

Kurt Niedenzu*), John W. Dawson, Peter W. Fritz und Wolfgang Weber

Bor-Stickstoff-Verbindungen, XXVIII¹⁾

Reaktionen von Aminoboranen mit Schwefel-Verbindungen

Aus dem Department of Chemistry, Duke University, Durham, North Carolina, USA

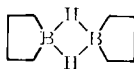
(Eingegangen am 9. Januar 1967)

Die Umsetzung von Aminoboranen mit Dithioglykolen ergibt Amin-Addukte des Typs 4 von 1.3-Dithia-2-bora-cycloalkanen (z. B. von 1). Ebenso entstehen bei der Reaktion von Aminoboranen mit *o*-Amino-thiophenol heterocyclische Verbindungen, z. B. 5 und 6. Heptaschwefelimid und $S_4(NH)_4$ reagieren dagegen nicht mit Aminoboranen.

Die Natur der σ -Bindung zwischen Bor und Stickstoff sowie Bor und Sauerstoff ist schon eingehend untersucht²⁾; beide Bindungen haben einen Bindungsgrad >1 . Über den Charakter der Bor—Schwefel-Bindung ist dagegen noch sehr wenig bekannt. Auf Grund der ¹¹B-Kernresonanzspektren einiger Thioborane schloß Hawthorne³⁾, daß in diesen Verbindungen B—S- π -Bindungen praktisch nicht ausgebildet werden. Dem steht aber die Beobachtung gegenüber, daß das 1.3-Dithia-2-bora-cyclopentan (1) keine Anzeichen von Wasserstoff-Brückenbindung zeigt⁴⁾, obwohl sich ähnliche Verbindungen, in denen das Bor elektronisch nicht abgesättigt ist, durch derartige Dimerisierung stabilisieren (2).



1



2

Die Untersuchung der Bor—Schwefel-Bindung bietet deshalb Interesse, aber die Chemie selbst einfachster B—S-Verbindungen ist noch wenig erforscht. Im allgemeinen eignen sich cyclische Verbindungen besonders gut zum Studium der Bindungsverhältnisse. Von den Heterocyclen mit B—S-Bindung sind bisher aber nur die Borsulfole, $(-BR-S-)_3$, eingehender untersucht⁵⁾. Außerdem sind einige 1.3-Dithia-2-bora-cycloalkane bekannt^{3,4,6)}, und kürzlich⁷⁾ wurde das 1.3-Dibora-cyclopentaschwefel-System beschrieben. Es erscheint deshalb sinnvoll, zunächst einige Möglichkeiten zur Darstellung von B—S-Verbindungen zu betrachten.

*) Zuschriften an K. Niedenzu, neue Anschrift: i. Hs. Wintershall AG, Kassel, August-Rosterg-Haus.

1) XXVII. Mitteil.: K. Niedenzu, P. Fritz und W. Weber, Z. Naturforsch. 22b, 225 (1967).

2) J. Goubeau, Advances Chem. Ser., American Chemical Society, Vol. 42, 87 (1964).

3) M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 83, 1345 (1961).

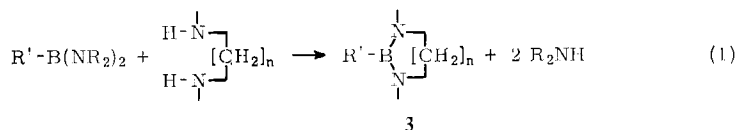
4) B. Z. Eagan, S. G. Shore und J. E. Bonnell, Inorg. Chemistry [Washington] 3, 1024 (1964).

5) E. Wiberg und W. Sturm, Angew. Chem. 67, 483 (1955).

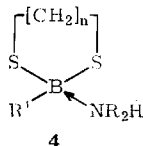
6) A. Finch und J. Pearn, Tetrahedron [London] 20, 173 (1964).

7) M. Schmidt und W. Siebert, Z. anorg. Chem. 345, 87 (1966).

1.3-Diaza-2-bora-cycloalkane (**3**) sind durch eine Transaminierungsreaktion gemäß Gl. (1) leicht zugänglich^{8,9}. Es lag deshalb nahe, eine analoge Umsetzung von

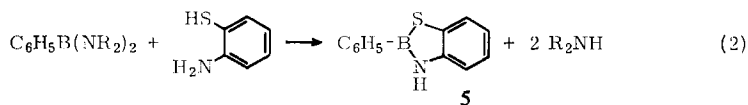


Bisaminoboranen mit Dithioglykolen zu versuchen. Bei einer entsprechenden Reaktion werden allerdings nicht die gewünschten Verbindungen erhalten. Zwar verläuft die Umsetzung prinzipiell analog Gl. (1), jedoch bindet das entstehende 1.3-Dithia-2-bora-cycloalkan ein Mol des freiwerdenden Amins, und es bilden sich Addukte des Typs **4**.

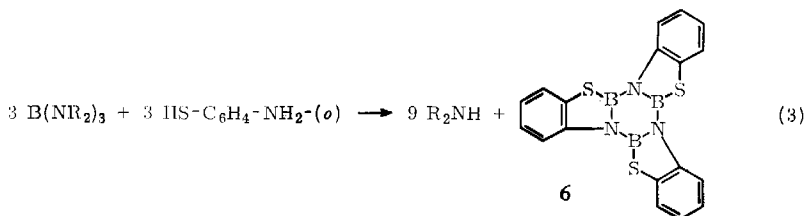


Dieses Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen von Shore und Mitarbb.⁴⁾ überein, daß 1.3-Dithia-2-bora-cyclopentan z. B. Trimethylamin im Molverhältnis 1:1 anlagern kann.

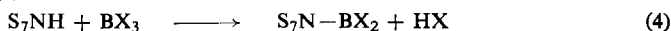
Damit ist es aber interessant, den Ablauf der Reaktion eines Bisaminoborans etwa mit *o*-Amino-thiophenol zu untersuchen. Hierbei soll Amin bei der Umsetzung freigesetzt und eine B—S-Bindung ausgebildet werden. Durch die π -Bindung der (cyclischen) B—N-Gruppe ist aber das Bor dennoch elektronisch abgesättigt. Die Reaktion verläuft erwartungsgemäß einsinnig gemäß Gl. (2): **5** konnte in sehr guter Ausbeute isoliert werden.



Wird dagegen ein Trisaminoboran mit *o*-Amino-thiophenol umgesetzt, so führt die Reaktion in einer Stufe gemäß Gl. (3) zu dem Borazolderivat **6**. Die gleiche Substanz wird auch bei der Umsetzung von Bortrichlorid mit *o*-Amino-thiophenol erhalten.



Kürzlich hat Heal¹⁰⁾ die Umsetzung von Heptachwefelimid, S_7NH , mit Trihalogenboranen gemäß Gl. (4) beschrieben.



⁸⁾ K. Niedenzu, P. Fritz und J. W. Dawson, Inorg. Chemistry [Washington] **3**, 1077 (1964).

⁹⁾ W. Weber, J. W. Dawson und K. Niedenzu, Inorg. Chemistry [Washington] **5**, 726 (1966).

¹⁰⁾ H. G. Heal, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4442.

Bei dem Versuch einer Transaminierung von Aminoboranen mit S_7NH oder $S_4(NH)_4$ erfolgt jedoch keine Reaktion: selbst nach mehrstündigem Kochen in inerten Lösungsmitteln werden die Ausgangsprodukte zurückerhalten. Auch sauerstoffhaltige Schwefel-Stickstoff-Verbindungen scheinen einer Transaminierung nicht zugänglich zu sein. Zwar wird etwa bei der Umsetzung von Dimethylaminoboranen mit Sulfamid, $SO_2(NH_2)_2$, oder Imidodisulfamid, $HN(SO_2NH_2)_2$, eine Abspaltung von Dimethylamin beobachtet; die IR-Spektren der Reaktionsprodukte geben jedoch keinen Hinweis für das Bestehen von B—N-Bindungen in den Substanzen. Dagegen treten in den Spektren breite Absorptionen bei ca. 8μ auf, die für B—O-Bindungen charakteristisch sind. Die Produkte wurden nicht näher untersucht.

Bortrichlorid oder Bortribromid reagieren mit $S_4(NH)_4$ bei Raumtemperatur selbst in Argon-Atmosphäre sehr heftig; es wurden keine definierten Produkte erhalten.

Teile der vorstehenden Arbeit hat 1964 der eine von uns (K. N.) während eines Sabbatical Leave im II. Institut für anorganische Chemie der Universität Heidelberg ausgeführt. Wir sind Frau Prof. Dr. M. Becke-Goehring für diese Möglichkeit sowie für zahlreiche Anregungen und die Förderung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Die Arbeit wurde durch finanzielle Mittel des U. S. Army Research Office, Durham, North Carolina (USA), ermöglicht.

Beschreibung der Versuche

Alle Operationen wurden unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit in Argon- oder Stickstoff-Atmosphäre vorgenommen. Die Schmp. (unkorr.) wurden im Mel-Temp-Block in geschlossenen Kapillaren bestimmt, IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer Modell 21 gemessen. Die Analysen wurden im Schwarzkopf Microanalytical Laboratory, Woodside 77, N. Y. (USA), ausgeführt.

Ausgangssubstanzen: Dimethylamino-diphenylboran¹¹, Bis(dimethylamino)-phenylboran¹¹, Tris(dimethylamino)-boran¹², Heptaschwefelimid¹³ und $S_4(NH)_4$ ¹³ wurden nach den Literaturvorschriften dargestellt. Käufliches Sulfamid¹⁴ wurde nach der Vorschrift von A. V. Kirsanov und Y. M. Zolotov¹⁵ zu Imidodisulfamid umgesetzt.

Reaktion von Bis(dimethylamino)-phenylboran mit Propandithiol-(1.3): Eine Lösung von 10.8 g Propandithiol-(1.3) (0.10 Mol) in 20 ccm Hexan ließ man einer Lösung von 17.6 g Bis(dimethylamino)-phenylboran (0.10 Mol) in 200 ccm Hexan zutropfen und kochte die Mischung 8 Stdn. unter Rückfluß. Der kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, mit Hexan gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 8.2 g $C_6H_5BS_2(CH_2)_3 \cdot HN(CH_3)_2$, Schmp. 111—112°.

$C_{11}H_{18}BNS_2$ (239.1) Ber. C 55.25 H 7.6 B 4.5 N 5.9 S 26.8

Gef. C 55.3 H 7.6 B 4.7 N 6.1 S 26.2

2-Phenyl-1.3.2-benzothiazaborol (5): Eine Lösung von 12.5 g o-Amino-thiophenol (0.10 Mol) in 100 ccm Benzol gab man zu einer Lösung von 17.6 g Bis(dimethylamino)-phenylboran (0.10 Mol) in 200 ccm Hexan und kochte das Gemisch 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach weitgehendem

¹¹ K. Niedenzu, H. Beyer und J. W. Dawson, Inorg. Chemistry [Washington] **1**, 738 (1962).

¹² H. A. Skinner und N. B. Smith, J. chem. Soc. [London] **1953**, 4025.

¹³ M. Goehring, Ergebnisse und Probleme der Schwefel-Stickstoff-Verbindungen, Akademie-Verlag, Berlin 1957.

¹⁴ Columbia Organic Chemicals Corp., Columbia, S. C. (USA).

¹⁵ A. V. Kirsanov und Yu. M. Zolotov, J. Gen. Chem. **20**, 1637, 1790 (1950), zit. nach C. A. **45**, 1950, 1451 (1951).

Einengen der Lösung wurde beim Kühlen mit Eis ein kristalliner Niederschlag erhalten, der abgesaugt und mit Hexan gewaschen wurde. Ausb. 14.3 g (68%) **5**, identisch (IR-Spektrum) mit der früher¹⁶⁾ beschriebenen Substanz, Schmp. 152–155° (Lit.¹⁶⁾: Schmp. 154–156°).

$C_{12}H_{10}BNS$ (211.1) Ber. C 68.3 H 4.8 B 5.1 N 6.6 S 15.2
Gef. C 67.9 H 4.7 B 5.3 N 6.7 S 14.9

s-Triazatriborino[2.1-b:4.3-b':6.5-b'']tris[1.3.2]benzothiazaborol (**6**)

a) Aus Tris(dimethylamino)-boran und *o*-Amino-thiophenol: 12.5 g *o*-Amino-thiophenol (0.10 Mol) und 14.3 g Tris(dimethylamino)-boran (0.10 Mol) wurden in 300 ccm Benzol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde weitgehend abgezogen, der Niederschlag abfiltriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet. Ausb. 11.8 g **6** (91%), Schmp. ca. 360° (Zers.).

$(C_6H_4BNS)_3$ (398.9) Ber. C 54.2 H 3.0 B 8.1 N 10.5 S 24.1
Gef. C 53.0 H 3.1 B 7.9 N 10.3 S 24.2

b) Aus Bortrichlorid und *o*-Amino-thiophenol: Zu einer Lösung von 31.3 g *o*-Amino-thiophenol (0.25 Mol) in 300 ccm Chlorbenzol, in einem Trockeneis/Methanol-Bad gekühlt, wurde unter Rühren eine Lösung von 20 ccm Bortrichlorid (0.25 Mol) in 100 ccm Chlorbenzol gegeben. Nach 10stdg. Kochen der Reaktionsmischung unter einem Trockeneis-Rückflußkühler wurde der blaßgelbe Niederschlag aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 31 g (93%) **6**, Schmp. 360–365° (Zers.). Das IR-Spektrum der Verbindung ist identisch mit dem der oben beschriebenen Substanz.

Gef. C 53.9 H 3.0 B 8.3 N 10.4 S 23.8

Eine Umsetzung von S_7NH mit Aminoboranen wurde unter verschiedenen Bedingungen versucht. Da S_7NH in den unpolaren, wasserfreien Lösungsmitteln, die normalerweise für Transaminierungsreaktionen verwendet werden, unlöslich ist, wurden die Untersuchungen mit Aufschlammungen von Heptaschwefelimid in siedenden Lösungsmitteln unter kräftigem Rühren vorgenommen. In einem typischen Experiment wurden 0.03 Mol S_7NH mit 100 ccm Lösungsmittel bedeckt und äquimolare Mengen Dimethylamino-diphenylboran in 100 ccm Lösungsmittel zugegeben. Reaktionszeiten wurden von 1–24 Stdn. und Temperaturen wurden von 40–110° variiert. Bei Temperaturen über 70° wurde erhebliche Zersetzung von S_7NH beobachtet, das Aminoboran konnte in praktisch allen Fällen quantitativ zurückgewonnen werden. In einer analogen Reihe von Experimenten wurde eine Transaminierung von $S_4(NH)_4$ mit Aminoboranen versucht. Die Ausgangssubstanzen wurden in jedem Fall zurückerhalten.

Reaktion von $S_4(NH)_4$ mit Bortribromid: Bei der Zugabe von Bortribromid zu $S_4(NH)_4$ in trockener Luft erfolgte sofortige explosionsartige Entzündung. Die Reaktion kann durch Arbeiten mit Benzol als Verdünnungsmittel und in inerte Atmosphäre kontrolliert werden, jedoch ergibt die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts keine einheitliche Substanz. Die Ergebnisse mit Bortrichlorid als Agens sind analog.

Umsetzung von Sulfamid und Imidodisulfamid mit Aminoboranen: Aufschlammungen von Sulfamid oder Imidodisulfamid in wasserfreien Lösungsmitteln wie Benzol, Äther, Petroläther, Chlorbenzol oder Toluol wurden mit Dimethylamino-diphenylboran oder Bis(dimethylamino)-phenylboran bei Temperaturen bis zu 110° und bis zu 10 Stdn. behandelt. Normalerweise beginnt bei ca. 50° eine Entwicklung von Dimethylamin; aus dem Reaktionsrückstand konnten jedoch keine einheitlichen Produkte isoliert werden.

¹⁶⁾ M. J. S. Dewar, V. P. Kubba und R. Pettit, J. chem. Soc. [London] 1958, 3076.