

Heinrich Nöth¹⁾ und Peter Schweizer

Beiträge zur Chemie des Bors, XLIV²⁾

Dimethylthiocarbamoylmercapto-borane

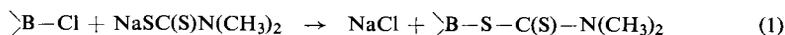
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 3. Juli 1968)

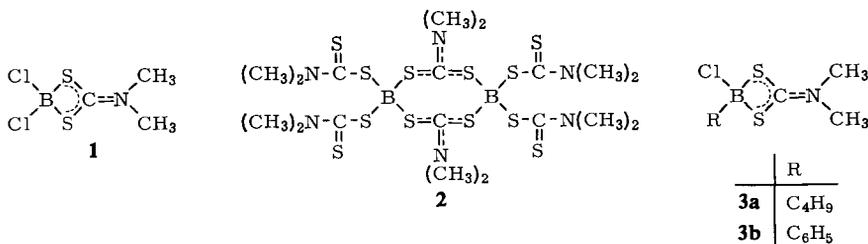
Natriumdimethyldithiocarbaminat reagiert mit BCl_3 zu $\text{Cl}_2\text{BSC(S)N(CH}_3)_2$ bzw. $\text{B[SC(S)N(CH}_3)_2]_3$, mit RBCl_2 zu $\text{RCIBSC(S)N(CH}_3)_2$, während Umsetzungen mit Dimethylaminoborchloriden, Dibutylborchlorid und *o*-Phenylendioxy-borchlorid unter CS_2 -Eliminierung die zugehörigen Aminoborane liefern. Diese Ergebnisse werden zusammen mit den bei der Aminoborierung von CS_2 erhaltenen Resultaten diskutiert.

Die Aminoborierung von CS_2 gelingt nur unter den Voraussetzungen, daß das Aminoboran genügend basisch ist und die sterischen Gegebenheiten eine „Einschiebung“ von CS_2 zu Thiocarbamoylmercapto-boranen erlauben³⁾. Ungeklärt blieb bei diesen Untersuchungen die Frage, ob die Stabilität dieser Boranderivate kinetisch oder thermodynamisch gesteuert wird. Ihr sollte durch eine neuartige Synthese bekannter und neuer Thiocarbamoylmercapto-borane nachgegangen werden.

Natriumdimethyldithiocarbaminat reagiert in Gegenwart von Methylenechlorid mit Borhalogeniden. Je nach der Art des Borchlorids erfolgt Reaktion entweder nach



Gleichung (1) oder (2). Nach (1) erhält man die Verbindungen 1–3. Bei Raumtemperatur werden die Cl-Atome von 3a und 3b im Gegensatz zu jenen von 1 nicht weiter substituiert. Ob die Substitution unter forcierten Reaktionsbedingungen erzwungen werden kann, wurde nicht untersucht.



¹⁾ Autor, an den Anfragen zu richten sind.

²⁾ XLIII. Mittel.: G. Abeler, H. Nöth und H. Schick, Chem. Ber. 101, 3981 (1968).

³⁾ R. H. Cragg, M. F. Lappert, H. Nöth, P. Schweizer und B. P. Tilley, Chem. Ber. 100, 2377 (1967).

Eine Aminierung nach (2) findet statt bei Reaktionen mit Bis(dimethylamino)-borchlorid, Dimethylaminobordichlorid, Dimethylamino-butyl-borchlorid, *o*-Phenylendioxy-borchlorid sowie Dibutylborchlorid. Folglich unterliegt das neue Syntheseverfahren für Dimethylthiocarbamoylmercapto-borane ebenso starken Einschränkungen wie das der Aminoborierung von CS₂. Die beiden Verfahren ergänzen sich zwar insofern, als einerseits 1–3 durch CS₂-Anlagerung an die diesen Verbindungen zugrunde liegenden Aminoborane nicht erhältlich sind, andererseits aber die Darstellung von [(CH₃)₂N]₂BSC(S)N(CH₃)₂, (CH₃)₂NB[SC(S)N(CH₃)₂]₂, C₄H₉(Cl)B-SC(S)N(CH₃)₂, (C₆H₄O₂)BSC(S)N(CH₃)₂ und (C₄H₉)₂BSC(S)N(CH₃)₂ aus den entsprechenden Aminoboranen nicht gelingt³⁾. Wir folgern hieraus, daß die meisten Mono(dimethylthiocarbamoylmercapto)-borane X₂BSC(S)N(CH₃)₂ thermodynamisch instabil sind und zwar dann, wenn keine Stabilisierung durch innermolekulare oder intermolekulare Koordination wie bei 1–3 erfolgt. Die CS₂-Abspaltung aus diesen Verbindungen findet mutmaßlich dann statt, wenn die (CH₃)₂NCS₂-Gruppe über das N-Atom zur X₂B-Gruppe koordiniert, wobei sich ein Monoaminoboran mit hohem Bindungsgrad der B–N-Bindung durch Eliminieren von CS₂ bilden kann. Hingegen sind Bis(dimethylthiocarbamoylmercapto)- und das Tris(dimethylthiocarbamoylmercapto)-boran thermodynamisch stabil, und die Tatsache, daß die Aminoborierung von CS₂ mit B[N(CH₃)₂]₃ nicht erfolgt³⁾, erklärt sich aus der Instabilität von [(CH₃)₂N]₂BSC(S)N(CH₃)₂ und (CH₃)₂NB[SC(S)N(CH₃)₂]₂, die als Primärprodukte dieser Umsetzung auftreten müssen.

Die Struktur der Verbindungen 1–3 folgt aus ihrem Molekulargewicht (von 2 in Bromoform und nicht in Benzol ermittelt), ihrem chemischen Verhalten (s. w. u.), ihren Dipolmomenten sowie aus spektroskopischen Untersuchungen. In der Tabelle sind die wichtigsten Daten zusammengefaßt.

Charakteristische Daten einiger Dimethylthiocarbamoylmercapto-borane

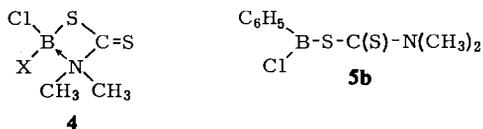
| Verbindung | Schmp. | μ [D] | $\nu(\text{S})\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ [cm ⁻¹] | $\delta\text{N}-\text{CH}_3$ [ppm ^{a)}] | $\delta\text{B}-\text{C}_6\text{H}_5$ [ppm ^{a)}] | $\delta\text{B}-\text{CH}_3$ [ppm ^{a)}] | Lösungs- mittel |
|---|--------|--------------|--|--|---|--|---------------------------------|
| 1 | 112° | 7.9 | 1606 | -1.83 | — | — | Benzol |
| 2 | 204° | — | 1575 | -3.41, -2.74 (1.95 : 1) ^{b)} | — | — | CH ₂ Cl ₂ |
| 3a | 77° | 6.4 | 1575 | -2.14 (6) ^{b)} | — | -2.03-08 (9) | Benzol |
| 3b | 95° | 5.7 | 1587 | -2.22, -2.05 (1 : 4) | -3.31, -3.25 (1 : 4) | -7.51 (4.1) | — |
| | | | | -3.36, -3.29 (1 : 3) | -7.31 | — | CH ₂ Cl ₂ |
| CH ₃ B[SC(S)N(CH ₃) ₂] ₂ (6a) | 92° | — | 1582 | -2.53, -2.49 (2 : 2) | — | -0.37 (1) | Benzol |
| C ₆ H ₅ B[SC(S)N(CH ₃) ₂] ₂ (6b) | 112° | — | 1575 | -3.34 | — | — | CH ₂ Cl ₂ |

a) Gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.

b) Die in Klammern stehenden Zahlen oder Verhältnisse geben die gefundenen Flächenverhältnisse der Signale wieder.

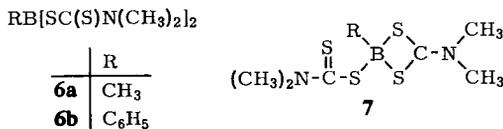
Die Unterscheidung zwischen N- oder S-Koordination in 1 ist protonenresonanzspektroskopisch nicht möglich, da für die Struktur 1 und für die Alternative 4 (X = Cl)

nur ein einziges Signal für die magnetisch äquivalenten Protonen der Methylgruppen zu erwarten ist. Läge jedoch in **3a** und **3b** eine Struktur **4** ($X = C_4H_9, C_6H_5$) vor, so ginge diese Äquivalenz verloren und es müßten zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1 : 1 beobachtbar werden. Da **3a** nur ein Resonanzsignal für die $(CH_3)_2N$ -Gruppe liefert, ist die S-Koordination gesichert.



Aus Analogiegründen erkennen wir deshalb dem Dichlor-dimethylthiocarbamoyl-mercapto-boran die Struktur **1** zu. Hingegen zeigt **3b** in verschiedenen Lösungsmitteln stets zwei $(CH_3)_2N$ -Signale deren Flächenverhältnis zwischen 1 : 3 und 1 : 4 variiert. Wir nehmen an, daß in Lösung neben **3b** noch **5b** vorliegt. Die beträchtlich hohen Dipolmomente von **1**, **3a** und **3b** unterstreichen den koordinativ gesättigten Charakter dieser Verbindungen. Dipolmomente von Aminoboranen mit Bor der Koordinationszahl 3 überschreiten nur in Ausnahmefällen 3 D⁴⁾; das Dipolmoment von $Cl_3B \cdot S(C_2H_5)_2$ wurde zu 6.0 D ermittelt⁵⁾.

Das ¹H-NMR-Spektrum von $B[SC(S)N(CH_3)_2]_3$ bestätigt in Verbindung mit dem doppelten Formelgewicht den Strukturvorschlag **2**. Im Gegensatz dazu sind $CH_3B[SC(S)N(CH_3)_2]_2$ (**6a**) und $C_6H_5B[SC(S)N(CH_3)_2]_2$ (**6b**) monomer³⁾ in Benzol löslich.



Die beiden ¹H-Signale von **6a** legen Struktur **7** nahe. Im Gegensatz dazu weist das ¹H-KMR-Spektrum von **6b** nur ein einziges, etwas verbreitetes Signal auf, was man mit einem Austausch der $(CH_3)_2NCS_2$ -Gruppe interpretieren kann, bedingt durch eine Stabilisierungsmöglichkeit der nur dreifach koordinierten Verbindung über BC- π -Bindung⁶⁾. Eine zusätzliche Information, die in Übereinstimmung mit den Strukturvorschlägen steht, liefern die IR-Spektren. Eine starke Bande im Bereich von 1570 bis 1610/cm weist auf eine $(CH_3)_2NCS_2$ -Gruppe hin, die über beide S-Atome koordiniert ist⁷⁾. Die bevorzugte S-Koordination gegenüber der möglichen N-Koordination spricht dafür, daß das Boratom sich in diesen Fällen als „weiche“ Säure verhält. Die Umstimmung des Bors in BX_3 -Verbindungen von einer harten in eine weiche Säure wird in starkem Maße von der Polarisierbarkeit der Substituenten bestimmt. Nimmt diese zu, dann steigt die Tendenz der BX_3 -Verbindung, als weiche Säure zu fungieren.

4) M. Kämper, Dissertat., Univ. München 1968.

5) G. M. Philipps, J. S. Hunter und L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] **1945**, 146.

6) Eine eindeutige Beweisführung würde die ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie erlauben.

7) J. Chatt, L. A. Duncanson und L. M. Venanzi, Nature [London] **177**, 1042 (1956).

Beispielsweise lagert sich $B(C_6H_5)_3$ an das Schwefel- und nicht an ein N-Atom in der Verbindung $(C_6H_5)_3B \cdot S[N(CH_3)_2]_2$ an und erweist sich damit im Gegensatz zu $H_3B \cdot S[N(CH_3)_2]_2$, in dem H_3B N-koordiniert vorliegt, als „weiche“ Säure⁸⁾.

Verbindungen, die Bor der Koordinationszahl 4 enthalten, unterliegen im Vergleich zu korrespondierenden Verbindungen mit Koordinationszahl 3 einer langsamen Hydrolyse, da der nucleophile Angriff von H_2O oder OH^- am Boratom stark gehemmt ist. Demgemäß zeichnen sich 1–3 durch geringe Hydrolyseempfindlichkeit aus; sie sind in der Kälte gegenüber verdünnten Säuren und Basen beständig. Die Solvolyse von 2 in heißem Methanol liefert Borsäure-methylester. 8-Hydroxy-chinolin überführt 1 langsam in 8-Hydroxychinolato-bordichlorid⁹⁾.

Die Dimethylthiocarbamoylmercapto-borane unterliegen wie fast alle Borverbindungen leicht Substituentenaustauschreaktionen. So reagiert 2 mit BCl_3 glatt zu 1. Dieses ist, bedingt durch die größere Lewis-Acidität der Cl_2B -Gruppierung im Vergleich zur $RCIB$ -Gruppierung, eine sehr stabile Verbindung, die sich im Gegensatz zu $RCIBSC(S)N(CH_3)_2$ (3a, b) nicht zersetzt. Letztere zerfallen relativ rasch in $RBCl_2$ und $RB[SC(S)N(CH_3)_2]_2$, wobei 3a das Phenylderivat 3b an Beständigkeit übertrifft.

Wir danken der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Dichlor-dimethylthiocarbamoylmercapto-boran (1): In eine Suspension von 5.03 g $NaSC(S)N(CH_3)_2$ in 100 ccm CH_2Cl_2 bläst man bei -78° unter Rühren 3.6 g BCl_3 ein. Dabei färbt sich das Lösungsmittel gelb. Man taut unter Rühren langsam auf und filtriert von 2.2 g Produkt (hauptsächlich $NaCl$) ab. Das gelbe bis grünliche Filtrat engt man stark ein und versetzt es mit 150 ccm Petroläther. Nach Umfällen der Kristalle aus CH_2Cl_2 /Pentan erhält man 4.75 g (77.2%) $Cl_2BSC(S)N(CH_3)_2$ vom Schmp. 112° . Es ist an Luft stabil und in CH_2Cl_2 , Benzol und Dioxan löslich.

$C_3H_6BCl_2NS_2$ (201.9) Ber. C 17.84 H 3.00 B 5.36 Cl 35.11 N 6.94
Gef. C 18.26 H 3.38 B 4.95 Cl 34.89 N 7.00
Mol.-Gew. 209 (kryoskop. in Benzol)

Tris(dimethylthiocarbamoylmercapto)-boran: Wie oben werden 14.9 g $NaSC(S)N(CH_3)_2$ mit 4.07 g BCl_3 in 100 ccm CH_2Cl_2 bei -45° zur Reaktion gebracht. Ausb. 6.4 g „ $NaCl$ “ (102%) und 10.5 g $B[SC(S)N(CH_3)_2]_3$ (81%) vom Schmp. 204° . Die Verbindung ist in Petroläther, Äther und CCl_4 sehr schwer löslich, besser in Benzol, gut in CH_2Cl_2 und $CHBr_3$.

$C_9H_{18}BN_3S_6$ (371.5) Ber. C 29.10 H 4.88 B 2.91 N 11.31
Gef. C 28.75 H 4.60 B 2.71 N 11.30
Mol.-Gew. 687 (kryoskop. in $CHBr_3$)

Dimethylthiocarbamoylmercapto-phenyl-borchlorid (3b): 2.72 g $NaSC(S)N(CH_3)_2$ werden in 50 ccm CH_2Cl_2 suspendiert und bei -30° langsam unter Rühren mit 3.0 g $C_6H_5BCl_2$ (in

⁸⁾ H. Nöth und G. Mikulaschek, Z. anorg. allg. Chem. **344**, 316 (1966); Chem. Ber. **97**, 202 (1964).

⁹⁾ H. K. Saha, J. inorg. nuclear. Chem. **26**, 1617 (1964).

10 ccm CH_2Cl_2) umgesetzt. Nach dem Auftauen werden 1.69 g verunreinigtes NaCl abfiltriert und aus dem eingeeengten Filtrat mit Pentan 3.67 g des Borchlorids (80%) gefällt. Zweimaliges Umfällern aus CH_2Cl_2 /Petroläther liefert Nadeln vom Schmp. 93–95°. Die Verbindung löst sich gut in CH_2Cl_2 , C_6H_6 und CH_3CN , jedoch schlecht oder sehr schlecht in Petroläther, Äther, CCl_4 und Wasser.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BCINS}_2$ (243.6) Ber. C 44.38 H 4.55 B 4.44 Cl 14.56 N 5.75
 Gef. C 44.40 H 4.56 B 4.43 Cl 14.34 N 6.09
 Mol.-Gew. 257 (kryoskop. in Benzol)

Die gleiche Verbindung erhält man auch bei einer Umsetzung im Molverhältnis 2 : 1 in 86proz. Ausbeute. Wird eine fraktionierte Umfällung nach mehrtägiger Lagerung vorgenommen, so besteht die erste Fraktion vornehmlich aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}[\text{SC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (**6b**) vom Schmp. 113–115° (ber. N 8.53, gef. N 8.04, Identität des IR-Spektrums mit einem authent. Präparat). Nach sechswöchiger Lagerung enthielt das Produkt eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, wahrscheinlich $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$.

Dimethylthiocarbamoylmercapto-butyl-borchlorid (3a): Wie vorstehend erhält man bei 20° aus 2.21 g $\text{NaSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und 2.14 g $\text{C}_4\text{H}_9\text{BCl}_2$ in 60 ccm CH_2Cl_2 neben 1.02 g „ NaCl “ (110%) 3.24 g (94%) grünstichige Kristalle, Schmp. 77°. Beim Aufbewahren tritt langsam Zersetzung unter Bildung einer halbfesten Masse ein, die an der Luft raucht. Frisch dargestellt ist die Verbindung an der Luft stabil.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{BCINS}_2$ (223.6) Ber. B 4.84 Cl 15.86 N 6.26
 Gef. B 4.46 Cl 15.92 N 6.19
 Mol.-Gew. 221.9 (kryoskop. in Benzol)

Reaktion von Dibutylborchlorid mit $\text{NaSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 4.18 g $\text{NaSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ werden mit 4.67 g $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BCl}$ in 65 ccm CH_2Cl_2 umgesetzt. Unter leichter Wärmeentwicklung resultiert eine gelbe Lösung. Nach 5 Stdn. filtriert man von 2.01 g „ NaCl “ ab. Abkondensieren des Flüchtigen bei 10 Torr liefert ein Gemisch von CH_2Cl_2 mit CS_2 . Der Rückstand destilliert bei Sdp.₉ 76–77°; n_D^{25} 1.4351. Ausb. 3.99 g $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ (81%).

Reaktion von Dimethylaminobordichlorid mit $\text{NaSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$: Die Umsetzung von 5.60 g $\text{NaSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit 4.89 g $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ in 50 ccm CH_2Cl_2 verläuft exotherm. Aus dem Filtrat destilliert bei 38–40°/720 Torr ein $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ -Gemisch ab. Bei Sdp.₁₀ 35° erhält man 4.05 g $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ (77%).

Reaktion von Bis(dimethylamino)-borchlorid mit $\text{NaSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$: Wie oben werden 5.17 g $\text{NaSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit 4.9 g $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ in 55 ccm CH_2Cl_2 zur Reaktion gebracht. Nach 1 Stde. trennt man von 2.49 g „ NaCl “ (104%) ab. Die fraktionierte Destillation liefert bei 55°/20 Torr 4.12 g $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ (80%), das IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Reaktion von Dimethylamino-butyl-borchlorid mit $\text{NaSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$: Die Umsetzung von 6.39 g $\text{NaSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit 5.61 g $\text{C}_4\text{H}_9\text{B}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ liefert bei –50° in 100 ccm CH_2Cl_2 3.43 g Unlösliches. Versetzen des eingeeengten Filtrats mit Petroläther fällt geringe Mengen $\text{CH}_2[\text{SC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ vom Schmp. 150–151°. Die fraktionierte Destillation liefert 2.28 g $\text{C}_4\text{H}_9\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ (38.4%) vom Sdp.₉ 58°.

Reaktion von o-Phenylendioxy-borchlorid mit $\text{NaSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$: Nach 2stdg. Umsetzung von 2.07 g $\text{NaSC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit 2.22 g $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{BCl}$ in CH_2Cl_2 liefert das eingeeengte Filtrat beim Versetzen mit Pentan und Kühlen 1.23 g o-Phenylendioxy-bordimethylamid¹⁰⁾ (51%) vom Schmp. 55–57°.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{BNO}_2$ (163.0) Ber. C 58.95 H 6.18 B 6.64 N 8.59
 Gef. C 58.96 H 6.25 B 6.20 N 8.34

¹⁰⁾ T. L. Heying und H. D. Smith jr., Advances Chem. Ser. 42, 201 (1964).

Methanolyse von $B[SC(S)N(CH_3)_2]_3$: 72stdg. Erhitzen unter Rückfluß von 1.93 g $B[SC(S)N(CH_3)_2]_3$ in 25 ccm absol. CH_3OH bringt dieses in Lösung. Die Destillation liefert ein $B(OCH_3)_3/CH_3OH$ -Azeotrop, Sdp.₇₂₀ 62°, das IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Im Vorlauf ist CS_2 und $HN(CH_3)_2$ qualitativ nachweisbar.

Reaktion von $Cl_2BSC(S)N(CH_3)_2$ (1) mit 8-Hydroxy-chinolin: Bei der Einwirkung von 0.770 g 8-Hydroxy-chinolin (5.3 mMol) auf 1.166 g $Cl_2BSC(S)N(CH_3)_2$ in 20 ccm CH_2Cl_2 erhält man eine gelbe Lösung. Nach 65 Stdn. wird von 230 mg 8-Hydroxychinolato-bordichlorid (38.5%), Schmp. 255–262°, abfiltriert.

$C_9H_6BCl_2NO$ (225.9) Ber. C 47.86 H 2.68 N 6.20 Gef. C 47.50 H 2.64 N 5.96

Verjagen von CH_2Cl_2 aus dem Filtrat gibt 1.512 g gelbes Pulver, Schmp. 147–155°, aus dem keine Komponente abtrennbar war. Nach der Stoffbilanz sollte es enthalten: 368.5 mg $C_9H_6NOBCl_2$, 630.4 mg $Cl_2BSCSN(CH_3)_2$ und 504.8 mg $C_9H_6NOH \cdot HN(CH_3)_2$, also 1.5077 g.

Für dieses Gemisch berechnet: B 3.42 und N 9.37, gef. B 2.68, N 9.65.

[277/68]