

HEINRICH NÖTH und GERHARD MIKULASCHEK¹⁾Beiträge zur Chemie des Bors, XXVI²⁾**Zur Darstellung eines Triphenylboran-Bis(dimethylamino)-sulfans, $(C_6H_5)_3B \cdot S[N(CH_3)_2]_2$**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

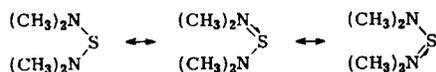
(Eingegangen am 6. September 1963)

Die Umsetzung von Bis(dimethylamino)-sulfan mit Brom liefert das Sulfoniumsalz $\{[(CH_3)_2N]_2SBr\}Br$, das sich mit Natrium-tetraphenylborat zu Triphenylboran-Bis(dimethylamino)-sulfan umsetzt.

Gegenüber Trimethylboran $(CH_3)_3B$ sind Dialkylsulfane R_2S schwache Basen³⁾, so daß sich bisher das definierte Addukt $(CH_3)_2S \cdot B(CH_3)_3$ nur bei tiefer Temperatur isolieren ließ. Die im Vergleich zu Trimethylboran stärkere Lewis-Säure Triphenylboran $(C_6H_5)_3B$ vereinigt sich nicht direkt mit Dialkylsulfanen⁴⁾. Diboran⁵⁾ und Bortrichlorid⁶⁾, nicht jedoch BF_3 ³⁾, bilden mit R_2S leicht die Addukte $R_2S \cdot BH_3$ und $R_2S \cdot BCl_3$. Gegenüber $(CH_3)_2S$ gilt also eine „Aciditäts“-Reihe $BF_3 < B(CH_3)_3 < BH_3 < BCl_3$.

EINWIRKUNG VON TRIMETHYLBORAN UND TRIPHENYLBORAN AUF
BIS(DIMETHYLAMINO)-SULFAN

Die Basizität bzw. der nucleophile Charakter des Schwefelatoms in einem Sulfan läßt sich durch die Art der Substituenten stark beeinflussen. So ist zu erwarten, daß das Schwefelatom im Bis(dimethylamino)-sulfan $[(CH_3)_2N]_2S$ (I) basischer ist als in einem Dialkylsulfan, da durch π -Bindungen zwischen Stickstoff- und Schwefelatom die Elektronendichte am Schwefelatom erhöht werden kann:



Folglich sollte I gegenüber $(CH_3)_3B$ eine stärkere Base als $(CH_3)_2S$ sein, und das Addukt $[(CH_3)_2N]_2S \cdot B(CH_3)_3$ müßte sich leicht bilden.

Bei Raumtemperatur löst sich I in $(CH_3)_3B$. Aus dieser Lösung läßt sich bei -110° das eingesetzte $(CH_3)_3B$ nahezu vollständig abdestillieren. Somit ist die Bildung eines

1) Teil der Dissertat. G. MIKULASCHEK, Univ. München 1961.

2) XXV. Mitteil.: H. NÖTH, H. BEYER und H. J. VETTER, Chem. Ber. 97, 110 [1964].

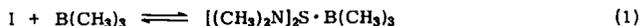
3) F. G. A. STONE, Chem. Reviews 58, 101 [1958]; A. B. BURG und L. L. MARTIN, J. Amer. chem. Soc. 65, 1635 [1943]; W. A. G. GRAHAM und F. G. A. STONE, J. inorg. nuclear Chem. 3, 164 [1956].

4) H. BÖHM und E. BOLL, Z. anorg. allg. Chem. 291, 160 [1957].

5) W. A. G. GRAHAM und F. G. A. STONE, Chem. and Ind. 1956, 319.

6) M. F. LAPPERT, J. chem. Soc. [London] 1953, 2784, vgl. auch i. c.³⁾.

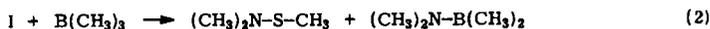
Adduktes $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S} \cdot \text{B}(\text{CH}_3)_3$ unwahrscheinlich. Dies bedeutet, daß das Gleichgewicht der Reaktion



weitgehend auf der Seite der Komponenten liegt.

Bei genügend langer Reaktionszeit ist jedoch eine Umsetzung festzustellen. So betrug das Umsetzungsverhältnis nach einjähriger Reaktion bei Raumtemperatur $\text{I} : \text{B}(\text{CH}_3)_3 = 1.00 : 1.43$. Neben überschüssigem $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ließ sich nur Dimethylamino-dimethyl-boran, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$, abdestillieren.

Die Bildung von $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ legt eine Umsetzung nach



nahe, jedoch wurde die Reaktion nicht näher verfolgt.

Auch Triphenylboran liefert mit I in Äther nicht das Addukt $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Also trifft die eingangs gemachte Annahme nicht zu, oder die Adduktbildung unterbleibt aus kinetischen oder sterischen Gründen.

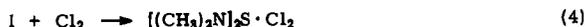
DAS ADDUKT $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

BÖHM und BOLL⁴⁾ erhielten Addukte der Formel $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zwar nicht direkt aus den Komponenten, wohl aber durch Umsetzung der Sulfoniumsalze $[\text{R}_2\text{SBr}]\text{Br}$ mit Natrium-tetraphenylborat:



Es war naheliegend, diese Reaktion auf die Synthese von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zu übertragen. Die bisher unbekanntenen Dimethylaminosulfoniumsalze $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SX}\}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) sollten durch Einwirkung von Halogenen auf I darstellbar sein.

Die Umsetzung von I mit Chlor bei -20° in CCl_4 gemäß



führt zu einer gelbgrünen, kristallinen Substanz, die sich oberhalb -10° unter Verflüssigung zersetzt. Die rasche Zersetzung verhindert ein eingehenderes Studium dieser Verbindung bei Raumtemperatur, so daß sich nicht entscheiden ließ, ob eine Sulfoniumverbindung oder ein Bis(dimethylamino)-schwefeldichlorid vorliegt.

Das nach

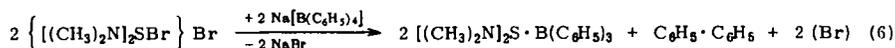


leicht darstellbare Bromaddukt ist wesentlich beständiger als die Chlorverbindung⁷⁾.

7) Man erhält die Verbindung jedoch nur dann rein, wenn die Umsetzung in Äther unterhalb -10° durchgeführt wird. In Benzol fallen nach heftiger Reaktion braune, schmierige Produkte an, aus denen sich kleine Mengen $(\text{CH}_3)_2\text{NSBr}$ isolieren lassen. Das Auftreten dieser Verbindung läßt sich entweder auf die Reaktion $\text{I} + \text{Br}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NBr} + (\text{CH}_3)_2\text{NSBr}$ oder auf $\text{I} + 2\text{HBr} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HBr} + (\text{CH}_3)_2\text{NSBr}$ zurückführen, wobei der Bromwasserstoff von einer Bromierung des Benzols herrühren kann.

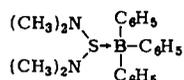
Bei dem Bromaddukt handelt es sich um das Sulfoniumsalz $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SBr}\}\text{Br}$, da die Verbindung in Nitrobenzol den elektrischen Strom nahezu ebenso gut leitet, wie eine gleichmolare $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{J}$ -Lösung in Nitrobenzol. Das Salz ist bei Raumtemperatur stabil und zersetzt sich bei $78-80^\circ$ stürmisch. Als flüchtiges Zersetzungsprodukt ist $(\text{CH}_3)_2\text{NSBr}$ isolierbar.

Durch die Isolierung des Bis(dimethylamino)-brom-sulfoniumbromids waren die Voraussetzungen zur Synthese von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ nach Gleichung (6) geschaffen. Die Löslichkeitseigenschaften des Sulfoniumsalzes verbieten jedoch die Umsetzung in protoneninaktiven Lösungsmitteln. Glatt verläuft die Reaktion in Methanol. Die orangefarbene Methanollösung von $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SBr}\}\text{Br}$ wird auf Zusatz von 1 Mol $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ sofort entfärbt; der sich bildende Niederschlag besteht aus NaBr und dem gesuchten Addukt. Das Filtrat enthält jedoch kein Brombenzol (vgl. Gl. (6)), sondern Biphenyl. Danach ist die Reaktion zu formulieren:



Brom war jedoch nicht zu erkennen. Es reagierte offensichtlich mit überschüssigem $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

Triphenylboran-Bis(dimethylamino)-sulfan ist recht stabil und wird erst durch starke Basen oder durch konzentrierte Säure abgebaut. Dies ist in Übereinstimmung mit der Abnahme des basischen Charakters der Stickstoffatome in dem Addukt, wenn die Adduktbildung über den Schwefel, nicht jedoch über ein Stickstoffatom erfolgt:



Einen weiteren Hinweis auf diese Struktur bietet ein Vergleich der IR-Spektren von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}\cdot\text{BF}_3$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ sowie die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, die an anderer Stelle diskutiert werden.

Entsprechend der eingangs angeführten Überlegung, erweist sich $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ als recht stabile Verbindung. Eine einleuchtende Erklärung, warum sich dieses Addukt nicht auf direktem Weg darstellen läßt, ist bisher nicht zu geben.

Für die Unterstützung unserer Arbeit sind wir sowohl Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG als auch dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE herzlichen Dank schuldig. Der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Versuche wurden entweder in einer Hochvakuumapparatur oder in wasserfreien Lösungsmitteln unter reinem Stickstoff und unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Trimethylboran wurde aus CH_3MgBr und $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ in Dibutyläther nach J. C. FERRINE und R. N. KELLER⁸⁾ hergestellt und i. Hochvak. bis zur Tensionsreinheit (33 Torr/−78°) fraktioniert. *Triphenylboran* der Fa. Heyl & Co. wurde aus Benzol/Pentan umkristallisiert, Schmp. 142°. *Na[B(C₆H₅)₄]* p. a. der Fa. Riedel de Haen ließ sich ohne weitere Reinigung einsetzen. $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$ (I), nach E. S. BLAKE⁹⁾ aus SCL_2 und $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ bereitet, wurde i. Hochvak. zur Tensionsreinheit (2.9 Torr/0°)¹⁰⁾ fraktioniert.

Umsetzung von B(CH₃)₃ mit I

a) In einem Einschlußrohr wurden auf 0.8980 g (7.47 mMol) I 11.93 mMol $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ kondensiert. Nach Abschmelzen i. Hochvak. wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich I in $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ohne erkennbare Reaktion löste. Nach 2 Stdn. wurde das Rohr langsam auf −110° gekühlt, unter Vak. geöffnet und alles Flüchtige zwischen −110 und −78° abdestilliert: 11.13 mMol (94% d. Th.) $\text{B}(\text{CH}_3)_3$.

b) Wie oben wurden 0.3643 g (2.96 mMol) I mit 7.15 mMol $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ im Einschlußrohr abgeschmolzen. Innerhalb eines Jahres färbte sich das zunächst farblose Reaktionsgemisch braun. Die Fraktionierung i. Hochvak. (Bad von −183 bis 20° ansteigend; Vorlage 1: −42°, 2: −110°, 3: −150°, 4: −183°) lieferte 2.81 mMol $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ (Tension 7.5 Torr/−97.5°) in Vorlage 3. Der Inhalt der Vorlage 2 gab bei wiederholter Fraktionierung 75.7 mg $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (Tension 23 Torr/−14°, Lit.¹⁰⁾: 23.7 Torr/−14°; Mol.-Gew. gef. 83.7, ber. 85.0). Aus dem nichtflüchtigen, zähen, braunen Rückstand ließ sich keine definierte Substanz herauslösen.

Der nichtflüchtige Rückstand hatte die Zusammensetzung $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{5.02}\text{S}_{2.96}\text{B}_{3.44}(\text{CH}_3)_{11.22}$.

Einwirkung von B(C₆H₅)₃ auf I: Auf 1.03 g (4.25 mMol) $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ wurden i. Hochvak. 0.3470 g (2.87 mMol) I und 25 ccm Äther kondensiert; unter Rühren wurde auf Raumtemperatur erwärmt, nach 2 Stdn. eingefroren und die Lösung i. Hochvak. fraktioniert. In den auf −120 und −183° gekühlten Fallen sammelte sich der Äther, in einer auf −40° gekühlten Falle fanden sich 0.3458 g (2.87 mMol, 99%) I. Als nichtflüchtiger Rückstand verblieben 1.03 g $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Reaktion von Cl₂ mit I: 6.60 g (54.8 mMol) I wurden in 40 ccm CCl_4 gelöst und mit 3.88 g Cl_2 in 100 ccm CCl_4 bei −20° unter Rühren umgesetzt. Nach 1 Stde. wurde das Lösungsmittel i. Hochvak. bei −20° abgezogen (es ging frei von Chlor über). Als Rückstand blieb eine gelbgrüne, kristalline Substanz, die sich oberhalb −10° unter Verflüssigung zersetzte. Mit Wasser oder verd. Natronlauge reagierte sie äußerst heftig. — Zur Analyse wurde die Substanz mit verd. Natronlauge bei −60° versetzt und das Gemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung enthielt Schwefel als Sulfat.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}$ (191.1) Ber. Cl 37.10 N 14.66 Gef. Cl 36.89 N 14.45

Reaktion von Br₂ mit I

a) In Benzol: 5.41 g (45.0 mMol) I wurden in 30 ccm Benzol gelöst. Unter Rühren ließ man 7.19 g (50.0 mMol) Br_2 zutropfen. In sehr heftiger Reaktion entstand ein braunes, zähliges, in Benzol unlösliches Produkt. Beim Abziehen des Benzols aus der klaren orangefarbenen

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **65**, 1267 [1943].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **65**, 1267 [1943].

¹⁰⁾ A. B. BURG und R. WOODROW, J. Amer. chem. Soc. **76**, 219 [1954].

Lösung fiel ein schmieriges Produkt an, aus dem bei 58–60°/10 Torr 0.93 g (13% d. Th.) $(CH_3)_2NSBr$ überdestillierten.

C_2H_6BrNS (156.1) Ber. Br 51.21 Gef. Br 51.62 Mol.-Gew. 159 (kryoskop. in Benzol)

b) In Äther: 7.99 g (66.4 mMol) I wurden in 100 ccm Äther gelöst und bei –50° langsam unter Rühren mit 10.60 g Br_2 in 80 ccm Äther tropfenweise versetzt, wobei orangefarbene Blättchen ausfielen. Innerhalb von 4 Stdn. wurde unter weiterem Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, der Äther dekantiert und der Rückstand mit Methanol digeriert. Beim Einengen der methanol. Lösung fielen 16.40 g (88% d. Th.) $\{[(CH_3)_2N]_2SBr\}Br$ aus, Schmp. 75–80° (Zers.). Die Verbindung ist in Äther, Dioxan, Petroläther und Benzol nicht, in Nitrobenzol mäßig und in Methanol oder Äthanol sehr gut löslich; mit Wasser erfolgt rasch Zersetzung. Die spezif. Leitfähigkeit einer 0.04 m Lösung in Nitrobenzol beträgt $6.28 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$. Größere Mengen der Verbindung zersetzen sich um 80° sehr heftig. Dabei entsteht wenig $(CH_3)_2NSBr$, Sdp.₁₂ 62–63°.

$C_4H_{12}Br_2N_2S$ (279.9) Ber. C 17.15 H 4.32 Br 57.07 N 10.00
Gef. C 17.00 H 4.30 Br 57.37 N 10.40

$[(CH_3)_2N]_2S \cdot B(C_6H_5)_3$: 1.15 g (4.10 mMol) des Bromsulfoniumsalzes wurden in 50 ccm Methanol gelöst und mit einer methanol. Lösung von 3.00 g (9.20 mMol) $Na[B(C_6H_5)_4]$ umgesetzt. Die Lösung entfärbte sich unter Abscheidung eines farblosen, kristallinen Produktes. Dieses wurde abfiltriert, mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.28 g (87% d. Th.) $[(CH_3)_2N]_2S \cdot B(C_6H_5)_3$, Schmp. 253° (Zers.), löslich in Benzol, Toluol, THF und $CHCl_3$. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Aus dem Ätherextrakt fielen 0.586 g (3.80 mMol) *Biphenyl* an. Die methanol./wäßr. Schicht enthielt 7.25 mMol Br^- .

$C_{22}H_{27}BN_2S$ (358.3) Ber. C 73.00 H 7.52 B 2.98 N 7.75
Gef. C 73.70¹¹⁾ H 7.88 B 2.89 N 8.05

¹¹⁾ Die bei verschiedenen Proben erhaltenen C- und H-Werte lagen stets zu hoch. Dies deutet auf die Gegenwart von freiem $B(C_6H_5)_3$ hin. Die S-Analysen lieferten Werte, die um $\pm 2\%$ vom ber. Wert lagen, je nachdem, welches Aufschlußverfahren angewandt wurde.