

Schwefelsubstituierte Iminoborane, 2. Mitt.:

Umsetzungen monomerer Iminoborane mit Organothiolen

Von

A. Meller und W. Maringgele

Aus dem Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Wien *

(Eingegangen am 3. Juli 1970)

Monomere brom-substituierte Iminoborane reagieren mit Alkylthiolen unter Bildung von Alkylthioiminoboran-hydrobromiden. Bei der thermischen Dehydrobromierung entstehen daraus die freien C—S-substituierten Iminoborane, bei der Dehydrobromierung mit Triäthylamin die wenig beständigen Thioesterimide neben Triäthylaminaddukten der Borkomponente. Mit Phenylthiol wird unter denselben Bedingungen auch an Bor gebundenes Brom ersetzt, wobei Iminoborane mit Phenylthiogruppen an B und C erhalten werden.

Sulphur Substituted Iminoboranes, II: Reactions of Monomeric Iminoboranes with Organothiols

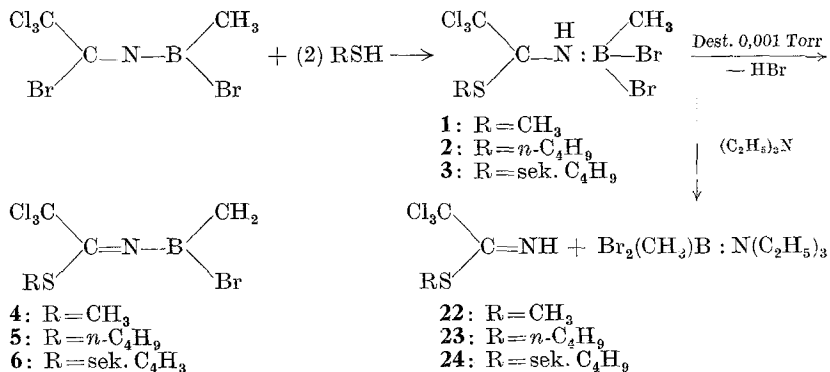
Alkylthioiminoborane hydrobromides are formed by the reaction of monomeric bromo-substituted iminoboranes with alkylthiols. Thermal dehydrobromination yields the free C—S substituted iminoboranes, while dehydrobromination with triethylamine leads to rather unstable thioesterimides along with triethylamine adducts of the boron components. Under the same conditions phenylthiol also replaces bromine bonded to boron yielding iminoboranes with phenylthio groups at both boron and carbon.

Während bei der Umsetzung von Nitrilen oder Organothiocyاناتen mit Tris(organothio)boranen monomere oder dimere Iminoborane erhalten werden, die sowohl am Bor als auch am Kohlenstoff mit Schwefel substituiert sind¹, zeigt sich, daß bei der Umsetzung monomerer Iminoborane, die sowohl an B als auch an C Brom als Substituenten tragen, auch mit einem Überschuß an Alkylthiol nur C-ständiges Br substituiert wird. Dabei fallen vorerst die zum Teil wenig beständigen Hydrobromide der C—S-substituierten Iminoborane in Form der entsprechenden Thioesterimid-bromboranaddukte an, die bei der Destillation im Hochvakuum unter Abspaltung von HBr in die Iminoborane übergehen.

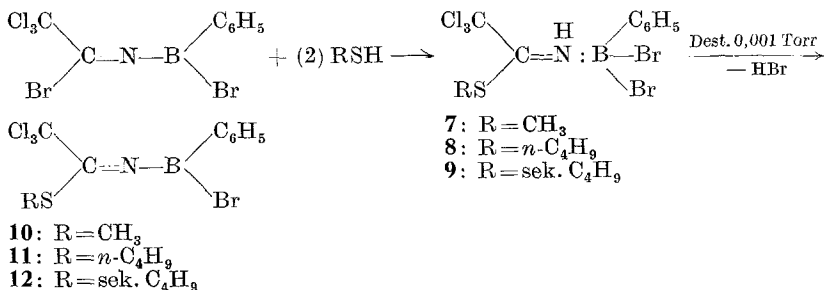
* A-1060 Wien, Getreidemarkt 9.

¹ A. Meller und A. Ossko, Mh. Chem. **101**, 1104 (1970).

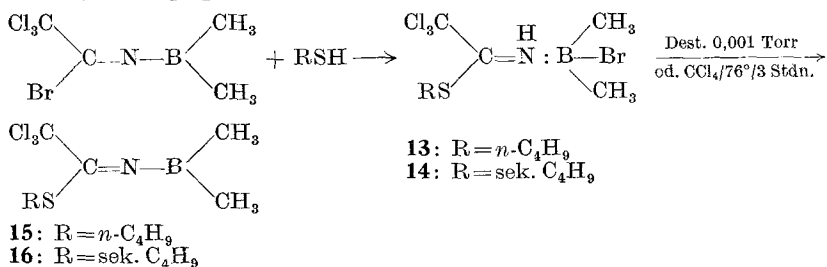
Hingegen wird bei der Umsetzung mit Triäthylamin die B—N-Bindung gespalten; es entstehen die mäßig beständigen Thioesterimide sowie die entsprechenden Triäthylaminboranaddukte.



sowie:



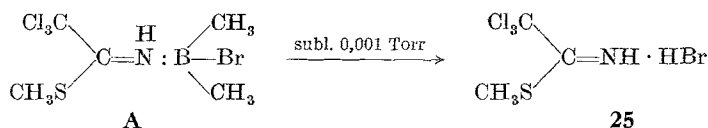
Aus monomeren B-Dialkyliminoboranen erhält man analoge Produkte, wobei die Thioesterimid-bromboranaddukte ebenfalls durch Triäthylamin gespalten werden.



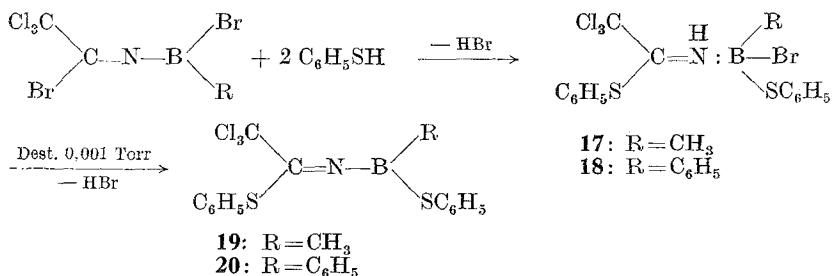
Dimere C—S-substituierte Iminoborane, die sich in heißem Chloroform monomerisieren, sind von *Mikhailov*, *Dorokhov* und *Yakovlev*² beschrieben worden.

² B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov und I. P. Yakovlev, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1966**, 332.

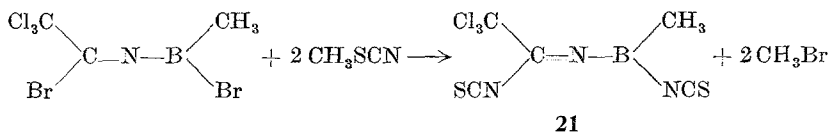
Die 13 entsprechende Methylthioverbindung konnte nicht rein erhalten werden. Jedoch sublimiert beim Erhitzen des unreinen Thioesterimid-bromborans (**A**) neben nicht identifizierten Produkten das Thioesterimidhydrobromid **25** in reiner Form. Im Gegensatz zu den vorbeschriebenen Verbindungen tritt also hier bei der Sublimation Spaltung der B—N-Bindung ein:



Mit Phenylthiol reagieren auch B—Br-Gruppen und man erhält so monomere Iminoborane, die Phenylthiolgruppen sowohl am B als auch am C tragen:



Bei der Spaltung von **17** mit Triäthylamin entsteht kein Thioesterimid, sondern nur Trichloracetonitril und Phenylthiol neben dem Boranaddukt. (NCS)-substituierte Iminoborane können ebenfalls erhalten werden, wie die folgende Umsetzung zeigt, bei der sich **21** bei Zimmertemperatur in exothermer Reaktion bildet:



Ob die NCS-Gruppen über Stickstoff oder Schwefel an das Molekül gebunden sind, bleibt offen, doch scheint uns auf Grund des IR-Spektrums die Formulierung mit Isothiocyanatgruppen wahrscheinlicher.

Der Owens-Illinois Inc., Toledo/Ohio (USA), danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Schmelzpunkte wurden unter N_2 in

zugeschmolzenen Röhren bestimmt. Ausgangsverbindungen wurden, wie früher beschrieben³, erhalten.

Durchführung der Umsetzungen

Den Reaktionsgleichungen entsprechende Mengen von Organothiol wurden unter Rühren bei -30° zur Lösung des jeweiligen Iminoboranes in CCl_4 oder CH_2Cl_2 zugesetzt und etwa 8 Stdn. bei Zimmertemp. weitergerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben die Bromboranaddukte der Thioesterimide teils kristallin, teils als Öle oder Schmieren. Bei der Hochvakuumdestillation im Dreikugelfrohr spalten sie HBr ab und geben die freien, thiosubstituierten Iminoborane. Bei Umsetzung der Addukte mit Triäthylamin in CCl_4 erhält man hingegen die Thioesterimide neben den Triäthylaminboranderivaten.

1: Farbl. Krist., Schmp. (Zers.) 110° . IR: ν (CN) 1598 cm^{-1} .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{BBr}_2\text{Cl}_3\text{NS}$. Ber. B 2,91, N 3,70, S 8,45.

Gef. B 2,80, N 3,65, S 8,19.

Bei therm. Behandlung im Hochvak. entsteht aus **1** (**2** bzw. **3**) Verbindung **4** (**5** bzw. **6**). Die Verbindungen **2** und **3** [IR: ν (CN) 1602 bzw. 1595 cm^{-1}], die als dunkle, nicht lagerbeständige Öle anfielen, wurden nicht analytisch charakterisiert.

4: Farbl. Öl, Sdp._{0,001} 50° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1810 cm^{-1} .

$\text{C}_4\text{H}_6\text{BBrCl}_3\text{NS}$. Ber. B 3,70, N 4,71. Gef. B 3,80, N 4,64.

5: Farbl. Öl, Sdp._{0,001} 78° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1800 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{BBrCl}_3\text{NS}$ (339,30). Ber. C 24,80, H 3,54, N 4,05.

Gef. C 24,35, H 3,94, N 4,21.

Molgew. Gef. 323 (kryosk. in Benzol).

6: Farbl. Öl, Sdp._{0,001} 77° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1800 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{BBrCl}_3\text{NS}$. Ber. C 24,80, H 3,54, N 4,05, S 9,44.

Gef. C 24,72, H 4,44, N 4,02, S 9,35.

7: gelbl. Kristallbrei (allmährl. Zers. bei 20°). IR: ν (CN) 1640 cm^{-1} mit schwächerer Bande bei 1810 cm^{-1} infolge fortschreitender HBr -Abspaltung.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{BBr}_2\text{Cl}_3\text{NS}$. Ber. B 2,50, N 3,18. Gef. B 2,58, N 3,12.

Die Verbindungen **7** (**8** bzw. **9**) ergaben bei therm. Behandlung im Hochvakuum **10** (**11** bzw. **12**). **8** und **9** wurden wegen fortschreitender Zersetzung nicht analytisch charakterisiert.

10: Farbl. Öl, Sdp._{0,001} 95° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1810 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_9\text{BBrCl}_3\text{NS}$. Ber. B 3,07, N 3,90. Gef. B 3,14, N 3,95.

11: Farbl. Öl, Sdp._{0,001} 100° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1803 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BBrCl}_3\text{NS}$. Ber. N 3,49. Gef. N 3,55.

12: Farbl. Öl, Sdp._{0,001} 100° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1805 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{BBrCl}_3\text{NS}$. Ber. B 2,75, N 3,49. Gef. B 2,79, N 3,41.

³ A. Meller und W. Maringgele, Mh. Chem. **99**, 2504 (1968).

13: Farbl. Krist., Schmp. 75—78° (Zers.). IR: ν (CN) 1590 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{BBrCl}_3\text{NS}$. Ber. C 27,10, H 4,51, N 3,94.

Gef. C 27,86, H 4,87, N 3,99.

14: Farbl. Krist., Schmp. (Zers.) 85°. IR: ν (CN) 1598 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{BBrCl}_3\text{NS}$. Ber. C 27,10, H 4,51, N 3,94.

Gef. C 28,16, H 5,18, N 4,15.

13 bzw. **14** ergeben bei therm. Behandlung im Hochvak. oder bei mehrstdg. Rückflußkochen in CCl_4 **15** bzw. **16**.

15: Farbl. Flkt., Sdp._{0,001} 70° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1805 cm^{-1} ; wurde nicht analytisch charakterisiert.

16: Farbl. Flkt., Sdp._{0,001} 60° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1810 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BCl}_3\text{NS}$. Ber. B 4,02, N 5,12. Gef. B 4,15, N 5,20.

17: Ölige zersetzl. Flüssigkeit. IR: ν (CN) 1605 cm^{-1} , analytisch nicht charakterisiert. Ergibt bei Hochvak.-Dest. **19**.

18: Ölige, zersetzl. Flüssigkeit. Ergibt bei Hochvak.-Dest. **20**.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{BBrCl}_3\text{NS}_2$. Ber. C 45,20, H 3,04, S 12,05.

Gef. C 46,24, H 3,57, S 12,69.

19: Farbl. Öl, Sdp._{0,001} 110° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1805 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BCl}_3\text{NS}_2$. Ber. N 3,61, S 16,95. Gef. N 3,84, S 17,11.

20: Farbl. Öl, Sdp._{0,001} 155° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1805 cm^{-1} .

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NBCl}_3\text{S}$. Ber. C 53,40, H 3,33. Gef. C 51,21, H 3,92.

21: 0,1 Mol $\text{Cl}_3\text{C}(\text{Br})\text{C}=\text{N}-\text{B}(\text{Br})\text{CH}_3$, gelöst in 200 ml CCl_4 , wurden mit 0,2 Mol CH_3SCN (in 100 ml CCl_4) versetzt, wobei sich die Lösung erwärmte und sich eine zweite flüssige Phase abschied. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vak. verbleibt **21** als gelbes Öl, das sich beim Versuch der Vakuumdestillation zersetzt. IR: ν_{as} (NCS) 2240 + 2110 (es) cm^{-1} , ν (CN) 1610 + 1540 cm^{-1} .

$\text{C}_5\text{H}_3\text{BCl}_3\text{N}_3\text{S}_2$. Ber. C 20,80, H 1,04, B 3,81, N 14,30.

Gef. C 20,81, H 2,02, B 3,90, N 14,15.

22: Farbl. Flüssigkeit, Sdp.₁₀ 80—82°. IR: ν (CN) 1595 cm^{-1} , ν (NH) 3260 cm^{-1} .

$\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NS}$. Ber. C 18,80, H 2,09, N 7,31, S 16,70, B 0,0.

Gef. C 19,43, H 2,91, N 7,20, S 14,90, B 0,0.

Die analysierte Probe wurde durch Spaltung von **4** mit Triäthylamin erhalten.

23: Farbl. Flkt., Sdp._{0,001} 45° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1595 cm^{-1} , ν (NH) 3260 cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NS}$. Ber. S 13,70, B 0,0. Gef. S 13,23, B 0,0.

Die analysierte Probe wurde durch Spaltung von **13** mit Triäthylamin erhalten.

24: Farbl. Flkt., Sdp._{0,001} 45° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1587 cm⁻¹, ν (NH) 3260 cm⁻¹.

C₆H₁₀Cl₃NS. Ber. C 30,80, H 4,29, N 5,98, S 13,70.
Gef. C 32,62, H 5,19, N 5,87, S 14,08.

Die analysierte Probe wurde durch Spaltung von **14** mit Triäthylamin erhalten.

25: Farbl. Krist., Subl. Pkt._{0,001} 80° (Luftbadtemp.). IR: ν (CN) 1595 cm⁻¹, ν (NH₂⁺) 2750 cm⁻¹ (br).

C₃H₅BrCl₃NS. Ber. C 13,12, H 1,83, S 11,75.
Gef. C 13,60, H 2,14, S 11,30.