

REDOX-UNTERSUCHUNGEN AN JODBORANEN V*. SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN VON THIOBORANEN $(RS)_nBX_{3-n}$

WALTER SIEBERT, FALK R. RITTIG UND MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Dezember 1969)

SUMMARY

The redox reaction between iodoboranes and disulfanes leads to thioboranes of the composition $RSBX_2$, $(RS)_2BX$ and $(RS)_3B$ in very good yields. The compounds of the type $RSBX_2$ show different thermal and hydrolytical stability and degree of association depending on the substituents R and X.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Redox-Reaktion zwischen Jodboranen und Disulfanen führt in sehr guten Ausbeuten zu Thioboranen der Formeln $RSBX_2$, $(RS)_2BX$ und $(RS)_3B$. Verbindungen des Typs $RSBX_2$ zeigen in Abhängigkeit von den Substituenten R und X verschiedenes Verhalten hinsichtlich der hydrolytischen und thermischen Stabilität sowie des Assoziationsgrades.

EINLEITUNG

Von allen Halogenboranen zeichnen sich die Jodborane durch eine aussergewöhnliche Reaktivität aus, die auf die schwache B-J-Bindung (ungefähr 70 kcal/Mol) sowie auf die damit gekoppelte relativ hohe Lewisacidität des Bors zurückzuführen ist. Neben den schon bekannten Substitutions- und Einschleppungsreaktionen sowie der Donor-Acceptor- und Boroniumsalz-Bildung vermögen Jodborane mit zahlreichen nucleophilen Agentien Redox-Reaktionen nach folgendem Schema einzugehen:



Dieses Reaktionsprinzip liess sich bisher zur Synthese von Bor-Schwefel¹, Bor-Selen², Bor-Sauerstoff³ und Bor-Kohlenstoff-Verbindungen⁴ vorteilhaft anwenden und führte so zur Darstellung neuer Verbindungsklassen. Im folgenden soll über die Synthese von Thioboranen der Zusammensetzung $RSBX_2$, $(RS)_2BX$ und $(RS)_3B$ nach diesem Redox-Prinzip berichtet werden.

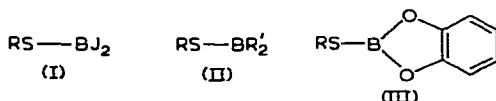
* Für IV. Mitteilung siehe Ref. 6.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

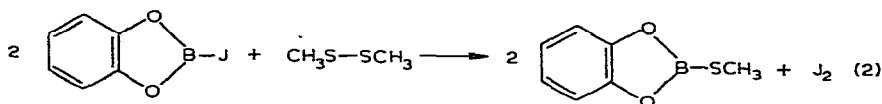
Von den in der Literatur⁵ beschriebenen Reaktionswegen zur präparativen Darstellung von Thioboranen ergeben nur einige zufriedenstellende Ergebnisse. Die Ursache für die in vielen Fällen mässigen Ausbeuten liegen teils in der geringen Reaktivität der Reaktanten, teils in der notwendigen heterogenen Reaktionsführung begründet. Derartige Nachteile treten bei den Umsetzungen von Jodboranen mit Disulfanen nicht auf, da diese irreversiblen Reaktionen nahezu quantitativ in kurzer Zeit unter Bildung von elementarem Jod ablaufen. Die hier diskutierten Untersuchungen sollen in erster Linie die synthetischen Möglichkeiten dieses Redox-Prinzipes aufzeigen, bei dem ohne Schwierigkeiten Ausbeuten von über 80% erhalten werden. Sicherlich lassen sich durch Optimierung der Reaktionsbedingungen noch günstigere Ergebnisse bei diesen bevorzugt mit Dimethyl- und Diphenyldisulfan durchgeführten Umsetzungen erzielen.

Monothioborane, RS-BX₂

Von den möglichen Verbindungsklassen RSBX₂ werden hier die Systeme behandelt, bei denen X=J (I), Alkyl bzw. Aryl (II) oder einen bifunktionellen Substituenten (III) bedeutet.



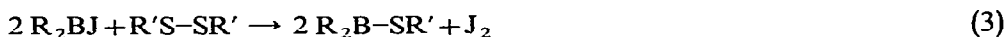
Die Fähigkeit der Jodborane, JBX₂, Disulfane zu reduzieren, hängt von der Natur der Substituenten am Bor ab. Diese haben nämlich entscheidenden Einfluss auf die Lewisacidität des Borans, die—qualitativ betrachtet—der Geschwindigkeit der Jodbildung in diesen Redox-Reaktionen proportional zu sein scheint. Je stärker das unbesetzte p_z-Orbital des Bors durch Substituenten in Anspruch genommen wird, um so schwächer muss sich dessen elektrophiler Angriff auf das Disulfanmolekül auswirken. Die Basizität der Disulfane übt natürlich einen ebenso wichtigen Einfluss auf die Redox-Reaktionen aus, wobei die stärker nucleophilen Dialkyldisulfane erwartungsgemäss rascher als die Diaryldisulfane reagieren. Selbst wenn das Bor zwei Sauerstoffatome als kovalente Bindungspartner besitzt, lässt sich immer noch eine exotherme Umsetzung mit Dimethyldisulfan feststellen, wie an folgendem Beispiel gezeigt werden soll:



Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt das Reaktionsprodukt ein schmales Aromatenmultiplett (AA', BB') sowie ein scharfes CH₃-Signal, dessen chemische Verschiebung -2.32 ppm beträgt. Die relativ hohe Abschirmung der Methylgruppe kann als Hinweis für das Fehlen von (p→p)π-Anteilen in der B-S-Bindung gewertet werden.

Bei den Umsetzungen von Dialkyl- bzw. Diaryljodboranen mit Dialkyl- und Diaryldisulfanen machen sich beträchtliche Reaktionsunterschiede bemerkbar, wobei die Dialkyljodborane mit Dialkyldisulfanen wesentlich rascher reagieren als die

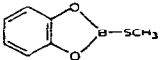
entsprechenden Arylverbindungen.



Ausbeuten und physikalische Daten dieser monomeren, zum Teil schon auf anderem Wege dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Wenn die in Gl. (2) formulierte Verbindung *o*-C₆H₄O₂B-J ein Jodboran mit relativ schwachem Lewissäurecharakter darstellt, so darf das Jodboran J₂B-J als die

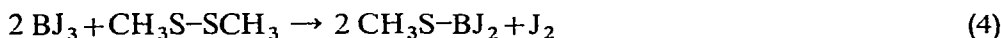
TABELLE 1
PHYSIKALISCHE DATEN VON RSBX₂-VERBINDUNGEN

Produkt	Sdp. [°C (mm)]	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Ref.
(C ₄ H ₉) ₂ B-SCH ₃	27 (1)		72	7
(C ₆ H ₅) ₂ B-SCH ₃	109-111 (0.1)		81	6
(C ₄ H ₉) ₂ B-SC ₆ H ₅	112-114 (0.1)		94	7
(C ₆ H ₅) ₂ B-SC ₆ H ₅		95-98	88	6
J ₂ B-SCH ₃	~ 220	148-149	94	
J ₂ B-SC ₄ H ₉	70-71 (0.1) (Zers.) [*]		80	
J ₂ B-SC ₆ H ₅	90-91 (0.1) (Zers.)		87	
	53 (0.1)	26-17	80	

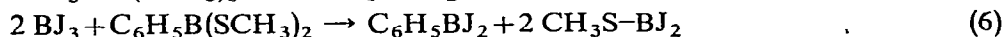
stärkste und damit reaktivste Lewissäure der Haloborane betrachtet werden. Deshalb sollte die Reaktion zwischen BJ₃ und Disulfanen ohne Schwierigkeiten zum RS-BJ₂-System führen, das hinsichtlich seiner Struktur und Stabilität in Abhängigkeit vom Substituenten R Besonderheiten erwarten liess.

Aus Untersuchungen⁸ über Verbindungen des Typs R_nX'-BY'₂ (X' = O, N, S; Y' = F, Cl, Br, J) geht nämlich hervor, dass diese Substanzen immer dann als Dimere auftreten, wenn das Halogenatom eindeutig die grössere Elektronegativität (nach Pauling) als das Element der Gruppe R_nX' besitzt. Sind dagegen beide Elemente gleich elektronegativer bzw. ist die R_nX'-Gruppe die elektronegativere, so nimmt die Dimerisierungstendenz und gleichzeitig die thermische Stabilität der Verbindung ab. Auf Grund dieses empirisch gefundenen Zusammenhanges wurde angenommen, dass die Verbindung CH₃S-BJ₂ instabil sei und deshalb leicht unter Abspaltung von Methyljodid zerfallen sollte⁸.

Wir haben CH₃S-BJ₂ mit Hilfe der Redox-Reaktion:



sowie durch Ligandenaustausch nach:



in nahezu quantitativen Ausbeuten darstellen können. Unter den gewählten Versuchsbedingungen wurde bei der Synthese keine Zerfallstendenz der Substanz beobachtet. Im Gegensatz dazu neigen die hydrolytisch empfindlichen (Butylthio)- bzw. (Phenylthio)dijodborane zur Umlagerung, die bei erhöhter Temperatur rasch nach

folgender Gleichung abläuft:



Struktur und Stabilität von RS-BJ₂-Verbindungen

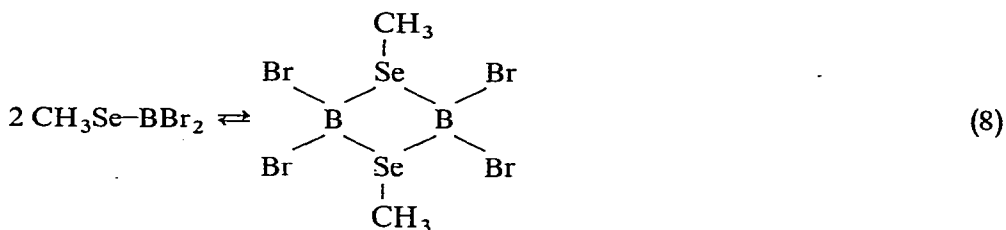
Bei der Darstellung von CH₃S-BJ₂ durch die stark exotherme Redox-Reaktion nach Gl. (4) wird eine farblose Verbindung der erwarteten Zusammensetzung erhalten, die sich hydrolytisch und thermisch als recht stabil erweist. Sie kann im Gegensatz zu den bisher bekannten Bor-Schwefel- bzw. Bor-Jod-Verbindungen an feuchter Luft gefahrlos gehandhabt werden. Selbst längeres Erhitzen in Säuren oder alkalischer Peroxidlösung verursacht keinerlei Zersetzung, da die Verbindung offensichtlich wegen ihrer extrem geringen Löslichkeit in diesen Medien nicht angegriffen werden kann. Dagegen tritt in Dimethylsulfoxid sehr bald Jodbildung und Zersetzung des Moleküls auf. (Stöchiometrische Umsetzung von DMSO mit Dijodphenylboran führt in glatter Reaktion unter Jodabscheidung zu Triphenylboroxol und Dimethylsulfan³.)

Überraschenderweise zeigen dagegen Produkte, die unter Kühlung nach Gl. (5) dargestellt wurden, eine beachtliche Feuchtigkeitsempfindlichkeit. Ein Teil der äusserlich einheitlich aussehenden Probe setzt sich sehr heftig mit Alkohol unter HJ- und CH₃SH-Entwicklung um, während prächtig ausgebildete Kristalle zurückbleiben. Diese Kristalle erweisen sich als identisch mit dem nach Gl. (4) hergestelltem Produkt, da sie den gleichem Schmelzpunkt (Schmp.: 148–149°) sowie keinerlei Depression des Mischschmelzpunktes zeigen. Ebenfalls bei 148–149° schmilzt die oben erwähnte, hydrolytisch empfindliche Probe, wenn langsam auf 150° erhitzt wird. Bei raschem Aufheizen wird jedoch ein Teil der Substanz zwischen 60–70° flüssig, um zwischen 80 und 90° wieder fest zu werden. Diese Beobachtung deutet auf eine Umwandlung der Substanz vom hydrolytisch empfindlichen Monomeren CH₃S-BJ₂ in das recht stabile Dimere hin. Dieses Verhalten der Verbindung wird durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen sowie die weiter unten noch zu besprechenden ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen bewiesen. Molekulargewichtsbestimmungen verschiedener Proben ergeben Werte, die zwischen dem Monomeren und Dimeren liegen, d.h., es muss ein Substanzgemisch vorgelegen haben.

In diesem Zusammenhang ist interessant, dass die Verbindung (CH₃S-BX₂)_n im Fall X = Cl vollständig dimerisiert ist, während bei X = Br immerhin schon 20% Monomeres gefunden wurde⁸. Auf Grund der unvollständigen Dimerisierung von CH₃S-BBr₂ sowie wegen der gleichen Elektronegativität von Schwefel und Jod wurde gefolgert, dass CH₃S-BJ₂ keine Tendenz zur Dimerisierung zeigen sondern leicht unter CH₃J-Bildung zerfallen sollte. Unsere Ergebnisse widerlegen solche Überlegungen sowohl hinsichtlich der Stabilität als auch der Assoziation von CH₃S-BJ₂.

Das Vorliegen des Monomeren lässt sich ¹H-NMR-spektroskopisch sehr einfach nachweisen. Eine hydrolytisch empfindliche Probe zeigt nämlich in CS₂-Lösung für die CH₃S-Gruppe ein scharfes Singulett bei –2.73 ppm sowie ein breites Signal, dessen Zentrum bei etwa –3.1 ppm liegt. Auffallend ist hier die ungewöhnliche Breite des Signals von etwa 0.5 ppm. An der Selenverbindung CH₃Se-BBr₂ wurde dieses Phänomen schon eingehend mit Hilfe von Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie untersucht⁹. Es konnte festgestellt werden, dass bei fallender Temperatur das Signal der monomeren CH₃Se-BBr₂-Verbindung langsam verschwindet und in das "Multipllett"

übergeht, das heisst, es liegt hier ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Monomeren und Dimeren vor:



Beim $\text{CH}_3\text{S-BJ}_2$ -System nimmt dagegen die Intensität des Singulett mit steigender Temperatur laufend ab, während sich das breite Signal vergrössert. Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn die frisch dargestellte Verbindung in CS_2 aufbewahrt wird. Nach etwa hundert Stunden hat sich das Monomere vollständig in das Dimere umgewandelt, das teilweise aus der Lösung auskristallisiert. Tabelle 2 gibt einige der gefundenen Monomeren/Dimeren-Verhältnisse in Abhängigkeit von der Temperatur wieder.

TABELLE 2

ABHÄNGIGKEIT DER ASSOZIATION VON $\text{CH}_3\text{S-BJ}_2$ VON DER TEMPERATUR

Temp. (°C)	Reaktionsdauer (Min)	Dimeres (%)
20	120	13
50	10	46
160	10	53
210	30	97

Durch Erhitzen der Substanz auf 210° wandelt sich das Monomere nahezu vollständig in das Dimere um. Dieser Befund lässt sich nur so deuten, dass aus sterischen Gründen die thermodynamisch begünstigte Dimerisierung erst bei genügend hoher Temperatur ($>200^\circ$) schnell eintritt. Dabei zerfällt ein geringer Teil der Substanz ($\sim 2\%$, NMR-spektroskopisch bestimmt) unter Bildung von Methyljodid und Tris(jodborthiin), $(\text{JBS})_3$.



Der Reaktionsablauf nach Gl. (9) zum Tris(jodborthiin) erscheint wahrscheinlich, da $(\text{JBS})_3$ unter den angewandten Versuchsbedingungen stabil ist und keinerlei Neigung zum Zerfall in B_2S_3 und BJ_3 zeigt.

Die NMR-spektroskopisch gesicherten Befunde an der Jodverbindung treten weder bei dem Chlor- noch bei dem Bromderivat auf, obwohl die Bromverbindung ja nur zu 80% dimer vorliegen soll. In Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen für die Verbindungen aufgeführt.

Interessanterweise zeigt die Chlorverbindung bei -2.50 ppm noch ein breites "Multipllett" geringer Intensität, das eventuell vom trimeren Produkt herrühren könnte.

Die ungewöhnliche Signalbreite der $(\text{CH}_3\text{S-BX}_2)_2$ -Verbindungen führen wir auf die Inversion am pyramidalen Schwefelatom zurück, welche sicherlich durch

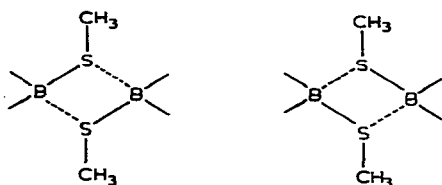
TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN^a DER VERBINDUNGEN $\text{CH}_3\text{S-BX}_2$

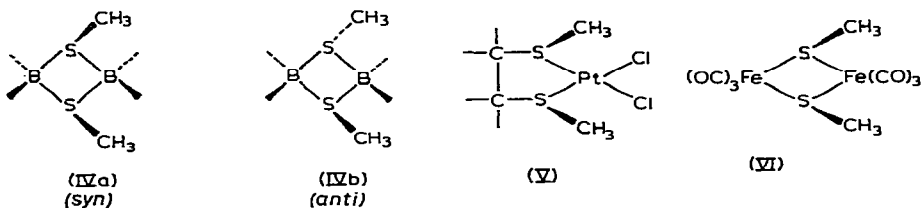
Verbindung	Monomeres	Dimeres
$(\text{CH}_3\text{S-BF}_2)^b$		
$\text{CH}_3\text{S-BCl}_2$		-2.76 (20 Hz) ^c
$\text{CH}_3\text{S-BBr}_2$		-2.93 (22 Hz)
$\text{CH}_3\text{S-BJ}_2$	-2.73	-3.12 (30 Hz)

^a In ppm gegen ext. TMS; gesättigte CS_2 -Lösung, Varian A60. ^b Diese Verbindung konnte bisher nicht dargestellt werden²². ^c Basisbreite des Signals.

rasches Lösen und Knüpfen der B-S-Bindung im planaren Vierring nach



erleichtert wird. Bei genügend tiefer Temperatur sollte sich die Inversion am Schwefel einfrieren lassen, wodurch *syn/anti*-Isomere entstehen. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an $(\text{CH}_3\text{S-BJ}_2)_2$ in Schwefelkohlenstoff liessen bis -60° eine starke Veränderung des Signals erkennen, die sich durch Abnahme der Basisbreite unter gleichzeitiger Zunahme der Signalthöhe mit fallender Temperatur bemerkbar machte.

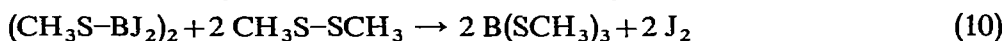


In der Literatur gibt es einige Beispiele für das Vorliegen von *syn/anti*-Isomeren, die sich im Falle der Pt-Verbindung (V) NMR-spektroskopisch durch das Auftreten von zwei "Triplets" (Singulett + Dublett, letzteres wird durch ¹⁹⁵Pt hervorgerufen) nachweisen lassen¹⁰. Die Koaleszenz-Temperatur für diese Verbindung liegt etwa bei 95° . Bei der strukturell mit (IV) verwandten (Methylthio)eisen-carbonyl-Verbindung (VI) lassen sich sogar die Isomeren isolieren¹¹.

Dimethyl(methylthio)aluminium, $\text{CH}_3\text{S-Al}(\text{CH}_3)_2$, bildet lineare Polymere, in denen der Schwefel pyramidal hybridisiert vorliegt¹². Diese in Toluol dimere Verbindung zeigt bei 44° ein Signal für die CH_3S -Gruppe, das sich beim Abkühlen auf 0° verbreitert. Als Erklärung wurde ein gehinderter Austausch zwischen "*cis*" und "*trans*" angenommen.

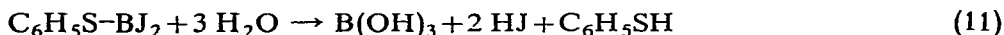
Die chemische Reaktivität von $(\text{CH}_3\text{S-BJ}_2)_2$ ist nicht besonders gross. Durch

Oxidantien wie Dimethylsulfoxid oder durch Dimethyldisulfan nach:

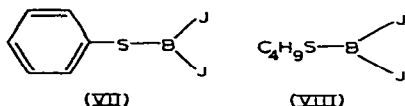


kann die B-J-Bindung aber noch gelöst werden.

Im Gegensatz zum $\text{CH}_3\text{S}-\text{BJ}_2$ liegen die ebenfalls nach Gl. (4) dargestellten Phenylthio- und Butylthioderivate (VII), (VIII) monomer vor und erweisen sich deshalb auch als äusserst reaktiv. So verläuft die Hydrolyse von (VII) sehr heftig zu Borsäure und Thiophenol:



während die Redox-Reaktion mit Disulfanen $\text{R}'\text{S}-\text{SR}'$ nach Gl. (10) zu den entsprechenden $\text{RS}-\text{B}(\text{SR}')_2$ -Verbindungen führt, die im Fall $\text{R} \neq \text{R}'$ rasch symmetrisieren^{1,3}.



Aus sterischen und elektronischen Gründen kann offensichtlich bei Raumtemperatur keine Dimerisierung von (VII) und (VIII) erfolgen, während sich bei höherer Temperatur die in Gl. (7) beschriebene Umlagerung bemerkbar macht.

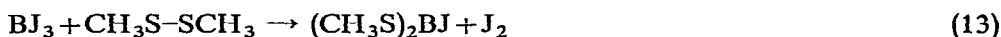
Wenn wir die von Goubeau⁸ aufgefundene empirische Beziehung zwischen der Elektronegativität der Substituenten und dem Assoziationsgrad des Moleküls auf die Verbindungen (VII) und (VIII) anwenden, so sollte die Elektronegativität der $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ - bzw. $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ -Gruppe grösser als die des CH_3S -Substituenten sein. Die daraus resultierende schwächere B-S-Bindung steht im Einklang mit der durch das Experiment gefundenen thermischen Instabilität der Verbindungen (VII) und (VIII).

Dithioborane $(\text{RS})_2\text{BX}$

Die zu dieser Verbindungsklasse gehörenden Substanzen zeichnen sich mit Ausnahme von $\text{X}=\text{Alkyl}$ oder Aryl durch thermische Instabilität aus, die zu einem Zerfall führt, der mehr oder weniger schnell unter Symmetrisierung nach folgender Gleichung abläuft:

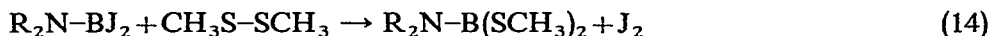


Durch Entfernen einer der entstehenden Komponenten wird der Ligandenaustausch wesentlich begünstigt. Goubeau *et al.* haben erstmals diese Umlagerung an den Systemen $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{BCl}$ und $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{BBr}$ festgestellt⁸. Es war deshalb auch nur eine geringe Stabilität für die $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{BJ}$ -Verbindung zu erwarten, die wir mit Hilfe der folgenden Redox-Reaktion darstellen:



Wenn diese Umsetzung unter schonenden Bedingungen durchgeführt wird, kann die Verbindung in Lösung NMR-spektroskopisch rein erhalten werden. Beim Versuch der destillativen Aufarbeitung tritt jedoch teilweise die oben skizzierte Umlagerung ein, so dass die dargestellten Proben stets zwei NMR-Signale [für $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ und $\text{JB}(\text{SCH}_3)_2$] ergeben. Die Ursache für diese Umlagerungstendenz muss in der leichten Ausbildung eines dimeren Übergangszustandes liegen, aus dem heraus der Liganden-

austausch erfolgt. Deshalb sollten Substituenten, die ein freies Elektronenpaar zur Verfügung stellen können, die Umlagerung begünstigen. Als geeigneten Substituenten, der diese Bedingungen erfüllt, untersuchten wir die R_2N -Gruppe an den Systemen Et_2N-BJ_2 und $(C_6H_5)_2N-BJ_2$. Beide Substanzen setzen sich in exothermer Reaktion mit Dimethyldisulfan nach folgender Gleichung um:



Nach Entfernen des Jods mit Triphenylphosphin {Bildung von $[(C_6H_5)_3PJ]J_3$ } konnte im Falle von $R = \text{Äthyl}$ unter schonenden Bedingungen ($Sdp_{0.1}$: $29-31^\circ$) eine Flüssigkeit erhalten werden, die sich jedoch NMR-spektroskopisch als Substanzgemisch erwies. Zwei Quartetts und Triplets verschiedener Intensitäten sowie drei CH_3S -Signale beweisen eine teilweise Umlagerung der primär gebildeten Substanz in $(R_2N)_2B-SCH_3$ und $B(SCH_3)_3$. Auch bei der analogen Diphenylaminoverbindung wurde die Bildung von $B(SCH_3)_3$ durch Isolierung und NMR-spektroskopische Identifizierung nachgewiesen. Diese Ergebnisse bestätigen die zuvor geäußerte Vermutung, dass die Umlagerung von der leichten Ausbildung eines dimeren Übergangszustandes abhängig ist. Werden dagegen Alkyl- oder Aryldijodborane mit Disulfanen umgesetzt, so entstehen thermisch relativ stabile Verbindungen:



Auf diese Weise lassen sich Dithioorganoborane leichter und in höheren Ausbeuten als nach den bisher beschriebenen Verfahren⁵ darstellen. In Tabelle 4 sind die physikalischen Daten sowie die Ausbeuten der Verbindungen aufgeführt.

TABELLE 4

PHYSIKALISCHE DATEN VON $RB(SR')_2$ -VERBINDUNGEN

Produkt	Sdp. [$^\circ C$ (mm)]	Schmp. ($^\circ C$)	Ausb. (%)
$n-C_4H_9B(SCH_3)_2$	102–104(17)		86.4
$C_6H_5B(SCH_3)_2$	53–54(0.1)		90.6
$p-CH_3C_6H_4B(SCH_3)_2$	67–69(0.1)		71.4
$n-C_4H_9B(SC_6H_5)_2$		94–96	90.8
$C_6H_5B(SC_6H_5)_2$		73–74	88.0
$n-C_4H_9B(SC_6F_5)_2$	104–105(0.1)	48–50	87.1
$C_6H_5B(SC_6F_5)_2$	60(0.1) (Subl.)	159–160	90.5

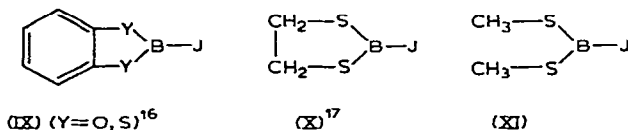
Eine Ausnahme zu dem Reaktionsablauf nach Gl. (15) bildet Di-tert-butylidisulfan, das bevorzugt unter Spaltung der C-S-Bindung mit RBJ_2 reagiert³. Bei dieser Umsetzung entsteht neben tert-Butyljodid das schon auf anderem Wege¹⁴ dargestellte Trithiadiborolan-System, $(RB)_2S_3$. Da die C-S-Spaltung nicht nur vor Jodboranen, sondern auch von Brom- und Chlorboranen hervorgerufen wird, soll über diese interessante Reaktion in einem anderen Zusammenhang berichtet werden.

Die relativ hohe thermische Stabilität der Bis(organothio)organoborane ist in erster Linie auf die geringe Lewisacidität des Bors und auf die damit völlig unterdrückte Dimerisierungstendenz zurückzuführen. Die Bindungsenergien $B-X$ in $(RS)_2-BX$ spielen offensichtlich für die Umlagerungen nur eine unbedeutende Rolle, da die

B-N-Bindung ~ 110 kcal/Mol aufweist, die B-C-Bindung jedoch nur etwa 90 kcal/Mol¹⁵. Dennoch lagert sich $R_2NB(SR)_2$ leichter um als $RB(SR)_2$.

Sterische Faktoren beeinflussen diese Umlagerung sicherlich, da raumfüllende RS-Gruppen die Ausbildung des Übergangszustandes erschweren sollten.

Das entscheidende Moment für die Umlagerungen liegt in der thermodynamisch begünstigten Symmetrisierung der Verbindungen. Substanzen, die "chelatar-tige" Mercaptosubstituenten [(IX), (X)] tragen, zeigen kaum Tendenz zu symmetrisieren.



Obwohl die Verbindungen (X) und (XI) in der Summenformel sich nur durch zwei Wasserstoffatome unterscheiden, weisen sie doch einen beträchtlichen Unterschied in der thermischen Stabilität auf.

Tris(organothio)borane, $(RS)_3B$

Für die Darstellung der Tris(organothio)borane lässt sich das Redox-Prinzip ebenfalls anwenden, das in einer sauberen Reaktion die Verbindungen in hoher Ausbeute liefert:



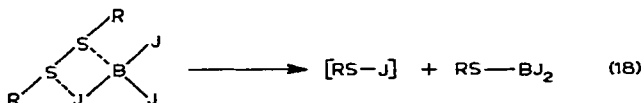
Die intermediär sicherlich auftretenden Zwischenstufen $RSBJ_2$ und $(RS)_2BJ$ lassen sich NMR-spektroskopisch nicht feststellen, da die Umsetzung zu rasch erfolgt. Es ist möglich, dass im ersten Schritt direkt $(RS)_2BJ$ nach Gl. (13) gebildet wird, das sich aber dann mit überschüssigem BJ_3 zum $RSBJ_2$ umsetzen kann:



Der Austausch nach Gl. (17) während der Umsetzung nach Gl. (16) hängt von der Wahl der Reaktionsbedingungen ab: Wird BJ_3 zum Disulfan gegeben, so dürfte sich wegen des grossen Überschusses an Disulfan sofort $B(SR)_3$ bilden; im umgekehrten Fall kommt es primär zur Bildung von $RS-BJ_2$, das sich aber dann in der Folgereaktion zum $B(SR)_3$ umsetzt. Die Reaktionsführung (Zugabe von BJ_3 zum Disulfan oder umgekehrt) hat keinen Einfluss auf die Ausbeuten.

Mechanismus der Redox-Reaktion

Der erste Schritt der Redox-Reaktion wird vermutlich ein nucleophiler Angriff auf das freie p_z -Orbital des Boratoms sein, wodurch sich ein Vierzentren-Übergangszustand bilden sollte. Aus diesem kann durch Umgruppierung der Bindungen "RS-J" und $RS-BJ_2$ entstehen:



Das so gebildete "RS-J" hat nun zwei Reaktionsmöglichkeiten: es zerfällt nach:



oder greift nucleophil noch vorhandenes Jodboran an:



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das bei den Redox-Reaktionen entstandene elementare Jod wurde, wenn die Verbindungen einen Siedepunkt $> 80^\circ/0.1$ mm besitzen, aus dem Reaktionsgemisch sublimiert. Alle anderen Verbindungen konnten durch Schütteln mit Quecksilber, Kupferpulver oder durch Umsetzung mit Triphenylphosphin vom Jod befreit werden. Die Ausgangsverbindungen BJ_3 ¹⁸, $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$ ⁴ und $\text{C}_4\text{H}_9\text{BJ}_2$ ⁷ wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden in Benzol durchgeführt, die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit einem Varian A60 Gerät in CS_2 -Lösung oder in Substanz gegen ext. TMS.

(Diäthylamino)dijodboran, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-BJ}_2$

Durch Komproportionierung von 18 g BJ_3 (46 mMol) mit 5.2 g $\text{B}(\text{NEt}_2)_3$ (26 mMol) in 50 ml Benzol wurde ein Öl erhalten. Die Destillation ergab 11 g (71%) Flüssigkeit vom $\text{Sdp}_{0.1}$ $70-72^\circ$. Im Kolben blieb eine kristalline Masse vom Schmp. $143-145^\circ$ zurück. (Gef.: J, 75.0 (Flüssigkeit), 75.7 (Kristalle); Mol.-Gew., 352, 375, 386 (Flüssigkeit). $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BJ}_2\text{N}$ ber.: J, 75.4%; Mol.-Gew., 336.8.) Die kristalline Verbindung stellt dimeres (Diäthylamino)dijodboran dar, das bisher nur als Monomeres beschrieben wurde^{19,20}.

(Diphenylamino)dijodboran, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N-BJ}_2$

Zu 7.8 g BJ_3 (20 mMol) in 20 ml C_6H_6 wurden 0.8 g Diphenylamin (40 mMol) in 20 ml C_6H_6 getropft. Nach 4 Stdn. wurde das entstandene Ammoniumsalz abfiltriert und das Produkt destilliert. $\text{Sdp}_{0.1}$ $135-137^\circ$, Schmp. 88° , Ausb. 7.7 g (85%). (Gef.: J, 59.1. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BJ}_2\text{N}$ ber.: J, 58.6%.)

Dijod-p-tolylboran, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{BJ}_2$

3.56 g p-Tolyljodid (16.3 mMol) wurden mit 6.4 g BJ_3 (16.3 mMol) 30 Min auf 110° erhitzt. Nach Sublimation des Jods wurden 5.8 g (91.5%) Substanz destilliert. $\text{Sdp}_{0.1}$ $90-91^\circ$, Schmp. $14-16^\circ$. (Gef.: C, 24.35; H, 2.73; B, 3.9; J, 71.3; Mol.-Gew., 333. $\text{C}_7\text{H}_7\text{BJ}_2$ ber.: C, 23.63; H, 1.98; B, 3.0; J, 71.3%; Mol.-Gew., 355.7.)

Dijod(methylthio)boran, $\text{CH}_3\text{S-BJ}_2$

(a). Zu 8.6 g BJ_3 (22 mMol) in 20 ml CS_2 wurden 1.03 g $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ (11 mMol) getropft. Es trat sofort in exothermer Reaktion Jodbildung auf; die Substanz kristallisierte zum grössten Teil aus. Ausb.: 6.4 g (94%) Schmp. $148-149^\circ$ (aus $\text{CS}_2/\text{CHCl}_3$). Die Verbindung erwies sich als ausserordentlich stabil gegenüber protonenaktiven Substanzen. (Gef.: C, 4.4; H, 1.0; J, 80.6; S, 10.6; Mol.-Gew., 560, 601, 632. $\text{CH}_3\text{BJ}_2\text{S}$

ber.: C, 3.8; H, 0.9; J, 81.4; S, 10.2%; Mol.-Gew., 311.8.) Das $^1\text{H-NMR}$ ergab nur ein breites Signal.

(b). Zu 7.8 g BJ_3 (20 mMol) in 20 ml CS_2 wurden unter Eiskühlung 1.5 g $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ (10 mMol) getropft. Nach drei Std. wurde das Lösungsmittel abgezogen, und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausb.: 9.3 g (quantitativ) (Gef.: J, 81.0; Mol.-Gew., 451.) Die Probe war hydrolytisch empfindlich und zeigte ein interessantes Schmelzverhalten. Zwischen 50 und 60° wurde ein Teil der Substanz flüssig, verfestigte sich jedoch wieder zwischen 80 und 90° und schmolz bei 148–149°. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wies die Probe ein breites Signal und ein scharfes Singulett auf, dessen Intensität durch Erhitzen der Probe (s. Tabelle 2) laufend abnahm. Ein Teil der Substanz wurde mit Äthanol versetzt und die zurückbleibende kristalline Verbindung NMR-spektroskopisch untersucht, welche wie bei (a) nur das breite Signal aufwies.

(c). Zu 1.8 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ (10 mMol) in 30 ml CS_2 wurden 7.8 g BJ_3 (20 mMol) in 20 ml CS_2 getropft. Die Destillation des Reaktionsprodukts ergab 1.9 g (57%) $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$ vom Sdp₁ 75–77°. (Gef.: J, 73.6 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2$ ber. J, 74.3%.) Im Reaktionsgefäß blieb eine gelbliche Masse zurück, die nach Waschen mit Hexan einen Schmp. 148–149° aufwies. Ausb.: 4.1 g (65.8%). (Gef.: C, 3.59; H, 0.61; J, 81.6; S, 9.9. $\text{CH}_3\text{BJ}_2\text{S}$ ber.: C, 3.84, H, 0.95, J, 81.4; S, 10.3%.)

2-(Methylthio)benzo-1,3,2-dioxaborol, $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{B-SCH}_3$

Zu 2.45 g $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BJ}$ (10 mMol) [dargestellt¹⁶ aus $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ und BJ_3] in 10 ml CS_2 wurde 1 g $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ (11 mMol) in 5 ml CS_2 addiert. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde das Jod mit Hg entfernt und das Reaktionsprodukt destilliert. Ausb.: 1.3 g (80%), Sdp_{0.1} 53° Schmp. 26–27° (aus Hexan). (Gef.: C, 49.3; H, 4.32; Mol.-Gew., 151. $\text{C}_7\text{H}_7\text{BO}_2\text{S}$ ber.: C, 50.63; H, 4.22%; Mol.-Gew., 165.87.) Die Verbindung zeigte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Aromatenmultiplett bei –7.0 ppm und ein Singulett bei –2.32 ppm (CS_2 -Lösung, TMS ext. Stand.)

Dijod(butylthio)boran, $\text{C}_4\text{H}_9\text{S-BJ}_2$

Zu 7.8 g BJ_3 (20 mMol), gelöst in 20 ml CS_2 , wurden 1.8 g $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ (10 mMol) in 5 ml CS_2 getropft. Es trat sofort eine exotherme Reaktion ein. Das gebildete Jod wurde mit Hg entfernt, CS_2 abgezogen und der Rückstand destilliert. Sdp_{0.1} 70–71°, Ausb.: 5.6 g (80%). Während der Destillation zersetzte sich ein Teil der Substanz (BJ_3 konnte in der vorgeschalteten Kühlfalle nachgewiesen werden). (Gef.: J, 70.8; Mol.-Gew., 341. $\text{C}_4\text{H}_9\text{BJ}_2\text{S}$ ber.: J, 71.7%; Mol.-Gew., 353.67.)

Dijod(phenylthio)boran, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S-BJ}_2$

4.4 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$ (20 mMol), gelöst in 20 ml CS_2 , wurden unter Rühren zu 15.7 g BJ_3 (40 mMol) in 30 ml CS_2 getropft, wobei eine schwach exotherme Reaktion unter Jodbildung eintrat. Nach 15 Std. wurde das Jod absublimiert und der Rückstand destilliert. Sdp_{0.1} 90–91° unter Zersetzung in BJ_3 und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{B}$ (Schmp. 130–142°). Ausb.: 13.0 g (87%). (Gef.: C, 20.89; H, 2.44; B, 3.8; J, 67.1; S, 8.94; Mol.-Gew., 385. $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2\text{S}$ ber.: C, 19.26; H, 1.34; B, 2.9; J, 67.9; S, 8.57%; Mol.-Gew., 373.9.) Die viskose Flüssigkeit hydrolysiert heftig zu Thiophenol, Borsäure und Jodwasserstoff.

Bis(methylthio)-n-butylboran, C₄H₉B(SCH₃)₂

3.12 g n-BuBJ₂ (10 mMol) wurden in 20 ml Hexan gelöst und mit 0.94 g (CH₃)₂S₂ (10 mMol) versetzt. Nach zwei Std. wurde vom auskristallisierten Jod abdekantiert und die Lösung mit Hg geschüttelt. Die Destillation ergab 1.4 g (86.4%) Produkt vom Sdp_{1,7} 102–104°. (Gef.: C, 45.52; H, 9.41; B, 7.3; S, 38.1; Mol.-Gew., 147. C₆H₁₅BS₂ ber.: C, 44.45; H, 9.32; B, 6.7; S, 39.6%; Mol.-Gew., 162.1.) Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte bei –1.0 ppm das Multipllett der Butylgruppe, bei –2.13 ppm das CH₃S-Signal (in Substanz).

Bis(methylthio)phenylboran, C₆H₅B(SCH₃)₂

Ausgehend von 6.84 g C₆H₅BJ₂ (20 mMol) und 1.88 g (CH₃)₂S₂ (20 mMol) wurden nach Entfernen des Jods mit Triphenylphosphin 3.3 g Substanz (90.6%) vom Sdp_{0,1} 53–54° erhalten. (Gef.: C, 52.78; H, 6.1; S, 36.6. C₈H₁₁BS₂ ber.: C, 52.77; H, 6.1; S, 35.2%.) ¹H-NMR: –2.54 ppm (S), –7.34 ppm (M) (in Substanz).

Bis(methylthio)-p-tolylboran, p-CH₃C₆H₄B(SCH₃)₂

3.55 g p-CH₃C₆H₄BJ₂ (10 mMol) und 0.94 g (CH₃)₂S₂ (10 mMol) ergaben 1.4 g (71.4%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 65–67°/0.1 mm. (Gef.: C, 54.5; H, 6.9; B, 6.0; S, 31.6; Mol.-Gew., 185. C₉H₁₃BS₂ ber.: C, 55.1; H, 6.7; B, 5.5; S, 32.7%; Mol.-Gew., 196.1.) ¹H-NMR: –2.34 ppm (S); –2.47 ppm (CH₃S-Signal); –7.27 ppm (M).

Bis(phenylthio)-n-butylboran, n-C₄H₉B(SC₆H₅)₂

Die Umsetzung von 3.22 g n-C₄H₉BJ₂ (10 mMol) mit 2.18 g (C₆H₅)₂S₂ (10 mMol) in 40 ml C₆H₆ ergab nach Absublimieren des Jods ein Produkt, das aus Hexan/Benzol umkristallisiert wurde. Schmp. 94–96°, Ausb.: 2.6 g (90.8%). (Gef.: B, 4.2; S, 22.4. C₁₆H₁₉BS₂ ber.: B, 3.8; S, 22.4%.) Die Verbindung zersetzt sich bei Destillation (Sdp_{0,1} 112–152°) zu (C₆H₅S)₃B, (C₆H₅)₂S₂ und einer selbstentzündlichen Flüssigkeit [offensichtlich (C₄H₉)₃B].

Bis(phenylthio)phenylboran, C₆H₅B(SC₆H₅)₂

4.0 g C₆H₅BJ₂ (11.7 mMol) und 2.5 g (C₆H₅)₂S₂ (11.7 mMol) wurden in 30 ml CS₂ umgesetzt. Nach Entfernen des Jods durch Sublimation wurde der zähflüssige Rückstand in wenig CS₂ aufgenommen und abgekühlt. Ausb. 3.1 g farblose Kristalle (88.0%), Schmp. 73–74°. (Gef.: S, 20.2. C₁₈H₁₅BS₂ ber.: S, 20.9%.)

Bis[(pentafluorphenyl)thio]butylboran, C₄H₉B(SC₆F₅)₂

Die Reaktion zwischen 1.61 g n-C₄H₉BJ₂ (5 mMol) und 1.99 g (C₆F₅)₂S₂ (5 mMol) in 20 ml CS₂ ergab eine farblose Substanz vom Sdp_{0,1} 104–105°, die in der Vorlage erstarrte. Schmp. 48–50°, Ausb.: 2.0 g (87.1%). (Gef.: C, 41.00; H, 2.45; B, 2.9; S, 13.1; Mol.-Gew., 468. C₁₆H₉BF₁₀S₂ ber.: C, 41.22; H, 1.94; B, 2.3; S, 13.8%; Mol.-Gew., 466.2.)

Bis[(pentafluorphenyl)thio]phenylboran, C₆H₅B(SC₆F₅)₂

3.42 g C₆H₅BJ₂ (10 mMol) und 3.98 g (C₆F₅)₂S₂ (10 mMol) wurden 24 Std. in 20 ml CS₂ gerührt. Das erhaltene Produkt wurde aus Hexan/CS₂ umkristallisiert. Schmp. 159–160°, Subl_{0,1} 60°, Ausb.: 4.4 g (90.5%). (Gef.: C, 45.1; H, 1.37; B, 2.9; S, 12.9; Mol.-Gew., 446. C₁₈H₅BF₁₀S₂ ber.: C, 44.5; H, 1.03; B, 2.2; S, 13.2%; Mol.-Gew., 486.2.)

Bis(methylthio)jodboran, JB(SCH₃)₂

7.8 BJ₃ (20 mMol) wurden in 30 ml CS₂ gelöst und mit 1.9 g (CH₃)₂S₂ (20 mMol) in 10 ml CS₂ versetzt. Nach zwei Stdn. wurde das Jod mit Hg entfernt, die Lösung eingengt und ein NMR-Spektrum aufgenommen, das ein Signal bei -2.62 ppm zeigte. Die Destillation ergab 3.3 g einer Flüssigkeit vom Sdp_{0.1} 34-35°. (Gef.: J, 48.1; S, 32.3. C₂H₆BJ₂S₂ ber.: J, 54.5; S, 27.6%.) Das NMR-Spektrum ergab zwei Signale bei -2.47 und -2.62 ppm im Verhältnis 1/2.5 [B(SCH₃)₃ und JB(SCH₃)₂].

Bis(methylthio)(diäthylamino)boran, (C₂H₅)₂NB(SCH₃)₂

Zu 6.3 g (C₂H₅)₂NBJ₂ (17 mMol) in 15 ml Benzol wurden 1.9 g (CH₃)₂S₂ (20 mMol) gegeben. Es trat sofort freies Jod auf, welches mit Triphenylphosphin entfernt wurde. Die Destillation ergab eine Flüssigkeit vom Sdp_{0.1} 29-31°, die im NMR zwei Triplets und Quartetts (verschiedener Intensität) sowie drei Signale für CH₃S-Gruppen zeigte. Da die Analyse auf Jod negativ verlief, konnten die Signale nur von (Et₂N)₂B-SCH₃, Et₂NB(SCH₃)₂ und B(SCH₃)₃ herrühren. Die Trennung der Produkte durch Destillation gelang nicht. Ausb.: 3.3 g.

Bis(methylthio)(diphenylamino)boran, (C₆H₅)₂NB(SCH₃)₂

Zu 4.3 g Dijod(diphenylamino)boran (20 mMol) in 10 ml Benzol wurden 0.94 g (CH₃)₂S₂ (10 mMol) addiert. Das gebildete Jod wurde mit Triphenylphosphin entfernt. Bei 30° (0.1 mm) ging eine farblose Flüssigkeit [B(SCH₃)₃] über, während im Kolben B[N(C₆H₅)₂]₃ zurückblieb.

Tris(methylthio)boran, B(SCH₃)₃

Zu 15.6 g BJ₃ (40 mMol) in 30 ml CS₂ wurden langsam 5.6 g (CH₃)₂S₂ (60 mMol) in 20 ml CS₂ getropft. Es trat eine heftige Reaktion unter Jodbildung ein. Nach zwei Stdn. wurden 7.8 g Triphenylphosphin (30 mMol) in 20 ml CS₂ addiert, worauf sich ein schwarzes Öl bildete, das später kristallin wurde. Nach Abfiltrieren des Triphenylphosphintetrajodid²¹ (22.6 g = 97%) wurde B(SCH₃)₃ destilliert. Sdp₁₁ 92-93° Ausb.: 5.4 g (90%) (Gef.: S, 63.2. C₃H₉BS₃ ber.: S, 63.8%.) ¹H-NMR: -2.46 ppm (S).

Tris(phenylthio)boran, B(SC₆H₅)₃

Aus 4.5 g BJ₃ (14 mMol) und 4.5 g (C₆H₅)₂S₂ (21 mMol) in 30 ml CS₂ wurden 4.7 g Produkt erhalten. Schmp. 140°. (Gef.: S, 27.6. C₁₈H₁₅BS₃ ber.: S, 28.5%.)

DANK

Dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet. Der Firma Imperial Smelting danken wir für eine Sachspende.

LITERATUR

- 1 M. SCHMIDT UND W. SIEBERT, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 607.
- 2 M. SCHMIDT, W. SIEBERT UND E. GAST, *Z. Naturforsch., B*, 22 (1967) 557.
- 3 F. R. RITTIG, Dissertation, Universität Würzburg, 1969.
- 4 M. SCHMIDT, W. SIEBERT UND F. R. RITTIG, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 281.

- 5 R. H. CRAGG UND M. F. LAPPERT, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 45; B. M. MIKHAILOV, *Russian Chem. Rev.*, 37 (1968) 935.
- 6 W. SIEBERT, M. SCHMIDT UND E. GAST, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 29.
- 7 M. SCHMIDT UND E. GAST, *Z. Naturforsch.*, B, 23 (1968) 1258.
- 8 J. GOUBEAU, H. J. BECHER UND F. GRIFFEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 282 (1955) 86.
- 9 H. BLOCK, Dissertation, Universität Würzburg, 1968.
- 10 E. W. ABEL, R. P. BUSH, F. J. HOPTON UND C. R. JENKINS, *Chem. Commun.*, (1966) 58.
- 11 R. B. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2460.
- 12 D. J. BRAUER UND G. D. STUCKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5492.
- 13 F. R. RITTIG, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 14 M. SCHMIDT UND W. SIEBERT, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2752.
- 15 J. P. LAURENT, J. F. LABARRE UND J. P. BONNET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1148.
- 16 E. GAST, Dissertation, Universität Würzburg, 1969.
- 17 A. OSPICI UND W. SIEBERT, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 18 T. RENNER, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 478.
- 19 A. J. BANNISTER, N. N. GREENWOOD, B. P. STRAGHAN UND J. WALKER, *J. Chem. Soc.*, (1964) 995.
- 20 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3353.
- 21 A. D. BERERAGE, S. G. HARRIS UND G. F. INGLIS, *J. Chem. Soc.*, (1966) 520.
- 22 R. H. CRAGG, persönliche Mitteilung, Juli 1969.

J. Organometal. Chem., 22 (1970) 511–524