

# Methylester der ortho-Thioborsäure und der Mono- und Dibrom-Thioborsäure

VON J. GOUBEAU und H. W. WITTMER<sup>1)</sup>

(Mit 2 Abbildungen)

*Professor Gerhart Jander zum 60. Geburtstag gewidmet*

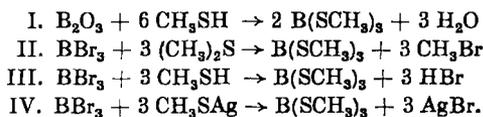
## Inhaltsübersicht

Die zunächst zur Darstellung des ortho-Thioborsäuremethylesters versuchte Umsetzung von Borhalogeniden mit Methylmercaptan führte in rascher Reaktion zu den Zwischenprodukten  $\text{Cl}_2\text{BSCH}_3$  bzw.  $\text{Br}_2\text{BSCH}_3$ . Diese stabilisieren sich durch Dimerisierung, so daß der weitere Ersatz der Haloegenatome durch die Sulfomethylgruppe nur sehr langsam sich vollzieht. Die Darstellung eines reinen Esters der o-Thioborsäure gelang durch die Umsetzung der Borhalogenide mit Blei- bzw. Silbermercaptid. Verschiedene physikalische Eigenschaften, darunter das RAMAN-Spektrum dieser Substanz, wurden gemessen. Das Zwischenprodukt  $\text{BrB}(\text{SCH}_3)_2$  konnte nicht rein gefaßt werden, da es im Gleichgewicht steht mit seinen Dismutationsprodukten  $(\text{Br}_2\text{BSCH}_3)_2$  und  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ .

## Einleitung

Vor kurzem war es uns gelungen<sup>2)</sup>, durch Reaktion von  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit verschiedenen Borverbindungen zu Boroxolverbindungen des Typus  $\text{B}_3\text{O}_3\text{X}_3$  mit guten Ausbeuten zu gelangen. Die Stabilität dieser Boroxolverbindungen erwies sich sehr stark abhängig vom Substituenten X. So konnten die Halogenverbindungen nicht rein gefaßt werden. Die  $\text{OCH}_3$ -Verbindung war bei Zimmertemperatur stabil, zersetzte sich jedoch beim Destillieren. Dagegen waren die  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Verbindungen stabil. Zur Vervollständigung dieser Reihe wollten wir auch die  $-\text{SCH}_3$ -Verbindung darstellen. Dazu benötigten wir als Ausgangssubstanz den Methylester der Ortho-Thioborsäure. Im folgenden berichten wir zunächst über die Darstellung und die Eigenschaften dieses Stoffes, der bisher noch nicht dargestellt wurde.

Die Darstellung von  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  ist nach folgenden Reaktionen denkbar:



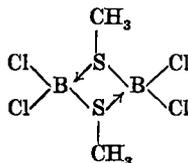
<sup>1)</sup> Vgl. Diplomarbeit H. W. WITTMER, Univers. Göttingen 1951.

<sup>2)</sup> J. GOUBEAU u. H. KELLER, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 1 (1951).

Vorversuche mit den Reaktionen I und II führten nicht zum Ziel. Bei I konnte trotz Zusatz von  $P_2O_5$  zum Reaktionsgemisch das eingesetzte Mercaptan quantitativ zurückgewonnen werden. Bei II bildete sich das primäre Anlagerungsprodukt  $BBr_3 \cdot S(CH_3)_2$ , das sich bis  $250^\circ$  als stabil erwies. Auf diesem Weg wäre evtl. durch Steigerung der Temperatur bzw. durch Variation der Halogene eine Reaktion zu erzwingen.

### Die Reaktion von Borhalogeniden mit Mercaptan

Über Reaktion III liegt eine kurze Bemerkung von WIBERG und SÜTTERLIN<sup>3)</sup> vor, wonach sich aus Bortribromid und Methylmercaptan eine Additionsverbindung  $BBr_3 \cdot SHCH_3$  bildet, die sich beim leichten Erwärmen unter HBr-Abspaltung zu  $Br_2BSCH_3$  umsetzt. Wir untersuchten zunächst die Umsetzung von Bortrichlorid mit Methylmercaptan. Dabei ergab sich ein Hinweis auf die Bildung eines primären Anlagerungsproduktes, das bei ungefähr  $-20^\circ$  schmolz, wobei gleichzeitig HCl-Entwicklung einsetzte. Trotz starker Variation der Versuchsbedingungen in bezug auf Temperatur und Druck und Anwendung eines hohen Überschusses an Methylmercaptan gelang es in keinem Fall mehr als ein Chloratom des Bortrichlorids durch die  $SCH_3$ -Gruppe zu ersetzen. Es resultierten in allen Fällen die bei  $72,7^\circ$  schmelzenden, farblosen Kristalle von  $Cl_2BSCH_3$ . Das im siedenden Benzol beobachtete Molekulargewicht dieser Verbindung entspricht genau dem Dimeren, so daß eine Viererringbildung wie bei zahlreichen anderen gemischten Borverbindungen anzunehmen ist:



Die Kristalle reagieren nur langsam mit Wasser und feuchter Luft unter Bildung von Mercaptan, Salzsäure und Borsäure und sind in Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff wenig löslich.

Nachdem beim Bortrichlorid die Reaktion bei der Stufe des Dichlorthioboresters stehen blieb, versuchen wir die analoge Reaktion mit Bortribromid. In Übereinstimmung mit WIBERG<sup>3)</sup> konnten wir eine bei  $-20^\circ$  schmelzende Anlagerungsverbindung feststellen. Einen indirekten Nachweis für diese Anlagerungsverbindung als Startreaktion der weiteren Umsetzung konnten wir durch Blockierung der freien Koordinationsstelle am Bortribromid mit Pyridin erbringen. Wurde auf dieses  $Br_3B \leftarrow NC_5H_5$  Methylmercaptan kondensiert, so konnte es quantitativ wieder ab-

<sup>3)</sup> E. WIBERG u. W. SÜTTERLIN, Z. anorg. allg. Chem. **202**, 44 (1931).

gezogen werden. Dagegen setzte ohne Pyridinzusatz nach dem Schmelzen der Anlagerungsverbindung bei ungefähr  $-10^\circ$  eine HBr-Entwicklung ein. Bei Zimmertemperatur reagiert ungefähr ein Mol  $\text{CH}_3\text{SH}$  mit einem Mol  $\text{BBr}_3$ . Mit guten Ausbeuten wurden farblose Kristalle vom *f.p.*  $112,3^\circ$  und der Fo. mel  $\text{Br}_2\text{BSCH}_3$  erhalten. Genau dasselbe Produkt wurde auch bei der Reaktion in Schwefelkohlenstoff-Lösung erhalten. Das Molekulargewicht wurde in siedendem Benzol zu 401 gegenüber einem theoretischen Wert für  $\text{Br}_2\text{BSCH}_3$  von 217,7 gemessen, entsprechend einer ungefähr 85proz. Dimerisierung.

Läßt man überschüssiges Mercaptan auf  $\text{BBr}_3$  bzw. auf  $\text{Br}_2\text{BSCH}_3$  bei höherer Temperatur und für lange Zeit einwirken, so geht im Gegensatz zum  $(\text{Cl}_2\text{BSCH}_3)_2$  die Reaktion über die Stufe  $\text{Br}_2\text{BSCH}_3$  hinaus. Auffallend ist hierbei aber die geringe Geschwindigkeit der weiteren Umsetzung. Es gelang in keinem Fall, die reine Verbindung  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  zu erhalten im Gegensatz zu der ganz glatten Umsetzung von Alkoholen mit Bortrichlorid und -Bromid zu den Estern der Borsäure<sup>4)</sup>. Offenbar liegt bei der Stufe  $\text{BBr}_2(\text{SCH}_3)$  und noch stärker bei  $\text{BCl}_2\text{SCH}_3$  eine Reaktionshemmung vor, die in der weitgehenden Dimerisierung dieser Verbindungen liegt. In den dimeren Verbindungen ist die vierte Koordinationsstelle besetzt, so daß sich kein Mercaptan anlagern kann. Da erst durch die Anlagerung die SH-Bindung gelockert wird, liegen keine reaktionsfähigen  $\text{CH}_3\text{SH}$ -Molekeln vor und die Reaktion kommt zum Stillstand. Die langsame Reaktion des Bromproduktes läßt sich am einfachsten mit der nicht vollständigen Dimerisierung erklären, die sich auch bei der Molekulargewichtsbestimmung äußert, bei der sich für das Chlorid eine 100proz., dagegen beim Bromid unter sonst gleichen Bedingungen eine 85proz. Dimerisierung ergibt.

Als nächste Zwischenstufe ist die Verbindung  $\text{BrB}(\text{SCH}_3)_2$  zu erwarten. Im Gegensatz zu dem Dibromthioborsäurester ist diese Verbindung nicht stabil. Es wurden im Laufe unserer Versuche mehrere Flüssigkeiten erhalten, deren Analysenwerte recht gut auf diese Verbindung passen, wie  $5_{\text{I}}$ ,  $6_{\text{I}}$ ,  $6_{\text{IV}}$ . (Siehe Versuchsteil.) Es muß aber betont werden, daß weder bei den Normaldruck-, noch bei den Hochvakuumdestillationen ein Haltepunkt in der Siedekurve sich bemerkbar machte. Nach allen unseren Ergebnissen ist es wahrscheinlich, daß in einer Flüssigkeit der Zusammensetzung  $\text{BrB}(\text{SCH}_3)_2$  folgendes Gleichgewicht vorliegt:



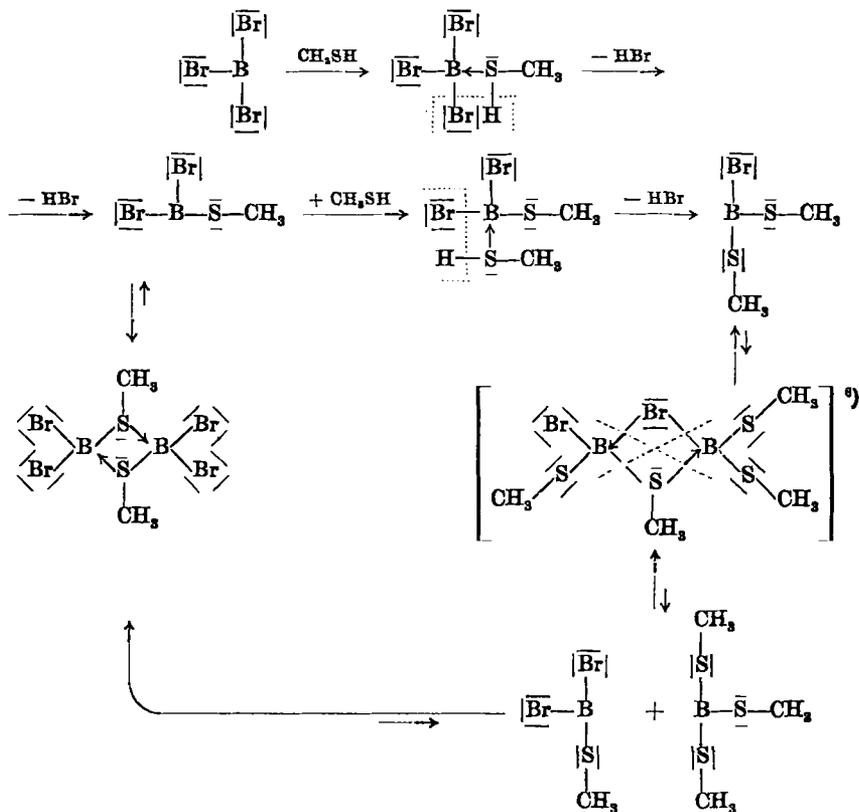
Dafür spricht die allmähliche Abscheidung von  $(\text{Br}_2\text{BSCH}_3)_2$  aus derartigen Flüssigkeiten nach der Destillation, aber auch das Raman-

<sup>4)</sup> E. WIBERG u. W. SÜTTERLIN, Z. anorg. allg. Chem. **202**, 1 (1931).

spektrum einer solchen FLORE, in der die stärksten Linien des  $B(SCH_3)_3$  beobachtbar sind. Aus den Intensitäten der Linien läßt sich ein ungefähres Verhältnis  $BrB(SCH_3)_2 : B(SCH_3)_3 = 5:1$  ableiten. Dies ist in Übereinstimmung mit dem analogen Verhalten von  $FB(OCH_3)_2$ <sup>5)</sup>, das auch nicht rein dargestellt werden konnte, und gleichermaßen dismutiert.

Schließlich wurde versucht, aus den erhaltenen bromärmeren Produkten das reine  $B(SCH_3)_3$  darzustellen. Dies gelang weder durch fraktionierte Destillation unter Normaldruck, noch durch fraktionierte Destillation bzw. Kondensation. Über ein 75proz. Produkt kamen wir nicht hinaus. Eine Darstellung auf diesem Wege wäre wohl prinzipiell möglich, aber nur unter einem großen Aufwand von Zeit und durch wiederholte Einwirkung von  $CH_3SH$ .

Zusammenfassend läßt sich der Reaktionsverlauf zwischen  $CH_3SH$  und  $BBr_3$  folgendermaßen darstellen:



<sup>5)</sup> J. GOUBEAU u. K. E. LÖCKE, Liebigs Ann. Chem. 575, 37 (1951).

<sup>6)</sup> Siehe S. 20.

## Die Reaktion von Borhalogeniden mit Mercaptiden

Um in rascher Weise zum ortho-Thioborsäureester zu gelangen, versuchten wir die Umsetzung der Borhalogenide mit Metallmercaptiden. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen erfolgte mit den Blei- und Silbersalzen eine rasche Reaktion, nicht aber mit den Alkalisalzen<sup>7)</sup>. Durch mehrstündiges Kochen von Bortribromid in benzolischer Lösung mit einem Überschuß von Silber- bzw. Bleimercaptid gelang die Darstellung von  $B(SCH_3)_3$  ohne besondere Schwierigkeiten und mit guter Ausbeute. In gleicher Weise konnten auf diese Art alle Zwischenprodukte der Umsetzung von Bortribromid mit Mercaptan in  $B(SCH_3)_3$  überführt werden.

### Eigenschaften von $B(SCH_3)_3$

$B(SCH_3)_3$  ist eine bei  $+3,2^\circ$  erstarrende und bei  $218,2^\circ$  unzersetzt destillierende, farblose Flüssigkeit. In Benzol löst es sich monomer. Auch die normale Trouton-Konstante von 21,8 spricht für die monomere Form in Übereinstimmung mit allen Borverbindungen gleicher Substituenten. Außer in Benzol ist es in Äther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht löslich. Mit Wasser und Alkohol erfolgt lebhafte Reaktion unter Bildung von Mercaptan und Borsäure bzw. Borestern. Längere Belichtung mit der violetten Quecksilberlinie 4046 Å hat Zersetzung zur Folge.

### Die Raman-Spektren von $B(SCH_3)_3$ und $BrB(SCH_3)_2$

Da es sich bei  $B(SCH_3)_3$  um eine 16-atomige Molekel mit 42 möglichen Schwingungen handelt, so müssen bei den modellmäßigen Betrachtungen möglichst einfache Annahmen gemacht werden. Deshalb soll zunächst nur das Gerüst  $BS_3C_3$  betrachtet werden mit 15 möglichen Schwingungen. Wie bei allen Borverbindungen kann die Gruppe  $BS_3$  als eben mit einer dreizähligen Achse angenommen werden. Da um die B—S-Bindungen freie Drehbarkeit in Betracht gezogen werden muß, so sind für die C-Atome sehr viele Lagen möglich. Auch hier soll zunächst die höchstsymmetrische ebene Form diskutiert werden, die aus den Schwingungsbildern der Abb. 1 ersichtlich wird.

<sup>6)</sup> Dieses Zwischenprodukt ist nicht nachgewiesen und kann nur kurzlebig sein. (Vgl. J. GOUBEAU u. R. RICHTER, Staatsexamensarbeit R. RICHTER, Göttingen.) Es bedeutet einen gewissen Widerspruch, daß bei dieser Verbindung Bromatome als Brückenatome mit herangezogen werden müssen. Wie jedoch später ausgeführt wird, liegt im  $BrB(SCH_3)_2$  eine B—S-Bindung höherer Ordnung vor, so daß die Elektronen des Schwefels stärker beansprucht sind und damit eine Anlagerung über das Brom verständlich wird.

<sup>7)</sup> L. BIRCKENBACH u. J. GOUBEAU, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1420 (1934).

Dieses Modell gehört zur Symmetrieklasse  $C_{3h}$  mit einer Symmetrieebene (Papierebene) und einer dreizähligen Achse. Nach den Abzählvorschriften können an Schwingungen auftreten:

	z	$C_3^z$	RE	UR	Zahl der Schwingungen
A'	s	s	p	ia	3
A''	as	s	v	$m_z$	2
E'	s	e	dp	m	4
E''	as	e	dp	ia	1

Demnach sind im Raman-Spektrum 8 Schwingungen des Gerüsts aktiv; dazu kommen noch mindestens 5 innere Schwingungen der  $CH_3$ -Gruppe, so daß 13 Linien zu erwarten sind. Jede Verringerung der

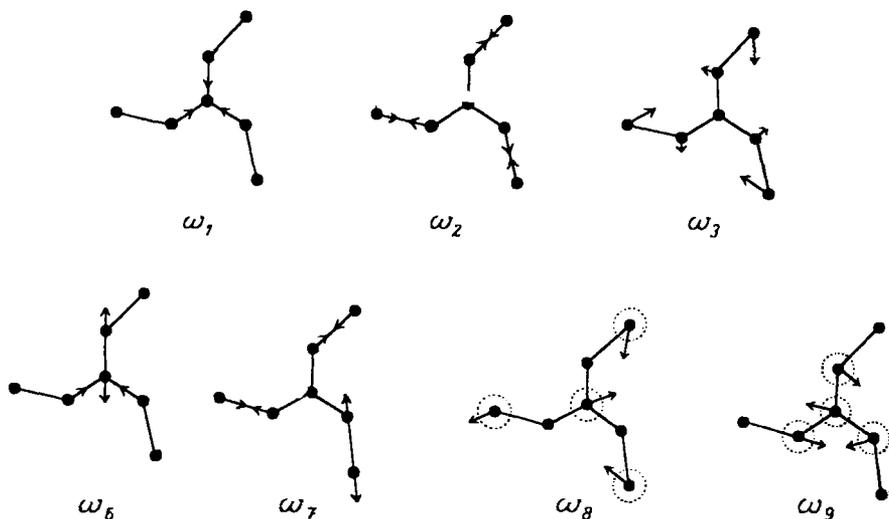


Abb. 1. Schwingungsbilder des Gerüsts  $BS_3C_3$

Symmetrie bedingt eine Aufhebung der Entartung und damit eine Vermehrung der Linien. In dem sehr guten Spektrum wurden 15 Linien gemessen, davon 5 sehr schwach (Intensität 0). Von diesen dürfen 2 der hohen  $\nu_{CH}$  ( $2835$  und  $2878\text{ cm}^{-1}$ ) als Ober- und Kombinationstöne aufgefaßt werden, da nur zwei zu erwarten sind. Damit beträgt die Zahl der beobachteten Grundschwingungen höchstens 13, und sie entspricht damit den Erwartungen für die ebene, hochsymmetrische Molekel.

Die drei totalsymmetrischen Schwingungen ( $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ ) der Klasse A' lassen sich durch die Schwingungsbilder Abb. 1 darstellen. Soweit es

sich um Valenzschwingungen handelt, zeichnen sie sich durch hohe Intensität aus.  $\omega_1$  als symmetrische  $BS_3$ -Schwingung liegt bei 430,  $\omega_2$  als C—S-Schwingung bei 705 und  $\omega_3$  als Winkelschwingung B—S—C wird bei  $235\text{ cm}^{-1}$  angenommen. Der Vergleich mit den Spektren von  $BCl_3$ ,  $CH_3SH$  bzw.  $(CH_3)_2S$  zeigt die Richtigkeit dieser Zuordnung (Abb. 2). In Anlehnung an diese Spektren lassen sich die entarteten Schwingungen folgenden Linien zuordnen:  $\omega_6$  die asymmetrische  $BS_3$ -Schwingung 984,  $\omega_7$  die asymmetrische C—S-Schwingung 705,  $\omega_8$  die asymmetrische

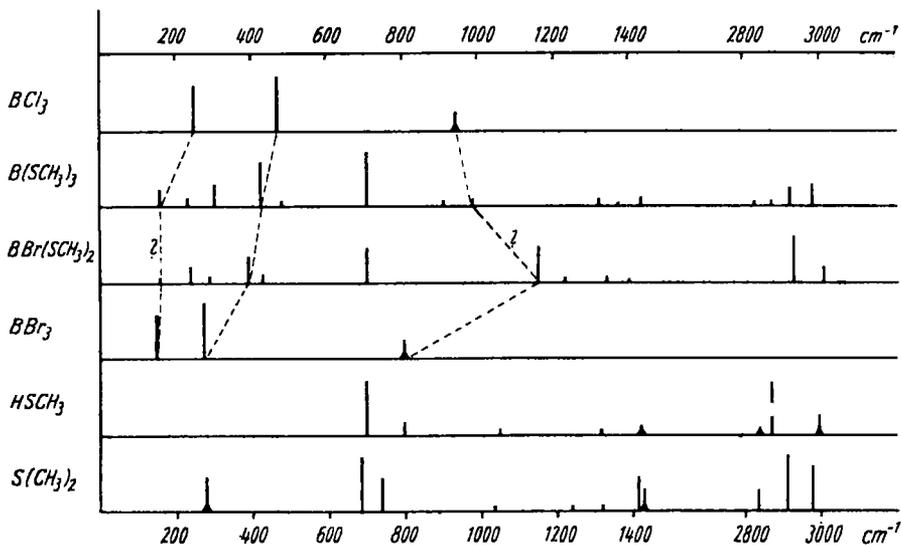


Abb. 2. Vergleich der Spektren verschiedener Borverbindungen und Schwefelverbindungen

BSC-Deformationsschwingung  $305\text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_9$  die S—B—S-Deformationsschwingung  $162\text{ cm}^{-1}$ . Die Entartung von symmetrischer und antisymmetrischer C—S-Schwingung ist charakteristisch für Schwefelverbindungen, wie auch das Spektrum des  $(CH_3)_2S$  zeigt, und dürfte mit dem nahe an  $90^\circ$  gelegenen Valenzwinkel am Schwefel zusammenhängen. Die Schwingung  $\omega_{10}$  der Klasse E ist nur mit sehr geringer Intensität zu erwarten. Es ist sehr fraglich, ob sie der äußerst schwachen Linie  $481\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen ist.

Diesen Grundschwingungen des Gerüsts überlagern sich die inneren Schwingungen der  $CH_3$ -Gruppe, die in guter Übereinstimmung mit den Spektren von  $CH_3SH$  und  $(CH_3)_2S$  bei  $2925$  ( $\nu_s$ ),  $2998$  ( $\nu_{as}$ ),  $1427$  ( $\delta_{as}$ ) und  $1317$  ( $\delta_s$ ) gefunden werden. Die Methylknick-Schwingung kann der

fragwürdigen Linie 906 oder eventuell 1100 im zweiten Spektrum zugeordnet werden.

Mit Ausnahme der sehr schwachen Linien 1367 (0), 2835 (0) und 2878 (0) lassen sich damit alle Linien zwanglos erklären. Diese Übereinstimmung mit den Erwartungen spricht stark für das angenommene Modell. Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen, eine Abschätzung der B—S-Bindekräfte durchzuführen, wenn dies auch bei der Kompliziertheit der Molekel nur näherungsweise möglich ist. Benutzt man die Frequenzformeln von ANDERSON und Mitarbeitern<sup>8)</sup> für das  $BX_3$ -Modell, so ist eine Schwierigkeit die Masse, die für die  $SCH_3$ -Gruppe einzusetzen ist. Auf Grund aller Erfahrungen kommt wegen der Winkelung nur ein sehr geringer Massenanteil der  $CH_3$ -Gruppe zusätzlich in Frage. Deshalb wurden Massen von 32—35 berücksichtigt. Als Frequenzen von  $BS_3$  sind in Rechnung zu setzen 162, 430 und  $984\text{ cm}^{-1}$ . Während die beiden Valenzfrequenzen ohne große Bedenken eingesetzt werden können, muß bei der niederen Frequenz berücksichtigt werden, daß sie infolge der Nähe von  $\omega_8 = 305$  durch Resonanzabstoßung erniedrigt ist. Wir haben deshalb die Rechnung mit höheren Werten ( $200$  bzw.  $235\text{ cm}^{-1}$ ) durchgeführt. Unter Berücksichtigung dieser Variationen ergibt sich für

$$\begin{aligned} K_{BS} &= 3,12-3,30 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm} \\ K_{BS/BS} &= 0,13-0,33 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm} \\ K_{BSC} &= 0,14-0,26 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm.} \end{aligned}$$

Der für  $K_{BS}$  gefundene Wert von  $3,2 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$  ist sehr plausibel. Er ist gleich der Bindekraft  $K_{CS} = 3,2$  und der von  $K_{BCl} = 3,30$ . Aus der BADGER-Gleichung errechnet sich der Abstand B—S zu  $1,72\text{ \AA}$ , ein Wert, der wesentlich unter der Summe der Radien einer Einfachbindung  $1,92\text{ \AA}$  liegt, und sich schon stark der Radiensumme für eine Doppelbindung  $1,70\text{ \AA}$  nähert, in Übereinstimmung mit allen anderen Borverbindungen, so daß die Annahme einer höheren Bindungsordnung im  $B(SCH_3)_3$  gerechtfertigt erscheint. Es muß jedoch darauf verwiesen werden, daß auch bei  $K_{CS}$  die BADGER-Regel nicht genau stimmt.

Eine gewisse Kontrolle für die Brauchbarkeit der Bindekräfte erlauben die Berechnungen der A-Gerütschwingungen der Gesamtmolekel mit Hilfe der Frequenzgleichungen für ein gewinkeltes Dreimassenmodell B—S—C. Mit den eben angegebenen Bindekräften  $K_{BS} = 3,15$ ,  $K_{CS} = 3,2$  und  $K_{BSC} = 0,23$ ,  $\alpha = 107^\circ$  errechnen sich als Frequenzen  $185$ ,  $425$ ,  $738\text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $235$ ,  $430$  und  $705\text{ cm}^{-1}$ . Außer dem Spektrum von  $B(SCH_3)_3$  wurden noch die Spektren zweier

<sup>8)</sup> TH. F. ANDERSON, E. N. LASSETTE, DON M. YOST, J. chem. Physics 4, 703 (1936).

Tabelle 1  
RAMAN-Spektren von  $B(SCH_3)_3$  und einigen Zwischenprodukten

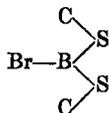
	$BCl_3$	$B(SCH_3)_3$	12,86% Br	42,99% Br	$BBr_3$
$\omega_{3,5}$	253 (8)	162 (3) 235 (2) 305 (4)	162 (6) 237 (6) 303 (6)	[163 (0)] 244 (3) 295 (1)	151 (8) $\omega_{3,5}$ 279(10) $\omega_1$ (372) $\omega_6$
$\omega_1$	471(10)	430(18)	394 (5) 430(10)	392 (5) [430 (1)]	
$\omega_6$	[451]	481 (0) 705 (9) 906 (0)	706(10)	703 (6)	
$\omega_{2,4}$	946 (3)	984 (1)	995 (2) 1100 (0) 1158 (3) 1227(00) 1317 (2) 1367 (0)	1159 (6) 1227 (0) 1333 (0) 1396 (0)	806 (3b) $\omega_{2,4}$
		1427 (2) 2835 (0) 2878 (0) 2925 (5) 2998 (4)	1420 (5) 2832 (1) 2870 (2) 2927 (6) 3001 (4)	2930 (8) 3004 (3)	

Proben mit 13% und mit 43% Br aufgenommen, von denen die letzte ziemlich genau der Substanz  $BrB(SCH_3)_2$  entspricht. Hierbei handelt es sich um den Nachweis der Substanz  $BrB(SCH_3)_2$  und die Klärung der Frage, ob diese Substanz ebenso wie  $Br_2BSCH_3$  dimerisiert.

Während in der ersten Probe nur einige Linien zu den Linien des  $B(SCH_3)_3$  hinzukommen, wie 394 (5), 1100 (0), 1158 (3), 1227 (00) und 1343 (1), sind in der zweiten Probe die starken Linien des  $B(SCH_3)_3$  nahezu vollständig verschwunden, wie 163 (0), 295 (1) und besonders 430 (1). Wenn ein gleichteiliges Gemisch  $Br_2BSCH_3 + B(SCH_3)_3$  vorliegen würde, so müßten die Intensitäten der beiden Stoffe nahezu gleich sein, da aber die sehr starken  $B(SCH_3)_3$ -Linien nahezu vollständig verschwunden sind, so kann daraus auf die Anwesenheit von  $BrB(SCH_3)_2$  geschlossen werden, allerdings im Gleichgewicht mit  $B(SCH_3)_3$  und  $(Br_2BSCH_3)_2$ , wobei das Gleichgewicht durch die kristalline Ausscheidung von  $(Br_2BSCH_3)_2$  gestört werden kann.

Das sehr linienarme Spektrum von  $BrB(SCH_3)_2$ , das sicher nicht vollständig ist, läßt vermuten, daß diese Verbindung im Gegensatz zum

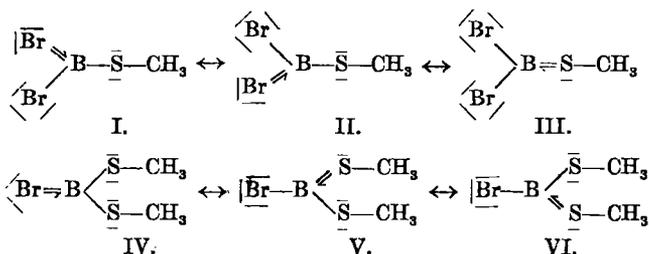
Dibromprodukt nicht dimer ist. Nimmt man auch hier wieder die höchstmögliche Symmetrie an, so liegt das gesamte Gerüst in der Papier-



ebene, wie nebenstehende Formel zeigt: Dieses Molekül besitzt die Symmetrie  $C_{2v}$  mit 12 Schwingungen, denen sich noch die Schwingungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe überlagern, für die die Frequenzen in ähnlicher Lage wie bei allen  $-\text{S}-\text{CH}_3$ -Verbindungen zu erwarten sind. Weiterhin ist es nicht verwunderlich, daß die  $\nu_{\text{CS}}$  und  $\delta_{\text{BSC}}$ -Frequenzen nahezu unverändert sich bei 244 und  $703\text{ cm}^{-1}$  finden, eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Zuordnung. Die neue starke Linie bei 392 (5) liegt als symmetrische Schwingung der  $\text{BrBS}_2$ -Gruppe erwartungsgemäß etwa in  $\frac{1}{3}$  des Abstandes zwischen den Schwingungen von  $\text{BS}_3$  (430) und  $\text{BBr}_3$  (279). Etwas unverständlich ist die hohe starke Frequenz bei  $1159\text{ cm}^{-1}$ , die für die asymmetrische  $\text{BS}_2$ -Schwingung gegenüber dem  $\text{BS}_3$  (984) zu hoch liegt und auf eine Verstärkung der Bindekräfte  $K_{\text{BS}}$  hinweisen würde.

### Die Polymerisation der Borverbindungen

Hinzuweisen ist auf die Tatsache<sup>1</sup>, daß  $\text{Br}_2\text{BSCH}_3$  sehr stark zur Dimerisierung neigt, im Gegensatz zum Monobromprodukt, das aller Wahrscheinlichkeit nach monomer vorliegt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Befunden beim  $\text{BF}_2\text{OCH}_3$  und beim  $\text{BF}(\text{OCH}_3)_2$ <sup>5</sup>). Ebenso wie dort kann dies mit den verschiedenen mesomeren Formen erklärt werden. Nimmt man bei den Borverbindungen die Bildung von Doppelbindungen an, so können folgende Formen für die beiden Substanzen angenommen werden:



Von diesen beiden Formen sind I und II gleichwertig und gegenüber III stark benachteiligt, da das freie Elektronenpaar am S leichter verschieblich ist als am Br, was sich auch im Unterschied der Elektronegativitätswerte für beide Elemente ausdrückt, die durch die  $\text{CH}_3$

Gruppe am Schwefel noch verstärkt werden. Es kann demnach schematisch bis zur Ausbildung einer B—S-Doppelbindung kommen, wenn man annimmt, daß I und II an der Mesomerie überhaupt nicht beteiligt sind. Daß der Unterschied der Elektronegativitäten für die Polymerisation von Bedeutung ist, zeigt der Unterschied von  $\text{Cl}_2\text{BSCH}_3$  und  $\text{Br}_2\text{BSCH}_3$ . Beim ersteren mit dem größeren Unterschied von 0,5 in den Elektronegativitäten ergibt das Molekulargewicht genau den Wert des Dimeren, während beim Bromprodukt mit 0,3 nach dem Molekulargewicht nur ungefähr 85proz. Dimerisierung vorliegt. Dieser Unterschied ist auch der Grund für das geänderte reaktive Verhalten der Bromverbindung, bei der es mit  $\text{CH}_3\text{SH}$  gelang, mehr als ein Bromatom zur Reaktion zu bringen.

Im  $\text{BrB}(\text{SCH}_3)_2$  sind die Formen V und VI gleichwertig und aus den gleichen Gründen wie oben gegenüber IV bevorzugt. Die Mesomerie von V und VI führt aber höchstens zu einer  $1\frac{1}{2}$ -fachen Bindung zwischen Schwefel und Bor. Nun hat sich bei allen bisherigen Versuchen an gemischten Borverbindungen gezeigt, daß derartige Doppelbindungen meistens nur bis zu einem bestimmten Prozentsatz stabil sind. Wird dieser überschritten, so tritt Ringbildung ein. Auch bei diesen beiden Stoffen kann angenommen werden, daß die instabile B—S-Doppelbindung sich durch Dimerisation stabilisiert, während die B—S- $1\frac{1}{2}$ -fach-Bindung noch gerade stabil ist. Als Hinweis für eine erhöhte B—S-Bindekraft im  $\text{BrB}(\text{SCH}_3)_2$  kann auf die starke Linie  $1158\text{ cm}^{-1}$  verwiesen werden. Eine gewisse Instabilität auch dieser Verbindung mit  $1\frac{1}{2}$  B—S-Bindungen äußert sich jedoch in der Dismutation in das dimere  $\text{Br}_2\text{B}(\text{SCH}_3)$  mit B—S-Einfachbindungen und in  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ . Dieses selbst zeigt keinerlei Neigung zur Polymerisation, da hier aus den gleichen Gründen höchstens  $1\frac{1}{3}$ -B—S-Bindungen auftreten können. Diese Instabilität der höheren Bindungsordnungen ist durch die Abstandsverringerung hervorgerufen, die eine verstärkte Abstoßung der inneren Elektronenschalen zur Folge hat.

Damit sind die Ergebnisse an den gemischten Halogenthio-borestern in völliger Übereinstimmung mit den Beobachtungen an den Fluor- und Chlor-Borsäureestern<sup>5)</sup>. Interessant ist das Verhalten der Jod-thio-borsäureester, da für diese, ähnlich wie bei den Chlorborsäureestern, keine Polymerisation zu erwarten ist wegen der Gleichheit der Elektronegativitäten von J und  $\text{SCH}_3$ .

### Experimentelles

#### Darstellung der Ausgangssubstanzen

Bortrichlorid und Bortribromid wurden nach GAMBLE, GILMONT und STIFF<sup>5)</sup> durch Erhitzen eines Gemisches von  $\text{AlCl}_3$  bzw.  $\text{AlBr}_3$  und  $\text{KBF}_4$  in den Verhältnissen

<sup>5)</sup> E. L. GAMBLE, P. GILMONT u. J. F. STIFF, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1257 (1940).

1:1,5 auf 180° erhalten. Die Produkte konnten nach Schütteln mit Quecksilber und anschließender Fraktionierung zu den Umsetzungen benutzt werden. Die Ausbeuten an Borhalogeniden sind nicht sehr gut,  $\text{BCl}_3$  bei 50%,  $\text{BBr}_3$  knapp 30%. Die Darstellungsmethode hat aber den Vorteil der Einfachheit.

Die Darstellung von Methylmercaptan erfolgte im wesentlichen nach KLASON<sup>10</sup>) und ging über das Kaliumsalz, durch Erwärmen von KSH mit Na-methylsulfonat erhalten, aus dem das Mercaptan mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Freiheit gesetzt wurde. Die sorgfältige Trocknung erfolgte mit  $\text{CaCl}_2$ . In analoger Weise wurde aus  $\text{K}_2\text{S}$  der Thioäther erhalten.

Das Blei- bzw. Silber-Salz des Methylmercaptans wurde durch Einleiten von Mercaptan in eine Bleiacetat-Lösung (38 g/l) bzw. Silbernitrat-Lösung (3 g/l unter Zusatz von Ammoniumacetat) gefällt. Die Salze wurden abfiltriert, wobei sich das gelbe Silber-salz als schwer filtrierbar erwies, ausgewaschen und bei 110° getrocknet.

Reines  $\text{KSCH}_3$  wurde durch die Reaktion einer absolut ätherischen Lösung von  $\text{CH}_3\text{SH}$  mit metallischem Kalium in Drahtform erhalten. Das gebildete Kaliumsalz fiel als weißes Pulver zu Boden, wurde mit Äther gewaschen und nach dem Abnutschen im Vakuum-Exsikkator getrocknet.

Bei der Analyse der erhaltenen Produkte begnügten wir uns in der Mehrzahl der Fälle mit einer Schwefel- und Halogenbestimmung. Um beide Bestimmungen rasch durchführen zu können, oxydierten wir die Substanz in einer Nickelbombe mit Natriumperoxyd nach den von WURZSCHMITT<sup>11</sup>) angegebenen Vorschriften. Wegen der leichten Hydrolyse an feuchter Luft wurden die Reaktionsprodukte in Kölbchen aus Phosphatglas der B.A.S.F. Ludwigshafen eingesaugt und eingeschmolzen<sup>12</sup>). Die Aufschlüsse wurden gelöst, filtriert und in einem Meßkolben von 250  $\text{cm}^3$  aufgefüllt. Der Schwefel wurde als  $\text{BaSO}_4$  gravimetrisch bestimmt, die Halogene potentiometrisch mit ungefähr  $n/10$   $\text{AgNO}_3$  ( $f = 0,997$ ) titriert. C und H wurden in üblicher Weise durch Mikroverbrennung bestimmt.

## Vorversuche

1. In einem Bombenrohr wurde auf 1,2 g  $\text{B}_2\text{O}_3$  und 10 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  8,3 ml  $\text{CH}_3\text{SH}$  kondensiert, abgeschmolzen und 5 Stunden auf 100° erwärmt. Das gesamte  $\text{CH}_3\text{SH}$  konnte wiedererhalten werden.

2. In gleicher Weise wurden in ein Bombenrohr 3,2 ml  $\text{BBr}_3$  und 10 ml  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  (1:4) zusammenkondensiert und abgeschmolzen. Nach dem Auftauen trat lebhafte Reaktion ein unter Bildung weißer, prächtiger Kristalle. Daraufhin wurde das Bombenrohr 9,5 Stunden auf 150°, 8 Stunden auf 200° und schließlich 4 Stunden auf 250° erhitzt. Nach jedesmaligem Abkühlen bildeten sich dieselben Kristalle zurück. Es konnten 7,5 ml  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  zurückgewonnen werden, dagegen kein Methylbromid. Für die im Bombenrohr zurückgebliebenen weißen Kristalle ergibt sich demnach ein Verhältnis  $\text{BBr}_3:(\text{CH}_3)_2\text{S} = 1:1$ .

## Umsetzung von Bortrichlorid mit Methylmercaptan

1. 5,0 ml  $\text{BCl}_3$  und 10,1 ml  $\text{CH}_3\text{SH}$  (1:3) wurden aus den Vorratsgefäßen nach Zwischenkondensation in Meßgefäßen in einem Reaktionsgefäß bei  $-190^\circ$  zusammen-

<sup>10</sup>) P. KLASON, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 3409 (1887).

<sup>11</sup>) Vgl. B. WURZSCHMITT, Chem.-Ztg. 74, 356 (1949) u. B. WURZSCHMITT u. W. ZIMMERMANN, Fortschr. chem. Forschg. 1, 485 (1950).

<sup>12</sup>) Für die freundliche Überlassung der Glasproben danken wir der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik Ludwigshafen.

kondensiert. Es bildete sich in der Flüssigkeit ein weißer Bodenkörper. Das Gemisch wurde 15 Stunden auf  $-50^{\circ}$  gehalten, wobei eine mäßige Entwicklung von HCl eintrat. Schließlich wurde bei  $35-40^{\circ}$  6,5 ml nicht umgesetztes Merkaptan abdestilliert, also ungefähr  $2/3$  der eingesetzten Menge. Beim Abpumpen der letzten Anteile Mercaptan im Vakuum bei etwas höherer Temperatur erstarrte das zurückgebliebene orangegelbe Öl plötzlich. Der Fp. der Kristalle wurde mit  $72,7^{\circ}$  bestimmt.

Einwaage 0,2944 g: 210,7 mg  $\text{BaSO}_4$ , 24,57% S  
9,04  $\text{cm}^3$  n/10  $\text{AgNO}_3$ , 54,40% Cl

Einwaage 0,2764 g: 198,7 mg  $\text{BaSO}_4$ , 24,68% S  
8,50  $\text{cm}^3$  n/10  $\text{AgNO}_3$ , 54,49% Cl

$\text{BCl}_2\text{SCH}_3$ : 24,89% S, 55,05% Cl.

2. Zu 15 ml  $\text{BCl}_3$  wurden 75 ml  $\text{CH}_3\text{SH}$  (1:7,5) in der gleichen Weise und unter denselben Erscheinungen kondensiert. Die primäre feste Verbindung schmolz bei etwa  $-20^{\circ}$ . Um die Umsetzung weiterzutreiben, wurde nun das Gemisch bei etwa  $30-40^{\circ}$  6 Stunden unter Rückfluß behandelt mit einer Kühltemperatur von  $-30^{\circ}$ . Dabei farbte sich die Flüssigkeit gelb. Danach konnten 60 ml überschüssiges  $\text{CH}_3\text{SH}$  abdestilliert werden, so daß auch in diesem Fall nur eine Reaktion im ungefähren Verhältnis 1:1 stattgefunden hatte. Das Reaktionsprodukt konnte bei 25 Torr zwischen  $50,5$  und  $53^{\circ}$  als farblose Flüssigkeit destilliert werden, die nach einiger Zeit erstarrte (Fp.  $72,7^{\circ}$ ).

Einwaage 0,3332 g: 118,0, 117,1 mg  $\text{BaSO}_4$ ,  
24,32, 24,13% S  
10,17, 10,19  $\text{cm}^3$  n/10  $\text{AgNO}_3$ , 54,08, 54,19% Cl.

3. Um eine weitergehende Umsetzung zu erzwingen, wurden 9,5 ml  $\text{BCl}_3$  mit 20 ml  $\text{CH}_3\text{SH}$  (1:3) in einem Bombenrohr zusammenkondensiert, abgeschmolzen, zunächst mehrere Tage bei Zimmertemperatur und dann 24 Stunden auf  $40-50^{\circ}$  erwärmt. Nach dem Öffnen konnte wiederum  $2/3$  (13 ml)  $\text{CH}_3\text{SH}$  abdestilliert werden. Das bei 32 Torr und  $55^{\circ}$  übergehende Reaktionsprodukt kristallisierte nach einiger Zeit in langen Spießen und war mit den Reaktionsprodukten der vorhergehenden Versuche identisch.

Von den Reaktionsprodukten wurden auch die Molgewichte durch Siedepunkterhöhung in Benzol (je 13,18 g) ermittelt:

Einwaage 0,1117 g, Kp.  $0,085^{\circ}$ , Molgewicht 264;  
Einwaage 0,2350 g, Kp.  $0,165^{\circ}$ , Molgewicht 286;  
Einwaage 0,1892 g, Kp.  $0,150^{\circ}$ , Molgewicht 253;  
Einwaage 0,1937 g, Kp.  $0,162^{\circ}$ , Molgewicht 231;  
Molgewicht mittel:  $258 \pm 16$ ;  $\text{Cl}_2\text{BSCH}_3 = 128,8$ ,  $(\text{Cl}_2\text{BSCH}_3)_2 = 257,6$ .

### Umsetzung von Bortribromid mit Methylmercaptan

1. In zwei sehr ähnlichen Versuchen wurden 7 ml  $\text{BBr}_3$  und 30 ml  $\text{CH}_3\text{SH}$  (7,4:1) zusammenkondensiert und 1 Stunde bzw. 2 Tage bei  $0^{\circ}$  gehalten. An der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bildete sich ein ungefähr bei  $-20^{\circ}$  schmelzendes Kristallinat. Das leicht flüchtige, nicht umgesetzte  $\text{CH}_3\text{SH}$  wurde bei  $40-50^{\circ}$  abdestilliert, das Reaktionsprodukt wurde bei 17 Torr zwischen  $70$  und  $80^{\circ}$  bzw. bei 8 Torr bei  $71-73^{\circ}$  überdestilliert, als eine farblose Flüssigkeit, die nach eintägigem Stehen auskristallisierte.

Einwaage 0,3247 g: 133,8 mg  $\text{BaSO}_4$ , 14,15% S; 5,86  $\text{cm}^3$  n/10  $\text{AgNO}_3$ , 71,90% Br.  
 $\text{Br}_2\text{BSCH}_3$  14,73% S, 73,20% Br.

2. Es wurden 15 ml  $\text{BBr}_3$  mit 70 ml  $\text{CH}_3\text{SH}$  (1:8) 6 Stunden bzw. 17 ml  $\text{BBr}_3$  und 60 ml  $\text{CH}_3\text{SH}$  (1:6) 42 Stunden bzw. 17 ml  $\text{BBr}_3$  und 70 ml  $\text{CH}_3\text{SH}$  (1:7) 40 Stunden auf

30–40° mit einer Rückflußkühlung von –35° erwärmt. Der Umsatz machte sich durch HBr-Entwicklung bemerkbar. Nachdem das überschüssige  $\text{CH}_3\text{SH}$  entfernt worden war, wurde das Reaktionsprodukt (20 bzw. 22,5, 25 ml eines gelben Öles) bei 11 Torr und 75–89° bzw. 11 Torr bei 60–68° bzw. 12 Torr zwischen 60–68° überdestilliert. Der Hauptlauf des ersten Versuches wurde in zwei Fraktionen bei 11 Torr von 70–78° und von 78–87° getrennt. Die Analyse der zweiten Fraktion ergab folgende Werte: Einwaage 0,3271:326,4 mg  $\text{BaSO}_4$ , 54,44% S, 2,1  $\text{cm}^3$  n/10  $\text{AgNO}_3$ , 12,82% Br.

3. 16 ml  $\text{BBr}_3$  und 45 ml  $\text{CH}_3\text{SH}$  (1:5) wurden unter denselben Bedingungen so lange am Rückfluß gekocht, bis keine HBr-Nebel mehr aus dem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr entweichen. Dabei konnte die Wasserbadtemperatur auf 60° gesteigert werden. Nach Entfernen des überschüssigen  $\text{CH}_3\text{SH}$  wurde das Reaktionsprodukt selbst 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, neuerdings 24 ml  $\text{CH}_3\text{SH}$  daraufkondensiert und nochmals 10 Stunden unter Rückfluß behandelt, bis wiederum keine HBr-Nebel mehr sich zeigten. Dieses Reaktionsprodukt wurde nach 1stündigem Erhitzen am Rückfluß unter Normaldruck in folgende Fraktionen zerlegt:

1. Vorlauf bis 185° (1 ml)
2. Hauptlauf 185–193° (14 ml)
3. Nachlauf 193–209° (6 ml).

Hauptlauf: Einwaage 0,3372:178,8 mg  $\text{BaSO}_4$ , 36,41% S;  
6,64  $\text{cm}^3$  n/10  $\text{AgNO}_3$ , 39,33% Br.

Nachlauf: Einwaage 0,2097:143,9 mg  $\text{BaSO}_4$ , 47,12% S;  
2,57  $\text{cm}^3$  n/10  $\text{AgNO}_3$ , 24,18% Br.

4. Um durch erhöhte Temperatur einen vollständigen Umsatz zu erzwingen, wurde ein Versuch in Schwefelkohlenstoff (35 ml  $\text{BBr}_3$  in 100 ml  $\text{CS}_2$  und 70 ml  $\text{CH}_3\text{SH}$  (1:4)) unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Nach 6stündiger Reaktion fielen aus der leicht gelblich gefärbten Lösung weiße, harte Kristalle aus, die sich beim Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile stark vermehrten. Die mit  $\text{CS}_2$  gewaschenen und getrockneten Kristalle erwiesen sich als  $\text{Br}_2\text{BSCH}_3$ .

Einwaage 0,4127 g:180,0 mg  $\text{BaSO}_4$ , 14,98% S;  
7,55  $\text{cm}^3$  n/10  $\text{AgNO}_3$ , 73,06% Br.

$\text{Br}_2\text{BSCH}_3$ : 14,73% S, 73,20% Br.

5. Die in allen vorhergehenden Versuchen erhaltene Flüssigkeit, die bei –100° hochviskos wurde und bei –120° glasig erstarrte, wurde teilweise im Hochvakuum in eine Falle von –30° kondensiert, während farblose Kristalle zurückblieben. Das Kondensat, das bei –76° etwa zur Hälfte erstarrte, wurde nochmals im Hochvakuum destilliert, wobei wiederum weiße, prächtige Kristalle zurückblieben.

Destillat:

Einwaage 0,5498 g:278,5 mg  $\text{BaSO}_4$ , 34,70% S;  
5,90  $\text{cm}^3$  n/10  $\text{AgNO}_3$ , 42,85% Br.

Kristalle:

Einwaage 0,3264 g, 141,0 mg  $\text{BaSO}_4$ , 14,83% S,  
5,98  $\text{cm}^3$  n/10  $\text{AgNO}_3$ , 73,16% Br.

Einwaage 0,5397 g:229,9 mg  $\text{BaSO}_4$ , 4,90% S,  
9,92  $\text{cm}^3$  n/10  $\text{AgNO}_3$ , 73,40% Br.

Einwaage 0,5285 g:226,9 mg  $\text{BaSO}_4$ , 14,74% S,  
9,69  $\text{cm}^3$  n/10  $\text{AgNO}_3$ , 73,22% Br.

Mittel: 14,82% S, 73,26% Br;  $\text{Br}_2\text{BSCH}_3$  theor.: 14,73% S, 73,20% Br.

Der Fp. der Kristalle wurde sowohl in einem offenen Röhrchen (mit etwas  $P_2O_5$  gegen das Eindringen von  $H_2O$  geschützt) sowie in einem geschlossenen Röhrchen zu  $112,3^\circ$  bestimmt.

Das Mol-Gewicht von  $Br_2BSCH_3$  wurde in siedendem Benzol (13,79 g) bestimmt.

Einwaage 0,1832 g, Kp.  $0,089^\circ$ , Mol-Gewicht 394;

Einwaage 0,1247 g, Kp.  $0,060^\circ$ , Mol-Gewicht 396,

Einwaage 0,1424 g, Kp.  $0,068^\circ$ , Mol-Gewicht 401;

Einwaage 0,1175 g, Kp.  $0,055^\circ$ , Mol-Gewicht 409;

Mol-Gewicht mittel 401;  $Br_2BSCH_3 = 217,7$ ;  $(Br_2BSCH_3)_2 = 435,4$ .

6. Die Gesamtflüssigkeitsmenge wurde einmal im Hochvakuum in vier Fraktionen aufgeteilt und einmal bei Normaldruck mittels einer Widmerspirale.

1. Fraktion der Hochvakuumdestillation (0,01 Torr,  $18-20^\circ$ ). Einwaage 0,3010: 151,5 mg  $BaSO_4$ , 34,56% S,  $3,24\text{ cm}^3$  n/10  $AgNO_3$ , 42,99% Br.

4. Fraktion (0,01 Torr,  $35-40^\circ$ ) Einwaage 0,3921 g: 219,8 mg  $BaSO_4$ , 38,50% S,  $3,65\text{ cm}^3$  n/10  $AgNO_3$ , 37,17% Br.

1. Fraktion (760 Torr,  $176-183^\circ$ ) Einwaage 0,2510 g: 198,8 mg  $BaSO_4$ , 27,20% S,  $3,39\text{ cm}^3$  n/10  $AgNO_3$ , 53,93% Br.

2. Fraktion ( $183-190^\circ$ ) Einwaage 0,2937 g: 292,7 mg  $BaSO_4$ , 34,22% S,  $3,21\text{ cm}^3$  n/10  $AgNO_3$ , 43,65% Br.

3. Fraktion ( $190-198^\circ$ ) Einwaage 0,2831 g: 313,7 mg  $BaSO_4$ , 38,05% S,  $2,69\text{ cm}^3$  n/10  $AgNO_3$ , 37,94% Br.

4. Fraktion ( $198-205^\circ$ ) Einwaage 0,3425 g: 259,1 mg  $BaSO_4$ , 51,95% S,  $2,88\text{ cm}^3$  n/10  $AgNO_3$ , 16,79% Br.

Nach einem Tag kristallisierten die beiden ersten Fraktionen der Normaldruckdestillation teilweise aus. Durch Abdestillation des flüssigen Anteils im Hochvakuum wurden die Kristalle rein erhalten.

Kristalle: Einwaage 0,3040 g: 131,7 mg  $BaSO_4$ , 14,88% S,  $5,60\text{ cm}^3$  n/10  $AgNO_3$ , 73,56% Br.

7. Zu 9,5 ml  $BBr_3$  wurden 26 ml Pyridin (1:3) kondensiert, die in heftiger Reaktion weiße Kristalle bildeten, welche beim Erwärmen auf Zimmertemperatur schmolzen. Darauf wurden 28 ml  $CH_3SH$  ( $BBr_3:CH_3SH = 1:4,7$ ) kondensiert und wie in den Versuchen 2 und 3 25 Stunden bei  $30-40^\circ$  am Rückfluß gekocht. Es traten keine  $HBr$ -Nebel auf und es konnten 27 ml  $CH_3SH$  wieder zurückkondensiert werden. Beim Versuch, den Rückstand zu destillieren, wurden bei  $114-115^\circ$  etwa 15 ml Pyridin erhalten. Der Rest bildete ein Harz, aus dem nichts mehr herausdestilliert werden konnte.

### Umsetzung von Borhalogeniden mit Methylmercaptiden

1. Alle Versuche,  $BF_3$  in ätherischer, bzw.  $BBr_3$  in benzolischer Lösung mit  $KSCH_3$  umzusetzen, scheiterten.

2. 57 g  $Pb(SCH_3)_2$  wurden in einer Lösung von 9 ml  $BBr_3$  in 150 ml Benzol suspendiert und 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die benzolische Lösung wurde abdekantiert, einige Male mit Benzol der feste Rückstand ausgewaschen und das Benzol auf dem Wasserbad abdestilliert. Das zurückbleibende gelbliche Öl wurde bei  $215-218^\circ$  abdestilliert. Die Ausbeute an  $B(SCH_3)_3$  betrug 80%, bezogen auf  $BBr_3$  bei einem 30proz. Überschuß an Bleisalz.

In analoger Weise wurden 61 g  $\text{AgSCH}_3$  mit 9,6 ml  $\text{BBr}_3$  in benzolischer Lösung umgesetzt. Das resultierende Öl wurde bei 15 Torr zwischen  $96-97,5^\circ$  überdestilliert und entsprach einer Ausbeute von 92%, bezogen auf  $\text{BBr}_3$  bei einem 30proz. Überschuß an  $\text{AgSCH}_3$ .

16 g eines aus früheren Versuchen stammenden Produktes mit einem Gehalt von 34,41% Br wurden gleichfalls mit 28 g  $\text{AgSCH}_3$  umgesetzt. Bei der Zugabe des Silber-salzes erfolgte eine merkliche Erwärmung. Auch hier resultierte ein farbloses Öl, das unter Normaldruck bei  $215,5-218^\circ$  destillierte.

Die bei diesen Versuchen erhaltenen Produkte wurden vereinigt und einer weiteren Reinigung durch Destillation unterworfen, wobei ein Vorlauf bis  $216,8^\circ$  verworfen und der Hauptlauf von  $216,8-218,2^\circ$  aufgefangen wurde.

#### Analysenergebnisse

	B	S	C	H	Br	$\Sigma$
% erhalten . . . . .	7,19	62,73	23,83	6,00	0,21	99,96
% theoretisch für $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ . . . . .	7,12	63,25	23,67	5,96	0,00	100

#### Molekulargewichtsbestimmung

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktniedrigung in Benzol (je 18,37 g) bestimmt. Die Glasampullen und die eingeschmolzene Substanz wurden vor dem Einwerfen in Benzol angeritzt und mit einem glühenden Glasstab gepresst.

Einwaage 0,0668 g,  $\Delta\text{Fp. } 0,124^\circ$ , Molekulargewicht 149,7;

Einwaage 0,1227 g,  $\Delta\text{Fp. } 0,225^\circ$ , Molekulargewicht 151;

Einwaage 0,1434 g,  $\Delta\text{Fp. } 0,260^\circ$ , Molekulargewicht 152.

Mittleres Molekulargewicht: 151; theoretisch  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  152,1.

#### Eigenschaften von $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$

Der Fp. wurde in einer zugeschmolzenen Kapillare zu  $+3,2^\circ$  ermittelt. Der Kp. wurde einmal in einem kleinen Kügelchen und zum anderen aus der Dampfdruckkurve in guter Übereinstimmung zu  $218,2^\circ$  bestimmt. Letztere wurde in einem Isotenisoskop gemessen. Die Werte einer von den zwei Meßreihen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Werte einer Meßreihe der Dampfdruckkurve von  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$

T	325,7	344,0	353,2	361,0	373,2	378,7	391,2	402,2	409,0
P	3,6	7,1	10,0	13,2	21,5	30,0	43,0	62,5	87,7
T	418,7	426,5	437,5	458,7	461,7	451,0	449,0	436,0	429,0
P	118,0	144,8	194,8	315,1	363,8	291,7	254,0	189,3	147,3
T	415,2	399,2	375,7	359,2	352,2				
P	104,3	62,8	24,0	12,9	10,4				

Die Dampfdruckkurve läßt sich durch die Formel

$$\log p = -\frac{2345,1}{T} + 7,6491$$

gut wiedergeben und ergibt eine mittlere Verdampfungswärme  $\bar{L}$  von 10,73 kcal/Mol, woraus sich der Normalwert von 21,8 für die TROUTONSCHE Konstante errechnet.

Die Dichtemessungen in einem 1-ml- bzw. 2-ml-Pyknometer bei 20° ergaben die Werte 1,127 bzw. 1,126. Der Brechungsindex in einem ABBE-Refraktometer wurde zu 1,5790, 1,5786, Mittelwert  $n_{20}^D = 1,5788$  gefunden. Die Molrefraktion errechnet sich zu 44,84 cm<sup>3</sup>.

### Ramanspektren

Die für RAMAN-Aufnahmen benutzten Proben wurden in der üblichen Weise in einer Allglasapparatur unter Ausschluß von Schliffen und Hähnen zweimal im Hochvakuum umdestilliert. Alle Aufnahmen wurden mit e-Filter und Perutz-Silbereosin-Platten und Agfa-Spektralgelb-rapid ausgeführt.

B(SCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 2 Aufnahmen mit 1 und 3 Stunden Belichtungszeit.

Substanz mit 12,86% Br (Versuch 2, BBr<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>SH): 3 Aufnahmen mit 1/4, 3/4 und 3 Stunden.

Substanz mit 42,99% Br (Versuch 6, Fraktion 1, BBr<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub>SH): 2 Aufnahmen mit 1 und 3 Stunden.

Die bei mehrmaligen Ausmessungen erhaltenen Werte aller Aufnahmen wurden gemittelt und in Tabelle 1 zusammengestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Ermittlung der RAMAN-Spektren. Außerdem danken wir für die Gewährung von ERP-Mitteln.

*Stuttgart, Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule.*

(Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1952.)