

HEINRICH NÖTH und WOLFGANG SCHRÄGLE

Beiträge zur Chemie des Bors, XXX¹⁾Zur Kenntnis von monomerem
Bis(dimethylamino)-diäthylphosphino-boran²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. März 1964)

Im monomeren Bis(dimethylamino)-diäthylphosphino-boran ist die B—P-Bindung reaktionsfähiger als die B—N-Bindung. HCl greift zwar beide Bindungen gleichzeitig an, jedoch erfolgt der Angriff von CH₃I und BCl₃ zunächst nur an der B—P-Bindung. Gleiches gilt auch für die Alkohololyse und Aminolyse.

Die Phosphino-borane X₂B—PR₂^{3a–3f)} zeichnen sich im Vergleich zu den Aminoboranen⁴⁾ durch ein ungewöhnlich großes Polymerisationsbestreben aus. So dimerisiert sich das flüssige, monomere Dimethylamino-dichlor-boran [(CH₃)₂N]BCl₂ bei Raumtemperatur mäßig rasch zu festem [(CH₃)₂NBCl₂]₂⁵⁾, in dem eine ebene Vier-ringstruktur mit alternierender B—N-Bindung vorliegt⁶⁾. Diäthylamino-dichlor-boran hingegen zeigt auf Grund sterischer Effekte keine Dimerisierungstendenz^{7,8)}. Das Diäthylphosphino-dichlor-boran (C₂H₅)₂P—BCl₂ ist nur als Trimeres, nicht jedoch als Monomeres bekannt⁹⁾. Analoges gilt auch für nahezu alle anderen bekannten Phosphino-borane X₂B—PR₂ (X = H^{3a)}, CH₃^{3a)}), und erst vor wenigen Jahren wurden einige monomere Phosphino-borane Ph₂B—PR₂ (Ph=C₆H₅) sowie ein PhB(PR₂)₂ beschrieben^{10,11)}.

Der auffallende Unterschied im Polymerisationsverhalten zwischen den Dialkylamino- und den Dialkylphosphino-boranen beruht auf der verschiedenen Valenzelektronenkonfiguration von dreibindigen Stickstoff- und Phosphoratomen und der Wechselwirkung ihrer einsamen Elektronenpaare mit dem unbesetzten p_z-Orbital des Boratoms. Unter dem Einfluß dieses Atoms wird dem Stickstoffatom der Dialkylaminogruppe sp²-Konfiguration aufgezwungen, wodurch der Aufbau einer energie-

1) XXIX. Mitteil.: H. NÖTH und P. SCHWEIZER, Chem. Ber. 97, 1464 [1964].

2) Teil der Dissertat. W. SCHRÄGLE, Univ. München 1963.

3) a) A. B. BURG und R. I. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. 75, 3872 [1953]; b) A. B. BURG und G. BRENDL, ebenda 80, 3198 [1958]; c) A. B. BURG und J. P. SLOTA JR., ebenda 80, 1107 [1958]; d) A. B. BURG, J. inorg. nuclear Chem. 11, 258 [1959]; e) R. I. WAGNER und F. F. CASERIO, J. inorg. nuclear Chem. 11, 259 [1959]; f) A. B. BURG und P. J. SLOTA JR., J. Amer. chem. Soc. 82, 2145, 2148 [1960].

4) Vgl. die Übersicht von M. F. LAPPERT, Chem. Reviews 56, 961 [1956].

5) E. WIBERG und K. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. 213, 89 [1933].

6) H. HESS, Acta crystallogr. [Copenhagen] 16, 1703 [1963].

7) E. WIBERG und P. BUCHHEIT, zitiert von J. GOUBEAU in FIAT-Reviews of German Science, Anorganische Chem. 1, 218 [1949].

8) R. C. OSTHOFF und C. A. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 74, 2378 [1952].

9) R. H. BIDDULPH, M. P. BROWN, R. LONG und H. B. SILVER, J. chem. Soc. [London] 1961, 1822.

10) G. E. COATES und J. G. LIVINGSTONE, J. chem. Soc. [London] 1961, 1000.

11) G. E. COATES und J. G. LIVINGSTONE, J. chem. Soc. [London] 1961, 5053.

senkenden π -Bindung zwischen dem mit einem Elektronenpaar besetzten Stickstoff- p_z -Orbital und dem unbesetzten Bor- p_z -Orbital möglich wird. Gleiches trifft für das Phosphoratom nicht zu. Sein freies Elektronenpaar befindet sich bei dreibindigem Phosphor weitgehend im $3s$ -Zustand. Außerdem erstrebt das Phosphoratom nicht die trigonal planare sp^2 -Konfiguration, sondern die tetraedrische sp^3 -Konfiguration, da dann in den meisten Fällen eine Verstärkung der σ -Bindungen durch π -Bindungen möglich ist. Aber selbst wenn das Boratom in der Lage wäre, dem Phosphoratom sp^2 -Konfiguration aufzuzwingen, würde sich nur eine geringe Verstärkung der B-P- σ -Bindung ergeben, da aus geometrischen und energetischen Gründen eine schwache Überlappung des Bor- und Phosphor- p_z -Orbitals folgen würde. Hingegen ist der tetraedrische Bindungszustand dem Bor- und dem Phosphoratom gleich willkommen, dem Phosphorsystem aus den oben angeführten Gründen, dem Boratom wegen der Möglichkeit seine Elektronenlücke zum Oktett zu schließen.

Wie kann man aber die aus einleuchtenden Gründen bevorzugte Polymerisation der Phosphino-borane unterbinden? Die Antwort folgt aus der eben angestellten kurzen Betrachtung. Sie führt zur Aufstellung der folgenden Postulate¹²⁾:

Die Polymerisation der Phosphino-borane ist zu unterdrücken

- 1) durch Einführung sperriger Gruppen am Bor- und Phosphoratom
- 2) durch Einführung stark elektronegativer Gruppen am Phosphoratom
- 3) durch Erhöhung der Elektronendichte am Boratom, d. h. Erniedrigung der Lewis-Säure-Funktion des Borans.

Eine Kombination aller drei Faktoren müßte, falls sie sich realisieren läßt, besonders erfolgreich sein. Die Postulate 1) und 2) sind an Hand bereits bekannter Ergebnisse prüfbar²⁾. Von Postulat 3) nahmen die eigenen Untersuchungen ihren Ausgang¹³⁾. Durch einen mesomeren Effekt wird die Dialkylaminogruppe zum „Elektronenlieferanten“ für das Boratom:



wobei die B-N- σ -Bindung auf Grund der Elektronegativitätsdifferenz zwischen Bor- und Stickstoffatom im Sinne von B und N polarisiert ist. Diese Polarität der σ -Bindung wird durch die B-N- π -Bindung rückgängig gemacht oder eventuell sogar überkompensiert, da nun Elektronendichte vom Stickstoffatom zum Boratom abfließt, so daß die B-N-Bindung in Amino-boranen vom Typ $R_2B-NR'_2$ ($R' = H, \text{ Alkyl}$) nahezu unpolar ist¹⁴⁾. Die Lewis-Acidität von Amino-boranen ist deshalb gering. Sie ist in den Bis(dimethylamino)-boranen $[(CH_3)_2N]_2BX$ noch geringer, da die beiden Dimethylaminogruppen auf Grund elektronischer und sterischer Effekte das Boratom gegen einen nucleophilen Angriff abschirmen. Das Experiment bestätigt die Ansicht, daß ein Bis(dimethylamino)-dialkylphosphino-boran $[(CH_3)_2N]_2B-PR_2$ keine Polymerisationsneigung zeigen sollte.

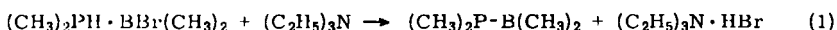
¹²⁾ Außer acht gelassen wird hier die Blockierung der Elektronenlücke am Boratom durch ein Donormolekül, da dann kein Phosphinoboransystem im engeren Sinne mehr vorliegt.

¹³⁾ Vgl. die Kurzmittel.; H. NÖTH und W. SCHRÄGLE, *Angew. Chem.* **74**, 587 [1962]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 457 [1962].

¹⁴⁾ H. J. BECHER, *Z. anorg. allg. Chem.* **270**, 273 [1952].

DARSTELLUNG

Die Halogenwasserstoffeliminierung aus einem Phosphin-Borhalogenid-Addukt $R_nH_{3-n}P \cdot BX_nY_{3-n}$ mittels einer starken Base führt zu Phosphino-boranen^{3a)}, z. B.

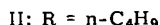
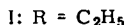
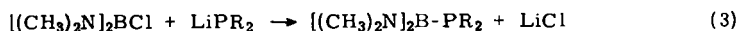


Fehlende Adduktbildung zwischen Bis(dimethylamino)-chlor-boran und sekundärem Phosphin vereitelt die Anwendung dieses sonst eleganten Syntheseverfahrens zur Bereitung von $[(CH_3)_2N]_2B-PR_2$. Aus gleichen Gründen versagt auch die „Silaneliminierungsmethode“¹⁵⁾



da das als Zwischenstufe erforderliche Addukt $[(CH_3)_2N]_2BCl \cdot R_2PSi(CH_3)_3$ nicht gebildet wird. Selbst im geschlossenen Rohr bei hoher Temperatur (bis 260°) resultiert nur eine verschwindend geringe Trimethylchlorsilan-Ausbeute.

Hingegen eignet sich die Phosphinierung mittels Dialkylphosphinlithiums hervorragend zur Bereitung von Bis(dimethylamino)-dialkylphosphino-boranen:

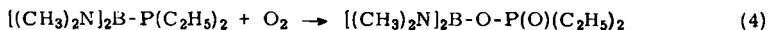


Alkalimetall-organylphosphide¹⁶⁾ sind im Vergleich zu anderen Phosphinierungsmitteln die variationsfähigsten und aktivsten Agenzien zur Gewinnung von Phosphino-boranen^{2, 10, 11)}. Leichte Zugängigkeit, bei Raumtemperatur nahezu quantitative Umsätze mit Borhalogeniden und leichte Trennung der Reaktionsprodukte verbinden sich mit ihrer Anwendung.

EIGENSCHAFTEN

Die beträchtliche Oxydations- und Hydrolyseempfindlichkeit sowie die Lage der Siedepunkte der beiden isolierten Bis(dimethylamino)-dialkylphosphino-borane I und II deuten bereits auf den monomeren Charakter dieser Verbindungen hin, denn polymere Phosphino-borane³⁾ sind sowohl gegenüber Oxydation als auch Hydrolyse recht beständig. Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen diesen Schluß; im Konzentrationsbereich 0.04–0.12 Mol/l beobachtet man keine Assoziation, die in der reinen flüssigen Phase möglich erscheint.

Die Oxydation von I an Luft ist stark exotherm und kann zur Selbstentzündung der Verbindung führen. Wesentlich langsamer erfolgt sie im Vakuum (bei etwa 40 Torr O₂-Druck). Nach Verbrauch von 1 Mol O₂ je Mol I bleibt die Reaktion stehen. Das IR-Spektrum des zähflüssigen Reaktionsproduktes zeigt eine P=O- und eine P–O–B-Bande, so daß eine Reaktion nach



1

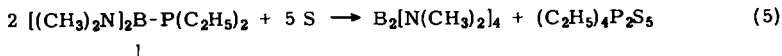
¹⁵⁾ H. NÖTH und W. SCHRÄGLE, Z. Naturforsch. **16b**, 473 [1961].

¹⁶⁾ K. ISSLEIB, Z. Chem. **2**, 163 [1962].

als wahrscheinlich anzusehen ist, wenngleich ein Beweis durch unabhängige Synthese noch aussteht.

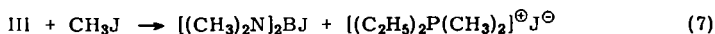
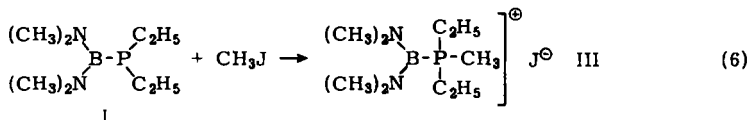
Als bis(dimethylamino)-boryl-substituiertes tertiäres Phosphin sollte I die typischen Reaktionen tertiärer Phosphine zeigen. Die O₂-Reaktion lehrt aber, daß sich I mehr wie ein sekundäres Phosphin¹⁷⁾ verhält. Man kann in der Tat die Borylgruppe in vielen Fällen mit einem Proton (Wasserstoffatom) vergleichen.

Eine typische Reaktion der Phosphine ist bekanntlich ihre Umsetzung mit Schwefel zu den Phosphinsulfiden. Bei der Umsetzung von I mit Schwefel ließ sich aber die entsprechende Phosphinsulfidstufe [(CH₃)₂N]₂B-P(S)(C₂H₅)₂ nicht fassen, unabhängig davon ob Schwefel im Unter- oder Überschuß eingesetzt wurde. Eine völlige Klärung dieser Reaktion, die offensichtlich sehr kompliziert ist, war bisher noch nicht möglich. Betrug z. B. das Molverhältnis I : S = 1 : 2, so lief folgende Hauptreaktion ab:

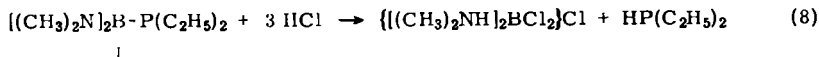


Die Verbindung (C₂H₅)₄P₂S₅ ist höchstwahrscheinlich mit dem Bis(diäthylthiophosphinyl)-trisulfan (C₂H₅)₂P(S)-S-S-S-P(S)(C₂H₅)₂¹⁸⁾ identisch. Anfallende Nebenprodukte der Reaktion (5) ließen sich nicht aufklären.

Die bei Phosphinen glatte Phosphoniumsalzbildung mit Methyljodid ist auch I zu eigen. In der Kälte addiert I bei -20° in Petroläther glatt 1 Mol CH₃J zum boryl-substituierten Phosphoniumsalz III, das extrem feuchtigkeitsempfindlich ist und sich bei der Hydrolyse an Luft sofort entzündet. Überschüssiges CH₃J spaltet beim Siedepunkt die B-P-Bindung in III sehr rasch. Neben Bis(dimethylamino)-borjodid¹⁹⁾ fällt Dimethyl-diäthyl-phosphoniumjodid²⁰⁾ an:



Die mit Methyljodid zu beobachtende Phosphoniumsalzstufe ist bei der Umsetzung von I mit HCl nicht isolierbar. Da bis zu einem I : HCl-Molverhältnis von 1 : 3 stets die Gleichung



befolgt wird, bei HCl-Unterschuß also stets ein Teil des eingesetzten I unverbraucht bleibt, scheint die Basizität der N- und P-Atome in I gegenüber HCl etwa gleich groß zu sein. Überschüssiges HCl bindet nach (8) entstandenes Diäthylphosphin als Diäthylphosphoniumchlorid.

17) Sekundäre Phosphine werden zu den Dialkylphosphinsäuren R₂P(O)OH oxydiert.

18) A. W. v. HOFMANN und F. MAHLA, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2436 [1892].

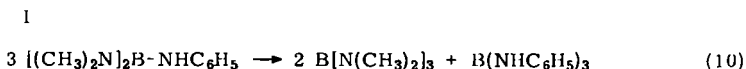
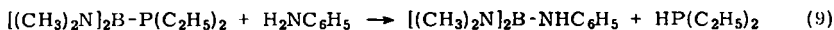
19) Über dieses erste Aminoborjodid, das leichter aus BJ₃ und B[N(CH₃)₂]₃ darstellbar ist, berichten wir an anderer Stelle*).

*) *Ann. b. d. Korr.*: Kürzlich berichteten N. N. GREENWOOD und Mitarbb., J. chem. Soc. [London] 1964, 995, über (CH₃)₂NBJ₂.

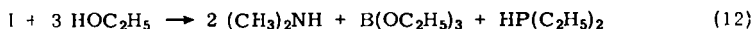
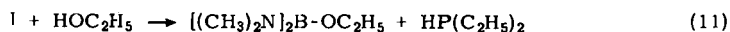
20) N. COLLIE, J. chem. Soc. [London] 53, 717 [1888].

Die hohe Solvolyseempfindlichkeit der B—P-Bindung in I manifestiert sich auch in der glatt verlaufenden Aminolyse und Alkohololyse. Die 1 : 1-Reaktion mit Anilin setzt nur Diäthylphosphin, jedoch kein Dimethylamin in Freiheit (9).

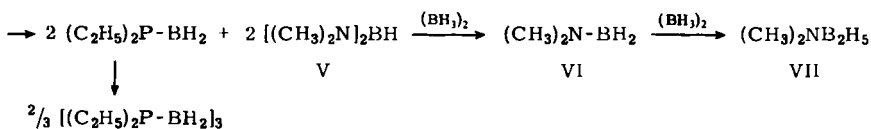
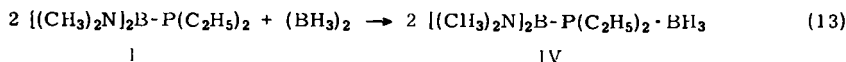
Das Bis(dimethylamino)-phenylamino-boran disproportioniert sich seinerseits leicht in Tris(dimethylamino)-boran und Tris(phenylamino)-boran^{21, 22)} (10), weshalb bei der Aufarbeitung stets alle drei Produkte gemeinsam anfallen.



Rascher noch als Anilin setzt Äthanol Diäthylphosphin aus I frei. Bereits bei -10° erfolgt quantitative Reaktion nach (11), während Dimethylamin erst bei Äthanolüberschuß neben Diäthylphosphin auftritt (12):



Die Bor-Phosphor-Bindung in I wird aber nicht nur durch protonenaktive Agentien, sondern auch sehr leicht durch Lewis-acide Verbindungen gespalten. Bei der Einwirkung einer Lewis-Säure auf I würde man als erste Reaktionsstufe ein 1 : 1-Addukt erwarten. Dieses wird jedoch bei der Umsetzung von I mit Diboran nicht beobachtet. In Gegenwart von überschüssigem Diboran stellen trimeres Diäthylphosphino-boran und Dimethylaminodiboran die Hauptprodukte der Reaktion. Daneben ließ sich noch etwas dimeres Dimethylaminoboran identifizieren. Diese Produkte deuten auf folgende Reaktionsschritte hin:



Die gegenüber BH_3 größere Basizität von Phosphinen²³⁾ im Vergleich zu Amininen²³⁾, legt die Formulierung IV als Phosphin-Boran-Addukt nahe, wofür ebenfalls die Produkte der Reaktion (13) sprechen. Das durch Hydridwanderung aus IV sich absplattende Bis(dimethylamino)-boran (V) vermag bekanntlich mit überschüssigem Diboran zu VI und VII weiterzureagieren²⁴⁾. Das Diäthylphosphino-boran trimerisiert sich. Ob es bei dieser Reaktion zunächst als Monomeres auftritt, sei dahingestellt.

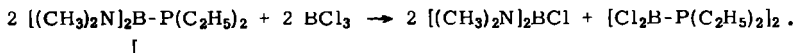
²¹⁾ S. LUKAS, Dissertat., Univ. München 1962.

²²⁾ R. J. BROTHERTON und T. BUCKMANN, *Inorg. Chem.* **2**, 424 [1963].

²³⁾ F. G. A. STONE, *Chem. Reviews* **58**, 101 [1958], vgl. die dort zitierte Literatur.

²⁴⁾ A. B. BURG und C. L. RANDOLPH, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3459 [1949].

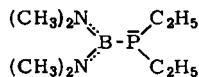
Auch das Primärprodukt der 1 : 1-Umsetzung von I mit BCl_3 , die Verbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{BCl}_3$ ist bei Raumtemperatur nicht faßbar²⁵⁾. Es resultiert ein fest-flüssiges Gemisch, das sich in Bis(dimethylamino)-borchlorid und kristallines, dimeres Diäthylphosphino-dichlor-boran trennen läßt:



Die alleinige Bildung von dimerem Diäthylphosphino-dichlor-boran ist überraschend.

STRUKTUR

Die chemischen Eigenschaften der Bis(dimethylamino)-dialkylphosphino-borane zwingen zu der Annahme, daß das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms im Gegensatz zu den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome in diesen Molekülen durch keine π -Bindung beansprucht wird. Dadurch übertrifft die R_2P -Gruppe die Me_2N -Gruppe an Basizität, was durch die nebenstehende Strukturformel zum Ausdruck gebracht wird.



Die Stickstoffatome müßten danach sp^2 -hybridisiert sein, so daß das IR-Spektrum von I denen anderer Bis(dimethylamino)-borane, soweit sie den Molekülteil $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}$ betreffen, weitgehend gleichen sollte. Dies ist für den Bereich 4000 bis 1000/cm sowohl bezüglich der Intensität als auch der Bandenlage der Fall. Einige der Banden sind durch Überlagerung mit Schwingungen der C_2H_5 -Gruppe weniger gut aufgelöst, die zusätzliche Banden von schwacher bis mittelstarker Intensität bei 1234, 1129, 1083, 1057 und 1010/cm verursacht.

Der B—P-Bindung wird eine Bande mittelstarker Intensität bei 880/cm vorläufig zugeordnet, entsprechend einer B—P-Einfachbindung.

Die Lage der B—P-IR-Absorption ist bisher noch nicht mit völliger Sicherheit bekannt. Sie kann offensichtlich ebenso wie die B—N-Banden in einem weiten Bereich des Spektrums auftreten. In trimeren Phosphino-boranen, in denen Bor- und Phosphoratom tetraedrisch von Liganden umgeben sind, liegt sie im Bereich von 500—700/cm^{26, 27)}. Die bei monomeren Phosphino-boranen vom Typ $\text{Ph}_2\text{B}-\text{PR}_2$ zugeordnete B—P-Schwingung bei 1412 bis 1487/cm, die auf eine B—P-Bindung mit hohem Doppelbindungsanteil schließen ließ¹⁰⁾, ist bei den von uns untersuchten Bis(dimethylamino)-dialkylphosphino-boranen nicht zu erwarten, da das Boratom seinen „Elektronenbedarf“ bereits durch die B—N-Bindungen deckt.

Es erscheint uns als fraglich, ob die B—P-Schwingung bei derart hohen Wellenzahlen selbst für streng monomere Phosphino-borane des genannten Typs erwartet werden darf. Im Widerspruch zu unseren Beobachtungen steht außerdem die Hydrolyse- und Luftpoxidationsunempfindlichkeit der von COATES und LIVINGSTONE¹⁰⁾ beschriebenen Verbindungen.

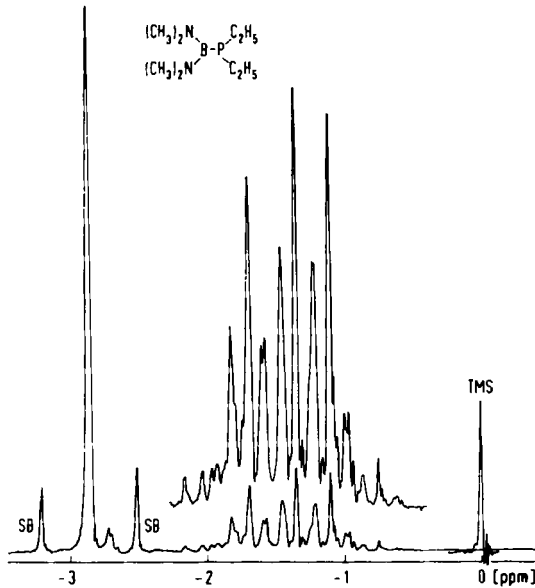
Das Protonenresonanzspektrum von I (Abbild.) zeigt bei Raumtemperatur für die Protonen der Dimethylaminogruppe ein Singulett bei -2.86 ppm (bezogen auf

²⁵⁾ Wenngleich beim Auftauen des 1 : 1-Gemisches i. Hochvak. zunächst die ganze Mischung völlig erstarrt (unter Druckabnahme), so darf daraus nicht mit Sicherheit auf Adduktbildung geschlossen werden, da die Reaktionsprodukte bei tieferer Temperatur auch fest sind.

²⁶⁾ R. C. TAYLOR und W. BISSOT, J. chem. Physics **25**, 780 [1956].

²⁷⁾ A. C. CHAPMAN, Trans. Faraday Soc. **59**, 806 [1963].

Tetramethylsilan als inneren Standard). Die Protonen der P-gebundenen Äthylgruppe weisen ein kompliziertes Multipllett auf, das wohl durch Kopplung der Protonen der Methyl- und Methylengruppen untereinander und mit dem ^{31}P -Kern resultiert. Inwieweit sich auch das Kernmoment des B-Kernes noch bemerkbar macht, kann erst die weitere Untersuchung lehren.



^1H -NMR-Spektrum von
 $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (I)
 in Benzol bei
 Raumtemperatur

DISKUSSION

Das eingangs erwähnte Postulat 3) zur Stabilisierung monomerer Phosphino-borane erfuhr durch die Synthese von zwei Vertretern von Amino-phosphino-boranen seine Bestätigung. Das Prinzip, durch Einführung von Dialkylaminogruppen an das Boratom, die Polymerisation der Phosphino-borane zu unterdrücken, hat sich auch bei der Synthese einer größeren Zahl weiterer, neuer Verbindungstypen mit B-P-Bindung bewährt^{2, 13}). Eine eingehende Diskussion der Effekte verschiedener Liganden am Boratom auf die Natur der B-P-Bindung und die Abhängigkeit der Polymerisationstendenz der Phosphino-borane von diesen Liganden, werden wir erst nach Veröffentlichung des gesamten experimentellen Materials führen. Im folgenden soll nur kurz auf die Ergebnisse dieser Arbeit eingegangen werden.

Die den polymeren Phosphino-boranen eigene hohe thermische und hydrolytische Stabilität sowie ihre geringe Reaktivität mangelt den monomeren Verbindungen. Diese zeichnen sich vielmehr durch besonders große chemische Aktivität aus, so daß sie für viele neue Synthesen eingesetzt werden können. Elektrophile Agentien greifen bevorzugt am Phosphoratom der Bis(dimethylamino)-dialkylphosphino-borane an. Daß nur im Falle des Angriffs von Methyljodid das erwartete Addukt gefaßt werden kann, führen wir auf den erschwerten Angriff des Jodid-Ions auf das Boratom zurück,

während das wesentlich weniger sperrige H^{\ominus} (bei der Reaktion von I mit $(BH_3)_2$) oder Cl^{\ominus} (bei den Umsetzungen mit HCl oder BCl_3) leichter das Boratom attackieren kann. Es ergeben sich hier interessante Parallelen zum Verhalten von $B[N(CH_3)_2]_3$ gegenüber HCl , HJ , BCl_3 und $(BH_3)_2$ ^{28, 29, 24, 30}.

Mutmaßlich wird die Spaltung der B—P-Bindung durch CH_3J über ein Abdissoziieren von Methyl-diäthylphosphin aus III eingeleitet, das als Dimethyl-diäthylphosphoniumjodid vom überschüssigen CH_3J abgefangen werden kann. Begünstigt wird dieser Prozeß durch die Bildung eines resonanzstabilisierten Kations $[(CH_3)_2N]_2B^{\oplus}$.

Erstaunlich ist, daß z. B. auch BCl_3 am Phosphoratom angreift, während es bei der Einwirkung auf $P[N(CH_3)_2]_3$ ³¹ das Stickstoffatom bevorzugt. Nur durch eine stark herabgesetzte Basizität der Stickstoffatome ist dieses von der Norm abweichende Verhalten zu verstehen. Ungeklärt bleiben muß noch, ob die zur Spaltung der B—P-Bindung führenden Schritte inter- oder intramolekular ablaufen. Die ausschließliche Bildung von dimeren bzw. trimeren Phosphino-boranen bei der BCl_3 - bzw. $(BH_3)_2$ -Reaktion sprechen für einen intermolekularen Prozeß, der z. B. bei der Spaltung der Si—P-Bindung von $(CH_3)_3Si-P(C_2H_5)_2$ mittels Diborans nachgewiesen werden konnte².

Hydrolyse, Alkoholyse und Aminolyse von I sind nach dem Mechanismus der Umaminierungsreaktionen bei Amino-boranen^{32, 33} zu deuten. Aber auch eine einfache Protonenübertragungsreaktion ist nicht auszuschließen. Die rasche Solvolyse der monomeren Phosphino-borane überrascht nicht, da Bor- und Phosphoratom dreibindig sind. Hingegen erfordert die Solvolyse der polymeren Phosphino-borane eine beträchtliche Aktivierungsenergie, da im Falle eines S_N1 -Mechanismus zunächst eine B—P-Bindung gelöst werden muß, im Falle eines S_N2 -Prozesses eine beträchtliche Umordnung des dichtgepackten Phosphino-boran-Systems erforderlich wäre. Die Beständigkeit des Ringsystems der trimeren Phosphino-borane gegenüber flüssigem Ammoniak, OR^{\ominus} , OH^{\ominus} und Grignard-Verbindungen ist deshalb verständlich.

Für die Förderung dieser Arbeit sind wir Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT zu Dank verpflichtet. Die KALI-CHEMIE AG unterstützte uns durch eine Spende von BCl_3 ; die BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK stellte zahlreiche Chemikalien zur Verfügung. Auch ihnen gilt herzlicher Dank.

28) H. NÖTH und S. LUKAS, Chem. Ber. **95**, 1505 [1962].

29) H. NÖTH und P. FRITZ, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 297 [1963].

30) J. GOUBEAU, M. RAHTZ und H. J. BECHER, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 161 [1954].

31) R. R. HOLMES und R. P. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. **84**, 357 [1962].

32) M. F. LAPPERT und D. W. AUBREY, Proc. chem. Soc. [London] **1960**, 148.

33) H. NÖTH, Z. Naturforsch. **16b**, 470 [1961].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Nachstehende Versuche wurden unter strengem Feuchtigkeitsschluß und in einer Stickstoffschutzatmosphäre oder in einer konventionellen Hochvakuumapparatur durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren getrocknet, gereinigt und absolutiert. Mol.-Gew.-Bestimmungen erfolgten kryoskopisch nach BECKMANN in Benzol. Die IR-Spektren wurden mit einem Infracord-Gerät, bzw. dem Perkin-Elmer Infrarotspektrometer 21, die Protonenresonanzspektren mit einem Varian A 60 Kernresonanzspektrometer aufgenommen.

Bis(dimethylamino)-borchlorid bildet sich bei der Umsetzung von 2 Mol. $B[N(CH_3)_2]_3$ mit 1 Mol. BCl_3 ³⁴⁾. *Diäthylphosphin*, Sdp. 83–86°, und *Dibutylphosphin*, Sdp. 180–184°, gewannen wir durch $LiAlH_4$ -Reduktion der betreffenden Tetraalkyldiphosphindisulfide^{35–37)}. Durch Umsetzung mit einer äquivalenten Menge LiR in Äther entstanden *Lithiumdialkylphosphide*¹⁶⁾, die ohne Isolierung umgesetzt wurden. BCl_3 der Kali-Chemie AG wurde bis zur Tensionsreinheit fraktioniert, *Diboran* aus Lithiumboranat und Borfluorid-ätherat dargestellt. CH_3J , C_2H_5OH und $C_6H_5NH_2$ wurden vor der Umsetzung frisch destilliert.

Bis(dimethylamino)-diäthylphosphino-boran (I): Zu einer Lösung von 36.7 mMol $LiP(C_2H_5)_2$ in Äther wurden unter Rühren bei $\sim -40^\circ$ 4.934 g $[(CH_3)_2N]_2BCl$ (36.7 mMol) zuge tropft. Es fiel sofort $LiCl$ aus, das nach mehreren Stdn. abgefrittet wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 5.64 g I (81.7% d. Th.) zurück. Es ging ohne Rückstand beim Sdp.₅₃ 134–136° über, n_D^{20} 1.4872.

Die extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit riecht unangenehm nach Phosphin und ist mit Äther, Tetrahydrofuran, Petroläther, Benzol, Toluol etc. mischbar. Mit Halogenkohlenwasserstoffen und protonenaktiven Lösungsmitteln erfolgt z. T. sehr heftige Reaktion.

$C_8H_{22}BN_2P$ (188.1) Ber. C 51.09 H 11.79 N 14.90 P 16.47
Gef. C 51.36 H 11.50 N 15.19 P 15.98³⁸⁾
Mol.-Gew. 179.4, 184.3, 189.5

IR-Spektrum (in $1/cm$): 3010, 2998, 2942, 2898, 2825, 1513, 1506, 1464, 1450, 1409, 1375, 1347, 1234, 1212, 1182, 1048, 1129, 1116, 1102, 1083, 1075, 1060, 1010, 992, 910, 902, 880, 825, 760, 737, 676³⁹⁾.

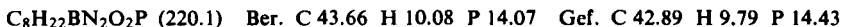
Bis(dimethylamino)-di-n-butylphosphino-boran (II): 32.7 mMol $LiP(n-C_4H_9)_2$ wurden wie oben in Äther bei -20° mit 32.7 mMol $[(CH_3)_2N]_2BCl$ (4.395 g) umgesetzt, vom $LiCl$ abgefrittet und das Filtrat destillativ aufgearbeitet. 3.09 g II (38.7% d. Th.) gingen bei 136–139°/11 Torr über. Es hinterblieb eine größere Menge eines zähen gelben, nicht näher untersuchten Produktes.

$C_{12}H_{30}BN_2P$ (244.2) Ber. C 59.03 H 12.38 N 11.47 P 12.69
Gef. C 58.84 H 12.88 N 11.64 P 12.60
Mol.-Gew. 226.0, 231.4

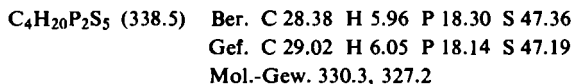
- ³⁴⁾ R. J. BROTHERTON, A. L. McCLOSKEY, L. PETTERSON und H. STEINBERG, J. Amer. chem. Soc. **82**, 6242 [1960].
³⁵⁾ M. J. KABATSCNIK und J. S. SCHEPELEVA, Doklady Akad. Nauk UdSSR **1949**, 86; C. A. **43**, 5739e [1949].
³⁶⁾ K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, Chem. Ber. **92**, 704 [1959].
³⁷⁾ W. KUCHEN und H. BUCHWALD, Angew. Chem. **71**, 162 [1959].
³⁸⁾ Die N-Bestimmung erfolgte nach KJELDAHL. Zur P-Bestimmung erwies sich der SIMMON-ROBERTSON-Aufschluß (Analyt. Chem. **22**, 294 [1950]) als am besten geeignet. Das gebildete Phosphat wurde als Ammoniummolybdat ausgewogen (Aceton-Methode).
³⁹⁾ Die Zuordnung der Banden erfolgt im Zusammenhang mit den IR-Spektren weiterer Bis(dimethylamino)-borane an anderer Stelle.

Reaktionen von Bis(dimethylamino)-diäthylphosphino-boran (I)

a) *Mit Sauerstoff*: 0.8283 g I (4.40 mMol) wurden in die Hochvak.-Apparatur eingeführt und mit 22.20 mMol trockener CO₂-freier Luft in Kontakt gebracht. Bei Raumtemperatur erfolgte die O₂-Aufnahme auch unter Rühren recht langsam und war nach 8 Tagen beendet. 17.84 mMol Gas wurden zurückgemessen, so daß 4.36 mMol O₂ abreagiert hatten (98.7% d. Th.). Das zähölige Reaktionsprodukt hatte den für I typischen Geruch verloren, kristallisierte aber auch bei langem Stehenlassen nicht. Die Analyse des Rohproduktes ergab⁴⁰⁾:

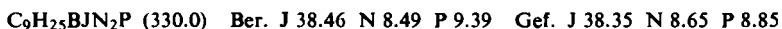


b) *Mit Schwefel im Molverhältnis 1 : 2*: Zu 6.0302 g I (32.06 mMol) in 10 ccm Benzol wurde unter Rühren eine Lösung von 2.056 g Schwefel (64.12 mMol) in 70 ccm Benzol zugetropft, wodurch die Temperatur des Benzols etwa 40° erreichte. Der farblosen Lösung wurde nach einigen Stdn. das Lösungsmittel i. Hochvak. entzogen. Es blieben 6.8673 g Produkt zurück; Waschen mit Petroläther (Sdp. 50–70°) führte zu glänzenden Kristallen. Das B- und N-freie Tetraäthylphosphorpentasulfid (Bis(diäthylthiophosphinyl)-trisulfan¹⁸⁾) schmolz bei 100 bis 101° (aus Petroläther).



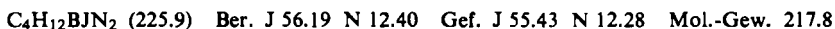
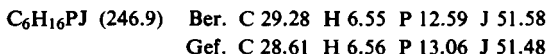
Die fraktionierte Destillation des Petrolätherfiltrates lieferte eine nicht quantitativ bestimmte Hauptfraktion vom Sdp._{HV} 40°, die IR-spektroskopisch als B₂[N(CH₃)₂]₄⁴¹⁾ identifiziert wurde. Zwischenfraktionen und Destillationsrückstand konnten zu keinem definierten Produkt aufgearbeitet werden.

c) *Mit Methyljodid*: α) 3.3274 g I (17.68 mMol) wurden in 50 ccm Petroläther (30–50°) gelöst und unter Rühren bei –20° mit 2.2 ccm CH₃J (5.01 g = 35.4 mMol) tropfenweise versetzt. Es bildeten sich rasch farblose, seidengänzende Nadeln vom I·CH₃J, die in der Kälte abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und getrocknet wurden. Ausb. 85%. Sie sind extrem feuchtigkeitsempfindlich und entzündeten sich bei der Hydrolyse. In Äther, Petroläther und Benzol sind sie unlöslich. In Gegenwart von Luft färben sie sich rasch braun.



β) Auf 1.5753 g I (8.38 mMol) wurden i. Hochvak. 5.1723 g CH₃J (36.44 mMol) kondensiert. Die Komponenten reagierten oberhalb von –20° stürmisch. Bei ~30° setzte eine weitere Umsetzung ein, die bei 40° heftig wurde. Nachdem noch 2 Stdn. bei 50° nachgerührt war, wurden 2.8154 g unumgesetztes CH₃J bei –45° abdestilliert. Der Verbrauch von 2.3209 g CH₃J entspricht 97.66% d. Th.

Durch leichtes Erwärmen des Reaktionsproduktes wurden 1.7139 g [(CH₃)₂N]₂BJ (7.61 mMol = 90.8% d. Th.) vom Dimethyl-diäthyl-phosphoniumjodid²⁰⁾ abdestilliert, letzteres durch Waschen mit Petroläther und Äther von Verunreinigungen befreit.

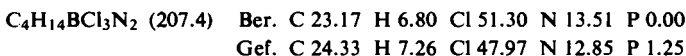


⁴⁰⁾ Die geringe Menge des Produktes erlaubte keine Reinigung durch fraktionierte Destillation. Die Hydrolyse ergab kein Diäthylphosphin.

⁴¹⁾ H. J. BECHER, W. SAWODNY, H. NÖTH und W. MEISTER, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 226 [1962].

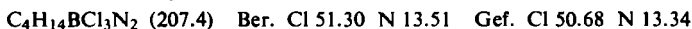
d) Mit Chlorwasserstoff in Äther

α) im Molverhältnis 1 : 2: 2.9564 g I (15.72 mMol) wurden in 50 ccm Äther gelöst und bei -15° unter Rühren mit 10.9 ccm einer 2.88 *m* ätherischen HCl-Lösung tropfenweise versetzt. Der rasch ausfallende farblose Niederschlag wurde nach einigen Stdn. abgefrittet, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.8139 g nicht ganz P-freien $\{(CH_3)_2NH\}_2BCl_2\}Cl$ (8.75 mMol = 83.5% d. Th.), Schmp. $\sim 143^\circ$ (Zers.) (Lit.²⁸⁾: Schmp. $140-158^\circ$ (Zers.).

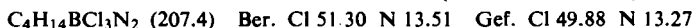


Das bei der Umsetzung freigesetzte Diäthylphosphin wurde zusammen mit dem Äther bei 12 Torr abdestilliert. 0.9283 g I (4.94 mMol = 94.3% d. Th.) blieben als Rückstand (n_D^{20} 1.4870, Ber. N 14.90, Gef. N 15.09).

β) im Molverhältnis 1 : 3: Zu 4.0660 g I (21.62 mMol), gelöst in 10 ccm Äther, wurden unter Rühren bei -15° innerhalb 1 Stde. 23.0 ccm einer 2.82 *m* ätherischen HCl-Lösung zuge tropft. Äther und entstandenes $HP(C_2H_5)_2$ wurden i. Hochvak. bei -50° abdestilliert. Wiederholte fraktionierte Destillation und Kondensation führte zu 1.7558 g reinem $HP(C_2H_5)_2$ (19.49 mMol = 90.1% d. Th.), das bei -78.9° kondensierte. Der Äther enthielt noch etwas des Phosphins. Der kristalline, P-freie Rückstand bestand aus 4.5091 g (21.74 mMol = 110.6% d. Th.) $\{(CH_3)_2NH\}_2BCl_2\}Cl^*$.

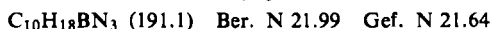


γ) im Molverhältnis 1 : 4: Wie unter β) wurden 2.6361 g I (14.02 mMol) mit 19.9 ccm einer 2.82 *m* ätherischen HCl-Lösung (56.08 mMol HCl) umgesetzt. Das entstandene $\{(C_2H_5)_2PH_2\}Cl$ ließ sich auch durch wiederholte Fraktionierung nicht vollkommen vom Äther abtrennen. Isoliert wurden 1.5179 g (12.42 mMol = 88.6% d. Th.). Der nichtflüchtige P-freie Rückstand bestand aus 2.8431 g (97.8% d. Th.) $\{(CH_3)_2NH\}_2BCl_2\}Cl$.



e) Mit Anilin im Molverhältnis 1 : 1: Auf 3.6769 g I (19.55 mMol) ließ man bei -30° unter Stickstoff 1.78 ccm reinstes Anilin (19.6 mMol) tropfen. Das Anilin erstarrte sofort. Im Hochvak. wurde nun unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und nach 1 Stde. alles Leichtflüchtige abdestilliert. Bei -186° kondensierten 1.7428 g $HP(C_2H_5)_2$ (19.34 mMol = 98.9% d. Th.; Dampfdruck bei 0° : 26 Torr). Sein IR-Spektrum war mit dem einer authentischen Probe identisch.

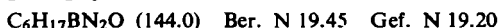
Der nichtflüchtige Rückstand löste sich klar in Benzol und zeigte ein Mol.-Gew. von 189.4. Bei der Destillation bei 10 Torr ging bei $40-42^\circ$ eine geringe Menge $B[N(CH_3)_2]_3$ über (Lit.⁴²): Sdp. $12-43^\circ$). $\{(CH_3)_2N\}_2BNHC_6H_5$ folgte bei $125^\circ/10$ Torr (Lit.²¹): Sdp. $9-122^\circ$).



Als Rückstand hinterblieben 0.485 g $B(NHC_6H_5)_3$, Schmp. 168° (Lit.⁴³): Schmp. 170° . Alle Produkte wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

f) Mit Äthanol

α) im Molverhältnis 1 : 1: Auf 0.7936 g I (4.22 mMol) wurden 4.22 mMol Äthanol kondensiert. Beim Auftauen setzte bei etwa -10° eine heftige Reaktion ein. Nach 1 Stde. wurde fraktioniert kondensiert (Fallen bei -15° , -50° und -193°). 0.3653 g $HP(C_2H_5)_2$ sammelten sich bei -196° (4.05 mMol = 96.08% d. Th., 0° -Tension: 26.5 Torr). Das quantitativ entstandene $\{(CH_3)_2N\}_2BOC_2H_5$ fand sich in der -15° -Falle (607.6 mg).



* Das Produkt war offensichtlich noch etwas ätherfeucht, als es zur Auswaage gelangte.
42) H. A. SKINNER und N. B. SMITH, J. chem. Soc. [London] 1953, 4025.
43) A. DORNOW und H. H. GEHRT, Z. anorg. allg. Chem. 294, 81 [1958].

β) *im Molverhältnis 1 : 3*: 1.0997 g Äthanol (23.87 mMol) wurden auf 1.4966 g I (7.96 mMol) kondensiert. Die beim Auftauen der Mischung einsetzende heftige Reaktion wurde durch Kühlen gemildert. Nach kurzfristigem Erwärmen auf etwa 40° wurde fraktioniert (Ausgangsbad: 0°, Fallen bei -15°, -48°, -78.9°, -196°). Wiederholte Fraktionierung der -196°-Fraktion lieferte 0.6992 g $HN(CH_3)_2$ (15.51 mMol = 97.45% d. Th., -45°-Tension: 40 Torr, Lit.⁴⁴): -46.7°-Tension: 40 Torr). Die Abtrennung des Diäthylphosphins vom Borsäureäthylester gelang nur partiell. Deshalb wurden die restlichen Fraktionen vereint und mit überschüssigem Methyljodid versetzt. Die fraktionierte Kondensation lieferte überschüssiges Methyljodid und 1.1305 g $B(OC_2H_5)_3$ (99.5% d. Th.). Das Phosphoniumsalz wurde nicht näher identifiziert.

g) *Mit Diboran*: In eine Lösung von 6.7561 g I (35.92 mMol) in 30 ccm Äther wurde bei -50° Diboran im Überschuß eingeleitet, gelöstes Diboran und Äther bei -60° i. Hochvak. abgezogen und von der zurückbleibenden Flüssigkeit die leichtflüchtigen Anteile bis -20° abdestilliert. Ihre Fraktionierung lieferte reines $(CH_3)_2NB_2H_5$, Schmp. -56°, 0°-Tension: 103 Torr²⁴). Bei -50° sammelten sich einige Kristalle von $[(CH_3)_2NBH_2]_2$, Schmp. 70-71° (Lit.⁴⁵): Schmp. 73°). Das bei 0° nichtflüchtige Öl destillierte i. Hochvak. bei 120° Ölbadtemperatur. Auf Grund seines IR-Spektrums⁹) und des Mol.-Gew. (Ber. 305.8, Gef. 297.3) erwies es sich als *trimeres Diäthylphosphino-boran*. Ausb. 3.165 g (89.3% d. Th.).

h) *Mit Bortrichlorid*: Auf 3.6203 g I (19.25 mMol) wurden 19.25 mMol BCl_3 aufkondensiert. Beim langsamen Auftauen bildete sich an der Grenzfläche der beiden Verbindungen eine Kristallschicht, bis unter laufender Druckabnahme die gesamte Masse erstarrt war. Bei Raumtemperatur bestand das Reaktionsgemisch aus feinen Kristallen im Gemisch mit einer Flüssigkeit. Nach Zugabe von Petroläther (30-50°) wurde von den hydrolyseunempfindlichen Kristallen abfiltriert, dem hydrolyseempfindlichen Filtrat der Petroläther bei 10 Torr entzogen und aus dem Rückstand bei Sdp.₁₀ 40-41° 1.0477 g $[(CH_3)_2N]_2BCl$ (40.5% d. Th.) abdestilliert. Die schlechte Ausbeute an Aminoborchlorid ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil mit dem Petroläther flüchtig ging.

Die Kristalle von $[(C_2H_5)_2P-BCl_2]_2$ schmolzen bei 136-138° (aus Benzol/Petroläther) und waren mit einem aus BCl_3 und $LiP(C_2H_5)_2$ dargestellten Produkt²) identisch.

$C_4H_{10}BCl_2P$ (170.8) Ber. Cl 41.41 Gef. Cl 42.15⁴⁶)

Mol.-Gew. Gef. 347.3, 355.3 Ber. für Dimeres 341.6

$C_4H_{12}BClN_2$ (134.4) Ber. Cl 26.37 N 20.84 Gef. Cl 26.91 N 19.93 Mol.-Gew. 138.9

⁴⁴) E. WIBERG und W. SÜTTERLIN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 151 [1935].

⁴⁵) E. WIBERG, A. BOLZ und P. BUCHHEIT, Z. anorg. allg. Chem. **256**, 285 [1948].

⁴⁶) Zur Cl^{\ominus} -Bestimmung wurde die Substanz nach WURZSCHMITT aufgeschlossen und das Cl^{\ominus} nach VOLHARD titriert.