

METALLORGANISCHE LEWIS-BASEN III*. THIO-DIMETHYLBORANE

HEINRICH VAHRENKAMP

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 30. November 1970)

SUMMARY

The preparation of the thiodimethylboranes $R_nX-S-B(CH_3)_2$ with $R_nX = H, CH_3, C_6H_5, B(CH_3)_2, Sn(CH_3)_3, P(C_6H_5)_2, As(CH_3)_2$ and $Mn(CO)_4$ is described. The high Lewis basicity of the sulfur atom in $(CH_3)_2B-S-B(CH_3)_2$ and $(CH_3)_3Sn-S-B(CH_3)_2$ leads to slow polymerisation of these compounds. $(C_6H_5)_2P-S-B(CH_3)_2$ probably is a dimer with a six-membered B-S-P ring. $[(CO)_4Mn-S-B(CH_3)_2]_2$ is the first thermally stable transition metal complex of a boron-sulfur compound. The Lewis acidity of the thio dimethylboranes is responsible for adduct formation with Lewis bases. Their Lewis basicity is not sufficient for the formation of sulfonium salts $[(R_2B)_{2-n}SR_{n+1}]^+X^-$. Electrophiles, instead, cleave the boron-sulfur bond.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Darstellung der Thio-Dimethylborane $R_nX-S-B(CH_3)_2$ mit $R_nX = H, CH_3, C_6H_5, B(CH_3)_2, Sn(CH_3)_3, P(C_6H_5)_2, As(CH_3)_2$ und $Mn(CO)_4$ wird beschrieben. In $(CH_3)_2B-S-B(CH_3)_2$ und $(CH_3)_3Sn-S-B(CH_3)_2$ ist das Schwefelatom so stark Lewis-basisch, dass langsame Polymerisation eintritt. In $(C_6H_5)_2P-S-B(CH_3)_2$ liegt wahrscheinlich ein Dimeres mit einem B-S-P-Sechsring vor. $[(CO)_4Mn-S-B(CH_3)_2]_2$ ist der erste thermisch stabile Übergangsmetallkomplex einer Bor-Schwefel-Verbindung. Die Lewis-Acidität der Thio-Dimethylborane zeigt sich in der Adduktbildung mit Lewis-Basen. Ihre Lewis-Basizität reicht zur Bildung der Sulfoniumsalze $[(R_2B)_{2-n}SR_{n+1}]^+X^-$ nicht aus, vielmehr wird mit Elektrophilen die B-S-Bindung gespalten.

EINLEITUNG

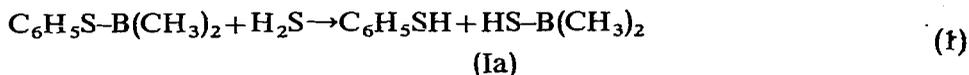
Als metallorganische Lewis-Basen untersuchten wir Verbindungen^{1,2}, in denen ein Lewis-basisches Atom an eine organometallische Gruppe gebunden ist, die ihrer Natur nach normalerweise Lewis-acid ist. Die Mercaptoborane $R_{3-n}B(SR')_n$ sind typische Vertreter dieser Verbindungsklasse. Ihr ambivalentes Verhalten

* Für II. Mitteilung siehe Ref. 1.

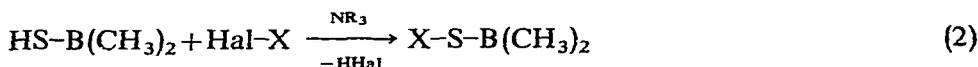
zeigt sich darin, dass sie sowohl mit Lewis-Säuren^{1,3} als auch mit Lewis-Basen⁴ Donator-Akzeptor-Komplexe bilden und zum Teil auch mit sich selbst unter Dimerisation⁵ abreagieren. Während nun eine grosse Anzahl von Thioboranen mit vielen verschiedenen Substituenten am Bor bekannt ist^{6,7}, wurden diese Verbindungen bisher nur wenig unter den Fragestellungen der Schwefelchemie⁸ bearbeitet. Da unsere Untersuchungen sich vorwiegend auf das Lewis-basische Verhalten solcher Substanzen richten, synthetisierten wir Verbindungen, in denen bei gleichbleibendem Borsubstituenten die Gruppen am Schwefel variiert werden. Wir wählten dazu die Thio-Dimethylborane $R_nX-S-B(CH_3)_2$ (I), in denen als Substituenten X Hauptgruppen und Nebengruppenelemente verwendet wurden.

ERGEBNISSE

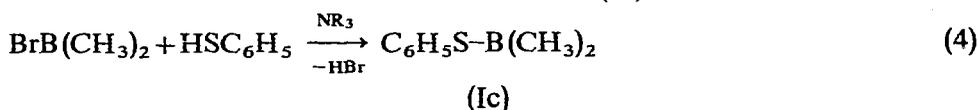
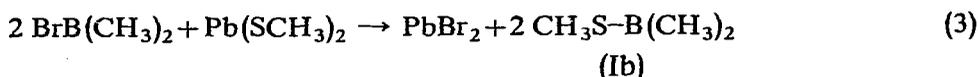
Das einfachste Thio-Dimethylboran ist $HS-B(CH_3)_2$ (Ia). Es ist noch nicht beschrieben, doch sind die entsprechenden Verbindungen mit längeren Alkylgruppen am Bor bekannt⁹. Seine Darstellung gelang durch Thiolyse von $C_6H_5S-B(CH_3)_2$ (s.u.) bei 150° gemäss Gl. (1):



(Ia) ist eine etwa bei Raumtemperatur siedende Flüssigkeit, die sehr leicht oxidiert und hydrolysiert wird. Als Brønsted-Säure bietet es sich für eine einfache Synthese vieler Thio-Dimethylborane nach Gl. (2) an. Am Beispiel von $(CH_3)_3Sn-S-B(CH_3)_2$ (s.u.) wurde diese Synthese erfolgreich angewendet.

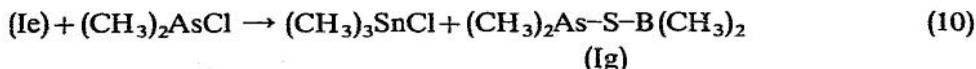


(Methylthio)dimethylboran (Ib) wurde von Burg und Wagner¹⁰ mit Hochvakuum-Techniken gewonnen. Eine bequeme Laboratoriumsmethode zu seiner Darstellung ist dagegen die Umsetzung [Gl. (3)] von $BrB(CH_3)_2$ mit $Pb(SCH_3)_2$ im Einschliessrohr. Als weiteres (Organylthio)dimethylboran stellten wir (Phenylthio)dimethylboran (Ic) aus Dimethylbor-bromid und Thiophenol nach Gl. (4) dar.

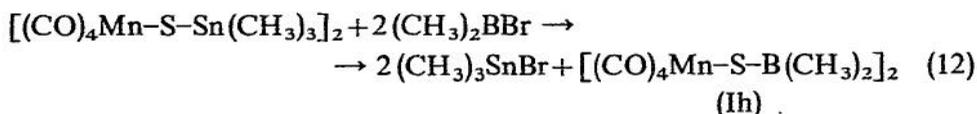


Die Verbindungen $R_nX-S-BR_2$, in denen X nicht Kohlenstoff oder Wasserstoff ist, sind bis auf zwei Beispiele mit $X=B$ und $X=S^8$ unbekannt. Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit war daher, weitere Glieder dieser Reihe mit verschiedenen Substituenten X zu gewinnen. Als Syntheseprinzip bot sich dazu vor allem die Spaltung geeigneter Zinn-Schwefel-Verbindungen an, die sich bei der Darstellung vieler elementorganischer Schwefelverbindungen bewährt hat^{1,2}. Weiterhin wurde das Mercaptodimethylboran (Ia) zur Reaktion nach Gl. (2) eingesetzt.

Im Gegensatz zu (If) ist die Arsenverbindung $(\text{CH}_3)_2\text{As-S-B}(\text{CH}_3)_2$ (Ig) ein flüssiges und flüchtiges Monomeres. Es lässt sich wie (If) aus (Ie) und $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ bereiten, doch wiederum nicht destillativ von den anwesenden Trimethylzinnhalogeniden abtrennen [Gl. (10)]. Seine Reindarstellung gelingt aus Kakodylsulfid und Dimethylborjodid nach Gl. (11):



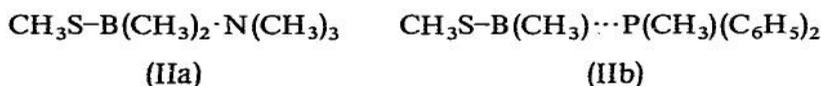
Während Übergangsmetall-gebundene Mercaptoborane kürzlich bekannt wurden^{2,3}, existierten Übergangsmetall-Thioborane bis jetzt noch nicht. Der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse ist $[(\text{CO})_4\text{Mn-S-B}(\text{CH}_3)_2]_2$ (Ih), welches gemäss Gl. (12) gewonnen wurde.



(Ih) ist ein extrem oxidations- und hydrolyseempfindlicher, kristalliner, gelber Festkörper, der sich jedoch durch eine beachtliche thermische Stabilität auszeichnet, die bedeutend höher liegt als die der beiden anderen bisher bekannten Übergangsmetall-Schwefel-Bor-Komplexe^{2,3}.

Das ambivalente Verhalten der Thioborane lässt sich am einfachsten an einer Verbindung studieren, die nur je ein Bor- und Schwefelatom enthält. Zu diesem Zweck wurden einige orientierende Umsetzungen mit $\text{CH}_3\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$ (Ib) vorgenommen.

(Ib) vereinigt sich in stöchiometrischem Verhältnis mit Trimethylamin zu kristallinem, flüchtigen $\text{CH}_3\text{S-B}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ (IIa), welches bei Luftzutritt unter Zersetzung und Freiwerden von Trimethylamin und Methylmercaptan zerfließt. Noch geringer ist die Stabilität von $\text{CH}_3\text{S-B}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (IIb), welches

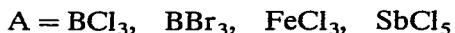
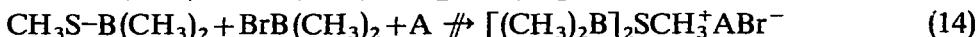


sich nicht rein isolieren lässt. Das ¹¹B-NMR-Signal eines 1/1-Gemisches von (Ib) und $\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ist zwar um +33 ppm gegenüber dem von freiem (Ib) verschoben, doch tritt bei Zugabe eines weiteren Mols von $\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ nochmal eine positive Verschiebung von 6 ppm ein. Aus dem Gemisch lässt sich im Wasserstrahlvakuum die Bor-Komponente (Ib) langsam völlig entfernen. Darüberhinaus ist das IR-Spektrum von (IIb) eine Überlagerung der Spektren von (Ib) und $\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, was für das IR-Spektrum von (IIa) nicht gilt, in dem sowohl die B-C- als auch die B-S-Schwingungen deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind und bei 575 cm^{-1} eine Bande für die B-N-Schwingung auftaucht.

Versuche, zu einem stabilen Addukt aus (Ib) und Lewis-aciden Verbindungen der Hauptgruppenelemente zu gelangen, schlugen fehl. Die verwendeten Lewis-Säuren $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3, \text{BCl}_3, \text{SbCl}_5]$ sind zu reaktiv. Möglicherweise werden intermediär die Addukte gebildet, doch isoliert werden konnten nur die aus einer B-S-Spaltung

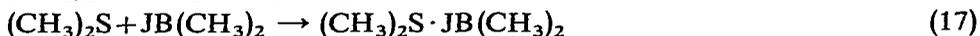
resultierenden Produkte $[B(CH_3)_3$ bzw. $ClB(CH_3)_2]$. Das Addukt aus (Ib) und dem $Cr(CO)_5$ -Fragment² konnte jedoch isoliert werden. In diesem Falle besteht keine grosse Wahrscheinlichkeit der B-Spaltung.

Mit $BrB(CH_3)_2$ geht (Ib) einen raschen Substituentenaustausch ein, erkenntlich daran, dass im 1H - wie im ^{11}B -NMR-Spektrum eines 1/1-Gemisches nur ein Signal auftritt, welches in der Mitte zwischen denen der reinen Komponenten liegt. Die Reaktion zwischen (Ib) und $BrB(CH_3)_2$ führt damit nicht zur Sulfoniumsalzbildung gemäss Gl. (13).



Ebenfalls ergebnislos waren Versuche, Reaktion (13) durch Zugabe eines Halogenid-akzeptors A gemäss Gl. (14) in Richtung auf die Sulfoniumsalzbildung zu lenken. Wiederum verlief die B-Spaltung durch den Akzeptor bevorzugt. Es bildeten sich jeweils Niederschläge, in denen die CH_3S -Gruppen gebunden waren, während in Lösung nur die Dimethylbor-halogenide verblieben.

Mit CH_3J reagierte (Ib) sehr langsam unter Bildung einer ganz geringen Menge eines weissen Niederschlages, der kein Bor enthielt, sich aus Äthanol umkristallisieren liess und an Hand seines Schmelzverhaltens als Trimethylsulfonium-jodid identifiziert wurde. Demnach tritt auch hier B-Spaltung (Gl. (15)) ein und das entstehende Dimethylsulfid gibt mit dem Methyljodid nach Gl. (16) das Sulfoniumsalz. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit des Dimethylsulfids, die jedoch in diesem Reaktionssystem nicht eintritt, wäre die Bildung des Adduktes (III) mit dem entstehenden Dimethylbor-jodid. Leicht bildet sich das Addukt (III) dagegen beim Zusammengeben der reinen Komponenten gemäss Gl. (17).



(III)

(III) ist eine bei Raumtemperatur flüssige Verbindung, die sich in organischen Lösungsmitteln löst und deren NMR-Spektren eindeutig das Vorliegen von vierbindigem Bor beweisen.

DISKUSSION

Die Lewis-Basizität am Schwefelatom der Thio-Dimethylborane

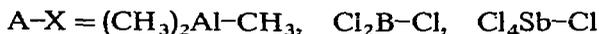
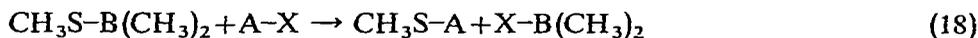
Mercapto-dialkylborane wie (Ib) und (Ic) dimerisieren nicht. Die Lewis-Acidität am Bor bzw. die Lewis-Basizität am Schwefel sind nicht ausgeprägt genug, um eine Donor-Akzeptor-Beziehung zu bewirken. Erhöht man nun die Acidität des Bors durch Einführung elektronegativer Substituenten, so tritt Dimerisation ein⁵. Derselbe Effekt sollte sich durch Erhöhung der Basizität am Schwefel bewirken lassen. Dies ist in (Id) und (Ie) der Fall. Hier ist das Schwefelatom an zwei elektropositive Elemente gebunden und durch den damit verbundenen induktiven Effekt so basisch

geworden, dass es eine koordinative Bindung zur Dimethylbor-Gruppe eingehen kann. Die Folge davon ist die Polymerisationstendenz von (Id) und (Ie). Die leichte Zurückgewinnung der Monomeren legt nahe, dass die dative B-S-Bindung nicht sehr stark sein kann und möglicherweise ein Monomer/Polymer-Gleichgewicht vorliegt. Die Geschwindigkeit der Polymerisation und der thermischen Zersetzung von (Id) und (Ie) wird von Verunreinigungen wie $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ oder $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$ erhöht. Die Zersetzung von (Id) verläuft demnach ähnlich wie die der analogen Verbindungen $\text{R}_2\text{B-NH-BR}_2$ ¹¹.

Im Gegensatz zu der monomeren Dimethylarsen-Verbindung (Ig) ist die Diphenylphosphor-Verbindung (If) oligomer. Unterschiedliche Lewis-Basizität des Schwefels in beiden Verbindungen kann wohl nicht zur Erklärung dieses Unterschiedes dienen. Da für (Ig) das ¹H-NMR-Spektrum eine B-P-Bindung andeutet, liegen wahrscheinlich grundsätzlich andere strukturelle Verhältnisse vor (s.u.).

$\text{CH}_3\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$ (Ib) sollte stärker basisch sein als $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, da die Elektro-negativität des Bors geringer als die des Kohlenstoffs ist. Dementsprechend sollte sehr leicht Sulfoniumsalzbildung mit CH_3J eintreten, wie es etwa bei $\text{CH}_3\text{S-Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ der Fall ist¹². Es erwies sich jedoch, dass sie mit (Ib) praktisch nicht zu erzielen ist. Offensichtlich wird der Elektronenmangel am Bor durch die Nachbarschaft einer positiven Ladung am Sulfonium-Schwefel-Atom zu gross, so dass der mit der Salzbildung am Schwefel verbundene Energiegewinn überkompensiert wird. Das Verhalten von (Ib) ähnelt damit dem der Trialkylzinn-mercaptide, die ebenfalls stärker basisch sind als ihre Kohlenstoffanaloga¹³, jedoch mit Methyljodid nur unter Spaltung der Sn-S-Bindung reagieren¹⁴.

Für die Unfähigkeit von (Ib), mit Lewis-Säuren der Hauptgruppenelemente Addukte zu bilden, wird die erhöhte Elektronenarmut des Bors ebenfalls zum Teil verantwortlich sein. Hauptgrund ist hier jedoch die grössere Thiophilie der angebotenen Lewis-Säuren, die in jedem Falle dazu führt, dass das Gleichgewicht (18) ganz auf der rechten Seite liegt.



Nur Verbindungen A-X mit geringerer Spaltungstendenz können demnach zu stabilen Addukten mit (Ib) führen. Die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheit ist bis jetzt die einzige derartige Gruppe², während mit HgCl_2 auch nur B-S-Spaltung beobachtet wurde¹⁵.

Wird jedoch die Elektronenarmut am Bor durch Komplexbildung beseitigt, so entstehen sehr starke Lewis-Basen, die auch leicht Sulfoniumsalzbildung eingehen. Solche Systeme der Art $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{-SR}$ wurden von Rowatt und Miller¹⁶ untersucht.

Zur Struktur der Verbindungen

Für die Bor-Schwefel-Bindung wird ebenso wie für die Bor-Chlor-Bindung ein π -Bindungsanteil diskutiert⁸. Das Ausmass dieses Doppelbindungsanteils sollte sich durch Variation der Substituenten am Schwefel verändern lassen. Da sich die ¹¹B- wie die ¹H-NMR-Spektren von Boranen^{17,18} als empfindliche Sonde für π -Bindungseffekte am Bor erwiesen haben, sollten sie auch hier diese Effekte anzeigen. Aus den NMR-Daten der Tabelle 1 geht nun hervor, dass mit der Variation des Schwefelsubstituenten X in den monomeren Verbindungen $\text{X-S-B}(\text{CH}_3)_2$ (Ia, d, e, g, i)

TABELLE I

NMR-SPEKTREN DER THIO-DIMETHYLBORANE

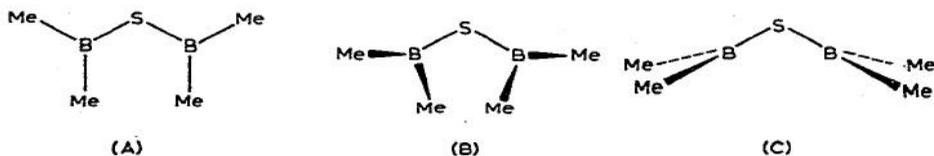
Verbindung	$\delta(^1\text{H})$ (ppm) ^a	$\delta(^{11}\text{B})$ (ppm) ^b
HS-BMe ₂	(Ia) -0.90 (6) -2.50 (1)	-75.5
MeS-BMe ₂	(Ib) -0.78 (2) -2.16 (1)	-73.6
PhS-BMe ₂	(Ic) -0.74 (6) -7.26 (5)	-74.3
Me ₂ B-S-BMe ₂	(Id) -0.99	-78.7
Me ₃ Sn-S-BMe ₂	(Ie) -0.49 (3) -0.90 (2)	-77.8
(Ph ₂ P-S-BMe ₂) _n	(If) -0.52 ^c	-10 ± 2 ^c
Me ₂ As-S-BMe ₂	(Ig) -0.91 (1) -1.34 (1)	-76.3
Me ₂ B-S-S-BMe ₂	(Ii) -0.90 (Ref. 8)	-75.4
[(CO) ₄ Mn-S-BMe ₂] ₂	(Ih) -0.98	-83.3
MeS-BMe ₂ ·NMe ₃	(IIa) +0.04 (2) -1.76 (1) -2.54 (3)	- 7.3
MeS-BMe ₂ ...PMePh ₂	(IIb) -0.71 (6) -1.59 (3) ^d -2.05 (3) -7.21 (10)	-40.6
JBMe ₂ ·SMe ₂	(III) -0.63 (1) -2.34 (1)	- 2.0

^a Gegen int. TMS, in CCl₄, relative Intensitäten in Klammern. ^b Gegen ext. BF₃·O(C₂H₅)₂, Flüssigkeiten ohne Lösungsmittel, Festkörper in Benzol. ^c In Benzol bei 80°. ^d Dublett, J 2.5 Hz.

keine starke Änderung von $\delta(^{11}\text{B})$ oder $\delta(\text{BCH}_3)$ einhergeht. In nichtsystematischer Weise streuen die $\delta(^{11}\text{B})$ -Werte dieser Verbindungen nur um 3 ppm und die $\delta(^1\text{H})$ -Werte um 0.1 ppm. Daraus folgt, dass die Natur der B-S-Bindung durch die Schwefelsubstituenten praktisch nicht verändert wird.

Über das Ausmass des π -Bindungsanteils in dieser Bindung geben die Werte der chemischen Verschiebungen Aufschluss. Da die Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Schwefel gleich sind, ist auch der σ -Beitrag zur chemischen Verschiebung¹⁷ für B-C und B-S-Verbindungen gleich. Der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt des Schwefels führt dagegen zu einem geringen positiven Beitrag zu $\delta(^{11}\text{B})$ und zu einem geringen negativen Beitrag zu $\delta(^1\text{H})$ im Vergleich zu B(CH₃)₃¹⁸. Dies wird für die Thio-Dimethylborane (Ia, d, e, g, i) beobachtet, deren Durchschnittswert für $\delta(^{11}\text{B})$ (-76.7 ppm) im Vergleich zu B(CH₃)₃ (-86.0 ppm) bei höherem Feld liegt, während der Durchschnittswert für $\delta(^1\text{H})$ (-0.92 ppm) im Vergleich zu B(CH₃)₃ (-0.76 ppm) negativ verschoben ist. Eine B-S- π -Bindung sollte zu positiven Verschiebungen sowohl von $\delta(^{11}\text{B})$ als auch von $\delta(^1\text{H})$ relativ zu B(CH₃)₃ führen^{17,18}. Die NMR-Spektren dieser Verbindungen lassen sich damit ohne die Annahme von B-S- π -Bindungen deuten. Zu demselben Ergebnis führt die Analyse der Schwingungsspektren von Bor-Schwefel-Verbindungen¹⁹.

Für die Molekülstruktur des Diborylsulfids (Id) bestehen drei Möglichkeiten. Bei starker B-S- π -Bindung tritt sp^2 -Hybridisierung am Schwefel ein und das ganze Molekül ist planar mit C_{2v}-Symmetrie. Diese von Siebert⁸ vorgeschlagene Struktur (A) entspricht der der Diborylamine¹¹. Bei mässig starker B-S- π -Bindung tritt die für das Bis(dimethylbor)-oxid²⁰ angenommene Struktur (B) auf, bei der die beiden Dimethylboryl-Gruppen propellerartig gegeneinander verdreht sind in dem Bestreben, an je einem freien Elektronenpaar des Schwefels anteilig zu werden. Ist die B-S-Bindung unbeeinflusst von π -Bindungsanteilen, so ist die Struktur (C) energetisch am günstigsten, in der die Methylgruppen den grössten Abstand voneinander haben

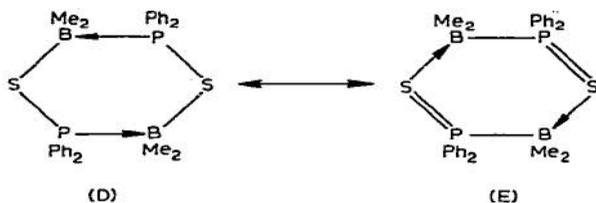


und wiederum C_{2v} -Symmetrie vorliegt.

Struktur (A)¹¹ und (B)²⁰ geben sich durch eine Aufspaltung des Bor-Methyl-Signals im ^1H -NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur zu erkennen. Das NMR-Spektrum von (Id) zeigt dagegen bis herab zu -100° nur eine leichte Verschärfung des Signals. Dies ist am besten mit Struktur (C) zu vereinbaren und spricht damit ebenfalls gegen einen π -Anteil in der B-S-Bindung.

Bei der Bor-Schwefel-Phosphor-Verbindung (If) spricht die geringe Löslichkeit, die eine Molekulargewichtsbestimmung verhindert, gegen einen monomolekularen Aufbau im festen Zustand. Auch in heisser benzolischer Lösung beweisen die ^{11}B - und ^1H -NMR-Spektren das Vorliegen von vierbindigem Bor.

Das IR-Spektrum von (If), in dem nicht die intensiven B-C-Schwingungen der Dimethylbor-mercaptide¹⁹ bei etwa 1080 und 1130 cm^{-1} auftreten, sondern eine Bande bei 933 cm^{-1} als B-C-Schwingung zugeordnet werden muss, spricht ebenfalls für vierbindiges Bor [vgl. (IIa)]. Als einzige weitere Gerüstschwingung von (If), die nicht auch bei anderen Diphenylphosphin-Derivaten²¹ auftritt, wird eine starke Bande bei 591 cm^{-1} beobachtet, die sich als B-S-¹⁹, B-P-²² oder P=S-Schwingung²¹ zuordnen lässt. Weiterhin zeigt eine frisch bereitete Lösung von (If) in CH_2Cl_2 im ^1H -NMR-Spektrum ein Dublett ($J\ 4.5\text{ Hz}$) bei -0.38 ppm , welches bei der langsamen Zersetzung einem Singulett bei -0.42 ppm Platz macht. Das spricht für eine koordinative B-P-Bindung. Mit diesen Befunden vereinbar ist eine dimere Struktur für (If) mit einem B-S-P-Sechsring:



Hierin sind wahrscheinlich die Valenzstrukturen (D) und (E) als mesomere Grenzformeln am Grundzustand des Moleküls beteiligt. Damit liefert das Vorliegen einer S=P-Bindung einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung des dimeren (If). Diese Stabilisierung ist in dem analogen Addukt (IIb) nicht möglich, das trotz vergleichbarer sterischer Bedingungen nur eine sehr schwache B-P-Wechselwirkung hat.

Gleichzeitig ist damit erklärt, warum die entsprechende Arsenverbindung (Ig) nicht dimerisiert, denn die Lewis-Basizität des Arsens gegenüber dem Bor ist geringer als die des Phosphors²³. Ausserdem ist die Bildung einer S=As-Bindung energetisch wesentlich ungünstiger als die Bildung einer S=P-Bindung²⁴.

Während für (If) der oligomere Aufbau im festen und gelösten Zustand ge-

sichert ist, liegt es nach der massenspektrometrischen Analyse in der Dampfphase bei 38° monomer vor. Eine endgültige Klärung der Struktur- und Bindungsverhältnisse dieser Substanz bleibt damit der Kristallstrukturanalyse vorbehalten.

Die Struktur der Manganverbindung (Ih) wird die eines zweifach schwefelverbrückten dimeren Tetracarbonylmangan-Derivates sein, denn das IR-Spektrum ähnelt sehr denjenigen von $[(\text{CO})_4\text{Mn-SR}]_2$ ²⁵ oder $[(\text{CO})_4\text{Mn-S-Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ ¹. Die vier intensiven CO-Valenzschwingungen (in C_6H_{12} 2082, 2023, 2010 und 1974 cm^{-1}) liegen bei höheren Wellenzahlen als die entsprechenden Banden im $[(\text{CO})_4\text{Mn-S-Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ (2077, 2020, 1994 und 1956 cm^{-1}). Daraus geht hervor, dass der Dimethylbor-sulfid-Ligand hier eine schwächere Lewis Base ist als der Trimethylzinn-sulfid-Ligand, was angesichts der geringeren Elektronegativität des Zinns zu erwarten war.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Stickstoff in gereinigten Lösungsmitteln ausgeführt. Zur Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren diente ein Varian A 60-, von ¹¹B-NMR-Spektren ein Varian HA 100-Spektrometer. IR-Spektren wurden auf einem Beckman IR 10-Gerät, das Massenspektrum auf einem Atlas CH 4-Gerät erhalten. Die hier nicht mitgeteilten IR-Spektren von (Ia)–(Id) werden in anderem Zusammenhang¹⁹ ausführlich diskutiert.

Die Ausgangsmaterialien wurden nach Literaturvorschriften gewonnen. Die verwendeten Phosphorverbindungen stammten von der Fa. Stauffer Chemicals, New York.

(Phenylthio)dimethylboran, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$

Zu 10.0 g (0.09 Mol) HSC_6H_5 und 10.1 g (0.1 Mol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 300 ml Äther wurden unter Rühren bei 0° 12.5 g (0.1 Mol) $\text{BrB}(\text{CH}_3)_2$ in 20 ml Pentan getropft. Filtration, Eindampfen und Vakuumdestillation ergaben 10.5 g (70%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 50°/9 mm. (Gef.: C, 64.57; H, 7.44; B, 6.79. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BS}$ ber.: C, 64.03; H, 7.39; B, 7.21%.)

(Methylthio)dimethylboran, $\text{CH}_3\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$ ²⁶

Im Einschlussrohr wurden 19.1 g (65 mMol) $\text{Pb}(\text{SMe})_2$ und 12.2 g (100 mMol) $\text{BrB}(\text{CH}_3)_2$ 3 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach Abkühlen wurde alles Flüchtige aus dem Einschlussrohr abkondensiert. Destillation ergab 7.7 g (87%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 72° (Lit.¹⁰: Sdp. 71°).

Mercaptodimethylboran, $\text{HS-B}(\text{CH}_3)_2$

In 5.0 g (33 mMol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$ wurde bei 150° 1½ Stdn. langsam H_2S eingeleitet. Entweichendes Gas wurde bei –78° auskondensiert. Von dem Kondensat wurde bei 0° das überschüssige H_2S abgelassen. Nach leichtem Erwärmen gingen bei etwa 25° 1.5 g (62%) farblose Flüssigkeit über, die bei 0° aufgefangen wurden. (Gef.: B, 13.85; S, 42.66. $\text{C}_2\text{H}_7\text{BS}$ ber.: B, 14.63; S, 43.36%.) Aus dem NMR-Spektrum des zurückbleibenden $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$ -Gemisches folgt, dass ein Umsatz von 70% erzielt wurde.

Bis(dimethylboryl)-sulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{B-S-B}(\text{CH}_3)_2$

Zu 10.0 g (55 mMol) $[(\text{CH}_3)_2\text{SnS}]_3$ in 50 ml Pentan wurden unter Rühren bei 0° 12.5 g (100 mMol) $\text{BrB}(\text{CH}_3)_2$ getropft. Es wurde kurz nachgerührt und dann vom

abgeschiedenen $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2$ abfiltriert. Bei der Destillation wurde nach Abgang des Pentans die Substanz gallertartig. Bei 89° gingen 1.9 g (30%) farblose Flüssigkeit über. (Gef.: C, 42.85; H, 10.72; B, 18.52. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{B}_2\text{S}$ ber.: C, 42.20; H, 10.63; B, 19.01%.) Beim Versuch, durch Erhöhung der Temperatur weiteres Material zu gewinnen, entwich aus dem gallertigen Rückstand bei 200° langsam ein Gas, das durch seinen Geruch als $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ identifiziert wurde.

Bis(dimethylboryl)-sulfid liess sich auch aus $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$ und $\text{BrB}(\text{CH}_3)_2$ gewinnen. Die Ausbeute war jedoch geringer, da wesentlich weniger als 2 Mol $\text{BrB}(\text{CH}_3)_2$ auf 1 Mol $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$ verbraucht wurden und sich nach dem Zusammengeben der Reaktanten sehr schnell eine nichtflüchtige Gallerte bildete.

Trimethylstannyl-(dimethylboryl)-sulfid, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-S-B}(\text{CH}_3)_2$

Zu etwa 1.0 g (13.5 mMol) $\text{HS-B}(\text{CH}_3)_2$ und 1.5 g (15 mMol) $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in 50 ml Äther wurden bei 0° unter Rühren langsam 1.6 g (8 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ in 20 ml Äther getropft. Nach Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Ammoniumsalz wurde das Lösungsmittel abgezogen und destilliert. Bei $55^\circ/10$ mm gingen 1.1 g (58%) farblose Flüssigkeit über. (Gef.: C, 25.41; H, 6.90; B, 4.55. $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BSSn}$ ber.: C, 25.36; H, 6.39; B, 4.57%.) Trimethylstannyl(dimethylboryl)-sulfid bildete sich auch aus äquimolaren Mengen von $\text{BrB}(\text{CH}_3)_2$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$. Es destillierte zusammen mit $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ bei $50-65^\circ/10$ mm, wobei ein gallertartiger Rückstand verblieb. Das Produktgemisch enthielt laut NMR-Spektrum 3 Mole $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}$ auf 1 Mol $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-S-B}(\text{CH}_3)_2$. Beim Versuch, das Gemisch bei Normaldruck zu destillieren, gingen bei 150° Badtemperatur zunächst einige Tropfen Bis(dimethylboryl)-sulfid über und im Destillationsrückstand liess sich NMR-spektroskopisch Bis(trimethylzinn)-sulfid nachweisen.

Diphenylphosphor-(dimethylboryl)-sulfid, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-S-B}(\text{CH}_3)_2]_n$

Zu 6.5 g (18 mMol) $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{S}$ wurden bei -20° 2.25 g (18 mMol) $\text{BrB}(\text{CH}_3)_2$ unter Rühren getropft. Das Gemisch wurde sofort destilliert, bevor sich viel Gallerte gebildet hatte. Bei $55-65^\circ/10$ mm gingen 6.7 g über, in denen nach der NMR-spektroskopischen Analyse 1.7 g (7.1 mMol) $(\text{CH}_3)_3\text{Sn-S-B}(\text{CH}_3)_2$ enthalten waren. Zu dem Destillat wurden unter Rühren langsam 1.54 g (7 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ getropft, wobei sich ein voluminöser Niederschlag bildete. Die Rohausbeute des abfiltrierten und mehrfach mit Pentan gewaschenen Niederschlages betrug 1.37 g (76%). Umkristallisation aus 50 ml Benzol ergab 0.73 g (41%) kristallines $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P-S-B}(\text{CH}_3)_2]_n$ vom Schmp. 177° (Zers.). (Gef.: C, 64.61; H, 6.38; B, 3.84. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{BPS}$ ber.: C, 65.14; H, 6.25; B, 4.19%.) Die Substanz wird von Wasser oder Methanol nicht angegriffen und ist sehr wenig löslich in Kohlenwasserstoffen und Äthern. In CH_2Cl_2 löst sie sich langsam unter Zersetzung, ebenso in Dimethylsulfoxyd, wobei Dimethylsulfid gebildet wird.

IR-Spektrum (KBr-Pressling): 3050 m, 2915 m, 1585 s, 1573 s, 1480 st, 1433 st, 1383 s, 1301 st, 1289 st, 1211 s, 1183 m, 1162 m, 1098 sst, 1068 m, 1027 m, 994 st, 933 sst, 883 m, 776 s, 741 st, 710 m, 691 sst, 632 m, 624 m, 591 st, 552 m, 503 sst, 490 sst, 458 m, 399 s, 351 s.

Massenspektrum (70 eV, 100 mA Emission, $2 \cdot 10^{-6}$ mm, 38° , relative Intensitäten in Klammern): $\text{Ph}_2\text{P-S-BMe}_2^+$ (100), $\text{Ph}_2\text{P-S-BMe}^+$ (4), $\text{Ph}_2\text{P-SH}^+$ (175), Ph_2P^+ (325), $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{P}^+$ (390), Masse 167 (25), Masse 152 (40), PhPS^+ (135), PhP^+ (290), $\text{C}_6\text{H}_4\text{P}^+$ (220), C_6H_6^+ (73), C_6H_5^+ (64), geringere Massen (max. 80).

Dimethylarsen-(dimethylboryl)-sulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{As-S-B}(\text{CH}_3)_2$

Zu 5.0 g (20.5 mMol) Kakodylsulfid in 50 ml Pentan wurden unter Rühren 3.1 g (19 mMol) Dimethylborjodid getropft, wobei leichte Trübung eintrat. Bei der anschliessenden fraktionierten Destillation gingen bei 45°/9 mm 2.1 g (58%) farbloses Öl über. (Gef.: C, 26.41; H, 6.52; B, 6.15. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{AsBS}$ ber.: C, 27.00; H, 6.80; B, 6.08%.)

Bis[tetracarbonylmangan-(dimethylboryl)-sulfid], $[(\text{CO})_4\text{Mn-S-B}(\text{CH}_3)_2]_2$

Zu einer gesättigten Lösung von 700 mg (1.95 mMol) $[(\text{CO})_4\text{Mn-S-Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$ in etwa 15 ml Benzol wurden unter Rühren 250 mg (2 mMol) $\text{BrB}(\text{CH}_3)_2$ getropft. Aus der klaren Lösung schieden sich innerhalb weniger Minuten 316 mg (68%) eines gelben, kristallinen Niederschlages ab, der abfiltriert, mit wenig Benzol und mit Pentan gewaschen und getrocknet wurde. Bei der Schmelzpunktsbestimmung färbte sich die Substanz bei 130° orange und bei 180° grau, ohne zu schmelzen. Eine zweite unsaubere Fraktion konnte durch Eindampfen der Benzollösung und Zugabe von Pentan gewonnen werden. (Gef.: C, 29.49; H, 1.96; B, 4.24; $\text{C}_6\text{H}_6\text{BMnO}_4\text{S}$ ber.: C, 30.04; H, 2.52; B, 4.50%.)

Umsetzungen von $\text{CH}_3\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$ mit Lewis-Basen

(1). Auf 0.46 g (5.2 mMol) $\text{CH}_3\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$ wurden in der Hochvakuum-Apparatur 5.2 mMol Trimethylamin aufkondensiert. Beim Auftauen und Rühren vereinigten sich die Komponenten zu einem festen kristallinen Addukt von ekel-erregendem Geruch, das an der Luft schnell zerfliesst. Im Wasserstrahlvakuum liess sich bei Raumtemperatur keine der Komponenten entfernen, während sich das Addukt bei 25°/0.1 mm umkondensieren lässt. Schmp. 65°.

IR-Spektrum: 2930 st, 2825 s, 1491 m, 1470 m, 1442 m, 1419 s, 1400 m, 1302 sst, 1242 st, 1116 st, 1080 m, 1050 sst, 1010 sst, 980 sst, 960 sst, 824 st, 782 st, 741 s, 719 m, 575 st, 542 st, 454 s, 420 ss, 396 s.

(2). 0.35 g (4.0 mMol) $\text{CH}_3\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$ und 0.8 g (4.0 mMol) $\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ vereinigten sich zu einer zähen Flüssigkeit (NMR-Daten siehe Tabelle 1). Zugabe von weiteren 4 mMol $\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ führte zu einer weiteren Verschiebung der NMR-Signale (^{11}B , -34.5; ^1H , -0.64, -1.58, -1.95, -7.21). Aus dem Gemisch liess sich bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum das gesamte $\text{CH}_3\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$ in 30 Min entfernen.

IR-Spektrum des 1/1-Gemisches: 3065 st, 2930 sst, 2880 st, 1587 m, 1486 st, 1438 sst, 1425 m (Sch), 1375 st, 1310 s (Sch), 1294 st, 1200 m, 1164 s, 1140 st, 1110 st, 1090 st, 1072 (Sch), 1031 m, 1003 m, 949 m, 889 sst, 742 sst, 696 sst, 623 s, 574 m, 512 st, 482 m, 396 m.

Umsetzungen von $\text{CH}_3\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$ mit Lewis-Säuren

Die Umsetzungen wurden jeweils mit je 5 mMol der beiden Komponenten durchgeführt und NMR-spektroskopisch verfolgt.

Mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ in Benzol bildete sich ein Niederschlag und eine geringe Menge eines Gases entwich, das an seinem Geruch als $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ erkannt wurde. Das ^{11}B -NMR-Spektrum der Lösung zeigte $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ an. Nach kurzem Evakuieren war in der Lösung keine Bor-Spezies mehr zu entdecken.

Mit BCl_3 bildete sich ohne Lösungsmittel bei 0° zunächst eine flüssige Misch-

ung, aus der sich in wenigen Minuten Kristalle ausschieden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach Zugabe von CCl_4 war nur $\text{ClB}(\text{CH}_3)_2$ neben einer geringen Menge des schwerlöslichen $[\text{Cl}_2\text{B-SCH}_3]_2$ zu erkennen.

Mit SbCl_5 bildete sich sofort ein dunkler Niederschlag. Das bei Raumtemperatur entweichende Gas war $\text{ClB}(\text{CH}_3)_2$.

Versuche zur Darstellung von $[(\text{CH}_3)_2\text{B}]_2\text{SCH}_3^+ \text{X}^-$

Zu einer äquimolaren Menge eines 1/1-Gemisches aus $\text{BrB}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$ in CH_2Cl_2 wurde jeweils der Halogenidakzeptor in CH_2Cl_2 gegeben. Die Umsetzungen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt.

Mit BCl_3 bildete sich sofort und mit BBr_3 langsam ein kristalliner Niederschlag, der an Hand seines typischen breiten $^1\text{H-NMR}$ -Signals²⁷ als $[\text{Cl}_2\text{B-SCH}_3]_2$ bzw. $[\text{Br}_2\text{B-SCH}_3]_2$ identifiziert wurde. Die abkondensierten flüchtigen Flüssigkeiten waren $\text{ClB}(\text{CH}_3)_2$ und/oder $\text{BrB}(\text{CH}_3)_2$.

Mit FeCl_3 fiel ein schwarzer Niederschlag aus, Der aus der stark paramagnetischen Lösung abkondensierte flüchtige Bestandteil war $\text{ClB}(\text{CH}_3)_2$.

Mit SbCl_5 wurde ein rotes Öl ausgeschieden. Die mit dem Lösungsmittel abkondensierten flüchtigen Bestandteile wurden als $\text{BrB}(\text{CH}_3)_2/\text{ClB}(\text{CH}_3)_2$ -Gemisch identifiziert. Das rote Öl wurde mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und dann in viel CH_2Cl_2 aufgelöst. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Lösung zeigte nur ein SCH_3 -Signal bei -2.65 ppm.

Umsetzung von $\text{CH}_3\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$ mit CH_3J

0.62 g (7 mMol) $\text{CH}_3\text{S-B}(\text{CH}_3)_2$ und 1.00 g (7 mMol) CH_3J wurden im Dunkeln 3 Wochen stehengelassen. Danach hatten sich einige mg eines gelblichen Niederschlages ausgeschieden, der luftstabil war, auf Grund der Flammenfärbung kein Bor enthielt und sich aus 0.5 ml Äthanol umkristallisieren liess. Das typische Schmelzverhalten²⁸ (Verflüchtigung ohne zu schmelzen oberhalb von 200°) identifizierte diesen als Trimethylsulfonium-jodid.

Dimethylborjodid-Dimethylsulfid, $\text{JB}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2$

Auf 0.42 g (2.5 mMol) frisch bereitetes, farbloses $\text{JB}(\text{CH}_3)_2$ wurden bei -78° 0.155 g (2.5 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ aufkondensiert. Beim Auftauen und Rühren bildete sich das gelbliche, bei Raumtemperatur flüssige Addukt, aus dem sich bei $25^\circ/0.1$ mm keine der Komponenten abkondensieren liess und das sich beim Versuch der Sublimation bei höheren Temperaturen unter Dunkelfärbung zersetzte.

DANK

Herrn Prof. Dr. H. Nöth bin ich für die stimulierenden Diskussionen und die Förderung dieser Arbeit aus Sachmitteln des Instituts zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3580.
- 2 W. EHRL UND H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3563.
- 3 H. NÖTH UND U. SCHUCHARDT, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 435.

- 4 B. M. MICHAILOV UND Y. N. BUBNOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1962) 1378; *Chem. Abstr.*, 58 (1963) 5707g.
- 5 J. GOUBEAU UND H. W. WITTMER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 270 (1952) 16.
- 6 R. H. CRAGG UND M. F. LAPPERT, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 43.
- 7 B. M. MICHAILOV, in R. J. BROTHERTON UND H. STEINBERG (Ed.), *Progress in Boron Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford, (1970), p. 313.
- 8 W. SIEBERT, E. GAST UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 329, sowie vorhergehende Publikationen dieser Serie.
- 9 B. M. MICHAILOV UND Y. N. BUBNOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 127 (1959) 571, vgl. *Chem. Abstr.*, 54 (1960) 1266 h.
- 10 A. B. BURG UND R. J. WAGNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3307.
- 11 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 357.
- 12 R. B. KING UND M. B. BISNETTE, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 482.
- 13 E. W. ABEL, D. A. ARMITAGE UND D. B. BRADY, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 3549.
- 14 E. W. ABEL UND D. A. ARMITAGE, in F. G. A. STONE UND R. WEST (Eds.), *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 5, Academic Press, New York, (1967), p. 1.
- 15 M. F. HAWTHORNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1345.
- 16 R. J. ROWATT UND N. E. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5509.
- 17 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1049.
- 18 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 23.
- 19 H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 181.
- 20 G. F. LANTHIER UND W. A. G. GRAHAM, *Chem. Commun.*, (1968) 715.
- 21 R. A. ZINGARO, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 192.
- 22 W. SAWODNY UND J. GOUBBAU, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 356 (1968) 289.
- 23 F. G. A. STONE UND A. B. BURG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 386.
- 24 M. G. KING UND G. P. MCQUILLAN, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 898.
- 25 P. M. TREICHEL, J. H. MORRIS UND F. G. A. STONE, *J. Chem. Soc.*, (1963) 720.
- 26 K. ZECHEL, *Anorg. Fortgeschrittenenpraktikum*, Univ. München, 1966.
- 27 W. SIEBERT, F. R. RITTIG UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 511.
- 28 W. STEINKOPF UND S. MÜLLER, *Chem. Ber.*, 56 (1923) 1926; D. STRÖMHOLM, *Chem. Ber.*, 33 (1900) 823.

J. Organometal. Chem., 28 (1971) 167-179