

Notiz über Donor-Akzeptor-Komplexe zwischen Organylhalogenboranen und Diorganylchalkogenen

Walter Siebert* und Friedrich Riegel

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 21. August 1974

Spektroskopische Untersuchungen zur Klärung der Bindungsverhältnisse in Bor-Schwefel-Verbindungen haben sowohl Argumente für als auch gegen das Vorliegen von π -Bindungsanteilen geliefert¹⁾. Der B–S-Bindungsabstand in Trithiadiborolanen²⁾, in der Metathio-borsäure³⁾ sowie in Tris(methylthio)boran⁴⁾ bewegt sich zwischen 1.80 und 1.81 Å. Es sind jedoch auch Systeme mit kürzeren und längeren B–S-Abständen bekannt [(CH₃)₂B–SCH₃:⁵⁾ 1.779 Å; exo- bzw. endocyclische B–S-Bindung⁶⁾ in dem Anion der Metathio-borsäure (S–BS)³⁻: 1.765 bzw. 1.824 Å]. In diesem Zusammenhang überrascht die relativ kurze Bindung von 1.84 Å zwischen dem sp³-hybridisierten Bor- und dem Schwefelatom in dem einfachsten der Dimethylsulfan-Komplexe, (CH₃)₂S–BH₃⁷⁾. Die Ursache hierfür kann in einer Rückbindung von B–H-Bindungselektronen in d-Bahnen des Schwefels begründet sein, die für die größere Stabilität dieses Komplexes im Vergleich zu (CH₃)₂O–BH₃ verantwortlich gemacht wird⁸⁾.

Um die Bindungsverhältnisse in Addukten mit Hilfe weiterer Elektronenbeugungsuntersuchungen⁷⁾ an geeigneten Verbindungen klären zu können, haben wir durch Substitution des Wasserstoffs in (CH₃)₂S–BH₃⁹⁾ sowie durch Umsetzung von (CH₃)₂E (E = S, Se) mit Halogenboranen R_nBX_{3–n} (n = 1, 2; X = Br, J) neue Donor-Akzeptor-Komplexe synthetisiert und damit die Lücken in der Reihe R₂S–BX₃, R₂S–BX₂R, R₂S–BXR₂ und R₂S–BR₃ geschlossen.

Die Darstellung der in der Tab. aufgeführten Verbindungen 1–11 erfolgte durch Zusammengeben äquivalenter Mengen Halogenboran mit Dimethylsulfan bzw. Dimethylselenan in Pentan oder Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung. Da die Verbindungen 5–8 zunächst als ölige Flüssigkeiten anfallen, werden sie durch Vakuumdestillation gereinigt. Der ¹H-NMR-spektroskopische Vergleich mit Addukten des Typs (CH₃)₂E–BX₃ (X = Cl, Br, J)¹⁰⁾ zeigt, daß mit zunehmender Substitution des Halogens durch Methyl eine Verschiebung der Signale für das komplexierte Dimethylchalkogen nach höheren Feldern erfolgt. Dies weist auf eine

*) Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Marburg/L., D-3550 Marburg/L., Lahnberge.

1) W. Siebert, Chem.-Ztg. **98**, 479 (1974).

2) H. M. Seip, R. Seip und W. Siebert, Acta Chem. Scand. **27**, 15 (1973).

3) W. Schwarz, H. D. Hausen, H. Hess, M. Mandt, W. Schmelzer und B. Krebs, Acta Crystallogr. **B29**, 2029 (1973).

4) R. Johansen, E. W. Nilssen, H. M. Seip und W. Siebert, Acta Chem. Scand. **27**, 3015 (1973).

5) K. Brendhaugen, E. W. Nilssen und H. M. Seip, Acta Chem. Scand. **27**, 2965 (1973).

6) B. Krebs und H. Dierks, unveröffentl. Ergebnisse.

7) H. M. Seip und W. Siebert, unveröffentl. Ergebnisse.

8) W. A. G. Graham und F. G. A. Stone, Inorg. Nucl. Chem. **3**, 164 (1956).

9) K. Kinberger, Diplomarbeit, Univ. Würzburg 1973.

10) M. Schmidt und H. D. Block, Chem. Ber. **103**, 3705 (1970).

Tab. Physikalische Daten und Analysen der dargestellten Donor-Akzeptor-Komplexe

Nr.	Verbindung	% Ausb.	Schmp.	$^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm) ^{a)} $\text{CH}_3\text{S}(\text{Se})$ CH_3B	C	Analysen H Halo- gen	Chal- kogen	
1	$(\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}_2$ (247.8)	87	72–74°C	–2.60	Ber. 14.54 Gef. 13.55	3.66 3.85	64.50 63.8	12.94 12.6
2	$(\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (341.8)	65	39–41°C	–2.62	Ber. 10.54 Gef. 11.02	2.65 2.92	74.26 74.1	9.38 9.1
3	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}-\text{B}(\text{CH}_3)\text{Br}_2$ (294.7)	52	73–75°C	–2.47	Ber. 12.23 Gef. 11.03	3.08 2.95	54.23 53.6	26.79 27.0
4	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (388.7)	75	47–49°C	–2.50	Ber. 9.27 Gef. 9.07	2.33 2.13	65.30 66.3	20.31 19.6
5	$(\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ (182.9)	77	28–29°C	–2.45	Ber. 26.27 Gef. ^{b)}	6.61 43.8	43.69 17.53	17.53 16.9
6	$(\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{J}^{\text{c)}$ (229.9)	75	34–36°C	–2.60	Ber. 20.90 Gef. 20.80	5.26 5.45	55.20 54.7	13.95 13.55
7	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}-\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ (229.8)	64	21–22°C	–2.30	Ber. 20.91 Gef. 21.30	5.26 5.82	34.77 34.8	34.36 33.1
8	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}-\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ (276.8)	79	26–27°C	–2.35	Ber. 17.36 Gef. 17.35	4.37 4.66	45.85 45.6	28.52 28.1
9	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ (512.8)	77	51–52°C	–7.2 bis –7.8 (m)	Ber. 30.45 Gef. 31.08	2.56 2.83	49.49 48.4	15.40 15.3
10	$(\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}$ (354.1)	89	105–107°C	–2.16	Ber. 47.49 Gef. ^{b)}	4.56 35.84	35.84 35.6	9.05 8.8
11	$(\text{CH}_3)_2\text{Se}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}$ (401.0)	90	79–81°C	–2.00	Ber. 41.94 Gef. ^{b)}	4.02 30.8	31.65 30.8	19.69 18.8

^{a)} Gegen TMS als ext. Standard; Lösungsmittel CS_2 .

^{b)} C_6H_5 -Analysen konnten wegen Zersetzung bei der Einwaage nicht angefertigt werden.

^{c)} Diese Verbindung wurde erstmals von *Vahrenkamp*¹⁴⁾ dargestellt.

abnehmende Bindungsstärke der Donor-Akzeptor-Bindung hin, womit die Lewis-Aciditätskala der Halogenborane $\text{BX}_3 > \text{RBX}_2 > \text{R}_2\text{BX}$ bestätigt wird. Während in $(\text{CH}_3)_2\text{S} - \text{B}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) eine Kopplung der Kernspins $^{11}\text{B} - \text{S} - \text{C} - ^1\text{H}$ zu beobachten ist¹⁰), tritt weder bei CH_3BX_2 - noch bei $(\text{CH}_3)_2\text{BX}$ -Komplexen ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$) eine Verbreiterung der $(\text{CH}_3)_2$ -Signale auf.

Es ist bekannt, daß die Donor-Akzeptor-Bindung von sterischen und elektronischen Verhältnissen sowohl im Donor- als auch im Akzeptor-Molekül beeinflusst wird¹¹). Beim Übergang von $(\text{CH}_3)_n\text{BX}_{3-n}$ zu $(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{BX}_{3-n}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}; n = 1, 2$) nimmt die Lewis-Acidität der Bor-Komponente zwar ab, sie ermöglicht aber noch die Ausbildung von Komplexen mit $(\text{CH}_3)_2\text{E}$ ($\text{E} = \text{S}^{12}$, Se^{13}). Wird anstelle von Dimethylselenan Diphenylselenan eingesetzt, dann erfolgt die Addukt-Bildung mit CH_3BJ_2 , jedoch nicht mehr mit CH_3BB_2 und $(\text{CH}_3)_2\text{BX}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$).

Der *Stiftung Stipendien-Fonds des Verbands der Chemischen Industrie* danken wir für die Gewährung eines Doktoranden-Stipendiums.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Zu 10–20 mmol Diorganylchalkogen in 20–30 ml Pentan oder Schwefelkohlenstoff werden bei 0°C 10–20 ml der äquivalenten Menge Halogenboran im selben Lösungsmittel getropft. Die ausgefallenen Addukte werden mittels Umkehrfritte isoliert, mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Verbindungen 5–8 werden durch Destillation gereinigt: Sdp.: 5 40°C/12 Torr; 6 27°C/0.1 Torr; 7 25°C/0.1 Torr; 8 50°C/0.1 Torr.

- 11) *W. Siebert*, in *Gmelins Handbuch, Borverbindungen 4*, Kap.: Bor-Schwefel-Donor-Akzeptor-Verbindungen, zur Publikation eingereicht.
 12) *M. Schmidt* und *F. R. Rittig*, *Chem. Ber.* **103**, 3343 (1970).
 13) *A. Ospici*, Dissertation, Univ. Würzburg 1971.
 14) *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **28**, 167 (1971).

[335/74]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1975 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Both, Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), D-6940 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280 – Telefon (06201) 4031, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. – Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG Wissenschaft GmbH, D-6000 Frankfurt/Main 1, Großer Hirschgraben 17/21, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Preis jährlich DM 480. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 50. – (In diesen Preisen sind 5,5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 90, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, mitgeteilt. – Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Erscheint monatlich. – Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.