

Infrarotlaser-spezifische Reaktionen von Bor-Verbindungen, V<sup>1)</sup>**Mercaptoborane aus der Reaktion von Diboran mit Schwefelwasserstoff**

Hans-Reinhard Bachmann, Friedrich Bachmann, Karl L. Kompa,  
Heinrich Nöth\* und Rolf Rinck

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 13. Februar 1976

Die neuen, instabilen Verbindungen  $\text{HB}(\text{SH})_2$  (1) und  $\text{HB}(\text{SD})_2$  bilden sich bei der  $\text{CO}_2$ -Laserbestrahlung eines Gasgemisches von  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{H}_2\text{S}$  bzw.  $\text{D}_2\text{S}$ . Außerdem wurde  $\mu$ -Mercaptodiboran,  $\text{HSB}_2\text{H}_3$  (2), erhalten. Keine dieser Verbindungen entsteht bei der thermisch angeregten Reaktion von  $\text{B}_2\text{H}_6$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ .

**I. R. Laser-specific Reactions of Boron Compounds, V<sup>1)</sup>****Mercaptoboranes from the Reaction of Diborane with Hydrogen Sulfide**

The new and unstable compounds  $\text{HB}(\text{SH})_2$  (1) and  $\text{HB}(\text{SD})_2$  are formed by  $\text{CO}_2$ -laser irradiation of a gaseous mixture of  $\text{B}_2\text{H}_6$  and  $\text{H}_2\text{S}$  or  $\text{D}_2\text{S}$ , respectively. In addition,  $\mu$ -mercapto-diborane,  $\text{HSB}_2\text{H}_3$  (2), has been obtained. None of these compounds is produced in the thermal reaction of  $\text{B}_2\text{H}_6$  and  $\text{H}_2\text{S}$ .

Infrarote Laserstrahlung kann in zweierlei Weise chemische Reaktionen in Gasmischungen induzieren: 1. durch einfaches Aufheizen, 2. durch Anregung einer oder mehrerer Molekülschwingungen eines Reaktionspartners<sup>2,3)</sup>. Dabei kann die Anregung bis zu hochliegenden Schwingungsniveaus erfolgen<sup>4)</sup>. Während die erste Art der Anregung chemische Reaktionen erwarten läßt, die thermisch angeregten Umsetzungen entsprechen, führt die zweite zu einem neuen, für die Anregung spezifischen Verhalten des Systems<sup>2-4)</sup>. Im günstigsten Fall läuft die chemische Reaktion nur an der Bindung ab, deren Schwingung in Resonanz mit der eingestrahnten IR-Laserfrequenz steht. Wir berichten hier über einen solchen IR-laserspezifischen Reaktionstyp, der für den präparativ orientierten Chemiker von besonderem Interesse ist.

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: H.-R. Bachmann, H. Nöth, R. Rinck und K. L. Kompa, Chem. Phys. Lett., im Druck.

<sup>2)</sup> H.-R. Bachmann, H. Nöth, R. Rinck und K. L. Kompa, Chem. Phys. Lett. 29, 627 (1974).

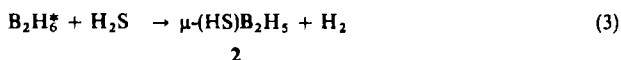
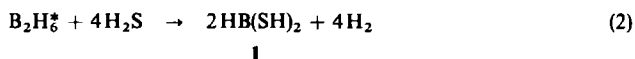
<sup>3)</sup> W. M. Straub und S. H. Bauer, Int. J. Chem. 7, 509 (1975).

<sup>4)</sup> J. L. Lyman, R. J. Jensen, J. Rink, C. P. Robinson und S. D. Rockwood, Appl. Phys. Lett. 27, 87 (1975); R. V. Ambartsumian, V. S. Lebokov, E. A. Ryabov und N. V. Chekalin, Sov. Phys. JETP 20, 597 (1974).

Diboran bildet mit Schwefelwasserstoff auch bei tiefen Temperaturen kein Addukt  $H_3B \cdot SH_2$ <sup>5,6</sup>. Wohl aber reagieren die Gase bei Raumtemperatur langsam (z. B. 127 d) unter  $H_2$ -Entwicklung zu polymerem  $(HBS)_n$ <sup>5</sup>, eine Reaktion, die in Benzol wesentlich rascher abläuft (4 d)<sup>7</sup>.

Mittels der  $CO_2$ -Laserlinie R(16)  $00^{\circ}1 - 10^{\circ}0$  der Wellenzahl  $973.29 \text{ cm}^{-1}$  läßt sich die  $\nu_{14}$ -Grundschiwingung des  $^{11}B_2H_6$ -Moleküls anregen<sup>2</sup>). Bestrahlung von Diboran mit dieser Linie führt zu einer druckabhängigen Zersetzung des Diborans unter Bildung höherer Borane, wobei im Gegensatz zur Diboranpyrolyse<sup>8</sup>) bevorzugt das Icosaboran  $B_{20}H_{16}$  entsteht<sup>2</sup>). Schwefelwasserstoff absorbiert hingegen die  $CO_2$ -Laserstrahlung nicht, da er keine IR-Bande um  $970 \text{ cm}^{-1}$  besitzt. Dementsprechend bleibt  $H_2S$  bei der Bestrahlung mit der R(16)  $00^{\circ}1 - 10^{\circ}0$ -Linie unverändert. Ein Diboran/ $H_2S$ -Gemisch reagiert jedoch unter analogen Bedingungen. Neben Wasserstoff, Pentaboran(9) und einem farblosen Feststoff  $[(HBS)_n?]$  entstehen dabei die bei der Thermolyse von  $B_2H_6/H_2S$ -Gemischen nicht nachweisbaren Verbindungen  $HB(SH)_2$  und  $\mu\text{-(HS)}B_2H_5$ . Ein großer  $H_2S$ -Überschuß unterdrückt die Pentaboran(9)-Bildung.

Die Dissoziation des Diborans in Boran nach (1) benötigt nur 1.61 eV/Molekül (37.13 kcal/mol; 156 kJ/mol<sup>9</sup>). Die angeregte Grundschiwingung des  $B_2H_6$ -Moleküls ist eine  $\gamma$ -BH<sub>2</sub>-Schwiwingung, die ein Aufbrechen des Diborans in  $BH_3$ -Moleküle begünstigt.



Während es sehr wahrscheinlich ist, daß  $\mu$ -Mercapto-diboran(6) (2) gemäß (3) durch direkte Reaktion des spezifisch schwingungsangeregten  $B_2H_6$  mit  $H_2S$  entsteht, muß die Bruttoreaktion (2) komplexer sein. Die Umsetzung könnte von  $BH_3$  ausgehend über das nicht nachweisbare  $H_2BSH$  zum Dimercaptoboran (1) führen. Diese Annahme scheint uns gerechtfertigt, da die Bildung von Pentaboran über  $BH_3$  bzw.  $B_3H_9$  verläuft<sup>8</sup>). Somit konkurrieren die „Abfänger“  $H_2S$  und  $B_2H_6$  um  $BH_3$ , wobei offenbar  $B_2H_6$  effektiver als  $H_2S$  wirkt, da  $B_3H_9$  nur bei hohem  $H_2S$ -Anteil im Reaktionsgemisch nicht mehr entsteht.

Die Ergebnisse zeigen, daß die monochromatische Infrarotstrahlung bevorzugt der intensiven Schwingungsanregung von Diboran und nicht dem normalen Aufheizen des Gases dient, da nicht die Reaktionsprodukte der thermischen Reaktion gefunden werden. Die Aufklärung des Reaktionsverlaufs bedarf allerdings weiterer Untersuchungen.

<sup>5</sup>) A. B. Burg und R. I. Wagner, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3307 (1954).

<sup>6</sup>) J. D. Cotton und T. C. Waddington, J. Chem. Soc. A **1966**, 789.

<sup>7</sup>) J. Tamaka und A. Risch, J. Org. Chem. **35**, 1015 (1970).

<sup>8</sup>) L. H. Long, Progr. Inorg. Chem. **15**, 1 (1971).

<sup>9</sup>) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bd. III, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules; D. van Nostrand Corp., New York 1967.

**$\mu$ -Mercapto-diboran(6) (2)**

Das instabile **2** wurde erstmals von Keller<sup>10, 11)</sup> aus  $[(C_2H_5)_4N][H_3BSBH_3]$  und HCl bei  $-78^\circ C$  als leichtflüchtige Flüssigkeit (Sdp.  $27^\circ C$ ) erhalten. Es entsteht stets bei der Bestrahlung eines Diboran/Schwefelwasserstoff-Gemisches mit der R(16)-Linie eines  $CO_2$ -Lasers, und zwar bei  $B_2H_6$ -Partialdrücken von 100–300 Torr und  $H_2S$ -Partialdrücken von 100–700 Torr. Seine Ausbeute hängt vom Ausgangsdruck ab. Bei einer Strahlungsleistung von  $6.5 \pm 0.5$  Watt wurden in 30 min Ausbeuten bis 30% erreicht. Durch Verwendung einer Umlaufapparatur läßt sich **2** auskondensieren und so auch in präparativem Maßstab gewinnen. In Tab. 1 sind die Versuchsergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 1. Versuchsbedingungen und Ausbeuten an  $\mu$ -(HS) $B_2H_5$  (**2**) der Reaktion von  $B_2H_6$  mit  $H_2S$ 

Nr.	$B_2H_6$ [Torr]	$H_2S$ [Torr]	$\Delta p$ $B_2H_6$ [Torr]	Ausb. HSB $_2H_5$ [Torr]	Zeit [min]	Leistung [Watt]	Bemerkung
1	280	40	$\approx 100$	$\approx 5$	30	6.5	starke $B_5H_9$ -Bildung
3	290	60	60	$\approx 10$	30	6.5	starke $B_5H_9$ -Bildung
4	170	190	50	$\approx 10-12$	30	6.5	geringe $B_5H_9$ -Bildung
5	160	160	60	$\approx 15-20$	30	7	Spuren $B_5H_9$ -Bildung
2	140	210		$\approx 20$	30	7	keine $B_5H_9$ -Bildung
6	140	210	60	$\approx 15$	30	6.5	keine $B_5H_9$ -Bildung
7	120	130	70	$\approx 10$	30	6.5	Spuren $B_5H_9$ -Bildung
8	30	690	15	8–10	30	6.5	keine $B_5H_9$ -Bildung
9	300	400 <sup>a)</sup>	60	$\approx 59 B_2(H/D)_6S$	60	6.5	etwas $B_5H_9$ -Bildung
11	150	300 <sup>a)</sup>	–	einige ml	150	6.5	Umlaufapparatur
12	110	350	–	einige ml	120	6.5	Umlaufapparatur

<sup>a)</sup>  $D_2S$ .

In der flüssigen Phase zerfällt  $\mu$ -(HS) $B_2H_5$  in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen<sup>11)</sup> schnell, insbesondere oberhalb von  $-30^\circ C$ . Gasförmig ist **2** hingegen stabiler. So ließ es sich IR-spektroskopisch selbst nach 5 Tagen in den Reaktionszellen noch nachweisen<sup>12)</sup>.

**2** identifizierten wir massenspektroskopisch und IR-spektroskopisch<sup>13)</sup>. Das von uns beobachtete Massenspektrum entsprach innerhalb der apparatbedingten Unterschiede dem bereits beschriebenen<sup>11)</sup>. Abb. 1 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechnetem Massenspektrum im Bereich der Ionen  $B_2H_6 - nS^+$ . Das Massenspektrum der Reaktionsprodukte, die bei der IR-laserinduzierten Umsetzung von  $B_2H_6$  mit  $D_2S$  entstehen, belegt eindeutig, daß neben  $\mu$ -(DS) $B_2H_5$  noch ein weiteres, nicht näher identifiziertes Deuterierungsprodukt entstanden sein muß, da nur so die Abweichung vom berechneten Spektrum zu erklären ist (siehe Abb. 2). Hierauf weisen auch Banden bei 1708, 1250 und  $1078\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum des Produkts hin.

<sup>10)</sup> P. C. Keller, Chem. Commun. 1969, 209.

<sup>11)</sup> P. C. Keller, Inorg. Chem. 8, 2457 (1969).

<sup>12)</sup> Nach l. c.<sup>11)</sup> zerfällt reines **2** in der Gasphase bei Raumtemperatur in 5 h zu 45%.

<sup>13)</sup> Herrn Prof. P. C. Keller, Univ. of Arizona, danken wir für die freundliche Überlassung des IR-Spektrums von reinem **2**.

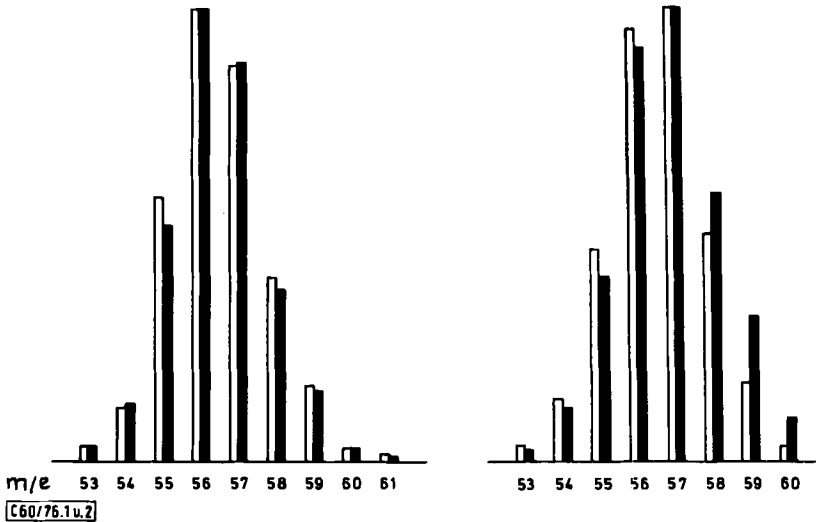


Abb. 1 (links). Vergleich der Massenspektren von  $\mu\text{-(HS)B}_2\text{H}_5$  (**2**) im Bereich der Ionen  $\text{B}_2\text{SH}_{6-n}^\oplus$ . Ausgefüllte Säulen = Massenspektrum nach l. c.<sup>11)</sup>; leere Säulen = eigene Messung bei 15 eV, indirekte Probeneinführung

Abb. 2 (rechts). Vergleich der Massenspektren von  $\mu\text{-(DS)B}_2\text{H}_5$ <sup>11)</sup> (ausgefüllte Säulen) mit dem Massenspektrum des Produkts der  $\text{D}_2\text{S/B}_2\text{H}_6$ -Umsetzung (leere Säulen, aufgenommen bei 15 eV)

### Dimercaptoboran und Di(deuteriomercapto)boran

Die IR- und massenspektroskopische Untersuchung der bei der  $\text{CO}_2$ -laserinduzierten Umsetzung von  $\text{B}_2\text{H}_6$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhaltenen gasförmigen Produkte legte die Bildung von Dimercaptoboran (**1**) nahe. Allerdings scheiterten unsere Bemühungen, diese Verbindung durch fraktionierte Kondensation zu isolieren<sup>14)</sup>. **1** zersetzt sich in kondensierter Phase so schnell, daß es sich nicht mehr verflüchtigen läßt. Als Gas ist es jedoch stabiler. Aus der Intensitätsabnahme der **1** zugeordneten IR-Banden läßt sich eine Zersetzung nach einer Reaktion 1. Ordnung (vgl. Abb. 3) mit einer Halbwertszeit von 5 h bei Raumtemperatur in der Gasphase abschätzen. Danach scheint **1** die stabilste Verbindung in der Reihe  $\text{B}(\text{SH})_{3-n}\text{H}_n$  zu sein<sup>5, 15)</sup>.

Das 12-eV-Massenspektrum der  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2\text{S}$ -Reaktion zeigte eine Gruppe von Massen um 78 Masseneinheiten. Letztere entspricht einem Molekül  $\text{H}^{11}\text{B}(\text{SH})_2$ . Das beobachtete Massenspektrum ist in Abb. 4 dem für **1** berechneten gegenübergestellt, das sich auf Grund der natürlichen Isotopenverteilung errechnen läßt. Die gute Übereinstimmung spricht dafür, daß es sich nur um das Molekül-Ion handelt, d. h. daß unter den Aufnahmebedingungen keine bzw. noch kaum eine Fragmentierung zu  $\text{BH}_{3-n}\text{S}_2^+$  erfolgt.

<sup>14)</sup> Die geringe Stabilität von **1** in flüssiger Phase dürfte in Analogie zu  $\text{B}(\text{SH})_3$ <sup>15)</sup> durch die Kondensation nach  $\text{>B-SH} + \text{HS-B} < \leftrightarrow \text{>B-S-B} < + \text{H}_2\text{S}$  bzw.  $\text{>B-SH} + \text{HB} < \leftrightarrow \text{>B-S-B} < + \text{H}_2$  verursacht sein, eine Folge der hohen 1-Konzentration.

<sup>15)</sup> J. Bouix und R. Hillel, Can. J. Chem. **51**, 292 (1973).

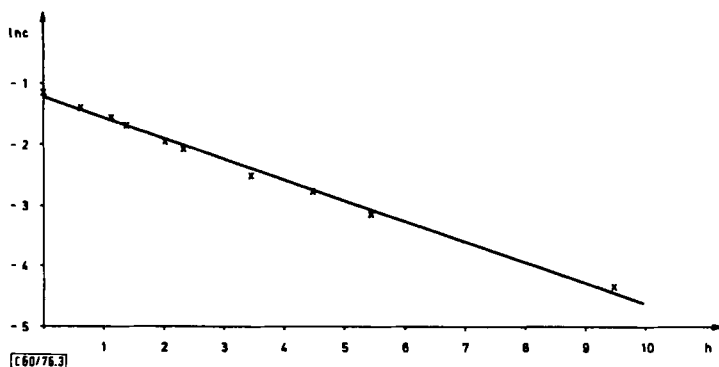


Abb. 3. Zersetzung von  $\text{HB}(\text{SH})_2$  (1) bei  $30^\circ\text{C}$ . Konzentrationsabnahme beobachtet an der Bande bei  $850\text{ cm}^{-1}$

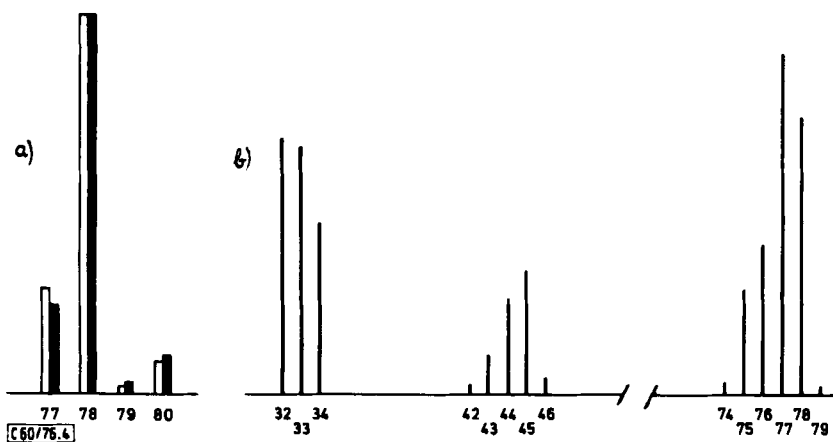


Abb. 4. a) Berechnete (ausgefüllte Säulen) und beobachtete (leere Säulen) Masseneinheiten des Molekül-Ions  $\text{HB}(\text{SH})_2^+$ ; Aufnahme bei  $12\text{ eV}$ , indirekte Probeneinführung

b) Massenspektrum und Abbaumuster von  $\text{HB}(\text{SH})_2$  bei  $70\text{ eV}$ . Die angegebenen Peaks bei  $m/e = 42-46$  sowie  $32-34$  sind um den von  $\mu\text{-(HS)B}_2\text{H}_3$  herrührenden Anteil korrigiert

Auch das IR-Spektrum der Reaktionsprodukte stützt diese Zuordnung, denn es enthält eine Reihe von Banden (siehe Abb. 5), die weder von höheren Borwasserstoffen, noch von **2** herrühren. Deren Intensität nimmt über eine Reihe von Stunden *simultan* ab, ein Beleg dafür, daß sie einer einzigen Verbindung zugehören, die instabil ist. Die Lage dieser Banden, ihre relativen Intensitäten sowie ihre Profile ähneln auffallend denen des Dichlorborans,  $\text{Cl}_2\text{BH}$ <sup>16)</sup>, wie die Daten der Tab. 2 belegen. Die größte Abweichung trifft mit  $45\text{ cm}^{-1}$  die ebene Deformationsschwingung.

<sup>16)</sup> O. B. De Mandriola und J. F. Westerkamp, Spectrochim. Acta **20**, 1633 (1964).

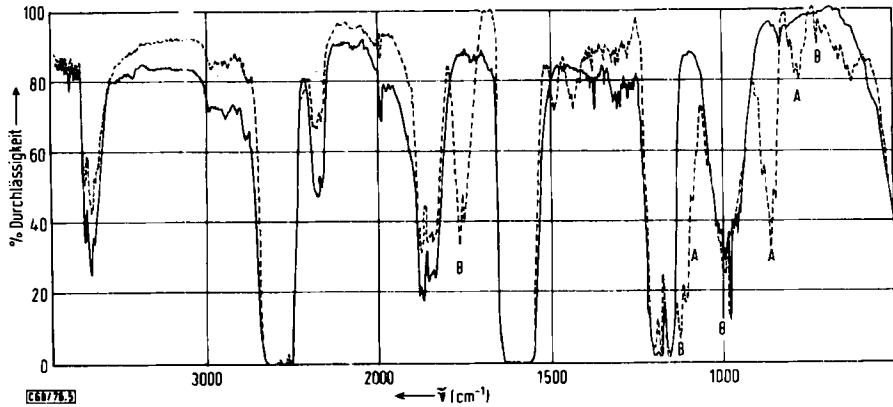


Abb. 5. IR-Spektrum einer Gasmischung von 140 Torr  $B_2H_6$  und 300 Torr  $H_2S$  vor (ausgezogene Linie) und nach 30 min Bestrahlung (gestrichelte Linie).

A:  $HB(SH)_2$  (1); B:  $\mu\text{-(HS)}B_2H_3$  (2)

Registrierbedingungen: Spektrale Spaltbreite bei  $1000\text{ cm}^{-1}$ :  $\Delta\nu = 1.8\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu = 20\text{ cm/min}$

Tab. 2. Zuordnung der Schwingungsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) für  $HBCl_2$  und  $HB(SH)_2$  (1)

	$H^{10}BCl_2$	$H^{10}B(SH)_2$	$H^{11}BCl_2$	$H^{11}B(SH)_2$
$\nu_1$	2617	$\approx 2620$	2617	$\approx 2620$
$\nu_2$	726	782	740	767
$\nu_3$	289	—	287	—
$\nu_4$	1100	1108	1089	1089
$\nu_5$	910 <sup>a)</sup>	865	892	845
$\nu_6$	795	$\approx 800$	784	797

<sup>a)</sup> Eigene Beobachtung.

Zweifelsohne erwartet man für 1 ein Schwingungsspektrum, das, von den SH-Banden abgesehen, dem von  $HBCl_2$  sehr ähnlich ist: die Atomgerüste  $HBCl_2$  und  $HBS_2$ , ihre Symmetrie und ihre Massen sind gleich oder sehr ähnlich. Dementsprechend sollten die Geometrien<sup>17)</sup> und die Kraftfelder nur wenig voneinander abweichen.

Zur weiteren Charakterisierung von 1 und zur Sicherstellung der getroffenen Zuordnung führten wir Modellrechnungen für  $HB(SH)_2$  und  $HB(SD)_2$  aus. Den Gerüstatomen wurde dazu  $C_{2v}$ -Symmetrie zugeschrieben, und ausgehend von den Kraftkonstanten von  $BrB(SH)_2$ <sup>18)</sup> und  $HBCl_2$ <sup>16)</sup> wurden nach der *Wilson'schen* FG-Matrix-Methode die Grundschwingungsfrequenzen von 1 berechnet. Hierbei wurden die SH- und SD-Gruppen mit den Massenzahlen 33 bzw. 34 berücksichtigt. Gemäß Abb. 6 wurden alle Bindungswinkel  $\alpha = 120^\circ$  gesetzt und die Bindungslängen  $R$  ( $= BH$ ) bzw.  $r$  ( $= BS$ ) zu 120 bzw. 180 pm<sup>19)</sup>.

<sup>17)</sup> Die BCl-Bindungslänge von  $XBCl_2$ -Verbindungen beträgt im Mittel 174 pm, die der BS-Bindung in  $RB(SX)_2$ -Verbindungen im Mittel 180 pm.

<sup>18)</sup> M. Fonassier, M. T. Forel, J. Bouix und R. Hillel, J. Chim. Phys. 70, 1518 (1973).

<sup>19)</sup> W. Siebert und K. Sommer, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 19, Borverbindungen, Teil 3, 5, Springer Verlag, Berlin 1975.

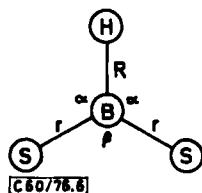


Abb. 6. Modell von 1 zur Berechnung der Kraftkonstanten

Durch Iteration ergaben sich die in Tab. 3 aufgeführten Kraftkonstanten. Die damit berechneten Wellenzahlen für die Grundschnwingungen finden sich in Tab. 4. Sie sind hier den gefundenen Werten der beiden Borisotope gegenübergestellt. Unter Berücksichtigung der eingeführten Vereinfachung muß man die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten als gut ansehen.

Tab. 3. Berechnete Kraftkonstanten von 1 (in mdyn/Å)

Innere Kraftkonstanten		Symmetrie-Kraftkonstanten	
$f_R$	3.851	$F_{11} = f_R$	3.851
$f_r$	4.714	$F_{12} = \sqrt{2}f_{Rr}$	0.326
$f_{rr}$	0.382	$F_{13} = \frac{1}{2}\sqrt{6}(f_{R\beta} - f_{R\alpha})$	-0.617
$f_\alpha$	0.400	$F_{22} = f_r + f_{rr}$	5.096
$f_\beta$	0.852	$F_{23} = \frac{1}{2}\sqrt{3}(2f_{r\beta} - f_{r\alpha} - f'_{r\alpha})$	0.445
$f'_{r\alpha}$	0.704	$F_{33} = \frac{1}{2}(f_\alpha + f_{\alpha\alpha} - 4f_{\beta\beta} + 2f_\beta)$	0.701
$f_{Rr}$	0.231	$F_{44} = f_r - f_{rr}$	4.332
$f_{R\alpha}$	0.755	$F_{45} = f_{r\alpha} - f'_{r\alpha}$	-0.704
$f_{r\beta}$	0.737	$F_{55} = f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$	0.400
$f_r$	0.352	$F_{66} = f_r$	0.352

Tab. 4. Experimentelle und berechnete Wellenzahlen der Normalschnwingungen von 1

	$\nu_{\text{exp}}$	$\nu_{\text{ber}}$	$\Delta\nu_{\text{exp}}$ ( $^{10}\text{B} - ^{11}\text{B}$ )	$\Delta\nu_{\text{ber}}$ ( $^{10}\text{B} - ^{11}\text{B}$ )
$\nu_1$	2620	2616	0	7
$\nu_2$	767	764	15	21
$\nu_3$	—	281	—	3
$\nu_4$	1089	1089	19	18
$\nu_5$	845	845	20	20
$\nu_6$	797	792	3	13

Im IR-Spektrum der Reaktionsprodukte von  $\text{B}_2\text{H}_6$  mit  $\text{D}_2\text{S}$  fällt auf, daß sich die Gerüstschwingungen des der Verbindung  $\text{HB}(\text{SD})_2$  zugeordneten Banden nicht wesentlich längerwellig im Vergleich zur undeutierten Verbindung verschieben. Die Modellrechnung lehrt, daß sich die Wellenzahlen der Schwingungen eines  $\text{HBS}_2$ -Gerüsts bei Ersatz von SH- gegen SD-Gruppen um weniger als  $5 \text{ cm}^{-1}$  ändern. Wird hingegen auch der am Bor

gebundene Wasserstoff gegen Deuterium eingetauscht, dann resultieren größere Änderungen von  $\nu_1$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_5$  und  $\nu_6$ , und zwar betragen die Verschiebungen  $-702$ ,  $-98$ ,  $-179$  und  $-142 \text{ cm}^{-1}$ . Somit darf man mit Sicherheit annehmen, daß bei der genannten Reaktion  $\text{HB}(\text{SD})_2$  entsteht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln zur Durchführung der vorliegenden Untersuchung. Außerdem danken wir Herrn Professor J. Brandmüller, Universität München, für sein förderndes Interesse an Arbeiten dieser Reihe. Den Herren Dr. G. Srey und J. Henning sind wir für die Überlassung von Rechenprogrammen und helfenden Rat bei den Rechnungen dankbar.

## Experimenteller Teil

Massenspektren: Atlas CH 7-Gerät; IR-Spektren: Beckman IR-Spektrometer. — Zu den Versuchen wurde dampfdruck- und massenspektroskopisch reines Diboran,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{D}_2\text{S}$  eingesetzt.  $\text{D}_2\text{S}$  erhielten wir aus  $\text{ZnS}$  und  $\text{D}_2\text{SO}_4$  in  $\text{D}_2\text{O}$ .

Der Versuchsaufbau entsprach weitgehend der früher beschriebenen Anordnung<sup>20)</sup>. Zylindrische Glaszellen (13 bzw. 25 mm Durchmesser bei 100 bzw. 60 mm Länge) mit Teflonventilen und NaCl-Fensterplatten wurden mit Hilfe einer Hochvakuumapparatur mit dem  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2\text{S}$ -Gasgemisch beschickt. Die gefüllte Küvette wurde sodann einem  $\text{CO}_2$ -Laserstrahl von 8 mm Durchmesser ausgesetzt. Dieser durchsetzte die Reaktionszelle axial. Mit Hilfe eines Gitters (G/11, Moletron) ließ sich die Linie R(16),  $00^\circ 1' - 10^\circ 0'$  der Wellenzahl  $973.29 \text{ cm}^{-1}$  selektieren. Diese Strahlung wird nur von Diboranmolekülen absorbiert. Die untersuchten Gasmischungen enthielten 100–300 Torr  $\text{B}_2\text{H}_6$  neben 100–700 Torr  $\text{H}_2\text{S}$ .

Selbst bei mehrstündigem Bestrahlen wurden die Wandungen der Reaktionszellen kaum erwärmt. Auf der Seite des Eintrittsstrahls bildete sich ein dünner, 1–2 cm breiter, weißer Film an der inneren Zellenwand ( $(\text{HBS})_n$ ,  $\text{B}_2\text{S}_3$ ?). In diesem Bereich lag die Temperatur einige Grade über Raumtemp. In der Regel erstreckte sich die Bestrahlung der  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2\text{S}$ -Gemische mit dem  $\text{CO}_2$ -Laser im cw-Betrieb über 30 min bei einer Strahlungsleistung von  $6.5 \pm 0.5$  Watt.

Zur Anreicherung und Abtrennung von **2** diente eine nur aus Glas und Teflon gefertigte Umlaufapparatur, in deren Kreislauf die Reaktionszelle eingefügt war. Mit Hilfe eines externen Magnetrührers wurde ein Flügelrad angetrieben, das die Gasumwälzung besorgte.

Das Volumen der Apparatur betrug 2.50 Liter. Gemäß Versuch 12 (Tab. 1) wurden 0.149 mol  $\text{B}_2\text{H}_6$  und 0.471 mol  $\text{H}_2\text{S}$  eingefüllt. Nach Beendigung des Versuchs (6.5 Watt; 120 min Bestrahlungsdauer, Umwälzung mit 360 U/min) enthielt die  $-50^\circ\text{C}$  Falle  $\approx 4$  ml Produkt. Nach der fraktionierten Kondensation<sup>11)</sup> wurden 3.1 g nahezu reines  $\text{HSB}_2\text{H}_5$  (0.052 mol; 35%) erhalten. Sein IR-Spektrum ( $30^\circ\text{C}$ ) zeigte aber stets noch Banden für  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , den Zersetzungsprodukten von **2**<sup>11)</sup>.

<sup>20)</sup> H.-R. Bachmann, K. L. Kompa, H. Nöth und R. Rinck, J. Chem. Phys., im Druck.