

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

106. Jahrg. Nr. 7

S. 2089 – 2418

Über die Reaktion von *S,S*-Dimethyl-*N*-(trimethylsilyl)-sulfoximid mit Bortrifluorid¹⁾

Fritz Knoll, Miltiades Leonidas Anagnostopoulos und Rolf Appel*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, D-5300 Bonn 1, Meckenheimer Allee 168

Eingegangen am 12. März 1973

S,S-Dimethyl-*N*-(trimethylsilyl)sulfoximid (**1**) reagiert mit BF_3 unter Trimethylfluorsilan-Abspaltung zu unterschiedlich substituierten Iminoboranen des Typs $\text{F}_{3-n}\text{B}[\text{N}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_3)_2]_n$ ($n = 3$ und 1). Eine Verbindung mit $n = 2$ kann nicht isoliert werden, stattdessen erhält man bei einer entsprechenden Umsetzung Iminoborane mit $n = 1$ und $n = 3$. Das Monosubstitutionsprodukt ($n = 1$) besitzt polymere Struktur, das Trisubstitutionsprodukt ($n = 3$) ist monomer.

The Reaction of *S,S*-Dimethyl-*N*-(trimethylsilyl)sulfoximide with Boron Trifluoride¹⁾

S,S-Dimethyl-*N*-(trimethylsilyl)sulfoximide (**1**) reacts with BF_3 to give trimethylfluorosilane and differently substituted iminoboranes of the type $\text{F}_{3-n}\text{B}[\text{N}(\text{O})\text{S}(\text{CH}_3)_2]_n$ ($n = 1$ and 3). A compound of $n = 2$ cannot be isolated, instead the iminoboranes with $n = 1$ and $n = 3$ are formed in a corresponding reaction. The monosubstituted compound ($n = 1$) has a polymeric structure, the trisubstituted compound ($n = 3$) is monomeric.

Anknüpfend an frühere Untersuchungen über die Reaktivität von SF_4 ^{2,3)} und PF_5 ⁴⁾ gegenüber Schwefel- und Phosphorimiden bzw. deren *N*-Trimethylsilylderivaten haben wir das Verhalten von BF_3 gegenüber *S,S*-Dimethyl-*N*-(trimethylsilyl)sulfoximid (**1**) studiert.

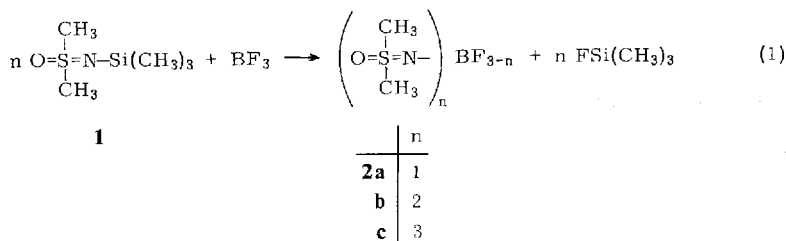
1 reagiert in Acetonitril mit Bortrifluorid-ätherat unter Trimethylfluorsilan-Abspaltung. Dabei werden je nach Molverhältnis der Ausgangsverbindungen die (Dimethyl-oxosulfuranylideno)borane **2a** – **c** erhalten (Gl. 1):

¹⁾ 51. Mitteil. zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen; 50. Mitteil.: R. Appel und J. Ruppert, Chem. Ber. **106**, 902 (1973).

²⁾ R. Appel und E. Laßmann, Chem. Ber. **103**, 2548 (1970).

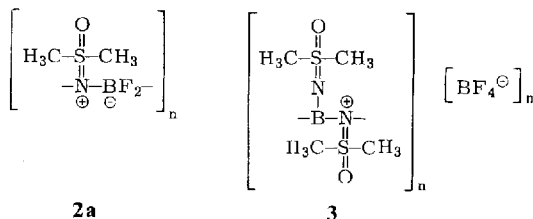
³⁾ R. Appel und E. Laßmann, Chem. Ber. **104**, 2246 (1971).

⁴⁾ R. Appel, I. Ruppert und F. Knoll, Chem. Ber. **105**, 2492 (1972).



Molverhältnis 1 : 1

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen ($n = 1$) in Acetonitril erhält man einen weißen, in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslichen Festkörper, der sich weder unzersetzt destillieren noch sublimieren läßt. Bei der Hydrolyse entsteht neben nicht näher identifizierten Fluoroborsäuren quantitativ *S,S*-Dimethylsulfoximid. Für die offensichtlich polymere Substanz lassen sich zwei Strukturvorschläge machen, die mit der analytischen Zusammensetzung und dem Hydrolyseverhalten übereinstimmen:



Gegen die Salzstruktur **3** spricht, daß sich im IR- und Raman-Spektrum keine Hinweise für das Vorliegen des Tetrafluorborat-Anions finden. Mit der kovalenten Formulierung **2a** stimmt überein, daß die Substanz mit weiterem **1** unter Kondensation zum Trisubstitutionsprodukt **2c** umgesetzt werden kann. Danach muß in Übereinstimmung mit ähnlichen Untersuchungen am (Diphenylketimino)difluorboran^{5,6)} die kovalente Polymerstruktur **2a** als richtig angesehen werden.

Molverhältnis 2 : 1

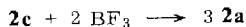
Bis(dimethyloxosulfuranylidamino)fluorboran (**2b**) sollte über eine Umsetzung nach Gl. (1) mit $n = 2$ zugänglich sein. Eine Verbindung dieser Zusammensetzung konnte jedoch nicht isoliert werden. Stattdessen erhält man zwei Substanzen, eine aus der Primärfällung, die nach Aussehen, Lösungsverhalten, Schmelzpunkt und Spektren mit **2a** identisch ist und eine weitere, die sich in heißem Acetonitril löst und daher bei der Aufarbeitung des Filtrats anfällt. Die Analyse der zweiten Substanz deutet auf das Trisubstitutionsprodukt **2c**.

Das Mengenverhältnis der beiden isolierten Verbindungen entspricht dem Zerfall des offensichtlich nicht beständigen Disubstitutionsproduktes **2b** nach $2\text{2b} \rightarrow 2\text{a} + 2\text{c}$. Eine derartige Formulierung schließt einen Fluor-*S,S*-Dimethylsulfoximino-Austausch ein. Dieser Austausch läßt sich leicht nachweisen, indem man das Trisub-

⁵⁾ J. R. Jennings, I. Pattison und K. Wade, J. Chem. Soc. A **1969**, 565.

⁶⁾ C. Summerford und K. Wade, J. Chem. Soc. A **1969**, 1487.

stitutionsprodukt **2c** mit weiterem BF_3 versetzt. Dabei bildet sich sofort das Monosubstitutionsprodukt **2a**, das wegen seiner Schwerlöslichkeit den Austauschgleichgewichten entzogen wird.



Molverhältnis 3 : 1

In guter Ausbeute erhält man das Tris(dimethyloxosulfuranylidenamino)boran (**2c**) bei einer Umsetzung mit $n = 3$ entsprechend Gl. (1). Die Verbindung **2c** ist im Gegensatz zu **2a** in heißem Acetonitril löslich und, wie sich massenspektrometrisch nachweisen läßt, monomer.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe, sowie Frau Prof. Dr. M. Baudler, Köln, für die Zurverfügungstellung des Massenspektrometers und Herrn Dipl.-Chem. J. Ruppert, Bonn, für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: 60 MHz-Gerät der Firma Varian (Typ: A56/60). IR-Spektren: Perkin-Elmer Typ 337. Raman-Messungen: Spektrometer der Firma Varian (Typ Cary 83). Massenspektren: Varian Atlas CH 4 mit Direkteinlaß.

Ausgangsmaterialien: Bortrifluorid-ätherat⁷⁾ wurde aus dem Handel bezogen. *S,S*-Dimethylsulfoximid⁸⁾, *S,S*-Dimethyl-*N*-(trimethylsilyl)sulfoximid (**1**)⁴⁾ und (Diphenylmethylenamino)-difluorboran („(Diphenylketimino)difluorboran“⁶⁾) wurden nach Literaturangaben hergestellt. *S,S*-Dimethylsulfoximidium-tetrafluoroborat wurde durch Einwirkung von HBF_4 auf *S,S*-Dimethylsulfoximid erhalten.

Allgemeine Arbeitsbedingungen: Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des silylierten Imids und der synthetisierten Fluoriminoborane müssen geschlossene Apparaturen verwendet werden, die vor Beginn der Umsetzungen i. Ölpumpenvak. ausgeheizt und mit trockenem Stickstoff belüftet werden. Das Lösungsmittel Acetonitril wird nach intensiver Trocknung direkt in das Reaktionsgefäß destilliert. Bortrifluorid-ätherat wird mit einer Kunststoffspritze dosiert zugegeben.

Allgemeine Synthesevorschrift: n 1.65 g (10 mmol) *S,S*-Dimethyl-*N*-(trimethylsilyl)sulfoximid (**1**) ($n = 1, 2, 3$) werden in 50 ml absol. Acetonitril mit 1.28 ml Bortrifluorid-ätherat (0.68 g, 10 mmol) versetzt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und ein evtl. ausfallender Niederschlag heiß abfiltriert (Primärfällung). Das Filtrat wird stark eingeeengt und auf 0°C gekühlt. Dabei ausfallende Kristalle werden gesammelt (Sekundärfällung) und ebenso wie der Primärniederschlag i. Hochvak. getrocknet. Gegebenenfalls wird aus heißem Acetonitril umkristallisiert.

(Dimethyloxosulfuranylidenamino)difluorboran (**2a**)

a) Nach dem Abritzen des Primärniederschlages erhält man 1.31 g (93%) des Monosubstitutionsproduktes, Zers.-P. $218 - 220^\circ\text{C}$. Die Substanz ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Eine Sekundärfällung wird nicht beobachtet. Die Mol.-Masse ist nicht bestimmbar.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{BF}_2\text{NOS}$ (140.9) Ber. C 17.20 H 4.25 B 7.83 F 26.92 N 9.90 O 11.36 S 22.69
Gef. C 17.43 H 4.12 B 7.74 F 26.22 N 9.65 O 11.33 S 23.40

⁷⁾ Fluka-AG, Buchs SG, Schweiz.

⁸⁾ H. Schmidbaur und G. Kammel, Chem. Ber. **102**, 4128 (1969).

Strukturvergleich mit BF_4^- -Salzen mittels IR- und Raman-Spektren: Von den 4 erwarteten Schwingungen für das tetraedrisch gebaute BF_4^- -Anion ist nur eine bei 524 cm^{-1} im IR zu beobachten⁹⁾.

IR-Daten (KBr):

	$[(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{NH}_2]^+$	BF_4^-	Ag^+	BF_4^-	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CNBF}_2]_n^6)$	2a
(cm^{-1})	522	534	524	536	580	530

Das Auftreten von Doppelbanden bei den untersuchten Tetrafluorboraten ist möglicherweise auf die Messung in festem KBr zurückzuführen. Im Raman-Spektrum erwartet man alle vier Schwingungen für das BF_4^- -Anion bei 353, 524, 769 und 1075 cm^{-1} . Für **2a** gef. 527 und 780 cm^{-1} (Pulveraufnahme).

b) Aus **2c**: 1.87 g (10 mmol) **2c** werden mit 50 ml absol. Acetonitril so lange erwärmt, bis man eine klare Lösung erhält. Dazu werden 2.7 ml Bortrifluorid-ätherat (1.30 g BF_3 , 19 mmol) gegeben. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus, 1.22 g (94%) **2a**.

Bis(dimethyloxosulfuranylidenamino)fluorboran (2b), Versuch zur Darstellung: Man erhält 0.67 g (96%) **2a** aus der Primärfraktion und 1.06 g (80%) des Trisubstitutionsproduktes **2c** aus dem Filtrat. Die Ausbeuten sind bezogen auf die Gleichung $2\text{ b} \rightarrow \text{2a} + \text{2c}$.

Tris(dimethyloxosulfuranylidenamino)boran (2c)

a) Eine Primärfällung wird bei einem Ansatz mit $n = 3$ nach Gl. (1) nicht beobachtet. Aus der Lösung erhält man nach Umkristallisation 2.65 g (92%) der analysenreinen Verbindung **2c** vom Schmp. $176-178^\circ\text{C}$.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{BN}_3\text{O}_3\text{S}_3$ (287.2) Ber. C 25.08 H 6.27 B 3.83 N 14.63 O 16.72 S 33.45
 Gef. C 25.01 H 6.19 B 3.86 N 14.56 O 16.90 S 33.14
 Mol.-Masse 287 (massenspektroskopisch)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) gegen TMS: CH_3S $\delta -3.05\text{ ppm}$.

b) Aus **2a**: 2.3 g (14 mmol) **1** werden in 50 ml absol. Acetonitril mit 1.1 g (7.8 mmol) **2a** 24 h unter Rückfluß gekocht. Dabei geht **2a** in Lösung. Nach Abkühlen auf 0°C und Einengen erhält man 2.14 g (96%) **2c** vom Schmp. $175-177^\circ\text{C}$.

Hydrolyse von 2c: Das Verhalten von **2c** in Acetonitril wurde nach Zugabe von H_2O kernresonanzspektroskopisch verfolgt. Im Protonenspektrum verschwindet dabei das Signal der *S*-Methylgruppe vollständig, gleichzeitig entsteht ein neues Signal bei $\delta = -3.80\text{ ppm}$, das nach Vergleich mit authentischer Substanz der *S*-Methylgruppe des *S,S*-Dimethylsulfoximids zuzuordnen ist.

⁹⁾ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, 1. Aufl., S. 66, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966.