

## HEINRICH NÖTH und PETER SCHWEIZER

Beiträge zur Chemie des Bors, XXIX<sup>1)</sup>**Eine neue Methode zur Synthese von Tetraorganyldiboroxiden und Boroxol-Derivaten**

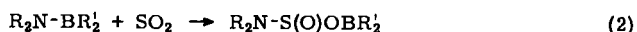
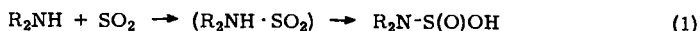
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 30. Dezember 1963)

Eine neue Synthese von Verbindungen des Typs  $R_2B-O-BR_2$  und  $(XBO)_3$  aus Aminoboranen und Schwefeldioxid wird beschrieben.

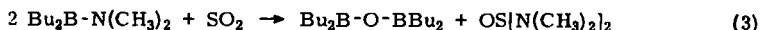
Schwefeldioxid addiert als Lewis-Säure tertiäres Amin, z. B. Trimethylamin<sup>2)</sup>, im Molverhältnis 1:1. Sekundäre Amine führen über ein Primäraddukt unter Protonenwanderung zu Dialkylamido-schwefel(IV)-säuren (Dialkylthionamidsäuren), die sich als Dialkylammoniumsalze abfangen lassen<sup>3)</sup> (s. Gl. (1)).

Dem Proton in vielem analog erweist sich die Borylgruppe  $X_2B$ , wenngleich diese weniger freudig als das Proton wandert<sup>4)</sup>. Aminoborane  $(R_2N)_3-nBR'_n$  sollten sich deshalb in Analogie zur Reaktion (1) mit  $SO_2$  zu den noch unbekannten Dialkylamido-schwefel(IV)-säure-dialkylborylestern umsetzen (s. Gl. (2)).



## ERGEBNISSE

Dimethylamino-dibutylboran  $(CH_3)_2N-BBu_2$ <sup>5)</sup> verhält sich bei Raumtemperatur gegenüber  $SO_2$  indifferent. Auch bei tiefen Temperaturen ist eine Adduktbildung nicht nachzuweisen. Dagegen entsteht ab  $50-60^\circ$ , neben Zersetzungsprodukten, Tetrabutyldiboroxid in über 70-proz. Ausbeute. Nach Gl. (3) ist als weiteres Reaktions-



produkt Tetramethylthionylamid  $OS[N(CH_3)_2]_2$  zu erwarten. Da  $OS[N(CH_3)_2]_2$  jedoch thermisch nicht allzu stabil ist und sich außerdem unter dem Einfluß von überschüssigem  $SO_2$  in Benzol in noch unbekannter Weise verändert, ließ es sich bei dieser Reaktion nicht isolieren. Eine Reaktion nach Gl. (2) läßt sich nicht verwirklichen.

1) XXVIII. Mitteil.: H. NÖTH, W. MEISTER und H. SCHICK, J. Organometal. Chem. **1**, 401 [1964].

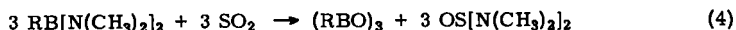
2) A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1629 [1943].

3) A. MICHAELIS und O. STORBECK, Liebigs Ann. Chem. **274**, 192 [1893].

4) H. NÖTH, Z. Naturforsch. **16b**, 618 [1961].

5) Verwendete Abkürzungen: Bu =  $n-C_4H_9$ , Ph =  $C_6H_5$ , R = Alkyl, Aryl.

Der Aufbau einer B—O—B-Folge gemäß Gl. (3) legt die Ausweitung des neuen Synthesepinzips auf andere Bor-Sauerstoff-Systeme, insbesondere auf Boroxole, nahe. Sie sollten sich bei der Umsetzung von SO<sub>2</sub> mit Bis(dimethylamino)-boranen RB[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> bilden. Letztere weisen gegenüber einer Lewis-Säure eine viel höhere Basizität auf als Mono(dimethylamino)-borane. Dementsprechend beobachtet man bereits bei Raumtemperatur Umsetzung nach Gl. (4).

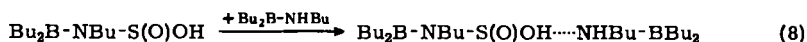
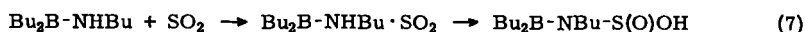
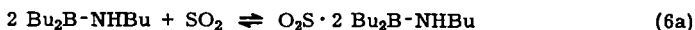


Die Synthese des Triphenylboroxols (PhBO)<sub>3</sub> verläuft glatt, die des Tributylboroxols (BuBO)<sub>3</sub> weniger gut. Trimethylboroxol (H<sub>3</sub>CBO)<sub>3</sub> läßt sich gemäß Gl. (4) nicht mehr darstellen.

Funktionelle Boroxolderivate entstehen bei Verwendung von Aminoboranen, die neben den zur Boroxolsynthese erforderlichen zwei R<sub>2</sub>N-Gruppen je Boratom eine weitere funktionelle Gruppe, z. B. eine (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-Gruppe enthalten. So liefert die Umsetzung von SO<sub>2</sub> mit B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> glatt Tris(dimethylamino)-boroxol (s. Gl. (5)).

Die Dimethylaminogruppen in [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NBO]<sub>3</sub> werden von SO<sub>2</sub> nur langsam angegriffen, so daß das Resultat der Umsetzung (5) bei nicht zu großem SO<sub>2</sub>-Überschuß weitgehend vom Molverhältnis der Reaktionsteilnehmer unabhängig ist. Nur mit großem SO<sub>2</sub>-Überschuß, bei genügend langer Reaktionszeit oder bei erhöhter Temperatur geht die Reaktion unter Bildung fester, polymerer Produkte, die jedoch nicht näher untersucht wurden, weiter.

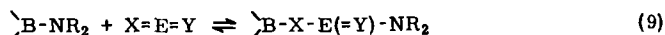
Mit Butylamino-dibutylboran BuHN—BBu<sub>2</sub> vereinigt sich SO<sub>2</sub> im Molverhältnis 2:1 zu farblosen Nadeln (s. Gl. (6a)). Diese zersetzen sich, insbesondere beim Erhitzen, teilweise unter Rückbildung der Ausgangsverbindungen (s. Gl. (6a)), teilweise in irreversibler Reaktion (s. Gl. (6b)) zu Tetrabutylidiboroxid. Die nach Gl. (6b) zu erwartende Verbindung OS(NHBu)<sub>2</sub><sup>6)</sup>, bzw. ihr Desaminierungsprodukt OSNBu, ließ sich nicht isolieren; bei der destillativen Aufarbeitung erhält man neben Tetrabutylidiboroxid schwefelhaltige, teerartige Produkte, die wohl als Folgeprodukte des in Gleichung (6b) angeführten OS(NHBu)<sub>2</sub> anzusehen sind. Die partielle Rückläufigkeit der Reaktion (6a) läßt darauf schließen, daß zunächst in Analogie zu Gl. (2) nur Prototropie (s. Gl. (7, 8)), jedoch keine R<sub>2</sub>B-Wanderung erfolgt, die offenbar erst bei erhöhter Temperatur einsetzt (s. Gl. (6b)).



<sup>6)</sup> Dialkylthionylamide OS(NHR)<sub>2</sub> sind bisher nicht isoliert worden.

## DISKUSSION

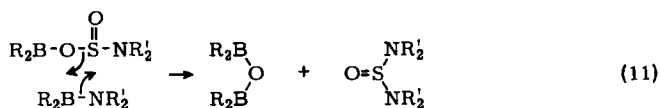
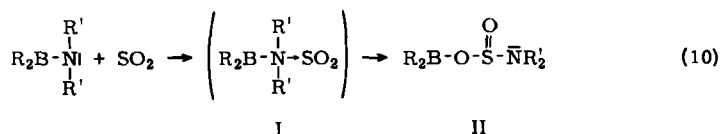
Aminoborane addieren sich leicht an Systeme mit kumulierter Doppelbindung, wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{RNCO}$ ,  $\text{RNCS}^{7-9}$ . Die durch das Schema



beschriebene „Aminoborierungs“-Reaktion<sup>10</sup> ist nicht auf die Aminoborane beschränkt, sondern stellt offenbar eine allgemeine Reaktion aller Nichtmetall- und Metallamide<sup>10,11</sup> dar. Ihr zur Seite zu stellen sind die Hydroborierung<sup>12</sup>, die Chloroborierung<sup>13</sup> und die Alkylborierung<sup>14-16</sup>.

Ausnahmen vom Umsetzungsschema (9) sind bekannt. So bereitet die in einigen Fällen bekannte Reversibilität der Reaktion (9) Schwierigkeiten bei der Isolierung der „Addukte“. Über die instabilen „Addukte“ können aber stabile Folgeprodukte entstehen. Ein typisches Beispiel hierfür sind die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen der Aminoborane mit Schwefeldioxid.

$\text{SO}_2$  zählt zwar nicht zu den starken Lewis-Säuren, ist aber befähigt, mit starken Lewis-Basen Addukte zu bilden, z. B. mit  $\text{NR}_3$  oder  $\text{R}_3\text{NO}$ . Ersatz einer Alkylgruppe in  $\text{NR}_3$  durch eine Borylgruppe  $\text{R}_2\text{B}$  erniedrigt die Lewis-Basizität des Stickstoffs beträchtlich, da dessen freies Elektronenpaar vom Boratom bindungsmäßig beansprucht wird. Eine Adduktbildung wird deshalb im System  $\text{Bu}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2/\text{SO}_2$  nicht beobachtet. Aber auch bei den stärker basischen Aminoboranen, wie  $\text{RB}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  und  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ , ist das Primärprodukt I nicht isolierbar, da es sich offenbar sehr rasch zu II umlagert und dieses der Weiterreaktion mit dem Aminoboran zu stabilen Endprodukten unterliegt:



Im Vergleich zum Addukt  $\text{R}_2\text{B}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2$  ist der Struktur  $\text{R}_2\text{B}-\text{O}-\text{S}(\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  größere Stabilität zuzuerkennen, da es die thermodynamisch günstige

<sup>7)</sup> H. NÖTH und P. SCHWEIZER, unveröffentlichte Versuche.

<sup>8)</sup> M. F. LAPPERT, Privatmittel.

<sup>9)</sup> T. L. HEYING und D. H. SMITH JR., *Advances Chem.*, Ser. **42**, 201 [1964]; R. H. CRAGG und M. F. LAPPERT, *ebenda* **42**, 220 [1964].

<sup>10)</sup> J. J. JONES und M. F. LAPPERT, *Proc. chem. Soc. [London]* **1962**, 358.

<sup>11)</sup> A. J. BLOODWORTH und A. G. DAVIES, *Proc. chem. Soc. [London]* **1963**, 315.

<sup>12)</sup> H. C. BROWN, *Hydroboration*, W. A. Benjamin Inc., New York, N. Y., 1962.

<sup>13)</sup> F. JOY und M. F. LAPPERT, *Proc. chem. Soc. [London]* **1960**, 353.

<sup>14)</sup> P. PAETZOLD, *Z. anorg. allg. Chem.* **326**, 64 [1963].

<sup>15)</sup> L. P. KUHN und I. INATOME, *Advances Chem.*, Ser. **43**, im Druck.

<sup>16)</sup> G. HESSE und H. WITTE, *Angew. Chem.* **75**, 791 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 617 [1963].

B—O-Bindung enthält. Aber auch diese Dimethylamino-schwefel(IV)-säure-dialkylborylester sind gegenüber den Endprodukten der Reaktion, den Tetraalkyldiboroxiden und dem Tetramethylthionylamid instabil, wie die Versuche lehren.

Steht jedoch ein bewegliches Proton in Konkurrenz zur Borylgruppe, so bildet sich bevorzugt das Tautomere des Adduktes  $R_2B-NHR'-SO_2$ , die *N*-Dialkylboryl-thionamidsäure  $R_2B-NR'-S(O)OH$ . Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht der Reaktion (6a) jedoch wieder weitgehend auf der Seite der Komponenten und die irreversible Reaktion (6b) setzt bevorzugt erst bei erhöhter Temperatur ein.

Das hier beschriebene Syntheseprinzip zum Aufbau von B—O—B-Bindungen in nichtwäßrigem System legt mancherlei Ausweitung nahe. Es ist ein Sonderfall der Aminometallierungsreaktion, die bei anderen Systemen, z. B. bei der Umsetzung von  $R_3Sn-NR'_2$  mit  $SO_2$ , zu den erwarteten „Addukten“  $R_3Sn-O-S(O)-NR'_2$  führt<sup>11)</sup>.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für gewährte Unterstützung. Den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG sind wir für kostenlose Überlassung von Chemikalien zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung der Dimethylamino-borane wurde an anderer Stelle bereits beschrieben<sup>17,18)</sup>. Schwefeldioxid wurde einer Stahlflasche entnommen und nach Trocknen mit konz. Schwefelsäure ohne weitere Reinigung verwendet. Die Mol.-Gewichte bestimmten wir kryoskop. in Benzol. Alle Versuche wurden unter weitgehendem Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

### *Tetrabutylboroxid*

a) Auf 3.87 g  $Bu_2B-N(CH_3)_2$  wird bei  $-30^\circ$  etwas mehr als das 20fache Vol. flüssiges  $SO_2$  kondensiert. Unter Rühren wird 45 Min. auf dieser Temperatur gehalten, dann langsam auf  $20^\circ$  erwärmt. Von den 2 gebildeten Schichten verdampft die schwerere, hauptsächlich aus  $SO_2$  bestehende, langsam. Neben der leichteren Aminoboranphase finden sich nach Abziehen von  $SO_2$  einige gelbe Öltröpfchen. Destillation bei 1 Torr liefert 3.72 g (96% d. eingesetzten Menge)  $Bu_2B-N(CH_3)_2$ , Sdp.<sub>9</sub>  $79-81^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1.4332; Identifizierung durch IR-Spektrum.

Leitet man in diese Fraktion bei  $180-200^\circ$  3 Stdn. lang  $SO_2$  in langsamem Strom ein, so bilden sich zunächst gelbe Öltröpfchen. Mit fortschreitender Umsetzung färbt sich das Reaktionsgemisch zunehmend dunkler und schließlich schwarzbraun unter Abscheidung von dunklen Festprodukten, die abfiltriert werden. Wiederholte Destillation des Filtrates ergibt 2.08 g (71% d. Th.) hellgelbes *Tetrabutylboroxid* vom Sdp.<sub>10</sub>  $110-112^\circ$  (Lit.<sup>19)</sup>; Sdp.<sub>12</sub>  $136^\circ$ ).

$C_{16}H_{36}B_2O$  (266.1) Ber. B 8.13 Gef. B 8.01 Mol.-Gew. 247

Das IR-Spektrum des Produktes ist mit dem Spektrum von durch Hydrolyse von  $Bu_2BCl$  gewonnenem *Tetrabutylboroxid* identisch.

<sup>17)</sup> S. LUKAS, Dissertat. Univ. München 1963; vgl. die dort zitierte Literatur.

<sup>18)</sup> H. NÖTH, Z. Naturforsch. **16b**, 470 [1961]; G. E. COATES und J. LIVINGSTONE, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1000; W. M. MICHAÏLOV und W. A. DOROCHOV, Doklad. Akad. Nauk UdSSR **136**, 356 [1961].

<sup>19)</sup> R. L. LETSINGER und H. I. SKOOG, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4174 [1954].

b) 6.86 g  $Bu_2B-N(CH_3)_2$  werden mit 25 ccm Petroläther (90–100°) versetzt und unter Erhitzen zum Rückfluß mit  $SO_2$  behandelt. Nach 48 Stdn. wird vom zähen, schwarzbraunen Öl getrennt und der Petroläther abdestilliert. Danach gehen 3.40 g (63% d. Th.)  $Bu_2B-O-BBu_2$  vom Sdp.<sub>1</sub> 72–74° über<sup>20)</sup> (gef. B 8.28, N 0.01).

**Reaktion von  $BuB[N(CH_3)_2]_2$  mit  $SO_2$ :** Auf 7.46 g (47.8 mMol)  $BuB[N(CH_3)_2]_2$  wird bei –60° etwa die 20fache Menge flüssiges  $SO_2$  kondensiert und anschließend unter Rühren zunächst auf –20°, danach sehr langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Gewichtszunahme nach Verdampfen von  $SO_2$  bei Raumtemperatur beträgt 7.32 g (entsprech. 114.2 mMol  $SO_2$ ). Bei 10 Torr destillieren aus der gelbbraunen Flüssigkeit 4.29 g (67.0 mMol)  $SO_2$  ab. Der Gesamtverbrauch an  $SO_2$  beträgt also 3.03 g (47.2 mMol). Fraktionieren des Rückstandes liefert 3.86 g  $OS[N(CH_3)_2]_2$  (Sdp.<sub>9</sub> 72–76°), 2.70 g einer Zwischenfraktion (Sdp.<sub>9</sub> 77–127°) sowie 2.69 g einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp.<sub>9</sub> 125°, die sich beim Aufbewahren gelblich färbt. Redestillation der Mittel- und Endfraktion ergibt weitere 1.35 g  $OS[N(CH_3)_2]_2$  (Gesamtausbe. 5.21 g, entsprech. 80% d. Th.) sowie 3.50 g (74% d. Th.) *Tributylboroxol-Dimethylamin*, Sdp.<sub>9</sub> 125°<sup>21)</sup>.

$C_4H_{12}N_2OS$  (136.2) Ber. N 20.57 Gef. N 20.3

$C_{12}H_{27}B_3O_3 \cdot C_2H_7N$  (296.9) Ber. C 56.64 H 11.54 B 10.93 N 4.72

Gef. C 55.67 H 11.03 B 10.2 N 5.90 Mol.-Gew. 316.5, 325

**Triphenylboroxol:** Auf 4.62 g (26.2 mMol)  $PhB[N(CH_3)_2]_2$  werden unter Rühren bei –30° etwa 60 ccm flüssiges  $SO_2$  kondensiert. Nach 2 Stdn. wird auf Raumtemperatur gebracht, überschüss.  $SO_2$  i. Vak. verjagt und der Rückstand mit Petroläther/wenig Äther digeriert, wobei 2.05 g (6.6 mMol, entsprech. 75% d. Th.) *Triphenylboroxol* vom Schmp. 218° (Lit.<sup>22)</sup>: 215°) zurückbleiben, die aus Benzol umkristallisiert werden. Die Filtrate liefern 2.54 g (18.6 mMol, entsprech. 71% d. Th.)  $OS[N(CH_3)_2]_2$  vom Sdp.<sub>9</sub> 76–78°. Das IR-Spektrum ist mit einem Vergleichspräparat identisch.

$C_{18}H_{15}B_3O_3$  (311.8) Ber. B 10.41 Gef. B 10.36

$C_4H_{12}N_2OS$  (136.2) Ber. N 20.57 Gef. N 20.05

**Reaktion von  $B[N(CH_3)_2]_3$  mit  $SO_2$**

a) **Mit  $SO_2$ -Überschuß:** Auf 2.496 g (17.5 mMol)  $B[N(CH_3)_2]_3$  werden bei –20° unter Rühren 40 ccm flüssiges  $SO_2$  kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Ab-sieden von  $SO_2$  im Laufe von 20 Stdn. bleibt eine halbfeste, gelbe Masse zurück. Nach Ver-jagen von gelöstem  $SO_2$  i. Vak. beträgt die  $SO_2$ -Aufnahme 1.409 g (22.0 mMol). Petroläther löst nur einen Teil des Reaktionsproduktes. Der farblose Rückstand kristallisiert nach 3maligem Auskochen mit  $CH_2Cl_2$  und schmilzt bis 330° nicht. Ausb. 0.94 g (gef. B 14.1, N 7.4).

Beim Abziehen des Petroläthers i. Vak. erhält man kristallines  $OS[N(CH_3)_2]_2$  (ber. N 20.57, gef. 20.4). Nach Umkristallisieren aus Petroläther Ausb. 2.25 g (16.5 mMol, entsprech. 95% d. Th.).

b) **Im Molverhältnis 1:2:** In einem Einschlußrohr werden auf 8.33 g (58.2 mMol)  $B[N(CH_3)_2]_3$  6.47 g (101.0 mMol)  $SO_2$  kondensiert. Nach dem Zuschmelzen des Rohres läßt man auftauen, wobei sich 2 Schichten, eine schwerere hellgelbe und eine leichtere orangerote, bilden. 2 Stdn. später wird das Rohr geöffnet und überschüss.  $SO_2$  i. Vak. entfernt. Bei 83–85°/12 Torr lassen

<sup>20)</sup> Die Substanz enthielt geringe Mengen eines schwefelhaltigen Produktes, das sich durch Destillation nicht abtrennen ließ.

<sup>21)</sup> Der Stickstoffgehalt dieses Produktes nimmt bei wiederholter Destillation laufend ab. Nach 5maliger Destillation lag er bereits unter 1%.

<sup>22)</sup> P. B. BRINDLEY, W. GERRARD und M. F. LAPPERT, J. chem. Soc. [London] 1955, 2956.

sich 7.93 g (100% d. Th.)  $OS[N(CH_3)_2]_2$  abdestillieren (ber. N 20.57, gef. 19.81). *Tris(dimethylamino)-boroxol* (3.49 g, entspr. 85% d. Th.) geht zwischen 93 und 113°/12 Torr über. Redestillation liefert 3.01 g (73% d. Th.) reines Produkt vom Sdp.<sub>9</sub> 90°, Schmp. 63–64° (Lit.<sup>23)</sup>: Sdp.<sub>752</sub> 221°, Schmp. 64°).

$C_6H_{18}B_3N_3O_3$  (212.7) Ber. B 15.26 N 19.76 Gef. B 15.06 N 19.55

*Reaktion von BuHN—BBu<sub>2</sub> mit SO<sub>2</sub>*

a) Auf 5.92 g (30.0 mMol) BuHN—BBu<sub>2</sub> werden im Einschlußrohr 27.88 g (435.2 mMol) SO<sub>2</sub> kondensiert. Nach 16 Stdn. bei Raumtemperatur fällt beim Abkühlen aus der homogenen Phase ein kristalliner Niederschlag. Nach Öffnen des Gefäßes und Abziehen von SO<sub>2</sub> bei 1 Torr bleiben im Einschlußrohr 5.99 g der Kristalle zurück. In vorgeschalteten Fraktionierfallen sammeln sich bei –80° 0.6725 g gelbes Öl, bei –196° (nach Verjagen von SO<sub>2</sub>) weitere 0.2654 g Kondensat. Also werden insgesamt 1.01 g (15.8 mMol) SO<sub>2</sub> aufgenommen. Die bei Raumtemperatur unter Zers. schmelzenden Kristalle werden mit Äther aufgenommen. Nach Abdestillieren des Äthers gehen 2.48 g (12.6 mMol) BuHN—BBu<sub>2</sub> bei 61–63°/1 Torr über (ber. B 5.49, gef. 5.81; ber. Mol.-Gew. 197.2, gef. 221). Die zwischen 65 und 100°/1 Torr übergehende Fraktion ist blaßgelb und siedet bei der Redestillation bei 72°/1 Torr. Ausb. 1.08 g. Die Analyse deutet auf ein 1:1-Gemisch aus Bu<sub>2</sub>B—O—BBu<sub>2</sub> und BuHN—BBu<sub>2</sub> hin (ber. B 7.01, gef. 6.16, 6.45; ber. Mol.-Gew.  $463.2/2 = 231.6$ , gef. 231)<sup>24)</sup>.

b) 6.84 g (34.7 mMol) BuHN—BBu<sub>2</sub> werden in 25 ccm Petroläther (95°) gelöst und mit SO<sub>2</sub> umgesetzt. Eventuell in Petroläther unlösliches OS(NHBu)<sub>2</sub> fällt nicht aus<sup>25)</sup>. 43 stdg. Kochen unter Rückfluß führt zu einer goldgelben Lösung, die sich schließlich schwarzbraun färbt und mit gelben Öltröpfchen durchsetzt ist. Destillation i. Vak. liefert 4.74 g Öl vom Sdp.<sub>1</sub> 61–66°. Es verbleibt ein schwarzer, teeriger, B-, N- und S-haltiger Rückstand (1.21 g). Die Analyse ergibt für das letzte Drittel der bei der Redestillation anfallenden Fraktion (Sdp.<sub>1</sub> 68–70°) 6.90% B und 2.36% N (vgl. das unter a) angeführte Gemisch).

<sup>23)</sup> J. GOUBEAU und H. KELLER, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 1 [1951].

<sup>24)</sup> Eine destillative Trennung von Bu<sub>2</sub>B—O—BBu<sub>2</sub> (Sdp.<sub>12</sub> 136°) und BuHN—BBu<sub>2</sub> (Sdp.<sub>9</sub> 100–102°, Sdp.<sub>12</sub> 110–112°) sollte zwar möglich sein, ließ sich aber auch unter Anwendung einer guten kleinen Kolonne mit Kolonnenkopf nicht erreichen.

<sup>25)</sup> Vgl. das in Petroläther unlösliche O<sub>2</sub>S(NHBu)<sub>2</sub>, R. SOWADA, J. prakt. Chem. **20**, 310 [1963].