

# Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Ergänzungswerk zur achten Auflage

Band 19

## Borverbindungen

Teil 3

# Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Ergänzungswerk zur achten Auflage

Band 19

## Borverbindungen

Teil 3

Verbindungen des Bor mit den Nichtmetallen  
S, Se, Te, P, As, Sb, Si und mit Metallen  
mit 9 Figuren

BEARBEITER DIESES BANDES

Karl-Christian Buschbeck, Lydia M. Frenzel, Kurt Niedenzu,  
Günter Schmid, Walter Siebert, Klaus Sommer, John R. Wasson

REDAKTEURE DIESES BANDES

Margot Becke-Goehring, Gmelin-Institut, Frankfurt am Main  
Karl-Christian Buschbeck, Gmelin-Institut, Frankfurt am Main  
Kurt Niedenzu, Department of Chemistry, University of Kentucky,  
Lexington, Kentucky, USA



Springer-Verlag  
Berlin · Heidelberg · New York 1975

MITARBEITER DIESES BANDES

|                |  |            |
|----------------|--|------------|
| Kap. 1         | K.-Ch. Buschbeck, K. Niedenzu, K. Sommer | S. 1/ 3    |
| Kap. 2         | W. Siebert, K. Sommer                    | S. 4/ 50   |
| Kap. 3 bis 5   | W. Siebert                               | S. 51/ 92  |
| Kap. 6         | J. R. Wasson                             | S. 93/143  |
| Kap. 7 bis 9   | L. M. Frenzel                            | S. 144/158 |
| Kap. 10 bis 11 | G. Schmid                                | S. 159/201 |

Die Literatur ist bis Ende 1973 ausgewertet,  
in Einzelfällen darüber hinaus

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im Verlag von  
Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 3 540 93285 2 Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York  
ISBN 0 387 93285 2 Springer-Verlag, New York · Heidelberg · Berlin

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden durften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

Printed in Germany. — All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg 1975

LN-Druck Lübeck

# Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Ergänzungswerk zur achten Auflage

Elemente nach Gruppen A bis Gruppe H

Vom Ergänzungswerk zur 8. Auflage des Gmelin Handbuchs sind bisher erschienen:

- 1 Edelgasverbindungen
- 2/3 Vanadium-Organische Verbindungen  
Chrom-Organische Verbindungen
- 4 Transurane C (Verbindungen)
- 5 Kobalt-Organische Verbindungen, Teil 1
- 6 Kobalt-Organische Verbindungen, Teil 2
- 7a Transurane A 1, I (Elemente)
- 7b Transurane A 1, II (Elemente)
- 8 Transurane A 2 (Elemente)
- 9 Perfluorhalogenorganoo-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 1
- 10/11 Zirkonium-Organische Verbindungen  
Hafnium-Organische Verbindungen
- 12 Perfluorhalogenorganoo-Verbindungen der Hauptgruppenelemente, Teil 2
- 13 Borverbindungen, Teil 1
- 14 Eisen-Organische Verbindungen, Teil A (Ferrocen 1)
- 15 Borverbindungen, Teil 2
- 17 Nickel-Organische Verbindungen, Teil 2
- 19 Borverbindungen, Teil 3 (vorliegender Band)
- 20 Transurane D 1 (Chemie in Lösung)

# Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

BERGRÜNDET VON

Leopold Gmelin

ERGÄNZUNGSWERK ZUR ACHTEN AUFLAGE

ACHTE AUFLAGE

begonnen im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft

von R. J. Meyer

E. H. E. Pietsch und A. Kotowski

fortgeführt von

Margot Becke-Goehring und Karl-Christian Buschbeck

HERAUSGEgeben VOM

Gmelin-Institut

für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der

Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften



Springer-Verlag  
Berlin · Heidelberg · New York 1975

Gmelin-Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete der Max-Planck-Gesellschaft  
zur Förderung der Wissenschaften

KURATORIUM

Dr. J. Schaffhausen, Vorsitzender, Dr. G. Breil, Prof. Dr. R. Brill, Prof. Dr. G. Fritz, Prof. Dr. E. Gebhardt,  
Prof. Dr. W. Gentner, Prof. Dr. O. Glemser, Prof. Dr. O. Haxel, Prof. Dr. H. Hellmann, Prof. Dr. R. Hoppe,  
Stadtkämmerer H. Lingnau, Prof. Dr. R. Lüst, Prof. Dr. H. Schäfer

DIREKTOR

PROF. DR. MARGOT BECKE

LEITENDE MITARBEITER

Dr. K.-C. Buschbeck, Dr. W. Lippert, W. Busch

HAUPTREDAKTEURE

Dr. K. v. Baczko, Dr. H. Bergmann, Dr. H. Bitterer, Dr. R. Keim, Dipl.-Ing. G. Kirschstein, Dr. E. Koch,  
Dipl.-Phys. D. Koschel, Dr. I. Kubach, Dr. H.-K. Kugler, Dr. E. Schleitzer, Dr. A. Slawisch, Dr. K. Swars

MITARBEITER

Dipl.-Chem. V. Amerl, Z. Amerl, J. Bäcker, D. Barthel, I. Baumhäuser, R. Becker, Dr. K. Beeker,  
Dr. L. Berg, Dipl.-Chem. E. Best, Dipl.-Phys. E. Bienemann, M. Brandes, N. Bremer, E. Brettschneider,  
E. Cloos, Dipl.-Phys. G. Czack, I. Deim, L. Demmel, Dipl.-Chem. H. Demmer, I. Dölz,  
R. Dombrowsky, Dipl.-Chem. A. Drechsler, Dipl.-Chem. M. Drößmar, M. Engels, V.-F. Fabrizek,  
I. Fischer, Dr. I. Flachsbart, J. Füssel, Dipl.-Ing. N. Gagel, Dipl.-Chem. H. Gedschold, G. Grabowski,  
Dipl.-Phys. D. Gras, Dr. V. Haase, E. Hamm, H. Hartwig, B. Heibel, Dipl.-Min. H. Hein, G. Heinrich-Sterzel,  
H. W. Herold, U. Hettwer, Dr. I. Hinz, Dr. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. K. Holzapfel, Dr. L. Iwan,  
Dipl.-Ing. A. Junker, Dr. W. Kästner, Dipl.-Chem. W. Karl, H.-G. Karrenberg, Dr. H. Katscher, Dipl.-  
Phys. H. Keller-Rudek, H. Klein, H. Koch, Dipl.-Chem. K. Koeber, H. Köppe, Dipl.-Chem. H. Köttelwesch,  
R. Kolb, E. Kranz, L. Krause, Dipl.-Chem. I. Kreuzbichler, Dr. U. Krüerke, Dr. P. Kuhn,  
Dr. I. Leitner, M.-L. Lenz, Dr. A. Leonard, Dipl.-Chem. H. List, E. Meinhard, Dr. P. Merlet, K. Meyer,  
M. Michel, Dr. A. Mirtsching, I. Mix, A. Moulik, M. Sc., K. Nöring, C. Pielenz, E. Preißer, I. Rangnow,  
Dr. K. Rehfeld, Dipl.-Phys. H.-J. Richter-Ditten, Dipl.-Chem. H. Rieger, E. Rudolph, G. Rudolph,  
Dipl.-Chem. S. Ruprecht, F. Schlageter, Dipl.-Chem. D. Schneider, Dr. F. Schröder, Dipl.-Min.  
P. Schubert, Dipl.-Ing. H. Somer, E. Sommer, Dr. P. Stieß, Prof. Dr. W. Stumpf, M. Teichmann,  
Dr. W. Töpper, Dr. B. v. Tschiroschnitz-Geibler, Dipl.-Ing. H. Vanecek, Dipl.-Chem. P. Velić, Dipl.-Ing.  
U. Vetter, Dipl.-Phys. J. Wagner, Dr. R. Warncke, Dipl.-Chem. S. Waschk, Dr. G. Weinberger, Dr.  
H. Wendt, H. Wiegand, Dipl.-Ing. I. v. Wilucki, I. Winkler, K. Wolff, Dr. A. Zelle, U. Ziegler, G. Zosel

FREIE MITARBEITER

Dr. A. Bohne, Dr. G. Hantke, Dr. H. Lehl, Dr.-Ing. M. Lehl, Dipl.-Berging. W. Müller, Dipl.-Ing.  
K. Riesche, Dr. L. Roth, Dr. K. Rumpf, Prof. Dr. W. Schröder, Dr. U. Trobisch

AUSWÄRTIGES WISSENSCHAFTLICHES MITGLIED Prof. Dr. E. Pietsch

## Vorwort

Der vorliegende Band „Borverbindungen 3“ gehört ebenso wie die bereits erschienenen Bände „Borverbindungen 1“ und „Borverbindungen 2“ zum Ergänzungswerk zur 8. Auflage des Gmelin Handbuchs. Im Gesamtobjekt „Borverbindungen“ werden die Verbindungen von Bor mit den nach dem System der letzten Stelle vorgesehenen Elementen H, O, N, F, Cl, Br, J, (At), S, Se, Te, (Po) enthalten sein, aus Gründen des chemischen Zusammenhangs werden aber noch Verbindungen mit weiteren Elementen aufgenommen und in einigen Fällen wird eine abweichende Anordnung verwandt. So werden, wie übrigens bereits im Hauptband „Bor“, in Abweichung vom System die B-C-Verbindungen (z.B. die Carborane in „Borverbindungen 2“ und einem Folgeband) mitbehandelt.

Die Reihenfolge im Gesamtobjekt „Borverbindungen“ konnte nicht so eingehalten werden, daß zunächst B-H- dann B-O-Verbindungen usw. herausgebracht wurden, wie es der Abfolge des Systems entspricht. Eine Übersicht der bereits erschienenen und der geplanten, dem Bor und seinen Verbindungen gewidmeten Bänden wird daher auf der nachfolgenden Seite gegeben.

Der vorliegende Band enthält außer den einfachen Verbindungen von Bor mit S, Se und Te auch die Verbindungen mit P, As, Sb und Si sowie die Kapitel „Verbindungen mit B-Metall-Bindung“ (Kap. 10) und „Metallverbindungen der höheren Borwasserstoffe“ (Kap. 11). Die Verbindungen mit P, As, Sb und Si und mit Metallen sind gemäß dem System der letzten Stelle in den Haupt- und Ergänzungsbänden „Phosphor“, „Arsen“ usw. in bezug auf die ältere Literatur behandelt worden. Entsprechende Hinweise werden im vorliegenden Band gegeben.

Der Alexander v. Humboldt-Stiftung danken wir auch an dieser Stelle dafür, daß sie die Mitarbeit von K. N. am Objekt „Borverbindungen“ im Gmelin-Institut ermöglicht hat.

K.-C. Buschbeck  
Frankfurt am Main, im März 1975

Karl-Christian Buschbeck

Kurt Niedenzu

## Bor und Borverbindungen im Gmelin Handbuch

|   |   |
|---|---|
| „Bor“ (Hauptband)                         | Geschichtliches. Vorkommen. Das Element. Verbindungen bis B + Te.<br>Literaturschluß: Ende 1925. Erschienen: 1926.  |
| „Bor“ (Ergänzungsband)                    | Vorkommen. Das Element. Verbindungen bis B + C.<br>Literaturschluß: Ende 1949. Erschienen: 1954.  |
| „Borverbindungen“ 1<br>(Erg.-Werk Bd. 13) | BN. B-N-C-Heterocyclen. Polymere B-N-Verbindungen.<br>Literatur ab 1950. Literaturschluß: 1972. Erschienen: 1974.   |
| „Borverbindungen“ 2<br>(Erg.-Werk Bd. 15) | Nomenklatur und Typen der Carborane, Carborane (ohne Hetero- und Metallocarborane sowie Dodekacarbaborane).<br>Literatur ab 1950. Literaturschluß: 1973 bzw. Ende 1970. Erschienen: 1974. |
| „Borverbindungen“ 3<br>(Erg.-Werk Bd. 19) | Verbindungen mit S, Se, Te, P, As, Sb, Si und mit Metallen.<br>Literatur ab 1950. Literaturschluß: Ende 1973.   |

### In Bearbeitung

Weitere Bände der Bor-Serie des Ergänzungswerks sollen enthalten:

- Dodekacarbaborane. Hetero- und Metallocarborane
- B-N-Verbindungen mit kovalenter B-N-Bindung (Aminoborane. B-N-Heterocyclen. Verwandte Systeme)
- Halogen- und Pseudohalogenborane
- Bor-Sauerstoff-Verbindungen (Boroxide. Borsäuren und ihre Salze. Organische Derivate)
- Borwasserstoffe
- Addukte von Borverbindungen

## **Preface**

The present volume "Borverbindungen 3" is another one in the series of the "Ergänzungswerk zur 8. Auflage" of the Gmelin Handbook. It is the third volume of the project on boron compounds; within the latter derivatives of boron are discussed containing bonds to the elements H, O, N, F, Cl, Br, I, (At), S, Se, Te, (Po). This conforms with the established systematics of the Gmelin Handbook. However, in order to reflect basic principles in the chemistry of boron, additional species containing boron bonds to elements other than those mentioned will also be considered within the framework of the project. Additional deviations from the regular systematics of the Handbook are governed primarily by the material to be presented.

The order of issuing individual volumes is dictated by the availability of contributors. Therefore, a listing of those volumes already published as well as a tentative plan for future issues is given on the following page.

The present volume deals with simple boron compounds of S, Se, Te, P, As, Sb, and Si; in addition, species containing boron-metal bonds (sine borates but including derivatives of the higher boron hydrides) are discussed. The reader's attention is called to the fact that the literature coverage of boron compounds containing bonds to P, As, Sb, Si, and metals is not complete but earlier data are found in the relevant volumes of the main and supplementary volumes of the Handbook.

We express our appreciation to the Alexander von Humboldt Foundation for enabling the participation of K.N. in the project on boron compounds of the Gmelin Institute.

Frankfurt am Main, March 1975

**Karl-Christian Buschbeck**

**Kurt Niedenzu**

## Boron and Boron Compounds in the Gmelin Handbook

|   |  |
|---|--|
| "Bor" (Main Volume)                                       | Historical. Occurrence. The Element. Compounds up to B + Te.<br>Literatur closing date: end of 1925. Published: 1926.  |
| "Bor" (Supplement Volume)                                 | Occurrence. The Element. Compounds up to B + C.<br>Literature closing date: end of 1949. Published: 1954.  |
| "Borverbindungen" 1<br>(New Supplement<br>Series Vol. 13) | BN, B-N-C Heterocycles. Polymeric B-N Compounds.<br>Literature from 1950 up to 1972. Published: 1974.  |
| "Borverbindungen" 2<br>(New Supplement<br>Series Vol. 15) | Nomenclature and Types of Carboranes. Carboranes (without Hetero-<br>and Metallocarboranes, and Dodecacarbaboranes).<br>Literature from 1950 up to 1973 or 1970 resp. Published: 1974. |
| "Borverbindungen" 3<br>(New Supplement<br>Series Vol. 19) | Compounds with S, Se, Te, P, As, Sb, Si, and with Metals.<br>Literature closing date: end of 1973.   |

### In Preparation

Other volumes of the Boron Series of New Supplement Series will contain:

- Dodecacarbaboranes. Hetero- and Metallocarboranes
- B-N Compounds with Covalent B-N Bond (Aminoboranes. B-N Heterocycles. Related Systems)
- Halo- and Pseudohaloboranes
- Boron-Oxygen Compounds (Boron Oxides, Boric Acids, and their Salts, Organic Derivatives)
- Boron-Hydrogen Compounds
- Borane Adducts

## Inhaltsverzeichnis

(Table of Contents see page VI)

|  | Seite |  | Seite |
|--|-------|--|-------|
| <b>Verbindungen des Bors mit den Nichtmetallen S, Se, Te, P, As, Sb, Si und mit Metallen</b> | 8     |  |       |
| <b>1 Einführung</b>  | 1     | <b>2.5.4 Thiolborate <math>[X_3B-SH]^-</math></b>                      | 20    |
| <b>2 Verbindungen mit Bor-Schwefel-Bindung</b>   | 4     | <b>2.6 Schwefelhaltige Borwasserstoffe (Thiopolyborane)</b>            | 20    |
| <b>2.1 Geschichtliches</b>   | 4     | <b>2.7 Organylthio-borane (<math>RS)_nBX_{3-n}</math></b>              | 21    |
| <b>2.2 Zur Natur der B-S-Bindung</b>   | 5     | <b>2.7.1 Tris(organylthio)borane</b>                                   | 21    |
| <b>2.3 Binäre Bor-Schwefel-Verbindungen</b>  | 6     | <b>Darstellung</b>   | 21    |
| <b>2.3.1 Ionische Species</b>  | 6     | <b>Physikalische Eigenschaften</b>                                     | 22    |
| <b>2.3.2 Bormonosulfid BS</b>  | 7     | <b>Chemisches Verhalten</b>  | 23    |
| <b>2.3.3 Dibortrisulfid <math>B_2S_3</math></b>  | 7     | <b>2.7.2 Organylthio-hydroborane</b>                                   | 24    |
| <b>Darstellung</b>   | 7     | $(RS)_nBH_{3-n}$   | 24    |
| <b>Physikalische Eigenschaften</b>   | 8     | <b>Darstellung</b>   | 24    |
| <b>Chemisches Verhalten</b>  | 9     | <b>Physikalische Eigenschaften</b>                                     | 24    |
| <b>2.3.4 Diborpentasulfid <math>B_2S_5</math></b>  | 10    | <b>Chemische Eigenschaften</b>   | 25    |
| <b>Darstellung</b>   | 10    | <b>2.7.3 Organylthio(organyl)borane</b>                                | 26    |
| <b>Eigenschaften</b>   | 10    | <b>Darstellung</b>   | 26    |
| <b>2.3.5 Bordisulfid <math>BS_2</math></b>   | 11    | <b>Physikalische Eigenschaften</b>                                     | 27    |
| <b>2.3.6 Borsulfide mit hohem Borgehalt</b>  | 11    | <b>Chemisches Verhalten</b>  | 29    |
| <b>2.4 Ternäre Bor-Schwefel-Metall-Systeme</b>   | 12    | <b>2.7.4 Organylthio(organylamino)borane</b>                           | 31    |
| <b>2.4.1 Alkali- und Erdalkalithioborate <math>MBS_2</math> und <math>MB_2S_4</math></b>     | 12    | <b>Darstellung</b>   | 31    |
| <b>Darstellung</b>   | 12    | <b>Eigenschaften</b>   | 31    |
| <b>Eigenschaften</b>   | 12    | <b>Chemisches Verhalten</b>  | 32    |
| <b>2.4.2 Weitere Thioborate und Perthioborate</b>  | 14    | <b>2.7.5 Halogen(organylthio)borane</b>                                | 32    |
| <b>2.4.3 Schwermetallthioborate</b>  | 15    | <b>Darstellung</b>   | 32    |
| <b>2.5 Thioborsäuren</b>   | 16    | <b>Physikalische Eigenschaften</b>                                     | 32    |
| <b>2.5.1 Monothioborsäuren <math>R_2B-SH</math></b>  | 16    | <b>Chemisches Verhalten</b>  | 33    |
| <b>Metathioborsäure (-<math>SH-S-</math>)<sub>3</sub></b>                                    | 16    | <b>2.7.6 Halogen(organyl)(organylthio)-borane</b>                      | 33    |
| <b>Darstellung</b>   | 16    | <b>Darstellung</b>   | 33    |
| <b>Physikalische Eigenschaften</b>   | 16    | <b>Eigenschaften</b>   | 34    |
| <b>Chemisches Verhalten</b>  | 17    | <b>2.7.7 B-Tris(organylthio)borazine und verwandte Borazinderivate</b> | 34    |
| <b>Annulare Thioborsäuren</b>  | 17    | <b>Darstellung</b>   | 34    |
| <b>Diorganylthioborsäuren <math>R_2B-SH</math></b>   | 18    | <b>Eigenschaften</b>   | 34    |
| <b>Darstellung</b>   | 18    | <b>2.7.8 Thiocyanato(diorganyl)borane und Isomere</b>                  | 35    |
| <b>Physikalische Eigenschaften</b>   | 18    | <b>Darstellung</b>   | 35    |
| <b>Chemisches Verhalten</b>  | 18    | <b>Eigenschaften</b>   | 35    |
| <b>Aminothioborsäuren</b>  | 18    | <b>2.8 Borylsulfane</b>  | 36    |
| <b>Halogenthiothioborsäuren</b>  | 19    | <b>2.8.1 Monoborylsulfane <math>R_2B-SX</math></b>                     | 36    |
| <b>Thiolborane <math>H_2B-SH</math> und <math>H_5B_2SH</math></b>                            | 19    | <b>Darstellung</b>   | 36    |
| <b>2.5.2 Dithioborsäuren <math>RB(SH)_2</math></b>   | 20    | <b>Eigenschaften</b>   | 36    |
| <b>2.5.3 Trithioborsäure <math>B(SH)_3</math></b>  | 20    | <b>2.8.2 Diborylsulfane <math>R_2B-Sn-BR_2</math></b>                  | 37    |
|  |       | <b>Darstellung</b>   | 37    |
|  |       | <b>Eigenschaften</b>   | 37    |
| <b>2.9 Cycliche B-S-Verbindungen</b>   | 38    | <b>2.9.1 Dithiadiboretane</b>  | 38    |

|  | Seite     |  | Seite     |
|--|-----------|--|-----------|
| 2.9.2 1,2,4-Trithia-3,5-diborolane . . . . .   | 38        | 3.3.5 $BBr_3$ -Komplexe . . . . .  | 58        |
| Darstellung . . . . .  | 38        | 3.3.6 $BJ_3$ -Komplexe . . . . .   | 58        |
| Physikalische Eigenschaften . . . . .  | 38        | 3.3.7 Triorganylboran-Komplexe . . . . .                                 | 58        |
| Chemisches Verhalten . . . . .   | 39        | 3.3.8 (Halogen)hydroboran-Komplexe . . . . .                             | 59        |
| 2.9.3 Borthiine . . . . .  | 40        | 3.3.9 Halogen(organyl)boran-Komplexe . . . . .                           | 60        |
| Darstellung . . . . .  | 40        | 3.3.10 Diorganylsulfan-Komplexe mit Borheterocyclen . . . . .            | 61        |
| Physikalische Eigenschaften . . . . .  | 40        | 3.4 Aminosulfan-Komplexe . . . . .                                       | 63        |
| Chemisches Verhalten . . . . .   | 41        | 3.4.1 Boran-Addukte . . . . .  | 63        |
| 2.9.4 2,3,4,6-Tetrathia-1,4-diborin . . . . .  | 42        | 3.4.2 Reaktionen von Aminosulfanen mit Halogenboranen . . . . .          | 63        |
| 2.9.5 Pentathiaborin . . . . .   | 42        | 3.4.3 Bis(dimethylamino)sulfan-triphenylboran . . . . .                  | 63        |
| 2.9.6 2,3,5,6-Tetrabora-1,4-dithiine . . . . .   | 42        | 3.5 Cyclische Systeme mit annularer Donor-Akzeptor-Bindung . . . . .     | 64        |
| <b>2.10 Cyclische B-S-Verbindungen mit zusätzlichen Heteroatomen . . . . .</b>                     | <b>42</b> | 3.5.1 Intramolekulare Addukte . . . . .                                  | 64        |
| 2.10.1 1,2-Dithia-4-aza-3,5-diborolidine . . . . .   | 42        | 3.5.2 Intermolekulare Addukte . . . . .                                  | 64        |
| 2.10.2 1-Thia-3,4-diaza-2,5-diborolidine . . . . .   | 43        | <b>3.6 Donor-Akzeptor-Komplexe mit Thion-Boran-Bindung . . . . .</b>     | <b>65</b> |
| 2.10.3 3,7-Dithia-1,5-diaza-2,4,6,8-tetraborobicyclo[3.3.0]octane . . . . .                        | 43        | 3.6.1 Intermolekulare Komplexe . . . . .                                 | 66        |
| 2.10.4 Thiadiborolene . . . . .  | 43        | 3.6.2 Intramolekulare Komplexe . . . . .                                 | 67        |
| Darstellung . . . . .  | 43        | N-Dialkyl-thiocarbamoylthioborane . . . . .                              | 67        |
| Physikalische Eigenschaften . . . . .  | 44        | N-Dimethyldithiocarbamoyl-Verbindungen von $B_2H_4$ -Derivaten . . . . . | 69        |
| Chemisches Verhalten . . . . .   | 44        | <b>3.7 Kationische Donor-Akzeptor-Komplexe . . . . .</b>                 | <b>69</b> |
| 2.10.5 1,3,2-Dithiaborolane . . . . .  | 46        | <b>3.8 Addukte aus Thioboranen und Basen . . . . .</b>                   | <b>69</b> |
| Darstellung . . . . .  | 46        | 3.8.1 Reaktionen cyclischer Thioborane mit Basen . . . . .               | 69        |
| Eigenschaften . . . . .  | 46        | 3.8.2 Addukte einfacher Thioborane mit Basen . . . . .                   | 70        |
| 2.10.6 5-Methyl-1,2,3-benzodithiaborole . . . . .  | 48        | <b>4 Verbindungen mit Bor-Selen-Bindungen . . . . .</b>                  | <b>75</b> |
| 2.10.7 1,2,3-Dithiaborinane . . . . .  | 48        | <b>4.1 Geschichtliches . . . . .</b>                                     | <b>75</b> |
| 2.10.8 1,4-Dithia-2,3-diborinane . . . . .   | 48        | <b>4.2 Bindungsverhältnisse . . . . .</b>                                | <b>75</b> |
| Darstellung . . . . .  | 48        | <b>4.3 Binäre Bor-Selen-Verbindungen . . . . .</b>                       | <b>75</b> |
| Eigenschaften . . . . .  | 48        | 4.3.1 Das System Bor-Selen . . . . .                                     | 75        |
| 2.10.9 1,2-Thiaborolane . . . . .  | 48        | 4.3.2 Bortriselenid $B_2Se_3$ . . . . .                                  | 76        |
| 2.10.10 1,3,2-Azathiaborolane . . . . .  | 49        | Darstellung . . . . .  | 76        |
| 2.10.11 1,3,2-Oxathiaborolane . . . . .  | 50        | Eigenschaften . . . . .  | 78        |
| <b>3 Bor-Schwefel Donor-Akzeptor-Verbindungen . . . . .</b>  | <b>51</b> | 4.3.3 Tetraborselenid $B_4Se$ . . . . .                                  | 79        |
| <b>3.1 Allgemeines zur Chemie der Bor-komplexe . . . . .</b>                                       | <b>51</b> | 4.3.4 Bordiselenid $BSe_2$ . . . . .                                     | 80        |
| <b>3.2 Physikalisch-chemische Untersuchungen an Bor-Schwefel-Donor-Akzeptor-Systemen . . . . .</b> | <b>52</b> | 4.3.5 Bormonoselenid $BSe$ . . . . .                                     | 80        |
| 3.2.1 Strukturuntersuchungen . . . . .   | 52        | <b>4.4 Selenoborate . . . . .</b>  | <b>80</b> |
| 3.2.2 Untersuchungen zur Stabilität . . . . .  | 53        | 4.4.1 Alkalimetallselenoborate . . . . .                                 | 80        |
| 3.2.3 Irreversible Reaktionen . . . . .  | 54        | 4.4.2 Schwermetallselenoborate $MBSe$ . . . . .                          | 81        |
| <b>3.3 Donor-Akzeptor-Komplexe von Boranen mit Sulfanen . . . . .</b>                              | <b>54</b> |  |           |
| 3.3.1 $BH_3$ -Komplexe . . . . .   | 54        |  |           |
| 3.3.2 $BF_3$ -Komplexe . . . . .   | 56        |  |           |
| 3.3.3 $BCl_3$ -Komplexe . . . . .  | 57        |  |           |
| 3.3.4 $B_2Cl_4$ -Komplexe . . . . .  | 58        |  |           |

|  | Seite |   | Seite |
|--|-------|---|-------|
| 4.4.3 Schwermetaldiselenoborate $\text{MBSe}_2$                      | 81    | 5.3 Telluroborate   | 92    |
| 4.4.4 Das System $\text{B}_2\text{Se}_3\text{-Tl}_2\text{Se}$        | 81    | 6 Bor-Phosphor-Verbindungen                                 | 93    |
| 4.5 Halogenborselenide   | 81    | 6.1 Allgemeines   | 93    |
| 4.6 (Organyl)borselenide   | 82    | 6.2 Borphosphide  | 93    |
| 4.7 Cyclische Bor-Selen-Systeme                                      | 82    | 6.2.1 Synthesen   | 93    |
| 4.7.1 B-Triorganylborselenine  | 82    | 6.2.2 Physikalische Eigenschaften                           | 94    |
| 4.7.2 1,3,4,2,5-Triselenadiborolane<br>Darstellung                   | 82    | 6.2.3 Chemisches Verhalten                                  | 95    |
| Physikalische Eigenschaften  | 83    | 6.2.4 Weitere Angaben                                       | 96    |
| Chemisches Verhalten   | 84    | 6.3 Borphosphat $\text{BPO}_4$                              | 99    |
| 4.7.3 1,3,4,2,5-Selenadiazadiborolidine                              | 84    | 6.3.1 Darstellung   | 100   |
| 4.7.4 Selenadiborolene   | 84    | 6.3.2 Physikalische und chemische<br>Angaben                | 100   |
| 4.7.5 Koordinierte Ringsysteme                                       | 84    | 6.3.3 Verwendung  | 102   |
| Dimere (Alkylseleno)dibromborane                                     | 84    | 6.4 Phosphinoborane   | 106   |
| Trimere (Methylseleno)jodborane                                      | 85    | 6.4.1 Allgemeines   | 106   |
| $\mu$ -Methylselenodiboran $\mu\text{-CH}_3\text{SeB}_2\text{H}_5$   | 85    | 6.4.2 Phosphinoborane mit einer<br>B-P-Gruppe               | 106   |
| 4.8 Selenoborane ( $\text{RSe}_n\text{BR}'_{3-n}$ )                  | 86    | Synthesen   | 106   |
| 4.8.1 Halogen(organylseleno)borane                                   | 86    | Physikalische und chemische<br>Eigenschaften                | 107   |
| 4.8.2 Alkylseleno(phenyl)jodborane                                   | 86    | 6.4.3 Viergliedrige cyclische und<br>verwandte Verbindungen | 110   |
| 4.8.3 Halogen-bis(alkylseleno)borane                                 | 87    | 6.4.4 Phosphinoboran-Trimere und<br>Tetramere               | 111   |
| 4.8.4 Organyl(organylseleno)borane                                   | 87    | Synthesen   | 111   |
| 4.8.5 Tris(organylseleno)borane                                      | 87    | Physikalische und chemische<br>Eigenschaften                | 113   |
| 4.9 Diborylselenane  | 88    | 6.4.5 Polymere Phosphinoborane                              | 115   |
| 4.9.1 Diborylmonoselenane  | 88    | 6.5 Phosphin-borane   | 117   |
| 4.9.2 Diboryldiselenane  | 88    | 6.5.1 Phosphinaddukte mit $\text{BH}_3$                     | 117   |
| 4.10 Selenoborsäuren<br>(= Hydrosele noborane)                       | 89    | Synthesen   | 117   |
| 4.10.1 (Diorganyl)selenoborsäuren<br>(= Hydrosele (diorganyl)borane) | 89    | Physikalisch-chemische Angaben                              | 121   |
| 4.10.2 (Halogen)selenoborsäuren<br>(= Hydrosele (dihalogen)borane)   | 89    | Chemisches Verhalten  | 125   |
| 4.11 Donor-Akzeptor-Komplexe   | 90    | 6.5.2 Phosphin-halogenborane                                | 129   |
| 4.11.1 Dimethylselenan-boran   | 90    | Synthesen und chemisches Verhalten                          | 129   |
| 4.11.2 Diorganylselenan-trihalogenborane                             | 90    | Physikalisch-chemische Daten                                | 132   |
| 4.11.3 Diorganylselenan-(halogen)-<br>organylborane                  | 90    | 6.5.3 Phosphin-organylborane                                | 136   |
| 4.11.4 Dimethylselenan-trimethylboran                                | 91    | 6.6 Ionentypen  | 138   |
| 4.11.5 Triorganylphosphinselenid-<br>trihalogenborane                | 91    | 6.6.1 Tetrahalogenborate                                    | 138   |
| 4.12 Halogenoselenium-tetra-<br>halogenoborate                       | 91    | 6.6.2 Bis(boran)hypophosphit und<br>verwandte Ionen         | 139   |
| 5 Verbindungen mit Bor-Tellur-<br>Bindungen                          | 92    | Darstellung   | 139   |
| 5.1 Bortelluride   | 92    | Allgemeine Eigenschaften<br>und Reaktionen                  | 140   |
| 5.2 Dimethyltelluran-trihalogen-<br>borane                           | 92    | Physikalische Daten   | 141   |
| 7 Bor-Arsen-Verbindungen   |       | 7.1 Einführung  | 144   |

|   | Seite |                                       | Seite |
|---|-------|---------------------------------------|-------|
| <b>7.2 Binäre Arsenide</b> .....  | 144   | <b>9.3.6 (Silyl)hydroborane</b> ..... | 156   |
| <b>7.3 Borane</b> .....   | 145   | Pentaboran(9)-Derivate .....          | 156   |
| 7.3.1 Arsinoborane .....  | 145   | Dekaboran(14) .....                   | 157   |
| 7.3.2 Arsin-borane .....  | 145   |                                       |       |
| <b>7.4 Arsinaddukte des Bornitrides</b> .....                             | 146   |                                       |       |
| <b>7.5 Arsen-Schwefel-Borane</b> .....                                    | 146   |                                       |       |
| <b>7.6 Arsoniumborate</b> .....   | 146   |                                       |       |
| <b>7.7 Arsenate</b> .....   | 146   |                                       |       |
| <b>8 Bor-Antimon-Verbindungen</b> .....                                   | 149   |                                       |       |
| <b>8.1 Einführung</b> .....   | 149   |                                       |       |
| <b>8.2 Binäre Antimonide</b> .....  | 149   |                                       |       |
| <b>8.3 Ternäre Boride</b> .....   | 149   |                                       |       |
| <b>8.4 Boranderivate</b> .....  | 149   |                                       |       |
| 8.4.1 Stibinoborane .....   | 149   |                                       |       |
| 8.4.2 Stibin-borane .....   | 149   |                                       |       |
| <b>8.5 Stiboniumborate</b> .....  | 149   |                                       |       |
| 8.5.1 Triborate(8) .....  | 149   |                                       |       |
| 8.5.2 Tetrafluoroborate .....   | 150   |                                       |       |
| <b>8.6 Antimonate</b> .....   | 150   |                                       |       |
| 8.6.1 Boroniumhexachloroantimoate .....                                   | 150   |                                       |       |
| 8.6.2 (Diketonato)boroniumhexachloroantimonate .....                      | 150   |                                       |       |
| <b>9 Bor-Silicium-Verbindungen</b> .....                                  | 153   |                                       |       |
| <b>9.1 Borsilicide</b> .....  | 153   |                                       |       |
| 9.1.1 Bormonosilicid .....  | 153   |                                       |       |
| 9.1.2 Bordisilicid .....  | 153   |                                       |       |
| 9.1.3 Bortrisilicid .....   | 153   |                                       |       |
| 9.1.4 Triborsilicid .....   | 153   |                                       |       |
| 9.1.5 Tetraborsilicid .....   | 153   |                                       |       |
| 9.1.6 Hexaborsilicid .....  | 154   |                                       |       |
| 9.1.7 Verschiedene Borsilicide .....                                      | 154   |                                       |       |
| <b>9.2 Ausgewählte ternäre Silicide</b> .....                             | 154   |                                       |       |
| <b>9.3 Kovalente Silylborane</b> .....                                    | 154   |                                       |       |
| 9.3.1 Perfluorosilylborane .....  | 154   |                                       |       |
| 9.3.2 Perchlorosilylborane .....  | 155   |                                       |       |
| 9.3.3 (Perfluorosilyl)hydroborane .....                                   | 155   |                                       |       |
| 9.3.4 Silylierte Bor-Stickstoff-Verbindungen .....                        | 155   |                                       |       |
| Borazine .....  | 155   |                                       |       |
| Aminoborane .....   | 155   |                                       |       |
| 1,3,2-Diazaboracyclopantan .....  | 156   |                                       |       |
| 9.3.5 Boracyclopentasilan .....   | 156   |                                       |       |
| <b>10 Verbindungen mit Metall-Bor-Bindungen</b> .....                     | 159   |                                       |       |
| <b>10.1 Allgemeines</b> .....   | 159   |                                       |       |
| <b>10.2 Metall-Bor-Verbindungen halogenhaltiger Borane</b> .....          | 160   |                                       |       |
| 10.2.1 Verbindungen mit formal dreibindigem Bor .....                     | 160   |                                       |       |
| Zinnverbindungen .....  | 160   |                                       |       |
| Übergangsmetallverbindungen .....   | 160   |                                       |       |
| 10.2.2 Verbindungen mit vierbindigem Boratom .....                        | 161   |                                       |       |
| Komplexe mit Hauptgruppenmetallen .....                                   | 161   |                                       |       |
| Typ $(C_5H_5)_nM \cdot BX_3$ .....  | 161   |                                       |       |
| Typ $[MCl_3 \cdot BX_3]^-$ .....  | 162   |                                       |       |
| Komplexe mit Übergangselementen .....                                     | 163   |                                       |       |
| Addukte aus Halogenboranen und Metallhydriden .....                       | 163   |                                       |       |
| Addukte aus Halogenboranen und Metalcarbonylderivaten .....               | 163   |                                       |       |
| Typ $[(C_6H_5)_3P]_nPt \cdot mBCl_3$ .....                                | 164   |                                       |       |
| 10.2.3 Weitere Metall-Halogenboran-Verbindungen .....                     | 165   |                                       |       |
| <b>10.3 Verbindungen mit Metall-Bor-Schwefel-Bindungen</b> .....          | 165   |                                       |       |
| 10.3.1 Allgemeines .....  | 165   |                                       |       |
| 10.3.2 Thioborane als Komplexliganden .....                               | 165   |                                       |       |
| <b>10.4 Verbindungen mit Metall-Bor-Stickstoff-Bindungen</b> .....        | 166   |                                       |       |
| 10.4.1 Verbindungen mit Metall-Bor- $\sigma$ -Bindungen .....             | 166   |                                       |       |
| Aminoboranderivate .....  | 166   |                                       |       |
| B-metallierte Borazine .....  | 168   |                                       |       |
| 10.4.2 Verbindungen mit Bor-Stickstoff-Systemen als Komplexliganden ..... | 169   |                                       |       |
| Allgemeines .....   | 169   |                                       |       |
| Aminoborane als Komplexliganden .....                                     | 169   |                                       |       |
| Komplexgebundene Bor-Stickstoff-Ringsysteme .....                         | 171   |                                       |       |
| 10.4.3 Aminoborylen-Komplexe .....  | 174   |                                       |       |
| 10.4.4 Komplexe mit Stickstoff-Metall-Koordination .....                  | 174   |                                       |       |
| Derivate linearer Bor-Stickstoff-Verbindungen .....                       | 174   |                                       |       |
| Derivate cyclischer Bor-Stickstoff-Verbindungen .....                     | 175   |                                       |       |
| <b>10.5 Verbindungen mit Metall-Bor-Kohlenstoff-Bindungen</b> .....       | 176   |                                       |       |
| 10.5.1 Allgemeines .....  | 176   |                                       |       |

| Seite   |  | Seite  |
|---|--|--|
| 10.5.2 Das „Dibutylborkalium,<br>$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{BK}$ “ ..... 176  |  | 11.4.2 Verbindungen des Typs<br>2-[M(CO) <sub>5</sub> ]-B <sub>5</sub> H <sub>8</sub> und verwandte<br>Verbindungen ..... 191  |
| 10.5.3 Verbindungen mit Metall-Bor-<br>$\sigma$ -Bindungen ..... 176  |  | 11.4.3 Verbindungen des Typs<br>2-{Ir(XY)(CO)[P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> }B <sub>5</sub> H <sub>8</sub><br>und verwandte Verbindungen ..... 192 |
| Derivate von Hauptgruppenmetallen ..... 176   |  | 11.5 Derivate von Hexaboran ..... 192  |
| Derivate von Übergangselementen ..... 177   |  | 11.6 Derivate von Heptaboran ..... 193   |
| 10.5.4 Addukte aus Organylboranen und<br>Metallkomplexen ..... 180  |  | 11.7 Derivate von Oktaboran ..... 194  |
| 10.5.5 Borinato-Komplexe ..... 180  |  | 11.8 Derivate von Nonaboran ..... 194  |
| 10.5.6 Niob- und Tantalverbindungen ..... 182   |  | 11.9 Dekaboran-Metall-Derivate ..... 196   |
| 10.5.7 (Alkoxy)vinylboran-Komplexe ..... 182  |  | 11.9.1 Derivate von Aluminium, Gallium<br>und Thallium ..... 196   |
| 10.6 Verbindungen von einfachen<br>Borwasserstoffen ..... 182   |  | 11.9.2 Silicium-, Germanium- und Zinn-<br>Derivate ..... 197   |
| <b>11 Metallverbindungen höherer Bor-<br/>wasserstoffe</b> ..... 185  |  | 11.9.3 Übergangsmetallderivate ..... 198   |
| 11.1 Einleitung ..... 185   |  | 11.10 Derivate von Undekaboran ..... 201   |
| 11.2 Derivate von Triboran ..... 185  |  | 11.11 Verbindungen des Typs<br>[L <sub>2</sub> M(n(i)-B <sub>18</sub> H <sub>20</sub> )] <sup>m-</sup> und<br>verwandte Substanzen ..... 201                         |
| 11.3 Derivate von Tetraboran ..... 188  |  |  |
| 11.4 Derivate von Pentaboran ..... 190  |  |  |
| 11.4.1 Verbindungen des Typs $\mu\text{-R}_3\text{MB}_5\text{H}_8$ ,<br>2-R <sub>3</sub> MB <sub>5</sub> H <sub>8</sub> und 1-R <sub>3</sub> MB <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ..... 190 |  |  |

## Table of Contents

(Inhaltsverzeichnis s. S. I)

|  | Page |  | Page |
|--|------|--|------|
| <b>Compounds of Boron with the Nonmetals S, Se, Te, P, As, Sb, Si, and with Metals</b>         | 1    | <b>2.5.3 Trithioboric Acid <math>B(SH)_3</math></b>                        | 20   |
| <b>1. Introduction</b>   | 2    | <b>2.5.4 Thiolborates <math>[X_3B-SH]</math></b>                           | 20   |
| <b>2. Compounds with Boron-Sulfur Bonding</b>  | 4    | <b>2.6 Sulfur-Containing Boron Hydrides</b>                                | 20   |
| <b>2.1 Historical</b>  | 4    | <b>2.7 Organylthio-boranes <math>(RS)_nBX_3-n</math></b>                   | 21   |
| <b>2.2 The Nature of the B-S Bond</b>  | 5    | <b>2.7.1 Tris(organylthio)boranes</b>                                      | 21   |
| <b>2.3 Binary Boron-Sulfur Compounds</b>   | 6    | Preparation  | 21   |
| <b>2.3.1 Ionic Species</b>   | 6    | Physical Properties  | 22   |
| <b>2.3.2 Boron Monosulfide <math>BS</math></b>   | 7    | Chemical Behavior  | 23   |
| <b>2.3.3 Diboron Trisulfide <math>B_2S_3</math></b>  | 7    | <b>2.7.2 (Hydro)organylthioboranes</b>                                     | 24   |
| Preparation  | 7    | Preparation  | 24   |
| Physical Properties  | 8    | Physical Properties  | 24   |
| Chemical Behavior  | 9    | Chemical Properties  | 25   |
| <b>2.3.4 Diboron Pentasulfide <math>B_2S_5</math></b>  | 10   | <b>2.7.3 Organylthio(organyl)boranes</b>                                   | 26   |
| Preparation  | 10   | Preparation  | 26   |
| Properties   | 10   | Physical Properties  | 27   |
| <b>2.3.5 Boron Disulfide <math>BS_2</math></b>   | 11   | Chemical Behavior  | 29   |
| <b>2.3.6 Boron Sulfides with High Boron Contents</b>   | 11   | <b>2.7.4 Organylthio(organylamino)boranes</b>                              | 31   |
| <b>2.4 Ternary Boron-Sulfur-Metal Systems</b>  | 12   | Preparation  | 31   |
| <b>2.4.1 Alkali and Alkaline Earth Thioborates <math>MBS_2</math> and <math>MB_2S_4</math></b> | 12   | Properties   | 31   |
| Preparation  | 12   | Chemical Behavior  | 32   |
| Properties   | 12   | <b>2.7.5 Halogen(organylthio)boranes</b>                                   | 32   |
| <b>2.4.2 Additional Thioborates and Perthioborates</b>   | 14   | Preparation  | 32   |
| <b>2.4.3 Transition Metal Thioborates</b>  | 15   | Physical Properties  | 32   |
| <b>2.5 Thioboric Acids</b>   | 16   | Chemical Behavior  | 33   |
| <b>2.5.1 Monothioboric Acids <math>R_2B-SH</math></b>  | 16   | <b>2.7.6 Halogen(organyl)(organylthio)boranes</b>                          | 33   |
| Metathioboric Acid $(-BSH-S-)_3$   | 16   | Preparation  | 33   |
| Preparation  | 16   | Properties   | 34   |
| Physical Properties  | 16   | <b>2.7.7 B-Tris(organylthio)borazines and Related Borazine Derivatives</b> | 34   |
| Chemical Behavior  | 17   | Preparation  | 34   |
| Annular Thioboric Acids  | 17   | Properties   | 34   |
| Diorganylthioboric Acids $R_2B-SH$   | 18   | <b>2.7.8 Thiocyanato(diorganyl)boranes and Isomers</b>                     | 35   |
| Preparation  | 18   | Preparation  | 35   |
| Physical Properties  | 18   | Properties   | 35   |
| Chemical Behavior  | 18   | <b>2.8 Borylsulfanes</b>   | 36   |
| Aminothioboric Acids   | 18   | <b>2.8.1 Monoborylsulfanes</b>   | 36   |
| Halothioboric Acids  | 19   | Preparation  | 36   |
| Thiolboranes $H_2B-SH$ and $H_5B_2SH$  | 19   | Properties   | 36   |
| <b>2.5.2 Dithioboric Acids <math>RB(SH)_2</math></b>   | 20   | <b>2.8.2 Diborylsulfanes <math>R_2B-S_n-BR_2</math></b>                    | 37   |
|  |      | Preparation  | 37   |
|  |      | Properties   | 37   |
| <b>2.9 Cyclic B-S Compounds</b>  | 38   | <b>2.9.1 Dithiadiboretanes</b>   | 38   |