

HEINRICH NÖTH und GERHARD MIKULASCHEK

Beiträge zur Chemie des Bors, XXIII¹⁾**Über das Bis(dimethylamino)-sulfan-Boran (Me₂N)₂S·BH₃**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. Januar 1963)

Diboran reagiert mit Bis(dimethylamino)-sulfan in Äther zu (Me₂N)₂S·BH₃. Diese Verbindung lagert sich leicht in Me₂NSBH₂·HNMe₂ um. Die Umlagerung ist von Nebenreaktionen begleitet, die zu H₂, Me₂NH, (Me₂N)₂BH und Dimethylaminosulfanen führen.

Dialkylamino-methylsulfane R₂N-S-Me²⁾ reagieren mit Diboran zu den Addukten R₂NSMe·BH₃, die sich in Dialkylamin-Methylmercaptoborane R₂NH·H₂BSMe umlagern und beim Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung in Dialkylamino-mercaptoborane R₂NB(H)SMe übergehen³⁾. In diesem Zusammenhang war auch die Einwirkung von Diboran auf Bis(dimethylamino)-sulfan (Me₂N)₂S (I) von Interesse.

Darstellung von (Me₂N)₂S·BH₃

Die Reaktion zwischen Diboran und I im Vakuum führt zu keinen definierten Addukten (Me₂N)₂S·nBH₃ (n = 1,2,3). Statt der gesuchten Verbindungen erhält man Wasserstoff, Dimethylaminodiboran und Bis(dimethylamino)-boran als flüchtige Reaktionsprodukte neben einem nichtflüchtigen, gelben, zähen Rückstand, der Stickstoff, Schwefel, Bor und Hydridwasserstoff enthält. Die flüchtigen Anteile lehren, daß unter diesen Bedingungen die S-N-Bindung durch Diboran gespalten wird.

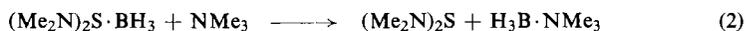
Ein BH₃-Addukt von I bildet sich in Ätherlösung. Leitet man Diboran in eine Ätherlösung von I bei -25° ein, so wird nur soviel Diboran aufgenommen als der Bildungsgleichung



entspricht. Das Addukt fällt kristallin aus der Lösung aus und entzieht sich wohl deshalb dem weiteren Diboranangriff.

(Me₂N)₂S·BH₃ ist nicht sonderlich beständig. Frisch bereitet, schmilzt es bei 65° unter Zersetzung. Es zerfällt aber langsam bereits bei Raumtemperatur, wobei sich Dimethylamin bildet.

Bei der Umsetzung des Addukts mit Trimethylamin wird 1 Mol. aufgenommen:



Damit ist das Vorliegen der BH₃-Gruppe in obigem Addukt nachgewiesen und gezeigt, daß noch kein Umlagerungsprodukt, z. B. Me₂NSBH₂·HNMe₂ vorliegt.

Die quantitative Bestimmung des Hydridwasserstoffgehalts im (Me₂N)₂S·BH₃ durch Hydrolyse bereitet Schwierigkeiten, da der Schwefel von I gleichzeitig zu S oder H₂S reduziert wird. Daher ist die Umsetzung entsprechend Gleichung (2) für die Zusammensetzung der Verbindung entscheidend.

¹⁾ XXII. Mitteil.: H. NÖTH und P. FRITZ, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

²⁾ Im folgenden bedeuten: Me = CH₃, R = Alkyl.

³⁾ H. NÖTH und G. MIKULASCHEK, Chem. Ber. 93, 634 [1961].

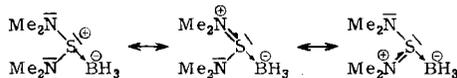
Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$

Wenngleich sich $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$ bei Raumtemperatur meist nur langsam zersetzt, kann der Zerfall auch spontan erfolgen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn größere Mengen der Verbindung aufbewahrt werden. Sehr heftig verläuft die Zersetzung kurz oberhalb des Schmelzpunktes, d. h. im Bereich von $65-75^\circ$. Neben Wasserstoff entsteht stets eine beträchtliche Menge Dimethylamin. Unter den leichter flüchtigen Anteilen finden sich Bis(dimethylamino)-boran $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ und I. Aus den bei Raumtemperatur im Vakuum nicht mehr flüchtigen Rückständen ist die neue Verbindung $\text{Me}_2\text{NSBH}_2\cdot\text{HNMe}_2$, die man als Derivat des unbekanntes Dimethylaminosulfans Me_2NSH (*N*-Dimethyl-thiohydroxylamin) auffassen kann, herauszudestillieren. Außerdem fällt noch Bis(dimethylamino)-trisulfan $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_3$ an⁴⁾. Die Trennung der verbleibenden Zersetzungsrückstände in definierte Produkte durch Löse- und Aminolyseversuche blieb ohne Erfolg.

Unabhängig von den gewählten Versuchsbedingungen entstehen die genannten Zersetzungsprodukte nahezu bei allen Pyrolysen. Das Mengenverhältnis ist jedoch von der Versuchsführung abhängig. $\text{Me}_2\text{NSBH}_2\cdot\text{HNMe}_2$ fällt nur bei einer möglichst schonend durchgeführten Zersetzung in guter Ausbeute an. Eine quantitative Erfassung aller Reaktionsprodukte stößt wegen der beträchtlichen Trennungsschwierigkeiten auf nahezu unüberwindliche Hindernisse, so daß eine Aussage über die Stöchiometrie der Zersetzungsreaktion nicht möglich ist.

DISKUSSION

Die Umsetzung von I mit Diboran zu $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$ und dessen Reaktion mit NMe_3 zeigt zwar das Vorliegen einer BH_3 -Gruppe im Addukt an, jedoch kann man daraus nicht schließen, ob diese an ein Stickstoff- oder Schwefelatom gebunden ist. Da I nur eine BH_3 -Gruppe in Ätherlösung anlagert, wirkt wohl das Schwefelatom als Donor. Würde sich die BH_3 -Gruppe an ein Stickstoffatom addieren, was auf Grund der Basizität anzunehmen wäre, so sollte man nicht nur ein Addukt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$, sondern auch $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}\cdot 2\text{BH}_3$ erwarten, da die Funktion des Stickstoffatoms der zweiten Me_2N -Gruppe durch die Anlagerung von BH_3 an das Stickstoffatom der ersten Me_2N -Gruppe nur wenig beeinflusst werden sollte.



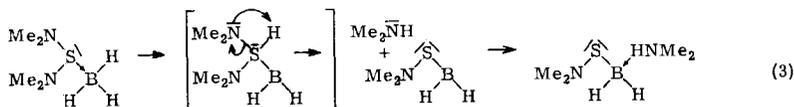
Für die obenstehend vorgeschlagene Struktur des Addukts kann man die Resonanzstabilisierung durch $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungen zwischen dem Schwefel- und Stickstoffatom anführen sowie die Stabilisierung der B-S-Bindung durch Überlappung von Hybridorbitalen des Schwefels mit dem orbital der B-H-Bindung. Diese Stabilisierungsmöglichkeit diskutiert man, um die gegenüber Sauerstoff größere Donorstärke des Schwefelatoms in den Verbindungen $\text{R}_2\text{O}\cdot\text{BH}_3$ und $\text{R}_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$ zu erklären⁵⁾.

⁴⁾ $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}_3$ war nicht bei jeder Zersetzung zu isolieren.

⁵⁾ W. A. G. GRAHAM und F. G. A. STONE, *J. inorg. nuclear Chem.* 3, 164 [1956]. Zu ähnlichen Resultaten führen Überlegungen über die Polarisierbarkeit der B-H-, B-O- und B-S-Bindungen. Eine eindeutige Strukturrentscheidung ist sicherlich über das ¹H-NMR-Spektrum möglich.

In Übereinstimmung mit diesem Strukturvorschlag steht das IR-Spektrum. Im Bereich von 700–900/cm tritt keine Bande auf, die einer B–N-Bindung zuzuordnen wäre⁶⁾. Die B–S-Valenzschwingung liegt sicherlich außerhalb des NaCl-Bereiches des IR-Spektrums.

Aus den Zersetzungsprodukten des Addukts kann man nicht eindeutig zu Gunsten einer der beiden Additionsmöglichkeiten entscheiden. Die Ergebnisse sind jedoch zwanglos mit dem Strukturvorschlag in Einklang zu bringen. Danach kann man als ersten Reaktionsschritt bei der Zersetzung eine Hydridverschiebung diskutieren, welche die Umlagerung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$ in $\text{Me}_2\text{NSBH}_2\cdot\text{HNMe}_2$ einleitet:



Unter der Annahme, daß eine Überlappung des B–H-Orbitals mit einem d- oder pd-Orbital des Schwefelatoms möglich ist, erscheint eine intramolekulare Hydridverschiebung nicht ausgeschlossen⁷⁾. Es kann aber ein Anstoß der Umlagerung durch intermolekulare Wechselwirkung nicht ausgeschlossen werden. Wird ein borständiges Wasserstoffatom vom Schwefel eingefangen, dann wird dieses so polarisiert, daß es als Proton an ein Stickstoffatom abgegeben werden kann, so daß sich Dimethylamin ablöst unter Rückbildung des Elektronenoktetts am Schwefelatom. Das eliminierte Amin vermag sich nun seinerseits in die entstandene Elektronenlücke am Boratom des durch die S–N-Spaltung entstehenden Me_2NSBH_2 einzulagern⁸⁾.

Die Entstehung der bei der Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$ auftretenden weiteren Produkte kann man so erklären, daß das Dimethylamin wie Trimethylamin in der Lage ist, BH_3 aus noch unzersetztem Addukt abzuspalten:



Es entsteht also I. Außerdem muß man in Betracht ziehen, daß primäre und sekundäre Amine leicht die B–S-Bindung solvolysieren⁹⁾, so daß das Dimethylamin nicht nur mit Me_2NSBH_2 (Vgl. [3]) zum Addukt, sondern auch unter Solvolyse der B–S-Bindung reagiert:



Dimethylaminosulfan ist sicherlich nicht beständig, sondern kondensiert sich unter Me_2NH -Abspaltung und S-Kettenaufbau zu Dimethylamino-polysulfanen, die auch z. B. nach



entstehen können¹⁰⁾.

⁶⁾ J. GOUBEAU und H. MITSCHLEN, Z. physik. Chem. [NF] 14, 61 [1958].

J. GOUBEAU und E. RICKER, Z. anorg. allg. Chem. 310, 123 [1961].

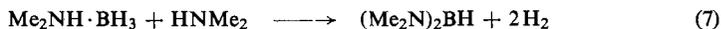
⁷⁾ Diese Vorstellung entspricht letztlich einem nucleophilen Angriff von H^\ominus auf ein positiviertes Schwefelatom.

⁸⁾ Gleichen Reaktionsverlauf kann man auch für die Umlagerung der Dialkylamino-alkylsulfan-Borane $\text{R}_2\text{NSR}'\cdot\text{BH}_3$ in $\text{R}'\text{SBH}_2\cdot\text{HNR}_2$ diskutieren. Er erscheint plausibler als der von uns in ³⁾ beschriebene.

⁹⁾ B. M. MICHAILOW, W. D. SCHELUJAKOW und T. A. SCHEGOLEWA, Isvest. Akad. Nauk SSSR, 1962, 1560.

¹⁰⁾ So entweicht z. B. beim Einleiten von H_2S in eine benzolische I-Lösung bei Raumtemperatur sofort Me_2NH und man erhält Bis(dimethylamino)-polysulfane (vgl. H. JENNE und M. BECKE-GOEHRING, Chem. Ber. 91, 1950 [1958]).

Bis(dimethylamino)-boran kann sich bei der Pyrolyse von $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ in Gegenwart von Dimethylamin unter Wasserstoffentwicklung bilden:



oder aber auch bei einer Reaktion



die ohne Wasserstoffentwicklung zum Bis(dimethylamino)-boran führt. Eine derartige Reaktion ist zu fordern, da stets wesentlich weniger Wasserstoff als Bis(dimethylamino)-boran entsteht.

Mit den hier angeführten Reaktionen, die den wahrscheinlichen Bildungsweg der beobachteten Zersetzungsprodukte aufzeigen, sind noch lange nicht alle Möglichkeiten erschöpft. Der Vielzahl der Zersetzungsprodukte ist die große Zahl von Reaktionsmöglichkeiten zur Seite zu stellen und daraus erklärt sich, weshalb die Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$ wesentlich unübersichtlicher verläuft als die von $\text{R}_2\text{NSMe}\cdot\text{BH}_3$ ³⁾.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG danken wir nicht nur für zahlreiche Diskussionen, sondern auch für die großzügig gewährte Unterstützung durch Mittel des Institutes.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Reaktionen wurden entweder in einer Stockschen Hochvakuum-Apparatur oder in normalen Laborgeräten in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. *Diboran* wurde aus LiBH_4 und BF_3 -Ätherat gewonnen und i. Hochvak. bis zur Tensionsreinheit fraktioniert kondensiert. *Bis(dimethylamino)-sulfan* wurde nach E. S. BLAKE¹¹⁾ durch *Dimethylaminolyse* von SCL_2 dargestellt, Sdp.₁₂ 32–33°. Nach 2maliger fraktionierter Kondensation i. Hochvak. zeigte das Produkt eine 0°-Tension von 2.9 Torr (Lit.¹²⁾: 2.8 Torr).

Reaktion von Diboran mit Bis(dimethylamino)-sulfan (I)

a) *Ohne Lösungsmittel*: I. Hochvak. wurden auf 4.15 mMol *I*, das in möglichst dünner Schicht kondensiert wurde, 7.03 mMol B_2H_6 aufgefroren. Bei langsamem Auftauen auf Raumtemperatur verflüssigte sich nur ein Teil des Falleninhalts. Nach 6 Stdn. wurde der gebildete *Wasserstoff* abgetöplert (1.25 mMol H_2) und die flüchtigen Reaktionsprodukte durch fraktionierte Kondensation getrennt (Ausgangsbad von -183° bis 20° ansteigend, Vorlage 1: -42° , 2: -92° , 3: -145° , 4: -183°). In 1 kondensierten 0.24 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$, Schmp. -58° , 0°-Tension 9 Torr (Lit.¹³⁾; Schmp. $-57,5^\circ$ 0°-Tension 8 Torr), in 2 2.98 mMol $\text{Me}_2\text{NB}_2\text{H}_5$, Schmp. -53° , 0°-Tension 103 Torr (Lit.-Schmp. -54° , 0°-Tension 103 Torr¹⁴⁾). 3 blieb leer. In 4 fanden sich 1.86 mMol B_2H_6 . Im Reaktionsgefäß blieb ein gelber, zähflüssiger, mit festen Partikeln durchsetzter Rückstand, aus dem kein definiertes Produkt zu isolieren war.

Entsprechend diesem Ergebnis betrug das Umsetzungsverhältnis $\text{I}:\text{B}_2\text{H}_6 = 1.00:2.48$. Je Mol *I* haben sich 0.06 Mol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$, 0.72 Mol $\text{Me}_2\text{NB}_2\text{H}_5$ und 0.30 Mol H_2 gebildet. Hieraus folgt für die Gesamtzusammensetzung des Rückstands: $\text{S}_{4.15}(\text{NMe}_2)_{4.84}\text{B}_{4.14}\text{H}_{12.38}$. Dies legt nahe, daß er aus $\text{Me}_2\text{NSBH}_2\cdot\text{HNMe}_2$ und Me_2NSBH_2 besteht.

In einem *anderen Versuch* wurden 8.91 mMol *I* mit 9.12 mMol B_2H_6 zur Reaktion gebracht. Nach 4 Stdn. hatten 7.94 mMol B_2H_6 reagiert, entsprechend dem Umsetzungsverhältnis $\text{I}:\text{B}_2\text{H}_6 = 1.00:1.78$. Bei der Reaktion entstanden 1.05 mMol H_2 , 0.11 mMol $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **65**, 1267 [1943].

¹²⁾ A. B. BURG und H. W. WOODROW, J. Amer. chem. Soc. **76**, 219 [1954].

¹³⁾ A. B. BURG und C. L. RANDOLPH, J. Amer. chem. Soc. **73**, 953 [1951].

¹⁴⁾ A. B. BURG und C. L. RANDOLPH, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3459 [1949].

und 3.17 mMol $Me_2NB_2H_5$. Aus der Stoffbilanz folgt für die Zusammensetzung des Rückstandes $S_{8.91}(NMe_2)_{13.54}B_{9.43}H_{29.58}$. Die kürzere Reaktionszeit macht sich also in einer geringeren H_2 -Entwicklung und geringeren Spaltung der S—N-Bindung bemerkbar.

b) In Äther: Auf 1 wurde i. Hochvak. Äther kondensiert. Es wurde aufgetaut und nach Bildung einer klaren Lösung Diboran aufkondensiert. Beim Auftauen dieses Gemisches schied sich oberhalb von -40° ein kristallines Produkt ab. Innerhalb von 2—6 Stdn. wurde keine H_2 -Entwicklung festgestellt. Die flüchtigen Anteile wurden fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad: -183° bis 20° , Vorlage 1: -60° , 2: -145° , 3: -196°). In 2 hatte sich *diboranhaltiger Äther*, in 3 Diboran kondensiert. Bei allen Versuchen bildete sich ein farbloser, kristalliner Rückstand vom Schmp. $64-65^\circ$ der Zusammensetzung $(Me_2N)_2S \cdot BH_3$.

Versuch	$(Me_2N)_2S$ mMol	$(BH_3)_2$ mMol	Reakt.-Zeit Stdn.	$(BH_3)_2$ mMolverbraucht	$(Me_2N)_2S$: (BH_3)
1	9.63	9.49	2	5.28	1.0:1.07 *)
2	8.97	6.84	6	4.75	1.0:1.08 *)
3	10.26	5.34	6	5.16	1.0:1.01

*) Hier wurde das im Äther gelöste Diboran nicht erfaßt, so daß ein zu hoher Diboranverbrauch vorgetäuscht wird und zu hohe Umsetzungsverhältnisse resultieren.

c) *Präparative Vorschrift für $(Me_2N)_2S \cdot BH_3$* : 20 g I werden in 130 ccm Äther gelöst und bei -10° unter Rühren Diboran im Überschuß eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit fällt die Verbindung aus der Lösung aus. Nach 1 Stde. zieht man überschüss. Diboran und den Äther i. Vak. ab und trocknet das kristalline Produkt bei 0° i. Hochvak. Ausb. 22 g (98% d. Th.), Schmp. $64-65^\circ$.

Unterhalb von -20° läßt sich das Addukt unzers. aufbewahren. Sein IR-Spektrum zeigt keine N—H-Valenzschwingungsbande. Im NaCl-Bereich wurden folgende Banden beobachtet: 2976 m, 2924 st, 2870 st, 2790 s, 2358 sst, 2296 sst, 2176 st, 1486 m, 1460 sst, 1450 sst, 1418 m, 1408 m, 1393 m, 1271 mst, 1230 s, 1190 st, 1170 sst, 1153 sst, 1042 mst, 1015 st, 990 sst, 967 sst, 885 st, 686 sst¹⁵⁾.

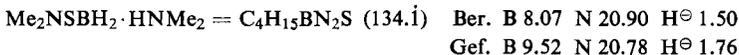
Reaktion von $(Me_2N)_2S \cdot BH_3$ mit NMe_3 : Auf 77.5 mg des Addukts (0.58 mMol) wurden 7.91 mMol NMe_3 kondensiert. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur war eine große Menge farbloser Kristalle entstanden. Aus dem Gemisch ließen sich 7.35 mMol NMe_3 abdestillieren. Also hatten 0.56 mMol NMe_3 reagiert. Vollständige Trennung von $(Me_2N)_2S$ und $H_3B \cdot NMe_3$ gelang nicht. Nur letzteres ließ sich rein isolieren. Die leicht sublimierbaren Kristalle schmolzen bei 91° (Lit.¹⁶⁾: Schmp. 94°). $Me_3N \cdot BH_3$ wurde auch IR-spektroskopisch identifiziert, desgleichen das rohe $(Me_2N)_2S$.

Zersetzung von $(Me_2N)_2S \cdot BH_3$ i. Vak.: 1.2023 g Addukt (8.79 mMol) wurden i. Hochvak. innerhalb von 3 Stdn. langsam auf 70° erhitzt. Unter Druckzunahme verflüssigte sich die Verbindung. Gebildeter H_2 (0.18 mMol) wurde mit der Töpler-Pumpe abgezogen und die bis Raumtemperatur flüchtigen Bestandteile fraktioniert kondensiert (Vorlage 1: -32° , 2: -54° , 3: -100°). In 3 sammelten sich 0.47 mMol Me_2NH (0° -Tension 567 Torr), in 2 0.72 mMol $(Me_2N)_2BH$ (Schmp. -56° , 0° -Tension 9 Torr) und in 1 2.70 mMol $(Me_2N)_2S$ (0° -Tension 3 Torr, Schmp. 19° ; Lit.¹²⁾: Schmp. 20°). Aus dem bei Raumtemperatur i. Hochvak. nicht mehr flüchtigen Rückstand destillierte bei 0.5—1 Torr zwischen 40 und 50° eine ölige Flüssig-

¹⁵⁾ Alle Angaben in cm^{-1} . s = schwach, m = mittel, mst = mittelstark, st = stark, sst = sehr stark.

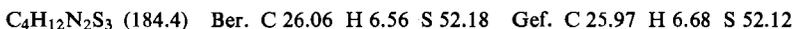
¹⁶⁾ A. B. BURG und H. I. SCHLESINGER, J. Amer. chem. Soc. 59, 780 [1937].

keit, die langsam erstarrte und sich als unreines $Me_2NSBH_2 \cdot HNMe_2$ (auch auf Grund des IR-Spektrums) erwies.



Aus der Stoffbilanz folgt für den Rückstand (vor der Destillation) die Zusammensetzung $S_{6.1}(NMe_2)_{10.3}B_{8.1}H_{24.8}$. Gegenüber dem Ausgangsmaterial reichert sich also Schwefel und Bor an.

Zersetzung von $(Me_2N)_2S \cdot BH_3$ bei Raumtemperatur: 140 mMol Addukt wurden über Nacht i. Hochvak. bei Raumtemperatur belassen. Nach 14 Stdn. lag ein flüssiges Zersetzungsprodukt vor, das unter einem Dampfdruck von etwas mehr als 1 at stand. Bei diesem Versuch konnte weder Wasserstoff noch entstandenes Me_2NH quantitativ erfaßt werden, da ein Teil als Folge des Überdruckes aus dem System entwichen war. Isoliert wurden 44 mMol Me_2NH , und 19 mMol $(Me_2N)_2BH$. Aus dem flüssigen, gelben Rückstand wurde i. Ölpumpen-Vak. neben $Me_2NSBH_2 \cdot HNMe_2$ (Sdp. 40–49°) und einer bei 50–70° siedenden Zwischenfraktion *Bis(dimethylamino)-trisulfan*, Sdp. 90°, herausdestilliert.

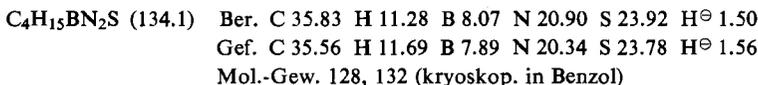


Während der Destillation spaltete sich laufend Dimethylamin ab, als die Badtemperatur 50° überstieg.

Zersetzung von $(Me_2N)_2S \cdot BH_3$ im Einschlußrohr bei 120°: Das Addukt wurde im Einschlußrohr unter Hochvak. abgeschmolzen und 24 Stdn. auf 120° erhitzt. Es bildeten sich zwei flüssige Schichten. Außer H_2 hatte sich kein i. Hochvak. flüchtiges Produkt gebildet. Definierte Reaktionsprodukte konnten aus dem Rückstand nicht isoliert werden. Aus 23.30 mMol $(Me_2N)_2S \cdot BH_3$ entstanden 5.80, aus 56.12 mMol Addukt 17.72 mMol H_2 . Dies entspricht der Bildung von 0.25 bzw. 0.32 mMol H_2 je Mol Addukt.

Dieses Ergebnis spricht dafür, daß der Rückstand neben $Me_2NSBH_2 \cdot HNMe_2$ noch $Me_2NSB(H)NMe_2$ und ähnliche Produkte enthält. Das Arbeiten im Einschlußrohr verhindert das Entweichen flüchtiger Produkte, so daß zunächst entstehendes Me_2NH und $(Me_2N)_2BH$ mit den Rückstandsprodukten weiter reagieren können.

Zersetzung von $(Me_2N)_2S \cdot BH_3$ bei 70–90° unter Normaldruck: 60–70 mMol Addukt werden in einem mit Lufterkühler versehenen Kölbchen unter Stickstoff langsam erhitzt. Bei 70° setzt rasche Zersetzung ein. Die flüchtigen Produkte werden in vorgeschalteten Fallen auskondensiert. Nach 1/2 Stde. steigert man die Temperatur, wobei bei 74° die Zersetzung sehr heftig wird. Nach Abklingen dieser Reaktionsphase erhöht man die Temperatur auf 90° und destilliert i. Ölpumpen-Vak. alles Flüchtige in die Ausfrierfalle. Dieser Falleninhalte ist bei der fraktionierten Kondensation i. Hochvak. in $(Me_2N)_2S$, $(Me_2N)_2BH$ und Me_2NH zu zerlegen. Der gelbe, zähflüssige Zersetzungsrückstand liefert bei der Destillation (40–50°) $Me_2NSBH_2 \cdot HNMe_2$, das bei der Redestillation bei 47–49°/1 Torr siedet. Das Öl erstarrt zu Kristallen vom Schmp. 28°.



Das IR-Spektrum zeigt folgende Banden: 3215 mst, 2971 m, 2941 m, 2875 m, 2802 m, 2358 st, 2294 st, 2257 m, 1468 st, 1450 st, 1402 s, 1300 s, 1230 m, 1188 st, 1167 st, 1153 mst, 1028 mst, 952 sst, 934 st, 889 st, 780 s, 742s¹⁵⁾.