

von  $-\text{CO}_2\text{H}$  der Diphensäure an  $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$  sollte (+)-(1) 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]

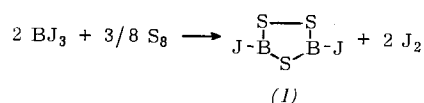
- [1] Gefördert von der U.S.-Regierung, Kontrakt 61(052)-383.  
 [2] L. J. Roll u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 54, 2494 (1932); W. C. Schneider, ibid. 72, 761 (1950).  
 [3] K. Schlögl u. H. Seiler, Naturwissenschaften 45, 337 (1958).  
 [4] T. W. Campbell, J. J. Monagle u. V. S. Foldi, J. Amer. chem. 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-Trithia-diborolanen und 1,3,5-Trithiatriboranan

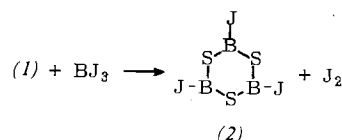
Von Prof. Dr. Max Schmidt und Dr. Walter Siebert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

In wäßrigem Medium werden HS-Gruppen durch Jod zu  $-\text{S}-\text{S}-$ Gruppen oxidiert. In wasserfreiem Medium ist diese Reaktion quantitativ umkehrbar<sup>[1]</sup>. Wir haben nun gefunden, daß auch Bortriiodid und substituierte Borjodide Schwefel-Schwefel-Bindungen spalten können. So führt die Umsetzung von elementarem Schwefel mit  $\text{BJ}_3$  in  $\text{CS}_2$  (20 Std. bei 21 °C) mit ca. 80 % Ausbeute zu 2,5-Dijod-1,3,4-trithia-diborolan (1)<sup>[2]</sup> (farblose Nadeln, Fp = 27 °C).



Erhitzen von (1) mit  $\text{BJ}_3$  (bei Zimmertemperatur keine Reaktion) auf ca. 90 °C führt unter formaler Einschiebung des „Borens“  $\text{JB}_2$  in die  $-\text{S}-\text{S}-$ Bindung unter Ringverweiterung zum schon bekannten<sup>[3]</sup> 2,4,6-Triiod-1,3,5-trithia-triboran (2) (Fp = 145 °C, Lit.<sup>[3]</sup> = 122 °C).



Auch die B-J-Gruppierung in (1) kann noch  $-\text{S}-\text{S}-$ Gruppen spalten, wie die Bildung von 2,5-Bis-methylthio- (bzw. 2,5-Bis-phenylthio-)1,3,5-trithiadiborolan aus  $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$  und (1) beweist ( $\text{R} = \text{CH}_3$ , Kp = 74 °C/2 Torr,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ , Kp = 207 °C/2 Torr).  $\text{BJ}_3$  an Stelle von (1) liefert mit den Disulfiden  $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$  glatt die entsprechenden Trithioborsäureester  $\text{B}(\text{SR})_3$ . (Mit Diphenylsulfid bildet  $\text{BJ}_3$  erwartungsgemäß nur ein 1:1-Addukt vom Fp = 150 °C.)

Das im Vergleich mit  $\text{BJ}_3$  schwächer elektrophile  $\text{BBr}_3$  reagiert zwar noch mit Sulfanen<sup>[4,5]</sup>, aber nicht mehr mit Schwefel<sup>[2]</sup>. Die stärkere Lewis-Säure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$  soll mit Schwefel den Sechsring  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2\text{S}_4$  bilden<sup>[6]</sup>. Wir erhielten bei dieser Umsetzung in exothermer Reaktion neben violetten polymeren B-S-Verbindungen,  $\text{BBr}_3$  und einer kristallinen Substanz vom Fp = 50 °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  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$ ) 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.

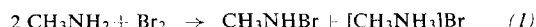
[6] R. H. Cragg u. M. F. Lappert, Organometal. Chem. Rev. 1, 43 (1966).

## Gleichgewichte zwischen Mono- und Dibromaminen. Violettes Monobromamin

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

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Kondensiert man in eine ätherische Bromlösung bei  $-60^\circ\text{C}$  die nach Gleichung (1) erforderliche Menge  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  ein, so fällt sofort  $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Br}$  aus und es entsteht eine gelbe



Lösung, die oxidierend wirkt und nach der Analyse ( $\text{N}:\text{Br} = 1:1$ )  $\text{CH}_3\text{NHBr}$  enthalten sollte<sup>[1]</sup>; freies Brom ist nicht mehr nachweisbar. Diese Lösung zeigt bei 20 °C drei UV-Banden;  $\lambda_{\text{max}} = 370, 305$  und 245 m $\mu$ . Lediglich die zweite Bande ist dem  $\text{CH}_3\text{NHBr}$  zuzuordnen, da  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ -reichere Lösungen nur diese ( $\epsilon_{\text{max}} = 465$ ) und das vergleichbare  $(\text{CH}_3)_2\text{NBr}$ <sup>[2]</sup> in Pentan ebenfalls nur eine Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 318$  m $\mu$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 575$ ) aufweisen. Die erste und dritte Bande gehören dem  $\text{CH}_3\text{NBr}_2$ <sup>[3]</sup> an, da das Umsetzungsprodukt von  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und Brom (Molverh. 3:4) in Äther oder Pentan, nämlich das  $\text{CH}_3\text{NBr}_2$  ( $\text{N}:\text{Br} = 1,98:1$ ), praktisch nur diese beiden Banden ( $\epsilon_{\text{max}} = 350$  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 m $\mu$  bewiesen. Eine Zeitabhängigkeit der Spektren konnte nicht festgestellt werden.



Analog steht das Umsetzungsprodukt zwischen  $\text{NH}_3$  und Brom (Molverh. 1:1) in Dimethyl- oder Diäthyläther bei  $-78^\circ\text{C}$  (nach Abtrennung des  $\text{NH}_4\text{Br}$  ist  $\text{N}:\text{Br} = 1:1$ ), das nach früherer Ansicht<sup>[5-8]</sup>  $\text{NH}_2\text{Br}$  sein sollte, im Gleichgewicht mit  $\text{NHBr}_2$  und  $\text{NH}_3$ . Es zeigen sich bei  $-110^\circ\text{C}$  Schultern um 350 und 288 m $\mu$ ; die erste ist dem  $\text{NHBr}_2$  zuzuordnen, da  $\text{NH}_3$ -reichere Lösungen (ähnlich Lösungen in flüssigem  $\text{NH}_3$ ) nur ein Maximum bei 288 m $\mu$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 600$ ) haben. Ein entsprechendes Gleichgewicht existiert in wäßriger Lösung<sup>[9]</sup>.

Die bei der Isolierung von  $\text{NH}_2\text{Br}$  durch Abziehen des Äthers beobachtete Abweichung vom  $\text{N}:\text{Br}$ -Verhältnis 1:1<sup>[8]</sup> ist – außer durch Zersetzung – damit zu erklären, daß infolge des Gleichgewichts auch  $\text{NH}_3$  abgezogen wurde und die isolierte Substanz  $\text{NHBr}_2$  enthielt.

Aus der Lösungsmittelabhängigkeit des UV-Spektrums ( $\lambda_{\text{max}}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  277<sup>[4]</sup> – 278<sup>[9]</sup>, fl.  $\text{NH}_3$  280, Äther 284<sup>[9]</sup> – 288 m $\mu$ ) ist auf verschiedene starke Solvation des  $\text{NH}_2\text{Br}$  zu schließen. Setzt man Brom mit  $\text{NH}_3$  (Molverh. 1:1) im nicht solvatisierenden Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  um, so fällt neben  $\text{NH}_4\text{Br}$  schwarzviolettes „ $\text{NH}_2\text{Br}$ “ aus. Gießt man eine ätherische gelbe „ $\text{NH}_2\text{Br}$ “-Lösung ( $\text{N}:\text{Br} = 1:1$ ) in einen etwa zwanzigfachen Pentan-Überschuß bei  $-120^\circ\text{C}$  ein, so fällt auch hier schwarzviolettes „ $\text{NH}_2\text{Br}$ “ ( $\text{N}:\text{Br} = 1:1$ ). Ätherische gelbe „ $\text{NH}_2\text{Br}$ “-Lösungen ( $\text{N}:\text{Br} = 1:1$ ) 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  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  zu ätherischen „ $\text{NH}_2\text{Br}$ “-Lösungen ( $\lambda_{\text{max}}$  dann bei 332 m $\mu$ ) verhindert jegliche violette Fällung beim Eingießen in Pentan und jegliche Violettfärbung beim Einfrieren. Ätherische „ $\text{NHBr}_2$ “-Lösungen ( $\text{N}:\text{Br} = 1,9:1$ ) oder Lösungen der Methylbromamine werden weder mit noch ohne Zusätze gefärbt oder violett gefärbt.