

HEINRICH NÖTH und WOLFGANG SCHRÄGLE

Beiträge zur Chemie des Bors, XXXII¹⁾**Zur Synthese dimerer und trimerer Phosphino-borane²⁾**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

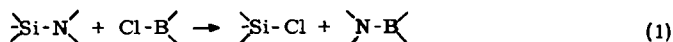
(Eingegangen am 28. Juli 1964)

Die Si—P-Bindung von Dialkylphosphino-silanen R'_3Si-PR_2 wird von Diboran und Borhalogeniden gespalten. Neben den entsprechenden Silanen entstehen dimere bzw. trimere Dialkylphosphino-borane R_2P-BX_2 . Die Grenzen der Anwendungsfähigkeit dieser Synthesemethode werden aufgezeigt.

Monomere Phosphino-borane^{1,3)} zeichnen sich durch eine sehr reaktionsfähige B—P-Bindung aus. Elektrophile und nucleophile Agentien greifen bevorzugt diese Bindung an. Hierdurch unterscheiden sich die monomeren Phosphino-borane von den bekannten trimeren Phosphino-boranen $(R_2P-BX_2)_3$ ⁴⁻⁶⁾, die von elektrophilen Agentien an der B—X-Bindung attackiert werden und gegenüber nucleophilen sehr resistent sind.

Zur Darstellung der Phosphino-borane hat sich die Umsetzung von einem Borhalogenid mit einem Alkalimetall-organylphosphid wegen der großen Anwendungsbreite der Reaktion bisher am besten bewährt^{1,3,7)}. Die Wasserstoffabspaltung aus Phosphin-boranen $R_2PH \cdot BH_3$ und die Halogenwasserstoff-Eliminierung aus Phosphin-borhalogeniden^{8,4)} führen ebenfalls zu Phosphino-boranen.

Amino-borane einfachen und komplizierteren Typs, wie Bis(boryl)-amine⁹⁻¹¹⁾ und Silylamino-borane^{9,11)} sind gemäß Reaktionsschema (1) über Aminosilane zugänglich.



Dieses einfache Prinzip haben wir unter Verwendung von Phosphino-silanen R'_3Si-PR_2 mit Erfolg auf die Synthese von Phosphino-boranen übertragen. Hier-

1) XXXI. Mitteil.: H. NÖTH und W. SCHRÄGLE, Chem. Ber. **97**, 2374 [1964].

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

3) H. NÖTH und W. SCHRÄGLE, Chem. Ber. **97**, 2218 [1964].

4) A. B. BURG und R. I. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3872 [1953].

5) A. B. BURG und P. J. SLOTA JR., J. Amer. chem. Soc. **82**, 2145, 2148 [1960].

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

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

8) W. GEE, R. A. SHAW, B. C. SMITH und G. J. BULLEN, Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 432.

9) H. NÖTH, Z. Naturforsch. **16b**, 618 [1961].

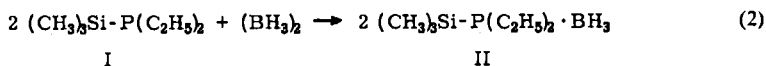
10) M. F. LAPPERT und K. MAJUMDAR, Proc. chem. Soc. [London] **1963**, 88.

11) H. JENNE und K. NIEDENZU, Inorg. Chem. **3**, 68 [1964].

über haben wir bereits vor einiger Zeit kurz berichtet¹²⁾. In der vorliegenden Arbeit wird auf die Darstellung dimerer und trimerer Phosphino-borane nach dieser Methode eingegangen; die Grenzen des Verfahrens werden aufgezeigt.

REAKTION VON DIBORAN MIT DIÄTHYLPHOSPHINO-TRIMETHYLSILANEN

In Ätherlösung lagert sich die Borankomponente BH_3 des Diborans $(\text{BH}_3)_2$ glatt an Diäthylphosphino-trimethylsilan (I) an. Das Addukt II ist erstaunlich stabil. Es schmilzt scharf bei 12° , ist im Hochvakuum ohne Zersetzung destillierbar und spaltet erst oberhalb von 80° Trimethylsilan ab. Die quantitative Zersetzung erfordert jedoch eine Temperatur von $250-300^\circ$.



Wird II nur auf 200° erhitzt, so entwickeln sich etwa 95% der nach Gl. (3) zu erwartenden Menge Trimethylsilan. Man erhält weder ein dimeres noch trimeres oder tetrameres Diäthylphosphino-boran⁴⁾, sondern einen kristallinen Rückstand, der bei längerem Erhitzen auf 240° , rascher bei 300° , weiteres $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ abspaltet und in flüssiges, trimeres Diäthylphosphino-boran übergeht. Dimeres oder tetrameres Phosphino-boran konnte nicht isoliert werden, jedoch fiel stets eine geringe Menge eines harzartigen, nicht mehr destillierbaren Produktes an, das nicht näher untersucht wurde.

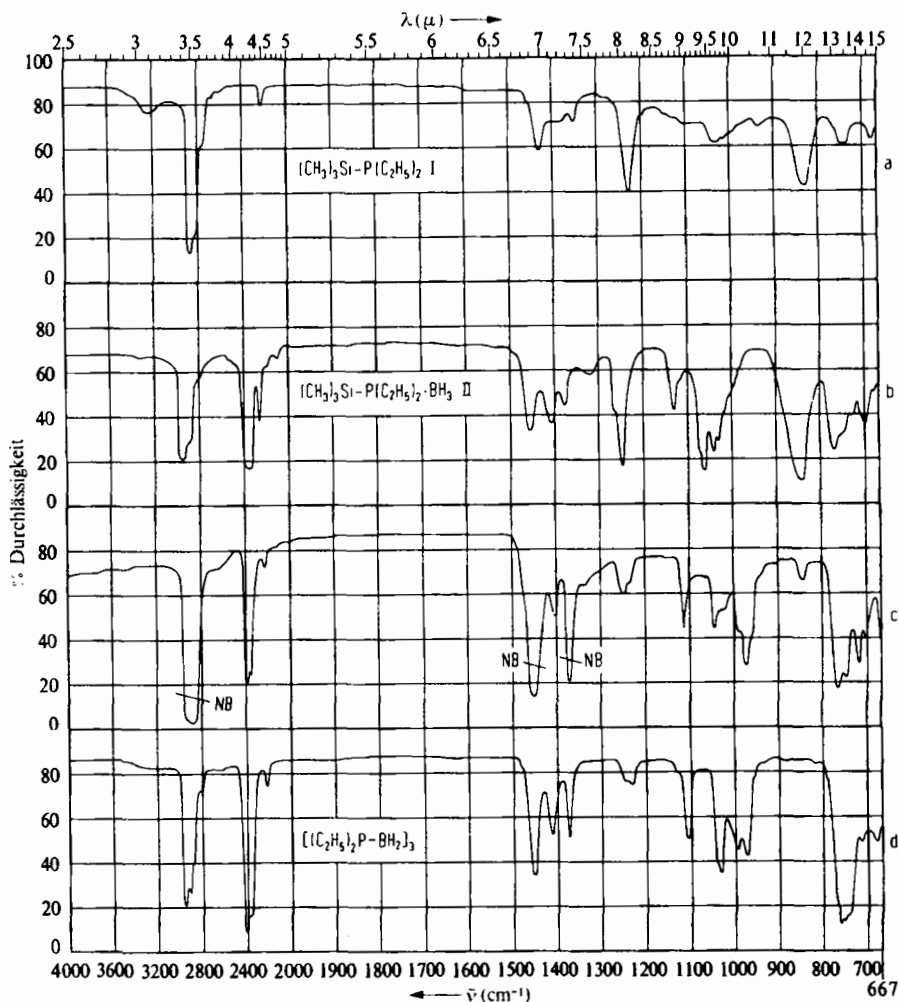
Das beim pyrolytischen Abbau von II anfallende feste Zwischenprodukt ist in Benzol kaum löslich. Sein IR-Spektrum läßt die Gegenwart von $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen durch schwache Banden bei 1250 und 845/cm leicht erkennen (vgl. Abbild. c). Der Gehalt des Produktes an diesen Gruppen ermittelt sich sehr leicht aus der Stoffbilanz. Danach kommt den bei verschiedenen Zersetzungen als Zwischenprodukte isolierten Verbindungen die Zusammensetzung $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{BH}_2]_{20-27} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{BH}_3$ zu. Es dürfte sich um kettenförmige polymere Phosphino-borane vom Typ $\text{H}_3\text{B} \cdot [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{BH}_2]_n \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ handeln.

Dibutylphosphino-trimethylsilan verhält sich gegenüber Diboran wie I. Über die Stufe eines ölartigen Addukts liefert die Pyrolyse bei $200^\circ/600$ Torr neben Trimethylsilan (94.4%) ein langsam kristallisierendes Öl, das bei der Hochvakuumdestillation weiteres Trimethylsilan abspaltet und in trimeres Dibutylphosphino-boran übergeht.

REAKTION VON BORFLUORID MIT DIÄTHYLPHOSPHINO-TRIMETHYLSILAN

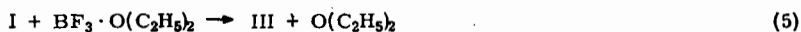
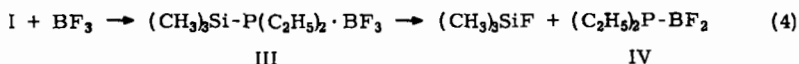
Die Bildung von Trimethylsilyl-diäthylphosphin-Bortrifluorid (III) aus I und BF_3 setzt erst beim Schmelzpunkt von I ein. III zerfällt im Gegensatz zu II bereits bei Raumtemperatur. Erhitzen auf 100° führt zu 92% der nach (4) geforderten Menge Trimethylfluorsilan. Daneben wurden 3.0% unumgesetztes BF_3 zurückgemessen.

¹²⁾ H. NÖTH und W. SCHRÄGLE, Z. Naturforsch. **16b**, 473 [1961].



IR-Spektren von a) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (I) (Film), b) $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{BH}_3$ (II) (Film), c) Intermediärprodukt des bei 200° zersetzten II (in Nujol) und d) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{BH}_2]_3$ (Film)

IV, das hierbei als Mischpolymeres mit etwa 8% Ausgangsverbindung als in Benzol unlösliches Harz anfällt, ist thermisch nicht zu einem leichter flüchtigen, niedermolekularen Produkt abzubauen.



Die Verwendung von Borfluorid/Äther als BF_3 -Quelle verbessert die Verhältnisse beachtlich. Die Verbindung III bildet sich gemäß (5) offenbar quantitativ, denn die

Pyrolyse führt nun zu einer quantitativen Trimethylfluorsilan-Ausbeute. Gleichzeitig erhält man ein sehr reines, auf Grund der Löslichkeitseigenschaften wohl hochpolymeres Diäthylphosphino-bordifluorid.

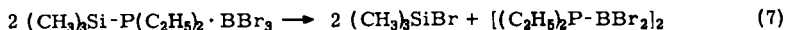
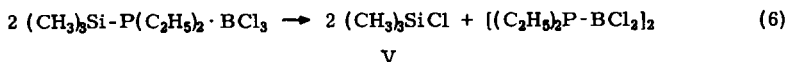
Zur Erklärung dieser Befunde muß man annehmen, daß bei der Einwirkung von BF_3 -Gas auf I (Gl. (4)) die Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ bereits bei der Adduktbildung in geringem Maße beginnt. Dadurch könnte zunächst wohl monomer entstehendes IV weiteres I addieren, was die nicht ganz quantitative Aufnahme von BF_3 erklären würde.

Das Ergebnis der Reaktion (5) weist I als die gegenüber Diäthyläther stärkere Lewis-Base aus.

REAKTION VON BORCHLORIDEN UND VON BBr_3 MIT DIÄTHYLPHOSPHINO-TRIMETHYLSILAN

Entsprechend der Zunahme der Lewis-Acidität von BF_3 zu BBr_3 , läßt die Einwirkung von BCl_3 oder BBr_3 auf I an Heftigkeit der Reaktion nichts missen. Störende Nebenreaktionen werden durch Kühlen oder durch Gegenwart eines inerten Lösungsmittels vermieden. Entscheidend für die einwandfreie Adduktbildung ist, daß man das Phosphino-silan zum Borhalogenid fügt.

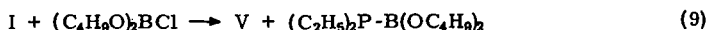
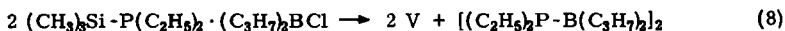
Das kristallisierte Addukt $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{BCl}_3$ ist etwa bis Raumtemperatur stabil, spaltet aber bereits ab 10° langsam Trimethylchlorsilan (V) ab. Die quantitative Zersetzung des Adduktes nach (6) erfolgt bei 120° . Diäthylphosphino-bordichlorid, das als Dimeres entsteht, läßt sich zu 82% isolieren. Höhere Polymere waren nicht zu fassen.



Analog verhält sich das Borbromid-Addukt $\text{I}\cdot\text{BBr}_3$ bei der Pyrolyse (7). Allerdings erfordert die Silan-Eliminierung etwas härtere Bedingungen. Das Addukt schmilzt bei $\sim 5^\circ$ unzersetzt und selbst bei 80° tritt noch kein $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ auf. Bei $150-160^\circ$ erhält man hingegen eine praktisch quantitative Trimethylbromsilan-Ausbeute. Völlig analog läßt sich auch $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}-\text{BBr}_2\}_2$ aus BBr_3 und $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ gewinnen.

Der Ersatz der Halogenatome in den Borhalogeniden durch Aryl-, Alkyl-, Alkoxy- und Dialkylaminogruppen bewirkt eine Schwächung der Lewis-Acidität der entsprechenden Borane als Folge induktiver und mesomerer Effekte. Durch die geringere Säurestärke bedingt, sollte der Additionsschritt bei der Umsetzung mit I in der Reihe R_2BCl , $(\text{RO})_2\text{BCl}$ und $(\text{R}_2\text{N})_2\text{BCl}$ in zunehmendem Maße erschwert werden.

Für Dipropylborchlorid trifft dies noch nicht zu, da es in exothermer Reaktion das bei $14-16^\circ$ schmelzende Addukt $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$ bildet. Die Abspaltung von V aus dem Addukt beginnt oberhalb von 60° und verläuft bei 150° quantitativ. Es entsteht wieder ein dimeres Phosphino-boran (8).

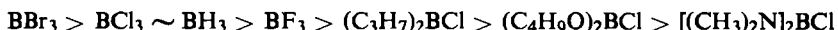


Eine erkennbare Adduktbildung zwischen Dibutyloxyborchlorid und I fand nicht statt. Erhitzen eines 1 : 1-Gemisches im Einschlußrohr auf 180° liefert in 20 Stdn. aber doch 74% der nach Gl. (9) geforderten Menge V. Offensichtlich unterliegt Diäthylphosphino-dibutyloxy-boran teilweise der Disproportionierung, denn das erhaltene Produkt besteht aus einem Gemisch von Borsäurebutylester und der erwarteten Verbindung. Der polymere Rückstand wurde nicht näher untersucht.

Die bei der Einwirkung von Bis(dimethylamino)-borchlorid auf I zu erwartende Reaktion (10), die zu dem bereits bekannten, monomeren Diäthylphosphino-bis-(dimethylamino)-boran³⁾ führen sollte, wird auch durch eine Reaktionstemp. von 260° nicht mehr erzwungen. Oberhalb von 300° beginnen Zersetzungsreaktionen.

DISKUSSION

Die Tendenz zur Bildung von B—P-Additionsverbindungen vom Typ I·BX₃ nimmt in der Reihe der untersuchten Borane — entsprechend der allgemeinen Erfahrung — auf Grund der wirkenden induktiven, sterischen und mesomeren Effekte ab:



Für die Silan-Eliminierung ist, wie die Ergebnisse lehren, die Adduktbildung die unerläßliche Voraussetzung. Danach ordnet sich die Si—P-Spaltung durch Borhalogenide einem Additions-Eliminierungsschema, nicht jedoch einer Vierzentrenreaktion ein. Letztere wird manchmal auch für die verwandte Reaktion der Spaltung der Si—N-Bindung durch Borhalogenide diskutiert¹³⁾, obwohl auch hier Beweise für die Additions-Eliminierungsreaktion vorliegen¹⁴⁾. Im Falle der Reaktion von Dibutyloxyborchlorid mit I scheint das Addukt in einer Gleichgewichtskonzentration vorzuliegen, wengleich es sich selbst nicht isolieren läßt. Nur so ist die Bildung von V verständlich¹⁵⁾.

Zwar besteht kein Zweifel an der Notwendigkeit des Additionsschrittes als Voraussetzung des Eliminierungsschrittes; doch muß noch offen bleiben, ob die Silan-Eliminierung inter- oder intramolekular verläuft. Als Folge der Adduktbildung wird das Siliciumatom der Trimethylsilylgruppe einem nucleophilen Angriff leichter zugänglich, da es nun an einem Phosphonium-P-Atom gebunden ist. Außerdem erfahren die borständigen Liganden X durch die Koordinierung des Boratoms zum

13) M. BECKE-GOHRING und H. KRILL, Chem. Ber. 94, 1059 [1961].

14) H. NÖTH, Z. Naturforsch. 16b, 618 [1961].

15) Denkbar wäre allerdings auch, daß V über ein Addukt I·C₄H₉OBCl₂ entsteht, wobei das Butyloxyborchlorid im Zuge einer von I eingeleiteten Disproportionierung von Dibutyloxyborchlorid (2(C₄H₉O)₂BCl → C₄H₉OBCl₂ + B(OC₄H₉)₃) entstehen könnte. Da aber mehr als 50% V isoliert werden, dürfte wohl der direkte Angriff von Dibutyloxyborchlorid wahrscheinlicher sein; denn das aus dem Addukt I·C₄H₉OBCl₂ entstehende (C₂H₅)₂P—B(Cl)OC₄H₉ wäre sicherlich eine zu schwache Lewis-Säure, um mit weiterem I unter Abspaltung von V zu reagieren.

P-Atom eine Negativierung, was ihr nucleophiles Potential erhöht. Ihr nucleophiler Angriff am Si-Atom leitet die Silanabspaltung ein. Die in der Reihe $X = F, Cl, Br, H$ zunehmend erschwerte Silan-Eliminierung kann als eine Reihe des nucleophilen Potentials dieser Substituenten für diesen Reaktionstyp angesehen werden. Die hohe Affinität des Fluors zum Silicium ist gut bekannt; erstaunlicher ist, daß hydridischer Wasserstoff schwerer auf die Trimethylsilylgruppe übertragen wird als Bromid. Als Ursache dafür kann wohl die nicht allzu ausgeprägte polarisierende Wirkung des Siliciumatoms der Trimethylsilylgruppe angesehen werden. Für die Ablösung eines Hydridwasserstoffatoms vom Boratom ist ein relativ stark elektrophiles Agens erforderlich.

Als überraschend muß die nahezu ausschließliche Bildung von dimeren Phosphino-boranen bei der Si-P-Spaltung durch Borane angesehen werden. Nur die Zersetzungen der BH_3 - und BF_3 -Addukte machen davon eine Ausnahme.

Diese Ergebnisse sprechen unseres Erachtens dafür, daß die Silan-Eliminierungen aus den Addukten nicht intramolekular verlaufen, da man sonst zunächst monomere Phosphino-borane erhalten müßte, die sich sicherlich nicht nur dimerisieren, sondern auch zu trimeren, tetrameren und polymeren Phosphino-boranen polymerisieren können. Die Bildung von dimeren Phosphino-boranen erklärt sich über einen intermolekularen Prozeß, an dem zwei Moleküle beteiligt sind¹⁶⁾. Auch das Auftreten von polymeren Zwischenprodukten vom Typ $(CH_3)_3Si-P(C_2H_5)_2 \cdot [BH_2-P(C_2H_5)_2]_n \cdot BH_3$ bei der Pyrolyse von $I \cdot BH_3$ steht mit einem intermolekularen Kondensationsprozeß in Einklang. Eine intramolekulare Silan-Eliminierung läßt Polymere dieser Art hingegen nicht erwarten.

Verantwortlich für die intermolekulare Silanabspaltung könnte die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den $I \cdot BX_3$ -Addukten sein, die eine der Silanabspaltung förderliche günstige Anordnung der Einzelmoleküle im Kristallgitter bewirkt. Hierüber wird man aber erst nach Kenntnis der Molekül- und Kristallstruktur der Addukte Aussagen machen können.

Die IR-Spektren der dimeren Diäthylphosphino-borane sind in einer Tabelle aufgeführt. Die IR-Spektren der trimeren Dialkylphosphino-borane stimmten vorzüglich mit den in der Literatur beschriebenen überein^{6,17)}.

Die IR-Spektren der dimeren Phosphino-dihalogenborane gleichen weitgehend denen der entsprechenden trimeren^{6,17)}. In der Zuordnung der PC_2 - und der BP -Schwingungen folgen wir dem Modell von A. D. CHAPMAN¹⁷⁾. Die BP -Ringschwingung liegt etwas höher als bei den trimeren. Auch die asymmetrische BCl_2 -Schwingung ist um $10/cm$ zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die BC_2 -Valenzschwingungen, die man für $[(CH_3)_2B-P(CH_3)_2]_3$ bei 1012 und $974/cm$ annimmt, liegen im dimeren Diäthylphosphino-dipropyl-boran bei 1025 und $982/cm$. Diese Verschiebungen sind zwar nicht beträchtlich, spiegeln jedoch den Einfluß der Ringgröße wider.

16) Die Möglichkeit, daß sich bei den Pyrolysen neben den dimeren auch höhermolekulare Phosphino-borane bilden, soll nicht ganz außer acht gelassen werden. Geringe Mengen dieser Stoffe könnten bei der destillativen Aufarbeitung der relativ kleinen Mengen durchaus der Beobachtung entgangen und z. B. durch chromatographische Aufarbeitung nachweisbar sein.

17) A. D. CHAPMAN, Trans. Faraday Soc. **59**, 806 [1963].

IR-Spektren einiger dimerer Diäthylphosphino-borane

[(C ₂ H ₅) ₂ P-B(C ₃ H ₇) ₂] ₂ [*]		[(C ₂ H ₅) ₂ P-BCl ₂] ₂ ^{**}		[(C ₂ H ₅) ₂ P-BBr ₂] ₂ ^{**}	
2960 sst	} vCH ₃ und CH ₂	2965 st	} vCH ₃ und CH ₂	2970 st	} vCH ₃ und CH ₂
2923 sst		2940 st		2922 st	
2878 Sch		2922 st		2875 st	
2822 st		2795 s		2790 s	
2723 s					
1465 st, Sch					
1455 st	} δ _{as} CH ₃ δ' CH ₂ δ _{sym} CH ₃ δ' CH ₂	1453 st	} δ _{as} CH ₃ δ' CH ₂ δ _{sym} CH ₃	1450 sst	} δ _{as} CH ₃ δ' CH ₂ δ _{sym} CH ₃
1418 sst		1425 st		1410 st	
1372 sst		1382 st		1378 st	
1328 st					
1225 m	ωCH ₂	1226 ss	ωCH ₂	1225 m	ωCH ₂
		1192 ss			
1138 br, m	} ρCH ₃ und ωCH ₂			1123 br, s	
1085 sst					
1072 sst					
1058 st					
1038 sst		1038 st	ρCH ₃	1037 sst	ρCH ₃
1025 st	v _{as} BC ₂				
1004 s	} v _{sym} BC ₂ und ωCH ₂				
982 st		982 br, m	ωCH ₂	987 mst	ωCH ₂
917 s					
864 m					
785 s	} v _{as} PC ₂ v _{sym} PC ₂ vBP-Ring	773 mst, Sch	} v _{as} PC ₂ v _{as} BCl ₂ v _{sym} PC ₂ vBP-Ring	798 sst	} v _{as} PC ₂ v _{sym} PC ₂ vBP-Ring
768 sst		760 st		777 st	
730 sst		746 mst, br		764 sst	
708 sst		728 mst, br		722 st	
		718 sst		702 st	

*^o) In KBr.**^o) In Nujol- bzw. Hostafionöl.

Abk.: sst = sehr stark, st = stark, mst = mittelstark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit. Alle Zahlen in 1/cm. as = asymmetrisch, sym = symmetrisch, v = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung, δ' = Scherenschwingung, ω = Pendelschwingung, ρ = Knickschwingung

Ordnet man den dimeren Phosphino-boranen eine ebene Vierringstruktur zu (D_{2h}-Symmetrie), so müßte das Dipolmoment dieser Verbindungen Null sein, da sich die Partialmomente gegenseitig aufheben. Das gefundene, relativ große Dipolmoment von 2.54 D für [(C₂H₅)₂P-BBr₂]₂ spricht anscheinend gegen diese hohe Symmetrie und legt einen nichtebenen Vierring nahe. Da aber das in der kristallinen Phase einen planaren Vierring besitzende [(CH₃)₂N-BCl₂]₂¹⁸⁾ in Benzollösung ebenfalls ein Dipolmoment von 1.79 D zeigt¹⁹⁾, kann man auch dem dimeren Phosphino-boran trotz des Dipolmomentes eine relativ hohe Symmetrie zuordnen. Das Dipolmoment von [(C₂H₅)₂P-BH₂]₃ haben wir in Benzol mit 2.66 D bestimmt. Für dieses Sechsringsystem ist auf Grund der bekannten Struktur²⁰⁾ ein Dipolmoment zu erwarten.

Da das Dipolmoment des dimeren Diäthylphosphino-dibromborans kleiner als jenes des trimeren Diäthylphosphino-borans ist, könnte man annehmen, daß

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

19) H. NÖTH, unveröffentlicht.

20) W. C. HAMILTON, Acta crystallogr. [Copenhagen] 8, 199 [1955].

sich neben dem Dimeren ein geringer Anteil der ringoffenen Verbindung $(C_2H_5)_2P-\overset{\ominus}{B}Br_2 \cdot (C_2H_5)_2\overset{\oplus}{P}-BBr_2$ in Lösung befindet, die für das gefundene Moment verantwortlich wäre. Gegen diese Interpretation spricht jedoch, daß die Verbindung hydrolytisch, auch in Gegenwart eines Lösungsvermittlers, stabil ist, während man für die oben angeführte offene Struktur einen raschen hydrolytischen Abbau erwarten kann.

Im festen Zustande scheinen die dimeren Phosphino-borane einen ebenen BP-Vierring zu besitzen. Nach den Untersuchungen von W. GEE, R. A. SHAW, B. C. SMITH und G. J. BULLEN⁸⁾ besitzen die dimeren Phosphino-borane $[(C_6H_5)_2P-BBr_2]_2$ und $[(C_6H_5)_2P-BJ_2]_2$ im Kristallgitter die Raumgruppen $P 2_1/c$.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. WIBERG für die freundliche Förderung der Arbeit, die vom FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE dankenswert unterstützt wurde. Herrn Prof. E. O. FISCHER sind wir für die Genehmigung zur Benutzung des Dipolmeters zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. K. FICHTEL danken wir für die Hilfe bei der Ausführung der Messungen, Fräulein HUMMEL für die Aufnahme zahlreicher IR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden in einer konventionellen Hochvakuumapparatur durchgeführt. Molekulargewichte bestimmten wir nach BECKMANN kryoskopisch in Benzol. Die Schmp. (unkorr.) ermittelten wir in abgeschmolzenen Kapillaren in einem Kupferblock.

Zur P-Bestimmung wurden die Substanzen nach SIMMONS-ROBERTSON²¹⁾ aufgeschlossen und das gebildete Phosphat als Ammoniumphosphomolybdat ausgewogen²²⁾. Nach WURZSCHMITT-Aufschluß konnte Halogen als Halogenid nach VOLHARD titriert werden. Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Als Zuschlag diente V_2O_5 .

Die Spektren wurden mit einem Infracord-Gerät oder einem Perkin-Elmer IR-Gerät, Modell 21 mit NaCl-Optik aufgenommen. Zur Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten diente ein Dipolmeter DM 01 der Fa. Wissenschaftliche Technische Werkstätten, Weilheim.

Diäthylphosphin bereiteten wir durch $LiAlH_4$ -Reduktion von *Diäthylidiphosphin-disulfid*²³⁾. *Diboran* wurde aus $LiBH_4$ und BF_3 in Äther dargestellt, käufliches BCl_3 und BBr_3 durch Destillation vor Gebrauch gereinigt.

Das erstmals von G. FRITZ und G. POPPENBURG²⁴⁾ beschriebene *Diäthylphosphino-trimethylsilan* (I) läßt sich durch Umsetzung äquimolarer Mengen $LiP(C_2H_5)_2$ und $(CH_3)_3SiCl$ (V) in Äther darstellen. Aus 311 mMol des Phosphids und des Silans erhielten wir 36 g I (71.5%), Sdp.₁₁ 56–57° (Lit.²⁴⁾; Sdp.₂₀ 71–72°. IR-Spektrum siehe Abbild., a).

$C_7H_{19}PSi$ (162.3) Ber. C 51.81 H 11.80
Gef. C 51.67 H 11.43 Mol.-Gew. 160.6, 162.0

Dibutylphosphino-trimethylsilan: Wie vorstehend aus 109.6 mMol $LiP(C_4H_9)_2$ und 109.6 mMol V, Ausb. 15.0 g (63%), Sdp.₁₀ 106°, n_D^{20} 1.4683.

$C_{11}H_{27}PSi$ (218.4) Ber. C 60.50 H 12.46
Gef. C 60.23 H 12.29 Mol.-Gew. 222.0, 227.8

21) W. R. SIMMONS und J. H. ROBERTSON, *Analyt. Chem.* **22**, 294 [1960].

22) D. W. BOLIN und O. E. STAMBERY, *Ind. Engng. Chem., analyt. Edit.* **16**, 345 [1944].

23) K. ISSLEIB und A. TZSCHACH, *Chem. Ber.* **92**, 704 [1959].

24) *Angew. Chem.* **72**, 208 [1960].

Trimeres Diäthylphosphino-boran

a) 3.1637 g *I* wurden in 20 ccm Äther gelöst und bei -40° mit einem *Diboranüberschuß* behandelt. Nach 1 Stde. zog man *Diboran* und Äther i. Hochvak. ab, wobei 3.3342 g ($C_2H_5)_2P-Si(CH_3)_3-BH_3$ (II; 97.2%) in Nadeln vom Schmp. 12° , n_D^{20} 1.4656, zurückblieben.

Die Abspaltung von $(CH_3)_3SiH$ setzte oberhalb von 80° ein. Nach 2stdg. Erhitzen von II auf $200^\circ/600$ Torr N_2 kondensierten 1.3949 g dampfdruckreines *Trimethylsilan* ab (18.80 mMol = 96.45%); der Rückstand kristallisierte und schmolz oberhalb von 250° . Destillation i. Hochvak. bei einer Badtemp. von $280-300^\circ$ lieferte eine nicht mehr exakt bestimmte Menge des Silans sowie 1.7699 g (89.0%) *trimeres Diäthylphosphino-boran*. IR-Spektrum siehe Abbild., d).

$C_{12}H_{36}B_3P_3$ (305.8) Ber. C 47.13 H 11.87 P 30.39

Gef. C 47.15 H 11.61 P 31.5 Mol.-Gew. 300, 310

b) 2.8566 g *I* (17.6 mMol) reagierten mit 8.80 mMol *Diboran* zum Addukt II, Schmp. $12-13^\circ$, das sich i. Hochvak./Badtemp. $70-80^\circ$ ohne Zers. destillieren ließ. IR-Spektrum siehe Abbild., b). Nach der Thermolyse bei $200^\circ/600$ Torr N_2 hatten sich aus 3.0733 g II (17.45 mMol) 1.2350 g *Trimethylsilan* (16.64 mMol = 95.39%) gebildet. Aus dem nahezu völlig kristallinen Rückstand wurde mit Petroläther eine geringe Menge Öl herausgewaschen. Im IR-Spektrum des Festproduktes (Abbild., c)) erkennt man die typischen $(CH_3)_3Si$ -Banden, deren Intensität gegenüber der im Addukt II beträchtlich abgenommen hat. Die mittlere Kettenlänge des Produktes besteht aus ca. 20 Phosphino-boran-Einheiten.

c) Um die Stabilität des Zwischenproduktes der $I-BH_3$ -Pyrolyse zu überprüfen, wurden 1.9451 g II (11.09 mMol) 3 Stdn. auf 240° erhitzt. Danach hatten sich 0.8114 g $(CH_3)_3SiH$ (10.93 mMol = 98.57%) abgespalten. Nach einer Stde. war der Kolbeninhalt praktisch völlig erstarrt, in 2 weiteren Stdn. verflüssigte sich das Produkt immer mehr, bis ein bläulich fluoreszierendes Öl zurückblieb, das auf Grund seines IR-Spektrums und Mol.-Gew. (Gef. 302, 301) als *trimeres Diäthylphosphino-boran* identifiziert wurde.

Trimeres Dibutylphosphino-boran: 1.5467 g $(CH_3)_3Si-P(C_4H_9)_2$ wurden in 100 ccm Äther gelöst und mit überschüss. *Diboran* bei -40° behandelt. Nach Abkondensieren aller flüchtigen Anteile blieben 1.6493 g (100%) Addukt zurück, Schmp. -19 bis -18° . Dessen Zersetzung bei $200^\circ/600$ Torr N_2 lieferte in 2 Stdn. 0.4961 g $(CH_3)_3SiH$ (6.69 mMol = 94.4%). Die Silanabspaltung setzte erst oberhalb von 120° ein. Das zurückbleibende Öl erstarrte zu gefiederten Kristallen. Destillation i. Hochvak. lieferte, neben weiteren 0.0307 g *Trimethylsilan* (Gesamtausb.: 100.3%), bei ca. 160° *trimeres Dibutylphosphino-boran*, das nach längerem Stehenlassen kristallisierte. Ausb.: 1.01 g (90.5%).

$C_{24}H_{60}B_3P_3$ (474.1) Ber. C 60.80 H 12.76 P 19.60

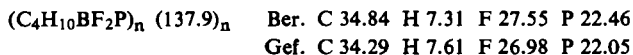
Gef. C 59.76 H 12.32 P 19.90 Mol.-Gew. 487.5, 486

Umsetzung von I mit BF₃: Auf 2.8767 g *I* (17.73 mMol) wurden 17.73 mMol BF_3 kondensiert. Beim Schmelzen des Phosphino-silans bildete sich eine Kristallhaut, und der BF_3 -Dampfdruck begann zu sinken. Bei 0° war nur mehr ein geringer Restdruck vorhanden. Druckanstieg erfolgte bei Raumtemp. infolge Abspaltung von $(CH_3)_3SiF$. Nachdem sich ein konstanter Druck eingestellt hatte, wurde noch kurz auf ca. 100° erhitzt. Die frakt. Kondensation lieferte 0.0358 g BF_3 (0.53 mMol) und 1.5041 g $(CH_3)_3SiF$ (16.31 mMol = 91.99%). Auf Grund der Stoffbilanz errechnet sich für den nichtflüchtigen, farblosen, in Benzol unlöslichen Rückstand die Zusammensetzung $F_{20.52}B_{10}P_{10}(C_2H_5)_{20}[Si(CH_3)_3]_{10.52}$.

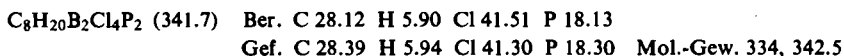
Diäthylphosphino-difluorboran (IV): 1.4510 g *I* (8.94 mMol) wurden i. Hochvak. mit 8.94 mMol frisch destilliertem BF_3 /Äther bei -78° vereint. Unter relativ heftiger Reaktion

bildeten sich farblose Kristalle, wahrscheinlich das BF_3 -Addukt III. Nach 1 stdg. Erhitzen auf 100° wurden 1.4738 g flüchtiger Substanzen, gemäß dem Mol.-Gew. von 83 ein äquimolares Gemisch von Äther und Trimethylfluorsilan, abgezogen. Ausb. 8.94 mMol (99.1%).

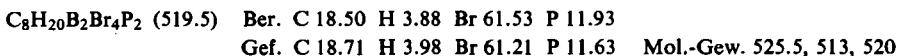
Das nichtflüchtige *Diäthylphosphino-difluorboran* ist in Benzol, Äther und Petroläther unlöslich. Von Wasser, Laugen und Säuren wird es praktisch nicht angegriffen.



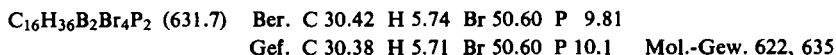
Dimeres Diäthylphosphino-dichlorboran: 18.72 mMol BCl_3 wurden in ein birnenförmiges Reaktionsgefäß kondensiert und unter N_2 und Rühren bei -78° 3.0375 g I (18.72 mMol) zuge tropft. Beim Auftauen unter Rühren bildeten sich in ziemlich heftiger Reaktion wohlausgebildete Nadeln. Das Addukt war bei Raumtemp. kurzzeitig stabil. Bei 120° spaltete sich innerhalb von 1 Stde. 2.0153 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (V) (18.55 mMol = 99.1%) ab, dessen Dampfdruck bei 0° 102 Torr (ber. 100.7 Torr) betrug. Aus dem festen Rückstand destillierten i. Hochvak./Badtemp. ca. 200° 2.6180 g (15.3 mMol = 81.9%) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{BCl}_2]_2$ ab, Schmp. $136-138^\circ$ (aus Petroläther). Das Produkt löst sich gut in Benzol, Äther und Dioxan, weniger gut in Petroläther, spärlich in Methanol und Wasser.



Dimeres Diäthylphosphino-dibromboran: Wie vorstehend wurden zu 11.56 mMol BBr_3 1.8765 g I (11.56 mMol) unter Rühren und Kühlung getropft. In heftiger Reaktion entstand das zwischen -5 und $+5^\circ$ schmelzende Addukt. Die $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ -Abspaltung setzte erst oberhalb von 80° ein. 3stdg. Erhitzen auf 160° lieferte 1.6989 g *Trimethylbromsilan* (96.02%). Bei der Destillation des Produktes, das i. Hochvak. bei $220-240^\circ$ Ölbadtemp. übergang, wurde eine weitere, nicht mehr bestimmte Menge $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ frei. Ausb. an *Diäthylphosphino-dibromboran*: 2.781 g (92.6%), Schmp. $172-175^\circ$ (Reinigung durch langsame Sublimation i. Hochvak. bei 160°).

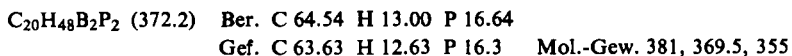


Dimeres Dibutylphosphino-dibromboran: Die Umsetzung von 4.2552 g $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ unter N_2 mit 4.881 g BBr_3 (19.48 mMol) bei -40° lieferte Kristalle des Addukts vom Schmp. 65° . Die Pyrolyse bei 150° führte nach 2 Stdn. zu 2.9422 g (98.66%) $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ (Gef. Br 51.66, Ber. Br 52.20) und bei $240-250^\circ$ Ölbadtemp. i. Hochvak. zum *Phosphino-boran*, Sdp. 0.001 185° , Schmp. $111-113^\circ$. Es ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Von Wasser wird es praktisch nicht angegriffen.



Dimeres Diäthylphosphino-dipropylboran: Wie vorstehend wurden 2.1438 g (13.2 mMol) I mit 13.2 mMol $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BCl}$ (2.06 ccm) unter Rühren in der Kälte umgesetzt.

Beim Auftauen erstarrte der Kolbeninhalt. Das Addukt schmolz bei $14-16^\circ$. Nach 1 stdg. Erhitzen auf 90° waren 1.3859 g V (12.76 mMol = 96.6%) entstanden. Das *Phosphino-boran* destillierte bei 150° Badtemp., Ausb. 2.0984 g (85.4%), Schmp. $72-74^\circ$. Es ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich, in Wasser und Methanol unlöslich.



Reaktion von I mit Dibutyloxyborchlorid: 2.3847 g I (14.69 mMol) wurden mit 14.7 mMol $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{BCl}$ (3.01 ccm) versetzt. Sie mischten sich ohne Erwärmung. Das abgeschmolzene

Einschlußrohr wurde 20 Stdn. auf 180° erhitzt. Danach konnten i. Hochvak. 1.1824 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (74.1%; 98 Torr Dampfdruck bei 0°) abkondensiert werden. Der schmierige, farblose Rückstand wurde in Benzol gelöst. Bei der Destillation gingen i. Hochvak./120° 1.8508 g farbloses Öl über, das ein Mol.-Gew. von 223.2 und 230 (Mittelwert 226.6) zeigte. Die Analysen ergaben die Werte C 60.43, H 11.48, P 3.65.

Bezogen auf den P-Wert, hätte das Produkt die Zusammensetzung eines Gemisches von 29.1% $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{B}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und 70.9% $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, entsprechend C 61.3, H 11.7 P 3.65, Mol.-Gew. 234.7. Der niedrige C-Wert spricht aber für einen größeren Anteil an Phosphino-boran, d. h., daß die P-Analyse einen zu niederen Wert geliefert hat.

Bestimmung der Dipolmomente

Die Messungen wurden nach der von E. WEISS²⁵⁾ angegebenen Methode durchgeführt und zur Auswertung das vereinfachte Verfahren von E. A. GUGGENHEIM²⁶⁾ sowie das etwas kompliziertere Verfahren von G. HEDESTRAND²⁷⁾ herangezogen. Zur Dichtebestimmung diente ein Pyknometer nach G. BRIEGLEB²⁸⁾. Als Dichte-Werte wurden eingesetzt: für Benzol 0.8737 g/ccm, für Cyclohexan 0.7738 g/ccm. Weitere Abkürzungen sind: w = Gewichtsbruch, γ = Molenbruch, a, b, c = Steigung der Dielektrizitätskonstanten-, Dichte- und n^2 -Konzentrationskurven, P_O = Orientierungspolarisation, P_e = Elektronenpolarisation, μ = Dipolmoment. Die Atompolarisation kann zu 15% der Elektronenpolarisation angenommen werden.

Dipolmoment von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{BH}_2]_3$ in Benzol (nach GUGGENHEIM):

w	ϵ	a	c	P_O	μ
0.02331	0.06123	2.627	0.0386	148.9	2.70
0.01186	0.02818	2.376	0.0506	133.8	2.56
0.01477	0.03980	2.695	0.0609	151.5	2.72

Gemittelter Wert: $\mu = 2.66 \text{ D}$

Dipolmoment von $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}-\text{BBr}_2]_2$

a) in Benzol, b) in Cyclohexan (nach HEDESTRAND)

	$\gamma \cdot 10^{-4}$	ϵ	n^2	a	b	c	$P_{2\infty} - P_e$	μ
a)	7.128	0.00557	0.0008536	7.8196	0.3087	1.1976	132.86	2.55
b)	7.891	0.00730	0.000598	9.2519	0.4435	0.7678	127.25	2.50

Nach GUGGENHEIM in Benzol:

w	ϵ	a	c	P_O	μ
0.009235	0.01389	1.505	0.1949	128.0	2.50
0.008272	0.01280	1.547	0.1813	133.4	2.56
0.006992	0.01091	1.560	0.1716	135.7	2.58

Mittelwert: $\mu = 2.54 \pm 0.04 \text{ D}$

25) Z. anorg. allg. Chem. **287**, 223 [1956].

26) Trans. Faraday Soc. **46**, 394 [1950].

27) Z. physik. Chem. **2**, 428 [1929].

28) Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **54**, 249 [1954].