setzung bemerkbar machten (flockige Abscheidung von Borsulfid an der Kolbenwand). Nach insgesamt $2\frac{1}{2}$ Stdn. wurde die Destillation beendet und die Vorlage zwecks Entfernung des bei der erwähnten Zersetzung neben Borsulfid gebildeten Borsäureesters auf 30°C erwärmt und $\frac{1}{2}$ Stde. lang im Hochvakuum belassen. Die zurückbleibende, klare, farblose Flüssigkeit erstarrte beim Abkühlen mit Leitungswasser rasch zu farblosen, an der Gefäßwand sternchenförmig angeordneten Kristallnadeln, welche scharf bei $27,5^\circ\text{C}$ schmolzen⁴ und die analytische Zusammensetzung und Molekulargröße eines *Trimethoxyborsulfols*, $[\text{B}(\text{OCH}_3)_3\text{S}]_3$, besaßen (gef.: 14,5% B und 43,2% S, Mol.-Gew. = 216,4; ber.: 14,6% B und 43,4% S, Mol.-Gew. = 221,7).

Das Trimethoxy-borsulfol, $[\text{B}(\text{OCH}_3)_3\text{S}]_3$, das einen eigenartig-widerlichen Geruch besitzt, löst sich ohne Anzeichen einer Disproportionierung (s. unten) sehr leicht in Benzol, Benzolhomologen, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Bei Berührung mit Aceton, Äther, Alkohol und Wasser zersetzt es sich mit zunehmender Heftigkeit. Hier handelt es sich um sauerstoffhaltige Lösungsmittel mit freien Elektronenpaaren am Sauerstoff, die sich in die Koordinationslücke des Bors einzulagern vermögen und so die Festigkeit der B—S-Bindung herabsetzen. Beim Erhitzen auf über 100°C im Hochvakuum beginnt sich die Verbindung gemäß

in Borsulfid und Borsäure-methylester zu disproportionieren.

⁴ Das in der 3. Mitteilung¹ beschriebene, noch nicht ganz reine Produkt schmolz bei 24°C .

Über Derivate eines „Borsulfols“ $\text{B}_3\text{H}_3\text{S}_3$

V. Zur Kenntnis des Tris(dimethylamino)-borsulfols $[\text{B}(\text{NR}_2)_3\text{S}]_3$

Von Egon Wiberg und Winfried Sturm

Institut für Anorgan. Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. 10b, 109—110 [1955]; eingeg. am 12. Jan. 1955)

Trimere Metathiohoborsäure, $[\text{B}(\text{SH})\text{S}]_3$, läßt sich in Schwefelkohlenstoff-Lösung mittels $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ gemäß der Substitutionsreaktion $[\text{B}(\text{SH})\text{S}]_3 + \text{B}(\text{NR}_2)_3 \rightarrow [\text{B}(\text{NR}_2)\text{S}]_3 + \text{B}(\text{SH})_3$ leicht in *Tris(dimethylamino)-borsulfol*, $[\text{B}(\text{NR}_2)_3\text{S}]_3$, überführen. Als Primärprodukt der Reaktion fällt eine farblose, feste, sehr wahrscheinlich urotropinartig gebaute *Additionsverbindung*, $[\text{B}(\text{SH})\text{S}]_3 \cdot \text{B}(\text{NR}_2)_3$, aus, die bei mehrstündigem Stehenlassen, rascher beim Erhitzen, gemäß $[\text{B}(\text{SH})\text{S}]_3 \cdot \text{B}(\text{NR}_2)_3 \rightarrow [\text{B}(\text{NR}_2)\text{S}]_3 + \text{B}(\text{SH})_3$ in *Tris(dimethylamino)-borsulfol*, $[\text{B}(\text{NR}_2)_3\text{S}]_3$, und Thioborsäure, $\text{B}(\text{SH})_3$ ($\rightarrow \text{B}(\text{SH})\text{S} \rightarrow \text{B}_2\text{S}_3$), zerfällt. In analoger Weise setzt sich Tribrom-borsulfol, $[\text{BBrS}]_3$, mit $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ unter Bildung von $[\text{B}(\text{NR}_2)\text{S}]_3$ um. Das in farblosen Nadeln kristallisierende, bei 118° schmelzende und in Benzol und Schwefelkohlenstoff lösliche *Tris(dimethylamino)-borsulfol*, $[\text{B}(\text{NR}_2)_3\text{S}]_3$, kann im Hochvakuum oberhalb von 120° unzersetzt destilliert werden und wird von HCl und von H_2O unter Ringspaltung und H_2S -Entwicklung zersetzt.

In der 3. Mitteilung¹ dieser Reihe wurde kurz über die Umsetzung trimerer Metathiohoborsäure mit einem Ge-

misch von $\text{BBr}(\text{NR}_2)_2$ und $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$) berichtet, wobei gemäß den Bruttogleichungen:

sowohl freies Tris(dimethylamino)-borsulfol $[\text{B}(\text{NR}_2)_3\text{S}]_3$ als auch sein Bromhydrat $[\text{B}(\text{NR}_2)_2\text{S} \cdot \text{HBr}]_3$ entstand. Um näheren Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion zu erhalten, wurde die Umsetzung unter Verwendung von $\text{BBr}(\text{NR}_2)_2$ -freiem $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ wiederholt.

Gibt man trimere Metathiohoborsäure und überschüssiges Tris(dimethylamino)-borin (Molverhältnis $[\text{B}(\text{SH})\text{S}]_3 : \text{B}(\text{NR}_2)_3 = 1 : 2$ oder $1 : 3$) in Schwefelkohlenstoff bei Zimmertemperatur zusammen, so fällt sofort unter Wärmeentwicklung eine weiße, feste Additionsverbindung der Zusammensetzung $[\text{B}(\text{SH})\text{S}]_3 \cdot \text{B}(\text{NR}_2)_3$ aus. Filtriert man diese Additionsverbindung unter N_2 -Atmosphäre ab und erwärmt sie im schwachen N_2 -Strom auf steigende Temperaturen, so beginnt bei 80 – 100°C eine deutliche H_2S -Entwicklung, die nach 1 Stde. (Erhöhung der Temperatur bis auf 140°C) beendet ist und zur Entwicklung von $1\frac{1}{2}$ Mol H_2S je Mol $[\text{B}(\text{SH})\text{S}]_3$ führt, während gleichzeitig ab 120°C eine feste, weiße Substanz der Zusammensetzung und Molekulargröße $[\text{B}(\text{NR}_2)_3\text{S}]_3$ abzusublimieren beginnt und sich in Form langer, farbloser Nadeln vom Schmp. 118°C an kälteren Stellen des Destillationskolbens niederschlägt:

$[\text{B}(\text{SH})_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{B}_2\text{S}_3 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{S}]$. Durch Steigerung der Temperatur auf 160° läßt sich die Sublimation vervollständigen, am Boden des Gefäßes bleibt ein braunes Harz (B_2S_3) zurück. Insgesamt hat damit ein Austausch der SH-Gruppen der Metathiohoborsäure gegen die NR_2 -Gruppen des Tris(dimethylamino)-borins stattgefunden (3).

Man wird dem Ergebnis des Versuchs am besten gerecht, wenn man annimmt, daß die Bildung der Additionsverbindung $[\text{B}(\text{SH})\text{S}]_3 \cdot \text{B}(\text{NR}_2)_3$ durch eine urotropinartige Einlagerung des $\text{B}(\text{NR}_2)_3$ -Moleküls in den Borsulfolring der Metathiohoborsäure (I) zustandekommt (II), woran sich eine innere Umlagerung des Addukts (II) in eine isomere Additionsverbindung $[\text{B}(\text{NR}_2)_3\text{S}]_3 \cdot \text{B}(\text{SH})_3$ (III) anschließt, die in ihre Komponenten $[\text{B}(\text{NR}_2)_3\text{S}]_3$ (IV) und $\text{B}(\text{SH})_3$ zerfällt:

¹ 3. Mitt.: E. Wiberg u. W. Sturm, Z. Naturforsch. 8b, 689 [1953].

Filteriert man die bei Zusammengabe von $[B(SH)S]_3$ und $B(NR_2)_3$ ausfallende Additionsverbindung $[B(SH)S]_3 \cdot B(NR_2)_3$ nicht ab, sondern läßt die Schwefelkohlenstoff-Suspension stehen, so geht der Niederschlag im Verlaufe mehrerer Stdn. (schneller bei kräftigem Rühren) unter lebhafter H_2S -Entwicklung in Lösung, indem sich der gleiche Vorgang (4) abspielt, bei welchem das aus der löslichen Metathiosäure (I) gebildete unlösliche Addukt (II/III) in lösliches Tris(dimethylamino)-borsulfol (IV) übergeht. Durch mehrstündiges Kochen der klaren Lösung am Rückflußkühler läßt sich die H_2S -Abspaltung vervollständigen². Beim Einengen der Lösung und Abkühlen auf $0^\circ C$ scheiden sich reichliche Mengen farblosener Nadeln (Schmp. $115^\circ C$) aus, deren Analyse und Mol.-Gew. nach dem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff einem *Tris(dimethylamino)-borsulfol* $[B(NR_2)S]_3$ entspricht (gef.: 13,0% B, 37,1% S und 50,4% NR_2 , Mol.-Gew. = 243,0 und 239,6; ber.: 12,5% B, 36,9% S und 50,6% NR_2 , Mol.-Gew. = 260,9).

Die Verbindung $[B(NR_2)S]_3$ besitzt bei Zimmertemperatur keinerlei Tendenz zur Disproportionierung in B_2S_3 und $B(NR_2)_3$ und löst sich daher ohne B_2S_3 -Rückstand in organischen Lösungsmitteln wie Benzol oder Schwefelkohlenstoff auf. Selbst beim Schmelzpunkt ($118^\circ C$) erleidet sie noch keinen Zerfall, so daß man sie im Hochvakuum oberhalb von $120^\circ C$ unzersetzt destillieren kann. Gegen Feuchtigkeit ist sie nicht so empfindlich wie die in den vorhergehenden Mitteilungen beschriebenen Borsulfole $[BXS]_3$ ($X = Cl, Br, SH, OR$). Die zur Analyse erforderliche Hydrolyse muß daher bei $60^\circ C$ vorgenommen werden, wenn sie mit ausreichender Geschwindigkeit verlaufen soll.

Leitet man in die benzolische Lösung von $[B(NR_2)S]_3$ überschüssiges HCl ein, so wird der Borsulfol-Ring unter H_2S -Entwicklung quantitativ gemäß

² Umwandlung der Orthothiosäure $B(SH)_3$ in trimere Metathiosäure $[B(SH)S]_3$, erneute Bildung eines Addukts $[B(SH)S]_3 \cdot B(NR_2)_3$ mit noch vorhandenem überschüssigem Tris(dimethylamino)-borin (bei mehrstündigem Stehenlassen der klaren Lösung bei Zimmertemperatur scheidet sich erneut ein Niederschlag aus) usw., entsprechend einer Gesamtreaktion

³ Vgl. E. Wiberg u. K. Schuster, Z. anorg. Chem. **213**, 89 [1933].

aufgespalten. Destilliert man das Benzol auf dem Wasserbad ab, so hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit (monomeres BCl_2NR_2), die sich im Verlaufe von 7 Tagen in farblose Kristalle vom Schmp. 142° und Mol.-Gew. 258 (dimeres BCl_2NR_2) umwandelt³. Leitet man HCl lange genug in die benzolische $[B(NR_2)S]_3$ -Lösung ein, so fällt das primär gebildete, lösliche BCl_2NR_2 in Form eines Chlorhydrats $BCl_2NR_2 \cdot HCl$ aus, soweit es sich nicht durch Dimerisierung zu $[BCl_2NR_2]_2$ der Chlorhydrat-Bildung entzieht.

Die Spaltung des Borsulfol-Rings durch HCl gemäß (5) erfolgt offensichtlich auf dem Wege über ein Chlorhydrat:

Läßt man nämlich Bromwasserstoff im Molverhältnis 3 : 1 auf $[B(NR_2)S]_3$ in benzolischer Lösung einwirken, so fällt ohne Entwicklung von H_2S ein fester, farbloser Körper der Bruttozusammensetzung $B(NR_2)_3 \cdot HBr$ (Schmp. 116° unter Zersetzung) aus⁴. Im Falle des HCl läßt sich das entsprechende Salz auch bei Anwendung eines Molverhältnisses $HCl : [B(NR_2)S]_3 = 3 : 1$ nicht isolieren, da hier die Spaltung des Borsulfol-Rings nebenherläuft.

In derselben Weise wie die Metathiosäure $[B(SH)S]_3$ (3) setzt sich auch das Tribromborsulfol $[BBrS]_3$ in Benzol oder Schwefelkohlenstoff mit Tris(dimethylamino)-borin in heftiger, exothermer Reaktion unter Bildung einer Lösung von Tris(dimethylamino)-borsulfol um:

Nur ist in diesem Falle nicht wie oben (3) die primäre Bildung einer unlöslichen Additionsverbindung $[BBrS]_3 \cdot B(NR_2)_3$ zu beobachten:

Läßt man bei $5^\circ C$ unter Rühren eine Lösung von 3,0 g $B(NR_2)_3$ in 20 ml CS_2 zu einer Lösung von 5,5 g $[BBrS]_3$ in 60 ml CS_2 (Molverhältnis $[BBrS]_3 : B(NR_2)_3 = 1 : 1,4$) Zutropfen, so beobachtet man das sofortige Einsetzen einer sehr lebhaften, stark exothermen Reaktion, wobei die Lösung vorübergehend durchscheinend-trübe wird. Nach 2-stdg. Stehenlassen der Reaktionslösung hat sich die Lösung vollständig geklärt. Das beim Abdestillieren des Lösungsmittels (Normaldruck) hinterbleibende gelbe Öl läßt sich bei der fraktionierten Destillation in eine bei $107-110^\circ/21$ mm destillierende, farblose, spezifisch schwere Flüssigkeit und eine bei $200-210^\circ C/21$ mm übergehende, im Kühler sofort kristallin erstarrende Substanz trennen. Erstere erwies sich als Dimethylaminobordibromid BBr_2NR_2 ⁵, letztere als Tris(dimethylamino)-borsulfol $[B(NR_2)S]_3$.

⁴ Vgl. 3. Mitt. I. c. 1.

⁵ Entstanden aus dem gemäß (6) gebildeten BBr_3 und dem im Überschuß angewandten $B(NR_2)_3$ gemäß $2 BBr_3 + B(NR_2)_3 \rightarrow 3 BBr_2NR_2$. Die leichtbewegliche Flüssigkeit (monomeres BBr_2NR_2), die den Sdp. $161^\circ/720$ mm besaß, wurde bei mehrstündigem Stehen immer viskoser und zeigte schließlich in Benzol das der dimeren Formel $[BBr_2NR_2]_2$ entsprechende Mol.-Gew. ($M_{gef.} = 430,0$; $M_{ber.} = 429,2$).