

REDOX-UNTERSUCHUNGEN AN JODBORANEN VI.* ZUR KENNTNIS VON DIBORYLSULFANEN, $R_2B-S_x-BR_2$

WALTER SIEBERT, EDUARD GAST UND MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 2. Februar 1970)

SUMMARY

The redox reaction between dialkyliodoboranes and sulfur as well as the reaction of dialkylhaloboranes with H_2S_2 or Na_2S_2 leads to the formation of bis(dialkylboryl)disulfanes, $R_2B-S-S-BR_2$ (VI). This new class of compounds exhibits a high thermal, but a low hydrolytical, stability. Attempts to obtain diborylsulfanes, $R_2B-S-BR_2$ (V), by removing one sulfur atom from (VI) result in products formed by the rearrangement of (V). The reaction of disilthiane with dialkylhaloborane yields (V), stable only in solution. Stable diborylsulfanes are obtained from diphenyliodoborane and silthiane or sulfur, as well as by thermal condensation of suitable borylsulfanes.

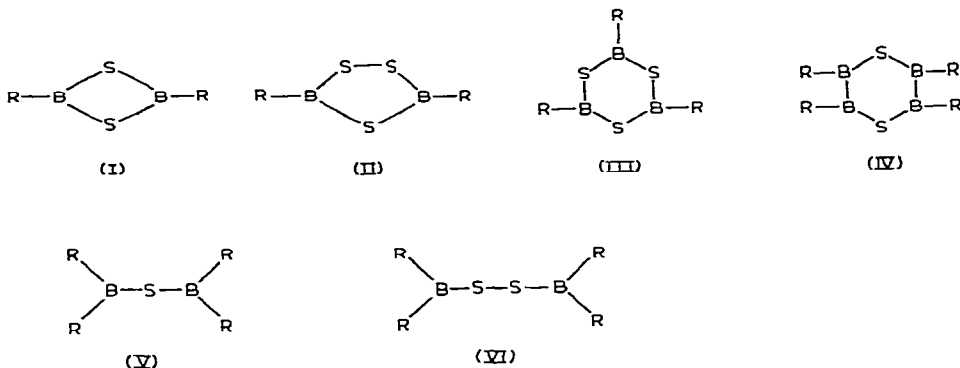
ZUSAMMENFASSUNG

Die Darstellung von Bis(dialkylboryl)disulfanen, $R_2B-S-S-BR_2$ (VI), gelingt durch die Redox-Reaktion zwischen Dialkyljodboranen und Schwefel sowie durch die Umsetzung von Dialkylhalogenboranen mit H_2S_2 bzw. Na_2S_2 . Diese neue Substanzklasse weist eine hohe thermische, aber nur eine geringe hydrolytische Stabilität auf. Versuche, durch Abzug eines Schwefelatoms aus (VI) zu den Diborylsulfanen, $R_2B-S-BR_2$ (V), zu gelangen, ergeben die Umlagerungsprodukte von (V). Die Umsetzung von Disilthian mit Dialkylhalogenboran liefert das nur in Lösung beständige (V). Stabile Diborylsulfane entstehen aus Diphenyljodboran und Silthian bzw.: Schwefel, sowie durch thermische Kondensation aus geeigneten Borylsulfanen.

EINLEITUNG

Trotz vieler Untersuchungen an Bor-Schwefel-Verbindungen aus den letzten Jahren¹⁻⁴ sind >B-S-B< und >B-S-S-B< Gruppierungen nur in den Ringmolekülen (I)^{5,6}, (II)⁷, (III)⁵ und (IV)⁸, nicht aber als offenkettige Sulfanderivate (V) oder (VI) bekannt geworden.

* Für V. Mitteilung siehe Ref. 26.



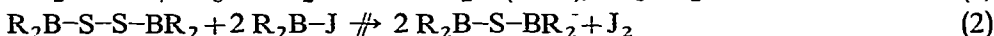
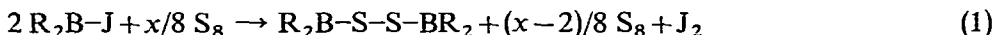
Im Zusammenhang mit Untersuchungen über das 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan-System (II)⁷ sowie über das Redox-Verhalten von Dialkyl- und Diaryljodboranen⁹ untersuchten wir die Bildungstendenz und thermische Stabilität des Diborylsulfan- (V) und Diboryldisulfan-Systems (VI). Die daraus gewonnenen Erkenntnisse sollten uns Hinweise auf den Bildungsmechanismus des 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan-Systems (II) liefern.

ERGEBNISSE

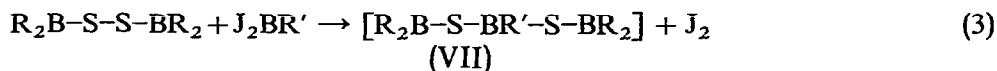
Darstellung des B-S-B- und B-S-S-B-Systems

Zum Aufbau des Diborylsulfan-Systems (V) können prinzipiell die Redox-Reaktionen zwischen Jodboranen und Schwefel sowie einige Reaktionstypen herangezogen werden, die sich schon für die gezielte Synthese von Diborylaminen¹⁰, $R_2B-NH-BR_2$, als vorteilhaft erwiesen hatten. Da jedoch bei der Redox-Reaktion beliebig lange Bruchstücke aus dem S_8 -Molekül herausgebrochen werden können, besteht die Möglichkeit zur Bildung von Diborylsulfanen, $R_2B-S_x-BR_2$ ($x \geq 1$), die im wesentlichen von sterischen und elektronischen Einflüssen der borständigen Substituenten abhängig sein sollte.

Es zeigte sich, dass die Umsetzung von Dialkyljodboranen mit elementarem Schwefel ausschliesslich zur Bildung der Diboryldisulfane führt, und zwar unabhängig von den eingesetzten Mengenverhältnissen:

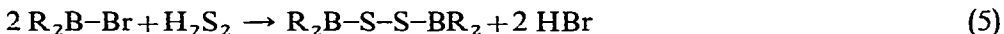


Auch unter drastischen Reaktionsbedingungen kann eine weitere Spaltung der S-S-Bindung nach Gl.(2) bei $R = n-C_4H_9$ nicht verwirklicht werden. Es ist anzunehmen, dass die durch die Acceptorwirkung des sp^2 -hybridisierten Bors verminderte Elektronendichte am Schwefel der entscheidende Faktor für das Ausbleiben der Reduktion der Disulfanbrücke darstellt. Setzt man nämlich die elektrophileren Alkyldijodborane ein, so erfolgt wiederum eine Redox-Reaktion unter Jodabscheidung¹¹. Intermediär entstandenes (VII) ist jedoch thermodynamisch instabil bezüglich der Bildung von Borasulfin (III) und R_3B nach Gl.(4).

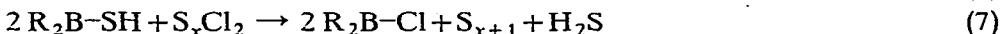
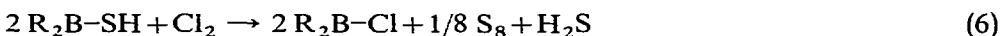




Der in Gl.(1) skizzierte Syntheseweg stellt bisher die günstigste Darstellungsmethode für Diboryldisulfane dar. Zwar lässt sich die schwächere Lewis-Säure R_2BBr ($R = C_4H_9$) mit H_2S_2 oder auch mit H_2S_x ($x \geq 6$) nach

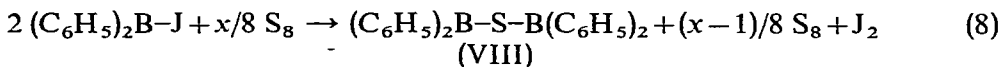


umsetzen, jedoch sind die Ausbeuten wegen der geringen Reaktivität von R_2BBr schlecht. Die entsprechenden Chlorborane ($R = C_6H_5, C_4H_9$) reagieren überhaupt nicht mehr unter HCl -Entwicklung, sie zersetzen die Sulfane katalytisch zu Schwefel und H_2S . Negativ verliefen auch Versuche, durch eine "oxidative Kupplung" von R_2B-SH mit Chlor bzw. Brom oder durch Kondensation mit S_xCl_2 zu Diborylsulfanen zu gelangen; dabei werden die $B-S$ -Bindungen gespalten¹².



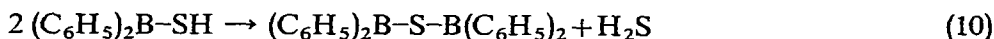
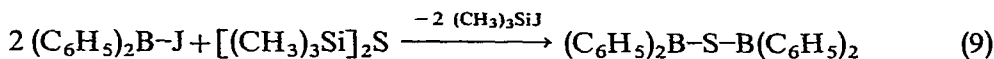
Das Ausweichen der Reaktion nach Gl.(6) und (7) unter Bildung von R_2BCl in hoher Ausbeute ist nach den fehlgeschlagenen Umsetzungen von R_2BCl mit Sulfanen verständlich. Ob die Reaktion von R_2B-SH mit Chlor oder Brom zunächst unter Bildung der $S-S$ -Bindung abläuft und erst nachträglich durch den entstandenen Halogenwasserstoff die $B-S$ - unter Ausbildung der stabileren $B-Cl$ - bzw. $B-Br$ -Bindung gespalten wird, ist noch nicht geklärt. Wie die Umsetzungen mit Sulfanen gezeigt haben, reicht der nucleophile Charakter des H_2S_2 -Moleküls nicht mehr zur Substitution des Chlorids in R_2BCl aus. Setzt man jedoch Na_2S_2 mit $(C_4H_9)_2BCl$ ($130^\circ, 120$ Stdn.) um, dann kann $(C_4H_9)_2B-S-S-B(C_4H_9)_2$ in 34%-iger Ausbeute erhalten werden. Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen ergibt sich damit über die Reaktivität der Dialkylhalogenborane zur Darstellung von Diboryldisulfanen folgendes Bild: Während R_2BJ von elementarem Schwefel angegriffen wird, bedarf es bei R_2BBr bereits der gegenüber Schwefel nucleophileren Sulfane, um eine $B-S$ -Bindung zu knüpfen. R_2BCl kann wiederum nur durch das noch nucleophilere Na_2S_2 substituiert werden.

Die bisherigen Versuche lehren, dass die nur induktiv wirkenden Alkylsubstituenten am Bor die Diboryldisulfan-Struktur stabilisieren. Es lag daher nahe, auch den Einfluss solcher Substituenten zu studieren, die die Lewis-Acidität des Bor-Atoms mesomer beeinflussen können. Als geeigneten Substituenten untersuchten wir zunächst den Phenylrest im Diphenyljodboran⁹, das bei Raumtemperatur selbst mit einem Überschuss an Schwefel nur das Diborylsulfan-System liefert, während

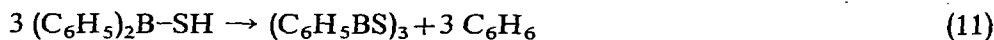


bei höherer Temperatur der überschüssige Schwefel sich in die $B-C$ -Bindung einlagert. Die ausschliessliche Bildung des Diborylsulfan-Systems darf auf die günstigere elektronische Absättigung des Bors durch die Phenylgruppen zurückgeführt werden. Es ist anzunehmen, dass dadurch die Elektronendichte des α -Schwefelatoms im Intermediat $(C_6H_5)_2B-S-S_7J$ noch für den elektrophilen Angriff eines weiteren $(C_6H_5)_2BJ$ -Moleküls ausreicht, der dann die Spaltung der Bindung zwischen α - und β -Schwefel bewirkt.

Bis(diphenylboryl)sulfan (VIII) kann bei Raumtemperatur auch durch die Reaktion von Hexamethyldisilthian mit Diphenyljodboran in guten Ausbeuten dargestellt werden.

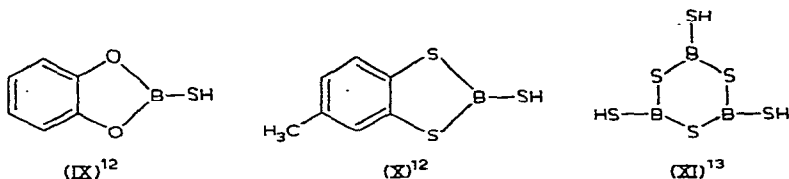


Stabilität und Bildungstendenz von (VIII) lässt nun auch die Synthese durch Kondensation von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{SH}$ nach Gl.(10) möglich erscheinen. Jedoch erweist sich (Diphenylboryl)sulfan überraschend stabil und reagiert erst oberhalb 170° langsam sowohl nach Gl.(10) als auch nach folgendem Schema [Gl.(11)] ab:



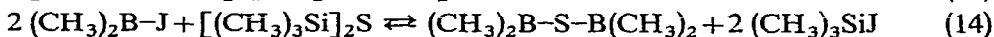
Das nach Gl.(10) entstandene (VIII) kann nur anhand der Umlagerungsprodukte Triphenylborasulfin und Triphenylboran identifiziert werden, da sich (VIII) oberhalb des Schmelzpunkts (134°) irreversibel nach Gl.(12) umlagert. Durch die Isolierung von Triphenylborasulfin und Benzol wird der zu Gl.(10) parallele Reaktionsablauf nach Gl.(11) bestätigt. Das gefundene $\text{C}_6\text{H}_6/\text{H}_2\text{S}$ -Verhältnis lässt erkennen, dass die Reaktion nach Gl.(11) bevorzugt auftritt. Auch die aus R_2BX und H_2S dargestellten (Dialkylboryl)sulfane¹², $\text{R}_2\text{B}-\text{SH}$, reagieren erst oberhalb 150° nach Gl.(10) und (11). Hier kommt ebenfalls dem Reaktionsablauf nach Gl.(11) unter Bildung von Alkan mehr Bedeutung als dem nach Gl.(10) zu.

Im Gegensatz zu der thermischen Stabilität der $\text{R}_2\text{B}-\text{SH}$ -Verbindungen ($\text{R}=\text{Alkyl, Aryl}$) steht die leichte H_2S -Abgabe aus den Verbindungen (IX), (X) und (XI), die nach Gl.(10) in die entsprechenden Diborylsulfane bzw. B_2S_3 übergehen. Es



ist anzunehmen, dass der nucleophile Charakter der SH-Gruppe gegenüber dem SH-Proton stärker ausgeprägt ist als gegenüber den in (IX), (X) und (XI) elektronisch gut abgesättigten Bor-Atomen, und dass deshalb die leichte H_2S -Abspaltung auftritt. In den (Dialkylboryl)sulfanen sollte dagegen eine verstärkte B-S-Bindung vorliegen, da nur ein Schwefelatom mesomer mit dem Bor in Wechselwirkung treten kann. Aus einem Übergangszustand, der sicherlich ein sp^3 -hybridisiertes Bor-Atom enthält, spaltet sich dann bevorzugt RH und nur in untergeordneter Masse H_2S ab.

Selbst wenn dem $\text{R}_2\text{B}-\text{SH}$ - ein reaktives R_2BJ -Molekül angeboten wird, findet auch bei hohen Temperaturen nicht die Bildung von HJ , sondern von RH statt¹²:



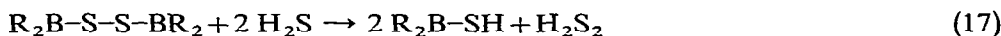
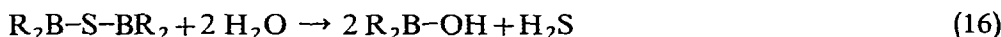
Die im Zusammenhang mit der Synthese von Diboryldisulfan schon diskutierte

Reaktivitätsabnahme von R_2BJ zum R_2BCl gegenüber Schwefelverbindungen macht sich auch bei der Umsetzung von Dialkylhalogenboranen mit Hexamethyldisilthian bemerkbar. Wird R_2BCl ($R = n-C_4H_9$) eingesetzt, so tritt erst bei 140° Umsetzung ein, die zu R_3B und $(RBS)_3$ führt und damit das intermediäre Auftreten von $R_2B-S-BR_2$ bestätigt. Die reaktiveren Dialkyljodborane R_2BJ ($R = CH_3, C_4H_9$) reagieren dagegen schon bei Raumtemperatur, was sich im Fall von $(CH_3)_2BJ$ NMR-spektroskopisch gut verfolgen lässt. Dabei wurde festgestellt, dass die Umsetzung nach Gl.(14) nicht vollständig abläuft, und weiterhin, dass das gebildete Diborylsulfan mit $(CH_3)_2BJ$ rasch austauscht. Die Aufarbeitung ergab ein nicht trennbares Substanzgemisch sowie durch Zerfall von Diborylsulfan entstandenes Borasulfid als Rückstand. Auch die Umsetzung von Dibutyljodboran mit Na_2S lieferte nur die Umlagerungsprodukte $(C_4H_9)_3B$ und $(C_4H_9BS)_3$ des intermediär auftretenden Diborylsulfans.

Obwohl B-O-C-Verbindungen mit P_4S_{10} den Sauerstoff gegen Schwefel austauschen¹⁴, versagt diese Methode beim B-O-B-System. Bis(dibutylboryl)oxid reagiert selbst bei 60stündigem Erhitzen auf 100° nicht mit P_4S_{10} .

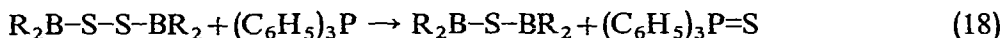
Eigenschaften der Diborylsulfane

Die hohe thermische Stabilität der flüssigen Bis(dialkylboryl)disulfane, $R_2B-S-S-BR_2$, hebt die Besonderheit des B-S-S-B- gegenüber dem B-S-B-Bindungssystem klar hervor. Gegenüber protonenaktiven Agentien sind beide Systeme nicht besonders stabil; es tritt in beiden Fällen rasch Hydrolyse zu R_2BOH und H_2S_2 bzw. H_2S ein. Das so gebildete H_2S_2 lässt sich eindeutig NMR-spektroskopisch vom H_2S unterscheiden¹⁸; dieser Befund bildet einen weiteren Beweis für das Vorliegen der Disulfan-Brücke zwischen zwei Borylgruppen. Erstaunlicherweise tritt auch mit H_2S bei Raumtemperatur eine Spaltung des Diboryl-disulfan-Systems nach Gl.(17) ein, die durch den sekundär auftretenden Zerfall des H_2S_2 in höhere Sulfane bzw. Schwefel und H_2S begünstigt wird.



Die Schwefelatome in $R_2B-S_2-BR_2$ sind sowohl elektrophil als auch nucleophil angreifbar. Bei den elektrophilen Jodboranen beeinflusst der Grad der Lewis-Acidität den Ablauf der Reaktion, was in Gl.(2) und (3) schon gezeigt wurde. Wegen ihrer thermodynamischen Instabilität lassen sich die so gebildeten offenkettigen Borsulfane $R_2B-S-BR-S-BR_2$ nicht isolieren, da sie auf dem in Gl.(4) skizzierten Weg zerfallen.

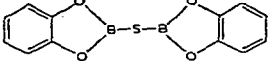
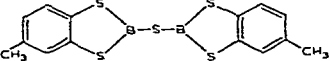
Mit Hilfe nucleophiler Agentien wie Triphenylphosphin kann sehr leicht ein Schwefelatom aus dem Bis(dialkylboryl)disulfan-System ($R = n-C_4H_9, CH_3$) abstrahiert werden.



Im Fall für $R = CH_3$ wird NMR-spektroskopisch das CH_3 -Signal bei -0.95 ppm gefunden. Auch bei diesen Umsetzungen gelang uns die Isolierung der Diborylsulfane nicht, da sie sich nach Gl.(12) umlagern. Es ist deshalb anzunehmen, dass die

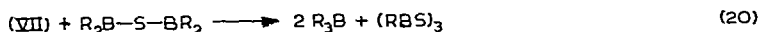
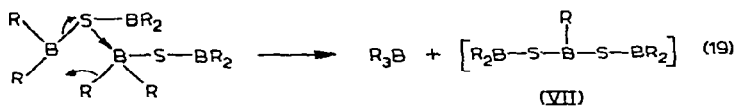
TABELLE I

PHYSIKALISCHE DATEN VON DIBORYLSULFANEN, $R_2B-S_x-BR_2$

Verbindung	Sdp. (°/mm) Schmp. (°)	Ausb. (%)	^{11}B (ppm) ^a
$(CH_3)_2B-S-S-B(CH_3)_2$	45/11	63	-72.4
$(C_2H_5)_2B-S-S-B(C_2H_5)_2$	54-55/1	39	-76.4
$(i-C_3H_7)_2B-S-S-B(i-C_3H_7)_2$	58/1	25	
$(C_4H_9)_2B-S-S-B(C_4H_9)_2$	107/1	41	-73.1
$(C_6H_5)_2B-S-S-B(C_6H_5)_2$	133-134	63	-66.1 ^b
	130-132	58	-22.1 ^b
	162	74	-56.4 ^b

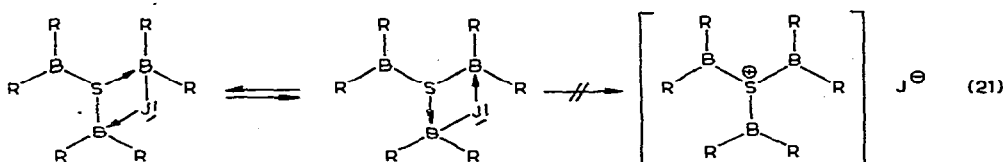
^a Gegen int. Stand. $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ in Substanz vermessen. ^b In CS_2 vermessen.

Instabilität der Bis(dialkylboryl)sulfane durch die leichte intermolekulare Wechselwirkung der Bor- und Schwefelatome hervorgerufen wird, die jeweils über sp^3 -hybridisierte Boratome verlaufen sollte. Dabei wird zunächst das schon in Gl.(3) postulierte Zwischenprodukt (VII) gebildet,

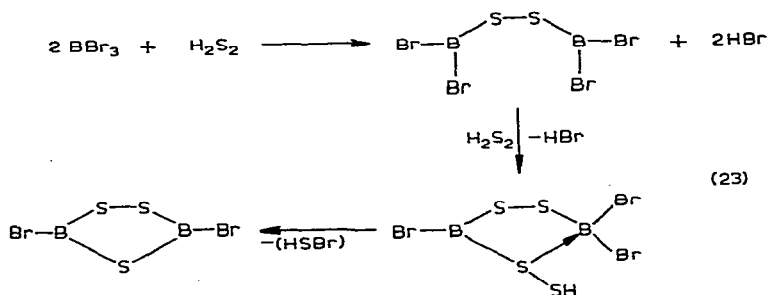


das sich mit einem weiteren Molekül $R_2B-S-BR_2$ in einer doppelten Kondensationsreaktion unter Austritt von zwei Trialkylboran-Molekülen zum Borasulfin nach Gl.(20) umsetzt.

Die starke Wechselwirkung des Schwefelatoms in $R_2B-S-BR_2$ mit borhaltigen Agentien lässt sich bei der in Gl.(14) formulierten Umsetzung NMR-spektroskopisch leicht nachweisen. Hierbei wird nämlich, wie schon angedeutet, kein vollständiger Reaktionsablauf erreicht, sondern es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Komponenten ein. Dabei tauscht das gebildete $(CH_3)_2B-S-B(CH_3)_2$ mit dem Ausgangsprodukt $(CH_3)_2BJ$ so schnell aus, dass sich NMR-spektroskopisch nur ein Signal für die borständigen Methylgruppen feststellen lässt. Dieser rasche Austausch erfolgt nach einem Vierzentren-Mechanismus, bei dem das Jod innerhalb der Koordinationssphäre der Boratome bleibt. Es wurden keine Hinweise auf die Bildung eines Sulfonium-Salzes gefunden.



Dieser Mechanismus kann ohne Schwierigkeiten auch auf die Synthese des 1,2,4-Trithia-3,5-diborolan-Systems aus Sulfanen und Halogenboranen übertragen werden. Alle Versuche, das postulierte Zwischenprodukt $\text{Br}_2\text{B-S-S-BBr}_2$ zu isolieren, verliefen bisher erfolglos.



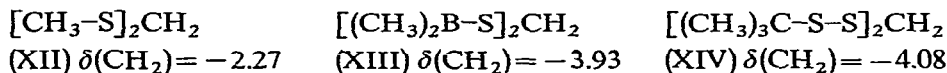
Überlegungen zur Struktur der Diborylsulfane

Von dem Charakter der ($p \rightarrow p$) π -Wechselwirkung zwischen B und S im Disulfanderivat (VI) wird es abhängen, wie die beiden Borylgruppen angeordnet sind, da eine π -Bindung die Abstossung der beiden besetzten p -Orbitale der Schwefelatome beträchtlich herabsetzen sollte. Im Extremfall könnte sich durch die Aufweitung des Dihedralwinkels sogar eine ebene Anordnung der Borylgruppen ergeben, wobei die *trans*- gegenüber der *cis*-Form begünstigt sein sollte. Zur Klärung dieser Frage untersuchten wir Bis(dimethylboryl)disulfan NMR-spektroskopisch bei tiefen Temperaturen. Die Verbindung zeigt jedoch bis -90° nur eine Verbreiterung des Methylsignals, aber keine Aufspaltung, was bei eingefrorener Rotation um die S-S- und B-S-Bindung der Fall sein sollte.

Für die Struktur der Diborylsulfane, $\text{R}_2\text{B-S-BR}_2$, darf, ähnlich wie bei den Diborylaminen¹⁰, C_{2v} -Symmetrie angenommen werden. Charakteristisch für die Diborylsulfane ist das Vorhandensein nur eines p -Elektronenpaares am Schwefel, das formal mit den p_z -Orbitalen beider Boratome in Wechselwirkung treten kann:



Deshalb sollte am Boratom in den Diborylsulfanen eine geringere Elektronendichte als in den Diboryldisulfanen zu erwarten sein. Diese Annahme lässt sich jedoch NMR-spektroskopisch anhand der chemischen Verschiebung der borständigen Methylgruppen nicht eindeutig beweisen, da der Unterschied für $(\text{CH}_3)_2\text{B-S-S-B}(\text{CH}_3)_2$ ($\delta = -0.90$ ppm) und $(\text{CH}_3)_2\text{B-S-B}(\text{CH}_3)_2$ ($\delta = -0.97$ ppm) zu gering ist. Wesentlich deutlicher tritt die elektronische Wechselwirkung des Schwefels mit der Borylgruppe hervor, wenn man die chemische Verschiebung der Methylenprotonen in den Systemen



vergleicht. In der Borylverbindung¹⁵ (XIII) liegt das Signal der CH_2 -Gruppe gegenüber (XII)¹⁶ etwa 100 Hz nach tieferen Feldern verschoben, während in (XIV)¹⁶

kaum eine Verschiebung der Methylenprotonen gegenüber (XIII) beobachtet wird. Der Einfluss der B-S-Gruppierung auf eine zum Schwefel α -ständige Methylenbrücke unterscheidet sich damit nur unwesentlich von der Wirkung der Disulfan-Gruppe, für die ja Doppelbindungsanteile¹⁷ angenommen werden. In beiden Verbindungen muss die geringe elektronische Abschirmung der Methylenprotonen auf den Elektronenabzug von den Schwefelatomen zurückgeführt werden, der in (XIII) durch die mesomere Acceptorwirkung des Bors, in (XIV) durch ($p \rightarrow d$) π -Anteile der S-S-Bindung erklärt werden kann. Eine induktiv erfolgende Polarisierung der B-S-Bindung ist wegen der kleineren Elektronegativität des Bors wenig wahrscheinlich.

Im ¹¹B-Spektrum lässt sich aufgrund des bisher vorliegenden Versuchsmaterials für die Diboryldisulfane eine geringere elektronische Abschirmung des Bors als für die Diborylsulfane erkennen. Die deutliche Verschiebung des Signals nach höheren Feldern in den Bis(benzo-1,3-dioxa-2-borolyl)- und Bis(benzo-1,3-dithia-2-borolyl)sulfan-Systemen hängt von den Sauerstoff- bzw. Schwefelatomen ab und kann deshalb nicht zum Vergleich herangezogen werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Wegen der Feuchtigkeits- und Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen wurden die Umsetzungen in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte mit einem HA-100 und einem A-60 Gerät der Firma Varian; als Lösungsmittel wurde CS₂ verwandt. Zur Darstellung der Ausgangsverbindungen (CH₃)₂BJ¹⁹, (i-C₃H₇)₂BJ²⁰, (C₄H₉)₂BJ²¹, (C₆H₅)₂BJ⁹, (C₄H₉)₂BBr²², (C₄H₉)₂BCl²³, H₂S₂²⁴, (CH₃)₃Si-S-Si(CH₃)₃²⁵ und (C₄H₉)₂B-O-B(C₄H₉)₂²³ wurden die in der Literatur angegebenen Vorschriften benutzt.

(a). Diäthyljodboran, (C₂H₅)₂BJ

In 17.2 g (C₂H₅)₃B (175 mMol) wurde bei 75° 3 Stdn. HJ eingeleitet. Die Destillation ergab 28.2 g (C₂H₅)₂BJ (82%) vom Sdp. 27–30°/11 mm (Lit.¹⁹: Sdp. 128–130°). (Gef.: J, 64.1. C₄H₁₀BJ ber.: J, 64.8%.)

(b). Dibutyljodboran, (C₄H₉)₂BJ

Dibutylchlorboran (8.5 g, 53 mMol) wurde mit Trijodboran (7.1 g, 18 mMol) 2 Stdn. auf 75° erhitzt. Die Aufarbeitung ergab ein Rohprodukt vom Sdp. 80–89°/11 mm; dessen Redestillation 11.2 g Dibutyljodboran (86%) lieferte, Sdp. 88–89°/11 mm. (Gef.: C, 36.0; H, 7.4; B, 4.8; J, 48.3. C₈H₁₈BJ ber.: C, 38.1; H, 7.1, B, 4.4; J, 50.4%.)

(c). 2-Jodbenzo-1,3-dioxa-2-borol, C₆H₄O₂BJ

Zu 11.0 g Brenzcatechin (100 mMol) in 200 ml C₆H₆ wurden 39.2 g BJ₃ (100 mMol) in 50 ml C₆H₆ zugetropft, wobei HJ-Entwicklung auftrat. Die Reaktionslösung wurde noch 2 Stdn. auf 80° erhitzt, danach das Benzol abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert, Sdp. 50–75°/0.1 mm (15.0 g, 61%). Die Redestillation ergab 14.6 g farblose Flüssigkeit. Sdp. 58–60°/0.1 mm. (Gef.: C, 28.2; H, 2.1; J, 53.0; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 238. C₆H₄BJO₂ ber.: C, 29.2; H, 1.6; J, 51.8%; Mol.-Gew., 245.8.)

(d). 2-Jod-3-methylbenzo-1,3-dithia-2-borol, p-CH₃C₆H₃S₂BJ

Zur Lösung von 5.15 g Toluol-3,4-dithiol (33 mMol) in 200 ml C₆H₆ wurden im Laufe einer Stunde 12.9 g BJ₃ (33 mMol) in 50 ml C₆H₆ bei 80° getropft. Nach dreistündiger Reaktionsdauer wurde wie unter (c) aufgearbeitet: 8.0 g gelbliche Kristalle (83%), Sdp. 106–108°/1 mm, Schmp. 29°. (Gef.: C, 29.0; H, 2.64; J, 43.5; S, 22.0; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 304. C₇H₆BJS₂ ber.: C, 28.7; H, 2.41; J, 43.3; S 21.9%; Mol.-Gew., 291.8.)

Bis(dimethylboryl)disulfan, (CH₃)₂B-S-S-B(CH₃)₂

Zu einer Lösung von 6.2 g (CH₃)₂BJ (37 mMol) in 20 ml CS₂ wurden 1.18 g Schwefel (37 mMol) gegeben. Nach 20 Stdn. wurde vom auskristallisierten Jod abdekantiert, das gelöste Jod mit Quecksilber gefällt und HgJ₂ abgetrennt. Die Destillation ergab 1.5 g (63%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 45°/1 mm. (Gef.: C, 31.4; H, 6.3; S, 43.8; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 133. C₄H₁₂B₂S₂ ber.: C, 32.9; H, 8.2; S, 43.9%; Mol.-Gew., 145.8.)

Bis(diäthylboryl)disulfan, (C₂H₅)₂B-S-S-B(C₂H₅)₂

Zu 13.1 g (C₂H₅)₂BJ (67 mMol) wurden 2.1 g Schwefel (67 mMol) gelöst in 15 ml CS₂, gegeben und 3 Stdn. auf 50° erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde vom ausgefallenen Jod abdekantiert, restliches Jod mit Hg entfernt und das Produkt durch Destillation isoliert. Ausb. 2.6 g (39%), Sdp. 54–55°/11 mm. (Gef.: C, 44.8; H, 9.6; S, 32.7; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 210. C₈H₂₀B₂S₂ ber.: C, 47.5; H, 9.9; S, 31.8%; Mol.-Gew., 202.0.)

Bis(dipropylboryl)disulfan, (i-C₃H₇)₂B-S-S-B(i-C₃H₇)₂

Eine Lösung von 2.88 g Schwefel (90 mMol) und 20.7 g (i-C₃H₇)₂BJ (90 mMol) und 20.7 g (i-C₃H₇)₂BJ (90 mMol) in 20 ml CS₂ wurde 3 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde CS₂ abgezogen und ein Teil des gebildeten Jods im Ölpumpenvak. absublimiert, wobei jedoch auch Endprodukt mitgerissen wurde. Deshalb entfernte man den Rest des Jods mit Hg und destillierte danach die farblose Flüssigkeit bei Sdp. 58°/1 mm. Ausb. 3.0 g (25%). (Gef.: C, 61.0; H, 10.9; S, 25.1; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 280. C₁₂H₂₈B₂S₂ ber.: C, 59.0; H, 11.4; S, 24.8%; Mol.-Gew., 257.6.)

Bis(dibutylboryl)disulfan, (C₄H₉)₂B-S-S-B(C₄H₉)₂

(a). Die Lösung von 0.48 g Schwefel (15 mMol) in 5 ml CS₂ wurde zu 7.6 g (C₄H₉)₂BJ (30 mMol) gegeben. Nach 30 Stdn. wurde das Lösungsmittel abgezogen und das ausgeschiedene Jod im Ölpumpenvak. bei 60° entfernt. Die Destillation ergab neben 2 g Vorlauf (Sdp. 75–125°/2 mm) 1.3 g farbloses Produkt vom Sdp. 125°/2 mm (Ausb. 56% bez. auf Schwefel). (Gef.: C, 61.6; H, 11.5; S, 20.4; Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol, 287. C₁₆H₃₆B₂S₂ ber.: C, 61.2; H, 11.5; S, 20.4%; Mol.-Gew., 313.6.) Im ¹H-NMR-Spektrum einer CS₂-Lösung der Hydrolyseprodukte konnte H₂S₂ (δ = -2.80 ppm) identifiziert werden.

(b). Die Umsetzung von Schwefel (3.6 g, 114 mMol) mit Dibutyljodboran (28.7 g, 114 mMol) im Verhältnis 1/1 ergab 7.3 g Diboryldisulfan (41%) vom Sdp. 107–108°/1 mm.

(c). Durch die Umsetzung von H₂S₂ (5 g, 76 mMol) mit Dibutylbromboran

(12.8 g, 62 mMol) in CS_2 entstand nur wenig Diboryldisulfan ($\sim 5\%$, Sdp. 107–111°/1 mm). Neben HBr wurde auch H_2S gebildet, das durch katalytischen Zerfall von H_2S_2 entstanden war.

(d). Die Redox-Reaktion zwischen Schwefel und Dibutyljodboran im Verhältnis 2/1 führte, ausgehend von 3.33 g Schwefel (104 mMol) und 13.1 g Dibutyljodboran (52 mMol) zu 4.4 g $C_{16}H_{36}B_2S_2$ (58% bez. Dibutyljodboran). Im Hydrolysenprodukt der Verbindung konnte nur das Signal für H_2S_2 , jedoch nicht das für H_2S_4 festgestellt werden.

(e). Zwischen Dibutylchlorboran und H_2S_2 trat keine Reaktion unter Bildung des Diboryldisulfan-Systems ein. Die katalytische Zersetzung des Disulfans in H_2S und höhere Sulfane konnte NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

(f). Die Umsetzung von Na_2S_2 (4.9 g, 45 mMol) mit Dibutylchlorboran (14.2 g, 90 mMol) bei 120–130° unter Lichtausschluss ergab nach 120 stündiger Reaktionsdauer 4.9 g einer farblosen Fraktion (Sdp. 70–110°/11 mm) sowie 4.6 g Bis(dibutylboryl)disulfan (Sdp. 102–108°/1 mm, Ausb. 34%).

Bis(diphenylboryl)sulfan, $(C_6H_5)_2B-S-B(C_6H_5)_2$

(a). Zu 5.82 g Diphenyljodboran (20 mMol) gelöst in 10 ml CS_2 wurden 0.64 g Schwefel (20 mMol) gegeben. Es trat nur zögernd Jodbildung auf. Deshalb wurde das Reaktionsgemisch nach Abdestillieren des Lösungsmittels 1 Std. auf 100° erhitzt. Nach Entfernen des ausgeschiedenen Jods mit Hg wurde ein Substanzgemisch erhalten, das auch noch elementaren Schwefel enthält. Das Reaktionsprodukt wies einen starken Geruch nach Thiophenol auf, dessen Entstehung nur durch die Einschlebung von überschüssigem Schwefel in die $B-C_6H_5$ -Bindung erklärt werden kann.

(b). Die Umsetzung von Diphenyljodboran (5.82 g, 20 mMol) mit Schwefel (0.32 g, 10 mMol) in 5 ml CS_2 ergab nach 32stündiger Reaktionsdauer 3.4 g Rohprodukt, das aus Hexan umkristallisiert wurde. Schmp. 133–134°. Erhitzt man die Substanz 10 Min. auf 140–150°, so bilden sich lange Nadeln in der Schmelze, die bei 230° schmelzen (Gef.: C, 79.3; H, 5.09; S, 8.6; Mol.-Gew., 350. $C_{24}H_{20}B_2S$ ber.: C, 79.62; H, 5.52; S, 8.8%; Mol.-Gew., 361.8.)

(c). Die Darstellung des Bis(diphenylboryl)sulfans gelang auch durch Umsetzung von Diphenyljodboran (4.4 g, 15.2 mMol) mit Hexamethyldisilthian (1.35 g, 7.6 mMol) in 15 ml CS_2 . Die Reaktionslösung wurde nach 40stündiger Umsetzung bei Raumtemp. 4 Stdn. unter Rückfluss erhitzt und anschliessend das gebildete $(CH_3)_3SiJ$ im Wasserstrahlvak. abgezogen. Der Rückstand wurde mit wenig Hexan versetzt, worauf sich ein Kristallbrei bildete. Schmp. 130–132°, Ausb. 2 g (73.2%). Aus Hexan umkristallisiert schmolz die Verbindung bei 134°.

Thermische Zersetzung von Diphenylborylsulfan, $(C_6H_5)_2B-SH$

Das aus Diphenylbromboran und H_2S dargestellte Diphenylborylsulfan (3.0 g, 15.3 mMol) wurde 10 Stdn. auf 180° erhitzt. Dabei wurde die Bildung von 0.15 g Benzol (1.9 mMol) sowie wenig H_2S festgestellt. Die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts ergab 1.8 g Ausgangsprodukt, vermischt mit etwas Triphenylboran, und 0.8 g Rückstand (Schmp. 220°). Das durch Umkristallisieren gereinigte Phenylborasulfid schmolz bei 234–235°.

Thermische Zersetzung von Bis(diphenylboryl)sulfan, (C₆H₅)₂B-S-B(C₆H₅)₂

Im Ölpumpenvak. wurden 0.5 g (C₆H₅)₂B-S-B(C₆H₅)₂ auf 140–150° erhitzt. Dabei ging ein Produkt über, das sich als Triphenylboran (Schmp. 126–130°) erwies. Im Kolben blieb ein Rückstand, der aus wenig CS₂ umkristallisiert und anhand des Schmp. 233–237° als Triphenylborasulfin (Schmp. 232–234°) identifiziert wurde.

Bis(dibutylboryl)sulfan, (C₄H₉)₂B-S-B(C₄H₉)₂

Die Suspension von 7.2 g Na₂S (92 mMol) in 50 ml Hexan und 46.3 g Dibutyljodboran (182 mMol) wurde 100 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren wurde das Reaktionsprodukt destillativ aufgearbeitet, wobei drei Fraktionen anfielen: 29.6 g (C₄H₉)₂BJ, Sdp. 93–97°/12 mm; 8.4 g Gemisch aus Dibutyljodboran und Tributylboran, Sdp. 97–106°/12 mm; 3.0 g einer farblosen Flüssigkeit (Sdp. 80–116°/1 mm), die hauptsächlich Tributylborasulfin enthielt.

(b). Zu 2.0 g P₄S₁₀ (45 mMol) wurden 5.8 g (C₄H₉)₂B-O-B(C₄H₉)₂ (22 mMol) gegeben und 60 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Destillation ergab 5.1 g Bis(dibutylboryl)-oxid und 2.4 g Rückstand.

(c). Die Umsetzung von 10.4 g (C₄H₉)₂B-S-S-B(C₄H₉)₂ (33 mMol) mit 8.7 g Triphenylphosphin (33 mMol) in 20 ml CS₂ führte in leicht exothermer Reaktion zu einem kristallinen Produkt. Die Aufarbeitung lieferte folgende Verbindungen: 5.5 g (C₄H₉)₃B (91%, Sdp. 60–70°/1 mm) (Gef.: C, 78.5; H, 14.7. C₁₂H₂₇B ber.: C, 79.1; H, 14.9%); 2.1 g (C₄H₉BS)₃ (64%, Sdp. 146–150°/4 mm) (Gef.: C, 48.0; H, 9.4; S, 30.6. C₁₂H₂₇B₃S₃ ber.: C, 48.0; H, 9.1; S, 32.1%); 11.3 g Rückstand, der aus CS₂ umkristallisiert 5.9 g (C₆H₅)₃P=S ergab [60%, Schmp. 159° (Lit. 160°)] (Gef.: C, 73.9; H, 5.8; Mol.-Gew., 293. C₁₈H₁₅PS ber.: C, 73.5; H, 5.1%; Mol.-Gew. 294.)

(d). Fünfstündiges Erhitzen von 2.6 g (C₄H₉)₂B-S-S-B(C₄H₉)₂ (8 mMol) mit 4.3 g (C₄H₉)₂BJ (17 mMol) auf 100° führt nicht zur Jodabscheidung und Bildung von Bis(dibutylboryl)sulfan. Die Ausgangsverbindungen wurden quantitativ zurück-erhalten.

(e). Zu 7.1 g (CH₃)₃Si-S-Si(CH₃)₃ (40 mMol) wurden langsam 12.8 g (C₄H₉)₂-BCl (80 mMol) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 60 Stdn. auf 140° erhitzt und danach aufgearbeitet, wobei drei Fraktionen anfielen: 7.1 g (CH₃)₃SiCl (82%, Sdp. 58°) (Gef.: Cl, 32.4. C₃H₉ClSi ber.: Cl, 32.7%); 7.1 g (C₄H₉)₃B (97%, Sdp. 95–99/12 mm) (Gef.: C, 78.1; H, 15.7; B, 6.0. C₁₂H₂₇B ber.: C, 79.1; H, 14.9; B, 5.9%); 3.1 g (C₄H₉BS)₃ (78%, Sdp. 143–150°/4 mm) (Gef.: C, 51.2; H, 10.2; S, 31.3. C₁₂H₂₇B₃S₃ ber.: C, 48.0; H, 9.1; S, 31.2%).

(f). Zu 7.5 g Dibutyljodboran (30 mMol) in 10 ml CS₂ wurden 2.67 g (CH₃)₃-Si-S-Si(CH₃)₃ (15 mMol) in 5 ml CS₂ getropft. Es trat eine exotherme Reaktion ein. Nach sechs Stunden wurden alle flüchtigen Reaktionsprodukte sowie CS₂ im Ölpumpenvak. abgezogen. Es blieben 3.4 g einer leichtbeweglichen Flüssigkeit zurück, die NMR-spektroskopisch nur Butylgruppen aufwies. Bei etwa 30–40° Badtemp. ging Tributylboran über, bei 120–122°/0.1 mm destillierten 1.4 g Tributylborsulfin (Gef.: S, 28.2. C₁₂H₂₇B₃S₃ ber.: S, 31.2%). Die Dest.-Falle enthielt 4.5 g (CH₃)₃SiJ (75%, Sdp. 100–103°) sowie 1.5 g Gemisch aus Tributylboran und wenig Dibutyljodboran (Sdp. 90–94°/12 mm).

Bis(dimethylboryl)sulfan, (CH₃)₂B-S-B(CH₃)₂

Zu 5.3 g Hexamethyldisilthian (30 mMol) in 10 ml CS₂ wurden 1.08 g Dimethyl-

jodboran in 10 ml CS_2 innerhalb von zehn Minuten bei Raumtemp. getropft und zu verschiedenen Zeiten Proben für NMR-Untersuchungen entnommen. Alle Spektren enthielten die Signale für $(CH_3)_3SiJ$, $(CH_3)_3Si-S-Si(CH_3)_3$ und $(CH_3)_2BJ/(CH_3)_2B-S-B(CH_3)_2$. Nach 2 Stunden wurde nochmals $(CH_3)_2BJ$ addiert. Alle flüchtigen Anteile wurden nach 30stündiger Reaktionsdauer bei 145 mm abgezogen. Die bei 30–33°/45 mm und 33–35°/45 mm erhaltenen Fraktionen wiesen jeweils drei Signale auf. Die Destillation dieser Fraktionen bei Normaldruck ergab einen gallertartigen Rückstand $(CH_3BS)_n$ sowie Trimethylboran.

Bis(benzo-1,3-dioxa-2-borolyl)sulfan, $C_6H_4O_2B-S-BO_2C_6H_4$

In eine Lösung von 8.7 g $C_6H_4O_2BJ$ (31.3 mMol) in 10 ml Benzol wurde zwei Stunden bei 80° H_2S eingeleitet. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 130–132° (2.6 g, 58%). (Gef.: C, 53.5; H, 3.29; S, 11.9; Mol.-Gew. ebull., 269. $C_{12}H_8B_2O_4S$ ber.: C, 53.5; H, 2.99; S, 11.9%; Mol.-Gew., 269.9.)

Bis(5-methylbenzo-1,3-dithia-2-borolyl)sulfan, $CH_3C_6H_3S_2B-S-BS_2C_6H_3CH_3$

In eine benzolische Lösung von 5.7 g $CH_3C_6H_3S_2BJ$ (19.5 mMol) wurde fünf Stunden bei 70° H_2S eingeleitet. Es fiel ein farbloser Niederschlag aus, der aus Benzol umkristallisiert wurde. 2.6 g (74%), Schmp. 162°. (Gef.: C, 45.8; H, 3.20; S, 44.0; Mol.-Gew. ebull., 354. $C_{14}H_{12}B_2S_5$ ber.: C, 46.4; H, 3.32; S, 44.3%; Mol.-Gew., 362.2.)

Spaltung der Diboryldisulfane mit H_2S

In eine Lösung von 3.0 g $(C_4H_9)_2B-S-S-B(C_4H_9)_2$ (9.6 mMol) in 10 ml CS_2 wurde eine Stunde bei Raumtemp. H_2S eingeleitet. Danach zeigte die nun gelbe Reaktionslösung im 1H -NMR neben dem Butylmultipllett die Signale für $(C_4H_9)_2B-SH$ (–142 Hz), H_2S_3 , H_2S_5 und H_2S_6 (zwischen –239 und –251 Hz). Die Destillation des Reaktionsprodukts ergab 2.8 g $(C_4H_9)_2BSH$ (94%) vom Sdp. 73–74°/12 mm. (Gef.: S, 20.0. $C_8H_{19}BS$ ber.: $C_8H_{19}BS$ ber.: S, 20.2%.)

DANK

Prof. Dr. H. Nöth, Univer. Marburg danken wir für die Aufnahme der ^{11}B -Kernresonanz-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, sind wir für die Unterstützung dieser Arbeiten zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 R. H. CRAGG UND M. F. LAPPERT, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 45.
- 2 E. L. MUETTERTIES, *The Chemistry of Boron and Its Compounds*, Wiley, New York, 1967.
- 3 R. H. CRAGG, *Quart. Rep. Sulfur Chem.*, 3 (1968) 1.
- 4 B. M. MIKHAILOV, *Russian. Chem. Rev.*, 37 (1968) 935.
- 5 E. WIBERG UND H. STURM, *Z. Naturforsch. B*, 10 (1955) 114.
- 6 J. A. FORSTNER UND E. L. MUETTERTIES, *Inorg. Chem.*, 5 (1955) 164.
- 7 (a) W. SIEBERT, Dissertation Universität Marburg, 1965;
(b) M. SCHMIDT, W. SIEBERT UND F. RITTIG, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 281;
(c) M. SCHMIDT UND W. SIEBERT, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2752.

- 8 S. C. MALHOTRA, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 862.
- 9 W. SIEBERT, M. SCHMIDT UND E. GAST, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 29.
- 10 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 357.
- 11 F. R. RITTIG, Dissertation Universität Würzburg, 1969.
- 12 E. GAST, Dissertation Universität Würzburg, 1969.
- 13 E. WIBERG UND H. STURM, *Z. Naturforsch. B*, 8 (1953) 530
- 14 C. COUNCLER, *J. Prakt. Chem.*, 18 (1878) 384.
- 15 W. SIEBERT, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 16 P. KOCHENDÖRFER UND M. SCHMIDT, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17 M. SCHMIDT, *Oesterr. Chem.-Ztg.*, 64 (1963) 236.
- 18 H. SCHMIDBAUR, M. SCHMIDT UND W. SIEBERT, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3374.
- 19 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 402.
- 20 H. HARTMANN UND K. H. BIRR, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 299 (1959) 174.
- 21 M. SCHMIDT UND E. GAST, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 1259.
- 22 W. GERRARD, E. F. MOONEY UND R. G. REES, *J. Chem. Soc.*, (1964) 740.
- 23 H. A. SKINNER UND T. F. S. TEES, *J. Chem. Soc.*, (1953) 3378.
- 24 F. FEHÉR, W. LAUE UND G. WINKHAUS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 288 (1956) 113.
- 25 E. W. ABEL, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4933.
- 26 W. SIEBERT, F. R. RITTIG UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 511.

J. Organometal. Chem., 23 (1970) 329–342