Monatshefte für Chemie 108, 751—756 (1977)

Monatshefte für Chemie

© by Springer-Verlag 1977

Umsetzungen von Metall- und Metalloidverbindungen mit mehrfunktionellen Molekülen, 7. Mitt.*:

Thioamidoborane

Von

Walter Maringgele und **Anton Meller**

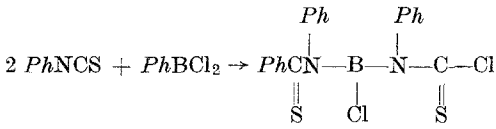
Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Göttingen, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 18. November 1976)

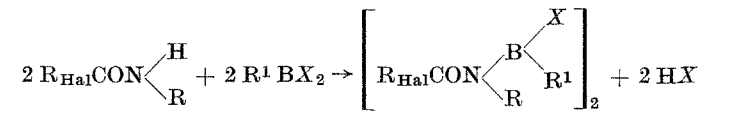
Reactions of Metal and Metaloid Compounds With Polyfunctional Molecules, VII: Thioamidoboranes

N-substituted thioamides react with bromo(organyl)boranes under formation of the corresponding thioamidoboranes and HBr. The ^{11}B-NMR-spectra as well as the boiling points show, that these compounds are mostly dimeric at room temperature, resp. monomeric in the vapor-phase. ^{1}H-, ^{11}B-NMR-spectra and the mass spectra are reported.

In der Literatur ist nur ein Beispiel eines Thioamidoborans beschrieben[1], welches durch die Einschiebungsreaktion von Phenylisothiocyanat in die B—Cl- bzw. B—C-Bindung von *Ph*BCl_2 erhalten worden ist:



Wie kürzlich festgestellt wurde[2], reagieren Halogenborane bzw. (Halogen)organylborane mit N-substiuierten Säureamiden unter Bildung von monomeren oder dimeren Amidoboranen:

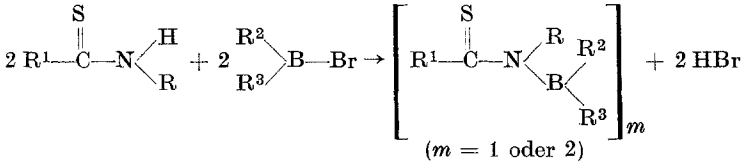


Es zeigte sich, daß nur in jenen Fällen, in welchen in α-Stellung zur Amidgruppierung Halogenatome angeordnet waren und welche am Stickstoff durch einen organischen Rest substituiert waren, definierte Produkte erhalten wurden[3].

* 6. Mitt.: *W. Maringgele* und *A. Meller*[2].

Setzt man jedoch Thioamide mit Organylhalogenboranen zu den Thioamidoboranen um, so ist weder die eine, noch die andere der oben genannten, für Amidoborane typischen Voraussetzungen nötig, um zu charakteristischen Produkten zu kommen.

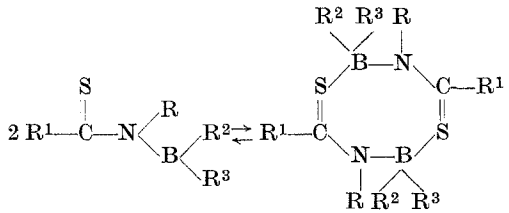
So konnten wir durch Umsetzung N-substituierter Thioamide mit (Brom)diorganylboranen bzw. (Dibrom)organylboranen eine Reihe leicht destillier- oder sublimierbarer Thioamidoborane erhalten nach:



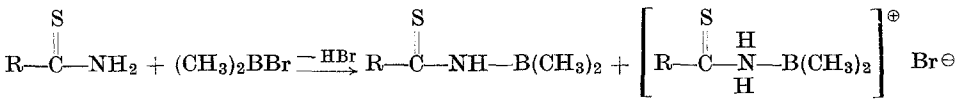
(m = 1 oder 2)

Verb.	R	R^1	R^2	R^3
1	C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3
2	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3
3	C_6H_5	CH_3	n-C_4H_9	n-C_4H_9
4	C_6H_5	C_6H_5	n-C_4H_9	n-C_4H_9
5	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	C_6H_5
6	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
7	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	Br
8	CH_3	CH_3	CH_3	Br

Im Falle der Verbindungen **1**, **2**, **4**, **5** und **7** liegt in Lösung (CH_2Cl_2), wie die ^{11}B-NMR-Spektren zeigen, ein Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Form vor, welches weit nach rechts verschoben ist:



Setzt man dagegen am Stickstoff nichtsubstituiertes Thiobenzamid bzw. Thioacetamid mit Dimethylbromboran um, so erfolgt die Abspaltung von HBr nicht vollständig, und man erhält ein Gemisch des jeweiligen Thioamidoborans (**A**) mit dem Thioamidoboran-hydrobromid (**B**):



A **B**

9: R = C_6H_5
10: R = CH_3

Tabelle 1. *Präparative Daten der Verbindungen* **1—10**

Verb.	Sdp.[a], Subl. Pkt.[b], °C/Torr	Schmp., °C	Summenformel	Analyse, % C Ber. Gef.	H Ber. Gef.	N Ber. Gef.	S Ber. Gef.	B Ber. Gef.	Ausb., %
1	128—133/10 [a]	—	$C_{10}H_{14}BNS$	62,89 62,75	7,34 7,11	7,34 7,34	16,77 16,66		60
2	110—115/10^{-3} [a]	—	$C_{15}H_{16}BNS$	71,20 68,25	6,33 6,02	5,54 5,14			50
3	121/10^{-3} [a]	—	$C_{16}H_{26}BNS$	69,87 69,97	9,46 9,60	5,09 5,24	11,64 11,79	3,93 4,03	45
4	140—145/10^{-3} [a]	—	$C_{21}H_{28}BNS$	74,82 71,59	8,31 6,72	4,16 4,86	9,50 11,56	3,21 2,99	50
5	160—170/10^{-3} [a]	—	$C_{20}H_{18}BNS$	76,24 71,90	5,72 5,91	4,45 4,33	10,16 9,55	3,43 3,66	40
6	140/10^{-3} [b]	130	$C_{25}H_{20}BNS$	79,62 76,44	5,31 6,04	3,72 3,61	8,49 8,61	2,96 2,87	70
7	Zers. bei Dest. Vers.[a]	—	$C_{14}H_{13}BBrNS$	55,13 51,40	4,27 4,18	4,59 4,29	10,50 9,91		75
8	100—105/10^{-3} [a]	—	C_9H_9BBrNS	24,78 24,31	4,65 4,57	7,23 7,08	16,52 16,08	3,54 3,31	65
9	100/10^{-3} [b] (Zers.)	101—107 (Zers.)	$C_4H_{13}NSBBr$ (**B**) $C_9H_{12}NSB$ (**A**)	41,86 53,23 * 61,09	5,03 5,33 * 6,78	5,42 7,63 * 7,92			75
10	100/10^{-3} [b] (Zers.)	95—100 (Zers.)	$C_4H_{11}NSBBr$ (**B**) $C_4H_{10}NSB$ (**A**)	24,48 26,71* 41,81	5,61 5,75 * 8,71	7,14 10,92 * 12,20			70

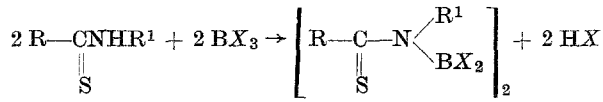
* Gemisch aus **A** + **B**.

Tabelle 2. *Spektroskopische Daten* (*NMR*: ^1H, ^{11}B). ^1H wurde gegen *TMS* (intern), ^{11}B gegen $BF_3 \cdot Et_2O$ (extern) gemessen. Als Lösungsmittel wurde C_6H_6 (1) oder CH_2Cl_2 (2) verwendet

Verb.	^1H-NMR δ (ppm)	^{11}B-NMR δ (ppm)
1	(2) — 0,42 (s) $B(CH_3)_2$ — 2,42 (s) $C(CH_3)$ — 7,28 (m) C_6H_5 Int. ≈ 6 : 3 : 5	(2) — 55,6 — 15,4 } 1 : 6
2	(2) — 0,48 (s) $B(CH_3)_2$ — 6,82 (m) C_6H_5 Int. ≈ 6 : 10	(1) — 54,8 — 15,3 } 1 : 20 (2) — 16,3
3	(2) — 0,93 (m) — 1,21 (m) $B(n\text{-}C_4H_9)_2$ — 2,45 (s) $C(CH_3)$ — 7,25 (m) (C_6H_5) Int. ≈ 18 : 3 : 5	(2) — 17,7
4	—	(2) — 55,4 — 17,0 } 1 : 4
5	(2) — 2,68 (s) $C—CH_3$ — 7,30 (m) C_6H_5 } Int. 3 : 15	(2) — 47,2 — 12,0 } 1 : 4
6	(2) — 7,50 bis — 7,83 (m) (C_6H_5)	— 46,5
7	—	(2) — 33,8 — 14,0 } 18 : 1
8	(2) — 0,33 (s) $B(CH_3)$ — 2,46 (s) $C(CH_3)$ — 2,88 (s) $N(CH_3)$ } Int. 1 : 1 : 1	(2) — 5,7
9	—	(2) — 55,8 (**A**) — 32,8 (**B**)
10	—	(2) — 55,0 (**A**) — 33,0 (**B**)
11	— 2,67 (s) $C—CH_3$ — 7,53 (m) C_6H_5 Int. 3 : 5	+ 4,9
12	— 7,31 (m) C_6H_5	— 4,8

Wie die ^{11}B-NMR-Messungen zeigen, liegen **9** und **10** in monomerer Form vor. Die Signale bei — 55,8 bzw. — 55,0 ppm können der Form **A**, jene bei — 32,8 bzw. — 33,0 ppm der Form **B** zugeordnet werden (siehe auch Tab. 1).

Setzt man Trihalogenborane mit N-substituierten Thioamiden um, so verläuft die Reaktion nach:



11: R = CH_3, R^1 = C_6H_5, X = Br
12: R = C_6H_5, R^1 = C_6H_5, X = Cl

11 und **12** wurden als viskose Öle in guter Ausbeute ($\approx$ 80—90%) erhalten, zersetzen sich jedoch beim Versuch der Destillation. Beide Verbindungen wurden deshalb nur Kernresonanz- und IR-spektroskopisch charakterisiert.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden in N_2-Atmosphäre in getrocknetem CCl_4 durchgeführt. In Lösung oder Suspension von 0,1 Mol des Thioamids in CCl_4 wurde im Laufe einer halben Stunde bei Zimmertemp. 0,1 Mol der

Tabelle 3. *Massenspektrometrische Fragmentierung ausgewählter Verbindungen (70* eV). Nach Angabe von *m/e* wird die Intensität (%) und anschließend das $[Fragment]^+$ angegeben

1 245/3 *M*—*Ph*—$(CH_3)_4$; 234/1 *M*/2 + BS; 151/5 $C_6H_5NHCSCH_3$; 132/53 *M*/2-CH_3CS; 117/59 *M*/2-CH_3CSCH_3; 77/71 CH_5. Nicht identifiziert: 83/100; 118/92.

2 253/7 *M*; 238/62 *M*—CH_3; 213/21 $CH_5CSNHC_6H_5$; 212/24 $C_6H_5CSNC_6H_5$; 180/100 $C_6H_5CNC_6H_5$; 121/66 C_6H_5CS; 77/67 C_6H_5.

4 280/58 *M*—C_4H_9; 223/80 *M*—2 C_4H_9; 213/100 $C_6H_5CSNHC_6H_5$; 212/99 $C_6H_5CSNC_6H_5$. Nicht identifiziert: 180/77; 122/80.

5 315/55 *M*; 238/18 *M*—C_6H_5; 206/23 $C_6H_5NCCH_3$; 150/21 $C_6H_5NCSCH_3$; 151/28 $C_6H_5NHCSCH_3$; 119/64 $C_6H_5NHCCH_3$; 118/100 $C_6H_5NCCH_3$; 77/81 C_6H_5; 165/37 $B(C_6H_5)_2$.

8 193/11 *M*; 178/8 *M*—CH_3; 114/100 *M*—Br; 89/64 $CH_3CSNHCH_3$; 59/54 CH_3CS; 80/33 HBr; 79/12 Br.

9 177/3 *M* (Verb. **A**); 162/14 *M*—CH_3; 137/48 $C_6H_5CSNH_2$; 121/49 *Ph*CS; 104/53 C_6H_5CNH; 103/100 C_6H_5CN; 80/37 HBr; 79/14 Br.

10 115/15 *M* (Verb. **A**); 100/20 *M*—CH_3; 82/100 HBr; 81/57 Br; 41/100 $B(CH_3)_2$; 60/62 $CSNH_2$.

Lösung des entsprechenden Halogenborans in CCl_4 zugetropft, bzw. (im Falle von **12**) BCl_3 eingeleitet. Bei den Reaktionen zu **1**, **2** und **12** war der Intensiv-Kühler auf — 30 °C gekühlt, um ein Entweichen des niedrig siedenden Borans zu vermeiden.

Anschließend wurde 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dabei wurde HBr und, im Falle von **12**, HCl abgespalten. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieben **1**—**5**, **7**, **8**, **11** und **12** als Flüssigkeiten, **6**, **9** und **10** als Feststoffe zurück. **1**—**5** und **8** ließen sich im Vak. unzersetzt destillieren, im Falle von **7**, **11** und **12** trat Zersetzung ein. Sublimation ohne Zersetzung gelang bei **6**, nicht aber bei **9** und **10**.

Entsprechend findet sich in den Massenspektren (Tab. 2) der flüchtigen Verbindungen (mit Ausnahme von **1**) der Molekülpeak (der monomeren Form), aber auch in den MS von **9** und **10** konnte der Molekülpeak beobachtet werden.

Literatur

[1] *M. F. Lappert* und *B. Prokai*, J. Chem. Soc. **1963**, 4223.
[2] *W. Maringgele* und *A. Meller*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
[3] *W. Maringgele* und *A. Meller*, noch unveröffentlicht.

Korrespondenz und Sonderdrucke:
Prof. Dr. A. Meller
Anorganisch-Chemisches Institut
Universität Göttingen
Tammannstraße 4
D-3400 Göttingen
Bundesrepublik Deutschland