

HEINRICH NÖTH und GERHARD MIKULASCHEK

Beiträge zur Chemie des Bors, VII ¹⁾

Über die Reaktion des Diborans mit aliphatischen Sulfenylaminen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. September 1960)

Durch Einwirkung von Dimethylamin und Diäthylamin auf Methylsulfenylchlorid wurden erstmalig die Verbindungen $\text{CH}_3\text{-S-NR}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) dargestellt. Diese reagieren mit Diboran zu den Addukten $\text{CH}_3\text{-S-NR}_2\cdot\text{BH}_3$, die sich bei Raumtemperatur unter Spaltung der Schwefel-Stickstoff-Bindung zu $\text{CH}_3\text{-S-BH}_2\cdot\text{HNR}_2$ umlagern und beim Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung in $\text{CH}_3\text{-S-BH-NR}_2$ übergehen.

Die Stickstoff-Stickstoff-Bindung des Tetramethylhydrazins²⁾ und die Phosphor-Phosphor-Bindung des Tetramethyldiphosphans^{2,3)} wird durch Diboran, nach erfolgter Adduktbildung, quantitativ gespalten. Auf Grund des Reaktionsverlaufes wurde eine Hydridverschiebung als Primärschritt der Spaltung angenommen²⁾. Weitere Untersuchungen sollten zeigen, ob auch die Element-Stickstoffbindung durch Einwirkung von Diboran oder anderen Lewis-Säuren spaltbar ist. Dies ist, wie eigene Versuche und die von A. B. BURG und J. P. SLOTA JR.⁴⁾ kürzlich beschriebene, kompliziert verlaufende Zersetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{BH}_3$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2\cdot 2\text{BH}_3$ zeigen, tatsächlich der Fall. Wir studieren deshalb die Einwirkung von Lewis-Säuren auf Dimethylaminverbindungen der Elemente Schwefel, Phosphor, Arsen, Silicium und Bor mit dem Ziel, die Additionsrichtung und den Spaltungsmechanismus in Abhängigkeit von der Elektronegativität des betreffenden Elementes festzustellen. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Einwirkung von Chlorwasserstoff und Diboran auf Methylsulfenyl-dialkylamine.

Aromatische Sulfenylamine der allgemeinen Form Ar-S-NR_2 ($\text{Ar} =$ aromatischer Rest, $\text{R} =$ Alkylrest oder H) sind seit langem bekannt⁵⁾. Aliphatische Sulfenylamine der allgemeinen Zusammensetzung R-S-NR_2 ($\text{R} =$ Alkylreste) sind hingegen noch wenig untersucht. Die bisher niedrigsten Homologen sind die von R. T. MAJOR und H. L. PETERSON⁶⁾ durch Aminolyse der entsprechenden Sulfenylrhodanide dargestellten Verbindungen $\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{C}_3\text{H}_7\text{-S-N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$. Schließlich ist auch ein $(\text{CH}_3)_3\text{C-S-N}(\text{CH}_3)_2$ bekannt⁷⁾. Methylsulfenyl-dialkylamine waren

¹⁾ VI. Mitteil.: H. NÖTH und W. MEISTER, Chem. Ber. 94, 509 [1961].

²⁾ H. NÖTH, Z. Naturforsch. 15b, 327 [1960].

³⁾ A. B. BURG, J. inorg. nucl. Chem. 11, 259 [1960].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 82, 2145 [1960].

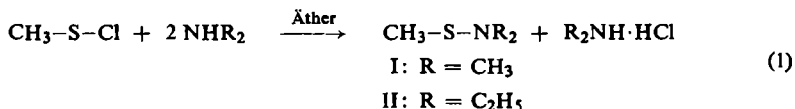
⁵⁾ Eine Zusammenfassung gibt N. KHARASCH, S. J. POTEPA und H. L. WEHRMEISTER, Chem. Reviews 39, 269 [1946].

⁶⁾ J. Amer. chem. Soc. 78, 6181 [1956].

⁷⁾ H. RHEINOLDT und E. MOTZKUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 657 [1939].

bisher unbekannt, wohl deshalb, weil das Methylsulphenylchlorid, CH_3SCl , das erst 1950 erstmalig dargestellt wurde⁸⁾, wegen seiner großen Zersetzlichkeit schwer zu handhaben ist.

Die Dialkylaminolyse des Methansulphenylchlorids führt mit $\text{R} = \text{Methyl}$

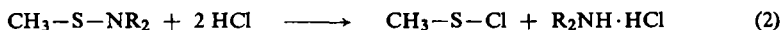


in mäßiger Ausbeute bei -60° in äußerst heftiger Reaktion zum Methylsulphenyldimethylamin (I), während das Diäthylderivat II bei -50° mit 70-proz. Ausbeute entsteht. I und II sind stechend riechende farblose Flüssigkeiten. Als Nebenprodukt entsteht bei beiden Umsetzungen Dimethyldisulfid, CH_3SSCH_3 .

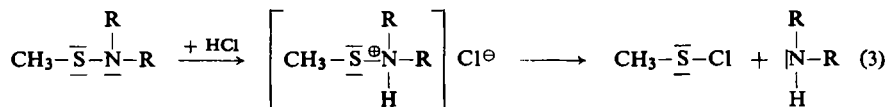
I und II werden bei Raumtemperatur von Wasser oder Alkali nur sehr langsam angegriffen, mit verdünnter Säure tritt dagegen rasch Hydrolyse ein. Bei der Einwirkung von verd. Salzsäure entstehen Dimethyldisulfid, Dialkylamin-hydrochlorid und weitere schwefelhaltige Produkte⁹⁾.

REAKTION MIT CHLORWASSERSTOFF

Chlorwasserstoff reagiert mit den Methylsulphenyl-dialkylaminen unter Rückbildung des Methylsulphenylchlorids:



Bei dieser sehr heftig verlaufenden Reaktion, die sich durch Arbeiten in absol. Äther und bei tiefer Temperatur mäßigen läßt, dürfte der erste Reaktionsschritt in der Anlagerung eines Protons an das Stickstoffatom bestehen¹⁰⁾, dem ein nucleophiler Angriff eines Chloridions auf das Schwefelatom unter Spaltung der S-N-Bindung folgt:



Die primäre Bildung eines Methylsulphenyl-dialkylammoniumchlorids nach (3) war bei der Einwirkung von HCl auf CH_3SNR_2 in Äther bei -40° nicht zu beobachten.

Diese instabile Zwischenstufe ist wohl auch bei der Einwirkung von wäßriger Salzsäure auf CH_3SNR_2 das erste Reaktionsprodukt, das unter Spaltung der S-N-Bindung weiterreagiert. Das gebildete Methylsulphenylchlorid wird hier jedoch sofort hydrolysiert unter Bildung der oben beschriebenen Produkte.

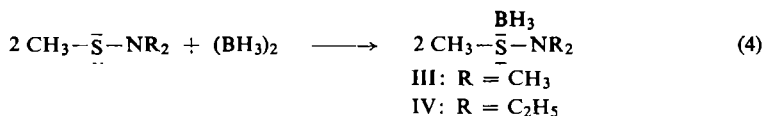
⁸⁾ H. BRINTZINGER, K. PFANNSTIEL, H. KODDEBUSCH und K. E. KLING, Chem. Ber. 83, 87 [1950].

⁹⁾ Eine Übersicht über die möglichen, schwefelhaltigen Produkte geben A. SCHÖBERL und A. WAGNER in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 9, 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹⁰⁾ Dieser Anlagerung kann eine Sulfoniumsalzbildung vorausgehen, die sich jedoch nicht nachweisen ließ. Hierauf kann man jedoch aus dem Verhalten von $\text{S}(\text{NR}_2)_2$ und $\text{P}(\text{NR}_2)_3$ gegenüber den Halogenen, RJ und anderen elektrophilen Agentien schließen.

REAKTION MIT DIBORAN

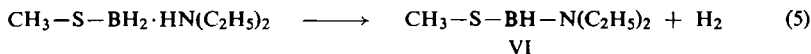
Beide Methylsulfenyl-dialkylamine reagieren mit Diboran bei -60° im Bombenrohr nach:



Dabei ist die Umsetzung mit II von keiner Nebenreaktion begleitet, während bei der Einwirkung von Diboran auf I bei -40° etwas Wasserstoff entsteht. Auch die Folgereaktionen sind bei der Verbindung $\text{CH}_3\text{SN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{BH}_3$ (IV) eindeutiger, weshalb wir diese zuerst beschreiben.

IV ist offensichtlich nur bei tiefer Temperatur beständig und lagert sich bei Raumtemperatur, wie das Auftreten einer N-H-Valenzfrequenz für 4-bindigen Stickstoff im IR-Spektrum zeigt, in *N*-Diäthyl-*B*-methylmercapto-borazan, $\text{CH}_3\text{SBH}_2 \cdot \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (V), um.

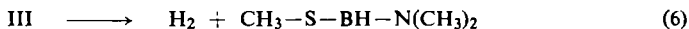
Diese Verbindung, Schmp. 1° , dissoziiert beim Erwärmen langsam in CH_3SBH_2 und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ebenso wie die von A. B. BURG und R. I. WAGNER¹¹⁾ beschriebene Verbindung $\text{CH}_3\text{SBH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$. Beim Erhitzen im Bombenrohr auf 200° wurde keine Wasserstoffabspaltung beobachtet. Bei 280° entsteht jedoch je Mol Verbindung 1 Mol Wasserstoff:



und es bildet sich dabei Methylmercapto-diäthylamino-boran (VI), neben sehr wenig *N*-Diäthyl-borazen (dimere Form).

I reagiert mit Diboran, wie erwähnt, bei -40° im Molverhältnis 2:1, jedoch entsteht selbst bei dieser tiefen Temperatur schon etwas Wasserstoff. Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 120° entsteht in zweitägiger Reaktion nicht die analog (5) zu erwartende Menge Wasserstoff. Aus dem flüssigen Reaktionsgemisch konnte eine Fraktion der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{SBH}_2 \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$ abgetrennt werden; als Destillationsrückstand verblieb ein gelbliches, nichtflüchtiges Öl, das nicht identifiziert wurde.

Läßt man überschüssiges Diboran bei 110° auf I einwirken, so entsteht Wasserstoff, Dimethylaminodiboran und das gesuchte $\text{CH}_3-\text{S}-\text{BH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, neben anderen, nicht identifizierten, schwefelhaltigen Produkten:



Das Auftreten von Dimethylaminodiboran führen wir darauf zurück, daß das im Gleichgewicht:



stehende Dimethylamin mit dem vorhandenen, überschüssigen Diboran nach¹²⁾:

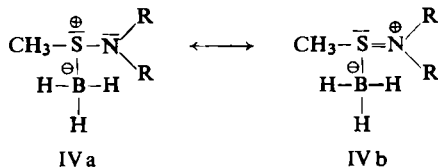


reagiert.

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **76**, 3307 [1954].

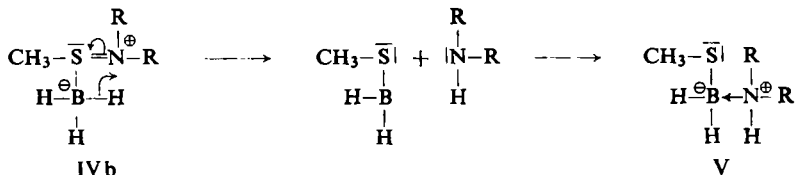
¹²⁾ A. B. BURG und C. L. RANDOLPH, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3451 [1949].

In den Methylsulfenyl-dialkylaminen I und II stehen dem Angriff der Lewis-Säure BH_3 drei freie Elektronenpaare, eines am Stickstoffatom, zwei am Schwefelatom, zur Anlagerung zur Verfügung. Während man die Addition von 2 Mol BH_3 je Mol CH_3SNR_2 erwarten kann, lagert sich nur 1 Mol BH_3 an. Obgleich das Aminostickstoffatom stärker basisch als das Schwefelatom sein dürfte, und die Addition der BH_3 -Gruppe am Stickstoffatom bevorzugt erfolgen sollte, nehmen wir auf Grund der leichten Umlagerung des Adduktes IV zu V an, daß die BH_3 -Gruppe am Schwefelatom gebunden ist, da dann eine zusätzliche Resonanzstabilisierung ($\text{IV a} \leftrightarrow \text{IV b}$) erfolgen kann:



Diese Formulierung erklärt auch, daß sich nur 1 Mol BH_3 je Mol CH_3SNR_2 addiert, da die Basizität des Stickstoffatoms durch die Mesomerie herabgesetzt wird.

Da die BH_3 -Gruppe dem Sauerstoffatom isoster ist, kann man diese BH_3 -Addukte (III und IV) den Verbindungen $\text{CH}_3\text{S(O)NR}_2$ zur Seite stellen. Die Umlagerung des BH_3 -Adduktes zu V erfolgt vermutlich aus IV b unter Hydridverschiebung:



In dem entstandenen Borazan V besitzen die am Bor gebundenen H-Atome eine negative Partialladung, das am Stickstoff gebundene H-Atom eine positive, so daß bei erhöhter Temperatur in der bei den Borazanen bekannten Weise Wasserstoff unter Borazenebildung abgespalten wird.

Die Schwefel-Stickstoff-Bindung in Methylsulfenyl-dialkylaminen wird also durch Diboran nach erfolgter Adduktbildung leicht gespalten, wobei man auf Grund des Reaktionsverlaufes eine Anlagerung der BH_3 -Gruppe an das Schwefelatom fordern muß.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Ausgangsstoffe

Dimethyldisulfid, CH_3SSCH_3 : Da wir bei der Alkylierung von Na_2S_2 mit Natrium-methylsulfat¹³⁾ nur sehr geringe Ausbeuten erhielten, haben wir mit Methylchlorid alkyliert.

Techn. Na_2S ($Na_2S \cdot 9 H_2O$) wurde mit der berechneten Menge Schwefel geschmolzen und die erkaltete Schmelze klein zerteilt. Das Na_2S_2 wurde mit Methanol durch Kochen unter Rückfluß herausgelöst und in die Lösung (150 g Na_2S_2 in 1500 ccm CH_3OH) bei Raumtemperatur unter Rühren *Methylchlorid* eingeleitet. Nach 1 Stde. setzte die Reaktion unter Erwärmen und Abscheidung von $NaCl$ ein, nach etwa 6 Stdn. war die anfangs gelbe Lösung entfärbt und die Reaktion beendet. Nun versetzte man das Reaktionsgemisch mit 3500 ccm Wasser und schüttelte gut durch, wobei sich das Dimethyldisulfid als gelbes Öl abschied, das abgetrennt wurde. Der in der Lösung verbliebene Anteil wurde mit Äther extrahiert. Das Öl wurde zusammen mit den Ätherauszügen über $CaCl_2$ getrocknet, der Äther abdestilliert und das *Dimethyldisulfid* über eine Füllkörperkolonne fraktioniert. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₇₂₀ 109–110°, Schmp. –85.5° (Lit.: Sdp. 112°¹³⁾, Schmp. –84.69°¹⁴⁾). Ausb. 57 g (45%, bez. auf einges. Na_2S_2).

Methylsulfenylchlorid, CH_3SCI , wurde nach der Vorschrift von I. B. DOUGLASS und BASIL SAID FARAH¹⁵⁾ durch Umsetzung von *Dimethyldisulfid* mit *Chlor* bei –35° hergestellt und, wie von BRINTZINGER und Mitarbb.⁸⁾ beschrieben, destilliert. Dann erfolgte eine nochmalige Reinigung durch fraktionierte Kondensation i. Hochvak. (Ausgangsbad: –20°, Vorlage 1: –35°, 2: –70°, 3: –145°), wobei sich das reine CH_3SCI in 2 kondensierte. Sdp.₅₄ 26°. Die Ausbeute war fast quantitativ.

CH_3SCI ist eine charakteristisch gelbrote, nur bei tiefer Temperatur längere Zeit haltbare Flüssigkeit, die sehr hydrolyseempfindlich ist. Sie wurde in Ampullen bei –78° aufbewahrt. Da das CH_3SCI Quecksilber sofort angreift, war eine Dampfdruckbestimmung nicht möglich (0°-Tension etwa 185 Torr). Die Verbindung muß äußerst vorsichtig gehandhabt werden, denn sie ruft beim Einatmen, auch in kleinster Menge, heftige Kopfschmerzen hervor und führt, auf die Haut gebracht, zu schwer heilenden Ausschlägen.

CH_3ClS (82.5) Ber. Cl 42.94 Gef. Cl 42.64

Methylsulfenyl-dimethylamin (I): In einem 250-ccm-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehen ist, wurden 27 g (0.6 Mol) *Dimethylamin* in 150 ccm absol. Äther auf –60° gekühlt und unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren eine auf –10° gekühlte Lösung von 24.8 g (0.3 Mol) CH_3SCI in 70 ccm Äther langsam tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde noch 1/2 Stde. weitergerührt und dann das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht. Die äther. Lösung wurde vom ausgefallenen Dimethylamin-hydrochlorid abgetrennt und nach Abziehen des Äthers i. Vak. destilliert. Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp.₇₅ 32–34°. Ausb. 8 g (30%, bez. auf einges. CH_3SCI).

Zur nochmaligen Reinigung wurde i. Hochvak. fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: –15°, Vorlage 1: –25°, 2: –74°, 3: –183°). Das reine Produkt sammelt sich in 2. Da es Quecksilber unter HgS -Bildung langsam angreift, konnten wir keine Dampfdruckkurve aufnehmen. Schmp. –36°. Dampfdruck bei 0° 20.9 Torr.

C_3H_9NS (91.2) Ber. N 15.35 Gef. N 15.11 Mol.-Gew. 92.8, 90.8 (Dumas)

¹³⁾ P. C. RAY und S. C. SEN GUPTA, Z. anorg. allg. Chem. **187**, 33 [1930].

¹⁴⁾ D. T. McALLAN, T. V. CULLUM, R. A. DEAN und F. A. FIDLER, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3627 [1951].

¹⁵⁾ J. org. Chemistry **24**, 973 [1959].

Benötigt man beim Arbeiten im Hochvak. nur kleine Mengen von I (0.1—1.5 g), so kann man diese gleich in der Hochvak.-Apparatur herstellen. Dazu wird in eine Falle Äther und Dimethylamin eindestilliert und die berechnete Menge Methylsulphenylchlorid aufkondensiert. Bei -65° setzt die Reaktion unter Abscheidung von Dimethylamin-hydrochlorid und Entfärbung der gelbroten Lösung ein. Unter Magnetrühren wird das Gemisch innerhalb von 2 Stdn. auf -20° aufgetaut und dann der Äther (mit evtl. noch vorhandenem Dimethylamin) bei -65° abdestilliert. Aus dem Destillationsrückstand läßt sich dann das $\text{CH}_3\text{SN}(\text{CH}_3)_2$ rein herausfraktionieren.

Methylsulphenyl-diäthylamin (II): wurde analog I aus 25.6 g (0.31 Mol) *Methylsulphenylchlorid* in 80 ccm Äther und 45.4 g (0.62 Mol) *Diäthylamin* in 150 ccm Äther bei -50° erhalten.

II ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp._{80–83} $63-64^\circ$, Schmp. -59.8° . Ausb. 26 g (70%, bez. auf einges. CH_3SCl).

Bei der anschließenden Reinigung durch fraktionierte Kondensation i. Hochvak. (Ausgangsbad: 10° , Vorlage 1: 0° , 2: -40° , 3: -120°) wurde nach zweimaliger Wiederholung in 2 tensionsreines II erhalten.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{NS}$ (119.2) Ber. N 11.74

Gef. N 11.43 Mol.-Gew. 118.1 (Dumas), 119.4 (kryoskop. in Benzol)

Dampfdrucke von II im Temperaturbereich von $0-56^\circ$

$t, ^\circ\text{C}$	0	4.9	6.4	9.4	12.6	15.2	21.4	26.8	40.1	48.5	55.6
p Torr ber.	3.58	4.83	5.29	6.31	7.60	8.81	12.67	16.47	31.91	47.12	64.46
p Torr gef.	3.78	4.81	5.31	6.42	7.73	9.09	12.20	15.88	31.39	46.55	62.36

Hieraus errechnet sich die Dampfdruckkurve zu:

$$\lg p = 7.9812 - 2029 \cdot 3/T$$

Daraus ergibt sich die molare Verdampfungswärme zu 9257 cal, die Troutonsche Konstante zu 23.2 cal° und der extrapolierte Siedepunkt zu 124.7° .

Im IR-Spektrum¹⁶⁾ treten folgende Frequenzen (cm^{-1}) auf: 2950 sst, 2899 st, 2809 st, 1466 m, 1445 m, 1437 m, 1414 m, 1381 st, 1366 st, 1362 m, 1337 m, 1289 s, 1177 m, 1161 m, 1129 s, 1110 m, 1080 m, 1057 m, 939 m, 846 s, 791 s, diff., 878 s.

Saure Hydrolyse des Methylsulphenyl-diäthylamins: In einem kleinen, verschließbaren Kölbchen wurden etwa 0.5 g II mit 30 ccm 2 n HCl gut durchgeschüttelt und 2 Stdn. stengelassen. Nach Extraktion mit Äther wurde die Lösung zur Trockene eingengt und das zurückgebliebene Festprodukt in Äther/Methanol umkristallisiert: Schmp. 222° , es war Diäthylamin-hydrochlorid. Die äther. Lösung zeigte die für Disulfide charakteristische Nitroprussidnatrium-Reaktion. Weitere vorhandene, schwefelhaltige Produkte wurden nicht untersucht.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Methylsulphenyl-dialkylamine

a) 0.9 g I (10 mMol) wurden in einer Falle der Hochvak.-Apparatur mit 30 mMol HCl zusammenkondensiert und durch langsames Auftauen bis -15° zur Reaktion gebracht. Aus dem gelbroten Reaktionsgemisch wurde CH_3SCl abdestilliert (0.7 g = 8.5 mMol¹⁷⁾) und durch Farbe, Geruch und Analyse charakterisiert.

CH_3ClS (82.5) Ber. Cl 42.95 Gef. Cl 43.10

¹⁶⁾ Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrograph Perkin Elmer 21 als Kapillarfilm zwischen NaCl-Platten aufgenommen. Herrn Dr. H. P. FRITZ danken wir für die Aufnahme der Spektren herzlich.

¹⁷⁾ Die Ausbeute bezieht sich auf reines Produkt. Die Ausbeute an Rohprodukt liegt nahe bei 100%.

Der nichtflüchtige Rückstand war *Dimethylamin-hydrochlorid* (0.8 g = 9.5 mMol), Schmp. 171°.

b) Eine Lösung von 5 g II (42 mMol) in 50 ccm Äther wurde mit gut getrocknetem HCl unter Kühlung (Eis-NaCl) gesättigt. Die Reaktion setzte sofort unter Abscheidung von *Diäthylamin-hydrochlorid* und Auftreten der charakteristischen gelbroten CH_3SCl -Farbe ein. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das CH_3SCl destilliert (1.9 g = 23 mMol¹⁷⁾). Als Rückstand verblieben 4 g (37 mMol) $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$, Schmp. 222°.

Reaktion von Methylsulfenyl-diäthylamin mit Diboran

Zur Durchführung dieser und der folgenden Umsetzungen haben wir, um die Atmosphäre und Feuchtigkeit auszuschließen, eine konventionelle Stocksche Hochvak.-Apparatur benützt. Als Reaktionsgefäße dienten Bombenrohre (Inhalt 60–70 ccm), die mit doppelten Abschmelzkapillaren versehen waren.

In einem Bombenrohr wurde tensionsreines II mit *Diboran* (im Überschuß) zusammenkondensiert und nach Abschmelzen unter Hochvak. langsam aufgetaut. Bei -60° setzte eine Reaktion unter Bildung eines weißen Festproduktes ein. Nach 5 stdg. Reaktion bei -20° wurde das Bombenrohr an der Hochvak.-Apparatur wieder geöffnet und die bis 0° flüchtigen Anteile abdestilliert und fraktioniert. An flüchtigen Produkten konnte nur *Diboran* und etwas nicht umgesetztes Ausgangsprodukt erhalten werden.

Vers. Nr.	mMol einges. II	mMol einges. B_2H_6	mMol zurück II	mMol zurück B_2H_6	Umsetzungsverhältnis II: BH_3
1	12.70	9.34	0.78	3.38	1:1.00
2	6.31	4.94	0.00	1.75	1:1.01

$CH_3SN(C_2H_5)_2 \cdot BH_3$ (IV) ist offensichtlich nur bei tiefer Temperatur beständig und lagert sich bei Raumtemperatur, wie das IR-Spektrum zeigt, in $CH_3SBH_2 \cdot HN(C_2H_5)_2$ um.

IR-Spektrum (Frequenzen in cm^{-1}): 3185 st, 2958 sst, 2924 st, 2809 s,S, 2584 s, 2439 s,S, 2364 sst, 2273 s, 1468 st, 1449 st, 1410 st, 1381 st, 1299 m, 1297 m, 1186 sst, 1166 sst, 1146 st, 1107 m, 1057 m,diff., 1024 m,diff., 948 s, 898 s, 861 s,diff., 787 s,diff.

Das so entstandene *N-Diäthyl-B-methylmercapto-borazan* (V) ist eine unterhalb von 0° schön kristalline, weiße Substanz, Schmp. 1° , die im Hochvak. nicht mehr destillierbar ist (Tension bei $30^\circ \sim 1$ Torr). Eine Dampfdruckkurve konnte nicht aufgenommen werden, da bei erhöhter Temperatur langsam Dissoziation in CH_3SBH_2 und $(C_2H_5)_2NH$ eintritt. Beim Erhitzen auf 200° war keine äußere Veränderung feststellbar (Schmp. unverändert 1°). Erst nach 12 Stdn. bei 280° hatten sich 10.19 mMol Wasserstoff (aus 11.92 mMol V) gebildet. Das Reaktionsgemisch konnte nun fast vollständig i. Hochvak. destilliert werden. Es besaß ein Molekulargewicht von 138 (kryoskop. in Benzol) und konnte durch wiederholte frakt. Kondensation (Ausgangsbad: 10° , Vorlage 1: 0° , 2: -120° , 3: -183°) in eine farblose Flüssigkeit, *Methylmercapto-diäthylamino-boran* (VI) (1.35 g, Schmp. -122° , 0° -Tension 3 Torr), und in eine kleine Menge weißer Kristalle, *N-Diäthyl-borazen*, zerlegt werden.

Methylmercapto-diäthylamino-boran, $CH_3-S-BH-N(C_2H_5)_2$ (VI)

$C_5H_{14}BNS$ (131.1) Ber. B 8.25 N 10.69 H[⊖] 0.77 Gef. B 8.31 N 10.75 H[⊖] 0.78¹⁸⁾
Mol.-Gew. 132.0 (kryoskop. in Benzol)

Das *N-Diäthyl-borazen* konnte auf Grund des Schmp. von 45° (Lit.¹⁹⁾: 46°) und der Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskop. in Benzol, 172), als in dimerer Form vorliegend, identifiziert werden.

¹⁸⁾ Die Zersetzung der Substanzen erfolgte im Bombenrohr mit 1 n H_2SO_4 bei 120° .

¹⁹⁾ H. BEYER, Dissertat. S. 143, Univ. München 1960.

Reaktion von Methylsulfenyl-dimethylamin (I) mit Diboran

1.2658 g I (13.88 mMol) wurden mit 8.75 mMol Diboran in einem Bombenrohr bei -70 bis -40° umgesetzt. Neben 0.58 mMol Wasserstoff war an leichtflüchtigen Produkten nur 1.50 mMol überschüssiges Diboran vorhanden:

Umsetzungsverhältnis: I: $\text{BH}_3 = 1:1.04$.

Das Reaktionsprodukt wurde dann 2 Tage im abgeschlossenen System auf 120° erhitzt, dabei waren 8.32 mMol H_2 (60% d. Th.) entstanden. Aus dem flüssigen Reaktionsgemisch konnten nur 2 Substanzen rein herausfraktioniert und identifiziert werden; im Bombenrohr verblieb ein nichtflüchtiges Öl, das nicht identifiziert wurde.

1. *Bis-dimethylamino-boran*, $((\text{CH}_3)_2\text{N})_2\text{BH}$: Ausb. 70 mg, 0° -Tension 8 Torr, Mol.-Gew. ber. 100.0, gef. (Dumas) 98.0 (Lit.: 0° -Tension 8¹⁹⁾ bzw. 11²⁰⁾ Torr).

2. *N-Dimethyl-B-methylmercapto-borazan*, $\text{CH}_3\text{SBH}_2 \cdot \text{HN}(\text{CH}_3)_2$: Ausb. 260 mg, farblose Flüssigkeit, 0° -Tension 6 Torr.

$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{BNS}$ (105.0) Ber. B 10.30 N 13.34 H^\ominus 1.92

Gef. B 9.85 N 12.65 H^\ominus 1.76¹⁸⁾ Mol.-Gew. 105.3 (Dumas)

Bei einer zweiten Umsetzung ließen wir auf 1.0190 g I (11.20 mMol) überschüssiges *Diboran* bei 110° 10 Stdn. einwirken. Nach Absaugen des entstandenen H_2 (6.44 mMol) mit der Töplerpumpe konnte bei der Fraktionierung (Ausgangsbad: -45° , Vorlage 1: -70° , 2: -140° , 3: -183°) in 2 97.2 mg *Dimethylaminodiboran*, $(\text{CH}_3)_2\text{NB}_2\text{H}_5$, erhalten werden. Schmp. -56° , 0° -Tension 103 Torr, Mol.-Gew. ber. 70.8, gef. 71.1 (Dumas) (Lit.¹²⁾: Schmp. -54° , 0° -Tension 103 Torr).

Aus I wurden durch wiederholtes Abdestillieren aus einem 0° -Bad 411 mg *Methylmercapto-dimethylamino-boran*, $\text{CH}_3\text{-S-BH-N}(\text{CH}_3)_2$, mit der 0° -Tension von 13 Torr erhalten.

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{BNS}$ (103.0) Ber. N 13.60 H^\ominus 0.97 Gef. N 13.34 H^\ominus 1.03

Mol.-Gew. 102.3 (Dumas)

Weitere schwefelhaltige Produkte konnten nicht identifiziert werden.

²⁰⁾ A. B. BURG und C. L. RANDOLPH, J. Amer. chem. Soc. **73**, 953 [1951].

²¹⁾ E. WIBERG und A. BOLZ, Z. anorg. Chem. **257**, 131 [1948].