

HEINRICH NÖTH und WOLFGANG SCHRÄGLE

Beiträge zur Chemie des Bors, XXXI¹⁾**Über das Diäthylamino-bis(diäthylphosphino)-boran und andere monomere Diäthylphosphino-borane²⁾**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

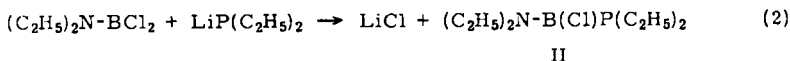
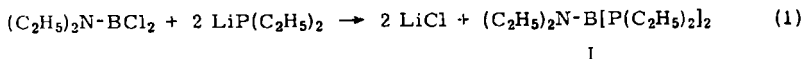
(Eingegangen am 7. April 1964)

Diäthylamino-bis(diäthylphosphino)-boran besitzt als monomeres Phosphino-boran reaktive B-P-Bindungen, wie die Umsetzungen mit HCl, CH₃I und C₆H₁₁OH lehren. Die gegenüber der B-P- und B-N-Bindung größere Reaktionsfähigkeit der B-Cl-Bindung im monomeren (C₂H₅)₂NB(Cl)P(C₂H₅)₂ ermöglicht die Synthese der Dibor-Verbindung [(C₂H₅)₂N](C₂H₅)₂PB-BP(C₂H₅)₂N(C₂H₅)₂ und von (C₂H₅)₂NB(C₄H₉)P(C₂H₅)₂, während das bei der Hydrierung mit LiH zu erwartende (C₂H₅)₂NB(H)P(C₂H₅)₂ in [(C₂H₅)₂N]₂BH und polymeres [(C₂H₅)₂P]₂BH zerfällt.

Die Polymerisationstendenz der Phosphinoborane X₂B-PR₂ wird durch Einführung elektronenspendender Gruppen, z. B. der Dialkylaminogruppe R₂N, am Boratom wirksam unterdrückt¹⁾. Als Ursache dafür kann die geringe Lewis-Acidität eines derartigen Phosphinoborans, z. B. von [(CH₃)₂N]₂B-P(C₂H₅)₂ angesehen werden, die durch die Rückkoordinierung der freien Elektronenpaare der sp²-hybridisierten N-Atome zum Boratom sowie den sterischen Effekt der (CH₃)₂N-Gruppe bedingt ist. In der vorliegenden Arbeit sollte der Frage nachgegangen werden, ob nicht bereits eine Dialkylaminogruppe je Boratom genügt, um die Polymerisation von Phosphinoboranen zu verhindern.

DAS DIÄTHYLAMINO-BIS(DIÄTHYLPHOSPHINO)-BORAN

Die Synthese von Diäthylamino-bis(diäthylphosphino)-boran (I) gelingt in Analogie zur Darstellung von Bis(dimethylamino)-diäthylphosphino-boran nach der „Lithiumdiorganylphosphid“-Methode in Ätherlösung in Ausbeuten bis zu 88,8% d. Th. (Gl. (1)). Bei dieser Reaktion wird die Stufe eines Diäthylamino-diäthylphosphino-chlor-borans (II) durchlaufen, die bei einer 1:1-Umsetzung abzufangen ist (Gl. (2)).



Das hellgelbe, flüssige, im Hochvakuum unzersetzt destillierbare I verfügt über eine beachtliche Reaktionsbereitschaft. In Kontakt mit Luft entzündet es sich rasch. Im

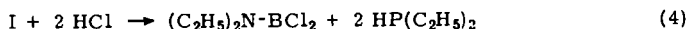
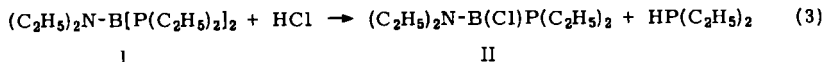
¹⁾ XXX. Mittel.: H. NÖTH und W. SCHRÄGLE, Chem. Ber. 97, 2218 [1964].

²⁾ Teil der Dissertat. W. SCHRÄGLE, Univ. München 1963. Vgl. auch die Kurzmitteil., H. NÖTH und W. SCHRÄGLE, Angew. Chem. 74, 587 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 457 [1962].

Konzentrationsbereich von 0.03—0.12 Mol/l weist das in Benzollösung gemessene Molekulargewicht auf keine Assoziation des monomeren I hin. Eine Di-, Tri- oder Polymerisation der Verbindung ließ sich auch nach mehrmonatiger Lagerung nicht feststellen.

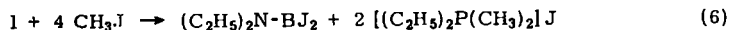
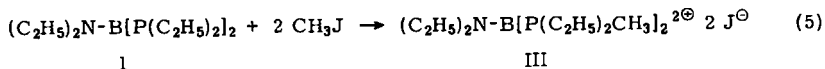
Mit protoneninaktiven Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol, Petroläther, Äther, Tetrahydrofuran oder Dioxan mischt sich I in jedem Verhältnis. Mit Alkoholen, Carbonsäuren, Ketonen, Aminen (mit Ausnahme tertiärer Amine) oder halogenierten Kohlenwasserstoffen erfolgt mehr oder minder heftige Reaktion. Die Hydrolyseempfindlichkeit von I ist beträchtlich. Diesen qualitativen Eigenschaften nach gleicht I weitgehend dem Bis(dimethylamino)-diäthylphosphino-boran¹⁾.

Die große Reaktionsfreudigkeit von I mit protonenaktiven Verbindungen prädestiniert diese Verbindung als Ausgangsmaterial zur Synthese einer großen Zahl weiterer Phosphinoborane, da die B—P-Bindung in diesem Molekül ungleich reaktiver gegen derartige Agenzien ist als die B—N-Bindung. So greift Chlorwasserstoff in Ätherlösung bereits bei -50° zunächst nur eine der beiden B—P-Bindungen an. In einheitlichem Reaktionsgeschehen resultiert nach Gl. (3) Verbindung II in praktisch quantitativer Ausbeute. Unter gleichen Bedingungen löst HCl auch die zweite B—P-Bindung von I, wenn man 2 Moll. HCl auf 1 Mol. I einwirken läßt. Neben Diäthylphosphin fällt Diäthylamino-dichlor-boran an (Gl. (4)).



Hieraus folgt, daß die $(C_2H_5)_2P$ -Gruppe in I basischer als die $(C_2H_5)_2N$ -Gruppe ist.

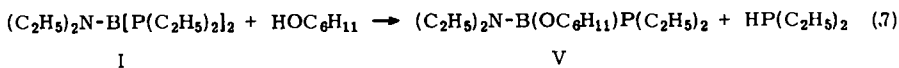
Diese Basizitätsfolge gilt auch gegenüber der „Säure“ Methyljodid. In Petroläther bei -60° findet noch keine Umsetzung statt. Bei -20° fällt jedoch das gelbe, hygroskopische Phosphoniumsalz III quantitativ an (Gl. (5)). III ist nur wenig stabil und reagiert mit überschüssigem Methyljodid bei $20-60^{\circ}$ unter Spaltung der B—P-Bindungen zu Diäthylamino-dijod-boran (IV) und Dimethyl-diäthyl-phosphoniumjodid (Gl. (6)).



IV

Wie erwähnt, wirken Alkohole, Ammoniak, primäre und sekundäre Amine auf das heftigste auf I ein, wobei zunächst wieder Diäthylphosphin freigesetzt wird. Eine ausführliche Untersuchung dieser Reaktionen steht noch aus, da im Rahmen der bisher durchgeführten Versuche weniger der Frage nachgegangen wurde, ob auch diese Umsetzungen schrittweise ablaufen, als vielmehr der, welche Typen von gemischt substituierten Phosphinoboranen $(C_2H_5)_2N-B(X)P(C_2H_5)_2$ monomer existenzfähig sind. Als einziges Beispiel untersuchten wir die partielle Alkohololyse von I mit Cyclohexanol näher, die bei -40° bereits rasch abläuft. Neben Diäthylphosphin fällt ein farb-

loses, öliges Diäthylamino-diäthylphosphino-cyclohexyloxo-boran (V) als monomeres, luftempfindliches Produkt an, das sich im Hochvakuum ohne Disproportionierung unzersetzt abdestillieren läßt. Ein weiteres Mol. Cyclohexanol wird zweifelsohne die B—P-Bindung in V vor der B—N-Bindung angreifen.

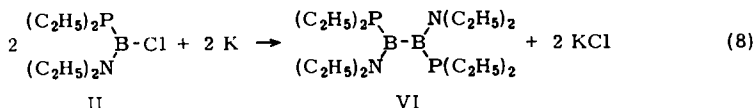


DAS DIÄTHYLAMINO-DIÄTHYLPHOSPHINO-CHLOR-BORAN

Die vorstehend beschriebenen Reaktionen demonstrieren die größere Reaktivität der B—P- gegenüber der B—N-Bindung in I. In der Verbindung II, dem Diäthylamino-diäthylphosphino-chlor-boran, ist der Reaktivitätsvergleich von drei verschiedenen, am trigonal-planaren Boratom gebundenen Gruppen möglich.

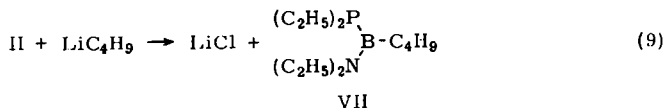
II, das nach Gl. (2) oder (3) leicht dargestellt werden kann, neigt trotz Substitution einer $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}$ -Gruppe von I durch ein Cl-Atom nicht zur Polymerisation, sondern erweist sich als typisches monomeres Phosphinoboran. Demgemäß ist es sowohl hydrolyse- wie oxydationsempfindlich und reagiert heftig mit protonenaktiven Verbindungen.

Die Dehalogenierung von II mit einer flüssigen Natrium-Kalium-Legierung in Petroläther liefert die entsprechende Dibor-Verbindung VI²⁾:



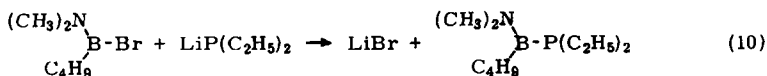
Das tiefgelbe, im Hochvakuum destillierbare VI besitzt alle Eigenschaften eines monomeren Phosphinoborans, wie dies auf Grund seiner Struktur auch zu erwarten ist. Seine chemischen Eigenschaften haben wir bisher nicht näher untersucht.

Alkylierungen an II sind mittels lithiumorganischer Verbindungen möglich, die am Beispiel von Umsetzungen mit Butyllithium näher studiert wurden:

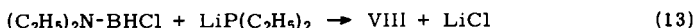
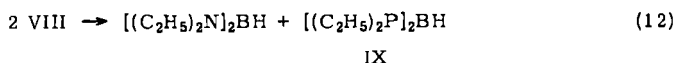
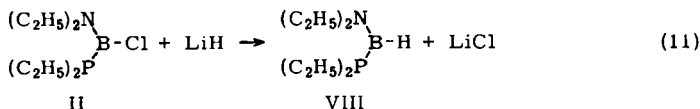


Die Umsetzung nach (9) in Diäthyläther bei -30° liefert VII in allerdings nur 32-proz. Ausbeute. Gleichzeitig entstehen leichterflüchtige N-haltige Produkte sowie nichtflüchtige Harze. Dies deutet auf eine Disproportionierung von VII hin. Die mutmaßlichen Produkte dieser auch an der reinen Verbindung zu beobachtenden Zersetzung sind auf Grund von ähnlichen Zersetzungsreaktionen an anderen gemischt substituierten Aminoboranen $\text{R}_2\text{N}-\text{BXY}$ Bis(diäthylamino)-butyl-boran und Bis(diäthylphosphino)-butyl-boran.

Stabiler als VII zeigt sich das Dimethylamino-diäthylphosphino-butyl-boran, das bei der Umsetzung (10) anfällt:



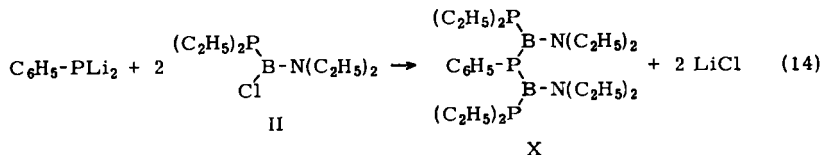
Hydriert man II mit überschüssigem aktiviertem Lithiumhydrid, so sollte ein Di-äthylamino-diäthylphosphino-boran (VIII) entstehen (Gl. (11)). Im Vergleich zur analogen Hydrierung von $(R_2N)_2BCl^{3)}$ mit LiH in Äther erfolgt die Reaktion nach (11) wesentlich langsamer. Dies kann Ursache dafür sein, daß man statt VIII die Disproportionierungsprodukte Bis(diäthylamino)-boran und polymeres Bis(diäthylphosphino)-boran isoliert (Gl. (12)).



Sicherlich ist für die Disproportionierung nicht das bei Reaktion (11) im Überschuß vorhandene Lithiumhydrid verantwortlich, da man VIII nach (13) in rasch ablaufender Umsetzung in Ätherlösung bereits bei -30° , allerdings nur als Rohprodukt, isolieren kann (Gl. (13)). Aus diesem läßt es sich durch Hochvakuumdestillation in nur 12-proz. Ausbeute abtrennen. Der Rest unterliegt der Disproportionierung nach (12).

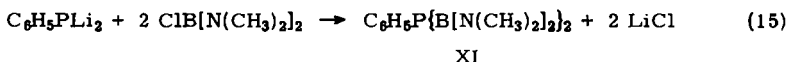
Die Verbindung IX ist nichtflüchtig und unlöslich in Benzol, Petroläther sowie Äther. Trotzdem es danach ein polymeres Phosphinoboran ist, verfügt es über Eigenschaften der monomeren Phosphinoborane, nämlich mäßige Oxydations- und Hydrolyseempfindlichkeit. Der relativ tiefliegende Schmelzbereich von $135-145^\circ$ deutet darauf hin, daß ein Produkt nicht einheitlicher Molekulargröße vorliegt. Wahrscheinlich ist auch der Polymerisationsgrad nicht allzu groß. Hydrolyse- und Oxydationsanfälligkeit der Verbindung weisen auf freie R_2P -Gruppen hin.

II eignet sich auch zum Aufbau von kettenförmigen B—P-Verbindungen. Beispielsweise führt Reaktion (14) zu tiefgelbem, öligem Bis(diäthylamino-diäthylphosphino-boryl)-phenylphosphin (X).



Das in Benzol bestimmte Molekulargewicht weist X als monomeres Phosphinoboran aus.

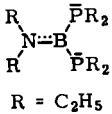
Ebenfalls monomer ist das analog (14) dargestellte Bis(bis-dimethylamino-boryl)-phenylphosphin (XI) (15).



3) H. NÖTH, W. A. DOROCHOV, P. FRITZ und E. PFAB, Z. anorg. allg. Chem. 318, 293 [1962].

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Die chemischen Eigenschaften von I und II und den anderen hier beschriebenen monomeren Phosphinoboranen sprechen für das Vorliegen einer $p_\pi-p_\pi$ -Bindung zwischen Bor- und Stickstoffatom, beide sp^2 -hybridisiert, wodurch die Basizität der Diäthylaminogruppe so weit herabgesetzt wird, daß sie geringer wird als die der Diäthylphosphinogruppe. Danach scheint das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms nicht an einer Rückkoordination zum Boratom beteiligt zu sein. Die Struktur von I kann somit durch die nebenstehende Strukturformel wiedergegeben werden. Sie wird durch das IR-Spektrum der Verbindung gestützt.



Das IR-Spektrum⁴⁾ von I zeigt außer den νCH -Schwingungen bei 2942, 2920, 2870 und 2843/cm eine Reihe starker Banden im Bereich von 1475–1100/cm. CH_3 - und CH_2 -Deformationsschwingungen werden durch Banden bei 1475, 1428 und 1373/cm angezeigt. Der B–N-Valenzschwingung ordnen wir eine sehr intensive Bande bei 1455/cm zu. Die asymmetrische νNC_2 -Schwingung findet sich bei 1160/cm. Alle übrigen Banden des Spektrums sind von mittlerer bis schwacher Intensität. Eine eindeutige Angabe der asymmetrischen BP_2 -Schwingung ist nicht möglich; wahrscheinlich liegt sie bei 755/cm. Die hohe Wellenzahl für die B–N-Bande spricht für den in obiger Struktur angenommenen großen Doppelbindungsanteil der B–N-Bindung.

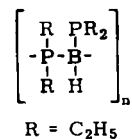
Im IR-Spektrum von II läßt sich die B–N-Valenzschwingung bei 1490/cm erkennen. Die Einführung eines Chloratoms an Stelle einer R_2P -Gruppe verstärkt also erwartungsgemäß die B–N-Bindung, was sich in einer Verschiebung der Bande um 35/cm zu größeren Wellenzahlen äußert. Die B–Cl-Schwingung wird durch eine mittelstarke Bande bei 875/cm, der ein Satellit bei 892/cm folgt, repräsentiert.

Das IR-Spektrum der Diborverbindung VI gleicht weitgehend dem von I. Die B–N-Schwingung findet sich bei 1465/cm. Außer geringfügigen Bandenverschiebungen gegenüber dem Spektrum von I fehlen zwei mittelstarke Banden bei 1040 und 1055/cm. Dafür treten zwei neue bei 1140 und 785/cm auf.

Für das IR-Spektrum der Verbindung V ist die sehr starke, im Spektrum dominierende $\nu\text{B}-\text{O}-\text{C}$ -Bande bei 1265/cm charakteristisch.

Der monomere Charakter von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}(\text{H})\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (VIII) manifestiert sich in der Lage der B–H-Valenzschwingung, die als mittelstarke Bande bei 2450/cm, begleitet von einer Schulter bei 2380/cm, auftritt. Ihre Lage ist nur mit einem am dreibindigen Boratom fixierten Wasserstoffatom zu vereinbaren³⁾. Die B–N-Valenzschwingung findet sich bei 1500/cm.

Im Gegensatz zu diesem monomeren Phosphinoboran liegt die B–H-Valenzschwingungsfrequenz des unlöslichen, nichtflüchtigen und deshalb wohl polymeren



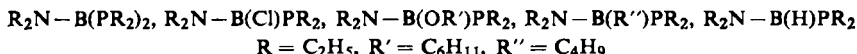
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}]_2\text{BH}$ (IX) bei 2345/cm und entspricht damit einem an ein Boratom der Koordinationszahl 4 gebundenen H-Atom. Eine weitere, intensive Bande bei 760/cm könnte der B–P-Valenzschwingung einer freien, nicht koordinierten R_2P -Gruppe zuzuordnen sein, denn die Schwingungen der B–P-Bindung, in der beide Atome vierbindig

⁴⁾ Die folgenden Zahlenangaben sind mit einem Fehler von etwa ± 5 /cm behaftet, da zur Auswertung nur „Infracorad-Spektren“ zur Verfügung stehen, die bekanntlich nur als „Handspektren“ zu werten sind.

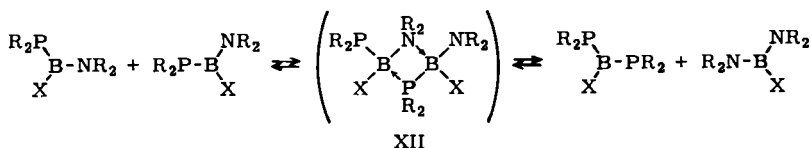
sind, liegen nach Untersuchungen von A. C. CHAPMAN⁵⁾ im Bereich von 500 bis 700/cm, dürften also im wesentlichen außerhalb des NaCl-Bereichs zu suchen sein. Das Spektrum von IX deutet damit auf vorstehende Struktureinheit (S. 2378 unten).

DISKUSSION

Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen erzielten Ergebnisse beweisen, daß bereits eine einzige Dialkylaminogruppe je Boratom genügt, um die Polymerisation eines Phosphinoborans zu unterdrücken. Die in der Reihe



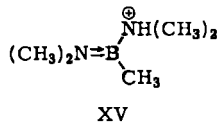
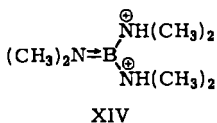
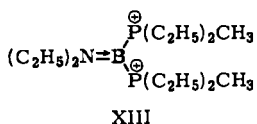
vorhandene Bereitschaft zum Ligandenaustausch, die zur Zersetzung in die symmetrischeren Glieder führt und erst bei den beiden letzten Verbindungen zum Durchbruch kommt, dürfte im Falle der Verbindung VII auf eine Schwächung der B-N-Bindung zurückzuführen sein, wobei jedoch im Falle der Verbindung VIII der geringe Raumbedarf des Wasserstoffatoms dem vierbindigen Zwischenzustand XII sterische Hilfestellung leistet:



Das Gleichgewicht dieser Ligandenaustauschreaktion verschiebt sich dann bevorzugt nach rechts, d. h. zur Seite der Disproportionierungsprodukte, wenn das entstehende Phosphinoboran $(R_2P)_2BX$ durch Polymerisation aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

Die im Vergleich zur Diäthylaminogruppe größere Basizität der Diäthylphosphinogruppe in I und II zeigen die Reaktionen mit HCl und CH_3J eindeutig. Wenngleich die chemischen Eigenschaften von I und II und den anderen monomeren Phosphinoboranen nahelegen, daß die freien Elektronenpaare an den P-Atomen bindungsmäßig nicht beansprucht sind, so kann eine Mitbeteiligung der Phosphor-d-Orbitale an der Delokalisierung des freien Elektronenpaares am N-Atom nicht völlig ausgeschlossen werden, denn alle Bis(phosphino)-borane sind gelb und der Übergang zum Bis-phosphoniumsalz III ist mit einer Farbvertiefung verbunden.

Die Stabilität des Bis-phosphoniumsalzes III dürfte auf eine Resonanzstabilisierung des Kations zurückzuführen sein, verbunden mit einem erschweren nucleophilen



Angriff des großen Jodid-Ions auf das sterisch gut abgeschirmte Boratom im Kation XIII. Diesem Kation ähnliche Ionen XIV und XV sind ebenfalls nur als Jodide faß-

⁵⁾ Trans. Faraday Soc. **59**, 806 [1963].

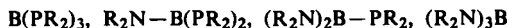
bar, die bei der Einwirkung von HJ auf $B[N(CH_3)_2]_3$ und $CH_3B[N(CH_3)_2]_2$ entstehen⁶⁾. Der hohe Doppelbindungsanteil der B—N-Bindung ist IR-spektroskopisch belegt.

Aus III wird bei höherer Temperatur offensichtlich Methyl-diäthyl-phosphin abgespalten, das von CH_3J als Dimethyl-diäthyl-phosphoniumjodid abgefangen wird, während das Jodid-Ion von III die freigewordene Koordinationsstelle am Boratom besetzt.

Die Reaktivität am Boratom mit trigonal-planarer Anordnung der Gruppen ist $Cl > R_2P > R_2N$, wie aus den Substitutionsreaktionen an II mit LiH und LiR sowie der Dehalogenierung folgt. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Bildung ätherunlöslicher Lithiumsalze zu einer Verfälschung der echten Reaktivitätsverhältnisse Anlaß geben kann, denn bezüglich der Reaktivität gegenüber HCl gilt die Reihe $R_2P > R_2N > Cl$ und gegenüber der Alkoholyse oder Aminolyse $R_2PCl > R_2 > N$.

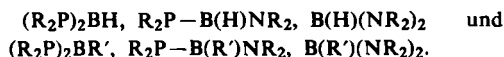
Nach den bisherigen Ergebnissen gibt es keine gleitenden Übergänge zwischen monomeren und polymeren Phosphinoboranen; entweder sind sie streng monomer oder aber polymer. Beide Formen sind nebeneinander nicht existenzfähig, wie dies etwa beim monomeren und dimeren $(CH_3)_2NBCl_2$ ⁷⁾ gut bekannt ist.

In der Reihe



sind alle R_2N -Gruppen enthaltenden Glieder monomer. Das bisher in der Literatur noch nicht beschriebene $B(PR_2)_3$ ließ sich aus BCl_3 und $LiPR_2$ nicht gewinnen²⁾. Die bei diesen Untersuchungen erzielten Ergebnisse weisen aber auf den polymeren Charakter der nur im Gemisch mit anderen Substanzen anfallenden Verbindung hin.

Prinzipiell gleiches gilt auch in den Reihen



Auch hier sind nur die aminogruppenhaltigen Verbindungen monomer, ebenso wie von den Verbindungen $(R_2N)_2B-PR_2$, $R_2N-B(Cl)PR_2$, Cl_2B-PR_2 die ersten beiden monomer sind, während Dialkylphosphino-dichlor-borane nur dimer oder trimer, je nach eingeschlagenem Syntheseweg, bekannt sind. Der Stabilisierungseffekt der Dialkylaminogruppe zur Verhinderung der Polymerisation von Phosphinoboranen wird an diesen Beispielen deutlich; die Voraussagen der Arbeitshypothese¹⁾, die unseren Untersuchungen auf diesem Gebiet zugrunde liegen, werden bestätigt.

Die vorliegende Arbeit erfreute sich der Förderung durch Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. WIBERG und durch den FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE. Herr H. BARTH fertigte zahlreiche Mikroanalysen. Allen gilt unser herzlicher Dank.

⁶⁾ H. NÖTH und P. FRITZ, Z. anorg. allg. Chem. **322**, 297 [1963].

⁷⁾ E. WIBERG und K. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. **213**, 94 [1933].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Untersuchungen an den feuchtigkeits- und oxydationsempfindlichen Verbindungen erforderten das Arbeiten in einer trockenen Stickstoffatmosphäre oder im Hochvakuum. Die Lösungsmittel kamen wasserfrei zum Einsatz.

Die Darstellung eines Teils der Ausgangsmaterialien wurde bereits angegeben¹⁾. $C_6H_5PH_2$, Sdp. 160°, entstand in 32-proz. Ausbeute bei der $LiAlH_4$ -Reduktion von $C_6H_5PCl_2$ nach R. J. HORVAT und A. FURST⁸⁾. Durch Umsetzung mit 2 Äquiv. LiR in Äther ließ es sich leicht in $C_6H_5PLi_2$ überführen. $(C_2H_5)_2NBCl_2$ ⁹⁾, Sdp. 148°, resultierte bei der Komproportionierung von 1 Mol. $B[N(C_2H_5)_2]_3$ mit 2 Moll. BCl_3 in Petroläther in 90-proz. Ausbeute. $(C_2H_5)_2NB(H)Cl$ ³⁾ und $(CH_3)_2NB(Br)C_4H_9$ ¹⁰⁾ stand aus anderen Untersuchungen zur Verfügung.

Die Molekulargewichte bestimmten wir kryoskopisch in Benzol. Zur P-Bestimmung wurde nach SIMMONS-ROBERTSON aufgeschlossen¹¹⁾ und das gebildete Phosphat nach bekannten Verfahren bestimmt. Die N-Bestimmung nach DUMAS erwies sich der nach KJELDAHL meist als überlegen. Zur C,H-Bestimmung wurde V_2O_5 der Substanz zugeschlagen.

Diäthylamino-bis(diäthylphosphino)-boran (I): In eine äther. Lösung von $LiP(C_2H_5)_2$ (52.1 mMol) ließ man bei -78° unter Rühren 4.016 g $(C_2H_5)_2NBCl_2$, gelöst in 10 ccm Äther, innerhalb 1 Stde. eintropfen. Nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde der Äther i. Vak. verjagt, der Rückstand mit 80 ccm Benzol versetzt und 2.306 g $LiCl$ (96.2-proz.) abzentrifugiert. Nach Abkondensieren des Benzols i. Hochvak. destillierte aus dem tiefgelben Rückstand zitronengelbes, öliges *I* beim Sdp._{0.001} 79–81°, n_D^{20} 1.5183, das beim Abkühlen auf tiefe Temperatur nur glasig erstarrte. Ausb. 6.05 g (88.8% d. Th.). Auf die allgemeinen chemischen Eigenschaften von *I* wurde bereits hingewiesen.

$C_{12}H_{30}BNP_2$ (261.2) Ber. C 55.19 H 11.58 N 5.36 P 23.73

Gef. C 55.30 H 11.55 N 5.46 P 22.78 Mol.-Gew. 249, 253, 257

Diäthylamino-diäthylphosphino-chlor-boran (II): 3.901 g (25.35 mMol) $(C_2H_5)_2NBCl_2$ wurden bei -30° unter Rühren mit einer äther. Lösung von 25.4 mMol $LiP(C_2H_5)_2$ umgesetzt. Unter weitgehender Entfärbung der Lösung fiel sofort $LiCl$ aus, das abzentrifugiert wurde. Von der klaren, abdekantierten Lösung wurde der Äther bei 0° abgezogen. Nach einem kurzen Vorlauf destillierte *II*, Sdp._{0.002} 46–47°. Ausb. 3.532 g (67.1% d. Th.).

$C_8H_{20}BClNP$ (207.5) Ber. Cl 17.09 N 6.75 Gef. Cl 17.01 N 6.74 Mol.-Gew. 200, 208.5

Reaktion von I mit HCl

a) *Im Molverhältnis 1:1*: 5.1140 g *I* (19.58 mMol) wurden in 20 ccm Äther gelöst und bei -50° mit 19.59 mMol HCl , gelöst in 6.9 ccm Äther, unter Rühren langsam versetzt. Über Nacht wurden alle flüchtigen Produkte bei -50° abkondensiert. Fraktionierte Destillation und Kondensation des Diäthylphosphin/Äther-Gemisches führten zu 1.6053 g $HP(C_2H_5)_2$, die bei -90° kondensierten (91.0% d. Th., Dampfdruck 25 Torr bei 0°). Der flüssige Rückstand besaß bei Raumtemperatur keinen meßbaren Dampfdruck. Ausb. 3.9297 g (96.7% d. Th.). *II* destillierte bei 45–48°/0.001 Torr als wasserklare Flüssigkeit, n_D^{20} 1.4803,^b die an Luft unter Selbstentzündung rasch hydrolysiert wurde.

$C_8H_{20}BClNP$ (207.5) Ber. C 46.30 H 9.72 Cl 17.09 N 6.75 P 14.93

Gef. C 45.97 H 9.66 Cl 17.15 N 6.54 P 15.18 Mol.-Gew. 205, 206

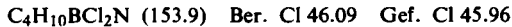
⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 562 [1952].

⁹⁾ R. C. OSTHOFF und C. A. BROWN, J. Amer. chem. Soc. 74, 2378 [1952].

¹⁰⁾ H. NÖTH und P. FRITZ, Z. anorg. allg. Chem. 324, 270 [1963].

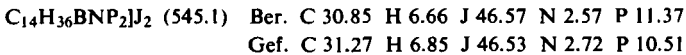
¹¹⁾ Analytic. Chem. 22, 294 [1950].

b) *Im Molverhältnis 1 : 2:* Zu 1.8941 g *I* (7.25 mMol) wurden innerhalb 1 Stde. 5.10 ccm einer 2.843 *m* äther. *HCl*-Lösung (14.50 mMol *HCl*) bei -50° unter Rühren zutropft. Über Nacht wurde wie vorstehend alles Flüchtige bei -50° abgezogen. Fraktionierung des Kondensats lieferte 1.1349 g *HP*(C_2H_5)₂ (12.60 mMol = 86.8% d. Th., Dampfdruck 26 Torr bei 0°). Aus dem bei -50° nichtflüchtigen Rückstand ließ sich 1.0034 g dampfdruckreines (C_2H_5)₂*NBCl*₂⁹⁾ (89.9% d. Th.) bei -40° kondensieren.



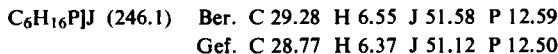
Reaktion von I mit CH₃J

a) *Im Molverhältnis 1 : 2:* Zu 1.5320 g *I*, gelöst in 20 ccm Petroläther (Sdp. $50-70^{\circ}$), ließ man bei -60° unter Rühren 1.687 g *CH₃J*, gelöst in 5 ccm Petroläther, zutropfen. Die Niederschlagsbildung setzte bei etwa -25° ein. Bei dieser Temperatur (-25 bis -20°) wurde gehalten, bis die Kristallbildung beendet war (etwa 5 Stdn.). Danach wurde das Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen. Das tiefgelbe Salz *III* blieb in quantitat. Ausbeute, 3.230 g, zurück. Es ist extrem hydrolyseempfindlich und hygroskopisch und unlöslich in Benzol, Petroläther und Äther.

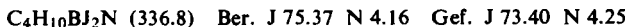


b) *Mit überschüssigem CH₃J:* Auf 1.7719 g *I* (6.78 mMol) wurden 5.2990 g *CH₃J* (37.31 mMol) kondensiert. Beim langsamen Auftauen setzte an der Berührungsfläche der beiden Verbindungen Reaktion unter Bildung eines tiefgelben Festkörpers, wahrscheinlich *III*, ein. Dieser wandelte sich bei dreitägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur in ein farbloses Produkt um. Dieser Prozeß wurde durch Erwärmen auf $30-60^{\circ}$ erheblich beschleunigt. Abkondensieren von unumgesetztem *CH₃J* bei -45° erbrachte 1.4190 g (Dampfdruck bei -45.8° : 10 Torr). Es hatten somit 3.880 g *CH₃J* abreagiert, entspr. dem Molverhältnis *I* : *CH₃J* = 1.00 : 4.03.

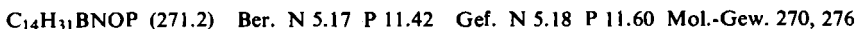
Auf das bei -45° zurückbleibende fest-flüssige Gemisch wurde Pentan kondensiert und von 3.2849 g [(C_2H_5)₂*P*(*CH₃*)₂]*J*, das sich bei etwa 200° zersetzte, abfiltriert.



Aus dem Filtrat ließ sich durch fraktionierte Kondensation i. Hochvak. bei -10° *Diäthylamino-dijod-boran* (*IV*), 1.592 g (69.8% d. Th.), abfangen.



Diäthylamino-diäthylphosphino-cyclohexyloxo-boran (*V*): Auf 2.0436 g *I* (7.83 mMol) wurden 784.2 mg *Cyclohexanol* (7.83 mMol) kondensiert. Beim Auftauen setzte Reaktion unter Farbaufhellung ein. Nach 2 Stdn. ließen sich bei -40° 0.6590 g *HP*(C_2H_5)₂ (7.31 mMol = 93.5% d. Th.) abdestillieren. *V* ging als ganz schwach gelb gefärbte Flüssigkeit i. Hochvak. bei $89-94^{\circ}$ über, n_D^{20} 1.4831. Ausb. 1.6149 g (76.0% d. Th.). Es oxydiert sich an Luft langsam ohne sich selbst zu entzünden.



Bis(*diäthylamino*)-*bis*(*diäthylphosphino*)-*diboran*(4) (*VI*): In einem mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Magnetrührer versehenen sowie mit *N₂* durchspülten Kolben wurden 1.568 g *II* (7.56 mMol) in 40 ccm Petroläther (Sdp. $50-70^{\circ}$) mit einem 10-proz. Überschuß (bez. auf *K*) einer Legierung aus 5 Tln. *K* und 1 Tl. *Na* (~ 0.8 ccm Legierung) versetzt. Die Reaktion setzte an der Metalloberfläche sofort ein, die Lösung färbte sich dunkelviolett. Nach 1 Stde. war die exotherm verlaufende Reaktion beendet. Vom Unlöslichen wurde ab-

getrennt, der Petroläther bei 10 Torr verjagt und der ölige Rückstand i. Hochvak. destilliert. *VI* ging bei 160–170° über. Ausb. 0.7976 g (61.4% d. Th.).

$C_{16}H_{40}B_2N_2P_2$ (344.1) Ber. C 55.84 H 11.72 N 8.14 P 18.01

Gef. C 55.79 H 11.44 N 8.03 P 18.27 Mol.-Gew. 336, 325

Diäthylamino-diäthylphosphino-butyl-boran (VII): 6.6946 g *II* (32.26 mMol), gelöst in 20 ccm Äther, setzte man bei –30° mit 23.55 ccm einer 1.37 *m* äther. LiC_4H_9 -Lösung um. Nach 2 Stdn. ließen sich 1.3467 g $LiCl$ (98.5% d. Th.) abfiltrieren. Vom Filtrat wurde der Äther bei 10 Torr verjagt. Destillation i. Hochvak. lieferte 2.3546 g *VII* (32% d. Th.) als farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, Sdp._{0.001} 74–79°. Neben nicht identifizierten leichter flüchtigen Produkten hinterblieb ein harziger, in Benzol unlöslicher Destillationsrückstand, der B- und P-haltig war. Bei der Redestillation von *VII* entstanden wieder leichterflüchtige Produkte sowie ein nichtflüchtiges, harziges Produkt. *VII* ließ sich mit ~50% Ausb. zurückgewinnen.

$C_{12}H_{29}BNP$ (229.2) Ber. C 62.89 H 12.76 N 6.11 P 13.52

Gef. C 62.53 H 12.57 N 6.24 P 14.42 Mol.-Gew. 230, 238

Dimethylamino-diäthylphosphino-butyl-boran: In eine auf –30° gekühlte äther. $LiP(C_2H_5)_2$ -Lösung (21.5 mMol) ließ man innerhalb 1 Stde. 4.115 g $(CH_3)_2NB(Br)C_4H_9$ (21.5 mMol), gelöst in 10 ccm Äther, eintropfen. $LiBr$ fiel erst beim Abziehen des Äthers aus. Das Reaktionsgemisch wurde mit Benzol versetzt und 1.847 g $LiBr$ abgetrennt. Destillation des Filtrats führte zu 4.2043 g (97.4% d. Th.) des Phosphinoborans, Sdp.₁₂ 109–112°.

$C_{10}H_{25}BNP$ (201.1) Ber. C 59.72 H 12.53 N 6.97 P 15.40

Gef. C 60.31 H 12.53 N 7.14 P 16.32 Mol.-Gew. 202, 193

Hydrierung von II mit LiH: 6.1470 g *II* (29.6 mMol) in 15 ccm Äther wurden mit einem 10-proz. Überschub an hochaktivem, in Äther gemahlenem LiH (das Produkt erwies sich als pyrophor) versetzt und unter Rühren 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung enthielt danach noch Cl^\ominus , desgleichen auch nach weiteren 24 Stdn. Erst nachdem man noch 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt hatte, lag eine Cl^\ominus -freie Ätherlösung vor. Vom Unlöslichen, das 29.4 mMol Cl^\ominus enthielt, wurde abgefrittet. Das Filtrat lieferte 0.796 g *Bis(diäthylamino)-boran* (34.4% d. Th.), Sdp.₁₂ 56–57°, das z. T. auch mit dem Äther flüchtig ging.

$C_4H_{21}BN_2$ (156.1) Ber. C 61.56 H 13.56 N 17.95

Gef. C 60.59 H 11.12 N 17.63 Mol.-Gew. 160, 163

Der Rückstand destillierte i. Hochvak. bis 180° Badtemperatur nicht. Das bei Raumtemperatur zähe Harz verwandelte sich beim Anreiben mit Petroläther in ein farbloses Pulver, das bei 135–145° unter Erweichen schmolz (*IX*). Es war in Benzol, Petroläther, Äther, Tetrahydrofuran unlöslich, reagierte aber mit protonenaktiven Lösungsmitteln unter Diäthylphosphinentwicklung. Das Produkt war N-frei.

$C_4H_{21}BP_2$ (190.0) Ber. C 50.56 H 11.14 P 32.61 Gef. C 50.59 H 11.12 P 31.48

Diäthylamino-diäthylphosphino-boran (VIII): 1.0624 g frisch dest. $(C_2H_5)_2NB(H)Cl$ (8.90 mMol) wurden in 20 ccm Äther gelöst und bei –30° mit einer Ätherlösung von 8.90 mMol $LiP(C_2H_5)_2$ umgesetzt. Das ausgefallene $LiCl$ ließ sich leicht abfiltrieren. Verjagen des Äthers vom Filtrat brachte 1.3759 g Rohprodukt (89.3% d. Th.). Die Destillation i. Hochvak. verlief unter Zersetzung. Neben einer nicht bestimmten Menge $[(C_2H_5)_2N]_2BH$, das bei –78° kondensierte, wurden 0.2023 g *VIII* (12% d. Th.) vom Sdp._{0.001} 36° gewonnen.

$C_8H_{21}BNP$ (173.1) Ber. C 55.52 H 12.23 Gef. C 56.52 H 12.49

B, P und N wurden nur qualitativ nachgewiesen.

Daneben wurde ein bis 160° Badtemperatur nichtflüchtiger Rückstand erhalten, dessen Eigenschaften der Verbindung *IX* entsprachen.

Bis(diäthylamino-diäthylphosphino-boryl)-phenylphosphin (X): 1.92 ccm $C_6H_5PH_2$ (17.4 mMol) wurden in 10 ccm Äther gelöst und mit 34.9 mMol LiC_4H_9 in 22 ccm Äther zu einer Suspension von $C_6H_5PLi_2$ umgesetzt. Bei -30° wurden unter Rühren 7.2396 g *II* (34.9 mMol), gelöst in 20 ccm Äther, zugetropft. Nahezu völlige Entfärbung zeigte Vollständigkeit der Umsetzung an. Nach 2 stdg. Rückflußkochen wurde vom $LiCl$ abfiltriert und der Äther zunächst bei 10 Torr, dann i. Hochvak. verjagt. Das zurückbleibende Öl zersetzte sich beim Versuch der Hochvak.-Destillation. Auch in der Kälte ließ es sich bei Versuchen zur partiellen Kristallisation nicht reinigen. Folgende Analysenergebnisse wurden am Rohprodukt erhalten:

$C_{22}H_{45}B_2N_2P_3$ (452.2) Ber. C 58.43 H 10.03 N 6.20 P 20.55

Gef. C 58.74 H 10.30 N 6.22 P 20.25 Mol.-Gew. 431, 443

Bis(bis-dimethylamino-boryl)-phenylphosphin (XI): In eine Äthersuspension von 70 mMol $C_6H_5PLi_2$ wurden bei -10° unter Rühren innerhalb von 2 Std. 140 mMol $((CH_3)_2N)_2BCl$ (18.82 g) getropft. Die tiefgelbe Farbe des Phosphids entfärbte sich erst beim Kochen unter Rückfluß. Nach 30 Min. wurde der Äther verjagt und der fest-flüssige Rückstand mit 100 ccm Benzol versetzt. Von 5.74 g $LiCl$ (96.7% d. Th.) wurde abfiltriert. Abdestillieren des Benzols i. Hochvak. ergab 21.0814 g nichtflüchtiges Rohprodukt (98.4% d. Th.), das sich beim Versuch der Destillation i. Hochvak. zu zersetzen begann. Aus dem Öl kristallisierten nach längerem Stehenlassen farblose Spieße von *XI*, Schmp. $60-64^\circ$.

$C_{14}H_{29}B_2N_4P$ (306.0) Ber. C 54.95 H 9.55 N 18.31 P 10.12

Gef. C 54.26 H 9.66 N 18.44 P 10.13 Mol.-Gew. 310, 301