR-Spektren ausgeschlossen werden. Allerdings sind für  $X = Br$  die Verbindungen mit  $n = 1$  und  $2$  mittels  $^{11}B$ -NMR nur anhand der Halbwertsbreite der Signale unterscheidbar.



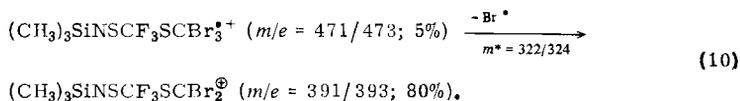
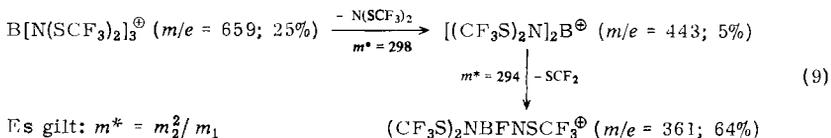
Für **1** (Lösung in  $CCl_3F$ ) konnte im Gegensatz zu  $N(SCF_3)_3$  im Bereich von  $+80$  bis  $-100^\circ C$  keine Rotationsbarriere<sup>20)</sup> festgestellt werden. Es kann a priori nicht entschieden werden, ob die Ursache in einem hochsymmetrischen, starren  $BN_3S_6$ -Gerüst zu suchen ist oder umgekehrt darin, daß alle  $CF_3S$ -Gruppen um die  $S-N$ - oder  $B-N$ -Bindung unter sehr geringem Energieaufwand drehbar sind. Die  $^{11}B$ -NMR-Signale der Verbindungen **1–3** liegen durchweg bei tieferem Feld als die entsprechender Organylaminoborane<sup>24)</sup>. Nach einem Ansatz von *Good* und *Ritter*<sup>25)</sup> können aus der  $^{11}B$ -chemischen Verschiebung von dreifach koordinierten Aminoboranen unter Berücksichtigung der Elektronegativität der Liganden Rückbindungsbeiträge gemäß (8) abgeschätzt werden.

$$\delta_\sigma = -90 + 70 EN; \quad \delta_{gem.} = \delta_\sigma + \delta_\pi \quad (8)$$

Je nach  $EN$  [3 für  $N$ <sup>26)</sup>; 3.7 für  $N(SCF_3)_2$  aus  $^{13}C$ -NMR-Daten<sup>27)</sup>] ergeben sich folgende mittlere  $\delta_\pi$ -Beiträge:  $EN = 3$ ,  $\delta_\pi[N(SCF_3)_2] = -28$ ;  $EN = 3.7$ ,  $\delta_\pi[N(SCF_3)_2] = -44$ . Für die  $N(CH_3)_2$ -Gruppe und die Halogene erhält man  $\delta_\pi[N(CH_3)_2] = -31$ ,  $Br = -22$ ,  $Cl = -25$ ,  $F = -60$  ( $\delta$ -Werte aus Lit.<sup>24)</sup>). Daraus ist ersichtlich, daß dem  $N(SCF_3)_2$ -Liganden unabhängig davon, ob er als Amino-Gruppe ( $EN = 3$ ) oder als Parafluor ( $EN = 3.7$ ) angesehen wird, stets geringere  $B-N$ -Rückbindungsbeiträge zu kommen als organischen Aminen bzw. dem Fluor selbst.

### Massenspektren

Einheitliche Abbauschemata für Aminoborane sind bisher nicht bekannt<sup>28)</sup>. Der Hauptzerfallsweg von **1** kann durch metastabile Fragmente gemäß (9) abgesichert werden.



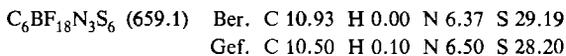
Für das nicht in Substanz isolierte „ $Br_3CSNSCF_3Si(CH_3)_3$ “ kann die Herkunft des Bruchstückes  $M^+ - Br$  ebenfalls durch einen metastabilen Peak belegt werden, (10).

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

**IR-Spektren:** Feststoffe als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten, Gase in 10-cm-Küvette mit KBr-Fenstern; Gitterspektrophotometer Perkin-Elmer 325 und 575; schwache Banden und Schultern werden nicht angegeben. – **Ra-Spektren:** Feststoffe als Pulver, Flüssigkeiten als Reinsubstanz, in abgeschmolzenen Kapillaren; Cary 82 (Ar-Linie 514.5 nm, max. 200 mW) bzw. Coderg T800 (Ar-Linie 488, 500 mW). – **NMR-Spektren:** Bruker-HX-60/5 ( $^{19}\text{F}$ ), -WP80 ( $^1\text{H}$ ), -WM 250 ( $^{11}\text{B}$ ); Standard: Für  $^{19}\text{F}$   $\text{C}_6\text{F}_6$  intern, auf  $\text{CCl}_3\text{F}$  umgerechnet; für  $^1\text{H}$   $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  intern; für  $^{11}\text{B}$   $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  extern; Lock:  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  bzw.  $\text{C}_6\text{F}_6$  ( $^{19}\text{F}$ );  $\delta$ -Werte in ppm, positives Vorzeichen für  $\delta$  bei tieferem Feld als das Standard-Signal. – **Massenspektren:** Varian-Mat CH4 bzw. CH7, 70 eV, 100  $\mu\text{A}$ ; Signale mit einer rel. Intensität  $< 10\%$  werden nicht angegeben.

**Tris[bis(trifluormethylthio)amino]boran (1):** In einem Reaktionsgefäß, an das ein zweites Gefäß, ausgestattet mit Glasritze (G3), Druckausgleichsrohr und Vakuumanschluß, angeschmolzen ist, werden 14.2 g (22.0 mmol) **4a** mit 50 ml  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$  (Frigen 113) aufgeschlämmt und 3.6 g (14.0 mmol)  $\text{BBr}_3$  einkondensiert. Die Reaktion setzt bei ca.  $-50^\circ\text{C}$  ein. Mittels Magnetrührstab wird 12 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend durch Kippen der Apparatur die Suspension auf die Glasritze gebracht. Durch abwechselndes Kühlen und Erwärmen des Extraktionsgefäßes wird Frigen 113 solange durch den Niederschlag auf der Glasritze destilliert, bis es kein gelöstes **1** mehr enthält. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird **1** bei  $80^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr sublimiert und als farbloser, kristalliner, hydrolyseempfindlicher Feststoff erhalten. Ausb. 8.58 g (93%), Schmp.  $123^\circ\text{C}$  (gereinigt durch Sublimation),  $124^\circ\text{C}$  (umkristallisiert aus Frigen 113/Benzol). –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ):  $\delta = -50.25$ . –  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ):  $\delta = 36.2$  (br,  $W_{1/2} = 249.7 \pm 1.2$  Hz). – IR: 1300 (s), 1260 (vs, br), 1200 (vs, br), 1160 (vs, br), 865 (m), 842 (m), 758 (s), 682 (m), 482 (m), 475 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . – Ra: 1005 (1), 870 (1), 765 (10), 690 (1), 570 (1), 477 (6), 464 (3), 392 (2), 265 (8), 250 (3), 200 (5), 130 (5)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 659$  ( $\text{M}^+$ , 26%); 457 ( $\text{M}^+ - (\text{CF}_3)_2$ , 10); 361 [ $(\text{CF}_3)_2\text{NBFNSCF}^+$ , 64]; 246 [ $(\text{CF}_3)_2\text{NBF}^+$ , 46]; 216 [ $(\text{CF}_3)_2\text{N}^+$ , 57]; 164 ( $\text{CF}_3\text{SNBF}_2^+$ , 74); 147 ( $\text{CF}_3\text{SNS}^+$ , 20); 126 ( $\text{CF}_3\text{SNB}^+$ , 15); 95 ( $\text{F}_2\text{BNS}^+$ , 47); 82 ( $\text{SCF}_2^+$ , 24); 78 ( $\text{NS}_2^+$ , 56); 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 54); 46 ( $\text{SN}^+$ , 100).



**1** ist auch durch Umsetzung von 7.60 g (12.0 mmol) **4a** mit 2.46 g (8.0 mmol)  $\text{B}(\text{SCF}_3)_3^{10}$  in 10 ml Frigen 113 in 72 h bei  $-80^\circ\text{C}$  erhältlich, Ausb. **2.04 g** (38%).

**Bis[bis(trifluormethylthio)amino]chlor- (2a) und -bromboran (2b):** In einem 80-ml-Glasgefäß mit Teflon-Ventil werden auf 6.24 g (9.9 mmol) bzw. 5.30 g (8.0 mmol) **4a** in 30 ml Frigen 113 5.70 g (19.0 mmol) **3a**<sup>11</sup> bzw. 6.50 g (17.0 mmol) **3b**<sup>11</sup> kondensiert. Nach 24 bzw. 2 h Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  werden die flüchtigen Produkte i. Vak. in eine auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte Falle destilliert. Der Rückstand wird unter Ar mit Frigen 113 extrahiert und dann filtriert. Das vereinigte Destillat und Filtrat wird fraktioniert destilliert, wobei **2a** bzw. **2b** in reiner Form als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten anfallen.

**2a:** Ausb. 8.05 g (88%), Sdp.  $83^\circ\text{C}/20$  Torr. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -52.35$ . –  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 39.1$  (br,  $W_{1/2} = 200.0 \pm 1.2$  Hz). – IR: 1292 (s), 1260 (vs, br), 1175 (vs), 1145 (vs), 1102 (vs), 892 (m), 848 (m), 756 (s), 580 (m), 488 (m), 476 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . – Ra: 1170 (w), 1140 (w, p), 1110 (w), 898 (w, dp), 808 (w, dp), 759 (vs, p), 671 (w, dp), 566 (w, dp), 473 (s, p), 389 (w, dp), 329 (w, dp),

272 (s, p), 248 (m, dp), 198 (m, p), 123 (s, p)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 478$  ( $\text{M}^+$ , 17%); 216  $[(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}^+$ , 40]; 180 ( $\text{CF}_3\text{SNBFCl}^+$ , 84); 164 ( $\text{CF}_3\text{SNBF}_2^+$ , 14); 147 ( $\text{CF}_3\text{SNS}^+$ , 20); 111 ( $\text{FCIBNS}^+$ , 85); 101 ( $\text{CF}_3\text{S}^+$ , 10); 82 ( $\text{SCF}_2^+$ , 25); 78 ( $\text{NS}_2^+$ , 65); 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 50); 46 ( $\text{SN}^+$ , 100).

$\text{C}_4\text{BClF}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$  (478.4) Ber. C 10.04 H 0.00 Cl 7.48 N 5.85 S 26.80  
Gef. C 10.00 H 0.00 Cl 6.80 N 5.90 S 26.50

**2b**: Ausb. 7.60 g (85%), Sdp.  $38^\circ\text{C}/5$  Torr. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -52.05$ . –  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 40.9$  (br,  $W_{1/2} = 180.0 \pm 1.2$  Hz). – IR: 1290 (s), 1258 (vs), 1150 (vs), 1105 (vs), 882 (m), 758 (s), 488 (m), 476 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . – Ra: 1140 (w), 1098 (w), 756 (vs), 560 (w), 470 (s), 379 (w), 335 (w), 264 (s), 229 (w), 190 (w), 122 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 524$  ( $\text{M}^+$ , 12%); 304 [ $\text{M}^+ - \text{N}(\text{SCF}_3)_2$ , 16]; 246  $[(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NBF}^+$ , 17]; 226 ( $\text{CF}_3\text{SNBFBr}$ , 33); 216  $[(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}^+$ , 43]; 164 ( $\text{CF}_3\text{SNBF}_2^+$ , 34); 157 ( $\text{BrFBNS}^+$ , 31); 147 ( $\text{CF}_3\text{SNS}^+$ , 20); 138 ( $\text{BrBNS}^+$ , 14); 101 ( $\text{CF}_3\text{S}^+$ , 10); 95 ( $\text{F}_2\text{BNS}^+$ , 34); 82 ( $\text{SCF}_2^+$ , 25); 78 ( $\text{NS}_2^+$ , 57); 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 100); 63 ( $\text{SCF}^+$ , 24); 46 ( $\text{SN}^+$ , 92).

$\text{C}_4\text{BBrF}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$  (522.9) Ber. C 9.19 H 0.00 N 5.36 S 24.52  
Gef. C 9.20 H 0.20 N 5.40 S 24.20

**2a** und **b** sind auch durch Umsetzung von **4a** mit  $\text{BCl}_3$  bzw.  $\text{BBr}_3$  darstellbar: In einem 10-ml-Glasgefäß mit Teflon-Ventil werden 4.00 g (6.4 mmol) bzw. 4.25 g (6.7 mmol) **4a** mit 0.40 g (3.4 mmol)  $\text{BCl}_3$  bzw. 2.70 g (10.8 mmol)  $\text{BBr}_3$  ohne Lösungsmittel 12 bzw. 4 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. **2a**: Ausb. 1.0 g (61%), neben 0.30 g  $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{SCF}_3)_2$ <sup>1)</sup> (30%) und etwas  $\text{BCl}_3$ . **2b**: Ausb. 2.9 g (82%), neben 0.50 g (11%) **1** und 1.1 g  $\text{BBr}_3$ .

*Azidobis[bis(trifluormethylthioamino)boran (2c) und Diazidobis(trifluormethylthioamino)boran (3c)*: In einem Zweihals-Schlenk-Kolben, ausgestattet mit Zincke-Aufsatz, werden zu 5.40 g (11.0 mmol) **2a** bei  $0^\circ\text{C}/760$  Torr Ar unter kräftigem Rühren 1.53 g (13.0 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  getropft. Nach 1 h Rühren bei  $20^\circ\text{C}$  werden 1.20 g (11.0 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  bei Normaldruck abdestilliert. Das Produkt wird durch fraktionierte Kondensation ( $-30$ ,  $-80$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ) gereinigt. In den auf  $-80$  und  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Fallen kondensieren Reste von  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . In der  $-30^\circ\text{C}$ -Falle sammelt sich **2c** an. Ausb. 5.01 g (94%) **2c**. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -52.05$ . –  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 31.5$  (br,  $W_{1/2} = 166.0 \pm 6.1$  Hz). – IR: 2160 (s), 1386 (s, br), 1294 (s), 1256 (s), 1178 (s), 1146 (vs), 1140 (vs), 1000 (vs), 858 (m), 755 (m), 478 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . – Ra (1500–150  $\text{cm}^{-1}$ ): 1385 (w, dp), 1165 (w, dp), 1000 (w), 860 (w, dp), 758 (vs, p), 720 (w, dp), 710 (w, dp), 562 (w), 478 (s, p), 330 (w, dp), 280 (m, p), 260 (s, p), 187 (m, dp)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 485$  ( $\text{M}^+$ , 32%); 246  $[(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NBF}^+$ , 15]; 216  $[(\text{CF}_3\text{S})_2\text{N}^+$ , 55]; 187 ( $\text{CF}_3\text{SNBFN}_3^+$ , 53); 164 ( $\text{CF}_3\text{SNBF}_2^+$ , 15); 147 ( $\text{CF}_3\text{SNS}^+$ , 19); 118 ( $\text{N}_3\text{BFNS}^+$ , 69); 101 ( $\text{CF}_3\text{S}^+$ , 14); 95 ( $\text{F}_2\text{BNS}^+$ , 86); 78 ( $\text{NS}_2^+$ , 95); 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 100); 63 ( $\text{SCF}^+$ , 34); 50 ( $\text{CF}_2^+$ , 17); 49 ( $\text{BF}_2^+$ , 46); 46 ( $\text{SN}^+$ , 98).

$\text{C}_4\text{BF}_{12}\text{N}_5\text{S}_4$  (485.0) Ber. C 9.90 H 0.00 N 14.44 Gef. C 10.00 H 0.30 N 13.50

Wie angegeben, werden 4.95 g (13.0 mmol) **3b**<sup>1)</sup> mit 3.05 g (27.0 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$  umgesetzt. Bei 100 Torr wird  $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$  vollständig abdestilliert und das Produkt wie oben angegeben durch fraktionierte Kondensation ( $-30$ ,  $-80$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ) weiter gereinigt. Ausb. 3.75 g (93%) **3c**. Plötzliches Erhitzen von **3c** führt zu heftigen Explosionen! –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -53.0$  s. –  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 27.0$  (br,  $W_{1/2} = 133.3 \pm 2.4$  Hz). – IR: 2155 (vs), 1405 (s), 1365 (vs), 1218 (m), 1175 (vs), 1145 (vs), 1110 (vs), 756 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . – Ra (1500–150  $\text{cm}^{-1}$ ): 1350 (w, dp), 1210 (w), 1110 (w), 840 (w, dp), 755 (vs, p), 670 (w, dp), 565 (w), 539 (w, p), 496 (s, p), 462 (m, p), 423 (w, dp), 370 (w), 335 (w, dp), 270 (s, p), 200 (s, p), 170 (w, dp)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 311$  ( $\text{M}^+$ , 46%); 141  $[(\text{N}_3)_2\text{BNS}^+$ , 11]; 118 ( $\text{N}_3\text{BFNS}^+$ , 22); 95  $[(\text{N}_3)_2\text{B}^+$  bzw.  $\text{F}_2\text{BNS}^+$ , 40]; 82 ( $\text{SCF}_2^+$ , 15); 78 ( $\text{NS}_2^+$ , 29); 76 ( $\text{BFNS}^+$ , 17); 72 ( $\text{N}_3\text{BF}^+$ , 20); 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 100); 63 ( $\text{SCF}^+$ , 16); 53 ( $\text{N}_3\text{B}^+$ , 20); 46 ( $\text{SN}^+$ , 84).

$\text{C}_2\text{BF}_6\text{N}_7\text{S}_2$  (310.9) Ber. C 7.73 H 0.00 N 31.52 Gef. C 7.40 H 0.00 N 31.10

*Bis(trifluormethylthio)(trimethylstannyl)amin (4b)*: In einem Schlenk-Kolben wird die Lösung von 6.45 g ( $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  (32 mmol) und 10.20 g (16.0 mmol) **4a** in 50 ml Frigen 113 24 h bei 30°C gerührt. Unter Schutzgas wird vom Niederschlag abgesaugt, der Rückstand mit Frigen 113 nachgewaschen und das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb. 8.5 g (70%) **4b** als farblose, thermisch und hydrolyseempfindliche Flüssigkeit. Sdp. 70°C/18 Torr (teilweise Zersetzung). –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -53.8$  s. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta(\text{CH}_3) = 0.55$  s und 0.55 d ( $^{119}\text{Sn}$ ,  $^2J_{119\text{Sn},1\text{H}} = 54.93$  Hz). – IR: 3000 (w), 2920 (w), 1150 (vs, b), 1000 (vs, b), 830 (s), 780 (s), 755 (m), 550 (m), 480 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 381$  ( $\text{M}^+$ , 4%); 280 ( $\text{M}^+ - \text{SCF}_3$ , 16); 184 [ $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}^+$ , 11]; 169 [ $(\text{CH}_3)_2\text{SNF}^+$ , 54]; 165 [ $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ , 100]; 150 [ $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}^+$ , 30]; 135 ( $\text{CH}_3\text{Sn}^+$ , 60); 120 ( $\text{Sn}^+$ , 15); 82 ( $\text{SCF}_2^+$ , 13); 78 ( $\text{NS}_2^+$ , 15); 69 ( $\text{CF}_3^+$ , 30); 63 ( $\text{SCF}^+$ , 15); 46 ( $\text{SN}^+$ , 25).

$\text{C}_5\text{F}_6\text{H}_9\text{NS}_2\text{Sn}$  (379.9) Ber. C 15.81 H 2.39 N 3.69 Gef. C 14.50 H 1.60 N 3.10

*(Trifluormethylthio)(trimethylsilyl)amin (5b)*: In einem Schlenk-Kolben werden 14.9 g (106.0 mmol) 1-(Trimethylsilyl)-1,2,4-triazol<sup>33</sup> und 12.4 g (106.0 mmol)  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$ <sup>34</sup> unter Ar 36 h bei 20°C gerührt. Vom ausgefallenen 1,2,4-Triazol wird abgesaugt und das Rohprodukt destilliert. Ausb. 16.4 g (82%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 124°C/760 Torr. –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -56.0$  s. –  $^1\text{H}$ -NMR:  $\text{CH}_3$   $\delta = 0.22$  s,  $\text{NH}$  2.45 (br,  $W_{1/2} = 25$  Hz). –  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta = 16.04$  m ( $^2J_{\text{HNSi}} = 3.42$ ,  $^2J_{\text{HCSi}} = 4.39$  Hz). – IR (Gas, 10 Torr): 3405 (w), 2972 (m), 1298 (m), 1262 (s), 1178 (vs), 1145 (vs), 922 (s, b), 850 (s), 770 (m), 760 (m), 478 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_4\text{F}_3\text{H}_{10}\text{NSSi}$  (189.3) Ber. C 25.38 H 5.34 N 7.40 Gef. C 25.30 H 5.20 N 7.30

#### Reaktionen von **4c** bzw. **5a** mit $\text{BX}_3$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ )

##### **4c** + $\text{BCl}_3$

a) In einem 100-ml-Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Magnetrührstab und Rückflußkühler (–30°C), der über zwei Fallen (–80 und –196°C) mit einem Hg-Überdruckventil verbunden ist, werden 6.60 g (22.8 mmol) **4c** unter Argon auf –30°C gekühlt. Unter starkem Rühren tropft man aus einer Fingerfalle 1.20 g (10.2 mmol)  $\text{BCl}_3$  hinzu und rührt 12 h bei 20°C. Die sich bildenden flüchtigen Produkte  $\text{BF}_3$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$  werden in den beiden Kühlfallen aufgefangen und IR-spektroskopisch identifiziert. Anschließend wird der Rückflußkühler ebenfalls auf 20°C erwärmt und das Reaktionsgemisch durch fraktionierte Kondensation (–30, –80, –196°C) aufgetrennt. Bei –80 und –196°C kondensieren 1.5 g eines Gemisches aus  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und **3a**<sup>1</sup>). In der –30°C-Kühlfalle und im Reaktionskolben verbleibt ein Gemisch aus 0.37 g eines gelben, in gängigen Lösungsmitteln unlöslichen Feststoffes und ca. 5.9 g einer orangefarbenen Flüssigkeit, in der  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch **4c** und **2a** identifiziert werden konnten.

Durch Vergleich mit authentischen IR-Gasspektren wird die Menge an  $\text{BF}_3$  bzw.  $\text{Me}_3\text{SiF}$  zu 0.1 bzw. 0.3 mmol (entsprechend ca. 6800 Torr · ml Gemisch) gasvolumetrisch bestimmt. Analog wird für das Gemisch aus **3a**<sup>1</sup>),  $\text{BCl}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  die Ausbeute zu 2.0 mmol (0.50 g) **3a**<sup>1</sup>), 2.1 mmol (0.20 g)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und 7.0 mmol (0.80 g)  $\text{BCl}_3$  ermittelt. Aus den vereinigten Fraktionen wird mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie die Ausbeute einzelner Bor-Verbindungen abgeschätzt. Ausb. 18% **3a** [ $\delta(^{11}\text{B}) = 42.0$ ], 2% **2a** [ $\delta(^{11}\text{B}) = 39.0$ ], 1%  $\text{BF}_3$  [ $\delta(^{11}\text{B}) = 10.0$ ], 70%  $\text{BCl}_3$  [ $\delta(^{11}\text{B}) = 47.2$ ], nicht zugeordnet: 2% [ $\delta(^{11}\text{B}) = 20.3$ ; 20.8; 21.1], 2% [ $\delta(^{11}\text{B}) = 29.3$ ; 29.8] und 5% [ $\delta(^{11}\text{B}) = 32.8$ ; 33.7].

b) In ein 80-ml-Glasgefäß, ausgestattet mit Teflon-Ventil und Magnetrührstab, werden 6.0 g (20.8 mmol) **4c** und 1.3 g (11.1 mmol)  $\text{BCl}_3$  kondensiert. Anschließend wird 72 h bei 50°C gerührt. Die Produkte werden durch fraktionierte Kondensation (–30, –80, –196°C) getrennt. In der –80- und –196°C-Kühlfalle kondensieren ca. 2.0 g eines Gemisches aus  $\text{BF}_3$ , **3d**<sup>1</sup>) und  $\text{Me}_3\text{SiF}$ . Durch Vergleich mit authentischen IR-Gasspektren wird die Menge zu ca. 7.0 mmol (0.45 g)  $\text{BF}_3$ , 4.0 mmol (1.18 g) **3d**<sup>1</sup>) und 4.0 mmol (0.41 g)  $\text{Me}_3\text{SiF}$  abgeschätzt. Ausb. 60%  $\text{BF}_3$  und 40% **3d**<sup>1</sup>) (aus dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum abgeschätzt) [ $\delta(^{11}\text{B}) = 18.3$ ].

Im roten öligen Reaktionsrückstand können mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie keine Bor-Verbindungen nachgewiesen werden. Mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR ließ sich lediglich **4c** identifizieren.

**4c + BBr<sub>3</sub>**: Analog zu b) werden 4.40 g (15.2 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{SCF}_3)_2$  mit 3.50 g (14.1 mmol)  $\text{BBr}_3$  umgesetzt und aufgearbeitet. Bei  $-80$  und  $-196^\circ\text{C}$  kondensieren 1.25 g eines Gemisches aus 0.7 mmol (0.05 g)  $\text{BF}_3$ , 3.4 mmol (0.3 g)  $\text{Me}_3\text{SiF}$  und 3.4 mmol (0.9 g) **3d**<sup>1)</sup> (gasvolumetrisch bestimmt). In der  $-30^\circ\text{C}$ -Kühlfalle und im Reaktionsgefäß verbleiben 3.75 g einer blaßorange-farbenen Flüssigkeit, in der mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie lediglich **4c** und **2d** identifiziert werden konnten, sowie 2.90 g eines gelben, in gängigen Lösungsmitteln unlöslichen, an der Luft „rauchenden“ und beim Erhitzen etwas  $\text{BBr}_3$  abspaltenden Feststoff-Gemisches. Die vereinigten kondensierbaren Produkte wurden mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Ausb. 50% **3d**<sup>1)</sup> [ $\delta(^{11}\text{B}) = 19.3$ ], 40% **2d** + unbekannte BF-Verbindung [ $\delta(^{11}\text{B}) = 25.8$  (s, vbr,  $W_{1/2} = 600$  Hz)] und 10%  $\text{BF}_3$  (aus  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum abgeschätzt). – MS ( $100^\circ\text{C}$ ):  $m/e = 471$  [ $\text{M}^+ \text{, Br}_3\text{CSNCF}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ “, 5%]; 391 ( $\text{M}^+ - \text{Br}$ , 80); 319 [ $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ , 27]; 188 [ $\text{CF}_3\text{SNSi}(\text{CH}_3)_3^+$ , 100]; 133 [ $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_2$ , 50]; 123 ( $\text{BrCS}^+$ , 85); unterhalb  $m/e = 110$  Abbau der  $\text{CF}_3\text{S}$ - und  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe. Ein metastabiles Signal bei 322/324 belegt den Abbau-Schritt  $\text{M}^+ - \text{Br}$ .

Wie bei a) angegeben, werden 4.30 g (14.9 mmol) **4c** mit 3.62 g (14.6 mmol)  $\text{BBr}_3$  umgesetzt und aufgearbeitet. Es werden 0.42 g eines Gemisches aus  $\text{BF}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiF}$  aufgefangen. Die Menge wird gasvolumetrisch zu 2.2 mmol (0.15 g)  $\text{BF}_3$  bzw. 2.9 mmol (0.27 g)  $\text{Me}_3\text{SiF}$  bestimmt.

Durch fraktionierte Kondensation ( $-30$ ,  $-80$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ) werden ca. 4.5 g einer orangefarbenen Flüssigkeit abgetrennt, doch gelingt es nicht, genügend angereicherte Fraktionen zu erhalten, um IR-spektroskopisch die Menge einzelner Verbindungen zu bestimmen. Identifiziert werden in den  $-80$ - und  $196^\circ\text{C}$ -Fraktionen  $\text{BBr}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ , **3d**, in der  $-30^\circ\text{C}$ -Fraktion  $\text{BBr}_3$ , **4c** (**2b** und **3b** sind wegen ihres geringen Dampfdruckes in diesem Gemisch nicht eindeutig identifizierbar). Es verbleiben ca. 3 g eines gelben Feststoffes. Aus den vereinigten Fraktionen wird mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren die Ausbeute einzelner Bor-Verbindungen abgeschätzt. Ausb. 15%  $\text{BF}_3$ , 45%  $\text{BBr}_3$ , 5% **3b**<sup>1)</sup>, 1% **2b** [ $\delta(^{11}\text{B}) = 41.0$ ], 3% **3d**<sup>1)</sup>, 15% [ $\delta(^{11}\text{B}) = 19.5$ ; 20.4], 10% [ $\delta(^{11}\text{B}) = 29.1$ ; 30.5], 5% [ $\delta(^{11}\text{B}) = 34.7$ ].

**5a + BCl<sub>3</sub>**: Wie bei b) beschrieben, werden im geschlossenen System 5.30 g (20.3 mmol) **5a** mit 0.80 g (5.8 mmol)  $\text{BCl}_3$  umgesetzt und aufgearbeitet. Bei  $-80$  und  $-196^\circ\text{C}$  kondensieren 1.5 g eines Gemisches aus  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiF}$  und **5a**.  $\text{BF}_3$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  werden IR-spektroskopisch identifiziert. (Die Menge an  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  kann wegen der Überlagerung der SiCl-Schlüsselbände mit  $\text{BF}_3$ -Absorptionen nicht bestimmt werden.) Gasvolumetrisch wird die Menge an  $\text{BF}_3$  zu ca. 1.4 mmol (ca. 0.1 g) bestimmt.  $\text{Me}_3\text{SiF}$  und **5a** werden mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie identifiziert. Bei  $-30^\circ\text{C}$  kondensieren 4.0 g einer gelben Flüssigkeit, in der  $^{19}\text{F}$ -NMR-spektroskopisch **5a** identifiziert wird. Zusätzlich werden vermutlich  $\text{BF}_2$ -Signale im Bereich von  $-110$  ppm beobachtet. Es verbleiben 0.6 g eines orangebraunen öligen Rückstandes. Die Ausbeute an Bor-Verbindungen wird in den vereinigten Fraktionen mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR-abgeschätzt: 30%  $\text{BF}_3$ , 50% [ $\delta(^{11}\text{B}) = 19.7$ ; 20.3;  $\text{F}_2\text{BNR}^1\text{R}^2$ <sup>36)</sup>] und 20% [ $\delta(^{11}\text{B}) = 25.8$ ; 29.0;  $\text{FB}(\text{NR}^1\text{R}^2)_2$ <sup>36)</sup>].

**5a + BBr<sub>3</sub>**: Wie bei b) beschrieben, werden im geschlossenen System 6.50 g (24.9 mmol) **5a** mit 4.10 g (16.5 mmol)  $\text{BBr}_3$  umgesetzt und aufgearbeitet. In den  $-80$ - und  $-196^\circ\text{C}$ -Kühlfallen werden 3.2 g einer orangefarbenen Flüssigkeit erhalten, in der IR-spektroskopisch  $\text{BF}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{SiF}$  und  $(\text{CF}_3)_2$  (gebildet durch Zersetzung von  $\text{CF}_3\text{SBr}$  und nachgewiesen mittels MS- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum) identifiziert werden. Die Menge an  $\text{BF}_3$  beträgt ca. 5.8 mmol (0.4 g). Bei  $-30^\circ\text{C}$  kondensieren 1.1 g eines Gemisches, in dem IR-spektroskopisch  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  und  $(\text{CF}_3)_2$  identifiziert werden. Es verbleiben 5.3 g einer grünen, öligen Flüssigkeit und 1.0 g eines gelben Feststoffes. Mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie wird in der Suspension **5a** und  $\text{Me}_3\text{SiF}$  identifiziert. Weitere Signale werden im Bereich  $-110$  ( $-\text{BF}_2$ ),  $-80$  ( $=\text{BF}$ ) und  $-40$  bis  $-50$  ppm ( $\text{CF}_n\text{X}_{3-n}\text{S}$ ) beob-

achtet. – MS des Feststoffes:  $m/e = 443$  [ $M^+ \text{ „(Me}_3\text{Si)}_2\text{NSCBr}_3^+ \text{“}$ , 3%]; 364 ( $M^+ - \text{Br}$ , 3); 291 ( $M^+ - \text{Me}_3\text{Si}$ , 4), 218 ( $\text{Br}_2\text{CSN}^+$ , 12); 204 ( $\text{SCBr}_2^+$ , 30); 160 ( $\text{Br}_2^+$ , 25); 152 ( $\text{Me}_3\text{SiBr}^+$ , 30), unterhalb 150 Abbau von  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  und  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen.

Aus den vereinigten Fraktionen wird mittels  $^{11}\text{B}$ -NMR die Ausbeute an Bor-Verbindungen abgeschätzt: 35%  $\text{BF}_3$ , 16% [ $\delta(^{11}\text{B}) = 37.7$ , „ $\text{Br}_2\text{BNR}^1\text{R}_2^{\text{“ 36}}$ ], 12% [ $\delta(^{11}\text{B}) = 33.7$ , „ $\text{BrFBNR}^1\text{R}^{\text{“ 36}}$ ], 16% [ $\delta(^{11}\text{B}) = 30.3$ ; 27.0, „ $\text{FB(NR}^1\text{R}^2)^{\text{“ 36}}$ ], 21% [ $\delta(^{11}\text{B}) = 23.0$ ; 20.1, „ $\text{F}_2\text{BNR}^1\text{R}^{\text{“ 36}}$ ].

**Reaktionen von 1:** Alle Umsetzungen wurden in 10-mm-NMR-Röhrchen mit jeweils 0.10 g (0.15 mmol) **1** und, wenn nicht anders angegeben, stöchiometrischer Menge des Reaktanden sowie ca. 10%  $\text{C}_6\text{D}_6$  durchgeführt. Mit 50 mg  $\text{CF}_3\text{SNH}_2$  reagiert **1** nach 24 h Erwärmen auf  $50^\circ\text{C}$  zu  $\text{B}[\text{NHSCF}_3]_3^{10}$  und  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ . 30 mg (3facher Überschuß)  $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2]_3\text{NH}_2$  liefert mit **1** sofort ein nicht fluorhaltiges, hochviskoses Öl und  $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ . –  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 28 \pm 5$ . Mit 50 mg (3facher Überschuß)  $\text{BCl}_3$  erhält man nach 24 h bei  $80^\circ\text{C}$  ca. 10% **3a**. Mit überschüssigem  $\text{POBr}_3$  (0.40 g) bildet **1** ein nur in Lösung ( $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ ) existierendes Addukt. –  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 1 \pm 1$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -50.7$ . – Mit einem dreifachen molaren Überschuß  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  bzw. Pyridin werden Gemische von **1** mit Amin-Addukten erhalten. Sie sind nur in Gegenwart von überschüssigem Amin in Lösung beständig und zerfallen beim Entfernen desamins bis schließlich **1** unverändert isoliert werden kann. **1** ·  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  (ohne  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 4.8$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -52$ . – **1** · Pyridin:  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = 3.1$ . –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -51.2$ .

- 1) III. Mittell.: A. Haas, M. Häberlein und C. Krüger, Chem. Ber. **109**, 1769 (1976).
- 2) Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Borverbindungen, Teil 4, New Supplement Series Vol. 22, Springer-Verlag, Berlin 1975.
- 3) P. Geymayer, E. G. Rochow und U. Wannagat, Angew. Chem. **76**, 499 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 633 (1964); C. R. Russ und A. G. Mac Diarmid, Angew. Chem. **76**, 500 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 509 (1964).
- 4) H. Nöth, W. Tinhof und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. **107**, 518 (1974); J. Goubeau und J. Jimenez-Barbera, Z. Anorg. Allg. Chem. **303**, 217 (1974).
- 5) A. Haas, J. Helmbrecht und E. Wittke, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 185 (1974).
- 6) D. Schmidt und U. Wannagat, Chemiker-Ztg. **98**, 575 (1974).
- 7) K. H. Flegler und A. Haas, Chemiker-Ztg. **100**, 339 (1976).
- 8) F. Schall, Staatsexamensarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1974.
- 9) A. Haas und P. Schott, Angew. Chem. **79**, 322 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 370 (1967).
- 10) A. Haas und M. Häberlein, Z. Anorg. Allg. Chem. **424**, 20 (1976).
- 11) A. Haas, Chemiker-Ztg. **106**, 239 (1982).
- 12) D. Kortmann, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1976.
- 13) A. Haas und M. Häberlein, J. Fluorine Chem. **7**, 123 (1976).
- 14) R. H. Cragg, M. F. Lappert und B. P. Tilley, J. Chem. Soc. A **1967**, 947.
- 15) M. F. Lappert, H. Pyszora und M. Rieber, J. Chem. Soc. **1965**, 4256.
- 16) J. G. Haasnot und W. L. Groeneveld, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 52 (1974).
- 17) O. J. Scherer, Organomet. Chem. Rev. **A3**, 281 (1968).
- 18) K. Barlos und H. Nöth, Chem. Ber. **110**, 3460 (1977).
- 19) G. Didderich und A. Haas, Chem. Ber. **109**, 3433 (1976).
- 20) C. J. Marsden und L. S. Bartell, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1582.
- 21) R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Patterson und H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6242 (1960).
- 22) H. J. Becher und H. T. Baechle, Z. Phys. Chem. **48**, 359 (1966).
- 23) K. E. Blick, E. B. Bradley, D. P. Emmerick und K. Niedenzu, Z. Anorg. Allg. Chem. **467**, 177 (1980).
- 24) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds in Grundlagen und Fortschritte der NMR-Spektroskopie, Bd. 14 (Hrsg. Diehl, P. Fluck, E. Kosfeld und R. Berlin), Springer-Verlag Berlin-Heidelberg 1976.
- 25) C. D. Good und D. M. Ritter, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1162 (1962).

- 26) *L. Pauling*, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570 (1932).  
27) *H. E. Borowski* und *A. Haas*, *Chem. Ber.* **115**, 533 (1982).  
28) *L. H. Cragg* und *A. F. Weston*, *J. Organomet. Chem.* **67**, 161 (1974).  
29) *H. Bürger* und *F. Höfler*, *Spectrochim. Acta, Part A* **26**, 31 (1970).  
30) *U. Wannagai* und *P. Schmidt*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **4**, 355 (1968).  
31) *M. F. Lappert* und *H. Pyszora*, *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 350.  
32) *F. Klangberg*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **316**, 197 (1962).  
33) *U. Birkofer*, *P. Richter* und *A. Ritter*, *Chem. Ber.* **93**, 2804 (1960).  
34) *H. Y. Emeleus* und *S. N. Nabi*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1103.  
35) *H. Duddeck*, *M. Spitzer* und *G. Bolte*, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.  
36) Mit Hilfe der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der symmetrisch substituierten Verbindungen  $\text{R}_1^1\text{NBX}_2^{24}$  ( $\delta_1$ ),  $\text{R}_2^2\text{NBX}_2$  ( $\delta_2$ ),  $(\text{R}_2^2\text{N})_2\text{BX}^{24}$  ( $\delta_1'$ ) und  $(\text{R}_2^2\text{N})_2\text{BX}$  ( $\delta_2'$ ) [ $\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CF}_3\text{S}$ ,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ] wurde der Bereich der gemischt substituierten Substanzen  $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N})_n\text{BX}_{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ) mittels des arithmetischen Mittels von  $\delta_1$  ( $\delta_1'$ ) und  $\delta_2$  ( $\delta_2'$ ) abgeschätzt. Diese Näherung liefert für die Reihe  $\text{RR}'\text{NBX}_2$  und  $(\text{RR}'\text{N})_2\text{BX}$  [ $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}' = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ,  $\text{Cl}_3\text{Si}$ ] $^{24}$  eine Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von  $\pm 0.4$  ppm.

[116/84]