

Schwefelsubstituierte Iminoborane, I. Mitt.:

Thioborierung von Nitrilen und Thiocyanaten

Von

A. Meller und A. Ossko

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Wien*

(Eingegangen am 26. März 1970)

(B)-S substituierte Iminoborane entstehen bei der Thioborierung von Nitrilen. Organothiocyane ergeben bei der Reaktion mit Tris(organothio)boranen Iminoboranderivate mit je zwei Thioorganoresten an den B- und C-Atomen. Charakteristische IR-Gruppenfrequenzen der monomeren bzw. dimeren Derivate werden diskutiert.

Sulphur Substituted Iminoboranes, I.: Thioboration of Nitriles and Thiocyanates

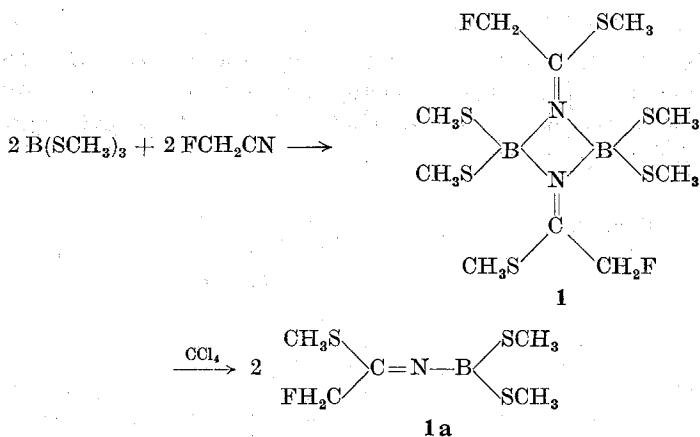
Thioboration of nitriles yields (B)-S substituted iminoboranes. Iminoboranes containing two thio substituents on each B- and C-atom are formed in the reaction of organothiocyanates and tris(organothio)boranes. Characteristic group frequencies in the IR spectra of the monomeric and dimeric forms are discussed.

Die Darstellung der bisher unbekanntenen (B)-S-substituierten Iminoborane ist sowohl über Substitutionsreaktionen an Iminoboranen als auch durch 1,2-Addition von verschiedenen substituierten Bor—Schwefel-Verbindungen an Nitrile möglich. Im ersten Teil unserer diesbezüglichen Arbeiten wird über die Darstellung von Iminoboranen berichtet, bei denen Bor jeweils mit zwei Thioresten substituiert ist.

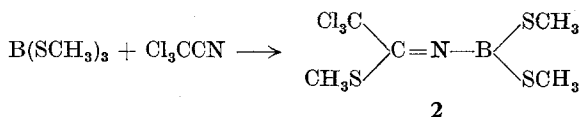
Durch Umsetzung von Nitrilen mit Tris(organothio)boranen) entstehen in nahezu der Theorie entsprechender Ausbeute monomere oder dimere Iminoborane durch Einschlebung der Nitrilgruppe in eine B—S-Bindung.

So erhielten wir aus Tris(methylthio)boran und Fluoracetonitril Verbindung **1**, die im kristallisierten Zustand dimer, in Lösung (in CCl₄) jedoch monomer (**1a**) vorliegt.

* A-1060 Wien, Getreidemarkt 9.

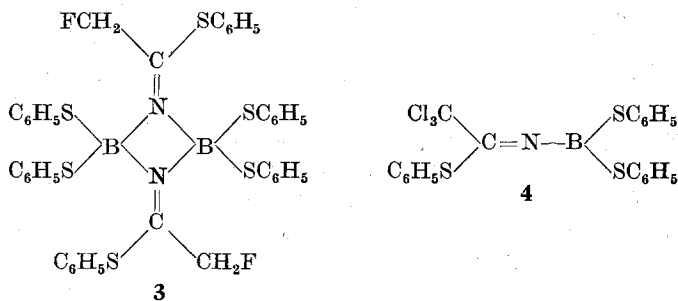


Mit Trichloracetonitril bildet sich die monomere Verbindung **2**



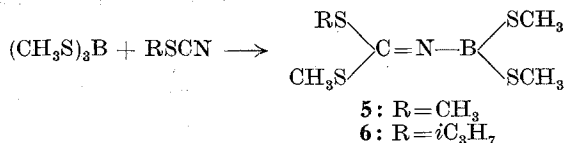
Die Reaktionen verlaufen sehr langsam; ohne Lösungsmittel bilden sich vorerst Emulsionen der Ausgangssubstanzen. Nitril—Trithioboranaddukte wurden nicht beobachtet. Temperaturerhöhung führt zur Zersetzung. Während zufolge Literaturangaben¹ Acetonitril unter Einschiebung in die B—S-Bindung von Alkylthiodialkylboranen — RSB₂ — reagiert, konnten wir keine Reaktion von Acetonitril mit Tris(organothio)boranen beobachten.

Mit Tris(phenylthio)boran erhält man analoge Ergebnisse; das Reaktionsprodukt mit Fluoracetonitril ist bei Zimmertemperatur dimer (**3**), während mit Trichloracetonitril das monomere Iminoboranderivat **4** entsteht.

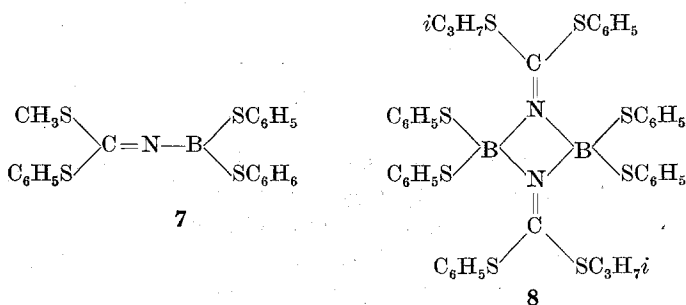


¹ B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov und I. P. Yakovlev, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1966, 332.

Iminoborane, bei denen auch das Kohlenstoffatom zwei Thiosubstituenten trägt, erhält man durch Thioborierung von Thiocyanaten. Durch Umsetzung von Tris(methylthio)boran mit Methylthiocyanat entsteht die symmetrisch substituierte Verbindung 5, mit Isopropylthiocyanat Verbindung 6. Beide Substanzen liegen monomer vor.



Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 5 zeigt zwei Spitzen (1:1) mit der chemischen Verschiebung von 2,07 bzw. 2,36 ppm. Mit Tris(phenylthio)boran und Organothiocyantaten entstehen Verbindungen wie 7 und 8, die jedoch nur spektroskopisch nachgewiesen wurden.

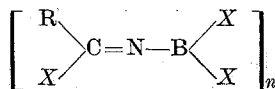


Die Reinigung von Verbindung 7 bzw. 8, die zähflüssig anfallen, ist nur unvollkommen möglich, da diese Verbindungen sich beim Versuch der Destillation im Hochvakuum zersetzen. Die IR-Spektren der Verbindungen 1—8 lassen durch die Lage der (C=N)-Valenzschwingung deutlich die hochfrequente Verschiebung dieser Bande durch Kopplung mit $\nu(\text{BN})$ in den monomeren Derivaten erkennen^{2, 3, 4}. $\nu(\text{CN})$ liegt dabei immer bei niedrigeren Wellenzahlen als in B-alkyl- bzw. B-halogen-substituierten Derivaten⁴. Daneben tritt neben den inneren Schwingungen der Organoreste meist noch $\nu_{\text{as}}(\text{BS}_2)$ als einigermaßen konstante Gruppenfrequenz auf. Die Lage dieser Banden ist in Tab. 1 zusammengefaßt. Die stark verkoppelten (BN)-Valenzschwingungsbanden können kaum als Gruppenfrequenzen angesprochen werden, doch scheinen in den monomeren Derivaten um bzw. über 1200 cm⁻¹ liegende Banden überwiegenden B—N-Charakter zu haben.

² V. A. Dorokhov und M. F. Lappert, Chem. Commun. **1968**, 250.

³ V. A. Dorokhov und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. A **1969**, 434.

⁴ A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **99**, 2504 (1968).



A

Tabelle 1. Charakteristische IR-Banden in den Verbindungen 1—8

Verb.	R	X	n	$\nu(\text{C}=\text{N})$ cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}^{11}\text{BS}_2$ cm^{-1}
	in Formelbild A				
1	FCH ₂	SCH ₃	2	1581	918
			1	1775—1730	916
2	Cl ₃ C	SCH ₃	1	1790+1755	911
3	FCH ₂	SC ₆ H ₅	2	1578	920
4	Cl ₃ C	SC ₆ H ₅	1	1801	897
5	CH ₃ S	CH ₃ S	1	1752+1648	843
6	iC ₃ H ₇ S	CH ₃ S	1	1762+1657	verk.
7	CH ₃ S	C ₆ H ₅ S	1	1751+1640	881
8	iC ₃ H ₇ S	C ₆ H ₅ S	1+2	1748+1634	868

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

Ausgangsverbindungen: Fluoracetonitril und Trichloracetonitril sind Handelsprodukte (Fluka AG., Buchs). Tris(methylthio)boran⁵, Tris(phenylthio)boran⁶, Methylthiocyanat⁷ und Isopropylthiocyanat⁸ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Thioborierung von Nitrilen

0,05 Mol Tris(organothio)boran wurden ohne Lösungsmittel mit 0,055 Mol des jeweiligen Nitrils bei Zimmertemp. umgesetzt (die Reaktion kann auch in benzol. Lösung ausgeführt werden). Nach 10 Tagen wurde das überschüssige Nitril bei 0,001 Torr abgedampft. Die Iminoboranderivate 1—4 entstehen in nahezu theoretischer Ausbeute.

1,3-Bis(methylthio-fluormethylmethylen)-2,2,4,4-tetrakis(methylthio)cyclo-diborazan (1)

Gelbliche Kristalle, Schmp. 84° (Zers.); Umlösen aus Benzol.

C₁₀H₂₂B₂F₂N₂S₆. Ber. C 28,44, H 5,25, N 6,64.

Gef. C 27,92, H 5,36, N 6,72.

⁵ J. Goubeau und H. W. Wittmeier, Z. anorg. allgem. Chem. **270**, 16 (1952).

⁶ P. M. Young und C. D. Anderson, J. Org. Chem. **26**, 5235 (1961).

⁷ P. Walden, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3215 (1907).

⁸ R. L. Shriner, Organic Syntheses, Coll. Vol. II, S. 366 (Wiley, N. Y. 1963).

Methylthio-trichlormethyl-methylenimino-bis(methylthio)boran (2)

Gelbe, viskose Flüssigkeit.

$C_5H_9BCl_3NS_3$. Ber. C 20,25, H 3,06, N 4,72.
Gef. C 20,23, H 3,35, N 5,35.

1,3-Bis(phenylthio-fluormethyl-methylen)2,2,4,4-tetrakis(phenylthio)cyclo-diborazan (3)

Farblose Kristalle, Schmp. 126°.

$C_{40}H_{34}B_2F_2N_2S_6$. Ber. C 60,45, H 4,31, N 3,52.
Gef. C 61,47, H 4,67, N 3,70.

Phenylthio-trichlormethyl-methylenimino-bis(phenylthio)boran (4)

Gelbbraune, zähe Flüssigkeit.

$C_{20}H_{15}BCl_3NS_3$. Ber. C 49,25, H 3,10, N 2,87.
Gef. C 48,52, H 3,22, N 2,75.

Thioborierungen von Thiocyanaten

Die benzol. Lösung der Thiocyanate wurde bei Zimmertemperatur mit der äquimol. Menge des jeweiligen Tris(thio)borans umgesetzt. Nach mehrtägiger Reaktionsdauer wurde die Lösung filtriert und Benzol sowie nicht umgesetzte Ausgangsprodukte bei 0,001 Torr abgedampft. Die erhaltenen Produkte sind extrem hydrolyseempfindlich.

Bis(methylthio)methylenimino-bis(methylthio)boran (5)

Gelbe Flüssigkeit.

$C_5H_{12}BNS_4$. Ber. C 26,88, H 5,37, B 4,80, N 6,22, S 56,94.
Gef. C 26,49, H 5,78, B 4,92, N 6,36, S 57,4.

Methylthio-isopropylthiomethylenimino-bis(methylthio)boran (6)

Gelbe Flüssigkeit.

$C_7H_{16}BNS_4$. Ber. C 33,19, H 6,37, N 5,53.
Gef. C 32,51, H 6,48, N 5,50.

Die Autoren danken der Fa. Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio, für die Förderung dieser Arbeit.