

schaffen, unter denen sie gerade noch so viel assimilieren, daß sie leben können, und doch so wenig, daß sie nicht zu stark geschädigt werden. Prinzipiell hat sich das auch als möglich erwiesen. Im einzelnen sind die Dinge aber doch etwas komplizierter als man annehmen wollte, und deshalb soll darüber in Kürze gesondert berichtet werden.

Setzt man auch bei den Plastidenmutanten für die Vakuolisierung der Plastiden Änderungen in den osmotischen Gegebenheiten voraus, so müßte dort, da die Photosynthese nicht abläuft und infolgedessen Glucose nicht gebildet wird, irgendeine andere osmotisch wirksame Substanz in den Chloroplasten entstehen, die deren Membran nur schwer zu durchqueren vermag. Der Zusammenhang mit den Vorgängen bei den Bastardschecken wäre dabei etwa so zu finden, daß bei den Plastidenmutanten allenfalls eine bestimmte Stelle im Ablauf der Photosynthese blockiert ist. Bei einer solchen Hemmung müßten intermediäre Zwischenkörper auftreten, die durch Ansammlung im Sinne einer chemischen Massenwir-

kung den gesamten Vorgang abstoppten. Sind diese Zwischenprodukte osmotisch sehr wirksam, nicht oder kaum fähig durch die Plastiden-Membran zu permeieren, im Stoffwechselgeschehen nicht verwendbar, so daß ihre Menge im Laufe der Zeit nicht merklich abnimmt, vielleicht sogar schädigend, so wären die Vakuolisierungs- und Ausbleichungsvorgänge bei den Plastidenmutanten auf solche Weise wohl zu erklären, und Bastardschecken und Plastidenmutanten (mit Ausnahme der Formen, die u. U. eine wirkliche Störung der Chlorophyll-Synthese aufweisen) wären trotz aller Gegensätze einem gemeinsamen Gesichtspunkt unterzuordnen. Ob diese Arbeitshypothese sich bewähren wird, müssen allerdings weitere Untersuchungen zeigen, zu denen diese Arbeit ein Anfang sein soll.

Meinem Kollegen, Priv.-Doz. Dr. O. Kandler, danke ich für wertvolle Ratschläge und Diskussionen zu vorliegender Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Unterstützung meiner Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

## NOTIZEN

### Über Derivate eines „Borsulfols“ $B_3H_3S_3$ IV. Zur Kenntnis des Trimethoxy-borsulfols $[B(OR)S]_3$

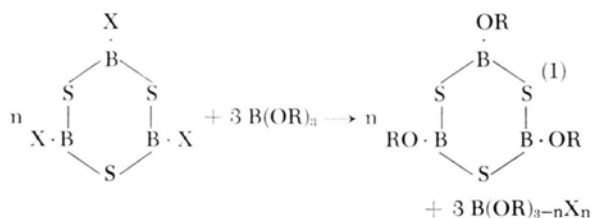
Von Egon Wiberg und Winfried Sturm

Institut für Anorgan. Chemie der Universität München

(Z. Naturforschg. **10 b**, 108–109 [1955]; eingeg. am 12. Jan. 1955)

Tribrom-borsulfol,  $[BBrS]_3$ , läßt sich mit Hilfe von Borsäuremethylester leicht zu *Trimethoxy-borsulfol*,  $[B(OR)S]_3$ , methoxylieren. Die so gewinnbare, in farblosen Nadeln kristallisierende und bei  $27,5^\circ$  schmelzende Verbindung löst sich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, wird von Aceton, Äther, Alkohol und Wasser mit zunehmender Leichtigkeit zersetzt und disproportioniert sich beim Erhitzen in Borsulfid und Borsäureester.

In der 3. Mitteilung<sup>1</sup> dieser Reihe berichteten wir über die Darstellung eines Trimethoxy-borsulfols  $[B(OR)S]_3$  aus trimerer Metathio-borsäure<sup>2</sup>,  $[B(SH)S]_3$ , und Borsäure-methylester,  $B(OR)_3$ :



<sup>1</sup> 3. Mitt.: E. Wiberg u. W. Sturm, Z. Naturforschg. **8b**, 689 [1953].

( $X = SH$ ). Bei dieser Umsetzung werden die SH-Gruppen der Metathio-borsäure gemäß (1) gegen OR-Gruppen des Borsäureesters ausgetauscht. Um nun festzustellen, ob auch andere Borsulfol-Derivate mittels Borsäure-methylesters in Trimethoxy-borsulfol überzuführen sind, wurde die Einwirkung von Borsäureester auf *Tribrom-borsulfol*<sup>3</sup> ( $X = Br$ ) untersucht. Erwartungsgemäß entstand auch hier die gesuchte Verbindung.

Zur Durchführung der Reaktion wurden 11,1 g Tribrom-borsulfol mit 9,4 g Borsäure-methylester (Molverhältnis  $[BBrS]_3 : B(OR)_3 = 1 : 3$ ) in 15 ml Schwefelkohlenstoff 6 Stdn. lang am Rückflußkühler gekocht. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und  $B(OR)_{3-n}Br_n$ -Gemisches hinterbleibende gelbe Öl war nach dieser Behandlung immer noch bromhaltig, weshalb es noch 2-mal je 5 Stdn. lang mit 15 ml  $B(OR)_3$  in 15 ml Schwefelkohlenstoff gekocht wurde. Nach dieser Behandlung erwies sich der beim Eindampfen zurückbleibende gelbe, ölige Rückstand als bromfrei. Er wurde im Wasserstrahlvakuum bei  $60^\circ C$  von letzten Resten flüchtiger Stoffe befreit und dann in einer Hochvakuum-Mikroapparatur destilliert. Bei einer Badtemperatur von  $85^\circ C$  begann sich in der auf  $-70^\circ C$  gekühlten Vorlage eine weiße, kristalline Substanz anzusammeln. Im Verlaufe von 2 Stdn. stieg die Temperatur des Paraffinbades auf  $100^\circ C$ , wobei sich Anzeichen für eine beginnende Zer-

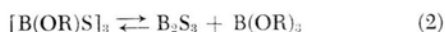
<sup>2</sup> 2. Mitt.: E. Wiberg u. W. Sturm, Z. Naturforschg. **8b**, 530 [1953].

<sup>3</sup> 1. Mitt.: E. Wiberg u. W. Sturm, Z. Naturforschg. **8b**, 529 [1953].



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°C schmolzen<sup>4</sup> und die analytische Zusammensetzung und Molekulargröße eines *Trimethoxyborsulfols*, [B(OCH<sub>3</sub>)S]<sub>3</sub>, 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 Trimethoxyborsulfol, [B(OCH<sub>3</sub>)S]<sub>3</sub>, 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.

<sup>4</sup> Das in der 3. Mitteilung<sup>1</sup> beschriebene, noch nicht ganz reine Produkt schmoiz bei 24°C.

### Über Derivate eines „Borsulfols“ B<sub>3</sub>H<sub>3</sub>S<sub>3</sub>

#### V. Zur Kenntnis des Tris(dimethylamino)-borsulfols [B(NR<sub>2</sub>)S]<sub>3</sub>

Von Egon Wiberg und Winfried Sturm

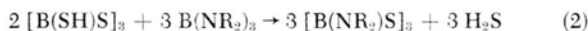
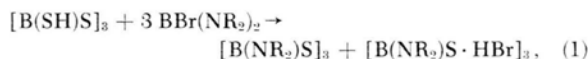
Institut für Anorgan. Chemie der Universität München

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

Trimere Metathiohoborsäure, [B(SH)S]<sub>3</sub>, läßt sich in Schwefelkohlenstoff-Lösung mittels B(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> gemäß der Substitutionsreaktion [B(SH)S]<sub>3</sub> + B(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> → [B(NR<sub>2</sub>)S]<sub>3</sub> + B(SH)<sub>3</sub> leicht in *Tris(dimethylamino)-borsulfol*, [B(NR<sub>2</sub>)S]<sub>3</sub>, überführen. Als Primärprodukt der Reaktion fällt eine farblose, feste, sehr wahrscheinlich urotropinartig gebaute *Additionsverbindung*, [B(SH)S]<sub>3</sub>·B(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, aus, die bei mehrstündigem Stehenlassen, rascher beim Erhitzen, gemäß [B(SH)S]<sub>3</sub>·B(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> → [B(NR<sub>2</sub>)S]<sub>3</sub>·B(SH)<sub>3</sub> in *Tris(dimethylamino)-borsulfol*, [B(NR<sub>2</sub>)S]<sub>3</sub>, und *Thiohoborsäure*, B(SH)<sub>3</sub> (→ B(SH)S → B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), zerfällt. In analoger Weise setzt sich Tribromborsulfol, [BBrS]<sub>3</sub>, mit B(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> unter Bildung von [B(NR<sub>2</sub>)S]<sub>3</sub> um. Das in farblosen Nadeln kristallisierende, bei 118° schmelzende und in Benzol und Schwefelkohlenstoff lösliche *Tris(dimethylamino)-borsulfol*, [B(NR<sub>2</sub>)S]<sub>3</sub>, kann im Hochvakuum oberhalb von 120° unzersetzt destilliert werden und wird von HCl und von H<sub>2</sub>O unter Ringspaltung und H<sub>2</sub>S-Entwicklung zersetzt.

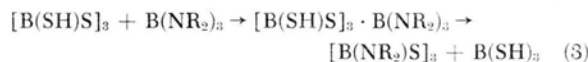
In der 3. Mitteilung<sup>1</sup> dieser Reihe wurde kurz über die Umsetzung trimerer Metathiohoborsäure mit einem Ge-

misch von BBr(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und B(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (R = CH<sub>3</sub>) berichtet, wobei gemäß den Bruttogleichungen:



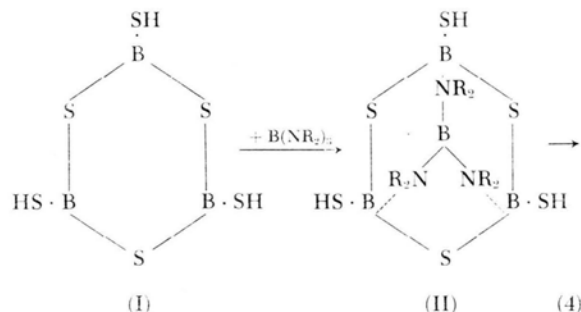
sowohl freies Tris(dimethylamino)-borsulfol [B(NR<sub>2</sub>)S]<sub>3</sub> als auch sein Bromhydrat [B(NR<sub>2</sub>)S·HBr]<sub>3</sub> entstand. Um näheren Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion zu erhalten, wurde die Umsetzung unter Verwendung von BBr(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-freiem B(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> wiederholt.

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

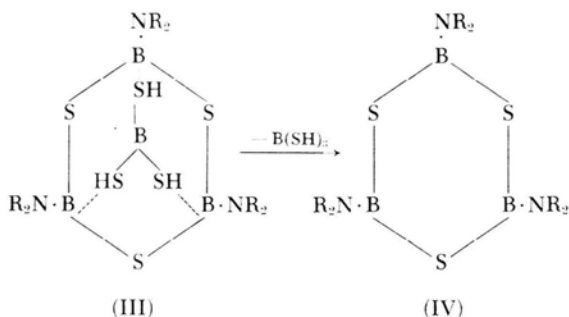


(B(SH)<sub>3</sub> →  $\frac{1}{2}$  B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 1 $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>S). Durch Steigerung der Temperatur auf 160° läßt sich die Sublimation vervollständigen, am Boden des Gefäßes bleibt ein braunes Harz (B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) zurück. Insgesamt hat damit ein Austausch der SH-Gruppen der Metathiohoborsäure gegen die NR<sub>2</sub>-Gruppen des Tris(dimethylamino)-borins stattgefunden (3).

Man wird dem Ergebnis des Versuchs am besten gerecht, wenn man annimmt, daß die Bildung der Additionsverbindung [B(SH)S]<sub>3</sub>·B(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub> durch eine urotropinartige Einlagerung des B(NR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Moleküls in den Borsulfolring der Metathiohoborsäure (I) zustandekommt (II), woran sich eine innere Umlagerung des Addukts (II) in eine isomere Additionsverbindung [B(NR<sub>2</sub>)S]<sub>3</sub>·B(SH)<sub>3</sub> (III) anschließt, die in ihre Komponenten [B(NR<sub>2</sub>)S]<sub>3</sub> (IV) und B(SH)<sub>3</sub> zerfällt:



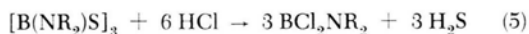
<sup>1</sup> 3. Mitt.: E. Wiberg u. W. Sturm, Z. Naturforschg. 8 b, 689 [1953].



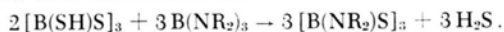
Filtriert man die bei Zusammengabe von  $[B(SH)S]_3$  und  $B(NR_2)_3$  ausfallende Additionsverbindung  $[B(SH)S]_3 \cdot B(NR_2)_3$  nicht ab, sondern läßt die Schwefelkohlenstoff-Suspension stehen, so geht der Niederschlag im Verlaufe mehrerer Std. (schneller bei kräftigem Rühren) unter lebhafter  $H_2S$ -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 vervollständigen<sup>2</sup>. Beim Einengen der Lösung und Abkühlen auf  $0^\circ C$  scheiden sich reichliche Mengen farblos-er 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



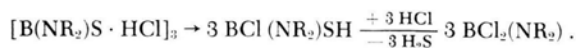
<sup>2</sup> Umwandlung der Orthothiosäure  $B(SH)_3$  in trimere Metathiosäure  $[B(SH)S]_3$ , erneute Bildung eines Addukts  $[B(SH)S]_3 \cdot B(NR_2)_3$  mit noch vorhandenem überschüssigem Tris(dimethylamino)-borin (bei mehrstündigem Stehenlassen der klaren Lösung bei Zimmertemperatur scheidet sich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



<sup>3</sup> Vgl. E. Wiberg u. K. Schuster, Z. anorg. Chem. 213, 89 [1933].

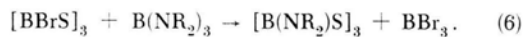
aufgespalten. Destilliert man das Benzol auf dem Wasserbad ab, so hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit (monomeres  $BCl_2NR_2$ ), die sich im Verlaufe von 7 Tagen in farblose Kristalle vom Schmp.  $142^\circ$  und Mol.-Gew. 258 (dimeres  $BCl_2NR_2$ ) umwandelt<sup>3</sup>. Leitet man  $HCl$  lange genug 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.  $116^\circ$  unter Zersetzung) aus<sup>4</sup>. 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  $BBr_2NR_2$ <sup>5</sup>, letztere als Tris(dimethylamino)-borsulfol  $[B(NR_2)S]_3$ .

<sup>4</sup> Vgl. 3. Mitt. I. c. 1.

<sup>5</sup> 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. ( $M_{gef.} = 430,0$ ;  $M_{ber.} = 429,2$ ).