

# $\mu_4\text{-S}(\text{B}_2\text{H}_5)_2$ , $(\text{H}_2\text{BSH})_2$ , $1,2\text{-(HS)}_2\text{B}_2\text{H}_4$ : Neue Thiaborane aus der Reaktion zwischen Diboran und Schwefelwasserstoff

## Theoretische Untersuchung der Molekülstrukturen

Herbert Binder<sup>\*a</sup>, Arthur Ziegler<sup>a</sup>, Reinhart Ahlrichs<sup>b</sup> und Heinz Schiffer<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart<sup>a</sup>,

Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Institut für Physikalische und Elektrochemie der Universität (TH) Karlsruhe<sup>b</sup>,

Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 27. März 1987

$\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{H}_2\text{S}$  reagieren im Einschlußrohr (mit oder ohne Toluol als Lösungsmittel) bei  $-15$  bis  $-10^\circ\text{C}$  unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung zu den neuen, instabilen Verbindungen  $1\lambda^3,3\lambda^3,2\lambda^4,4\lambda^4$ -Dithiadiboratan  $(\text{H}_2\text{BSH})_2$  (**1**) sowie dem dazu isomeren 1,2-Dimercaptodiboran  $1,2\text{-(HS)}_2\text{B}_2\text{H}_4$  (**2**),  $\mu_4$ -Thiabis(diboran)  $\mu_4\text{-S}(\text{B}_2\text{H}_5)_2$  (**3**),  $\mu_2$ -Mercaptodiboran  $\mu_2\text{-HS}(\text{B}_2\text{H}_5)$  (**4**), Dimercaptoborane  $\text{HB}(\text{SH})_2$  (**5**) und Polymeren. Die Strukturen dieser Verbindungen werden durch die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Parameter belegt. Aus SCF-Rechnungen erhalten wir die Strukturparameter für **1**, **3** und **4**. **1** besteht danach aus einer Mischung planarer *Z*- und *E*-Isomeren, **3** besitzt pyramidalen Struktur; in **3** und **4** liegen zentrale bzw. offene 2-Elektronen-3-Zentren-BSB-Bindungen vor.

$\mu_4\text{-S}(\text{B}_2\text{H}_5)_2$ ,  $(\text{H}_2\text{BSH})_2$ ,  $1,2\text{-(HS)}_2\text{B}_2\text{H}_4$ : New Thiaboranes from the Reaction of Diborane with Hydrogen Sulfide. — Theoretical Investigation of the Structures

The new and unstable compounds  $1\lambda^3,3\lambda^3,2\lambda^4,4\lambda^4$ -dithiadiboratan ( $\text{H}_2\text{BSH})_2$  (**1**), the isomer 1,2-dimercaptodiborane  $1,2\text{-(HS)}_2\text{B}_2\text{H}_4$  (**2**),  $\mu_4$ -thiabis(diboran)  $\mu_4\text{-S}(\text{B}_2\text{H}_5)_2$  (**3**),  $\mu_2$ -mercaptodiboran  $\mu_2\text{-HS}(\text{B}_2\text{H}_5)$  (**4**), dimercaptoborane  $\text{HB}(\text{SH})_2$  (**5**), and polymers are formed in the reaction of  $\text{B}_2\text{H}_6$  and  $\text{H}_2\text{S}$ , with or without toluene, in a pressure tube at  $-15$  to  $-10^\circ\text{C}$ .  $^{11}\text{B}$ -NMR shifts and  $^1\text{J}(^{11}\text{B}^1\text{H}_4)$  coupling constants convey structural information. Structure data of **1**, **3**, and **4** have been determined by SCF calculations. According to these results, **1** exists as a mixture of planar *Z* and *E* isomers, **3** has a pyramidal structure; the BSB unit in **3** and **4** has some central or open three-center character.

Diboran bildet mit Schwefelwasserstoff auch bei tiefen Temperaturen kein nachweisbares Addukt  $\text{H}_3\text{B}-\text{SH}_2$ <sup>1,2)</sup>. Bei Raumtemperatur reagieren die beiden Gase langsam (z. B. 137 d) unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung zu polymerem  $(\text{HBS})_n$ <sup>1)</sup>, eine Reaktion, die in Benzol wesentlich rascher abläuft (9 d)<sup>2)</sup>. Bei der  $\text{CO}_2$ -Laserbeleuchtung eines Gasgemisches von  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{H}_2\text{S}$  wurden die Verbindungen  $\text{HB}(\text{SH})_2$  (**5**) und  $\mu_2\text{-HS}(\text{B}_2\text{H}_5)$  (**4**) erhalten<sup>3)</sup>. **4** wurde erstmals aus  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{-}[\text{HS}(\text{BH}_3)_2]$  und  $\text{HCl}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  als leichtflüchtige Flüssigkeit (Sdp.  $27^\circ\text{C}$ ) erhalten<sup>4,5)</sup>. Wir berichten hier über die Reaktion zwischen  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in kondensierter Phase (mit oder ohne Toluol als Lösungsmittel) im Einschlußrohr bei verschiedenen Temperaturen.

### Die Reaktion zwischen $\text{H}_2\text{S}$ und $\text{B}_2\text{H}_6$

In den Molekülen  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  tragen die Wasserstoffatome unterschiedliche Atomladungen (s. Tab. 4); so besitzen die H-Atome in  $\text{H}_2\text{S}$  und jene in den beiden Brückenpositionen des  $\text{B}_2\text{H}_6$  aciden, in den terminalen Positionen dagegen hydridischen Charakter. Die Reaktion zwischen den beiden Verbindungen sollte daher erwartungsgemäß unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung verlaufen.

Läßt man  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  in Toluol im Einschlußrohr unter Rühren bei  $-15^\circ\text{C}$  innerhalb von 3 h reagieren und dampft anschließend bei  $-30^\circ\text{C}$  die unumgesetzten Reaktanden ab, so zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung neben wenig gelöstem  $\text{B}_2\text{H}_6$  ( $\delta^{11}\text{B} = 17.7$  ppm,  $^1\text{J}$ ) ein Triplet bei  $\delta = -19.7$  ppm,  $^1\text{J}^{11}\text{B}^1\text{H} = 124$  Hz; die chemische Verschiebung spricht für ein vierfach koordinier-

tes Boratom. Daneben erkennt man noch ein schwaches Signal (td\*) bei  $\delta = -24.9$  ppm, das von **3** herrührt.

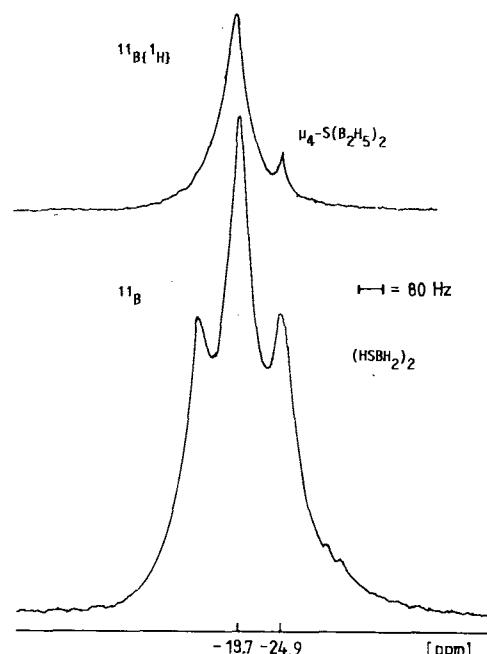
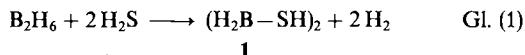


Abb. 1.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  in Toluol im Einschlußrohr bei  $-15^\circ\text{C}$  (Reaktionszeit 3 h)

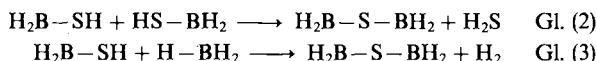
\*<sup>1</sup> tt = Triplet von Triplets; td = Triplet von Doublets

Der Reaktionsverlauf stellt sich danach wie folgt dar [Gl. (1)].



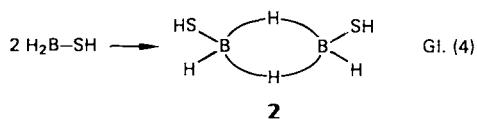
Die Reaktionslösung enthält nur sehr wenig unlösliches ( $\text{HBS}_n$ ). Die Bildung von 1 mit dimerer Struktur erfolgt mit großer Wahrscheinlichkeit über die Stufe 4, Gl. (6). Da in der Reaktionslösung stets variierende Anteile von 3 und 4 vorhanden sind, ist eine Molekulargewichtsbestimmung nicht möglich. Versuche, 1 lösungsmittelfrei zu erhalten, liefern unlösliche Polymere.

$\text{BH}_2\text{SH}$  konnte im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Analog zu Gl. (1) verläuft die Umsetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{B}_2\text{H}_6$  im Einschlußrohr ohne Lösungsmittel, allerdings bildet sich schon nach 4 h viel unlöslicher Feststoff. Nach Entfernen der unumgesetzten Anteile von  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  bei  $-30^\circ\text{C}$  zeigt eine Toluollösung bei  $-15^\circ\text{C}$  das gleiche Spektrum wie in Abb. 1. 1 kann in Toluol gelöst bei  $-20^\circ\text{C}$  über längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden; nach 24 h war im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum keine Veränderung eingetreten. Bei Raumtemperatur erfolgt jedoch rasche Zersetzung; nach 1 h traten im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zwei neue Signale auf, deren Multiplizität wegen zu starker Überlagerung nicht mehr zu erkennen war. Die geringe Stabilität von 1 dürfte in Analogie zu  $\text{B}(\text{SH})_3$ <sup>6</sup> durch die Kondensationsreaktion nach Gl. (2) (3) verursacht sein.



Kondensiert man im Einschlußrohr  $\text{H}_2\text{S}$  auf ein inertes Lösungsmittel (Toluol, *n*-Hexan) und darauf einen etwa fünfzehnen Überschuß an  $\text{B}_2\text{H}_6$ , so entsteht nach 20 h bei Raumtemperatur viel polymerer Feststoff. Ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt, daß die Lösung neben wenig 4 überwiegend 3 enthält; außerdem treten unter diesen Bedingungen im Tieffeldbereich zwei neue Signale auf, ein Dublett bei  $\delta = 65.7$  ppm,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}) = 160$  Hz, und ein Dublett von Triplets bei  $\delta = 14.0$  ppm,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}_a) = 160$  Hz,  $^1J(^{11}\text{B}^1\text{H}_b) = 44$  Hz (Abb. 2).

Das Signal bei  $\delta = 65.7$  ppm ordnen wir der monomeren Verbindung  $\text{H}-\text{B}(\text{SH})_2$ <sup>3</sup> zu, das Multiplett bei  $\delta = 14.0$  ppm dem bislang unbekannten 2, welches als Isomeres von 1 aufzufassen ist [Gl. (4)].



Die Bildung von Polymeren kann weitgehend unterdrückt werden, wenn man dem System  $\text{H}_2\text{S}/\text{B}_2\text{H}_6$  in Toluol katalytische Mengen THF zufügt. Bei  $-10^\circ\text{C}$  und einer Reaktionsdauer von 5–7 h enthält die Reaktionslösung nur noch gelöstes  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\mu_4\text{-S}(\text{B}_2\text{H}_5)_2$  3. Nach dem Umkondensieren ( $-10^\circ\text{C}$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ) kann 3 spektroskopisch rein, jedoch nicht lösungsmittelfrei, in der auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Falle aufgefangen werden (Abb. 3).

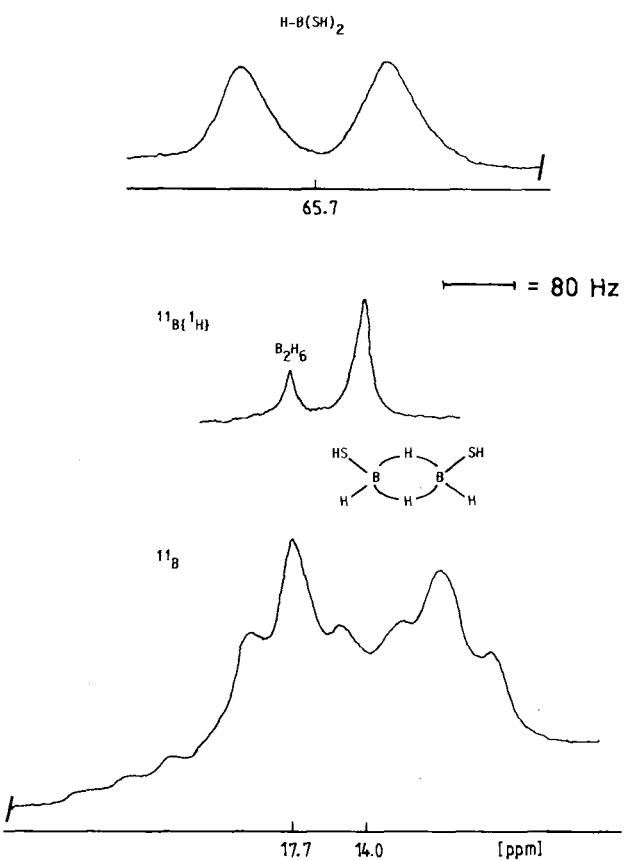


Abb. 2. Ausschnitt aus dem  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{B}_2\text{H}_6$  in Toluol (Reaktionszeit 20 h bei  $20^\circ\text{C}$ )

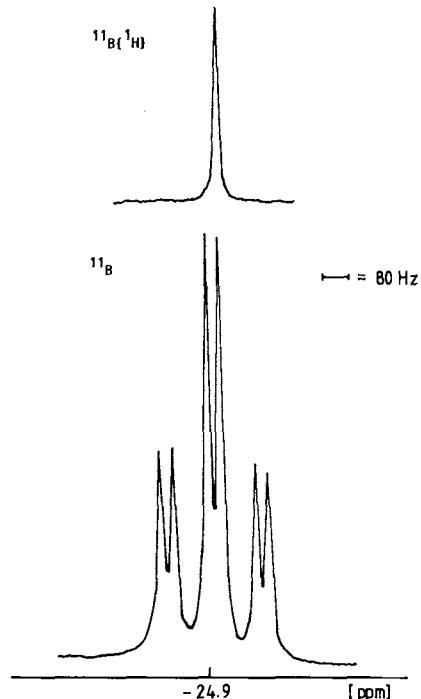
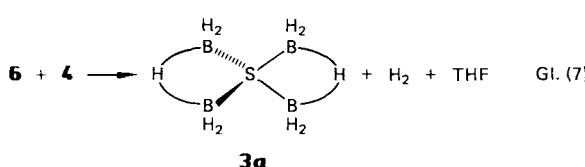
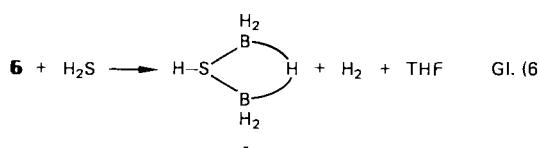
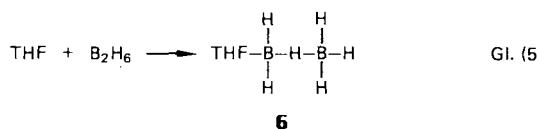


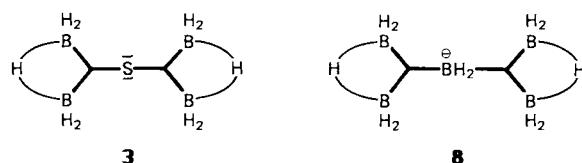
Abb. 3.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{B}_2\text{H}_6$  in Toluol in Gegenwart katalytischer Mengen THF

Die katalytische Wirkung von THF beruht auf der Bildung von 6, das sich auch aus  $\text{THF}-\text{BH}_3$  nach Toluol-

zugabe leicht bildet. Diese Spezies reagiert offensichtlich rascher mit  $\text{H}_2\text{S}$  als  $\text{B}_2\text{H}_6$  [Gl. (5–7)].



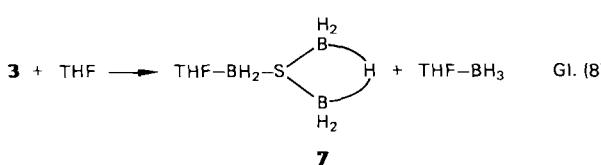
Die  $\text{B}-\text{S}$ -Bindungen der  $\text{SB}_4$ -Einheit sollten beim Vorliegen von vier 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen stark polaren Charakter besitzen, was jedoch aufgrund der zu geringen Elektronegativitätsdifferenz ( $\text{B}: 2.0$ ,  $\text{S}: 2.4$ ) sehr unwahrscheinlich ist. Eine Raman-Untersuchung, die Hinweise auf die Struktur geben sollte, scheiterte an zu geringer Konzentration an **3**. Beim Versuch, höhere Konzentrationen zu erzielen, trat unter  $\text{B}_2\text{H}_6$ -Abspaltung Polymerisation ein. Geht man jedoch davon aus, daß das  $\text{SB}_4$ -Gerüst durch zwei 2-Elektronen-3-Zentrenbindungen verknüpft ist, dann sollte **3** einen tetragonalen pyramidalen Bau aufweisen. **3** wäre danach ein Strukturanalogen des  $\text{B}_5\text{H}_{12}^+$ -Ions<sup>7)</sup> **8**.



Ähnliche Überlegungen lassen den Schluß zu, daß das  $\text{SB}_2$ -Gerüst in **4** ebenfalls durch eine 2-Elektronen-3-Zentrenbindung zu beschreiben ist. Um diese Strukturvorstellungen zu überprüfen wurden die Moleküle **1**, **3** und **4** im Rahmen der SCF-Methode berechnet.

Tab. 1 enthält die NMR-Daten der Verbindungen **1**–**7**; in Tab. 2–5 sind die berechneten Strukturparameter zusammengestellt.

**3** reagiert mit THF unter Bildung von  $\text{THF}-\text{BH}_3$  und **7** [Gl. (8)].



**7** ist nur in Lösung existent, beim Entfernen des Lösungsmittels tritt Polymerisation ein. Beim Einleiten von  $\text{B}_2\text{H}_6$  in

eine Lösung von **7** in THF stellt sich ein Gleichgewicht zwischen **3** und **7** ein.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen ( $\delta^{11}\text{B}$ ) und Kopplungskonstanten [ $^1J^{11}\text{B}^1\text{H}_{\text{t},\text{b}}$ ] der Verbindungen **1**–**7**  
Solvans: **1**–**5**: Toluol, **6**, **7**: Toluol/THF

Nr.	Verbindung	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$^1J^{11}\text{B}^1\text{H}_{\text{t}}$ [Hz]	$^1J^{11}\text{B}^1\text{H}_{\text{b}}$ [Hz]
<b>1</b>	$(\text{HSBH}_2)_2$	–19.7 (t) <sup>a)</sup>	124	
<b>2</b>	$1,2-(\text{HS})_2\text{B}_2\text{H}_4$	14.0 (dt)	160	44
<b>3</b>	$\mu_4\text{-S}(\text{B}_2\text{H}_5)_2$	–24.9 (td)	140	40
<b>4</b>	$\mu_2\text{-HS}(\text{B}_2\text{H}_5)$	–22.1 (td)	140	40
<b>5</b>	$\text{H}-\text{B}(\text{SH})_2$	65.7 (d)	160	
<b>6</b>	$\text{THF}-\text{BH}_2-\text{H}-\text{BH}_3^{\text{b)}$	17.7 (sept)		62
<b>7</b>	$\text{THF}-\text{BH}_2-\mu_2\text{-S}(\text{B}_2\text{H}_5)$	5.9 (t)	120	
		–23.7 (td)*	136	36

<sup>a)</sup> t = Triplet; dt = Dublett von Triplett; td = Triplet von Dublett; d = Dublett; sept = Septett. <sup>b)</sup> **6** zeigt dynamisches Verhalten.

### Technische Details der quantenchemischen Rechnungen

Die Gleichgewichtsstruktur der Moleküle **1**, **3** und **4** wurde im Rahmen der SCF-Methode mit Hilfe des Gradientenverfahrens bestimmt. Einzelheiten der Programme und Methoden wurden an anderer Stelle beschrieben<sup>8)</sup>. Es wurden flexible Basissätze von mindestens DZP-(double zeta plus polarization-)Qualität verwendet<sup>9)</sup>, die typischerweise Strukturparameter mit einer Genauigkeit von 1–2 pm bzw. 1–2° ergeben. Das zeigen auch die hier berechneten Strukturparameter beim  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  (Tab. 2).

Tab. 2. Experimentelle und berechnete Strukturparameter von  $\text{H}_2$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (berechnete Werte in Klammern)

	$\text{H}_2$	$\text{B}_2\text{H}_6$	$\text{H}_2\text{S}$
$r(\text{H}-\text{H})$	74.1 pm (73.5)		
$r(\text{B}-\text{H}_\text{t})$		120.0 pm (118.5)	
$r(\text{B}-\text{H}_\text{b})$		132.0 pm (132.0)	
$r(\text{B}-\text{B})$		176.3 pm (178.0)	
$\text{H}_\text{t}\text{BH}_\text{t}$		121.0° (122)	
$\text{H}_\text{b}\text{BH}_\text{b}$		96.2° (95.2)	
$r(\text{S}-\text{H})$			133.6 pm (133.5)
$\text{HSH}$			92.1° (94.1)

Zur Veranschaulichung und Quantifizierung werden die Bindungsverhältnisse, wie sie aus der Elektronenstrukturberechnung im Rahmen der SCF-Methode resultieren, durch eine Populationsanalyse charakterisiert<sup>10,11)</sup>.

Dabei wird jeder Bindung eine Maßzahl, die SEN (shared electron number), zugeordnet, die ein Maß der kovalenten Bindungsstärke ist. Entsprechend werden explizite Dreizentrenbindungseffekte durch eine Dreizentren-SEN beschrieben, die nur bei Drei- und Mehrzentrenbindungen wie in  $\text{B}_2\text{H}_6$  oder  $\text{H}_3^+$  eine Rolle spielen<sup>10,11)</sup>. Die Polarität von Bindungen wird durch Atomladungen charakterisiert. Resultate von Populationsanalysen sind mit der gebotenen Vorsicht

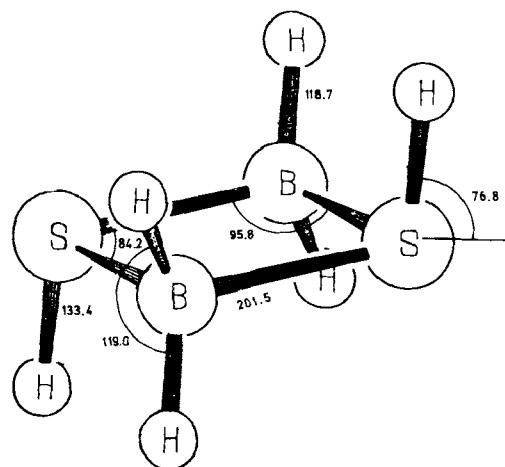


Abb. 4. Struktur von 1 ( $C_{2h}$ ). Abstände [pm]: BS = 201.5, SH = 133.4, BH = 118.7, BB = 270.1. – Winkel: BSB = 84.2°, SBS = 95.8°, HBH = 119°, SBB-Ebene gegen SH = 103.2°. Der SBSB-Vierring ist planar

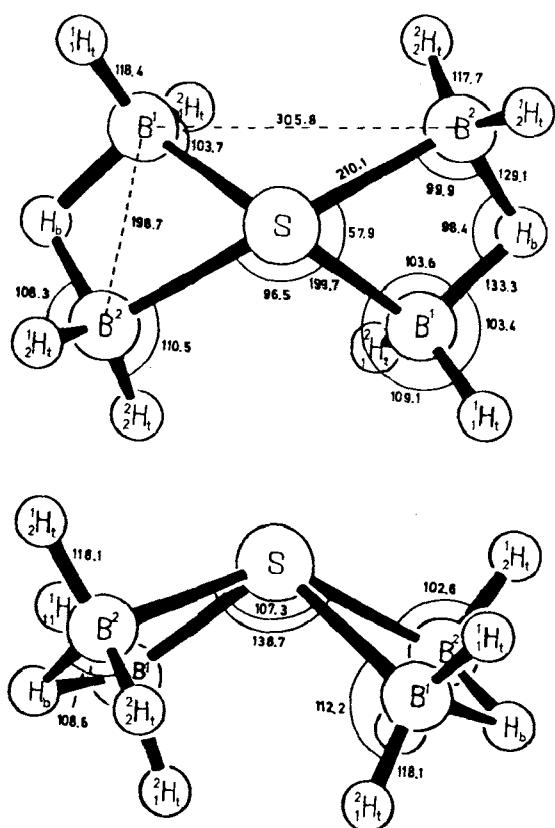


Abb. 5. Struktur von 3 ( $C_2$ ). Abstände [pm]: SB<sup>1</sup> = 199.7, SB<sup>2</sup> = 210.1, B<sup>1</sup>H<sub>t1</sub><sup>1</sup> = 118.4, B<sup>1</sup>H<sub>t2</sub><sup>1</sup> = 118.1, B<sup>2</sup>B<sup>2</sup> = 198.7, B<sup>2</sup>H<sub>t2</sub><sup>2</sup> = 118.1, B<sup>2</sup>H<sub>t2</sub><sup>2</sup> = 117.7, B<sup>1</sup>H<sub>b</sub> = 133.3, B<sup>2</sup>H<sub>b</sub> = 129.1. – Winkel: SB<sup>1</sup>H<sub>t1</sub><sup>1</sup> = 109.1°, SB<sup>1</sup>H<sub>t2</sub><sup>1</sup> = 112.2°, SB<sup>2</sup>H<sub>t2</sub><sup>2</sup> = 102.7°, SB<sup>2</sup>H<sub>t2</sub><sup>2</sup> = 110.6°, H<sub>b</sub>B<sup>1</sup>H<sub>t1</sub><sup>1</sup> = 103.4°, H<sub>b</sub>B<sup>1</sup>H<sub>t2</sub><sup>1</sup> = 103.6°, H<sub>b</sub>B<sup>2</sup>H<sub>t2</sub><sup>2</sup> = 108.3°, H<sub>b</sub>B<sup>2</sup>H<sub>t2</sub><sup>2</sup> = 108.6°, B<sup>1</sup>SB<sup>2</sup> = 57.9°, B<sup>1</sup>SB<sup>1</sup> = 107.3°, B<sup>2</sup>SB<sup>2</sup> = 138.7°; Winkel zwischen SB<sup>1</sup>B<sup>2</sup>- und B<sup>1</sup>B<sup>2</sup>H<sub>b</sub>-Ebenen: 177.6°

zu betrachten, da Bindungsstärken und Atomladungen nicht meßbar und somit nicht eindeutig quantenmechanisch definierbar sind. Der Vergleich von Atomladungen und SEN

für eine Reihe analoger Verbindungen gibt wichtige Informationen über die Bindungsverhältnisse.

### Struktur und Bindungsverhältnisse in 1, 3 und 4

Die berechneten Molekülstrukturen mit den zugehörigen Strukturparametern sind in den Abb. 4–6 dargestellt.

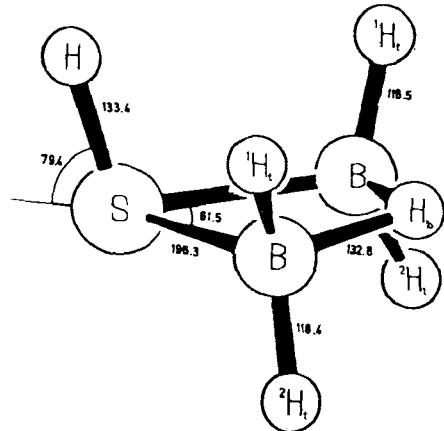


Abb. 6. Struktur von 4 ( $C_2$ ). Abstände [pm]: SB = 196.2, SH = 133.4, BH<sub>t1</sub><sup>1</sup> = 118.5, BH<sub>t2</sub><sup>1</sup> = 118.4, BH<sub>b</sub> = 132.8, BB = 200.6. – Winkel: BSB = 61.5°, BH<sub>b</sub>B = 98.1°, H<sub>t1</sub><sup>1</sup>BH<sub>b</sub> = 103.8°, H<sub>t1</sub><sup>1</sup>BH<sub>t2</sub><sup>1</sup> = 122.2°, H<sub>t2</sub><sup>1</sup>BH<sub>b</sub> = 105.7°, SBH<sub>t1</sub><sup>1</sup> = 112.3°, SBH<sub>t2</sub><sup>1</sup> = 110.0°; Winkel zwischen SBB-Ebene und SH: 100.6°, SBB und BBH: 174.7°

Das B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gerüst in 4 ist gegenüber B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> wenig verändert: die Abstände B–H<sub>t</sub>, B–H<sub>b</sub> und die Winkel H<sub>t</sub>BH<sub>t</sub> weichen um maximal 1.5 pm bzw. 1 Grad ab. Der Einschub von SH anstelle von H<sub>b</sub> vergrößert den B–B-Abstand von 178 pm (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) auf 201 pm (alles Werte aus SCF-Rechnungen).

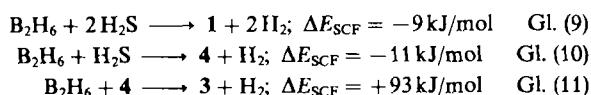
Der BSBS-Ring in 1 ist planar. Ersatz beider H<sub>b</sub> des B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> durch HS vergrößert den B–B-Abstand abermals: gegenüber B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und 4 auf 270 pm. Neben der in Abb. 4 gezeigten Struktur mit  $C_{2h}$ -Symmetrie, bei der die SH-Bindungen antiparallel stehen, wurde ein zweites Minimum mit  $C_{2v}$ -Symmetrie gefunden (beide SH-Gruppen auf derselben Seite des Rings). Die  $C_{2v}$ -Struktur liegt lediglich 2 kJ/mol höher in der Energie (SCF-Wert).

Die SB<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Bruchstücke in 3 (Abb. 5) entsprechen in ihrer Struktur weitgehend der von 4. 3 ist geprägt durch die (nichtbindende) Abstoßung der terminalen H-Atome verschiedener B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Reste: H<sub>t</sub>–H<sub>t</sub> = 250.4 pm.

Eine eingeschränkte Geometrieoptimierung in  $C_{2v}$ -Symmetrie, die keine Verdrillung der B<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Reste erlaubt, führt zu einem H<sub>t</sub>–H<sub>t</sub>-Abstand von nur 237 pm, der somit unterhalb des van-der-Waals-Abstandes von 240 pm liegt. Die Energie der  $C_{2v}$ -Struktur ist 3 kJ/mol höher als die der  $C_2$ -Struktur von 3. Die Potentialfläche ist in der Nähe der  $C_2$ - und  $C_{2v}$ -Strukturen sehr flach.

### Energetik

Die berechneten SCF-Energien für die jeweils innerhalb der SCF-Methode optimierten Strukturen sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Aus diesen Werten ergeben sich folgende Reaktionsenergien:



Tab. 3: Berechnete SCF-Energien<sup>a)</sup> der SCF-optimierten Geometrien

Molekül	Symmetrie	$-E_{\text{SCF}}^{\text{b)}}$	Abbildung
$\text{H}_2^{\text{c)}}$	$D_{\infty\text{h}}$	1.13255	—
$\text{H}_2\text{S}^{\text{d)}}$	$C_{2\text{v}}$	398.65686	—
$\text{B}_2\text{H}_6^{\text{e)}}$	$D_{2\text{h}}$	52.82928	—
$\text{HS}(\text{B}_2\text{H}_5)$	<b>4</b>	450.35766	<b>6</b>
$\text{S}(\text{B}_2\text{H}_5)_2$	<b>3</b>	502.01776	—
$\text{S}(\text{B}_2\text{H}_5)_2$	<b>3</b>	502.01895	<b>5</b>
$(\text{HS})_2\text{B}_2\text{H}_4$	<b>1</b>	847.88131	<b>4</b>
$(\text{HS})_2\text{B}_2\text{H}_4$	<b>1</b>	847.88071	—

<sup>a)</sup> Basissatz wie im Text angegeben. — <sup>b)</sup> In au, 1 au = 2626 kJ/mol. — <sup>c)</sup> H—H = 73.5 pm, exp.: 74.1 pm. — <sup>d)</sup> S—H = 133.5 pm, HSH = 94.1°; exp.: 133.6 pm, 92.1°; *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8** (1979) 619. — <sup>e)</sup> Strukturparameter: B—H<sub>t</sub> = 118.5 pm (120), B—H<sub>b</sub> = 132 pm (132), H<sub>t</sub>BH<sub>t</sub> = 122° (121), H<sub>b</sub>BH<sub>t</sub> = 95.2° (96.2). Die experimentellen Werte sind in Klammern angegeben; W. J. Lafferty, A. G. Maki, T. D. Coyle, *J. Mol. Spectrosc.* **33** (1970) 345.

Tab. 4. Ladungsverteilungen aus der Populationsanalyse

Molekül	Symmetrie	Atomladungen			
H <sub>2</sub> S	C <sub>2v</sub>	H	+ 0.03		S - 0.06
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	D <sub>2h</sub>	H <sub>b</sub>	+ 0.11	B - 0.06	
		H <sub>t</sub>	- 0.02		
HS(B <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>4</sub>	H <sub>b</sub>	+ 0.10	B - 0.22	S + 0.37
		<sup>1</sup> H <sub>t</sub>	- 0.02		
		<sup>2</sup> H <sub>t</sub>	- 0.01		
		H(S)	+ 0.04		
S(B <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	H <sub>b</sub>	+ 0.11	B - 0.13	S + 0.44
		H <sub>t</sub>	- 0.02		
S(B <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	H <sub>b</sub>	+ 0.10	B <sup>2</sup> - 0.09	S + 0.43
		<sup>1</sup> H <sub>t</sub>	- 0.02 (3 ×)	B <sup>1</sup> - 0.16	
		<sup>2</sup> H <sub>t</sub>	- 0.01 (1 ×)		
(HS) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	H <sub>t</sub>	- 0.02	B - 0.33	S + 0.34
		H(S)	+ 0.04		
(HS) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2h</sub>	H <sub>t</sub>	- 0.03	B - 0.32	S + 0.33
		H(S)	+ 0.04		

Die Zuverlässigkeit der auf SCF-Niveau berechneten Reaktionsenergien ist allgemein nur festzustellen, wenn für die Reihe homologer Verbindungen zuverlässige Daten aus Experimenten oder genaue Rechnungen zum Vergleich zur Verfügung stehen. Das ist hier nicht der Fall. Es ist aber zu erwarten, daß die Resultate von Gl. (9)–(11) zumindest grobe Trends richtig wiedergeben. Die relative Instabilität von 3 hängt offensichtlich mit der sterischen Hinderung der  $\text{B}_2\text{H}_5$ -Gruppen zusammen (s. o.). In der Tat wurden zuerst 3 und 4 berechnet, die experimentell bereits nachgewiesen waren. Die hohe Energie von 3 führte zu der Überlegung, daß für 1 eine tiefere Energie zu erwarten wäre, was dann durch die Rechnungen und den späteren experimentellen Nachweis bestätigt wurde.

## Bindungsverhältnisse

Die Elektronegativitäten von B(2.0), H(2.2) und S(2.4) lassen zunächst die Polaritäten  $B^{\delta+} - S^{\delta-}$ ,  $H^{\delta+} - S^{\delta-}$  und  $B^{\delta+} - H^{\delta-}$  erwarten. Die mit der Populationsanalyse erhaltenen Ladungsverteilungen (Tab. 4, Abb. 7) stimmen für die Bindungen H—S und B—H<sub>t</sub> mit der Erwartung überein, nicht aber für die anderen Fälle. Der Grund liegt in den

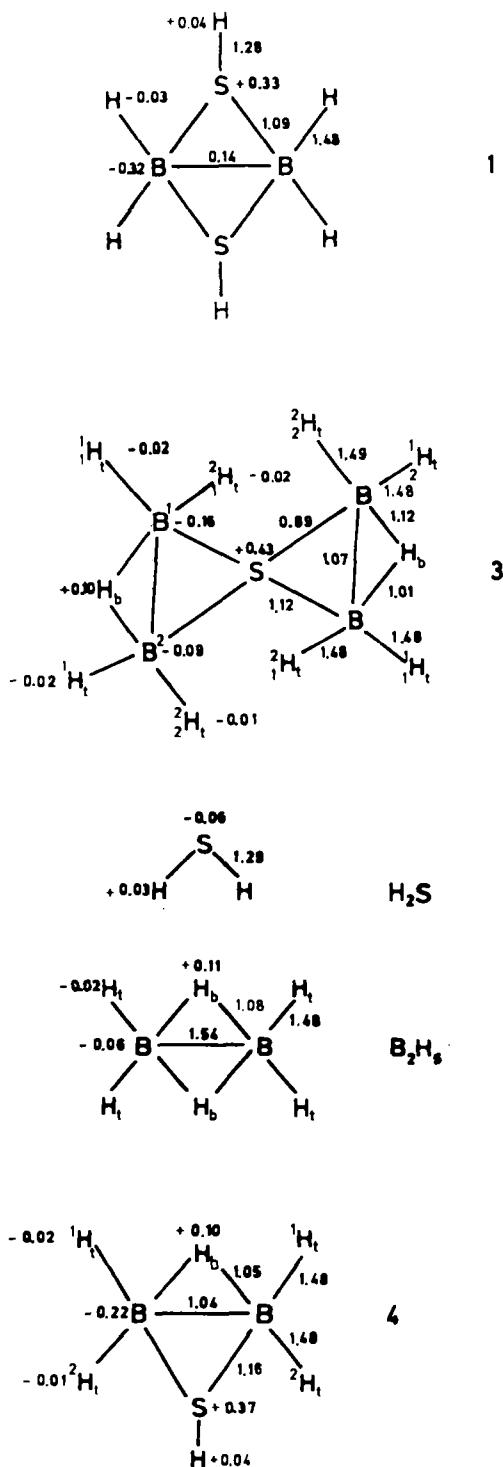


Abb. 7. 2-Zentren-SEN (shared electron number) und Atomladungen

Tab. 5. 2-Zentren- und 3-Zentren-SEN (shared electron number)

Molekül	H—H	S—H	2-Zentren-SEN		B—H <sub>b</sub>	S—B	3-Zentren-SEN	
			B—H <sub>t</sub>	B—B			B—H <sub>b</sub> —B	B—S—B
H <sub>2</sub>	1.44	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> S	—	1.29	—	—	—	—	—	—
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	—	1.48	1.54	—	—	0.67	—
HS(B <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , C <sub>2v</sub> 4	—	1.27	1.48	1.04	1.05	1.16	0.62	0.26
S(B <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> 3	—	—	1.48	1.12	1.07	1.01	0.64	0.30
S(B <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> 3	—	—	1.48 (H <sub>t</sub> ) 1.49 (H <sub>b</sub> )	1.07	B—H <sub>b</sub> 1.12 B'—H <sub>b</sub> 1.01	0.89 1.12	0.62	0.28
(HS) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2v</sub> 1	—	1.28	1.48	0.15	—	1.09	—	0.09
(HS) <sub>2</sub> B <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2h</sub> 1	—	1.28	1.48	0.14	—	1.09	—	0.09

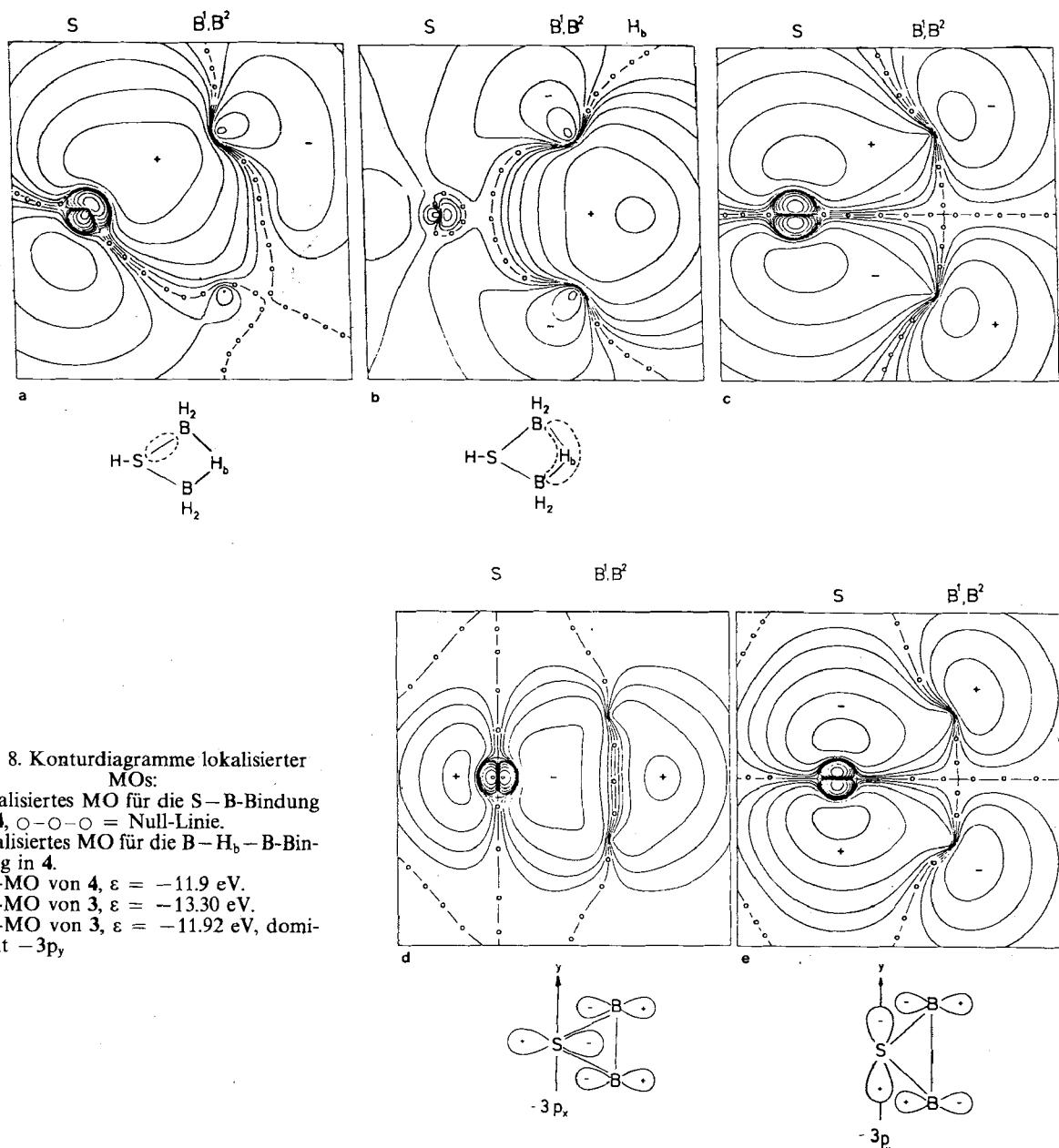
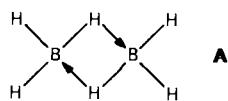


Abb. 8. Konturdiagramme lokalisierter MOs:

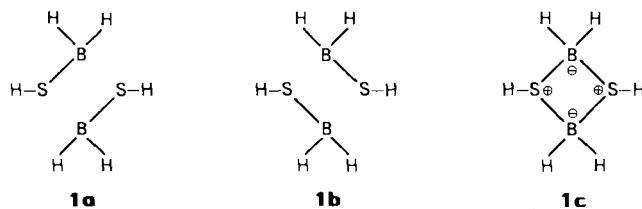
- a: lokalisierter MO für die S—B-Bindung in 4. ○—○—○ = Null-Linie.
- b: lokalisierter MO für die B—H<sub>b</sub>—B-Bindung in 4.
- c: 5a''-MO von 4,  $\varepsilon = -11.9$  eV.
- d: 6b<sub>1</sub>-MO von 3,  $\varepsilon = -13.30$  eV.
- e: 5b<sub>2</sub>-MO von 3,  $\varepsilon = -11.92$  eV, dominant  $-3p_y$

Bindungsverhältnissen der Brückenbindungen. Betrachtet man die Bildung von  $\text{B}_2\text{H}_6$  aus  $2\text{BH}_3$  (mit  $\text{B}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$ ) entsprechend **A**, so wird die Ladungsverteilung in  $\text{B}_2\text{H}_6$  mit einem schwach positiven  $\text{H}_b$  und praktisch neutralen  $\text{B}$  verständlich und fast zwingend. Durch partielle Auffüllung der Oktettlücke von  $\text{B}$  in  $\text{B}_2\text{H}_6$  werden Elektronen von  $\text{H}_b$  abgezogen. Ähnlich liegen die Verhältnisse in **1**, **3** und **4**.



Für diese Moleküle zeigt eine Diskussion auf der Basis der MOs von  $\text{B}_2\text{H}_6$  weitere Effekte. In erster Näherung sind nur die 3p-AO von S als Valenzorbitale zu betrachten. Je eines dieser Orbitale ersetzt das 1s-AO von  $\text{H}_b$  bei der Substitution von H durch S-X.

In  $\text{B}_2\text{H}_6$  (bzw. im  $\text{B}_2\text{H}_5$ -Rest) ist das  $1b_g$ -MO ( $\text{B}-\text{B}$   $\pi$ -antibindend) unbesetzt, das mit einem der 3p-AO des S wechselwirkt. Daraus resultiert eine Delokalisierung des 3p-AO und ein schwacher Elektronentransfer von S auf  $\text{B}_2\text{H}_5$ , der die positive Ladung an S in **1**, **3** und **4** verständlich macht (Abb. 8, c bzw. 8, e). Verglichen mit  $\text{B}_2\text{H}_6$  findet eine verstärkte Auffüllung der Oktettlücke des  $\text{BH}_3$  statt. Da das  $1b_g$ -MO  $\text{B}-\text{B}$  (schwach) antibindend ist, führt die partielle Auffüllung zu einer Vergrößerung des  $\text{B}-\text{B}$ -Abstandes, wie schon oben diskutiert wurde. Umgesetzt in die Sprache der VB-Näherung: außer den „üblichen“ Valenzstrukturen **1a** und **1b** zur Beschreibung der Dreizentrenbindung spielt bei einem S-Atom in der Brücke auch noch **1c** eine Rolle (hier für **1** skizziert).



In der Valenzstruktur **1c** liegen nur Zweizentrenbindungen vor, so daß die Beimischung von (c) zu einer Verringerung der bei  $\text{B}_2\text{H}_6$  ausgeprägten Dreizentreneffekte führen muß. Das wird durch die berechneten Dreizentren-SEN (Tab. 5) wiedergegeben. SEN( $\text{BH}_3\text{B}$ ) wird schwach von 0.67 ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) auf 0.62 für die entsprechenden Bruchstücke in **3** und **4** reduziert. Der analoge Beitrag SEN( $\text{BSB}$ ) beträgt nur 0.28 (**3**) bzw. 0.26 (**4**) und ist mit 0.09 fast unbedeutend in **1** (Abb. 7).

Bindungsverhältnisse können mit Konturdiagrammen lokalisierter MOs<sup>12</sup> oft anschaulich dargestellt werden. Im  $\text{B}_2\text{H}_6$  führt die Lokalisierung zu einem Dreizentren-MO  $\text{BH}_3\text{B}$  (Abb. 8, b). Für die analogen Bruchstücke BSB in **1**, **3** und **4** findet man dagegen je ein Orbital, das eine S-B-Bindung beschreibt (Abb. 8, a; entsprechend der Summe bzw. Differenz der Werte in Abb. 8, d, e). Dieses lokalisierte MO ist dominant ein 3p-AO an S mit ausgeprägter Bindung zu einem B und schwacher Bindung zum anderen B der

BSB-Brücke. Abb. 8, c und 8, e sind analog; Abb. 8, d beschreibt in gleicher Weise auch die Bindung in **4**.

Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Bayer AG* für Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter strengem Feuchtigkeitsauschluß unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas durchgeführt. Das Lösungsmittel Toluol stand unter  $\text{N}_2$  oder wurde im Vakuum gehandhabt. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wurden mit dem Bruker-WP-80-Kernresonanzspektrometer aufgenommen. Standard:  $\delta^{11}\text{B} = \text{BF}_3\text{OEt}_2$ . Positive  $\delta$ -Werte kennzeichnen eine chemische Verschiebung nach niedriger Feldstärke relativ zum Standard.

*1λ<sub>3</sub>3λ<sub>3</sub>2λ<sub>4</sub>4λ<sub>4</sub>-Dithiadiboretan (1):* In ein ausgeheiztes Einschlußrohr aus Duranglas (Wandstärke 2.5 mm, Außendurchmesser 25 mm, Länge 300 mm), das mit einem Gaseinleitungsrohr und einem Teflon-beschichteten Magnetstab versehen war, wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  (Methanol/Trockeneis) ca. 1 ml  $\text{H}_2\text{S}$  einkondensiert. Dazu wurden durch ein Gummiseptum mittels einer Spritze 8 ml Toluol langsam zugegeben, so daß keine nennenswerte Erwärmung stattfand und somit kein  $\text{H}_2\text{S}$  entweichen konnte. Auf diese Lösung wurde bei  $-196^\circ\text{C}$   $\text{B}_2\text{H}_6$  aufkondensiert (2 cm Höhe flüssiges  $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Nach dem Abschmelzen des Rohres wurde dieses mit einem Stahlmantel umgeben und langsam auf  $-15^\circ\text{C}$  aufgetaut. Die klare Lösung wurde 3 h bei dieser Temperatur gerührt; hierbei entstand wenig unlösliches Polymerprodukt. Danach wurde das Einschlußrohr bei  $-196^\circ\text{C}$  geöffnet ( $\text{H}_2$ -Druck) und nicht umgesetztes  $\text{H}_2\text{S}$  sowie  $\text{B}_2\text{H}_6$  bei  $-30^\circ\text{C}$  über einen  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Trockenturm abgedampft. Die Reaktionslösung enthielt nach Aussage des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums überwiegend **1** neben wenig **3** (Abb. 1). Wegen der thermischen Instabilität konnte **1** nicht lösungsmittelfrei erhalten werden.

*μ<sub>4</sub>-Thiabis(diboran) (3):*  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  wurden wie zuvor bei 1 mit Toluol, dem 2 Tropfen THF zugefügt waren, in ein Einschlußrohr gebracht. Nach dem Auftauen auf  $-10^\circ\text{C}$  lag eine klare Lösung vor, die noch insgesamt 5 h bei  $-10^\circ\text{C}$  gerührt wurde. Das Einschlußrohr wurde auf  $-196^\circ\text{C}$  abgekühlt, danach geöffnet ( $\text{H}_2$ -Druck) und über einen  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ -Trockenturm nicht umgesetztes  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{B}_2\text{H}_6$  bei  $-20^\circ\text{C}$  abgedampft. Der Rückstand, der nur wenig unlösliches Produkt enthielt, wurde an einer Vakuumlinie bei 250 mbar bei statischem Vakuum über vier Kühlfallen ( $-10$ ,  $-78$ ,  $-196$ ,  $-196^\circ\text{C}$ ) umkondensiert. **3** konnte in der auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Falle aufgefangen werden. In der auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Falle war neben wenig **3** noch  $\text{B}_2\text{H}_6$  vorhanden. **3** ließ sich auf diese Weise spektroskopisch rein, jedoch nicht lösungsmittelfrei darstellen. Der H-Gehalt von **3** erfolgte volumetrisch durch Hydrolyse der Toluollösung mit 2 N HCl, der 5% Glycerin beigemischt waren. Aus einer alkalischen Hydrolyselösung (2 N NaOH) wurde S bzw. B bestimmt. Die Lösung von **3** in Toluol war 0.6 M. Das gefundene Atomverhältnis entsprach der geforderten Zusammensetzung: H:B:S = 10.03:4.01:1.

## CAS-Registry-Nummern

**1:** 109124-72-3 / **2:** 109124-73-4 / **3:** 109124-74-5 / **4:** 22548-43-2 / **5:** 61552-12-3 / **6:** 109124-75-6 / **7:** 109124-76-7 /  $\text{H}_2\text{S}$ : 7783-06-4 /  $\text{B}_2\text{H}_6$ : 19287-45-7

<sup>1)</sup> A. B. Burg, R. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 3307.

<sup>2)</sup> J. D. Cotton, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 789.

<sup>3)</sup> H.-R. Bachmann, F. Bachmann, K. L. Kompa, H. Nöth, R. Rinck, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3331.

<sup>4)</sup> P. C. Keller, *Chem. Commun.* **1969**, 209.

- <sup>5)</sup> P. C. Keller, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2457.
- <sup>6)</sup> J. Bouix, R. Hillel, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 292.
- <sup>7)</sup> R. J. Remmel, H. D. Johnson, II, I. S. Jaworowski, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 5395.
- <sup>8)</sup> R. Ahlrichs, H.-J. Böhm, C. Ehrhardt, P. Scharf, H. Schiffer, H. Lischka, M. Schindler, *J. Comp. Chem.* **6** (1985) 200, und dort zitierte Literatur.
- <sup>9)</sup> Es wurden atomoptimierte Basissätze von Huzinaga (S. Huzinaga, *Tables of Approximate Atomic Functions*, University of

Alberta, 1971) verwendet: H(5s), B(9s,5p), S(11s,7p), die zu H(3s), B(5s,3p), S(6s,4p) kontrahiert wurden. Für jedes Atom wurde 1 Satz von Polarisationsfunktionen mit folgenden Orbitalexponenten  $\eta$  zugefügt: H(p;  $\eta = 0.80$ ), B(d;  $\eta = 0.50$ ), S(d;  $\eta = 0.55$ ).

- <sup>10)</sup> C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **68** (1985) 231.
- <sup>11)</sup> R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Chem. Unserer Zeit* **19** (1985) 120.
- <sup>12)</sup> S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.* **32** (1960) 296.

[99/87]