

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

102. Jahrg. Nr. 1

S. 1—382

Jochen Ellermann und Wolfgang H. Gruber

Ein Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-Diboran-1 : 1-Addukt¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

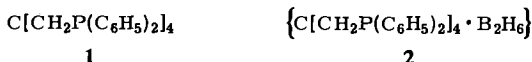
(Eingegangen am 1. Juli 1968)

■
Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$, bildet mit B_2H_6 ein durch Totalanalyse und Massenspektrum charakterisiertes 1 : 1-Addukt, für das auf Grund seines IR-Spektrums die Struktur eines intramolekularen, spiroheterocyclischen Assoziats diskutiert wird.

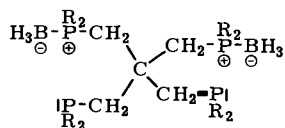
■
Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan (**1**)²⁾ bevorzugt zweimal zweizähmig³⁻⁹⁾, weniger häufig dreizähmig^{8, 10-12)} und äußerst selten lediglich zweizähmig¹³⁾ auftritt. Durch Koordination an BH_3 -Gruppen, die maximal nur eine Koordinationsstelle anbieten, sollte nun **1** in eine viermal einzählige, oder partiell einzählige Wirkungsweise gezwungen werden.

- 1) 19. Mitteil. über spiroheterocyclische und hetero-bicyclische Verbindungen; 18. Mitteil.: *J. Ellermann und D. Schirmacher*, *Angew. Chem.* **80**, 755 (1968).
- 2) *J. Ellermann und K. Dorn*, *Chem. Ber.* **99**, 635 (1966).
- 3) *J. Ellermann und K. Dorn*, *Z. Naturforsch.* **20b**, 920 (1965).
- 4) *J. Ellermann und K. Dorn*, *J. organometal. Chem.* **6**, 157 (1966).
- 5) *J. Ellermann und K. Dorn*, *Angew. Chem.* **78**, 547 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 516 (1966).
- 6) *J. Ellermann und W. H. Gruber*, *Z. Naturforsch.* **22b**, 1248 (1967).
- 7) *J. Ellermann und D. Schirmacher*, *Z. anorg. allg. Chem.* **360**, 191 (1968).
- 8) *J. Ellermann, H. Behrens, H. Dobrzanski und F. Poersch*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- 9) *J. Ellermann und W. H. Gruber*, *Chem. Ber.* **101**, 3234 (1968).
- 10) *J. Ellermann und W. H. Gruber*, *Angew. Chem.* **80**, 115 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 129 (1968).
- 11) *J. Ellermann, H. Behrens und H. Dobrzanski*, *Z. Naturforsch.* **23b**, 560 (1968).
- 12) *J. Ellermann und W. H. Gruber*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- 13) *J. Ellermann und W. H. Gruber*, *Z. Naturforsch.* **23b**, 1307 (1968).

Setzt man zu diesem Zweck **1** mit Diboran im Molverhältnis 1 : 15 in benzolischer Lösung im Einschlußrohr bei 60° um, so wird jedoch nur ein Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-Diboran-1 : 1-Addukt (**2**) gebildet.



Zusammensetzung und monomerer Bau der Verbindung folgen aus der Elementaranalyse und dem Massenspektrum, welches den Molekülpeak bei 837 *m/e* zeigt. Aus dem IR-Spektrum (Tab.), das denen der Addukte R_3PBH_3 ($\text{R} = \text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$) sehr ähnlich ist^{14,15}), folgt eindeutig das Vorliegen von BH_3 -Gruppen. Demgemäß ist anzunehmen, daß **1** als zweimal einzähniger Koordinationspartner wirkt (Struktur **I**).



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

I

Da die beiden PBH_3 -Gruppen erwartungsgemäß¹⁶) über das Neopentangerüst nicht miteinander koppeln, beobachtet man nur Banden, wie sie für *eine einzelne* PBH_3 -Gruppe der lokalen Symmetrie C_{3v} zu erwarten sind. Die Absorptionen und ihre Zuordnung finden sich in der Tabelle zusammengestellt. Für die Zuordnung zu den Rassen wurde davon ausgegangen, daß die intensitätsstärkeren und breiteren Banden sehr wahrscheinlich den E-Schwingungen angehören. Von den beiden für die P-B-Valenzschwingung in Frage kommenden Absorptionen bei 678 und 595/cm wurde die sehr scharfe und intensitätsstarke Bande bei 678/cm der $\nu\text{P}-\text{B}$ (A_1) und die breitere Bande bei 595/cm der ρBH_3 (E) zugeordnet.

Charakteristische IR-Absorptionen von $\text{C}[\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4 \cdot \text{B}_2\text{H}_6$ in festem KBr

Zuordnung	$[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung	$[\text{cm}^{-1}]$
$\nu\text{B}-\text{H}$ (E)	2400 sst	δBH_2 (E)	1062 st, b
$\nu\text{B}-\text{H}$ (A_1)	2284 s-m	$\nu\text{P}-\text{B}$ (A_1)	678 st
δBH_2 (A_1)	1145 m	ρBH_3 (E)	595 st, b
$\nu_1\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$	1104 st	$\nu\text{P}-\text{P}$	313 m (?)

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, b = breit.

Da die $\nu_1\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$ beim Übergang vom drei- zum vier-, bzw. fünfbindigen Phosphor um ca. 20 bis 30 Wellenzahlen nach kürzeren Wellen verschoben wird, sollte man erwarten, daß **2** gemäß der Struktur **1** neben der für dreifach gebundenen Phosphor charakteristischen $\nu_1\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$ bei 1093/cm²⁾ noch eine für vierfach gebundenen Phosphor spezifische Absorption bei ca. 1110–1120/cm¹⁷⁾ zeigt. Tatsächlich wird jedoch

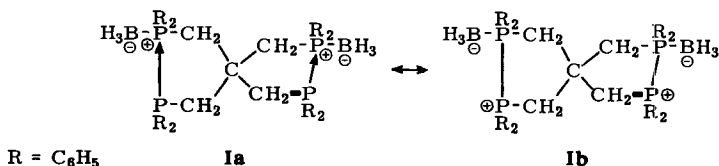
¹⁴⁾ M. A. Frisch, H. G. Heal, H. Madele und J. O. Madden, J. chem. Soc. [London] **1965**, 899.

¹⁵⁾ R. W. Rudolph, R. W. Parry und C. F. Farran, Inorg. Chem. **5**, 723 (1966).

¹⁶⁾ J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. **101**, 643 (1968).

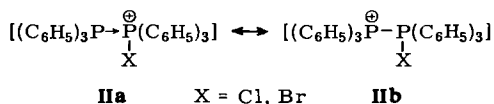
¹⁷⁾ J. Ellermann und D. Schirmacher, Chem. Ber. **100**, 2220 (1967).

nur eine einzige sehr scharfe Absorption bei 1104/cm beobachtet. Aus der Verschiebung und dem Auftreten von nur einer Bande folgt, daß in **2** einheitlich nur noch Phosphoniumgruppen vorliegen. Dies kann nur dahingehend gedeutet werden, daß die einsamen Elektronenpaare der nicht koordinativ gebundenen Phosphingruppen gegenüber den koordinativ an BH_3 gebundenen, positivierten Phosphoratomen donormäßig wirksam werden. Demgemäß ist für das Diboran-Addukt eine intramolekulare spiroheterocyclische Assoziation entsprechend Struktur **Ia** anzunehmen. Diese Assoziation wird sterisch begünstigt, da auf Grund des tetraedrischen Neopentangerüsts in **I** zwangsläufig immer eine Phosphingruppe in Nachbarstellung zu einer Phosphoniumgruppe steht.



In Übereinstimmung hiermit beobachtet man im IR-Spektrum im Bereich der P—P-Valenzschwingungen¹⁸⁾ eine Bande mittlerer Intensität bei 313/cm, für die auf Grund der Intensität angenommen wird, daß sie einer P—P-Valenz- und nicht einer in diesem Bereich ebenfalls möglichen P— C_6H_5 -Deformationsschwingung ($\delta \text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$) angehört. Für eine zwitterionische Struktur **Ia** mit Mesomeriemöglichkeit nach **Ib** spricht auch der über 300° liegende Schmelzpunkt der Verbindung.

In diesem Zusammenhang erscheint es bemerkenswert, daß es kürzlich *Harris et al.*¹⁹⁾ gelang, Kationen vom Typ **IIa, b** darzustellen.



Herrn Prof. Dr.-Ing. *H. Behrens* danken wir für die großzügige Förderung unserer Arbeiten. Weiterhin gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. *H. J. Bestmann* und Herrn Dr. *R. Kunstmann* (Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg) für die Ermöglichung bzw. Aufnahme der Massenspektren. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Überlassung des IR-Gerätes.

18) *H. Siebert*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966.

19) *M. F. Ali* und *G. S. Harris*, Chem. Commun. 1966, 819.

Beschreibung der Versuche

Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan-1-Diboran (2): In einem Einschlußrohr werden auf 1.00 g (1.24 mMol) **1**, gelöst in 20 ccm Benzol, bei ca. -180° i. Vak. etwa 0.5 g (18 mMol) B_2H_6 aufkondensiert. Nach Abschmelzen des Rohres erwärmt man 2 Tage auf 60° . Währenddessen fällt ein farbloser Niederschlag aus, welcher filtriert (G 3), mit 10 ccm Benzol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Die bei 320° unter langsamer Zersetzung schmelzende Substanz löst sich gut in DMF, weniger gut in THF, $CHCl_3$ und Aceton. In Benzol, CH_3CN und Petroläther ist sie unlöslich. Ausb. ca. 85%.

$C_{53}H_{54}B_2P_4$ (836.6) Ber. C 76.10 H 6.51 B 2.58 P 14.81
Gef. C 76.76 H 7.02 B 2.35 P 14.52
Mol.-Gew. 837 (massenspektroskop.)

Leitfähigkeit (DMF, 20°): $\nu = 695 [l \cdot Mol^{-1}]$, $\mu = 1.96 [\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot Mol^{-1}]$.

Das IR-Spektrum wurde mit einem Beckman IR-7-Spektralphotometer aufgenommen. Für den langwelligen Bereich diente eine CsJ-Austauschoptik. Das Massenspektrum wurde mit einem Varian MAT Typ E-4-B aufgenommen.

[270/68]