

Max Schmidt und Walter Siebert

Das Trithiadiborolan-System

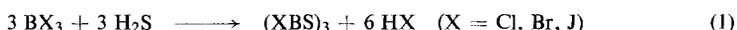
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 24. Februar 1969)

Es werden mehrere Verfahren zur Darstellung des 1.2.4.3.5-Trithiadiborolan-Systems beschrieben, das sich thermisch als recht stabil erweist. Erwartungsgemäß läßt sich der Ring mit protonenaktiven Substanzen wie Aminen, Alkoholen, Mercaptanen und Wasser leicht spalten. Die ungewöhnliche Bildung des Bor-Schwefel-Fünfringes aus Halogenboranen und Sulfanen ($\text{H}_2\text{S}_{n>1}$) wird anhand einiger Beispiele untersucht und ein möglicher Bildungsmechanismus diskutiert.

Zahlreiche Untersuchungen haben in den letzten 15 Jahren unsere Kenntnisse über Bor-Schwefel-Verbindungen wesentlich erweitert^{1,2)}. Dabei lag das Hauptgewicht der Arbeiten auf der Darstellung und Charakterisierung von Thiaboranen der Zusammensetzung $\text{X}_n\text{B}(\text{SR})_{3-n}$, während ringförmige Systeme aus Bor und Schwefel nur vereinzelt Interesse fanden.

Die ersten cyclischen Bor-Schwefel-Verbindungen wurden von *Wiberg* und *Sturm*³⁾ beschrieben. Sie erhielten nach



„Borsulfole“ (Nomenklatur in Analogie zu den sechsgliedrigen „Boroxolen“ (HBO)₃ und „Borazolen“ (HBNH)₃). Ihr Grundkörper, (HBS)₃, konnte noch nicht synthetisiert werden. Bei der Umsetzung von BBr_3 mit überschüssigem H_2S bei etwa 90° entstand die trimere Thio-borsäure, (HSBS)₃, während in siedendem CS_2 die dimere Form, (HSBS)₂, erhalten wurde. (Dieses Dithiabetan-System läßt sich durch vorsichtiges Erwärmen in den Sechsring überführen.)

Kürzlich gelang *Muetterties*⁴⁾ die Synthese dieser Ringsysteme auch durch Umsetzung von H_2S mit $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ im Bombenrohr, die bei $\text{R} = \text{Äthyl}$ zum Vierring $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} - \text{BS}]_2$, bei $\text{R} = \text{Methyl}$ jedoch zum Sechsring führt.

Einen eleganten Zugang zu den „Borsulfolen“ fand *Lalancette*⁵⁾ in der Umsetzung von B_2S_3 mit Diäthylamin, die in guten Ausbeuten das Tris-diäthylamino-borsulfol liefert. Das entsprechende Tris-diphenylamino-borsulfol war schon von *Malhotra*⁶⁾ aus (HSBS)₃ und Diphenylamin dargestellt worden.

1) *E. L. Muetterties*, The Chemistry of Boron and its Compounds, John Wiley + Sons, Inc., New York, London, Sidney 1967.

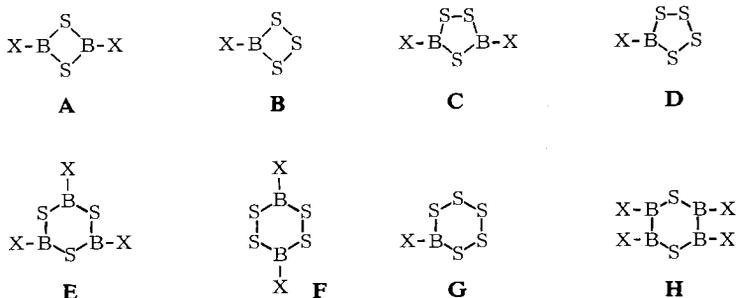
2) *R. H. Cragg*, Quartl. Reports on Sulfur Chemistry **3**, 1, 1–80 (1968).

3) *E. Wiberg* und *H. Sturm*, Z. Naturforsch. **8b**, 529 (1953).

4) *J. A. Forstner* und *E. L. Muetterties*, J. inorg. Chem. **5**, 164 (1966).

5) *S. Jerumanis* und *J. M. Lalancette*, J. org. Chemistry **31**, 1531 (1966).

6) *S. C. Malhotra*, J. inorg. Chem. **3**, 902 (1964).

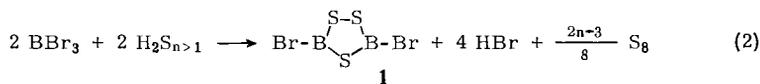


Außer diesen beiden cyclischen Systemen (A und E) sind in der Literatur noch die Systeme H und F beschrieben. *Malhotra*⁷⁾ konnte durch Umsetzung von Tetrakis(dimethylamino)-diboran, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_4\text{B}_2$, mit H_2S den ersten Vertreter des Typs H darstellen. Das Ringsystem F wurde einmal als Produkt der Umsetzung von Dibrom-phenyl-boran mit Schwefel beschrieben⁸⁾; wir konnten diesen Befund jedoch nicht bestätigen⁹⁾.

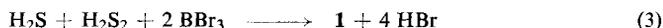
Wir beschäftigen uns seit einiger Zeit mit der Frage, ob sich außer den Ringssystemen A, E und H weitere cyclische Bor-Schwefel-Systeme herstellen lassen. Die Untersuchungen konzentrierten sich dabei zunächst auf Typ F, den wir durch Umsetzung von Borhalogeniden mit H_2S_2 darstellen wollten. Überraschenderweise entstand dabei aber das Ringsystem C neben elementarem Schwefel als Nebenprodukt¹⁰⁾.

Darstellung des 1.2.4.3.5-Trithiadiborolan-Systems

Die Reaktion zwischen H_2S_2 und BBr_3 verläuft nach der allgemeinen Gleichung (2).



3.5-Dibrom-1.2.4.3.5-trithiadiborolan (1) erhält man dabei in über 90proz. Ausbeute als wasserklare, äußerst hygroskopische Flüssigkeit, wenn das Disulfan zum vorgelegten BBr_3 getropft wird^{10c)}. Im Gegensatz zu der zwischen BX_3 und H_2S reversibel ablaufenden Reaktion liegt hier eine irreversible Umsetzung vor, da die Hälfte aller Sulfanmoleküle offensichtlich zerfällt und nicht mehr im Endprodukt in Erscheinung tritt. Die hohe Bildungstendenz des Fünfrings ließ seine Synthese auch durch die Reaktion der Ringbausteine H_2S und H_2S_2 mit BBr_3 nach Gl. (3) erwarten:



⁷⁾ S. C. *Malhotra*, J. inorg. Chem. **3**, 862 (1964).

⁸⁾ R. H. *Cragg* und M. F. *Lappert*, Organometal. Chem. Rev. **1**, 43 (1966).

⁹⁾ M. *Schmidt* und W. *Siebert*, Angew. Chem. **78**, 607 (1966).

¹⁰⁾ ^{10a)} W. *Siebert*, Dissertat., Univ. Marburg 1965; ^{10b)} M. *Schmidt* und W. *Siebert*, Angew. Chem. **76**, 687 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 637 (1964); ^{10c)} M. *Schmidt* und W. *Siebert*, Z. anorg. allg. Chem. **345**, 87 (1966).

Diese Umsetzung^{10a)} ergibt aber nur Ausbeuten an **1** zwischen 50 und 60%, die somit den alleinigen Reaktionsablauf nach Gl. (3) nicht bestätigen. Sicherlich liegt hier eine Konkurrenz-Reaktion zwischen H_2S und H_2S_2 mit BBr_3 vor, die zugunsten des reaktiveren H_2S_2 irreversibel nach Gl. (2) abläuft.

Die oben formulierte Umsetzung von BBr_3 mit $\text{H}_2\text{S}_{n>1}$ gilt nicht nur für H_2S_2 , sondern läßt sich auch auf die Sulfane H_2S_3 und $\text{H}_2\text{S}_{n\geq 5}$ übertragen. In beiden Fällen tritt mit BBr_3 eine heftige Reaktion unter HBr -Entwicklung ein, die jeweils in etwa 90proz. Ausbeute **1** liefert^{10c)}.

Einfluß der Lewis-Säuren auf Sulfane

Die Bildung des Fünfringes aus den langkettigen Sulfanen ist insofern erstaunlich, als die benötigten Ringbausteine H_2S und H_2S_2 in den eingesetzten Sulfanen H_2S_3 und $\text{H}_2\text{S}_{n\geq 5}$ — wie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigen — nur in geringem Umfang vorhanden sind¹¹⁾. Aus diesen Befunden muß gefolgert werden, daß sich entweder diese Ringbausteine im Verlauf der Umsetzung erst bilden, oder aber daß die Labilität der Sulfane ein Herausbrechen der S—S- bzw. der S-Brücke aus dem Polyschwefelwasserstoff ermöglicht. Für die erste Annahme spricht die katalytische Zersetzung der Sulfane in H_2S und Schwefel durch Lewis-Säuren, die von der Stärke der Lewis-Säure entscheidend abhängt. Im Falle von BBr_3 wird die katalytische Zerfallsreaktion von einer stöchiometrischen Umsetzung überspielt, so daß es unter HBr -Entwicklung zur Ausbildung der Bor-Schwefel-Bindung kommt. Dabei kann dann neben **1** nur elementarer Schwefel als Endprodukt des „Sulfanzerfalls“ nachgewiesen werden.

1 wird nach (2) erhalten, indem das Sulfan zu BBr_3 getropft wird. Bei der umgekehrten Versuchsanordnung (Sulfane werden vorgelegt) beträgt die Ausbeute an **1** nur etwa 30%, da gebildetes **1** das überschüssige Sulfan katalytisch in Schwefel und H_2S zerlegt. Diese Zerfallswirkung kann $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sehr schön an einer CS_2 -Lösung von H_2S_2 verfolgt werden, der ein Tropfen **1** zugesetzt wird.

Welchen Einfluß die unterschiedliche Lewis-Acidität der Bor-Halogen-Verbindungen auf die Sulfane ausübt, soll an einigen Beispielen demonstriert werden. Da die Lewis-Acidität mit der Reaktivität der Bor-Halogen-Bindung gekoppelt ist, sollte man beim Absinken der Reaktivität der B—X-Bindung katalytische Zerfallswirkung auf Sulfane beobachten. In der Tat wird bei Umsetzung der gegenüber BBr_3 schwächeren Lewis-Säure BCl_3 mit H_2S_2 in der Hauptsache Schwefel und H_2S gebildet, der unterhalb -35° mit BCl_3 zu $\text{Cl}_3\text{B}\cdot\text{SH}_2$ zusammentritt. Als Nebenprodukt entsteht 3.5-Dichlor-1.2.4.3.5-trithiadiborolan in 2.5proz. Ausbeute^{10c)}. Bei BCl_3 dominiert also eindeutig die katalytische Zerfallsreaktion vor der stöchiometrischen Umsetzung unter Bildung der B—S-Bindung.

Vom BCl_3 zum BF_3 hin nimmt die Lewis-Acidität soweit ab, daß zwischen BF_3 und den Sulfanmolekülen keinerlei Wechselwirkung mit nachfolgendem Sulfanzerfall $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch feststellbar ist. Dagegen zeigt BJ_3 , die stärkste Lewis-Säure der BX_3 -Reihe, eine zunächst verblüffende Reaktivität. Die Umsetzung mit

¹¹⁾ H. Schmidbaur, M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. 97, 3374 (1964).

Sulfanen führt hier nämlich zur Bildung von J_2 , die als Folge einer Spaltung der S—S-Bindung¹²⁾ durch HJ zu verstehen ist. Somit läuft die Reaktion nicht einheitlich ab und kann deshalb auch nicht zur Synthese von $(JB)_2S_3$ (**12**) herangezogen werden. Die Darstellung von $(JB)_2S_3$ auf dem Umweg eines Halogenaustausches aus **1** und BJ_3 führt wieder zur J_2 -Bildung^{10a)}. Aus diesen Untersuchungen folgt, daß BJ_3 ebenso wie HJ in einer Redox-Reaktion Schwefel-Schwefel-Bindungen unter J_2 -Bildung spalten kann.

Inzwischen wurden verschiedene Oxydationsmittel, u. a. Schwefel, Disulfide und Selen, mit BJ_3 und Organojodboranen umgesetzt und dabei B—S- und B—Se-Verbindungen erhalten^{9, 13, 14)}.

Die abgestufte Reaktivität der einzelnen Borhalogenide BX_3 läßt sich durch Substitution eines Halogens durch einen organischen Rest verändern, wobei der Phenylrest die Reaktivität der B—X-Bindung erhöhen, der negativierende Einfluß der Alkylgruppen sie erniedrigen sollte. Die glatte Bildung von 3,5-Diphenyl-1.2.4.3.5-trithiadiborolan (**2**) aus $C_6H_5BCl_2$ und H_2S_2 bestätigt die Reaktivitätszunahme dieser B—Cl-Bindung gegenüber derjenigen im BCl_3 . Im Dibrom-phenyl-boran hingegen ist die B—Br-Bindung schon so reaktiv, daß selbst mit elementarem Schwefel eine Umsetzung stattfindet^{8,9)}. Deshalb soll hier auf die Reaktion von $C_6H_5BBr_2$ mit Sulfanen nicht eingegangen werden. Substituiert man in BBr_3 ein Br-Atom durch einen Methylrest, so macht sich nur eine geringe Abnahme der Reaktivität gegenüber H_2S_2 bemerkbar. Bei dieser Umsetzung entsteht 3,5-Dimethyl-1.2.4.3.5-trithiadiborolan (**3**) in 73proz. Ausbeute. Dagegen zeigen Dialkylhalogenborane R_2BX nur noch eine geringe Reaktionsbereitschaft¹⁵⁾. So liegt die Reaktivität des Chlor-dibutylborans aufgrund der geringen Ausbeute an $R_2B—S—S—BR_2$ etwa in der Größenordnung der Reaktivität von BCl_3 . Noch weniger reaktiv verhält sich Chlor-diphenylboran gegenüber H_2S_2 ; NMR-spektroskopisch ist keinerlei Zerfallswirkung zu erkennen.



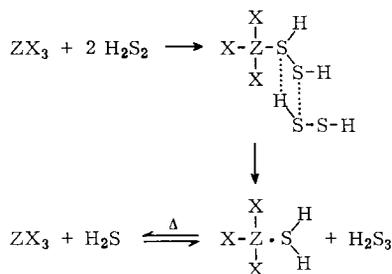
Aus diesen Ergebnissen läßt sich über die Reaktivität der Halogenborane gegenüber Sulfanen folgendes ableiten: Findet eine Wechselwirkung des unbesetzten p-Orbitals des Bors mit den p-Elektronen des α -Schwefelatoms der Sulfane statt, ohne daß dabei HX abgespalten wird, so erfolgt hauptsächlich Sulfanzerfall (Beispiel BCl_3 , **1**). Ist jedoch die Abspaltung von HX möglich, bewirken die Haloborane (Beispiel BBr_3 , CH_3BBr_2 , $C_6H_5BCl_2$) eine Spaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung, wodurch dann das 1.2.4.3.5-Trithiadiborolan-System entsteht. Für den katalytischen Zerfall schlagen wir folgenden Mechanismus vor:

¹²⁾ M. Schmidt und D. Eichelsdörfer, Z. anorg. allg. Chem. **330**, 113 (1964).

¹³⁾ M. Schmidt, W. Siebert und E. Gast, Z. Naturforsch. **22b**, 557 (1967).

¹⁴⁾ M. Schmidt, W. Siebert und F. Rittig, Chem. Ber. **101**, 281 (1968).

¹⁵⁾ E. Gast, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1967.

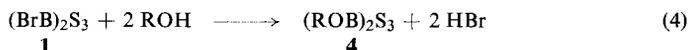


Unter dem Einfluß der Lewis-Säure ZX_3 wird H_2S_n in H_2S und S_{n-1} zerlegt, während der umgekehrte Vorgang mit Lewis-Basen (Y) gelingt: $\text{Y} + \text{H}_2\text{S} + \text{S}_8 \rightarrow (\text{YH})\text{S}_9\text{H}$. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß Sulfane durch Basen leicht zersetzt werden.

Stabilität des Ringsystems

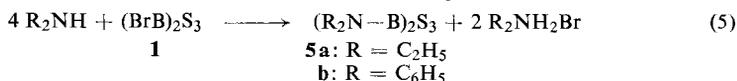
Die hervorstechendste Eigenschaft von **1** ist zweifellos seine hohe thermische Stabilität im Vergleich zum $(\text{BrBS})_3$ -Molekül. Selbst sechsständiges Erhitzen von **1** auf 200° hat keinerlei Zersetzung oder Umwandlung zur Folge, was mit einer Verstärkung der B—S-Bindung durch π -Anteile erklärt werden kann. Falls dies zutrifft, sollte es mit Hilfe geeigneter Substituenten möglich sein, das p_z -Orbital des Bors soweit elektronisch abzusättigen, daß der π -Anteil der B—S-Bindung zurückgedrängt und damit die Stabilität des B_2S_3 -Systems verringert wird. Als Substituenten kommen hierfür Elektronen-Donatoren wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Fluor in Frage.

Zunächst wird über Syntheseveruche für $(\text{ROB})_2\text{S}_3$ (**4**) berichtet. Die Umsetzung nach Gl. (4)



gelingt nicht, da stets Ringspaltung und Polymerbildung auftritt. Der Brom austausch in **1** mittels $\text{B}(\text{OR})_3$ sowie die Einschlebung von Sauerstoff in die CH_3 —B-Bindung führen ebenfalls nicht zur Darstellung von **4**, obwohl diese Umsetzungen beim $(\text{BrBS})_3$ erfolgreich verlaufen¹⁶⁾. Zwar gelingt es bei der Reaktion von H_2S_2 mit $\text{RO}-\text{BCl}_2$, geringe Mengen einer farblosen Flüssigkeit zu isolieren, die sich jedoch bei Raumtemperatur rasch zersetzt. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die primär entstehenden Verbindungen sich unter Spaltung der R—O-Bindung durch die B—S- oder B—Br-Gruppierung in polymere Produkte umlagern¹⁷⁾.

Im Gegensatz zu **4** können Verbindungen $(\text{R}_2\text{N}-\text{B})_2\text{S}_3$ (**5**) nach

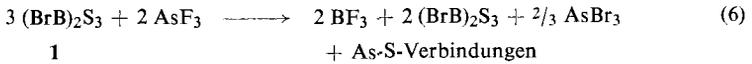


in praktisch quantitativer Ausbeute dargestellt werden. In **5a, b** wird das B_2S_3 -System trotz des Einflusses zweier R_2N -Gruppen in seiner Stabilität nicht beeinflusst.

¹⁶⁾ E. Wiberg und H. Sturm, Z. Naturforsch. **10b**, 108 (1955).

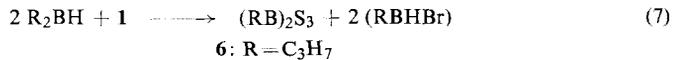
¹⁷⁾ Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Umsetzung von $(\text{BrBS})_3$ mit $\text{B}(\text{OR})_3$ von R. C. Paulis und T. Wartik gemacht (ref. in H. Steinberg, Organoboron Chemistry, Interscience Publishers, New York, London, Sidney 1964).

Da beim Übergang von $(R_2N-B)_2S_3$ zu $(RO-B)_2S_3$ die Stabilitätsgrenze unter Normalbedingungen schon erreicht bzw. überschritten wird, besteht kaum eine Chance zur Darstellung der entsprechenden Fluor-Verbindungen. Es ist deshalb zu erwarten, daß intermediär gebildetes $(FB)_2S_3$ in BF_3 , B_2S_3 und Schwefel zerfällt. Die Umsetzung von **1** mit Arsenotrifluorid nach (6) bestätigt die Instabilität von $(FB)_2S_3$.



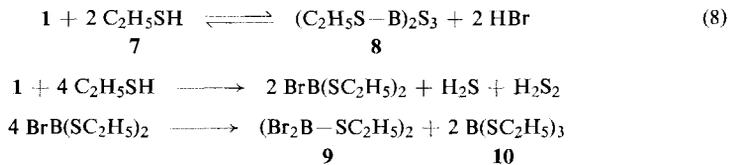
Auch Antimontrifluorid bewirkt eine Zerstörung des Ringsystems im Sinne von Gl. (6).

Trotz erfolgloser Versuche³⁾ zur Darstellung von $(HBS)_3$ sollten Syntheseveruche für Trithiadiborolan, $(HB)_2S_3$, gewisse Chancen haben, da das B_2S_3 -Gerüst eine wesentlich größere thermische Stabilität als das B_3S_3 -Gerüst aufweist. Die bisher zur Reduktion von **1** durchgeführten Versuche verliefen jedoch negativ. $NaBH_4$ und $LiBH_4$ reagieren selbst bei erhöhten Temperaturen nicht mit **1**, $LiAlH_4$ spaltet das Ringsystem dagegen bis zu B_2H_6 , während nach (7) nicht, wie gewünscht, der Wasserstoff, sondern der organische Rest unter Bildung von **6** übertragen wird.

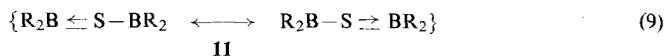


Diboran verhält sich unter den hier angewandten Versuchsbedingungen gegenüber H_2S_2 völlig inaktiv.

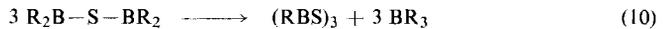
Interessant verläuft die Einwirkung von RSH auf das B_2S_3 -System: Überschüssiges Äthylmercaptan reagiert mit **1** sowohl unter Substitution als auch unter Ringspaltung. Dabei können drei Substanzen (**8–10**) isoliert und identifiziert werden, die sich wahrscheinlich auf folgenden Wegen bilden:



Die Ringspaltung durch RSH zeigt u. a., daß in den entstandenen Verbindungen eine günstigere Absättigung des Elektronendefizits am Bor als in **1** vorliegen muß. Formal kann jedes Bor-Atom in **1** mit 1.5 Schwefelatomen elektronische Wechselwirkungen eingehen, während in **10** dem Boratom drei Schwefelatome zur Verfügung stehen. Diese Gegenüberstellung des B : S-Verhältnisses in den Verbindungen soll nur als qualitative Aussage über die Beständigkeit der Bor-Schwefel-Verbindungen in Bezug auf Umlagerungsreaktionen aufgefaßt werden; daß sie berechtigt ist, zeigen die Stabilitätsverhältnisse der Systeme $R_2B-S-BR_2$ (**11**) und $R_2B-SS-BR_2$. Formal können in **11** beide Boratome mit dem Schwefel ($p \rightarrow p$) π -Wechselwirkungen eingehen, die zur Stabilisierung des Systems beitragen sollten:



Experimente¹⁸⁾ zur Darstellung von **11** zeigen aber, daß eine Umlagerung des intermediär gebildeten Bis-boryl-sulfids nach Gl. (10) eintritt:



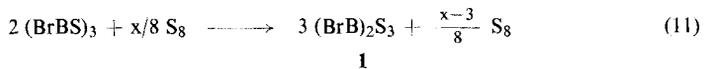
Durch Verwendung elektronenliefernder Reste (z. B. *o*-O-C₆H₄-O-) läßt sich das B-S-B-System jedoch stabilisieren¹⁸⁾. Interessanterweise neigen die entsprechenden Sauerstoff-¹⁹⁾ und Stickstoff-Verbindungen²⁰⁾, R₂B-O-BR₂ und R₂B-NH-BR₂, weniger zur Umlagerung.

Während HCl das Ringsystem (BrBS)₃ in BCl₃ und H₂S spaltet³⁾, tritt bei der Einwirkung von HCl auf **1** Halogenaustausch ein. Auf diesem Wege läßt sich (ClB)₂S₃ in etwa 70proz. Ausbeute darstellen^{10c)}. Jodwasserstoff reagiert mit **1** unter Jodbildung (Spaltung der S-S-Bindung), während sich HBr inaktiv verhält^{10a)}. Für HF ist zu erwarten, daß das Ringsystem bis zu BF₃ abgebaut wird.

Gegenüber H₂O sind alle bisher bekannten Trithiadiborolane empfindlich, es treten je nach Substituent Unterschiede in der Hydrolysegeschwindigkeit auf. **1** setzt sich explosionsartig mit H₂O um, während das weniger elektrophile **5b** nur langsam zerstört wird. Führt man die Hydrolyse des Ringsystems vorsichtig in CS₂ durch, so können die Ringbausteine H₂S und H₂S₂ NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (s. Vers. 11).

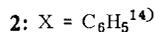
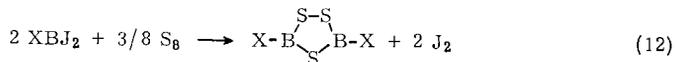
Weitere Darstellungsmethoden für das 1.2.4.3.5-Trithiadiborolan-System

Im Gegensatz zu **1** ist Tribromborsulfol (BrBS)₃ thermisch nicht besonders beständig und zerfällt schon oberhalb 80° rasch in B₂S₃ und BBr₃. Wird diese Zersetzung in Gegenwart von überschüssigem Schwefel als BrB-Acceptor durchgeführt^{10c)}, so



bildet sich **1** in 60proz. Ausbeute nach (11), wodurch dessen Bildungstendenz erneut demonstriert wird.

Eine weitere interessante Darstellungsmethode für das B₂S₃-Ringsystem bietet die Umsetzung von Borjodiden mit Schwefel:



Diese Redoxreaktion zeigt gewisse Ähnlichkeit mit der Umsetzung von CH₂N₂ mit R-S_n-R²¹⁾, die unter Einschubung der CH₂-Gruppe in die S-S-Bindung abläuft. In beiden Fällen liegen sehr reaktionsfreudige Moleküle vor, die energiearme potentielle Abgangsgruppen (J₂ und N₂) besitzen.

¹⁸⁾ E. Gast, Dissertat., Univ. Würzburg 1969.

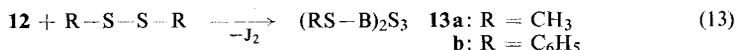
¹⁹⁾ A. B. Burg, J. Amer. chem. Soc. **62**, 2228 (1940).

²⁰⁾ H. Nöth, Z. Naturforsch. **16b**, 618 (1961); H. Nöth und H. Vahrenkamp, J. organomet. Chem. **16**, 357 (1969).

²¹⁾ M. Schmidt und P. Kochendörfer, unveröff. Ergebnisse.

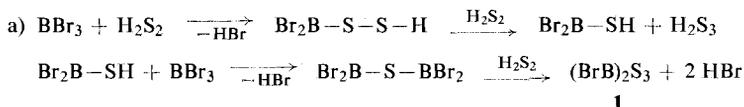
Wird **12** mit überschüssigem BJ_3 auf 90° erhitzt⁹⁾, so erfolgt unter formaler Einschiebung von $\text{B}-\text{J}$ die Bildung des schon bekannten³⁾ Trijodborsulfols, $(\text{JBS})_3$.

Die $\text{B}-\text{J}$ -Bindung in **12** kann ebenfalls mit $\text{S}-\text{S}$ -Gruppen Redoxreaktionen eingehen, wobei mit Dimethyldisulfan bzw. Diphenyldisulfan zwei weitere Derivate des 1.2.4.3.5-Trithiadiborolan-Systems erhalten werden (**13a**, **b**).



Mechanismus der Ringbildung

Die Bildung des B_2S_3 -Systems aus BBr_3 und H_2S_2 kann formal auf mehreren Wegen erfolgen:



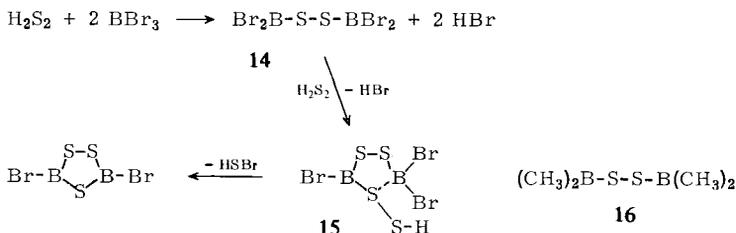
Für diesen Reaktionsablauf spricht die beobachtete katalytische Zersetzung der Sulfane durch Borhalogenide nach



Da jedoch BBr_3 bei stöchiometrischer Umsetzung anfangs in großem Überschuß vorliegt, erscheint der Schritt $\text{Br}_2\text{B}-\text{S}-\text{S}-\text{H} + \text{H}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{Br}_2\text{B}-\text{SH} + \text{H}_2\text{S}_3$ nicht sehr wahrscheinlich.

b) Die Möglichkeit der Bildung des Ringsystems B_2S_4 (**F**) aus H_2S_2 und BBr_3 sowie das intermediäre Auftreten größerer Bor-Schwefel-Ringe bei der Umsetzung von BBr_3 mit $\text{H}_2\text{S}_{n \geq 5}$ ist in Erwägung zu ziehen. Aus den Versuchsergebnissen muß geschlossen werden, daß die Ringe $\text{B}_2\text{S}_{n > 3}$ nicht sehr stabil sein können und deshalb in den B_2S_3 -Ring unter Schwefel-Eliminierung übergehen.

c) Überträgt man die Stabilitätsverhältnisse der Systeme $\text{R}_2\text{BSBR}_2/\text{R}_2\text{BSSBR}_2$ auf die hypothetischen Verbindungen $\text{Br}_2\text{BSBBR}_2/\text{Br}_2\text{BSSBBR}_2$, so sollte auch hier das Disulfansystem energetisch begünstigter sein. Danach ist folgender Reaktionsablauf zu erwarten:



Nach dem NMR-Spektrum sind im System **16** alle Methylprotonen elektronisch äquivalent²²⁾. Es kann also keine merkliche Rotationsbehinderung bei Raumtemperatur in **16** vorliegen. Ähnliches ist nun auch für die postulierte Zwischenstufe **14** zu erwarten, in der der $\text{B}-\text{S}-\text{S}$ -Winkel sicherlich eine Aufweitung (d. h. $> 93^\circ$) erfährt. Liegen in **14** die Atome $\text{B}-\text{S}-\text{S}-\text{B}$ in einer Ebene, so bilden sie ein nach unten offe-

22) M. Schmidt und W. Siebert, unveröff. Ergebnisse.

nes Trapez, das offensichtlich leichter zum Fünfring als zum Sechsring geschlossen werden kann. Aus räumlichen und energetischen Gründen erfolgt im Zwischenprodukt **15** sicherlich eher eine Spaltung der S—S-Bindung als eine Abspaltung von HBr unter Bildung des B₂S₄-Systems und nachfolgendem Austritt eines Schwefelatomes.

Dieses Reaktionsschema läßt sich auch aus folgenden Gründen auf die Umsetzungen mit höheren Sulfanen H₂S_{n>2} übertragen: Bei den Umsetzungen¹⁵⁾ von R₂BBR mit H₂S_{n>2} sowie bei den Redoxreaktionen von R₂BJ mit Schwefel entstehen jeweils die Verbindungen R₂B—S—S—BR₂, jedoch nicht R₂B—S_{n>2}—BR₂. Aufgrund dieser Befunde ist auch bei der Umsetzung von BBr₃ mit H₂S_{n>2} primär Br₂B—S—S—BBr₂ (**14**) zu erwarten, das sich mit weiterem Sulfan zu dem geometrisch günstigen Fünfring umsetzt.

Dem früher formulierten^{10c)} Reaktionsschema (a) ziehen wir heute wegen der ausschließlichen Bildung von R₂B—S—S—BR₂ einen Mechanismus nach (c) vor.

Überlegungen zur Struktur des Ringes

Legt man die geometrischen Verhältnisse der Ringbausteine H₂S, H₂S₂ und BBr₃ zugrunde, so sollte das Trithiadiborolan-System nicht eben sein. Aber sicherlich kann in einer solchen Struktur der vorgegebene Torsionswinkel des H₂S₂ (90°) nur schwer verwirklicht werden, da hier die Abstoßung der Ringatome wegen der relativ geringen Abstände größer als im ebenen Ring sein sollte. Außerdem ist für eine Struktur mit dem S—S-Torsionswinkel 90° eine beträchtliche Winkelverkleinerung am Bor notwendig.

Aus ¹H- und ¹¹B-Kernresonanz-Untersuchungen geht eindeutig hervor, daß beide B-Atome im Ring identisch sind. Das ¹H-NMR-Spektrum von (CH₃B)₂S₃ (**3**) zeigt ein nur etwas verbreitertes Signal, was auf das Kernquadrupol-Moment des Bors zurückzuführen ist. Von den ¹¹B-NMR-Untersuchungen²³⁾ hatten wir außerdem Hinweise auf den Rückbindungseffekt des Schwefels zum Bor erhofft. Die aufgeführten Werte für (XB)₂S₃ unterscheiden sich jedoch nicht wesentlich von den Verschiebungen der entsprechenden Verbindungen (XBS)₃ und XB(SR)₂, so daß eine Abschätzung des (p→p)π-Effektes im Fünfring aufgrund der bisher vorliegenden Ergebnisse noch nicht sinnvoll erscheint.

¹¹B-Kernresonanzdaten von Verbindungen (XB)₂S₃ (Standard BF₃·O(C₂H₅)₂ ext.)

X	CH ₃ ^{a)}	C ₃ H ₇ ^{a)}	C ₆ H ₅ ^{b)}	N(C ₂ H ₅) ₂ ^{b)}	N(C ₆ H ₅) ₂ ^{b)}	SCH ₃ ^{a)}	Cl ^{a)}	Br ^{a)}	J ^{a)}
[ppm]	−70.6	−71.4	−65.9	−44.7	−47.5	−64.0	−60.4	−58.3	−49.0

^{a)} In Substanz, ^{b)} in C₆H₆ vermessen.

Zur weiteren Charakterisierung der Substanzen wurden IR-^{10,24)} und Raman-Spektren²⁴⁾ der Verbindungen (XB)₂S₃ (X = CH₃, Cl, Br, J) aufgenommen, die folgende Absorptionen zeigen:

(CH₃B)₂S₃ (**3**): 3014 w—m, 2814 w—m, 1418 s, 1313 ss, 1107 s, 1063 ss, 979 s, 872 s, 848 s, 778/cm s; ν_{S—S} 479/cm.

(ClB)₂S₃: 1940 w, 1897 w—m, 1772 w, 1356 m—s, 1345 m, 1023 m—s, 1008 s, 989 ss, 958 s, 883 s, 838/cm m—s; ν_{S—S} 450/cm.

²³⁾ Varian HA-100-Kernresonanzspektrometer (32.1 MHz).

²⁴⁾ F. A. Miller, R. E. Sacher und W. Siebert, noch unveröffentlicht.

(BrB)₂S₃ (**1**): 1874 w, 1835 m, 1352 w, 1263 m, 1134 w—m, 1100 w—m, 1003 s, 980 s, 948 m—s, 908 s, 885/cm s; $\nu_{\text{S—S}}$ 436/cm.

(JB)₂S₃ (**12**): $\nu_{\text{S—S}}$ 427/cm.

Theoretisch sollte man anhand der gefundenen Absorptionen zwischen einer ebenen (C_{2v}) und nichtebenen Ringstruktur (C₂) unterscheiden können. Diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen; die bisher erhaltenen Resultate sprechen für eine ebene Ringstruktur*).

Die chemischen Untersuchungen, vor allen Dingen die glatte Bildung des Fünfringes durch Substitutions- und Redox-Reaktionen sowie durch Ringverengung aus (XBS)₃, lassen die Besonderheit des 6 π -Systems erkennen. Wenn auch die bisherigen spektroskopischen Untersuchungen die Frage nach der (p→p) π -Wechselwirkung in B—S-Verbindungen noch offenlassen, so sprechen doch die Stabilitätsverhältnisse der Systeme R₂B—SS—BR₂/R₂B—S—BR₂ sowie (RB)₂S₃/(RBS)₃ dafür, daß in den Bisboryl-disulfanen eine B—S-Bindungsverstärkung vorliegt.

Für die Aufnahme und Diskussion der ¹¹B-NMR-Spektren sind wir Herrn Prof. Dr. H. Nöth, Marburg, für IR-Spektren Herrn R. E. Sacher, Natick, Mass., USA, und für Raman-Spektren Herrn Prof. Dr. F. A. Miller, Mellon Institut, Pittsburgh, USA, zu großem Dank verpflichtet. Die Untersuchungen wurden finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden unter Stickstoff-Atmosphäre und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Bei den Umsetzungen mit Sulfanen ist darauf zu achten, daß die verwendeten Glasgeräte keine rauen Stellen besitzen, da sonst katalytischer Sulfanzerfall auftritt.

Die Schmelzpunkte der Substanzen wurden stets in zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt; die Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol gemessen. Rohsulfan²⁵⁾ und Disulfan²⁶⁾ konnten nach Literaturvorschrift in guten Ausbeuten dargestellt werden. BCl₃ und BBr₃ sind Handelsprodukte. BJ₃ kann nach LiBH₄ + 4 J₂ → LiJ + 4 HJ + BJ₃ synthetisiert werden²⁷⁾. Durch Umsetzung von SnR₄ mit BX₃ gelangt man zu den substituierten Halogenboranen R—BX₂²⁸⁾.

1) 3,5-Diphenyl-1.2.4.3.5-trithiadiborolan, (C₆H₅B)₂S₃ (**2**): Zu einer Lösung von 6.0 g C₆H₅BCl₂ (38 mMol) in 40 ccm CS₂ werden langsam 2.5 g H₂S₂ (38 mMol) in 20 ccm CS₂ gegeben. Die Lösung färbt sich nach einiger Zeit gelb. Nach etwa 20 Stdn. kristallisieren schuppenförmige Kristalle aus, die sich beim Einengen der Lösung vermehren. Ausb. 2.8 g (50%), Schmp. 118—119°.

C₁₂H₁₀B₂S₃ (271.8) Ber. C 52.98 H 3.67 B 8.0 S 35.3

Gef. C 53.27 H 3.4 B 8.2 S 34.9 Mol.-Gew. 264

Die Hydrolyse von **2** führt zu Triphenylboroxin (C₆H₅BO)₃, Schmp. 221—223° (Lit.²⁹⁾: 214—216°).

*) Die entsprechende Sauerstoffverbindung, (HB)₂O₃, hat C_{2v}-Symmetrie (F. A. Grimm und R. F. Porter, Inorg. Chem. **8**, 731 (1969)).

²⁵⁾ F. Fehér und E. Heuser, Z. anorg. Chem. **255**, 185 (1947).

²⁶⁾ F. Fehér, W. Laue und G. Winkhaus, Z. anorg. allg. Chem. **288**, 113 (1956).

²⁷⁾ T. Renner, Angew. Chem. **69**, 478 (1957).

²⁸⁾ H. Nöth und P. Fritz, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 297 (1963).

²⁹⁾ M. F. Lappert, Chem. Reviews **56**, 1005 (1956).

2) *3,5-Dimethyl-1.2.4.3.5-trithiadiborolan*, $(CH_3B)_2S_3$ (**3**): Zu 3.5 g CH_3BBr_2 (19 mMol) in 20 ccm CS_2 werden 1.3 g H_2S_2 (20 mMol) in 20 ccm CS_2 gegeben. Nach 15 Stdn. wird CS_2 abdestilliert und die Substanz i. Wasserstrahlvak. isoliert. Ausb. 0.80 g (73%), Sdp.₁₂ 53–54°.

$C_2H_6B_2S_3$ (147.8) Ber. C 16.2 H 4.1 B 14.6 S 65.1

Gef. C 16.5 H 4.0 B 14.4 S 62.2 Mol.-Gew. 160

3) *Versuch zur Darstellung von $(CH_3OB)_2S_3$ (**4**, R = CH_3)*: 5.6 g **1** (20 mMol) in 5 ccm CS_2 werden mit 10 ccm $B(OCH_3)_3$ versetzt. Beim Erwärmen auf 50° bildet sich eine feine Trübung. Nach 2 Stdn. werden alle flüchtigen Bestandteile i. Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand nochmals mit 10 ccm $B(OCH_3)_3$ versetzt. Nach 15 Stdn. wird aufgearbeitet. Beim Destillieren der Reaktionsprodukte i. Ölpumpenvak. tritt eine starke Blasenbildung und Zersetzung auf. Es kann keine definierte Verbindung erhalten werden. Analyse des gelben Rückstandes:

Gef. C 7.7 H 2.0 S 55.8 Br --; C : B : S : O = 1 : 2 : 2.5 : 2

4) *3,5-Bis-diäthylamino-1.2.4.3.5-trithiadiborolan*, $[(C_2H_5)_2NB]_2S_3$ (**5a**): 2.8 g **1** (10 mMol) in 50 ccm Pentan werden langsam mit einer Lösung von 2.9 g *Diäthylamin* (40 mMol) in 50 ccm Pentan versetzt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus; die Lösung färbt sich schwach gelb. Nach 15 Stdn. wird filtriert, Pentan abgezogen und der krist. Rückstand destilliert. Ausb. 2.6 g (quantitat.), Sdp._{0.1} 108–110°, Schmp. 30–32°.

$C_8H_{20}B_2N_2S_3$ (261.8) Ber. C 36.7 H 7.64 B 8.2 N 10.7 S 36.7

Gef. C 36.8 H 7.88 B 8.6 N 10.1 S 36.8 Mol.-Gew. 260

5) *3,5-Bis-diphenylamino-1.2.4.3.5-trithiadiborolan*, $[(C_6H_5)_2NB]_2S_3$ (**5b**): 2.8 g **1** (10 mMol) in 50 ccm Benzol werden langsam mit einer Lösung von 6.8 g *Diphenylamin* (40 mMol) versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **5a**; die filzige Substanz wird aus Benzol/Pentan umkristallisiert. Ausb. 4.5 g (quantitat.), Schmp. 165–167°.

$C_{24}H_{20}B_2N_2S_3$ (453.8) Ber. C 63.2 H 4.4 B 4.8 N 6.1

Gef. C 62.8 H 5.4 B 5.0 N 5.9 Mol.-Gew. 438

6) *3,5-Dipropyl-1.2.4.3.5-trithiadiborolan* (**6**, R = C_3H_7): 5.5 g **1** (20 mMol) werden mit 3.9 g $(C_3H_7)_2BH$ (40 mMol) 24 Stdn. bei Raumtemp. unter N_2 gerührt. Schon nach kurzer Zeit bildet sich ein weißes Produkt, dessen Menge bis zur Unterbrechung der Reaktion nur geringfügig zunimmt. Im Ölpumpenvak. werden die flüchtigen Anteile (C_3H_7BHBr) abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb. 1.9 g (46.7%) **6**, Sdp._{0.1} 63–64°.

$C_6H_{14}B_2S_3$ (203.8) Ber. C 35.35 H 6.90 B 10.6 S 47.19

Gef. C 34.50 H 6.81 B 10.5 S 46.6 Mol.-Gew. 191

1.6 g **1** wurden zurückgewonnen. Neben **6** entsteht nach Gl. (7) bei der Umsetzung noch C_3H_7BHBr (Ausb. 4.1 g; Ber. Br 58.9, Gef. Br 55.0). Die Konstitution des weißen Produktes (0.5 g, Gef. C 14.9 H 4.81) ist nicht bekannt.

7) *Umsetzung von **1** mit Äthylmercaptan*: 11.2 g **1** (40 mMol) in 50 ccm CS_2 werden mit 5 g C_2H_5SH **7** (80 mMol) versetzt. Es tritt nur schwache HBr -Entwicklung auf; ein Teil des Äthylmercaptans entweicht. Deshalb wird nach je 24 Stdn. erneut 1 ccm Mercaptan zugegeben. Nach 5 Tagen enthält die Lösung immer noch Bromid. Daraufhin wird 8 Stdn. lang unter Rückfluß erhitzt und anschließend destillativ aufgearbeitet: Es werden 4 Fraktionen (I–IV) erhalten.

I: Sdp.₁₂ 61–63°. Gef. B 4.8 Br 16.8 S 33.2.

II: 2.2.4.4-Tetrabrom-1.3-diäthyl-1.3.2.4-dithiadiboretan, $(C_2H_5SBBBr_2)_2$ (**9**): Sdp._{0.1} 43–46°, Schmp. 108° (Lit.³⁰): 112.3°).

$C_4H_{10}B_2Br_4S_2$ Ber. Br 69.0 Gef. Br 68.8

III: Trithioborsäure-triäthylester, $B(SC_2H_5)_3$ (**10**): Sdp._{0.1} 86–87° (Lit.³¹): 88°/0.7 Torr).

$C_6H_{15}BS_3$ (194.0) Ber. B 5.6 S 49.5 Gef. B 6.0 S 48.5 Mol.-Gew. 180

IV: 3.5-Bis-äthylmercapto-1.2.4.3.5-trithiadiborolan, $(C_2H_5SB)_2S_3$ (**8**): Sdp._{0.1} 103–105°, Schmp. 49–51°.

$C_4H_{10}B_2S_5$ (239.9) Ber. C 20.0 H 4.1 S 66.8

Gef. C 21.9 H 3.9 S 66.5 Mol.-Gew. 250

8) 3.5-Dijod-1.2.4.3.5-trithiadiborolan (**12**): 33.2 g BJ_3 (84 mMol) in 60 ccm CS_2 werden mit 4.03 g Schwefel (126 mMol) versetzt. Unter schwachem Erwärmen der Lösung tritt Jodbildung auf. Nach 20 Stdn. wird das Lösungsmittel abdestilliert und das gebildete Jod i. Ölpumpenvak. bei 50° Badtemp. sublimiert. Geringe Mengen von BJ_3 und **12** sublimieren ebenfalls in die Kühlfalle. Nachdem sämtliches Jod entfernt ist, kann **12** durch Destillation isoliert werden. Ausb. 12.7 g (82%), Sdp._{0.15} 83–85°, Schmp. 26–27°.

$B_2J_2S_3$ (371.6) Ber. J 68.3 S 25.8 Gef. J 67.8 S 25.4

9) 3.5-Bis-methylmercapto-1.2.4.3.5-trithiadiborolan (**13a**): 7.4 g **12** (20 mMol) in 30 ccm CS_2 werden mit 1.9 g CH_3SSCH_3 (20 mMol) versetzt. In exothermer Reaktion wird Jod gebildet. Nach 20 Stdn. wird CS_2 abdestilliert, das Jod i. Ölpumpenvak. entfernt und **13a** als schwach gelbgefärbte Substanz isoliert. Ausb. 3.4 g (80%), Sdp._{0.1} 73–74°, Schmp. 30–31°.

$C_2H_6B_2S_5$ (211.9) Ber. C 11.32 H 2.83 S 75.6

Gef. C 11.57 H 3.42 S 75.1 Mol.-Gew. 205

10) 3.5-Bis-phenylmercapto-1.2.4.3.5-trithiadiborolan (**13b**): Zu 12.7 g **12** (34 mMol) in 50 ccm CS_2 werden 7.4 g $C_6H_5SSC_6H_5$ (34 mMol) gegeben. Nach Aufarbeitung wie vorstehend wird ein schwach gelbes Öl erhalten. Ausb. 9.7 g (85%), Sdp._{0.1} 207–209°.

$C_{12}H_{10}B_2S_5$ (335.9) Ber. C 42.8 H 2.9 S 47.7

Gef. C 43.6 H 3.5 S 47.1 Mol.-Gew. 310

11) Hydrolyse von **13b**: Zu 2.0 g **13b** in 5 ccm CS_2 wird unter Kühlung tropfenweise Wasser gegeben und geschüttelt. Es tritt sofort Hydrolyse zu Borsäure, C_6H_5SH , H_2S und H_2S_2 ein. 1H -NMR-spektroskopisch werden folgende Signale identifiziert³²): H_2S 0.81, H_2S_2 2.75, C_6H_5SH 3.41 und 7.16 (gemessen in δ (ppm), TMS ext. Standard, Varian A 60).

³⁰) J. Goubeau und H. Wittmeier, Z. anorg. allg. Chem. **270**, 16 (1952).

³¹) J. Brault und J. M. Lalancette, Canad. J. Chem. **42**, 2093 (1964).

³²) H. Schmidbaur, M. Schmidt und W. Siebert, Chem. Ber. **97**, 3374 (1964).