

HEINRICH NÖTH und PETER SCHWEIZER

Beiträge zur Chemie des Bors, XXIX¹⁾

Eine neue Methode zur Synthese von Tetraorganyldiboroxiden und Boroxol-Derivaten

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 30. Dezember 1963)

Eine neue Synthese von Verbindungen des Typs R₂B—O—BR₂ und (XBO)₃ aus Aminoboranen und Schwefeldioxid wird beschrieben.

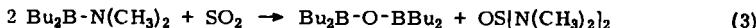
Schwefeldioxid addiert als Lewis-Säure tertiäres Amin, z. B. Trimethylamin²⁾, im Molverhältnis 1:1. Sekundäre Amine führen über ein Primäraddukt unter Protonenwanderung zu Dialkylamido-schwel(IV)-säuren (Dialkylthionamidsäuren), die sich als Dialkylammoniumsalze abfangen lassen³⁾ (s. Gl. (1)).

Dem Proton in vielem analog erweist sich die Borylgruppe X₂B, wenngleich diese weniger freudig als das Proton wandert⁴⁾. Aminoborane (R₂N)_{3-n}BR'_n sollten sich deshalb in Analogie zur Reaktion (1) mit SO₂ zu den noch unbekannten Dialkylamido-schwel(IV)-säure-dialkylborylestern umsetzen (s. Gl. (2)).



ERGEBNISSE

Dimethylamino-dibutylboran (CH₃)₂N—BBu₂⁵⁾ verhält sich bei Raumtemperatur gegenüber SO₂ indifferent. Auch bei tiefen Temperaturen ist eine Adduktbildung nicht nachzuweisen. Dagegen entsteht ab 50–60°, neben Zersetzungsprodukten, Tetrabutyldiboroxid in über 70-proz. Ausbeute. Nach Gl. (3) ist als weiteres Reaktions-



produkt Tetramethylthionylamid OS[N(CH₃)₂]₂ zu erwarten. Da OS[N(CH₃)₂]₂ jedoch thermisch nicht allzu stabil ist und sich außerdem unter dem Einfluß von überschüssigem SO₂ in Benzol in noch unbekannter Weise verändert, ließ es sich bei dieser Reaktion nicht isolieren. Eine Reaktion nach Gl. (2) läßt sich nicht verwirklichen.

¹⁾ XXVIII. Mitteil.: H. NÖTH, W. MEISTER und H. SCHICK, J. Organometal. Chem. **1**, 401 [1964].

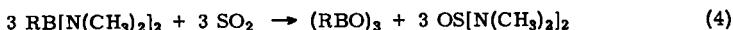
²⁾ A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1629 [1943].

³⁾ A. MICHAELIS und O. STORBECK, Liebigs Ann. Chem. **274**, 192 [1893].

⁴⁾ H. NÖTH, Z. Naturforsch. **16b**, 618 [1961].

⁵⁾ Verwendete Abkürzungen: Bu = n-C₄H₉, Ph = C₆H₅, R = Alkyl, Aryl.

Der Aufbau einer B—O—B-Folge gemäß Gl. (3) legt die Ausweitung des neuen Syntheseprinzips auf andere Bor-Sauerstoff-Systeme, insbesondere auf Boroxole, nahe. Sie sollten sich bei der Umsetzung von SO₂ mit Bis(dimethylamino)-boranen RB[N(CH₃)₂]₂ bilden. Letztere weisen gegenüber einer Lewis-Säure eine viel höhere Basizität auf als Mono(dimethylamino)-borane. Dementsprechend beobachtet man bereits bei Raumtemperatur Umsetzung nach Gl. (4).

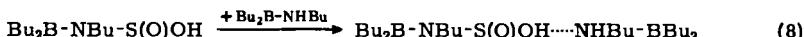
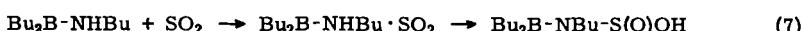
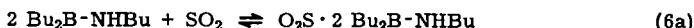


Die Synthese des Triphenylboroxols (PhBO)₃ verläuft glatt, die des Tributylboroxols (BuBO)₃ weniger gut. Trimethylboroxol (H₃CBO)₃ lässt sich gemäß Gl. (4) nicht mehr darstellen.

Funktionelle Boroxolderivate entstehen bei Verwendung von Aminoboranen, die neben den zur Boroxolsynthese erforderlichen zwei R₂N-Gruppen je Boratom eine weitere funktionelle Gruppe, z. B. eine (CH₃)₂N-Gruppe enthalten. So liefert die Umsetzung von SO₂ mit B[N(CH₃)₂]₃ glatt Tris(dimethylamino)-boroxol (s. Gl. (5)).

Die Dimethylaminogruppen in [(CH₃)₂NBO]₃ werden von SO₂ nur langsam angegriffen, so daß das Resultat der Umsetzung (5) bei nicht zu großem SO₂-Überschuß weitgehend vom Molverhältnis der Reaktionsteilnehmer unabhängig ist. Nur mit großem SO₂-Überschuß, bei genügend langer Reaktionszeit oder bei erhöhter Temperatur geht die Reaktion unter Bildung fester, polymerer Produkte, die jedoch nicht näher untersucht wurden, weiter.

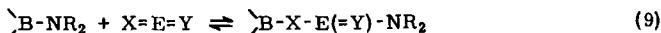
Mit Butylamino-dibutylboran BuHN—BBu₂ vereinigt sich SO₂ im Molverhältnis 2:1 zu farblosen Nadeln (s. Gl. (6a)). Diese zersetzen sich, insbesondere beim Erhitzen, teilweise unter Rückbildung der Ausgangsverbindungen (s. Gl. (6a)), teilweise in irreversibler Reaktion (s. Gl. (6b)) zu Tetrabutyl diboroxid. Die nach Gl. (6b) zu erwartende Verbindung OS(NHBu)₂⁶⁾, bzw. ihr Desaminierungsprodukt OSNBu, ließ sich nicht isolieren; bei der destillativen Aufarbeitung erhält man neben Tetrabutyl-diboroxid schwefelhaltige, teerartige Produkte, die wohl als Folgeprodukte des in Gleichung (6b) angeführten OS(NHBu)₂ anzusehen sind. Die partielle Rückläufigkeit der Reaktion (6a) läßt darauf schließen, daß zunächst in Analogie zu Gl. (2) nur Prototropicie (s. Gl. (7, 8)), jedoch keine R₂B-Wanderung erfolgt, die offenbar erst bei erhöhter Temperatur einsetzt (s. Gl. (6b)).



⁶⁾ Dialkylthionylamide OS(NHR)₂ sind bisher nicht isoliert worden.

DISKUSSION

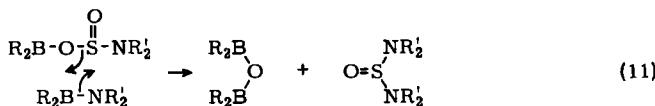
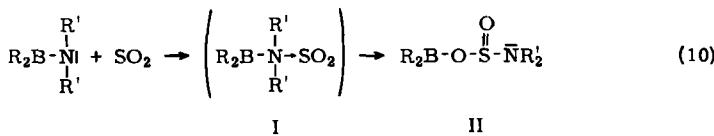
Aminoborane addieren sich leicht an Systeme mit kumulierter Doppelbindung, wie CO_2 , CS_2 , RNCO , RNCS ⁷⁻⁹⁾. Die durch das Schema



beschriebene „Aminoborierungs“-Reaktion¹⁰⁾ ist nicht auf die Aminoborane beschränkt, sondern stellt offenbar eine allgemeine Reaktion aller Nichtmetall- und Metallamide^{10,11)} dar. Ihr zur Seite zu stellen sind die Hydroborierung¹²⁾, die Chloroborierung¹³⁾ und die Alkylborierung¹⁴⁻¹⁶⁾.

Ausnahmen vom Umsetzungsschema (9) sind bekannt. So bereitet die in einigen Fällen bekannte Reversibilität der Reaktion (9) Schwierigkeiten bei der Isolierung der „Addukte“. Über die instabilen „Addukte“ können aber stabile Folgeprodukte entstehen. Ein typisches Beispiel hierfür sind die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen der Aminoborane mit Schwefeldioxid.

SO_2 zählt zwar nicht zu den starken Lewis-Säuren, ist aber befähigt, mit starken Lewis-Basen Addukte zu bilden, z. B. mit NR_3 oder R_3NO . Ersatz einer Alkylgruppe in NR_3 durch eine Borylgruppe R_2B erniedrigt die Lewis-Basizität des Stickstoffs beträchtlich, da dessen freies Elektronenpaar vom Boratom bindungsmäßig beansprucht wird. Eine Adduktbildung wird deshalb im System $\text{Bu}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2/\text{SO}_2$ nicht beobachtet. Aber auch bei den stärker basischen Aminoboranen, wie $\text{RB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ und $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, ist das Primärprodukt I nicht isolierbar, da es sich offenbar sehr rasch zu II umlagert und dieses der Weiterreaktion mit dem Aminoboran zu stabilen Endprodukten unterliegt:



Im Vergleich zum Addukt $\text{R}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{SO}_2$ ist der Struktur $\text{R}_2\text{B}-\text{O}-\text{S(O)}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ größere Stabilität zuzuordnen, da es die thermodynamisch günstige

7) H. NÖTH und P. SCHWEIZER, unveröffentlichte Versuche.

8) M. F. LAPPERT, Privatmitteil.

9) T. L. HEYING und D. H. SMITH JR., Advances Chem., Ser. 42, 201 [1964]; R. H. CRAGG und M. F. LAPPERT, ebenda 42, 220 [1964].

10) J. J. JONES und M. F. LAPPERT, Proc. chem. Soc. [London] 1962, 358.

11) A. J. BLOODWORTH und A. G. DAVIES, Proc. chem. Soc. [London] 1963, 315.

12) H. C. BROWN, Hydroboration, W. A. Benjamin Inc., New York, N. Y., 1962.

13) F. JOY und M. F. LAPPERT, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 353.

14) P. PAETZOLD, Z. anorg. allg. Chem. 326, 64 [1963].

15) L. P. KUHN und I. INATOME, Advances Chem., Ser. 43, im Druck.

16) G. HESSE und H. WITTE, Angew. Chem. 75, 791 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 617 [1963].

B—O-Bindung enthält. Aber auch diese Dimethylamino-schwertel(IV)-säure-dialkylborylester sind gegenüber den Endprodukten der Reaktion, den Tetraalkyldiboroxiden und dem Tetramethylthionylamid instabil, wie die Versuche lehren.

Steht jedoch ein bewegliches Proton in Konkurrenz zur Borylgruppe, so bildet sich bevorzugt das Tautomeres des Adduktes $R_2B-NHR' \cdot SO_2$, die N-Dialkylboryl-thionamidsäure $R_2B-NR'-S(O)OH$. Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht der Reaktion (6a) jedoch wieder weitgehend auf der Seite der Komponenten und die irreversible Reaktion (6b) setzt bevorzugt erst bei erhöhter Temperatur ein.

Das hier beschriebene Syntheseprinzip zum Aufbau von B—O—B-Bindungen in nichtwässrigem System legt mancherlei Ausweitung nahe. Es ist ein Sonderfall der Aminometallierungsreaktion, die bei anderen Systemen, z. B. bei der Umsetzung von $R_3Sn-NR'_2$ mit SO_2 , zu den erwarteten „Addukten“ $R_3Sn-O-S(O)-NR'_2$ führt¹¹⁾.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für gewährte Unterstützung. Den FARBFABRIKEN BAYER, Leverkusen, sowie der BADESCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG sind wir für kostenlose Überlassung von Chemikalien zu Dank verpflichtet.

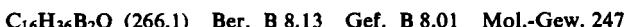
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung der Dimethylamino-borane wurde an anderer Stelle bereits beschrieben^{17,18)}. Schwefeldioxid wurde einer Stahlflasche entnommen und nach Trocknen mit konz. Schwefelsäure ohne weitere Reinigung verwendet. Die Mol.-Gewichte bestimmten wir kryoskop. in Benzol. Alle Versuche wurden unter weitgehendem Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Tetrabutyldiboroxid

a) Auf 3.87 g $Bu_2B-N(CH_3)_2$ wird bei -30° etwas mehr als das 20fache Vol. flüssiges SO_2 kondensiert. Unter Rühren wird 45 Min. auf dieser Temperatur gehalten, dann langsam auf 20° erwärmt. Von den 2 gebildeten Schichten verdampft die schwerere, hauptsächlich aus SO_2 bestehende, langsam. Neben der leichteren Aminoboranphase finden sich nach Abziehen von SO_2 einige gelbe Ölträpfchen. Destillation bei 1 Torr liefert 3.72 g (96 % d. eingesetzten Menge) $Bu_2B-N(CH_3)_2$, Sdp.₉ 79—81°, n_D^{20} 1.4332; Identifizierung durch IR-Spektrum.

Leitet man in diese Fraktion bei $180—200^\circ$ 3 Stdn. lang SO_2 in langsamem Strom ein, so bilden sich zunächst gelbe Ölträpfchen. Mit fortschreitender Umsetzung färbt sich das Reaktionsgemisch zunehmend dunkler und schließlich schwarzbraun unter Abscheidung von dunklen Festprodukten, die abfiltriert werden. Wiederholte Destillation des Filtrates ergibt 2.08 g (71 % d. Th.) hellgelbes Tetrabutyldiboroxid vom Sdp.₁₀ 110—112° (Lit.¹⁹⁾: Sdp.₁₂ 136°).



Das IR-Spektrum des Produktes ist mit dem Spektrum von durch Hydrolyse von Bu_2BCl gewonnenem Tetrabutyldiboroxid identisch.

¹⁷⁾ S. LUKAS, Dissertat. Univ. München 1963; vgl. die dort zitierte Literatur.

¹⁸⁾ H. NÖTH, Z. Naturforsch. 16b, 470 [1961]; G. E. COATES und J. LIVINGSTONE, J. chem. Soc. [London] 1961, 1000; W. M. MICHALOV und W. A. DOROCHOV, Doklad. Akad. Nauk UdSSR 136, 356 [1961].

¹⁹⁾ R. L. LETSINGER und H. I. SKOOG, J. Amer. chem. Soc. 76, 4174 [1954].

b) 6.86 g $Bu_2B-N(CH_3)_2$ werden mit 25 ccm Petroläther (90–100°) versetzt und unter Erhitzen zum Rückfluß mit SO_2 behandelt. Nach 48 Stdn. wird vom zähen, schwarzbraunen Öl getrennt und der Petroläther abdestilliert. Danach gehen 3.40 g (63 % d. Th.) $Bu_2B-O-BBu_2$ vom Sdp.₁ 72–74° über²⁰⁾ (gef. B 8.28, N 0.01).

Reaktion von $BuB(N(CH_3)_2)_2$ mit SO_2 : Auf 7.46 g (47.8 mMol) $BuB(N(CH_3)_2)_2$ wird bei –60° etwa die 20fache Menge flüssiges SO_2 kondensiert und anschließend unter Röhren zunächst auf –20°, danach sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Gewichtszunahme nach Verdampfen von SO_2 bei Raumtemperatur beträgt 7.32 g (entsprech. 114.2 mMol SO_2). Bei 10 Torr destillieren aus der gelbbraunen Flüssigkeit 4.29 g (67.0 mMol) SO_2 ab. Der Gesamtverbrauch an SO_2 beträgt also 3.03 g (47.2 mMol). Fraktionieren des Rückstandes liefert 3.86 g $OS/N(CH_3)_2$ (Sdp.₉ 72–76°), 2.70 g einer Zwischenfraktion (Sdp.₉ 77–127°) sowie 2.69 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.₉ 125°, die sich beim Aufbewahren gelblich färbt. Redestillation der Mittel- und Endfraktion ergibt weitere 1.35 g $OS/N(CH_3)_2$ (Gesamtausb. 5.21 g, entsprech. 80% d. Th.) sowie 3.50 g (74% d. Th.) *Tributylboroxol-Dimethylamin*, Sdp.₉ 125°²¹⁾.



$C_{12}H_{27}B_3O_3 \cdot C_2H_7N$ (296.9) Ber. C 56.64 H 11.54 B 10.93 N 4.72
Gef. C 55.67 H 11.03 B 10.2 N 5.90 Mol.-Gew. 316.5, 325

Triphenylboroxol: Auf 4.62 g (26.2 mMol) $PhB(N(CH_3)_2)_2$ werden unter Röhren bei –30° etwa 60 ccm flüssiges SO_2 kondensiert. Nach 2 Stdn. wird auf Raumtemperatur gebracht, überschüss. SO_2 i. Vak. verjagt und der Rückstand mit Petroläther/wenig Äther digeriert, wobei 2.05 g (6.6 mMol, entsprech. 75% d. Th.) *Triphenylboroxol* vom Schmp. 218° (Lit. 22): 215° zurückbleiben, die aus Benzol umkristallisiert werden. Die Filtrate liefern 2.54 g (18.6 mMol, entsprech. 71% d. Th.) $OS/N(CH_3)_2$ vom Sdp.₉ 76–78°. Das IR-Spektrum ist mit einem Vergleichspräparat identisch.



Reaktion von $B[N(CH_3)_2]_3$ mit SO_2

a) **Mit SO_2 -Überschuß:** Auf 2.496 g (17.5 mMol) $B[N(CH_3)_2]_3$ werden bei –20° unter Röhren 40 ccm flüssiges SO_2 kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Absieden von SO_2 im Laufe von 20 Stdn. bleibt eine halbfeste, gelbe Masse zurück. Nach Verjagen von gelöstem SO_2 i. Vak. beträgt die SO_2 -Aufnahme 1.409 g (22.0 mMol). Petroläther löst nur einen Teil des Reaktionsproduktes. Der farblose Rückstand kristallisiert nach 3 maligem Auskochen mit CH_2Cl_2 und schmilzt bis 330° nicht. Ausb. 0.94 g (gef. B 14.1, N 7.4).

Beim Abziehen des Petroläthers i. Vak. erhält man kristallines $OS/N(CH_3)_2$ (ber. N 20.57, gef. 20.4). Nach Umkristallisieren aus Petroläther Ausb. 2.25 g (16.5 mMol, entsprech. 95% d. Th.).

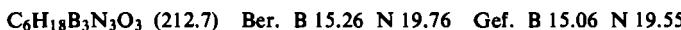
b) **Im Molverhältnis 1:2:** In einem Einschlußrohr werden auf 8.33 g (58.2 mMol) $B[N(CH_3)_2]_3$ 6.47 g (101.0 mMol) SO_2 kondensiert. Nach dem Zuschmelzen des Rohres läßt man auftauen, wobei sich 2 Schichten, eine schwerere hellgelbe und eine leichtere orangefarbene, bilden. 2 Stdn. später wird das Rohr geöffnet und überschüss. SO_2 i. Vak. entfernt. Bei 83–85°/12 Torr lassen

²⁰⁾ Die Substanz enthielt geringe Mengen eines schwefelhaltigen Produktes, das sich durch Destillation nicht abtrennen ließ.

²¹⁾ Der Stickstoffgehalt dieses Produktes nimmt bei wiederholter Destillation laufend ab. Nach 5 maliger Destillation lag er bereits unter 1%.

²²⁾ P. B. BRINDLEY, W. GERRARD und M. F. LAPPERT, J. chem. Soc. [London] 1955, 2956.

sich 7.93 g (100 % d. Th.) $OS(N(CH_3)_2)_2$ abdestillieren (ber. N 20.57, gef. 19.81). *Tris(dimethylamino)-boroxol* (3.49 g, entsprach. 85 % d. Th.) geht zwischen 93 und 113°/12 Torr über. Redestillation liefert 3.01 g (73 % d. Th.) reines Produkt vom Sdp.₉ 90°, Schmp. 63–64° (Lit.²³⁾: Sdp.₇₅₂ 221°, Schmp. 64°).



Reaktion von BuHN—BBu₂ mit SO₂

a) Auf 5.92 g (30.0 mMol) BuHN—BBu₂ werden im Einschlußrohr 27.88 g (435.2 mMol) SO₂ kondensiert. Nach 16 Stdn. bei Raumtemperatur fällt beim Abkühlen aus der homogenen Phase ein kristalliner Niederschlag. Nach Öffnen des Gefäßes und Abziehen von SO₂ bei 1 Torr bleiben im Einschlußrohr 5.99 g der Kristalle zurück. In vorgeschalteten Fraktionierfallen sammeln sich bei –80° 0.6725 g gelbes Öl, bei –196° (nach Verjagen von SO₂) weitere 0.2654 g Kondensat. Also werden insgesamt 1.01 g (15.8 mMol) SO₂ aufgenommen. Die bei Raumtemperatur unter Zers. schmelzenden Kristalle werden mit Äther aufgenommen. Nach Abdestillieren des Äthers gehen 2.48 g (12.6 mMol) BuHN—BBu₂ bei 61–63°/1 Torr über (ber. B 5.49, gef. 5.81; ber. Mol.-Gew. 197.2, gef. 221). Die zwischen 65 und 100°/1 Torr übergehende Fraktion ist blaßgelb und siedet bei der Redestillation bei 72°/1 Torr. Ausb. 1.08 g. Die Analyse deutet auf ein 1:1-Gemisch aus Bu₂B—O—BBu₂ und BuHN—BBu₂ hin (ber. B 7.01, gef. 6.16, 6.45; ber. Mol.-Gew. 463.2/2 = 231.6, gef. 231)²⁴⁾.

b) 6.84 g (34.7 mMol) BuHN—BBu₂ werden in 25 ccm Petroläther (95°) gelöst und mit SO₂ umgesetzt. Eventuell in Petroläther unlösliches OS(NHBu)₂ fällt nicht aus²⁵⁾. 43 stdg. Kochen unter Rückfluß führt zu einer goldgelben Lösung, die sich schließlich schwarzbraun färbt und mit gelben Ölträpfchen durchsetzt ist. Destillation i. Vak. liefert 4.74 g Öl vom Sdp.₁ 61–66°. Es verbleibt ein schwarzer, teriger, B-, N- und S-haltiger Rückstand (1.21 g). Die Analyse ergibt für das letzte Drittel der bei der Redestillation anfallenden Fraktion (Sdp.₁ 68–70°) 6.90 % B und 2.36 % N (vgl. das unter a) angeführte Gemisch).

²³⁾ J. GOUBEAU und H. KELLER, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 1 [1951].

²⁴⁾ Eine destillative Trennung von Bu₂B—O—BBu₂ (Sdp.₁₂ 136°) und BuHN—BBu₂ (Sdp.₉ 100–102°, Sdp.₁₂ 110–112°) sollte zwar möglich sein, ließ sich aber auch unter Anwendung einer guten kleinen Kolonne mit Kolonnenkopf nicht erreichen.

²⁵⁾ Vgl. das in Petroläther unlösliche O₂S(NHBu)₂, R. SOWADA, J. prakt. Chem. **20**, 310 [1963].