

HEINRICH NÖTH und HANS-JOACHIM VETTER

Dialkylamino-phosphane, III ^{1,2)}Zur Kenntnis von Dimethylaminophosphan-Boranen,
(Me₂N)_{3-n}P_nX·BH₃

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 20. November 1962)

Es wird über Versuche zur Darstellung von Dimethylaminophosphan-Boranen (Me₂N)_{3-n}PX_n·BH₃ (X = H, Cl, Bu³⁾) und über ihre thermische Zersetzung berichtet. Im Gegensatz zu BH₃ bildet BF₃ mit P(NMe₂)₃ kein Addukt, vielmehr wird die P—N-Bindung gespalten.

Die Stabilität der 1:1-Additionsverbindungen des Borans BH₃ mit den Hydriden NH₃, PH₃, AsH₃ und SbH₃ nimmt in dieser Richtung, d. h. mit sinkender Basizität der Wasserstoffverbindung ab. Hingegen gilt für die methylierten Verbindungen gegenüber BH₃ folgende Reihe sinkender Basizität: Me₃P, Me₃N, Me₃As und Me₃Sb. Zur Erklärung dieser unerwarteten Stabilität des Me₃P·BH₃ diskutiert man eine Art π -Bindung zwischen dem Bindungselektronenpaar der B—H-Bindung und einem d-Orbital des vierbindigen Phosphoratoms⁴⁾. Ganz allgemein ist aber die Beständigkeit eines Boran-Adduktes nicht nur von der Natur der Liganden X an der Lewis-Base, z. B. einem Phosphan PX₃, abhängig, sondern auch von der am Boratom des Borans BX₃ gebundenen. So bildet BF₃ mit NMe₃ ein stabileres Addukt als mit PMe₃⁴⁾.

Bei den bisher bekannten Phosphan-Boranen X₃P·BH₃ gilt folgende Basizitätskala:



Trotz der relativ elektronegativen Gruppen OR und NR₂ sind die BH₃-Addukte an Trialkyloxo- und Tris(dialkylamino)-phosphane besonders stabil, offenbar deshalb, weil in diesen Systemen das Phosphoratom mit den Liganden d π -p π -Bindungen eingeht, die eine zusätzliche Stabilisierung der Addukte bewirken.

Im Zusammenhang mit Studien über die Reaktivität der Dialkylaminophosphane untersuchten wir ihre Verhaltensweise gegenüber verschiedenen Borverbindungen, insbesondere dem Diboran, um einen Einblick in die Additionsrichtung bei diesen

¹⁾ Teil der Dissertat. H.-J. VETTER, Univ. München 1962.

²⁾ II. Mitteil.: H. NÖTH und H.-J. VETTER, Chem. Ber. **96**, 1109 [1963]; diese III. Mitteil. ist zugleich der 15. „Beitrag zur Chemie des Bors“.

³⁾ Abkürzungen: Me = CH₃, Ät = C₂H₅, Pr = C₃H₇, Bu = C₄H₉.

⁴⁾ F. G. A. STONE, Chem. Reviews **58**, 101 [1958].

⁵⁾ G. MIKULASCHEK, Diplomarb., Univ. München 1960.

⁶⁾ E. GAMBLE und T. GILMONT, J. Amer. chem. Soc. **62**, 717 [1940].

⁷⁾ R. W. PARRY und T. C. BISSOT, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1524 [1956].

⁸⁾ A. B. BURG und R. I. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3871 [1953].

⁹⁾ TH. REETZ, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5039 [1960]; siehe auch 5).

¹⁰⁾ TH. REETZ und B. KATLAFSKY, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5036 [1960].

Phosphanen mit mehreren freien Elektronenpaaren an benachbarten Atomen zu erhalten. Als Modellbeispiele wurden die Dimethylamino-phosphate $(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{PH}_n$ und die Dimethylamino-chlor-phosphate $(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{PCl}_n$ gewählt und schließlich noch die Butyl-dimethylamino-phosphate $(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{PBu}_n$ in den Kreis der Untersuchungen mit einbezogen.

Dimethylamino-phosphan-Borane, $(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{PH}_n \cdot \text{BH}_3$

Mit steigender Zahl von Methylgruppen nimmt die Dissoziationsneigung der Methylphosphan-Borane ab⁸⁾:



Ein gleichartiges Verhalten kann man auch für die Dimethylamino-phosphan-Borane ableiten, da die bisher bekannten Endglieder der Reihe $(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{PH}_n \cdot \text{BH}_3$, nämlich das $\text{H}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ ⁶⁾ sehr leicht in Phosphan und Diboran dissoziiert, während das $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ ¹⁰⁾ eine sehr beständige, kristalline Verbindung ist. Die noch unbekanntes Glieder dieser Reihe, das $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ und $\text{Me}_2\text{NPH}_2 \cdot \text{BH}_3$ versuchten wir durch Umsetzung der Dimethylamino-chlor-phosphate mit einem Alkaliborant darzustellen.

Läßt man auf eine ätherische Lösung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ Lithiumboranat in der Kälte einwirken, dann ist die Abscheidung von ätherunlöslichem Lithiumchlorid bei -25° praktisch quantitativ. Bei der Reaktion entsteht kein Wasserstoff, und das nach

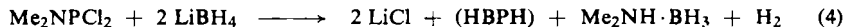


gebildete Bis(dimethylamino)-phosphan-Boran läßt sich aus der Ätherlösung isolieren. Es ist eine kristalline, im Hochvakuum destillierbare, sich bereits bei Raumtemperatur langsam zersetzende Verbindung.

Hingegen gelang es nicht, ein Dimethylamino-phosphan-Boran $\text{Me}_2\text{NPH}_2 \cdot \text{BH}_3$ gemäß



darzustellen. Zwar setzt bei -25° die Abscheidung von LiCl ein¹¹⁾, sie wird aber erst bei -5° vollständig, und mit fortschreitender LiCl -Abscheidung entwickelt sich auch Wasserstoff. Da Diboran nur in sehr untergeordnetem Maße frei wird und bei einer Reaktionstemperatur bis zu 80° 1 Mol H_2 je Mol der eingesetzten Phosphorverbindung entsteht, läßt sich unter Zugrundelegung der experimentell ermittelten Stoffbilanz folgende Gesamtreaktion formulieren:



Diese Umsetzung verläuft sicherlich schrittweise, wobei man annehmen kann, daß über das $\text{Me}_2\text{NP(H)Cl}$ gemäß



Dimethylamino-phosphan gebildet wird. Dieses lagert BH_3 an. Die beträchtliche Stabilitätsabnahme gegenüber thermischer Beanspruchung von $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ zum $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ hin, läßt ein instabiles $\text{Me}_2\text{NPH}_2 \cdot \text{BH}_3$ erwarten. Offensichtlich

¹¹⁾ Nach E. WIBERG und G. MÜLLER-SCHIEDMAYER, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 352 [1961], bleibt das bei tiefen Temperaturen in Ätherlösung entstehende LiCl in Lösung und fällt erst beim Auftauen aus der übersättigten Lösung aus.

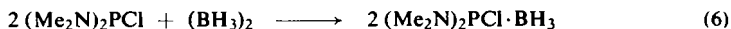
vermag sich durch eine Protonenwanderung vom primär gebildeten Me_2NPH_2 Dimethylamin abzuspalten, das von vorhandenem Diboran als $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ abgefangen wird. Der Molekülrest reagiert mit dem Diboran unter Wasserstoffentwicklung zu einer ätherunlöslichen, offenbar polymeren Bor-Phosphor-Verbindung BPH_2 .

Die Instabilität des $\text{Me}_2\text{NPH}_2\cdot\text{BH}_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{NPH}_2\cdot 2\text{BH}_3$ ist insofern etwas überraschend, als Alkoxyphosphan-Borane $\text{ROPH}_2\cdot\text{BH}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ät}$)¹²⁾ bei der Reduktion von Alkoxydichlor-phosphanen mit LiBH_4 als farblose Flüssigkeiten isoliert werden können. Wenn die Zersetzung des $\text{Me}_2\text{NPH}_2\cdot n\text{BH}_3$ durch die eben erwähnte Protonenwanderung unter Abspaltung von Dimethylamin eingeleitet wird, dann ist zu erwarten, daß die Zersetzung der Alkoxyphosphan-Borane durch eine Abspaltung von Alkohol gekennzeichnet ist. In der Tat erhält man bei der Entfernung der BH_3 -Gruppe mittels Trimethylamin aus dem $\text{MeOPH}_2\cdot\text{BH}_3$ Methanol¹²⁾. Die Protonenwanderung dürfte in diesem Falle wegen der geringeren Basizität des Sauerstoffatoms der RO-Gruppe im Vergleich zum Stickstoffatom der Me_2N -Gruppe erschwert sein, was die größere thermische Stabilität der Alkoxyphosphan-Borane verständlich erscheinen läßt. Die Verbindungen $\text{ROPH}_2\cdot\text{BH}_3$ sind den Hypophosphorigsäure-estern $\text{RO}(\text{H}_2)\text{PO}$ isoster.

Dimethylamino-chlor-phosphan-Borane, $(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{PCl}_n\cdot\text{BH}_3$

Ersetzt man die Dimethylaminogruppen im Tris(dimethylamino)-phosphan $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ schrittweise durch Chloratome, so ist eine Verminderung der Basizität des Phosphoratoms zu erwarten²⁾. Dies bedeutet, daß die koordinative B—P-Bindung in den BH_3 -Addukten schwächer wird, so daß es z. B. bisher nicht möglich war, ein $\text{Cl}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ ⁵⁾ darzustellen. Möglicherweise bewirkt die abgeschwächte Basizität des Phosphoratoms in Me_2NPCl_2 , daß das Boran BH_3 nicht mehr am Phosphoratom sondern am Stickstoffatom der Me_2N -Gruppe angreift.

Leitet man Diboran im Überschuß in eine Lösung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ in Äther ein, so bleibt nach Entfernung des Lösungsmittels und überschüssigen Diborans eine sich bei Raumtemperatur langsam zersetzende gelbe Flüssigkeit zurück. Das nach

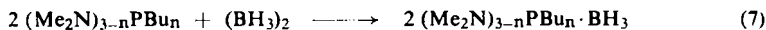


gebildete Bis(dimethylamino)-chlor-phosphan-Boran ist im Hochvakuum destillierbar, zersetzt sich aber auch im reinen Zustand recht rasch bei Raumtemperatur.

Die Darstellung des Dimethylamino-dichlor-phosphan-Borans gelang nicht. Die Einwirkung von Diboran auf Me_2NPCl_2 bei -60° in Äther führt nach Abziehen des Lösungsmittels zu einer öligen Flüssigkeit, die sich explosionsartig unter Feuererscheinung zersetzt. In Lösung ist das „ $\text{Me}_2\text{NPCl}_2\cdot\text{BH}_3$ “ offenbar beständiger, da sich bei Raumtemperatur dargestellte Lösungen nur wenig verfärben. Erst nach Entfernung des Lösungsmittels erfolgt wieder der explosive Zerfall, weshalb wir auf eine Reindarstellung und Isolierung der Verbindung verzichteten.

Butyl-dimethylamino-phosphan-Borane, $(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{PBu}_n\cdot\text{BH}_3$

Die BH_3 -Addukte der Verbindungen $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PBu}$ und Me_2NPBu_2 , die nach



leicht zugänglich sind, bilden farblose, destillierbare Flüssigkeiten. Bei der Umsetzung nach (7) wurden Addukte der Zusammensetzung $(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{PBu}_n\cdot 2\text{BH}_3$ auch

¹²⁾ G. MÜLLER-SCHIEDMAYER, Dissertat., Univ. München 1959.

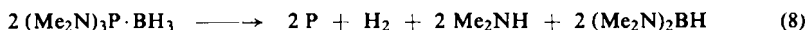
beim Arbeiten mit überschüssigem Diboran nicht beobachtet. Beide Boran-Addukte sind thermisch relativ stabil und schließen sich in dieser Hinsicht den Verbindungen $\text{Me}_2\text{NPMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ und $\text{Me}_2\text{NPMe}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$ ¹³⁾ sowie $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ ⁸⁾ an. Auch die Verbindung $\text{Bu}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ ist thermisch recht stabil. Sie läßt sich im Vakuum bei 120° unzersetzt destillieren, obgleich berichtet wird¹⁴⁾, daß $\text{Ät}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ und $\text{Pr}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ schon bei 40–70° partielle Zersetzung unter Abspaltung von Wasserstoff und Alkan erleiden sollen.

Zersetzung der Dimethylamino-phosphan-Borane, $(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{PX}_n \cdot \text{BH}_3$

Die Dimethylamino-phosphane bieten dem Boran BH_3 sowohl freie Elektronenpaare an den Stickstoffatomen der Dimethylaminogruppen als auch das Elektronenpaar am Phosphoratom zur Addition an. Die Kenntnis der Additionsrichtung ist zur Aufstellung der Strukturformeln für diese Verbindungen unumgänglich. Die Struktur von $\text{Bu}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ ist eindeutig, da in dieser Verbindung keine Dimethylaminogruppe vorliegt. Wir nehmen jedoch für alle hier beschriebenen Phosphan-Borane an, daß BH_3 am Phosphoratom und nicht an einem Stickstoffatom angelagert ist. Hierfür sprechen im wesentlichen zwei Befunde: 1) werden von allen Dimethylamino-phosphanen unter den angegebenen Versuchsbedingungen, jedoch unabhängig von der Zahl der Dimethylaminogruppen im Dimethylamino-phosphan, nur 1:1-Addukte gebildet, 2) findet man in den IR-Spektren der BH_3 -Addukte relativ scharfe Banden im Bereich von 2500–2400/cm, wie sie auch bei den Phosphan-Boranen $\text{R}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ und $\text{R}_4\text{P}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$ auftreten. Die bei den Amin-Boranen bei 2400–2230/cm zu beobachtenden B–H-Valenzschwingungsbanden fehlen hingegen in den Spektren der Dimethylamino-phosphan-Borane.

Diese Argumente sind allerdings noch nicht völlig überzeugend. Durch Untersuchung der bei der thermischen Zersetzung von verschiedenen Dimethylamino-phosphan-Boranen entstehenden Pyrolyseprodukte sollten weitere Hinweise auf die Struktur dieser Boran-Addukte gewonnen werden. Zu derartigen Studien regte der Befund von A. B. BURG und J. P. SLOTA JR.¹³⁾ an, wonach bei der Pyrolyse von $\text{Me}_2\text{NPMe}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$ das Phosphino-boran $[\text{Me}_2\text{P} - \text{BH}_2]_3$ entsteht. Danach bleibt bei der thermischen Zersetzung die B–P-Bindung des Addukts erhalten, so daß man auf eine Addition von BH_3 an das Phosphoratom im Dimethylamino-phosphan schließen darf, wenn ein Phosphino-boran als Hauptprodukt bei der Pyrolyse auftritt.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ ist thermisch sehr stabil. Es zersetzt sich erst oberhalb von 200°. Als Pyrolyseprodukte entstehen bei 250° Wasserstoff, Dimethylamin, Bis(dimethylamino)-boran, Tris(dimethylamino)-boran, ein Dimethylamino-polyboran und roter Phosphor. Im wesentlichen erfolgt die Pyrolyse nach



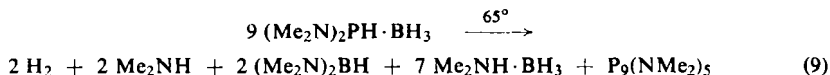
Die Entstehung untergeordneter Mengen $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{B}_x(\text{NMe}_2)_y$ sind in dieser Gleichung nicht berücksichtigt.

Die Zersetzung von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ bei Raumtemperatur verläuft langsam. In 10 Tagen hatten sich etwa 8% der Verbindung unter Abscheidung eines schwarz-

¹³⁾ A. B. BURG und P. J. SLOTA JR., J. Amer. chem. Soc. **80**, 2145 [1960].

¹⁴⁾ F. HEWITT und A. K. HOLLIDAY, J. chem. Soc. [London] **1953**, 530.

braunen Pulvers zersetzt. Dieses enthielt Bor und Phosphor im Mol-Verhältnis 1.0:1.1. Bei 65° bestehen die Zerfallsprodukte aus Wasserstoff, Bis(dimethylamino)-boran, Dimethylamin-Boran und einem nichtflüchtigen, unreinen Dimethylamino-polyphosphan. Näherungsweise entspricht die Stoffbilanz der Gleichung



Das in den üblichen protoneninaktiven Lösungsmitteln unlösliche Dimethylamino-polyphosphan $\text{P}_9(\text{NMe}_2)_5$ enthielt nur 1 Boratom auf etwa 17 Phosphoratom.

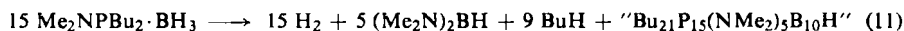
Während also beim Versuch zur Darstellung von $\text{Me}_2\text{NPH}_2 \cdot \text{BH}_3$ nur ein polymeres Phosphino-boran BP_2H_2 (vgl. Gleichung (4)) noch unbekannter Konstitution anfällt, sind bei der Pyrolyse der Dimethylamino-phosphan-Borane $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ keine Phosphino-borane zu isolieren. Dieser Unterschied ist wohl darauf zurückzuführen, daß sich das Me_2NPH_2 in Gegenwart von 2 Mol BH_3 zersetzt. Das Auftreten von Dimethylamin, sei es in freier Form oder gebunden als $\text{Me}_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$, läßt darauf schließen, daß die Abspaltung von Dimethylamin der zur Zersetzung führende Schritt ist. Diese Abspaltung dürfte auf folgender Kondensation beruhen:



Im Falle der Verbindung $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ müßte eine P—H-Bindung erst durch eine Ligandenaustauschreaktion entstehen, und dies könnte der Grund für die vergleichsweise bedeutende Stabilität dieser Verbindung sein.

Die Pyrolyse von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P} \cdot \text{BH}_3$ wurde bei 50—75° durchgeführt. Sie konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Wichtigstes Ergebnis ist, daß je Mol Phosphan-Boran etwa 1 Mol Dimethylammoniumchlorid anfällt. Neben wenig Wasserstoff wurde noch etwas Bis(dimethylamino)-boran und $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ isoliert.

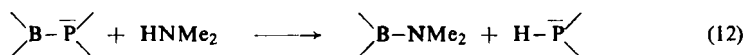
Eine beachtliche thermische Stabilität zeigt das $\text{Bu}_2\text{PNMe}_2 \cdot \text{BH}_3$. Bei 250° spaltet es nur sehr langsam etwas Dimethylamin ab und selbst nach 4 Stdn. ist der größte Teil der Verbindung noch unzersetzt. Erst bei 330—350° läßt sich die Pyrolyse quantitativ durchführen. Die Stoffbilanz führt zu folgender angenäherter Zersetzungsgleichung:



Der nicht flüchtige Rückstand, dessen Zusammensetzung $\text{Bu}_{21}\text{P}_{15}(\text{NMe}_2)_5\text{B}_{10}\text{H}$ rein rechnerisch aus der Stoffbilanz ermittelt wurde, ist uneinheitlich. Er läßt sich mittels Äthers in lösliche und unlösliche, rotbraune Produkte zerlegen, über deren Natur und Zusammensetzung keine sicheren Aussagen möglich sind.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß es nicht statthaft ist, aus den Pyrolyseprodukten Rückschlüsse auf die Struktur der Dimethylamino-phosphan-Borane zu ziehen. Die Pyrolyseprodukte enthalten nur dann B—P-Verbindungen, wenn die Zersetzung bei relativ tiefer Temperatur oder in Gegenwart von Diboran (d. h. an Produkten der formalen Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{NPH}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$ bzw. $\text{Me}_2\text{NPMe}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$) durchgeführt werden. Darüber hinaus ist die ursprüngliche Konzeption, wonach die B—P-Bindung eines

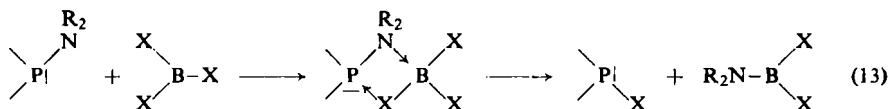
Phosphan-Borans bei der Pyrolyse erhalten bleiben und in die B—P-Bindung eines Phosphino-borans übergehen sollte, im Falle der Dimethylamino-phosphan-Borane nach unserem jetzigen Wissensstand nicht mehr vertretbar, seit wir in jüngster Zeit feststellen konnten, daß die B—P-Bindung eines monomeren Phosphino-borans sehr leicht der Aminolyse unterliegt¹⁵⁾. Da bei der Pyrolyse von Dimethylamino-phosphan-Boranen stets Dimethylamin entsteht, kann die B—P-Bindung nach



zerstört werden. Das Fehlen einer B—P-Verbindung unter den Pyrolyseprodukten ist damit kein Beweis gegen die Bindung der BH₃-Gruppe an das Phosphoratom in einem Dimethylamino-phosphan-Boran. Eine abschließende Beurteilung über den Verlauf der Zersetzung der Dimethylamino-phosphan-Borane ist noch nicht möglich.

Reaktion von Bortrifluorid mit Tris(dimethylamino)-phosphan

Gegenüber dem Boran BH₃ ist Trimethylphosphan eine stärkere Base als Trimethylamin. Diese Reihenfolge kehrt sich gegenüber der Lewis-Säure BF₃ um¹⁶⁾. Man kann deshalb erwarten, daß das Borfluorid an einem der Stickstoffatome im P(NMe₂)₃ und nicht am Phosphoratom angreift. Ein Angriff in dieser Richtung kann dann zum Ligandenaustausch führen:



R. R. HOLMES und R. P. WAGNER¹⁷⁾ fanden einen derartigen Ligandenaustausch bei der Einwirkung von BMe₃, BÄt₃, BF₃ und BCl₃ auf P(NMe₂)₃. Da sich ihre Ergebnisse im wesentlichen mit den unseren decken¹⁸⁾, wir uns jedoch einer anderen Arbeitstechnik bedienen, sei hier nur kurz auf ein Ergebnis der Umsetzung von BF₃ mit P(NMe₂)₃ eingegangen.

Im Vakuum wurde von HOLMES und WAGNER¹⁷⁾ folgende Umsetzung beobachtet:



Läßt man jedoch einen BF₃-Unterschub auf P(NMe₂)₃ in Gegenwart eines Lösungsmittels einwirken — hier bewährte sich Xylol —, so ist auch ein partieller Austausch der Liganden zu realisieren. Bei der Reaktion mit 2 Mol BF₃ erhält man nach



das Dimethylamino-difluor-phosphan als farblose, außerordentlich intensiv pyridin-phosphanähnlich riechende Flüssigkeit. Gleichzeitig fällt auch Dimethylamino-difluor-boran in guter Ausbeute an, das sich, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis

¹⁵⁾ H. NÖTH und W. SCHRÄGLE, *Angew. Chem.* **74**, 587 [1962].

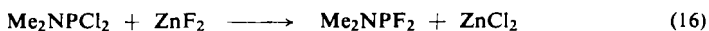
¹⁶⁾ W. A. GRAHAM und F. G. A. STONE, *J. inorg. nuclear Chem.* **3**, 164 [1956].

¹⁷⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 357 [1962].

¹⁸⁾ Vgl. l. c.¹⁾.

von J. F. BROWN¹⁹⁾ in Benzol mit dem doppelten Formelgewicht löst, während es in der Gasphase monomer vorliegt²⁰⁾.

Das Dimethylamino-difluor-phosphan, eine interessante Lewis-Base²¹⁾, ist sehr leicht auch durch Fluorierung von Dimethylamino-dichlor-phosphan mit Zinkfluorid zugänglich:



Die relativ niedrige Ausbeute von rund 50% Me_2NPF_2 bei dieser Reaktion ist entweder auf eine Komplexbildung des Me_2NPF_2 mit Zinkchlorid oder auf einer Fluorierung der P-N-Bindung, d. h. der Bildung von PF_3 , zurückzuführen.

Herzlichen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG für zahlreiche anregende Diskussionen und die großzügige Gewährung von Institutsmitteln. Die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK sowie die FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen, unterstützten diese Arbeit durch Chemikalienspenden, wofür wir auch an dieser Stelle aufrichtig danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt. Für Arbeiten i. Hochvak. stand eine Stock'sche Hochvakuumapparatur zur Verfügung.

Tris(dimethylamino)-phosphan wurde durch *Dimethylaminolyse* von PCl_3 in Ätherlösung nach A. B. BURG und P. J. SLOTA JR.²²⁾ gewonnen, Ausb. 61% d.Th., Sdp.₁₀ 48.2°, Sdp.₇₀₀ 161°, Schmp. -44°, n_D^{20} 1.4660, d_4^{20} 0.895 (Lit.-Sdp.₇₆₀ 163.5°¹³⁾). Me_2NPCl_2 , $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PBu}$ sowie Me_2NPBu_2 wurden nach NÖTH und VETTER²⁾ dargestellt, PBu_3 nach der Vorschrift von W. C. DAVIES, P. L. PEARSE und W. J. JONES²³⁾, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ aus $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und Diboran in Äther, Schmp. 31°^{1,10)}.

Bis(dimethylamino)-phosphan-Boran: In N_2 -Atmosphäre wurden unter magnetischem Rühren zu 54 ccm einer 1.20 m LiBH_4 -Lösung (64.8 mMol) in Äther bei -40° langsam 10 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCl}$ (64.7 mMol), gelöst in 40 ccm Äther, zuge tropft. Es entwickelte sich kein Wasserstoff. Bei -25° farbte sich das Reaktionsgemisch unter Abscheidung von LiCl gelbgrün²⁴⁾. Vom LiCl wurde bei 0° abgefrittet und der Rückstand des Filtrates i. Vak. destilliert. Ausb. an $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$ 7.7 g (88.8% d. Th.), Schmp. 24-25°, Sdp._{0.1} 46-47°. Ausb. an „ LiCl “ 2.9 g (105.7% d. Th.).

$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{BN}_2\text{P}$ (134.0) Ber. B 8.08 N 20.91 P 23.12

Gef. B 7.93 N 20.74 P 22.84 Mol.-Gew. Gef. 131.3²⁵⁾

Reaktion von Me_2NPCl_2 mit LiBH_4 : 80 ccm einer 1.20 m äther. LiBH_4 -Lösung (96.0 mMol) wurden auf -25° abgekühlt. Dieser Lösung wurden unter magnetischem Rühren 7.0 g Me_2NPCl_2 (48.0 mMol), gelöst in 50 ccm Äther, zuge tropft. Dabei trübte sich das Reaktionsgemisch nur geringfügig. Erst ab -5° setzte unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung die Abscheidung von LiCl ein. Insgesamt entwickelten sich beim Auftauen auf 20° 930 ccm H_2 . Der Äther wurde dekantiert, der schmierige Rückstand mit 30 ccm Benzol versetzt und

¹⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. **73**, 1218 [1951].

²⁰⁾ A. B. BURG und J. BANUS, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3903 [1954].

²¹⁾ G. TER HAAR, M. A. FLEMING und R. W. PARRY, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1767 [1962].

²²⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 1107 [1958].

²³⁾ J. chem. Soc. [London], **1929**, 1262.

²⁴⁾ Bei Raumtemperatur trat stets eine Verfärbung nach braun ein, was auf die bei dieser Temperatur bereits beginnende langsame Zersetzung der Verbindung zurückzuführen ist.

²⁵⁾ Alle Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

die Suspension zum Rückflußkochen erhitzt. Die Gasentwicklung kam nach 2 Stdn. zum Stillstand. Insgesamt hatten sich 1180 ccm H_2 (718 Torr, 22°) = 46.0 mMol entwickelt, d. s. 98% der für die Entwicklung von 1 Mol H_2 je Mol Me_2NPCI_2 ber. Menge.

Das bei der H_2 -Bestimmung in einer Kältefalle neben Äther auskondensierte *Diboran* wurde in $Pr_2NH \cdot BH_3$ übergeführt: Ausb. 50 mg (0.22 mMol) $(BH_3)_2$.

Das Benzol wurde sodann vom Festprodukt über eine Fritte abgetrennt, das Festprodukt mit Benzol gewaschen und getrocknet; Ausb. 6.4 g (103.8% der für ein Gemisch 2 $LiCl$ + BPH_2 berechneten Menge). Das Produkt enthielt 23.27% P, 8.23% B und 52.89% Cl (Molverhältnis P : B : Cl = 1.00 : 1.01 : 1.99). Diese Werte entsprechen 95.49 mMol $LiCl$, 48.08 mMol P und 48.67 mMol B (ber. auf Grund der Gleichung (4): 96.0 mMol $LiCl$, 48.0 mMol P und B). Li und Hydridaktivität wurden nur qualitativ nachgewiesen.

Die Äther- und Benzollösungen wurden vereinigt, die Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Ausb. 2.4 g $Me_2NH \cdot BH_3$ (40.7 mMol, ber. 48.0), Sdp._{HV} 52°, Schmp. 37°²⁶⁾.

Bis(dimethylamino)-chlor-phosphan-Boran: In eine Lösung von 4.9 g $(Me_2N)_2PCI$ (31.7 mMol) wurde bei -10° unter Rühren solange *Diboran* eingeleitet, bis keine Absorption mehr erfolgte. Nach Abzug des überschüss. *Diborans* und des Äthers hinterblieb ein gelbliches Öl. Dieses konnte i. Hochvak., wenn auch unter geringfügiger Zers., destilliert werden. Ausb. 3.36 g $(Me_2N)_2PCI \cdot BH_3$ (67.4% d. Th.), Sdp._{0.4} 52°.

$C_4H_{15}BClN_2P$ (168.4) Ber. B 6.42 Cl 21.05

Gef. B 6.33 Cl 21.02 Mol.-Gew. Gef. 166.4, 172.0

Butyl-dimethylamino-phosphan-Borane: Nachfolgende Verbindungen wurden durch Einleiten von überschüss. *Diboran* in eine äther. Lösung des betreffenden *Butyl-dimethylamino-phosphans*, Abziehen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes gewonnen: $(Me_2N)_2PBu \cdot BH_3$, Ausb. 78.1% d. Th., Sdp._{1.5} 99°, Schmp. -3°, n_D^{25} 1.4741, d_4^{25} 0.870.

$C_8H_{24}BN_2P$ (190.1) Ber. C 50.55 H 12.73 P 16.30

Gef. C 49.77 H 12.60 P 16.01 Mol.-Gew. Gef. 191.9, 193.7

$Me_2NPBu_2 \cdot BH_3$, Ausb. 81.8% d. Th., Sdp._{1.5} 101°, Schmp. -25°, n_D^{25} 1.4683, d_4^{25} 0.835.

$C_{10}H_{27}BNP$ (203.1) Ber. C 59.13 H 13.40 P 15.25

Gef. C 59.35 H 12.90 P 15.49 Mol.-Gew. Gef. 203.8, 204.9

$Bu_3P \cdot BH_3$, Ausb. 91.3% d. Th., Sdp.₃ 120.5°, Schmp. 4°, n_D^{25} 1.4712, d_4^{25} 0.815.

$C_{12}H_{30}BP$ (216.2) Ber. C 66.67 H 13.99 B 5.01

Gef. C 66.38 H 13.81 B 5.17 Mol.-Gew. Gef. 221.1, 214.5

Pyrolyse von $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$: 4.30 g $(Me_2N)_3P \cdot BH_3$ (24.3 mMol) wurden in einem evak. Einschlußrohr 3 Stdn. auf 250° erhitzt. Nach Einfrieren und Öffnen des Rohres wurden i. Hochvak. 13.81 mMol H_2 abgetöplert. Die fraktionierte Kondensation i. Hochvak. ergab (Ausgangsbad -190° bis Raumtemperatur, Vorlage I -30°, II -55°, III -190°) 1.19 g Me_2NH (26.4 mMol, 0°-Tension 563 Torr, Mol.-Gew. Ber. 45.1, Gef. 45.3). In II kondensierten sich 2.03 g $(Me_2N)_2BH$ (20.34 mMol, 0°-Tension 11 Torr²⁷⁾). I enthielt 0.11 g einer Flüssigkeit der 20°-Tension 1 Torr, IR-spektroskop. als $B(NMe_2)_3$ identifiziert (Ausb. 0.77 mMol).

Der dunkelrote Rückstand im Einschlußrohr wurde mit Äther behandelt, das rote, unlösliche Festprodukt von der farblosen Lösung abgefrittet und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.75 g *Phosphor* (24.2 mMol). Ber. P 100.0, Gef. P 98.88, 98.94.

26) H. NÖTH und H. BEYER, Chem. Ber. 93, 928 [1960].

27) A. B. BURG und C. L. RANDOLPH, J. Amer. chem. Soc. 73, 953 [1951].

Dem Filtrat wurde der Äther entzogen. Der feste, farblose Rückstand (0.19 g) enthielt nur Me_2N und B. Auf Grund der Stoffbilanz sollte dieses Produkt die Zusammensetzung $\text{B}_{3.48}(\text{NMe}_2)_{3.18}$ haben.

Pyrolyse von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$: 2.95 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PH}\cdot\text{BH}_3$ (22.0 mMol) wurden in einem Einschlußrohr 20 Stdn. bei 65° zersetzt. Nach Öffnen des Rohres wurden 4.22 mMol H_2 abgetöplert. Die fraktionierte Kondensation (Ausgangsbad -190° bis Raumtemperatur, Vorlage I -25° , II -50° , III -186°) ergab 0.21 g Me_2NH in III (4.66 mMol, 0° -Tension 567 Torr), 0.49 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ in II (4.90 mMol, 0° -Tension 10.5 Torr, Mol.-Gew. Ber. 99.98 Gef. 101.3). Der schwarze Rückstand im Rohr wurde mit Äther behandelt, das Unlösliche abgefrittet und aus dem Filtrat nach Abzug des Äthers 0.90 g $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ (15.3 mMol), Sdp. Hochvak. 50° , Schmp. $35-36^\circ$ ²⁵⁾ isoliert. Der schwarzbraune Rückstand (1.23 g) enthielt P 55.41, B 1.10, C 23.23, H 6.28 und N 13.57 (Molverhältnis: P : B : C : H : N = 4.00 : 0.23 : 4.33 : 13.93 : 2.17).

Pyrolyse von $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCI}\cdot\text{BH}_3$: 3.03 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{PCI}\cdot\text{BH}_3$ (17.99 mMol) wurden 4 Stdn. auf 50° und anschließend $\frac{1}{2}$ Stde. auf 75° erhitzt. Hierbei entstanden 0.91 mMol H_2 . Auch durch schwaches Erwärmen des Zersetzungsrohres konnten i. Hochvak. keine flüchtigen Bestandteile abdestilliert werden. Der Rohrinhalt wurde mit Äther extrahiert, wobei 2.20 g unlöslicher Rückstand blieben. Das Filtrat wurde i. Hochvak. fraktioniert. Neben Äther wurden 160 mg $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ (1.60 mMol) bei -50° auskondensiert (0° -Tension 8.5 Torr) sowie 235 mg $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ (1.33 mMol), Sdp._{0.1} $47-48^\circ$, Schmp. $28-30^\circ$ (identifiziert durch IR-Spektrum) erhalten. Bei der Destillation sublimierten farblose Festkörper in die Apparatur, die ebenso wie ein hellgelblicher Rückstand nicht identifiziert werden konnten. Auf Grund der Einwaage und der isolierten Mengen ($2.20 + 0.24 + 0.16 = 2.60$ g) fehlen 0.43 g Substanz, die nach der Stoffbilanz 5.85 mMol Me_2N und 3.54 mMol B enthalten sollten. Die sublimierenden, nicht identifizierten Festkörper stellen wohl den Hauptanteil dieser fehlenden Substanzmenge dar.

Aus den ätherunlöslichen Bestandteilen wurden mit Chloroform 1.35 g $\text{Me}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ (16.55 mMol, Ber. Cl 43.48 Gef. 42.88) herausgelöst. Zurück blieben 0.85 g einer braungelben Substanz, die neben Phosphor und Bor noch 14.15% C, 4.82% H und 8.18% N (Molverhältnis C:H:N = 2.02:8.18:1.00) enthielt. Auf Grund der Stoffbilanz folgt für den Rückstand die Zusammensetzung $\text{P}_{10}(\text{NMe}_2)_3\text{B}_{5.7}\text{H}_{6.4}$.

Pyrolyse von $\text{Me}_2\text{NPBu}_2\cdot\text{BH}_3$: 3.13 g $\text{Me}_2\text{NPBu}_2\cdot\text{BH}_3$ (15.41 mMol) wurden 4 Stdn. auf $330-350^\circ$ erhitzt. Nach Öffnen des Rohres wurden i. Hochvak. 14.51 mMol H_2 abgetöplert. Die flüchtigen Bestandteile wurden fraktioniert kondensiert (Ausgangsbad -190° bis Raumtemperatur, Vorlage I -30° , II -60° , III -90°). In III kondensierten sich 0.50 g Butan (8.75 mMol) (mit etwas Buten verunreinigt), Mol.-Gew. Ber. 58.1 Gef. 57.4. Zur Bestimmung des Butengehaltes wurde mit Brom umgesetzt und das Butan zurückgemessen: von 6.59 mMol des Gemisches wurden 6.02 mMol als Butan zurückgemessen, d. h. das Gemisch enthielt 8.6% Buten. In II fanden sich 0.51 g $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ (5.10 mMol, 0° -Tension 11 Torr). Im Einschlußrohr blieben 2.01 g Substanz zurück, die aus rotbraunen Flittern bestand. Mit Äther ließ sich ein geringer Teil herauslösen, jedoch gelang die Isolierung einer definierten oder zumindest einheitlich aussehenden Substanz nicht.

Dimethylamino-difluor-phosphan

a) Aus $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und BF_3 : 8 g $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ (49.0 mMol) wurden in 50 ccm absol. Xylol gelöst und in einen Kolben, der mit einem Gaseinleitungsrohr und einem Hg-Verschluß versehen war, übergeführt. Nach Abkühlen auf -20° wurden 7 g BF_3 (103.2 mMol) in die magnetisch gerührte Lösung eingeleitet nach Maßgabe des Verbrauches. Die Lösung erwärmte

sich dabei auf Raumtemperatur. Nach 1 Stde. war praktisch alles BF_3 verbraucht; der Kolbeninhalt rauchte nur mehr ganz schwach an der Luft. Das gebildete Me_2NPF_2 wurde über eine Kolonne aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert. Dabei hat man darauf zu achten, daß das mitsublimierende Me_2NBF_2 die Kolonne nicht verstopft. Ausb. 4.1 g Me_2NPF_2 (36.3 mMol = 74.0% d. Th.), Sdp.₇₀₄ 50°, Schmp. -88°, n_D^{20} 1.3605, d_4^{23} 1.095.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_2\text{NP}$ (113.0) Ber. N 12.39 P 27.40

Gef. N 12.13 P 27.00 Mol.-Gew. Gef. 117.2, 116.1

Fluor wurde nur qualitativ nachgewiesen.

Aus der Xylollösung schieden sich beim Stehenlassen Kristalle von Me_2NBF_2 ab. Die Abscheidung wurde durch Versetzen mit 100 ccm n-Hexan und Kühlen auf -25° vervollständigt. Die leicht bräunlich gefärbten Kristalle wurden mit Pentan gewaschen und i. Vak. sublimiert. Ausb. 7.4 g Me_2NBF_2 (79.7 mMol = 81.3% d. Th.), Schmp. 180° (im zugeschmolzenen Kapillarröhrchen unter N_2). Weitere Ansätze lieferten bei 90°/2 Torr sublimierbare Kristalle, die bei 174.5–175° schmolzen (bezügl. des Schmp. dieser Verbindung Vgl.²⁰).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{BF}_2\text{N}$ (92.9) Ber. C 25.86 H 6.52 F 40.91

Gef. C 25.73 H 6.77 F 41.01 Mol.-Gew. Gef. 188.9, 193.4

b) Aus Me_2NPCl_2 und ZnF_2 : Im Kolben einer Destillationsapparatur wurden 11.2 g Me_2NPCl_2 (76.7 mMol) mit 10 g ZnF_2 ²⁸ (96.7 mMol) versetzt und die Reaktion durch leichtes Erwärmen in Gang gebracht. Dabei destillierte das entstandene Me_2NPF_2 ab. Beim Abklingen der Reaktion wurde sie durch Erwärmen weitergeführt. Während der Reaktion entstanden auch Gase, die in einer auf -190° abgekühlten Falle auskondensiert wurden. Das Kondensat (1.8 g) bestand, wie orientierende Dampfdruckmessungen zeigten, aus einem Gemisch der Fluor-chlor-phosphane $\text{F}_{3-n}\text{PCl}_n$ ²⁹. Das gewonnene Me_2NPF_2 wurde über eine Kolonne rektifiziert. Ausb. 4.3 g (49.5% d. Th.), Sdp.₇₀₇ 50.5°.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{F}_2\text{NP}$ (113.0) Ber. C 21.26 H 5.35 Gef. C 20.92 H 5.36

²⁸) Das ZnF_2 wurde entsprechend der Vorschrift in Inorg. Syntheses, Vol. V, 95, New York, 1957, getrocknet.

²⁹) H. S. BOOTH und A. R. BOZARTH, J. Amer. chem. Soc. 61, 2927 [1939].