

Max Schmidt und Falk R. Rittig

Komplexverbindungen von Dihalogenorganoboranen mit Dialkylsulfanen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 15. Juni 1970)



Darstellung, Eigenschaften, ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren einer Reihe von Komplexen von Dihalogenorganoboranen RBX_2 ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) mit Dialkylsulfanen $\text{R}'_2\text{S}$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$) werden beschrieben; die Lewis-Acidität von Dihalogenorganoboranen wird diskutiert.

Complex Compounds from Dihaloorganoboranes and Dialkylsulfanes

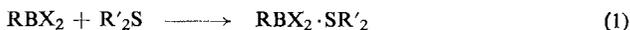
Preparation, properties, ^1H and ^{11}B n.m.r. spectra of a series of complexes from dihaloorganoboranes RBX_2 ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$) and dialkylsulfanes $\text{R}'_2\text{S}$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$) are described. The Lewis acidity of dihaloorganoboranes is discussed.



Da die Reaktivität organosubstituierter Halogenborane von ihrer Lewis-Acidität abhängt, gewinnt die Aufstellung einer Aciditätsskala der Dihalogenorganoborane nach der kürzlich erfolgten Synthese von Dijodarylboranen^{1,2)} und von Dijodbutylboran³⁾ an Interesse, zumal über die Abstufung der Lewis-Acidität von Halogenboranen widersprüchliche Angaben vorliegen⁴⁾. Da Dijodorganoborane mit dem Großteil aller bisher verwendeten Elektronendonatoren⁵⁾ Folgereaktionen eingehen, setzten wir als Lewis-Base Dialkylsulfane ein und untersuchten verschiedene Komplexe $\text{RBX}_2 \cdot \text{SR}'_2$ kernresonanzspektroskopisch.

Umsetzung von Dihalogenorganoboranen mit Dialkylsulfanen

Stöchiometrische Mengen an Dihalogenorganoboranen reagieren mit vorgelegten Sulfanen oder umgekehrt in hoher Ausbeute zu den entsprechenden Addukten, wobei Verdünnen eines oder beider Reaktionspartner durch Hexan und Kühlen durch Eiswasser wegen der bei den spontanen, exothermen Prozessen freiwerdenden Wärme notwendig ist.



($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$)

1) M. Schmidt, W. Siebert und F. Rittig, Chem. Ber. 101, 281 (1968).

2) F. R. Rittig, Dissertation, Univ. Würzburg 1969.

3) M. Schmidt und E. Gast, Z. Naturforsch. 23b, 1258 (1968).

4) M. F. Lappert, M. R. Litzow, J. B. Pedley, P. N. K. Riley und A. Tweedale, J. chem. Soc. [London] A 1968, 3105.

5) M. F. Lappert, Boron-Carbon-Chemistry (Ed. E. L. Muetterties), S. 518, Wiley, New York 1967.

Durch die Komplexbildung wird die Reaktionsfähigkeit der Dihalogenorganoborane stark herabgesetzt. Eine dennoch vorhandene Hydrolyseempfindlichkeit ist auf Ligandenaustauschreaktionen⁶⁾ zurückzuführen.

Tab. 1. Physikalische Daten der Dihalogenorganoboran-Dialkylsulfan-Komplexe $\text{RBX}_2 \cdot \text{SR}'_2$

Verbindung	Ausb. (%)	Schmp.	Farbe
1 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{BJ}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$	99	27–29°	gelb
2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$	94	85–87°	rotbraun
3 $p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{BJ}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$	91	138–140°	gelbbraun
4 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$	83	37–38° ^{a)}	farblos
5 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$	92	b)	gelb
6 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2 \cdot \text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	81	65–67°	ocker
7 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2 \cdot \text{S}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$	77	30–32°	gelb
8 $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2 \cdot \text{S}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2$	80	–41 bis –39°	gelb

a) Das Addukt kann durch Sublimation bei 20°/0.1 Torr in Form schön ausgebildeter Blättchen erhalten werden.

b) Der Komplex fällt als viskoses Öl an; alle Versuche zur Kristallisation führen zur Zersetzung.

Während bei den Komplexen $\text{RBJ}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4$) und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BX}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) die Schmelzpunkte der Addukte mit dem Molekulargewicht steigen, gehorchen die Daten der Addukte $\text{C}_6\text{H}_5\text{BJ}_2 \cdot \text{SR}'_2$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9$) dieser physikalischen Gesetzmäßigkeit nicht. Offensichtlich schirmen mit wachsender Kettenlänge die Substituenten am Schwefel die zur Ausbildung eines gut koordinierenden Molekülgitters notwendigen polaren Zentren ab. Darauf deutet auch die im Gegensatz zu allen anderen Addukten nicht heftig verlaufende Alkoholyse von **8** hin.

Eine interessante Beobachtung ist, daß Dichlorphenylboran mit Dimethylsulfan, nicht jedoch mit Dimethyldisulfan einen Komplex bildet, was für eine Einbeziehung der freien Elektronenpaare der Schwefelatome in eine $(p \rightarrow d)_\pi$ -Mehrfachbindung spricht.

¹H- und ¹¹B-NMR-Spektren der Addukte $\text{RBX}_2 \cdot \text{SR}'_2$

Zur Abschätzung der relativen Lewis-Acidität verschiedener Dihalogenorganoborane bei Verwendung der gleichen Standardbase⁷⁾ wurden in den Komplexen die einzelnen Substituenten variiert und die chemischen Verschiebungen der einzelnen Reihen der Addukte bestimmt.

Tab. 2. ¹H-NMR-Signale der Komplexe $\text{C}_6\text{H}_5\text{BX}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$

X	$\delta\text{S}-\text{CH}_3$	$\delta\text{ArH}_{m/p}$	δArH_o
Cl	2.25 (s)	7.40 (m)	7.74 (m) ^{a)}
Br	2.30 (s)	7.34 (m)	7.80 (m) ^{a)}
J	2.40 (s)	7.40 (m)	7.94 (m) ^{a)}

a) Breites, nicht aufgelöstes Signal.

6) M. F. Lappert, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2784.

7) T. D. Coyle und F. G. A. Stone, Progress in Boron Chemistry (Ed. H. Steinberg und A. L. McCloskey), Vol. 1, S. 121, Pergamon Press, Oxford, London 1964.

Die zunehmende Verschiebung des Signals der *S*-Methylprotonen in der Reihe Cl, Br und J der Komplexe $C_6H_5BX_2 \cdot S(CH_3)_2$ zu niedrigeren Feldern ist eine Folge der geringer werdenden Abschirmung der Methylgruppe. Da diese Abnahme der Abschirmung durch einen wachsenden Abzug der Elektronen am Schwefelatom durch das Dihalogenphenylboran gedeutet werden muß, was gleichzeitig eine Zunahme der Acceptorstärke bedeutet, kann angenommen werden, daß die Lewis-Acidität auch der Dihalogenphenylborane in Analogie zu den unsubstituierten Bortrihalogeniden⁸⁾ in der Reihe



zunimmt.

Auffallend groß ist auch der Unterschied der chemischen Verschiebungen der freien Dihalogenarylbore und der der komplexgebundenen. Die Adduktbildung setzt den Abzug von Elektronen herab und hat damit die Verschiebung der Signale zu höheren Feldern zur Folge. Interessant ist auch hier wiederum die schlechte Auflösung der Signale der zur BX_2 -Gruppe *o*-ständigen Ringprotonen.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten der Komplexe $RBJ_2 \cdot S(CH_3)_2$

R	$\delta S-CH_3$	$\delta n-C_4H_9$	δCH_3	$\delta ArH_{m/p}$	δArH_o
<i>n</i> -C ₄ H ₉	2.80 (s)	1.45 (m)	—	—	—
C ₆ H ₅	2.40 (s)	—	—	7.40 (m)	7.94 (m) ^{a)}
<i>p</i> -H ₃ C--C ₆ H ₄	2.32 (s)	—	2.46 (s)	7.08 (m)	7.62 (m)

^{a)} Breites, nicht aufgelöstes Signal.

Der geringe Unterschied der chemischen Verschiebungen der *S*-Methylprotonen von Komplexen mit Arylsubstituenten am Boratom läßt keine gesicherte Aussage über eine Differenz der Lewis-Acidität von Dijodarylboranen zu, obgleich die durch den induktiven Donatoreffekt der *p*-ständigen Methylgruppe zu erwartende Verschiebung zu höherem Feld gefunden wird. Aus den Werten kann jedoch geschlossen werden, daß Dijodorganoborane mit aromatischem Rest weniger acid sind als Dijodalkylborane mit der aliphatischen *n*-Butylgruppe am Boratom.

Tab. 4. ¹H-NMR-Signale der Komplexe $C_6H_5BJ_2 \cdot SR'_2$

R'	$\delta ArH_{m/p}$	δArH_o	$\delta S-C_nH_m$		
CH ₃	7.40 (m)	7.94 (m) ^{a)}	2.40 (s)		
C ₂ H ₅	7.23 (m)	7.84 (m) ^{a)}	1.37 (t)	2.90 (q)	
<i>n</i> -C ₃ H ₇	7.16 (m)	7.77 (m) ^{a)}	1.12 (t)	1.72 (m)	2.82 (t)
<i>n</i> -C ₄ H ₉	7.27 (m)	7.70 (m)	1.37 (m)	2.68 (m)	

^{a)} Breites, nicht aufgelöstes Signal.

Die Protonenkernresonanzspektren der Komplexe des Dijodphenylborans mit Dialkylsulfanen zeigen, daß mit wachsender Größe des aliphatischen Restes am Schwefelatom und damit mit zunehmender Lewis-Basizität eine bessere Absättigung

⁸⁾ l. c.⁵⁾, S. 528.

der Lewis-Acidität des Jodborans und damit eine Verschiebung der Ringprotonensignale zu höherem Feld erreicht wird. Die Zunahme der Lewis-Acidität bei Verwendung von Dibutylsulfan deutet auf eine geringere Absättigung der Lewis-Acidität durch mangelnde Annäherung aufgrund des räumlich anspruchsvolleren organischen Restes hin.

Tab. 5. ^{11}B -NMR-Daten der Komplexe $\text{C}_6\text{H}_5\text{BX}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$

Komplex	$\delta^{11}\text{B}^{\text{a)}$	$\delta^{11}\text{B}^{\text{b)}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$	9.1	-9.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$	16.1 ^{c)}	-2.1
$\text{C}_6\text{H}_5\text{BI}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$	35.8	+17.6

a) CS_2 ; $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ext.

b) CS_2 ; $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ext.

c) Breites Signal.

Die chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ kann als Kriterium für die Abschätzung der Lewis-Acidität und ihrer Abhängigkeit von der σ - und π -Wechselwirkung zwischen Zentralatom und Halogenatom nicht herangezogen werden⁹⁾. Beim Übergang der Liganden dreibindiger Borverbindungen mit den Elementen der ersten Achterperiode des Periodensystems zu schwereren Elementen müssen neben dem Anteil, der von dem Elektronenabzug des Liganden rührt, und dem Betrag, der durch die Rückgabe freier Elektronenpaare des Liganden zustandekommt, auch der Nachbargruppen-Anisotropieeffekt der Vielelektronensysteme Brom und Jod berücksichtigt werden. Die Messung der chemischen Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ ist aber insofern von Nutzen, als sie einen parallelen Gang zu den Komplexen der entsprechenden reinen Bortrihalogenide mit Dimethylsulfan¹⁰⁾ erkennen läßt.

Für die Aufnahme und die Diskussion der ^{11}B -NMR-Spektren sind wir Herrn Prof. Dr. H. Nöth zu Dank verpflichtet. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Atmosphäre von getrocknetem Stickstoff durchgeführt. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte im zugeschmolzenen Röhrchen.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden an dem Gerät Varian A 60 bei ca. 35° als $\sim 15\%$ Lösungen in CS_2 gegen TMS als externen Standard vermessen. Die ^{11}B -NMR-Spektren wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn mit dem Spektrometer Varian A 100 angefertigt. Alle Werte für die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben; die gefundenen Flächenverhältnisse stimmen mit den berechneten exakt überein.

1. *Dijodbutylboran-Dimethylsulfan-Addukt* (1): 3.22 g *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{BI}_2$ (10 mMol) in 15 ccm Hexan werden mit 0.62 g $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (10 mMol) in 15 ccm Hexan versetzt. Das gebildete rot-braune Öl kristallisiert beim Waschen mit kaltem Hexan. Ausb. 3.78 g (99%).

$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{BI}_2\text{S}$ (383.9) Ber. C 18.77 H 3.93 B 2.8 J 66.1 S 8.35
Gef. C 18.85 H 3.86 B 2.9 J 66.9 S 7.60

⁹⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

¹⁰⁾ M. Schmidt und H. D. Block, unveröffentlichte Ergebnisse.

2. *Dijodphenylboran-Dimethylsulfan-Addukt (2)*: 3.42 g $C_6H_5BJ_2$ (10 mMol) und 0.62 g $(CH_3)_2S$ (10 mMol) in je 15 ccm Hexan ergeben rotbraune Nadeln. Ausb. 3.8 g (94%).

$C_8H_{11}BJ_2S$ (403.8) Ber. C 23.79 H 2.74 B 2.7 J 62.8 S 7.9
Gef. C 23.70 H 2.72 B 3.1 J 62.4 S 7.1

3. *Dijod-p-tolylboran-Dimethylsulfan-Addukt (3)*: 3.55 g *p*- $H_3C-C_6H_4BJ_2$ (10 mMol) in 30 ccm Hexan reagieren mit 0.62 g $(CH_3)_2S$ (10 mMol) zu braungelben Kristallen. Ausb. 3.82 g (91%).

$C_9H_{13}BJ_2S$ (417.9) Ber. C 25.86 H 3.13 B 2.6 J 60.7 S 7.7
Gef. C 26.10 H 3.12 B 2.8 J 61.4 S 6.7

4. *Dichlorphenylboran-Dimethylsulfan-Addukt (4)*: 1.59 g $C_6H_5BCl_2$ (10 mMol) in 15 ccm Hexan werden mit 0.62 g $(CH_3)_2S$ (10 mMol) versetzt. Die blättchenförmigen, durchsichtigen Kristalle sublimieren bei 20°/0.1 Torr. Ausb. 1.84 g (83%).

$C_8H_{11}BCl_2S$ (220.9) Ber. C 43.5 H 5.01 B 4.9 Cl 32.1 S 14.5
Gef. C 43.3 H 5.27 B 5.3 Cl 32.9 S 13.5

5. *Dibromphenylboran-Dimethylsulfan-Addukt (5)*: 2.48 g $C_6H_5BBr_2$ (10 mMol) in 15 ccm Hexan ergeben beim Versetzen mit 0.62 g $(CH_3)_2S$ (10 mMol) ein gelbes, viskoses Öl, das weder durch Kühlen noch durch Abziehen des Lösungsmittels noch Umfällen aus CS_2 /Hexan zur Kristallisation gebracht werden kann. Ausb. 2.86 g (92%).

$C_8H_{11}BBr_2S$ (309.8) Ber. B 3.5 Br 51.6 S 10.3 Gef. B 3.9 Br 51.2 S 9.9

Das 1H -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale im berechneten Intensitäts-Verhältnis. Beim Trocknen des Komplexes an der Pumpe für längere Zeit erfolgt Zersetzung unter langsamer Dunkelfärbung.

6. *Dijodphenylboran-Diäthylsulfan-Addukt (6)*: Das durch Versetzen von 3.42 g $C_6H_5BJ_2$ (10 mMol) in 30 ccm Hexan mit 0.90 g $(C_2H_5)_2S$ (10 mMol) erhaltene rotschwarze Öl erstarrt bei längerem Kühlen zu ockerfarbenen Kristallen. Ausb. 3.50 g (81%).

$C_{10}H_{15}BJ_2S$ (431.9) Ber. C 27.80 H 3.50 B 2.5 J 58.8 S 7.42
Gef. C 25.25 H 2.95 B 2.9 J 58.8 S 7.20

7. *Dijodphenylboran-Dipropylsulfan-Addukt (7)*: Beim Zutropfen von 1.18 g $(n-C_3H_7)_2S$ (10 mMol) zu 3.42 g $C_6H_5BJ_2$ (10 mMol) in 30 ccm Hexan wird ein rotbraunes Öl erhalten, das beim Trocknen an der Ölpumpe kristallisiert. Ausb. 3.52 g (77%).

$C_{12}H_{19}BJ_2S$ (459.9) Ber. B 2.4 J 55.2 S 6.97 Gef. B 3.0 J 56.2 S 6.98

8. *Dijodphenylboran-Dibutylsulfan-Addukt (8)*: 3.42 g $C_6H_5BJ_2$ (10 mMol) in 15 ccm Hexan bilden beim Zutropfen von 1.46 g $(n-C_4H_9)_2S$ (10 mMol) in 15 ccm Hexan ein bei Raumtemp. schwarzrotes Öl, das beim Kühlen zu gelben Kristallen erstarrt. Ausb. 3.9 g (80%).

$C_{14}H_{23}BJ_2S$ (487.8) Ber. B 2.21 J 52.0 S 6.57 Gef. B 2.36 J 52.3 S 6.54