

## METALLORGANISCHE LEWIS-BASEN IV\*. SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR NATUR DER BOR-SCHWEFEL-BINDUNG

HEINRICH VAHRENKAMP

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)*

(Eingegangen den 30. November 1970)

### SUMMARY

The infrared and Raman spectra of the boron-sulfur compounds  $B(SCH_3)_3$ ,  $CH_3B(SCH_3)_2$ ,  $C_6H_5B(SCH_3)_2$ ,  $(CH_3)_2B-SCH_3$ ,  $(CH_3)_2B-SH$ ,  $(CH_3)_2B-SC_6H_5$ ,  $(C_6H_5)_2B-SCH_3$  and  $(CH_3)_2B-S-B(CH_3)_2$  are reported, assigned, and discussed. B-S valence force constants are calculated for three typical compounds. They indicate that, in contrast to the corresponding boron-chlorine compounds, no  $\pi$  bonding occurs between boron and sulfur.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Infrarot- und Ramanspektren der Bor-Schwefel-Verbindungen  $B(SCH_3)_3$ ,  $CH_3B(SCH_3)_2$ ,  $C_6H_5B(SCH_3)_2$ ,  $(CH_3)_2B-SCH_3$ ,  $(CH_3)_2B-SH$ ,  $(CH_3)_2B-SC_6H_5$ ,  $(C_6H_5)_2B-SCH_3$  und  $(CH_3)_2B-S-B(CH_3)_2$  werden mitgeteilt, zugeordnet und diskutiert. B-S-Valenzkraftkonstanten für drei typische Vertreter werden berechnet. Sie führen zu dem Schluss, dass im Gegensatz zu den entsprechenden Bor-Chlor-Verbindungen keine  $\pi$ -Bindung zwischen Bor und Schwefel besteht.

### EINLEITUNG

Die Bindungen des Bors zu den Elementen Stickstoff, Sauerstoff und Fluor zeichnen sich durch hohe Bindungsgrade und verkürzte Bindungslängen aus. Als Ursache dafür wurde auf Grund zahlreicher physikalisch-chemischer und theoretischer Untersuchungen ein ausgeprägter  $\pi$ -Bindungsanteil in der B-N-, B-O- und B-F-Bindung erkannt<sup>2,3</sup>. Die Bindungen des Bors zu den homologen Elementen Phosphor, Schwefel und Chlor sind noch nicht so ausführlich untersucht worden. Doch legen MO-Berechnungen<sup>4</sup> und Schwingungsspektren<sup>5,6</sup> einen mässigen  $\pi$ -Anteil auch in der B-Cl-Bindung nahe. Wenn nun Analogie zu den Elementen der ersten Achterperiode besteht, so sollte die Bor-Schwefel-Bindung ebenfalls einen deutlich erkennbaren Doppelbindungscharakter besitzen. Dieser wurde auch schon

\* Für III. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON  $B(SCH_3)_3$  (ZUM VERGLEICH  $BCl_3$ )

Zuordnung	$(C_{3h})$	IR	Raman	
			$B(SCH_3)_3^a$	$BCl_3^b$
$\delta_4(SBS_2)$	$(E')$		162 w	243
$\delta_5(BSC)$	$(A')$		235 w	
$\delta_{as}(BSC)$	$(E')$	307 m	305 m	
$\nu_4(BS_3)$	$(A')$	410 vw	430 vs	472
$\gamma(BS_3)$	$(A'')$	474 vw	481 vw	455
$\nu(CS)$	$(A', E')$	709 m	705 s	
$\nu_{as}(BS_3)$	$(E')$	905/930 vs	906 vw	954
$\rho(CH_3)$		990 s	984 w	
$\delta_2(CH_3)$		1320 s	1317 w	
$\delta_{as}(CH_3)$		1430 vs	1427 w	
Oberton		2836 m	2835 vw	
$\nu_3(CH_3)$		2925 s	2925 m	
$\nu_{as}(CH_3)$		2995 m	2998 m	

<sup>a</sup> Siehe Ref. 8. <sup>b</sup> Siehe Ref. 13.

TABELLE 2

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON  $CH_3B(SCH_3)_2$  (ZUM VERGLEICH  $CH_3BCl_2$ )

Zuordnung	$(C_{2v})$	IR	Raman		
			$CH_3B(SCH_3)_2$	$CH_3BCl_2^a$	
$\delta_1(CBS_2)$	$(A_1)$		165 s	p	273 s
$\delta_2(BSC)$	$(A_1)$		235 s	p	
$\tau(BSC)$	$(A_2)$		280 w (Sch)p		
$\tau(BSC)$	$(B_2)$	295 vw	292 s	p	
$\delta_{as}(CBS_2)$	$(B_1)$	332 w	331 s	dp	
$\delta_{as}(BSC)$	$(B_1)$	384 w	382 w	dp	
$\gamma(CBS_2)$	$(B_2)$		431 vw	p	398 w
$\nu_2(BS_2)$	$(A_1)$	519 m	517 vs	p	537 vs
$\nu(CS)$	$(A_1, B_1)$	708 m	713 vs	dp	
$\rho(CH_3)$		772 s	775 m	dp	765 w
		835 m	835 w	dp	825 w
		962 s	963 m	dp	
		995 w	990 m	p	1010 m
$\nu_{as}(BS_2)$	$(B_1)$	1026/1052 vs	1029 vw	dp	1065 w
$\nu(BC)$	$(A_1)$	1073/1105 s	1074 w	p	1090 w
$\delta_3(BCH_3)$		1301 s	1302 m	p	1305 w
$\delta_3(SCH_3)$		1319 m	1319 m	p	
$\delta_{as}(CH_3)$		1430 s	1432 m	dp	1427 w
Kombinationen			2799 m	p	
		2842 m	2838 m	p	
$\nu_3(BCH_3)$		2900 w, Sch	2897 s	p	2905 vs
$\nu_3(SCH_3)$		2930 s	2926 vs	p	
$\nu_{as}(CH_3)$		3000 m	2996 m	dp	2995 w

<sup>a</sup> Siehe Ref. 17.

TABELLE 3

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON  $(\text{CH}_3)_2\text{B-SH}$  UND  $(\text{CH}_3)_2\text{B-SCH}_3$  (ZUM VERGLEICH  $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ )

Zuordnung	$(C_{2v})$	$(\text{CH}_3)_2\text{B-SCH}_3$ IR	$(\text{CH}_3)_2\text{B-SCH}_3$ Raman	$(\text{CH}_3)_2\text{B-SH}$ IR	$(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$ Raman <sup>a</sup>
$\delta_s(\text{BC}_2)$	$(A_1)$		210 m	p	307 s
$\delta_{as}(\text{BC}_2)$	$(B_1)$		298 s	dp	307 s
$\delta(\text{BSC})$			352 s	dp	
$\gamma(\text{C}_2\text{BS})$	$(B_2)$	455 w	452 vw	dp	433 w
			512 m	p	
			541 m	p	
$\nu(\text{BS})$	$(A_1)$	575 s	574 vs	p	582 m
			693 w	p	
$\nu(\text{SC})$		712 vw	716 vs	dp	730 vw
$\rho(\text{CH}_3)$		824 m	825 m	p	815 m
		895 m	894 w	dp	
		961 m	964 w	dp	951 m
$\nu_s(\text{BC}_2)$	$(A_1)$	1089/1119 vs	1087 m	p	1085 s
$\nu_{as}(\text{BC}_2)$	$(B_1)$	1129/1161 s	1122 w	dp	1136 vs
$\delta_s(\text{CH}_3)$		1301 vs	1297 m	p	1300 s
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		1375 s			
		1436 m (Sch)	1432 m	dp	1405 vs
$\nu(\text{SH})$					2590 vw
Kombination		2850 w	2848 m	p	
$\nu_s(\text{BCH}_3)$		2890 m (Sch)	2890 s	p	2898 s
$\nu_s(\text{SCH}_3)$		2940 s	2940 s	p	
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$		3000 m (Sch)	2996 w	dp	2960 s
					2990 w

<sup>a</sup> Siche Ref. 17.

zur Deutung der Struktur und Reaktivität von Thioboranen herangezogen<sup>7</sup>. NMR-spektroskopische Untersuchungen führten jedoch zu dem Ergebnis, dass in der B-S-Bindung kein Doppelbindungsanteil enthalten ist<sup>1</sup>.

Zur Auflösung dieser Diskrepanz wird in der vorliegenden Arbeit als weitere Messmethode die Schwingungsspektroskopie verwendet. IR- und Ramanspektren von Bor-Schwefel-Verbindungen wurden bisher nur in einigen Fällen beschrieben<sup>8-12</sup> und nur für die Verbindung  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ <sup>8,9</sup> wurde eine auf dem Raman-Spektrum basierende vollständige Zuordnung versucht. Da sich jedoch die meisten B-X-Kraftkonstanten und damit die Bindungsgrade mit der Zahl der an das Bor gebundenen X-Atome ändern, kann auch bei den Thioboranen nur ein Vergleich verschiedenartiger Verbindungstypen Aussagen über Grösse und Variabilität des Bor-Schwefel-Doppelbindungsanteils liefern. Deshalb wurden Thioborane, in denen das B/S-Verhältnis von 2/1 bis 1/3 variiert, IR- und Ramanspektroskopisch vermessen.

## SPEKTREN

In den Tabellen 1-7 sind die IR und Raman-Spektren der Verbindungen  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{B-SCH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{B-SCH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{B-SC}_6\text{H}_5$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B-SCH}_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{B-S-B}(\text{CH}_3)_2$  zusammen mit einigen Vergleichsspektren angegeben. Bei der Angabe der Intensitäten in den Tabellen bedeutet vw sehr schwach, w schwach, m mittel, s stark, vs sehr stark, p polarisiert, dp depolarisiert, Sch Schulter. Alle Zahlenangaben sind in  $\text{cm}^{-1}$ .

TABELLE 4

IR-SPEKTREN VON  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{SC}_6\text{H}_5$  UND  $\text{HSC}_6\text{H}_5$ 

Zuordnung	$(C_{2v})$	$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{SC}_6\text{H}_5$	$\text{HSC}_6\text{H}_5$
$\delta_{as}(\text{BC}_2)$	$(B_1)$	290 w 428 w	
$\gamma(\text{C}_2\text{BS})$	$(B_2)$	467 w 500 s	469 s
$\nu(\text{BS})$	$(A_1)$	581 m 691 vs 746 vs	690 vs 737 vs
$\rho(\text{CH}_3)$		826 m 889 m 910 w 1004 vw 1029 s	900 m 920 m 1002 vw 1029 s
$\nu_s(\text{BC}_2)$	$(A_1)$	1073/1107 vs	1073 w 1094 s
$\nu_{as}(\text{BC}_2)$	$(B_1)$	1130/1161 s	1120 m 1184 w
$\delta_s(\text{CH}_3)$		1300 vs	1303 w
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		1420 w 1440 s 1474 s 1585 s	1444 vs 1480 vs 1584 s
$\nu(\text{SH})$			2569 m
$\nu_s(\text{CH}_3)$		2927 m	
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$		2960 m 3060 m 3205 w	3060 m 3210 w

## DISKUSSION

## A. Symmetrien

Bei allen Verbindungen des dreibindigen Bors liegt das Boratom mit den drei an ihm gebundenen Atomen in einer Ebene. Demnach hat ein  $\text{BX}_3$ -Gerüst immer  $D_{3h}$ , ein  $\text{BX}_2\text{Y}$ -Gerüst immer  $C_{2v}$ -Symmetrie. Sind jedoch an die Ersts substituenten X und Y des Bors noch weitere Atome gebunden, so ist Erniedrigung der Symmetrie möglich. Dies ist bei allen hier untersuchten Verbindungen der Fall. So ist zum Beispiel für  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  die Symmetrie des  $\text{BS}_3$ -Gerüsts  $D_{3h}$ , jedoch wird das Gesamtmolekül bei unregelmässiger Anordnung der Methylgruppen keinerlei Symmetrielement enthalten.

Erfahrungsgemäss haben nun H-Atome nur einen geringen Einfluss auf die schwingungsspektroskopisch zu ermittelnde Molekülsymmetrie<sup>13</sup>. So lässt sich das  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  als zweidimensionales  $\text{BX}_3$  mit  $D_{3h}$ -Symmetrie behandeln, wobei der Gruppe  $\text{X}=\text{CH}_3$  die Atommasse 15 zukommt<sup>14</sup>. Ebenso entsprechen die Schwingungsspektren des  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{SH}$  denjenigen eines  $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ -Moleküls mit  $C_{3v}$ -Symmetrie<sup>15</sup>, wobei die SH-Gruppe in der Kraftkonstantenberechnung die Masse 33 hat. Demnach sollte sich auch das  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{SH}$  als ein aus vier Massen zusammengesetz-

TABELLE 5

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON  $(\text{CH}_3)_2\text{B-S-B}(\text{CH}_3)_2$ 

Zuordnung	$(C_{2v})$	IR	Raman
$\delta(\text{SB}_2)$	$(A_1)$		152 w p
$\delta_s(\text{BC}_2)$	$(B_1)$		249 w dp
$\delta_s(\text{BC}_2)$	$(A_1)$		281 m p
$\delta_{as}(\text{BC}_2)$	$(A_2)$		356 w dp
$\delta_{as}(\text{BC}_2)$	$(B_2)$		400 w dp
$\gamma(\text{SBC}_2)$	$(A_1)$		475 w p
$\gamma(\text{SBC}_2)$	$(B_1)$	495 vw	492 w dp
$\nu_s(\text{SB}_2)$	$(A_1)$	545 w	543 vs p
$\nu_{as}(\text{SB}_2)$	$(B_1)$	594 s	580 vw dp
$\rho(\text{CH}_3)$	}		622 w p
			763 m dp
			788 m dp
		808 m	829 m p
		883 m	894 m dp
$\nu_s(\text{BC}_2)$	$(B_1)^a$	1052 vs	1050 w dp
$\nu_s(\text{BC}_2)$	$(A_1)^a$	1084 s	1085 m p
$\nu_{as}(\text{BC}_2)$	$(A_2)^a$	1140 s	1141 m dp
$\nu_{as}(\text{BC}_2)$	$(B_2)^a$	1165 m	1162 w dp
$\delta_s(\text{CH}_3)$		1298 w	1294 w p
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		1418 m	1420 m dp
$\nu_s(\text{CH}_3)$		2900 (Sch)	2890 w p
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$		2970 m	2990 vw dp

<sup>a</sup> Möglicherweise sind die Banden bei 1052/1084 bzw. 1140/1165 <sup>10</sup>B/<sup>11</sup>B Dubletts.

tes  $\text{BX}_2\text{Y}$ -Molekül mit  $C_{2v}$ -Symmetrie ansehen lassen.

Die Anwesenheit von am Schwefel gebundenen organischen Gruppen senkt die Molekülsymmetrie drastisch. So kann das  $(\text{CH}_3)_2\text{B-SCH}_3$  maximal  $C_s$ -Symmetrie mit ebener Anordnung aller schweren Atome haben. Diese Erniedrigung der Symmetrie macht sich jedoch nicht in einer Erhöhung der Zahl der Grundschnwingungen des  $C_2\text{BS}$ -Gerüsts bemerkbar, weil auch bei  $C_{2v}$ -Symmetrie dieses Gerüsts schon alle 6 Grundschnwingungen im Infrarot- und Raman-Spektrum aktiv sind und nur eine C-S-Schnwingung hinzukommt. Ähnliches gilt für das  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ , welches ohne Berücksichtigung der schwefelgebundenen  $\text{CH}_3$ -Gruppen angenäherte  $C_{2v}$ -Symmetrie besitzt. Hier sind aber bei jeder Symmetrie zwei C-S-Schnwingungen zu erwarten, während nur eine beobachtet wird. Die C-S-Schnwingung verhält sich also wie eine charakteristische Gruppenfrequenz, die nicht mit den anderen Schnwingungen in Wechselwirkung tritt und damit keinen Aussagewert für die schnwingungsspektroskopisch zu ermittelnde Symmetrie des  $\text{CB}(\text{SC})_2$ -Gerüsts hat. Gleichermassen tritt auch beim  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  nur eine C-S-Schnwingung auf, während zwei bzw. drei zu erwarten sind. Dieses Molekül hat nach den Untersuchungen von Goubeau und Wittmeier<sup>8</sup> nach Aussage seines Raman-Spektrums die maximale Symmetrie  $C_{3h}$  mit ebener Anordnung aller schweren Atome. Die Entartung der C-S-Schnwingungen beruht nach diesen Autoren auf dem nahe bei  $90^\circ$  liegenden Valenzwinkel am Schwefel.

Es erscheint also gerechtfertigt, bei der Zuordnung der Gerüstschnwingungen der hier untersuchten Verbindungen immer die maximale Symmetrie zugrunde zu-

TABELLE 6

IR-SPEKTREN VON  $C_6H_5B(SCH_3)_2$  UND  $C_6H_5BCl_2$ 

Zuordnung	$C_6H_5B(SCH_3)_2$	$C_6H_5BCl_2$
$\delta_{as}(BCl_2)$		330 s
	380 vw	380 s
$\gamma(CBX_2)$	534 m	552 s
	550 w	567 m
	578 vw	584 vw
	620 w	620 w
$\nu_s(BX_2)$	632 m	637 s
	701 vs	692 vs
	746 s	753 s
	882 s	898 s
$\nu_{as}(BX_2)$	908/936 vs	916/949 vs
	984 m	1005 w
	1070 w	
	1185 vw	1190 w
$\nu(BC)$	1218 vs	1230 vs
	1230 m	1250 m
	1273 w	1270 w
$\delta_s(SCH_3)$	1320 m	
$\delta_{as}(SCH_3)$	1431 s	1440 m
		1490 w
	1595 m	1610 m
	2840 w	2840 w
$\nu_s(SCH_3)$	2926 s	2915 w
$\nu_{as}(SCH_3)$	3015 m	3010 w
	3050 m	3049 m
	3075 m	3076 m

\* Siehe Ref. 20.

gen, die durch das Bor und seine drei Ersts substituenten gegeben ist. Dies ist in den Tabellen 1–7 geschehen, soweit Zuordnungen gegeben sind. Gestützt wird diese Vereinfachung durch die konstante Lage der B–S-Schwingung in den drei Verbindungen  $(CH_3)_2B-SR$  ( $R = H, CH_3, C_6H_5$ ); denn obwohl die Masse der Gruppe R hier zwischen 1 und 77 schwankt, bleibt sie ohne Einfluss auf die B–S-Schwingungsfrequenz. Weiterhin entsprechen die starken Intensitätsunterschiede und das Polarisationsverhalten der Schwingungsspektren in allen untersuchten Fällen den Auswahlregeln für die höchstmögliche Symmetrie.

Für die Verbindung  $(CH_3)_2B-S-B(CH_3)_2$  ergab die NMR-spektroskopische Analyse eine  $C_{2v}$ -Symmetrie des Gesamtmoleküls mit dachförmiger Anordnung der  $(CH_3)_2B$ -Gruppen<sup>1</sup>. Die Anzahl, Intensität und Polarisation der Molekülschwingungen ist mit dieser Symmetrie in Einklang.

### B. Zuordnungen

Die Zuordnung der Gerüst-Valenzschwingungen der untersuchten Bor-Schwefel-Verbindungen bereitete keine Schwierigkeiten, da in ausreichendem Masse Vergleichsmaterial zur Verfügung steht. In den Tabellen 1–3, 6 und 7 sind jeweils die Schwingungsspektren der am besten vergleichbaren Borverbindungen, in denen die

TABELLE 7

IR-SPEKTREN VON  $(C_6H_5)_2B-SCH_3$  UND  $(C_6H_5)_2BCl$ 

Zuordnung	$(C_6H_5)_2B-SCH_3$	$(C_6H_5)_2BCl$
	555 m	562 m
	592 m	582 m
	607 m	598 m
	618 w	618 w
	638 s	
	661 m	664 m
	695 vs	690 vs
	743 s	743 s
	755 s	760 s
	772 m	
	852 w	848 w
$\nu(BX)$	899/931 s	885/910 vs
	970 vw	970 vw
	999 m	997 m
	1031 m	1029 m
	1070 w	1068 w
$\nu_s(BC_2)$	1177 s	1172 s
$\nu_{as}(BC_2)$	1259 vs	1266 vs
$\delta_s(CH_3)$	1316 s	
$\delta_{as}(CH_3)$	1385 s	
	1435 vs	1430 s
	1490 w	1489 w
	1595 s	1587 s
	2840 vw	
$\delta_s(CH_3)$	2925 w	
$\delta_{as}(CH_3)$	3010 m	
	3049 m	3042 m
	3077 m	3070 m

$SCH_3$ -Gruppe durch ein Chloratom ersetzt ist, mit angegeben. Die Zuordnung dieser Vergleichsspektren ist durch Kraftkonstantenberechnung gesichert. Besonders die mit der  $CH_3BX_2$ - bzw.  $(CH_3)_2BX$ -Gruppierung verbundenen B-C- und C-H-Schwingungen liessen sich leicht aus den Spektren eliminieren, da sie vielfach untersucht worden sind<sup>16-19</sup>. Für die Zuordnung der B-S-Valenzschwingungen war die Lage der B-Cl-Schwingungen sehr hilfreich. Erwartungsgemäss unterscheiden sich diese Schwingungen nicht erheblich, was auch für C-S- und C-Cl-Schwingungen gilt<sup>13</sup>. Da die meisten B-S-Valenzschwingungen relativ isoliert liegen, kann ihre Zuordnung als gesichert angesehen werden. Die ausgeführten Kraftkonstantenberechnungen stehen damit in Einklang (s.u.).

Nicht in allen Fällen sicher zuzuordnen sind die unterhalb von  $500\text{ cm}^{-1}$  gelegenen Gerüstdeformationsschwingungen. In den Tabellen angegeben sind die wahrscheinlichsten Zuordnungen, die sich mit Hilfe der Vergleichsspektren, auf Grund der Bandenintensität im Infrarot- und Ramanspektrum sowie des Polarisationsgrades im Raman-Spektrum ergaben. Es treten jedoch einige Zweideutigkeiten auf, die nur durch eine vollständige Kraftkonstantenberechnung zu lösen sind.

Bei den Verbindungen, die Phenylgruppen enthalten, wurde auf eine Zuordnung der Schwingungen des  $C_6H_5$ -Gerüsts verzichtet. Die Gegenüberstellung mit

vergleichbaren Phenylverbindungen (vgl. Tabellen 4, 6 und 7) zeigt, dass diese Schwingungen praktisch konstante Lage haben und für die Diskussion der B-S-Bindung ohne Bedeutung sind. Besonders das IR-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{SC}_6\text{H}_5$  lässt sich ohne Schwierigkeiten durch Superposition der Spektren von  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{SH}$  und  $\text{HSC}_6\text{H}_5$  zusammensetzen.

Die Zuordnung einiger Valenzschwingungen, an denen das Boratom beteiligt ist, wird erleichtert durch das Auftreten der typischen Dublettbande, deren Intensitätsverhältnis dem  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotopenverhältnis entspricht.

### C. Kraftkonstanten

Um die bisher gewonnene Aussage, dass B-S- und B-Cl-Valenzschwingungsfrequenzen etwa gleich gross sind, präzisieren zu können, sind Berechnungen der B-S-Valenzkraftkonstanten nötig. Diese wurden in vereinfachter Form an den drei Molekülen  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{SH}$  und  $\text{S}[\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$  vorgenommen. In diesen Molekülen beträgt das B/S-Verhältnis 1/3, 1/1 und 2/1. Wenn also B-S- $\pi$ -Bindung und angenäherte  $sp^2$ -Konfiguration am Schwefel vorliegt, so ist der maximale B-S-Doppelbindungsanteil im ersten Fall 1/3, im zweiten 1, und im dritten Fall 1/2.

$\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ . Goubeau und Wittmeier<sup>8</sup> berechneten die B-S-Valenzkraftkonstante für dieses Molekül zu etwa 3.2 mdyn/Å. Da sie jedoch die  $\nu_{\text{as}}(\text{BS}_3)$ -Schwingung falsch zugeordnet hatten<sup>9</sup>, ist dieser Wert zu hoch. Es wurde deshalb eine Neuberechnung vorgenommen. Dazu wurde das modifizierte Valenzkraftmodell für ebene  $\text{XY}_3$ -Moleküle verwendet<sup>22,23</sup>, welches für die Borhalogenide Valenzkraftkonstanten liefert, die sich nicht stark von denen der exakteren Verfahren, z.B. des Fadini-Verfahrens<sup>5</sup> unterscheiden. Der  $\text{SCH}_3$ -Gruppe wurde die Atommasse 33 zugeordnet, was der Masse einer SH-Gruppe entspricht. Die Rechtfertigung für diesen Wert ergibt sich aus der Tatsache, dass  $\nu(\text{BS})$  in  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{SH}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{SCH}_3$  praktisch gleich ist: Wie bei Goubeau<sup>8</sup> wurde für die Rechnung  $\delta(\text{SBS}_2)$  höher als beobachtet eingesetzt ( $250 \text{ cm}^{-1}$ ), doch sei hier bemerkt, dass diese Grösse auf den Wert der B-S-Valenzkraftkonstanten nahezu ohne Einfluss ist.

Die Berechnung mit den vier Grundschiebungen  $\nu_s$ ,  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\delta$  und  $\gamma$  des  $\text{BS}_3$ -Fragments lieferte die folgenden Werte:

$$\begin{aligned} k(\text{BS}) &= 2.71 \text{ mdyn}/\text{\AA} \\ k(\text{BS}/\text{BS}) &= 0.45 \text{ mdyn}/\text{\AA} \\ k_\delta &= 0.29 \text{ mdyn}/\text{\AA} \\ k_\gamma &= 0.45 \text{ mdyn}/\text{\AA} \end{aligned}$$

Nach der Siebert-Regel<sup>13</sup> berechnet sich die Valenzkraftkonstante einer B-S-Einfachbindung zu 2.6 mdyn/Å. Dieser Wert stimmt innerhalb der Genauigkeitsgrenze des angewendeten Verfahrens mit dem ermittelten Wert überein. In  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  liegt demnach nur B-S-Einfachbindung vor.

$(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{SH}$ . In den Verbindungen  $(\text{CH}_3)_2\text{B}-\text{XR}_n$  mit  $\text{X}=\text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{F}$  besteht eine starke Kopplung zwischen  $\nu_s(\text{BC}_2)$  und  $\nu(\text{BX})$ . Dadurch sind die Schwingungen des  $\text{C}_2\text{B}$ -Fragments nicht charakteristisch, sondern variieren mit  $\text{X}$ <sup>14,16,18,24</sup>. Die Ursache für diese Erscheinung liegt in der vergleichbar grossen Masse der ans Bor gebundenen Atome. Für  $\text{X}=\text{S}, \text{Cl}, \text{Br}$  tritt die Kopplung nicht mehr auf. Tabelle 8 verdeutlicht dies an den 6 Grundschiebungen des  $\text{C}_2\text{BX}$ -Gerüsts. Von diesen sind die drei, an denen  $\text{X}$  nicht beteiligt ist [ $\nu_s(\text{BC}_2)$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{BC}_2)$ ,  $\delta_s(\text{BC}_2)$ ], praktisch lagekonstant, und die beiden, an denen das schwere  $\text{X}$  nur wenig beteiligt ist [ $\delta_{\text{as}}(\text{BC}_2)$ ,  $\gamma(\text{XBC}_2)$ ],

TABELLE 8

GERÜSTSCHWINGUNGEN VON VERBINDUNGEN  $(\text{CH}_3)_2\text{B-X}$ 

Zuordnung	X				
	Br	Cl	SH	SCH <sub>3</sub>	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
$\delta_s(\text{BC}_2)$	278	307		298	
$\delta_{as}(\text{BC}_2)$	278	307	285	298	290
$\gamma(\text{XBC}_2)$	328	433	425	455	467
$\nu(\text{BX})$	494	579	582	575	581
$\nu_s(\text{BC}_2)$	1048	1064	1085	1089	1073
$\nu_{as}(\text{BC}_2)$	1142	1140	1136	1129	1130

variieren nur wenig, während  $\nu(\text{BX})$  sich mit der Masse von X ändert, doch innerhalb der Schwefelverbindungen konstant ist.

Es erscheint deshalb gerechtfertigt, in diesen Verbindungen die  $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe als starre Masse zu betrachten. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die B-X-Kraftkonstante mit dem Zweimassenmodell berechnen. Die dazu benötigte scheinbare Masse der  $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe lässt sich ermitteln, wenn man die B-X-Kraftkonstanten des  $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}^{17}$  und des  $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}^{19}$ , die mit einem vollständigen Potentialansatz gewonnen wurden, in das Zweimassenmodell einsetzt. Für  $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$  [ $k(\text{BCl})$  2.5 mdyn/Å] errechnet sie sich zu 19.4 Atomgewichtseinheiten, für  $(\text{CH}_3)_2\text{BBr}$  [ $k(\text{BBr})$  2.5 mdyn/Å] zu 22.3 Atomgewichtseinheiten. Das durchschnittliche scheinbare Molekulargewicht der  $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppe wird damit etwa 21. Die Abweichung der Einzelwerte von dem Durchschnitt wird der Fehlergrenze dieses vereinfachten Rechenverfahrens entsprechen. Die Unsicherheit der zu ermittelnden B-S-Valenzkraftkonstanten beträgt demnach etwa 10%.

Unter Verwendung der so erhaltenen scheinbaren Massen für  $(\text{CH}_3)_2\text{B}$  (21) und SH (33) errechnet sich mit dem Zweimassenansatz aus der B-S-Schwingungsfrequenz von  $582\text{ cm}^{-1}$  eine B-S-Valenzkraftkonstante  $k(\text{BS}) = 2.57\text{ mdyn/Å}$ . Diese Zahl ist innerhalb der Fehlergrenzen mit der oben gewonnenen für  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  identisch und entspricht wiederum dem Siebert'schen Einfachbindungswert.

$S[\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ . Dieses Molekül lässt sich als gewinkeltes Dreimassensystem  $\text{XY}_2$  behandeln, wobei die  $(\text{CH}_3)_2\text{B}$ -Gruppen wiederum als Einheiten mit der Masse 21 eingesetzt werden. Von den drei Grundschwingungen des  $\text{SB}_2$ -Gerüsts sind  $\nu_s$  und  $\nu_{as}$  ohne Schwierigkeiten zuzuordnen. Die Lage der Deformationsschwingung ist dagegen nicht eindeutig, es kommen dafür die beiden polarisierten Raman-Linien bei  $152$  und  $281\text{ cm}^{-1}$  in Betracht (vgl. Tabelle 5). Die für beide Fälle durchgeführte Rechnung zeigt wiederum, dass  $k(\text{BS})$  von der Deformationsfrequenz nur wenig abhängt.

In den Schwingungsgleichungen für das gewinkelte  $\text{XY}_2$ <sup>13</sup> stehen den drei Frequenzen fünf unbekannt Grössen gegenüber. Dies sind die Valenzkraftkonstante  $k(\text{BS})$ , die Deformationskraftkonstante  $k(\text{BSB})$ , zwei Wechselwirkungskonstanten  $k(\text{BS/BS})$  und  $k(\text{BS/BSB})$  und der BSB-Valenzwinkel  $\alpha$ . Zur Berechnung müssen also Vereinfachungen gemacht und die vermutlich kleinsten Grössen vernachlässigt werden. Berechnungen von dreiatomigen Molekülen  $\text{XY}_2$  haben gezeigt, dass die Wechselwirkungskonstanten meist sehr kleine Werte haben<sup>13</sup>. Setzt man also  $k(\text{BS/BS})$  und

$k(\text{BS}/\text{BSB})$  gleich Null, dann sind Valenz- und Deformationskraftkonstante sowie der BSB-Winkel zu berechnen. Im Einzelnen ergab sich für  $\text{S}[\text{B}(\text{CH}_3)_2]_2$ :

mit $\delta = 152 \text{ cm}^{-1}$	mit $\delta = 281 \text{ cm}^{-1}$
$k(\text{BS}) = 2.42 \text{ mdyn}/\text{\AA}$	$k(\text{BS}) = 2.36 \text{ mdyn}/\text{\AA}$
$k(\text{BSB}) = 0.09 \text{ mdyn}/\text{\AA}$	$k(\text{BSB}) = 0.33 \text{ mdyn}/\text{\AA}$
$\alpha = 104^\circ$	$\alpha = 108^\circ$

Wird andererseits der Valenzwinkel am Schwefel mit  $105^\circ$  angesetzt, wie es in fast allen Verbindungen des zweibindigen Schwefels der Fall ist<sup>25</sup> und nur  $k(\text{BS}/\text{BSB})$  vernachlässigt, dann errechnet sich:

mit $\delta = 152 \text{ cm}^{-1}$	mit $\delta = 281 \text{ cm}^{-1}$
$k(\text{BS}) = 2.42 \text{ mdyn}/\text{\AA}$	$k(\text{BS}) = 2.35 \text{ mdyn}/\text{\AA}$
$k(\text{BS}/\text{BS}) = 0.02 \text{ mdyn}/\text{\AA}$	$k(\text{BS}/\text{BS}) = -0.05 \text{ mdyn}/\text{\AA}$
$k(\text{BSB}) = 0.09 \text{ mdyn}/\text{\AA}$	$k(\text{BSB}) = 0.34 \text{ mdyn}/\text{\AA}$

Das wichtigste Ergebnis hieraus ist, dass die B-S-Valenzkraftkonstante in allen vier Fällen etwa  $2.4 \text{ mdyn}/\text{\AA}$  beträgt, damit auch hier nahe am Einfachbindungswert liegt und dass der Valenzwinkel am Schwefel mit einiger Sicherheit dem normalen Wert von  $105^\circ$  entspricht.

#### D. Die Bor-Schwefel-Bindung

Die B-S-Valenzkraftkonstante in den drei hier berechneten Molekülen ist innerhalb der Fehlergrenzen konstant und hat einen Wert von  $2.55 \pm 0.15 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ . Der sich nach Siebert berechnende Wert für eine B-S-Einfachbindung beträgt  $2.6 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ . Daraus muss geschlossen werden, dass in den Schwefelverbindungen des dreibindigen Bors B-S-Einfachbindungen ohne  $\pi$ -Bindungsanteil vorliegen.

Die B-Cl-Valenzkraftkonstanten variieren mit dem B/Cl-Verhältnis im Molekül. So errechnet sich aus dem Wert von  $3.8 \text{ mdyn}/\text{\AA}$  im  $\text{BCl}_3$  ein B-Cl-Bindungsgrad von  $1.24^5$ , während der Wert von  $2.5 \text{ mdyn}/\text{\AA}$  im  $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$  auf eine B-Cl-Einfachbindung hindeutet<sup>17</sup>. Als Erklärung dafür wird angenommen, dass beim  $\text{Cl}_2\text{B-Cl}$  im Gegensatz zum  $(\text{CH}_3)_2\text{B-Cl}$  durch die elektronegativen Chloratome der induktive Elektronenzug am Bor verstärkt wird und damit mehr  $\pi$ -Elektronendichte zum Bor herüberwandert.  $\text{CH}_3\text{BCl}_2$  nimmt eine Zwischenstellung zwischen  $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}$  und  $\text{BCl}_3$  ein<sup>17</sup>.

Diese Abstufung der Bindungsstärke ist in der vergleichbaren Substanzreihe  $\text{B}(\text{SCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{B-SCH}_3$  nicht mehr gegeben. Qualitativ wird das durch eine Gegenüberstellung der B-Cl- und B-S-Valenzschwingungsfrequenzen der entsprechenden Moleküle verdeutlicht. Da die Masse des Cl-Atoms und die effektive Masse der  $\text{SCH}_3$ -Gruppe praktisch gleich sind, sollte man bei vergleichbaren Kraftkonstanten vergleichbare Schwingungsfrequenzen erwarten. Dies tritt bei dem Vergleichspaar  $(\text{CH}_3)_2\text{BCl}/(\text{CH}_3)_2\text{B-SCH}_3$  ein: man beobachtet nahezu gleiche B-S- und B-Cl-Valenzschwingungsfrequenzen. Bei dem Paar  $\text{CH}_3\text{BCl}_2/\text{CH}_3\text{B}(\text{SCH}_3)_2$  sind dagegen die B-Cl-Frequenzen um durchschnittlich  $25 \text{ cm}^{-1}$ , bei dem Paar  $\text{BCl}_3/\text{B}(\text{SCH}_3)_3$  um durchschnittlich  $45 \text{ cm}^{-1}$  höher als die entsprechenden B-S-Frequenzen (vgl. Tabellen 1-3). Mit zunehmender Substitution bleibt also die B-S-Bindungsstärke hinter der B-Cl-Bindungsstärke zurück.

Eine Erklärung dafür ist die gegenüber dem Chlor geringere Elektronegativität des Schwefels, die der des Kohlenstoffs entspricht. Dadurch ist der auf das Bor ausgeübte induktive Effekt im  $B(CH_3)_3$  und im  $B(SCH_3)_3$  gleich, während er vom  $B(CH_3)_3$  zum  $BCl_3$  hin stark zunimmt und so die  $B-Cl-\pi$ -Bindung begünstigt. Die mit diesem induktiven Effekt verbundene Positivierung des Cl-Atoms führt zur Orbitalkontraktion, wodurch die  $\pi$ -Orbitale des Chlors besser mit dem leeren  $p$ -Orbital des Bors überlappen können. Das Schwefelatom, das ohnehin einen grösseren Radius als das Chloratom hat, unterliegt nicht dieser induktiven Orbitalkontraktion.  $B-S-\pi$ -Bindung ist daher energetisch ungünstiger und wird auch durch zunehmende Zahl von am Bor gebundenen Schwefelsubstituenten nicht verbessert, in Übereinstimmung mit der gefundenen Konstanz der  $B-S$ -Valenzkraftkonstanten.

$B-S-\pi$ -Bindung im  $S[B(CH_3)_2]_2$  sollte sich in einer Winkelaufweitung am Schwefel bemerkbar machen, der dabei  $sp^2$ -Konfiguration anstrebt<sup>7</sup>. Die ausgeführten Rechnungen sind jedoch im Einklang mit einem normalen Valenzwinkel am Schwefel von etwa  $105^\circ$ . Damit machen die Schwingungsspektren ebenso wie die NMR-Spektren<sup>1</sup> auch für dieses Molekül die  $B-S-\pi$ -Bindung unwahrscheinlich.

Bei den Phenylbormercaptiden und -chloriden liegen die symmetrischen  $B-S$ - bzw.  $B-Cl$ -Valenzschwingungsfrequenzen bei wesentlich höheren Wellenzahlen als in den entsprechenden Methylverbindungen. Da kaum eine so drastische Erhöhung der Kraftkonstanten zu erwarten ist, muss zur Erklärung Kopplung dieser Schwingungen mit anderen Molekülschwingungen angenommen werden. Ansonsten bestätigen die IR-Spektren dieser Substanzen die grosse Ähnlichkeit im Schwingungsbild von Bor-Schwefel- und Bor-Chlor-Verbindungen.

#### EXPERIMENTELLES

Alle IR-Spektren wurden zwischen  $4000$  und  $250\text{ cm}^{-1}$  auf einem Beckman-IR-10-Gerät aufgenommen, die Raman-Spektren auf einem Coderg PH 1 Laser-Raman-Gerät unter Anregung mit der Krypton  $6471\text{ \AA}$ -Linie. Mit Ausnahme des gasförmigen  $(CH_3)_2B-SH$  wurden alle Substanzen in der flüssigen Phase vermessen. Die Verbindungen  $B(SCH_3)_3$ ,  $C_6H_5B(SCH_3)_2$  und  $(C_6H_5)_2B-SCH_3$  wurden freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. U. Schuchardt, die Verbindung  $CH_3B(SCH_3)_2$  freundlicherweise von Herrn Dipl.Chem. D. Nölle zur Verfügung gestellt. Die Darstellung der übrigen Verbindungen ist in der vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> beschrieben.

#### DANK

Herrn Prof. Dr. H. Nöth gilt mein Dank für die Förderung dieser Arbeiten aus Sachmitteln des Instituts, Herrn Dipl.Chem. C. Oetker sei an dieser Stelle für die Aufnahme der Raman-Spektren gedankt.

#### LITERATUR

- 1 H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 167.
- 2 D. R. ARMSTRONG UND P. G. PERKINS, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1044.
- 3 D. R. ARMSTRONG UND P. G. PERKINS, *Theor. Chim. Acta*, 15 (1969) 413.
- 4 M. F. LAPPERT, M. R. LITZOW, J. B. PEDLEY, P. N. K. RILEY UND A. TWEEDALE, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 3105.

- 5 W. SAWODNY, A. FADINI UND K. BALLEIN, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 995.
- 6 H. J. BECHER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 271 (1953) 243.
- 7 W. SIEBERT, E. GAST UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 329.
- 8 J. GOUBEAU UND H. W. WITTEMEIER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 270 (1952) 16.
- 9 A. CABANA, J. BRAULT UND J. M. LALANCETTE, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 377.
- 10 M. F. HAWTHORNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1345.
- 11 M. SCHMIDT UND W. SIEBERT, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2752.
- 12 A. FINCH UND J. PEARN, *Tetrahedron*, 20 (1964) 173.
- 13 H. SIEBERT, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, 1966.
- 14 J. GOUBEAU UND H. J. BECHER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 268 (1952) 1.
- 15 H. KRIEGSMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 294 (1958) 113.
- 16 H. J. BECHER UND J. GOUBEAU, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 268 (1952) 133.
- 17 H. J. BECHER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 271 (1953) 243.
- 18 H. J. BECHER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 291 (1957) 151.
- 19 W. SCGABÄCHER UND J. GOUBEAU, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 294 (1958) 183.
- 20 J. C. LOCKHART, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1552.
- 21 H. SCHÄFER, *Dissertation*, Universität Marburg, 1969.
- 22 T. F. ANDERSON, E. N. LASETTRE UND D. M. YOST, *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 703.
- 23 I. WENTINK UND V. H. TIENSU, *J. Chem. Phys.*, 28 (1958) 826.
- 24 J. GOUBEAU UND J. W. EWERS, *Z. Phys. Chem.*, N.F. 25 (1960) 276.
- 25 L. E. SUTTON, *Tables of Interatomic Distances*, Chem. Soc., London, Spec. Pub. No. 11 (1958) und No. 18 (1965).

*J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 181–192