

von  $-CO_2H$  der Diphensäure an  $-N=C=$ ) sollte  $(+)-(I)$  die  $(S)$ -Konfiguration haben. Bei Anwendung einer für Allene aufgestellten Regel<sup>[6]</sup> gelangt man zum gleichen Schluß.

Eingegangen am 27. April 1966 [Z 227]

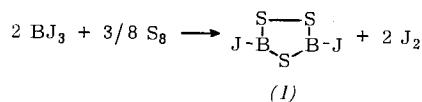
- [1] Gefördert von der U.S.-Regierung, Kontrakt 61(052)-383.
- [2] L. J. Roll u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 54, 2494 (1932); W. C. Schneider, ibid. 72, 761 (1950).
- [3] K. Schlögl u. H. Seiler, Naturwissenschaften 45, 337 (1958).
- [4] T. W. Campbell, J. J. Monagle u. V. S. Foldi, J. Amer. chem. Soc. 84, 3673, 4288 (1962).
- [5] Mittlerer Acetylierungsgrad etwa 2,5. Für das Präparat danken wir der Deutschen Rhodiaceta A.G., Freiburg.
- [6] G. Lowe, Chem. Commun. 1965, 411.

## Ein neuer Weg zur Darstellung von 1,3,4-Trithiadiborolanen und 1,3,5-Trithiatriboranen

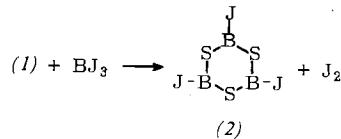
Von Prof. Dr. Max Schmidt und Dr. Walter Siebert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

In wäßrigem Medium werden HS-Gruppen durch Jod zu  $-S-S-$ -Gruppen oxidiert. In wasserfreiem Medium ist diese Reaktion quantitativ umkehrbar<sup>[1]</sup>. Wir haben nun gefunden, daß auch Bortrijodid und substituierte Borjodide Schwefel-Schwefel-Bindungen spalten können. So führt die Umsetzung von elementarem Schwefel mit  $BJ_3$  in  $CS_2$  (20 Std. bei  $21^\circ C$ ) mit ca. 80 % Ausbeute zu 2,5-Dijod-1,3,4-trithiadiborolan (1)<sup>[2]</sup> (farblose Nadeln,  $F_p = 27^\circ C$ ).



Erhitzen von (1) mit  $BJ_3$  (bei Zimmertemperatur keine Reaktion) auf ca.  $90^\circ C$  führt unter formaler Einschiebung des „Borens“  $JB$  in die  $-S-S-$ -Bindung unter Ringerweiterung zum schon bekannten<sup>[3]</sup> 2,4,6-Trijod-1,3,5-trithiatriboran (2) ( $F_p = 145^\circ C$ , Lit.<sup>[3]</sup> =  $122^\circ C$ ).



Auch die  $B-J$ -Gruppierung in (1) kann noch  $-S-S-$ -Gruppen spalten, wie die Bildung von 2,5-Bis-methylthio- (bzw. 2,5-Bis-phenylthio)-1,3,5-trithiadiborolan aus  $R-S-S-R$  und (1) beweist ( $R = CH_3$ ,  $K_p = 74^\circ C/2$  Torr,  $R = C_6H_5$ ,  $K_p = 207^\circ C/2$  Torr).  $BJ_3$  an Stelle von (1) liefert mit den Disulfiden  $R-S-S-R$  glatt die entsprechenden Trithioborsäureester  $B(SR)_3$ . (Mit Diphenylsulfid bildet  $BJ_3$  erwartungsgemäß nur ein 1:1-Addukt vom  $F_p = 150^\circ C$ .)

Das im Vergleich mit  $BJ_3$  schwächer elektrophile  $BBr_3$  reagiert zwar noch mit Sulfanen<sup>[4,5]</sup>, aber nicht mehr mit Schwefel<sup>[2]</sup>. Die stärkere Lewis-Säure  $C_6H_5BBr_2$  soll mit Schwefel den Sechsring ( $C_6H_5$ ) $_2B_2S_4$  bilden<sup>[6]</sup>. Wir erhielten bei dieser Umsetzung in exothermer Reaktion neben violetten polymeren B-S-Verbindungen,  $BBr_3$  und einer kristallinen Substanz vom  $F_p = 50^\circ C$  das auf anderem Wege<sup>[3]</sup> bereits dargestellte 2,5-Dibrom-1,3,4-trithiadiborolan. Es dürfte aus primär gebildetem 2,5-Diphenyl-1,3,4-trithiadiborolan durch Reaktion mit gleichzeitig (aus  $C_6H_5BBr_2$ ) entstandenem Brom hervorgehen.

Eingegangen am 4. April 1966 [Z 195]

- [1] M. Schmidt u. D. Eichelsdörfer, Z. anorg. allg. Chem. 330, 113 (1964).
- [2] W. Siebert, Dissertation, Universität Marburg, 1965.
- [3] E. Wiberg u. W. Sturm, Z. Naturforsch. 8b, 529 (1953).

[4] M. Schmidt u. W. Siebert, Angew. Chem. 76, 687 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 637 (1964).

[5] M. Schmidt u. W. Siebert, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[6] R. H. Cragg u. M. F. Lappert, Organometal. Chem. Rev. I, 43 (1966).

## Gleichgewichte zwischen Mono- und Dibromaminen. Violette Monobromamin

Von Prof. Dr. J. Jander und Dr. Chr. Lafrenz

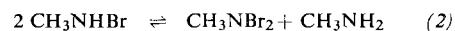
Anorganisch-Chemisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule München

Kondensiert man in eine ätherische Bromlösung bei  $-60^\circ C$  die nach Gleichung (1) erforderliche Menge  $CH_3NH_2$  ein, so fällt sofort  $[CH_3NH_3]Br$  aus und es entsteht eine gelbe



Lösung, die oxidierend wirkt und nach der Analyse ( $N:Br = 1:1$ )  $CH_3NHBr$  enthalten sollte<sup>[1]</sup>; freies Brom ist nicht mehr nachweisbar. Diese Lösung zeigt bei  $20^\circ C$  drei UV-Banden;  $\lambda_{max} = 370, 305$  und  $245 \text{ m}\mu$ . Lediglich die zweite Bande ist dem  $CH_3NHBr$  zuzuordnen, da  $CH_3NH_2$ -reiche Lösungen nur diese ( $\epsilon_{max} = 465$ ) und das vergleichbare  $(CH_3)_2NBr$ <sup>[2]</sup> in Pentan ebenfalls nur eine Bande bei  $\lambda_{max} = 318 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon_{max} = 575$ ) aufweisen. Die erste und dritte Bande gehören dem  $CH_3NBr_2$ <sup>[3]</sup> an, da das Umsetzungsprodukt von  $CH_3NH_2$  und Brom (Molverh. 3:4) in Äther oder Pentan, nämlich das  $CH_3NBr_2$  ( $N:Br = 1,98:1$ ), praktisch nur diese beiden Banden ( $\epsilon_{max} = 350$  bzw. 3380) zeigt, von denen die längerwellige bisher nicht angegeben worden ist<sup>[4]</sup>.

Ein einfaches Gleichgewicht (2) wird durch die drei isosbestischen Punkte bei 340, 280 und  $210 \text{ m}\mu$  bewiesen. Eine Zeitabhängigkeit der Spektren konnte nicht festgestellt werden.



Analog steht das Umsetzungsprodukt zwischen  $NH_3$  und Brom (Molverh. 1:1) in Dimethyl- oder Diäthyläther bei  $-78^\circ C$  (nach Abtrennung des  $NH_4Br$  ist  $N:Br = 1:1$ ), das nach früherer Ansicht<sup>[5-8]</sup>  $NH_2Br$  sein sollte, im Gleichgewicht mit  $NHBr_2$  und  $NH_3$ . Es zeigen sich bei  $-110^\circ C$  Schultern um 350 und  $288 \text{ m}\mu$ ; die erste ist dem  $NHBr_2$  zuzuordnen, da  $NH_3$ -reiche Lösungen (ähnlich Lösungen in flüssigem  $NH_3$ ) nur ein Maximum bei  $288 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon_{max} = 600$ ) haben. Ein entsprechendes Gleichgewicht existiert in wäßriger Lösung<sup>[9]</sup>.

Die bei der Isolierung von  $NH_2Br$  durch Abziehen des Äthers beobachtete Abweichung vom  $N:Br$ -Verhältnis 1:1<sup>[8]</sup> ist – außer durch Zersetzung – damit zu erklären, daß infolge des Gleichgewichts auch  $NH_3$  abgezogen wurde und die isolierte Substanz  $NHBr_2$  enthielt.

Aus der Lösungsmittelabhängigkeit des UV-Spektrums ( $\lambda_{max}$  in  $H_2O$  277<sup>[4]</sup> – 278<sup>[9]</sup>, fl.  $NH_3$  280, Äther 284<sup>[9]</sup> –  $288 \text{ m}\mu$ ) ist auf verschieden starke Solvatation des  $NH_2Br$  zu schließen. Setzt man Brom mit  $NH_3$  (Molverh. 1:1) im nicht solvatisierenden Pentan bei  $-78^\circ C$  um, so fällt neben  $NH_4Br$  schwarzviolette „ $NH_2Br$ “ aus. Gießt man eine ätherische gelbe „ $NH_2Br$ “-Lösung ( $N:Br = 1:1$ ) in einen etwa zwanzigfachen Pentan-Überschuss bei  $-120^\circ C$  ein, so fällt auch hier schwarzviolette „ $NH_2Br$ “ ( $N:Br = 1:1$ ). Ätherische gelbe „ $NH_2Br$ “-Lösungen ( $N:Br = 1:1$ ) werden beim Einfrieren reversibel rotviolett<sup>[10]</sup>; dabei war bisher nicht zu entscheiden, ob der rotviolette Stoff im festen Äther suspendiert ist oder ob eine feste echte Lösung vorliegt.

Ein Zusatz des starken Elektronendonators ( $CH_3)_2N$  zu ätherischen „ $NH_2Br$ “-Lösungen ( $\lambda_{max}$  dann bei  $332 \text{ m}\mu$ ) verhindert jegliche violette Fällung beim Eingießen in Pentan und jegliche Violettfärbung beim Einfrieren. Ätherische „ $NH_2Br$ “-Lösungen ( $N:Br = 1,9:1$ ) oder Lösungen der Methylbromamine werden weder mit noch ohne Zusätze gefällt oder violett gefärbt.