

HEINRICH NÖTH und GERHARD MIKULASCHEK<sup>1)</sup>Beiträge zur Chemie des Bors, XXVII<sup>2)</sup>**Spaltung der Schwefel-Stickstoff-Bindung in Dialkylaminosulfanen durch Borchloride**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. Oktober 1963)

Es wird über die Spaltung der Schwefel-Stickstoff-Bindung der Verbindungen  $\text{CH}_3\text{SNR}_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ),  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}$  durch Borchloride berichtet.

Dialkylaminosulfane  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$  und  $\text{R}_2\text{NSCH}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) lagern Diboran zu den Addukten  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ <sup>3)</sup> bzw.  $\text{R}_2\text{NSCH}_3 \cdot \text{BH}_3$ <sup>4)</sup> an, wobei das Schwefel- und nicht das Stickstoffatom zum Bor koordiniert ist. Diese Verbindungen sind im Gegensatz zu  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>2)</sup> wenig beständig und zersetzen sich leicht unter Spaltung der Schwefel-Stickstoff-Bindung. Da Bortrichlorid gegenüber Dialkylsulfanen  $\text{R}_2\text{S}$  eine stärkere Lewis-Säure als  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  oder  $\text{BH}_3$  ist<sup>5)</sup>, darf man annehmen, daß es mit Dialkylaminosulfanen unter Adduktbildung reagieren wird. Die Stärke der Lewis-Basizität gegenüber der Lewis-Säure  $\text{BF}_3$ <sup>5)</sup> und wohl auch gegenüber  $\text{BCl}_3$  ist  $\text{R}_3\text{N} > \text{R}_2\text{O} > \text{R}_2\text{S}$ , so daß Borchlorid an den Stickstoffatomen in einem Dialkylaminosulfan angreifen sollte. Ein ebenfalls möglicher Angriff auf das Schwefelatom in diesen Verbindungen läßt sich aber nicht ausschließen. Deshalb wurde die Einwirkung von verschiedenen Borchloriden auf einige Dialkylaminosulfane sowie auf Tetramethylthionyl- und Tetramethylsulfurylamid untersucht.

*Reaktion von Bortrichlorid mit Dialkylamino-methyl-sulfanen*

Die Umsetzungen von Bortrichlorid mit Dialkylaminosulfanen verlaufen, auch in Gegenwart eines Lösungsmittels, sehr heftig, weshalb die Isolierung von Additionsverbindungen bisher nicht gelang. Stets wird die S—N-Bindung der Aminosulfane gespalten.

So beobachtet man bei der Einwirkung von überschüssigem  $\text{BCl}_3$  auf  $(\text{CH}_3)_2\text{NSCH}_3$  bei  $-35^\circ$  eine Umsetzung im Molverhältnis 3:2 unter Bildung eines farblosen Reaktionsproduktes. Aus diesem läßt sich die Verbindung  $\text{BCl}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{SCL}$  absublimentieren. Daneben fällt dimeres Dimethylamino-bordichlorid an:



1) Teil der Dissertat. G. MIKULASCHEK, Univ. München, 1961.

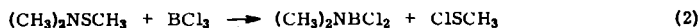
2) XXVI. Mittel.: H. NÖTH und G. MIKULASCHEK, Chem. Ber. 97, 202 [1964].

3) H. NÖTH und G. MIKULASCHEK, Chem. Ber. 96, 1810 [1963].

4) H. NÖTH und G. MIKULASCHEK, Chem. Ber. 94, 634 [1961].

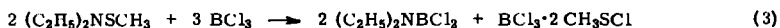
5) F. G. A. STONE, Chem. Reviews 58, 101 [1958].

Zur Erklärung dieses Befundes muß man annehmen, daß  $\text{BCl}_3$  zunächst die S—N-Bindung des Dimethylamino-methyl-sulfans unter Substituentenaustausch spaltet,



und daß dann das gebildete Methylchlorsulfan mit  $\text{BCl}_3$  zu dem sublimierbaren Addukt  $\text{BCl}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{SCH}_3$  weiterreagiert, während sich das monomere Dimethylamino-bordichlorid langsam dimerisiert.

Die Umsetzung von  $\text{BCl}_3$  mit Diäthylamino-methyl-sulfan bestätigt diese Ansicht, denn das bei der Spaltung entstehende Diäthylamino-bordichlorid<sup>6)</sup> dimerisiert sich im Gegensatz zu  $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$ <sup>7)</sup> nicht, so daß es leichter von dem nach



anfallenden Bortrichlorid-2-Methylchlorsulfan abtrennbar ist.

Überraschend ist die Zusammensetzung des Adduktes aus Methylchlorsulfan und Bortrichlorid. Dialkylsulfane lagern  $\text{BCl}_3$  im Molverhältnis 1:1 an<sup>4)</sup>, so daß die Bildung eines Adduktes mit 2 Moll.  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  insofern doppelt erstaunlich ist, als zum einen die Stöchiometrie auf eine besondere Struktur des Adduktes hinweist, zum anderen die Schwefelhalogenide  $\text{SCl}_2$ <sup>1)</sup> und  $\text{SCl}_4$ <sup>8)</sup> keine Anlagerungstendenz gegenüber  $\text{BCl}_3$  zeigen. Durch den induktiven Effekt der Chloratome wird die Basizität des Schwefelatoms im  $\text{SCL}_2$  so weit herabgesetzt, daß keine Wechselwirkung mit der starken Lewis-Säure  $\text{BCl}_3$  erfolgt. Im Falle von  $\text{SCl}_4$  ist die Neigung zur Reaktion  $\text{SCl}_4 + \text{BCl}_3 \rightarrow [\text{SCl}_3][\text{BCl}_4]$  nicht groß, da das Trichlorosulfonium-Ion im Gegensatz zum Trifluorosulfonium-Ion keine so große Bildungstendenz hat und die Entstehung des nicht allzu stabilen Tetrachlorborat-Ions energetisch nur sehr wenig zur Sulfoniumsalzbildung beiträgt.

Die Existenz des Adduktes  $\text{BCl}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{SCH}_3$  ist unabhängig von obiger Synthese auch durch das Studium des Systems  $\text{CH}_3\text{SCH}_3/\text{BCl}_3$  nachweisbar. Selbst bei Einwirkung von überschüssigem  $\text{BCl}_3$  auf  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , wodurch die Bildung einer Additionsverbindung  $\text{BCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{SCH}_3$  gefördert werden sollte, entsteht wiederum nach



nur das 1:2-Addukt als farblose, kristalline, im Hochvakuum flüchtige Substanz. Sie ist äußerst hydrolysenempfindlich und besitzt einen unangenehmen Geruch.

Die Hydrolyse liefert das gesamte Chlor als Chlorid. Unter den schwefelhaltigen Produkten ist Dimethyldisulfan,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ , nachweisbar. Dieses bildet sich aber auch bei der kompliziert verlaufenden und noch nicht völlig aufgeklärten Hydrolyse von  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ <sup>9)</sup>, so daß sein Auftreten nicht als Hinweis auf eine etwaige S—S-Bindung im Addukt  $\text{BCl}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{SCH}_3$  gewertet werden darf.

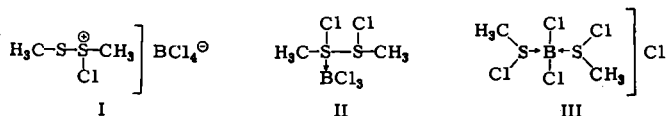
Von den möglichen Strukturen, die man dem Addukt  $\text{BCl}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{SCH}_3$  zuordnen kann,

6) E. WIBERG und K. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 89 [1933].

7) R. C. OSTHOFF und C. A. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2378 [1952].

8) Die von H. MOISSAN beschriebene Verbindung  $\text{SCl}_4 \cdot \text{BCl}_3$  konnten wir aus den Komponenten bei  $-60^\circ$  nicht gewinnen (vgl. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **115**, 431 [1892]).

9) A. SCHÖBERL und A. WAGNER, in Methoden der org. Chem. (Houben-Weyl), Bd. 9, S. 241, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1955.



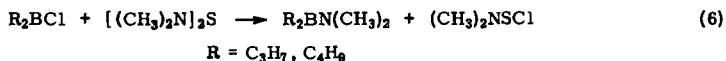
dürfte III den Befunden am besten gerecht werden. Die Flüchtigkeit der Verbindung kann auf eine Dissoziation in Umkehr der Bildungsgleichung (4) zurückgeführt werden, die wegen der geringen Basizität von  $\text{CH}_3\text{SCl}$  sehr wahrscheinlich ist.

#### Reaktion von Borchloriden $\text{R}_{3-n}\text{BCl}_n$ mit Bis(dimethylamino)-sulfan

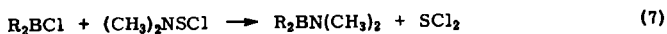
$\text{BCl}_3$  setzt sich mit  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$  im Molverhältnis 2:1 um. Es bildet sich ein Gemisch aus einer gelblichen Flüssigkeit und einer farblosen Festsubstanz, aus dem keine reinen Verbindungen abtrennbar waren. Die Ergebnisse der Reaktionen (1) und (3) sowie der Umsetzung (6) sprechen für folgende Reaktion:



Vermeidet man die mutmaßliche Adduktbildung von  $(\text{CH}_3)_2\text{NSCl}$  mit  $\text{BCl}_3$ , d. h. führt man die Spaltung der S-N-Bindung in  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$  mit schwächeren Lewis-Säuren wie z. B. Dialkylborchloriden durch, dann läßt sich Dimethylamino-chlor-sulfan als eines der Spaltungsprodukte isolieren:



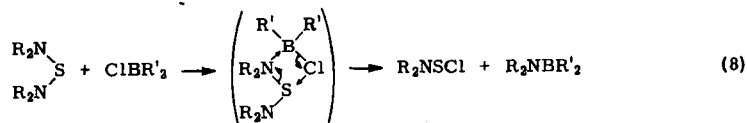
Diese Umsetzung verläuft bei Raumtemperatur glatt. Es wird nur eine  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe abgelöst. Selbst bei  $80^\circ$  läßt sich die zweite Dimethylaminogruppe nicht gemäß



vom Schwefel trennen.

#### Reaktion von Dipropylborchlorid mit $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}_2$

Die obigen Versuche lehren, daß der Austausch einer  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe in  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$  gegen ein Cl-Atom die zweite vor einer weiteren Austauschreaktion schützt. Dies läßt sich, wenn man annimmt, daß der Substituentenaustausch über eine Vierzentrenreaktion im Sinne von



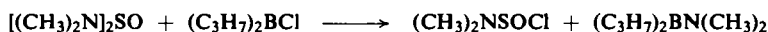
verläuft, auf eine Abnahme der Basizität des Stickstoffatoms in  $(\text{CH}_3)_2\text{NSCl}$  durch den induktiven Effekt des Chloratoms zurückzuführen. Dennoch ist eigentlich zu erwarten, daß dieser Effekt nicht so stark ist, um den Austausch der zweiten Dimethylaminogruppe völlig zu unterbinden. Inwieweit das freie Elektronenpaar des Stickstoff-

atoms mit dem S-Atom durch eine  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Bindung dem elektrophilen Angriff von  $\text{BCl}_3$  bzw.  $\text{R}_2\text{BCl}$  entzogen ist, läßt sich auf Grund dieser Ergebnisse nicht entscheiden.

Die Spaltung der S-N-Bindung in Aminosulfanen läßt sich aber auch unter der Annahme deuten, daß das Borchlorid am Schwefelatom angreift. Das setzt allerdings voraus, daß in den Dimethylaminosulfanen der Schwefel nucleophiler gegenüber Borverbindungen ist als der Stickstoff der  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen. Im Falle von Borhalogeniden als Lewis-Säuren läßt sich ein experimenteller Beweis für diese Annahme bisher nicht mit Sicherheit erbringen.

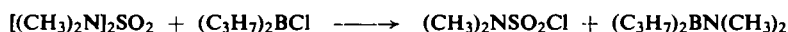
Wenn die Basizität des Stickstoffatoms in  $(\text{CH}_3)_2\text{NSCl}$  durch  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Bindung so stark herabgesetzt ist, daß Dialkylborchloride nicht mehr spaltend einwirken, dann sollte auch die S-N-Bindung in  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}_2$  gegenüber  $\text{R}_2\text{BCl}$  inert sein, da in diesen Säureamiden die Basizität der  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe nicht nur durch  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Bindung, sondern auch durch den (induktiven) Effekt der Schwefelatome der Oxydationsstufe +4 und +6 stark vermindert ist. Eine Anlagerung von  $\text{R}_2\text{BCl}$  an ein Schwefelatom wäre nur mehr bei  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}$  möglich. Verläuft die Spaltung über eine Addition am Schwefelatom, so sollte nur noch bei dieser Verbindung, nicht jedoch bei  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}_2$ , die S-N-Spaltung erfolgen.

In der Tat reagiert  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}$  glatt mit Dipropylborchlorid nach



zu Dimethylamino-thionylchlorid, während die zweite S-N-Bindung auch bei 100° dem Angriff von  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$  standhält.

Eine Reaktion



war auch bei 100–120° nicht zu erzwingen. Hier kann  $\text{R}_2\text{BCl}$  nur am Stickstoffatom, nicht jedoch am Schwefelatom, angreifen.

Eine Entscheidung, ob die Borchloride  $\text{BCl}_3$  bzw.  $\text{R}_2\text{BCl}$  die Spaltung der S-N-Bindung durch einen Angriff auf das Stickstoff- oder das Schwefelatom einleiten, ist auf Grund der hier beschriebenen Versuche nicht zu treffen. Weitere Untersuchungen haben die Klärung dieser Frage zum Ziel.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG danken wir herzlich für die Bereitstellung von Institutsmitteln zur Durchführung dieser Arbeit, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Förderung des einen von uns (H. N.).

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Reaktionen wurden entweder in einer Hochvakuumapparatur oder unter Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.  $\text{CH}_3\text{SCl}$  (Sdp.<sub>54</sub> 26°) wurde nach den Vorschriften von I. B. DOUGLASS und B. S. FARAH<sup>10)</sup> bzw. H. BRINTZINGER, K. PFANNSTIEL, H. KODDEBUSCH und K. E. KLING<sup>11)</sup> bereitet und durch Dialkylaminolyse<sup>4)</sup> in  $\text{R}_2\text{NSCH}_3$  übergeführt. Tetramethylthionylamid,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}$  (Sdp.<sub>12</sub> 71–72°, Lit.<sup>12)</sup>; Sdp.<sub>4</sub> 63–65°), wurde durch Dimethylaminolyse von  $\text{SOCl}_2$  in Äther bei –56°, in Anlehnung an eine Vor-

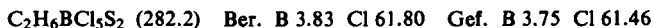
10) J. org. Chemistry 24, 973 [1959].

11) Chem. Ber. 83, 87 [1949].

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

schrift von A. MICHAELIS<sup>13</sup>), *Tetramethylsulfurylamid*,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}_2$  (Schmp. 73°), durch Dimethylaminolyse von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Äther<sup>14</sup>), *Bis(dimethylamino)-sulfan*,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$  (Sdp. 12 32–33°), nach E. S. BLAKE<sup>15</sup>) aus  $\text{SCl}_2$  und  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  dargestellt. Die Borchloride  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$  und  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BCl}$  bereiteten wir durch Komproportionieren von  $\text{BCl}_3$  und  $\text{BR}_3$  nach P. M. McCUSKER, G. F. HENNION und E. C. ASHBY<sup>16</sup>).

$\text{BCl}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{SCl}$ : Auf 8.71 mMol  $\text{BCl}_3$  wurden i. Hochvak. 0.4557 g (5.52 mMol)  $\text{CH}_3\text{SCl}$  kondensiert; das Gemisch wurde in 2 Stdn. von  $-80^\circ$  auf  $-60^\circ$  erwärmt. Kurz nach dem Auftauen begann sich ein hellgelbes, festes Produkt zu bilden. Die fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad  $-183$  bis  $20^\circ$ ; Vorlage 1:  $-60^\circ$ , 2:  $-130^\circ$ , 3:  $-183^\circ$ ) ergab 0.16 mMol Chlorwasserstoff in Vorlage 3; in Vorlage 2 sammelten sich 5.98 mMol  $\text{BCl}_3$ , in Vorlage 1 blaßgelbliches  $\text{BCl}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{SCl}$ . Danach haben 2.73 mMol  $\text{BCl}_3$  mit 5.52 mMol  $\text{CH}_3\text{SCl}$  reagiert, entsprech. der Bildung von  $(\text{BCl}_3)_{0.99} \cdot 2 \text{CH}_3\text{SCl}$ . Diese Zusammensetzung wird durch die Analyse bestätigt. Die Verbindung sublimiert bei Raumtemperatur i. Hochvak. und ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. Bei ihrer Hydrolyse entsteht Dimethyldisulfan, wie der Isatintest ergab.



*Reaktion von  $\text{BCl}_3$  mit  $(\text{CH}_3)_2\text{NSCH}_3$* : In einem Einschlußrohr wurden auf 0.5355 g (5.88 mMol)  $(\text{CH}_3)_2\text{NSCH}_3$  12.34 mMol  $\text{BCl}_3$  kondensiert. Nach Abschmelzen des Rohres wurde langsam erwärmt. Dabei setzte bei  $-35^\circ$  heftige Reaktion unter Bildung eines fast farblosen Festproduktes ein. Nach 1 Stde. bei Raumtemperatur wurde das Rohr i. Hochvak. geöffnet. Die fraktionierte Kondensation ergab 4.31 mMol  $\text{BCl}_3$  ( $-183^\circ$ ). Die in den vorgeschalteten Fallen ( $-40^\circ$ ,  $-78^\circ$ ) angesammelten flüssigen und festen Produkte wurden wiederholt fraktioniert kondensiert. Eine Trennung des monomeren  $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$  von  $\text{BCl}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{SCl}$  gelang nicht, jedoch sammelte sich in den Destillationsrückständen  $[(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2]_2$  an, das durch Sublimation gereinigt und durch seinen Schmp.  $140^\circ$  (Lit.<sup>6</sup>): Schmp.  $142^\circ$ ) und das IR-Spektrum identifiziert wurde. Umsetzungsverhältnis  $(\text{CH}_3)_2\text{NSCH}_3 : \text{BCl}_3 = 5.88 : 8.03 = 2.0 : 3.0$ .

Überläßt man das Reaktionsgemisch sich selbst, bis das gesamte  $(\text{CH}_3)_2\text{NBCl}_2$  dimerisiert ist, so läßt sich  $\text{BCl}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{SCl}$  (ber. Cl 61.80, gef. 61.45) absublimentieren.

*Reaktion von  $\text{BCl}_3$  mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSCH}_3$* : Wie vorstehend wurden 1.0202 g (8.56 mMol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSCH}_3$  mit 18.83 mMol  $\text{BCl}_3$  im Einschlußrohr umgesetzt. Bei  $-50^\circ$  war keine Umsetzung zu bemerken. Oberhalb von  $-40^\circ$  setzte heftige Reaktion ein. Im Verlaufe von 12 Stdn. hatte sich bei  $-15^\circ$  ein Festprodukt gebildet. Nach Öffnen des Rohres i. Hochvak. wurden durch fraktionierte Kondensation (Vorlage 1:  $0^\circ$ , 2:  $-60^\circ$ , 3:  $-183^\circ$ ) 0.42 mMol  $\text{BCl}_3$  in Falle 3 erhalten. In Vorlage 2 sammelten sich eine Flüssigkeit und ein Festprodukt, die durch wiederholte Kondensation in mehrere Fraktionen aufgetrennt werden konnten. Spitzenfraktion:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBCl}_2$ , Schmp.  $-23^\circ$  (Lit.<sup>17</sup>):  $-25.5^\circ$ ), Dampfdruck 3 Torr/ $0^\circ$ ; die Flüssigkeit war schwefelfrei (ber. Cl 46.09, gef. 46.81). Endfraktion:  $\text{BCl}_3 \cdot 2 \text{CH}_3\text{SCl}$  (ber. Cl 61.80, gef. 61.15). Im Einschlußrohr blieben 26 mg eines festen, nicht identifizierten Produktes zurück. Umsetzungsverhältnis  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NSCH}_3 : \text{BCl}_3 = 8.56 : 12.96 = 2.00 : 3.04$ .

*Reaktion von  $\text{BCl}_3$  mit  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$* : Im Hochvak. wurden auf 1.0039 g (8.31 mMol)  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$  17.72 mMol  $\text{BCl}_3$  kondensiert. Zwischen  $-80$  und  $-70^\circ$  entstanden ein farb-

<sup>13</sup>) Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1016 [1895].

<sup>14</sup>) R. BEHREND, Liebigs Ann. Chem. 222, 121 [1884].

<sup>15</sup>) J. Amer. chem. Soc. 65, 1267 [1943].

<sup>16</sup>) J. Amer. chem. Soc. 85, 5192 [1957].

<sup>17</sup>) R. C. OSTHOFF und A. C. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 74, 2378 [1952].

loses Festprodukt und eine gelbe Flüssigkeit. Bei der fraktionierten Kondensation (Falle 1: 0°, 2: -65°, 3: -183°) sammelten sich in Vorlage 3 1.05 mMol  $\text{BCl}_3$ . Das in Falle 2 kondensierte Produkt ließ sich nicht in reine Komponenten zerlegen. Vorlage 1 blieb leer. Umsetzungsverhältnis  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}:\text{BCl}_3 = 8.31:16.67 = 1.0:2.0$ .

Bei längerem Aufbewahren eines analogen Ansatzes mit 7.45 mMol  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$  und 14.9 mMol  $\text{BCl}_3$  verblieb  $[(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$ , Schmp. 141°, im Rückstand. Ausb. 41% d. Th.

*Reaktion von  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$  mit  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$ :* Zu 5.17 g (43.0 mMol)  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$  wurden unter Rühren langsam 5.69 g (43.0 mMol)  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$  bei Raumtemperatur getropft. Nach Abklingen der exothermen Reaktion, bei der sich das Gemisch gelbrot färbte, wurden weitere 5.69 g  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$  zugegeben. Man erhitzte  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 80° und fraktionierte dann über eine Kolonne. Bei 28–30°/12 Torr (Lit. 18): Sdp.<sub>14</sub> 34° gingen 4.20 g gelbes  $(\text{CH}_3)_2\text{NSCl}$  über. Die Fraktion 32–40°/12 Torr bestand im wesentlichen aus  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$ , das mit  $(\text{CH}_3)_2\text{NSCl}$  verunreinigt war. Bei 62–63°/15 Torr destillierten 4.99 g (82% d. Th.) farbloses  $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ .

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BN}$  (141.1) Ber. N 9.03 Gef. N 8.78

*Reaktion von  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BCl}$  mit  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$ :* Wie vorstehend wurden 5.67 g (47.2 mMol)  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$  mit 7.58 g (47.2 mMol)  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BCl}$  umgesetzt. Die fraktionierte Destillation ergab 5.02 g  $(\text{CH}_3)_2\text{NSCl}$  (95% d. Th.) vom Sdp.<sub>12</sub> 28–30° und 7.47 g  $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  (93% d. Th.), Sdp.<sub>12</sub> 78–80°.

*Reaktion von  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$  mit  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}$ :* Analog oben wurden 3.41 g (25.0 mMol)  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}$  mit 6.62 g (50.0 mMol) Dipropylborchlorid umgesetzt. Nach 1stdg. Erhitzen auf 90–100° wurde fraktioniert destilliert. 2.94 g Dipropylborchlorid (43% der eingesetzten Menge) gingen bei 32–33°/10 Torr, 2.88 g  $(\text{CH}_3)_2\text{NB}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$  (81% d. Th.) bei 54–56°/10 Torr und 2.58 g  $(\text{CH}_3)_2\text{NSOCl}$  (80% d. Th.) bei 39–41°/1 Torr über. Die Verbindungen wurden durch Aufnahme der IR-Spektren identifiziert.

*Reaktion von  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$  mit  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}_2$ :* 3.13 g (20.6 mMol)  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}_2$  wurden mit 5.50 g (41.5 mMol)  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$  bei 100° umgesetzt. Bei der Destillation gingen 5.05 g  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$  (92%) über. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. 3.00 g  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}_2$ , Schmp. 72–73°.

18) FARBENFABRIKEN BAYER (W. LORENZ und G. SCHRADER), Dtsch. Bundes-Pat. 820001 [1951], C. A. 47, 3332e [1953].