

Herbert W. Roesky

Neuartige Bor-Phosphor-Verbindungen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Frankfurt (Main)

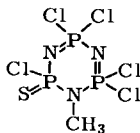
(Eingegangen am 24. Januar 1972)

BCl_3 oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ reagieren unter HCl-Abspaltung mit SPF_2NH_2 oder $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH}_2$ zu den Verbindungen $(\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH})_3\text{B}$ (1), $(\text{SPF}_2\text{NH})_3\text{B}$ (2) und $(\text{SPF}_2\text{NH})_2\text{BC}_6\text{H}_5$ (3). Aufgrund der Massenspektren sind die Verbindungen in der Gasphase monomer. Es sind farblose Festkörper, die extrem hydrolyseempfindlich sind. Massenspektren, IR- und NMR-Daten werden mitgeteilt und diskutiert.

New Boron-Phosphorus Compounds

BCl_3 or $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ react under evolution of HCl with SPF_2NH_2 or $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH}_2$ to the compounds $(\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH})_3\text{B}$ (1), $(\text{SPF}_2\text{NH})_3\text{B}$ (2), and $(\text{SPF}_2\text{NH})_2\text{BC}_6\text{H}_5$ (3). On the basis of mass spectra the compounds are monomeric in the gas phase. They are colourless solids and are extremely sensitive to moisture. Mass spectra, i.r., and n.m.r. data are reported and discussed.

Kürzlich konnten wir am Beispiel von $\text{S}=\text{PCl}_2\text{N}=\text{PCl}_2\text{N}=\text{PCl}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ zeigen, daß diese Verbindung bei der Thermolyse unter Trimethylchlorsilan-Abspaltung zum cyclischen Phosphazenen



reagiert¹⁾. Sollte es gelingen, in die Phosphazenenkette anstelle eines Phosphoratoms ein Boratom einzuführen, so hätte man die Möglichkeit, Stickstoff-Phosphor-Bor-Heterocyclen herzustellen. Bisher sind nur sehr wenige Vertreter dieser Verbindungskategorie bekannt²⁻⁴⁾.

Hierzu haben wir die Phosphoramide SPF_2NH_2 oder $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH}_2$ in Methylenchlorid mit Bortrichlorid oder Phenylbordichlorid umgesetzt. Unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung entsteht mit BCl_3 bei Raumtemperatur stets die trisubstituierte Borverbindung, z. B. 1.

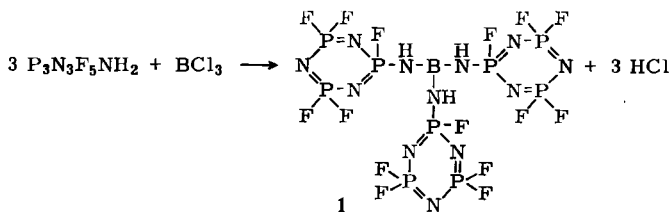
¹⁾ H. W. Roesky, Chem. Ber. 105, 1439 (1972).

²⁾ F. G. Sherif und C. Schmulbach, Inorg. Chem. 5, 322 (1966).

³⁾ A. Schmidpeter und R. Böhm, Angew. Chem. 77, 1038 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 990 (1965).

⁴⁾ M. Becke-Goehring und H. J. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 362, 51 (1968).

1 ist ein weißer Festkörper, der durch Sublimation im Ölpumpenvakuum und durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid gereinigt werden kann, Schmp. 84–86°. Das Massenspektrum beweist den monomolekularen Aufbau in der Gasphase. Neben dem Molekül-Ion m/e 746 (14%) werden folgende Fragment-Ionen beobachtet: m/e 501 (100%) $(P_3N_3F_5NH)_2B$, 434 (27%)?, 291 (21%)?, 274 (19%) $P_3N_3F_5NBF$, 255 (41%) $P_3N_3F_5NB$, 246 (46%) $P_3N_3F_5NH_2$. Daneben erhält man die üblichen Bruchstücke des $P_3N_3F_5$ -Ringes.



Im IR-Spektrum von 1 tritt erwartungsgemäß keine δNH_2 -Schwingung auf. Die NH-Valenzschwingung wird bei 3240/cm beobachtet.

(S=PF₂NH)₃B (2)

2, wie oben dargestellt, ist ein farbloser Festkörper, der bei 53–55° schmilzt und bereits bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum flüchtig ist. Die Verbindung konnte durch Elementaranalyse, NMR-, Massen- und IR-Spektren charakterisiert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum (CH₂Cl₂) ergibt lediglich ein breites Singulett bei $\delta_H - 7.4$ ppm. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum (CH₂Cl₂) tritt ein Doppeldublett auf, das durch Kopplung mit den ³¹P- und ¹H-Kernen zustandekommt, $\delta_F + 37.1$ ppm.

Die Kopplungskonstanten betragen $J_{F-P} = 1110$ und $J_{F-H} = 2.9$ Hz. Für SPF₂NH₂ findet man vergleichsweise $J_{F-P} = 1087$, $J_{F-H} = 2$ Hz und $\delta_F + 42.6$ ppm⁵⁾. Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplett durch Kopplung mit den ¹⁹F-Atomen. Jede Linie des Triplets ist durch Kopplung mit dem benachbarten Proton in ein Dublett aufgespalten: $J_{P-H} = 9$ Hz, $\delta_P - 56.3$ ppm.

Das Massenspektrum zeigt folgende Ionen:

m/e 359 (SPF₂NH)₃B (100%), 243 (SPF₂NH)₂B (16%), 242 SPF₂NHBNF₂PS (75%), 178 F₂PNHBNPF₂ (19%), 177 B(NPF₂)₂ (22%), 146 FBNHF₂PS (32%), 117 SPF₂NH₂ (84%) und Bruchstücke geringerer Masse.

Ein monomerer Aufbau für den Gaszustand ist auch für 2 durch das Massenspektrum gesichert. Der Molekülpeak tritt mit der höchsten relativen Intensität auf. Wie bei 1 wird auch hier das Amid zurückgebildet.

Das freie p-Elektronenpaar des Stickstoffs dient zur Auffüllung des unbesetzten p-Orbitals am Boratom. Dies wird durch folgende Beobachtungen gestützt: Im IR-Spektrum werden die PF- und P=S-Valenzschwingungen nach größeren Wellenzahlen im Vergleich zum SPF₂NH₂ verschoben. Die Bindungsverstärkung entsteht durch den Elektronenzug zum Boratom hin. Die geringere Elektronendichte an den Phosphor- und Fluoratomen macht sich auch durch die starke Verschiebung der

⁵⁾ H. W. Roësky, Chem. Ber. 101, 3679 (1968).

^{19}F - und ^{31}P -NMR-Signale nach niederen Feldstärken bemerkbar. Die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem p-Orbital des Boratoms ist erwartungsgemäß geringer als mit Substituenten mit +I-Effekt am Stickstoffatom. Versuchsweise ordnen wir deshalb die Bande bei 1222/cm der $\nu^{11}\text{B}-\text{N}$ -Schwingung zu. Durch die Mesomerie werden die drei Bor-Stickstoffbindungen gleichartig. Da die natürliche Isotopenzusammensetzung beim Bor 80% ^{11}B und 20% ^{10}B beträgt, ordnen wir die schwächere Absorption bei 1240/cm der $^{10}\text{B}-\text{N}$ -Valenzschwingung zu^{6,7)}. Die NH-Valenzschwingung tritt bei 3165/cm auf.

($\text{S}=\text{PF}_2\text{NH}$) $_2\text{BC}_6\text{H}_5$ (3)

Läßt man SPF_2NH_2 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ im Molverhältnis 2:1 in Methylenechlorid bei Raumtemperatur reagieren, so scheiden sich nach Abziehen des Lösungsmittels farblose Kristalle vom Schmp. 48–51° aus.

Das Massenspektrum ergibt den Molekülpeak bei m/e 320 mit der höchsten relativen Intensität von 100%. Größere Ionen konnten in der Gasphase nicht beobachtet werden. Das Spektrum ist außerordentlich reich an kleineren Bruchstücken, von denen besonders $\text{S}(\text{PF}_2\text{NH})_2\text{BC}_6\text{H}_5$, $(\text{SPF}_2\text{N})_2\text{BH}$, SPF_2NB und SPF_2NH_2 intensitätsstark auftreten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für apparative und finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Richtlinien zur Versuchsführung, verwendete Geräte, Meßtechnik und Meßstandards wurden kürzlich ausführlich beschrieben⁸⁾.

Die Ausgangsverbindungen SPF_2NH_2 ⁵⁾ und $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH}_2$ ⁹⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt. $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ ist ein handelsübliches Präparat¹⁰⁾.

Bor-tris[2.4.4.6.6-pentafluor-1.3.5.2.4.6-triazaphosphor(V)inyl-(2)-amid] (1) und *Bor-tris(difluorthiophosphorylamid)* (2): 0.1 Mol $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH}_2$ oder 0.1 Mol SPF_2NH_2 werden in 35 ccm CH_2Cl_2 gelöst, dann leitet man bei Raumtemp. langsam unter Rühren und trockner Stickstoffatmosphäre BCl_3 ein. Nach 12 Stdn. unterbricht man den BCl_3 -Strom, rührt weitere 8 Stdn. und zieht anschließend i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. das Lösungsmittel und die flüchtigen Produkte in eine Kondensationsfalle ab. Der Rückstand wird i. Ölpumpenvak. sublimiert. 1 wird zur weiteren Reinigung aus CH_2Cl_2 umkristallisiert.

1: Ausb. 25%, Schmp. 84–86°.

$\text{H}_3\text{BF}_{15}\text{N}_{12}\text{P}_9$ (745.65) Ber. H 0.41 B 1.45 N 22.54 P 37.38
Gef. H 0.43 B 1.54 N 22.1 P 36.8

^1H -NMR: δ_{H} –6.2 ppm. — ^{19}F -NMR: δ_{PF_2} -Teil 69.1, δ_{PF} -Teil +45.7 ppm.

- 6) H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1966.
7) H. J. Becher und S. Frick, Z. anorg. allg. Chem. **295**, 83 (1958).
8) H. W. Roesky, L. F. Grimm und E. Niecke, Z. anorg. allg. Chem. **385**, 102 (1971).
9) H. W. Roesky und E. Niecke, Inorg. nuclear Chem. Letters **4**, 463 (1968).
10) Fa. Ega, München.

IR: 3240 m, 1456 sst mit Sch bei 1475, 1327 m, 1276 sst, 1258 sst, 1225 m, 1210 st, 1188 m, 1022 s, 1015 s, 1003 s, 998 s, 974 s, 943 sst, 930 m, 915 m, 905 m, 860 m, 842 st, 827 sst, 735 s, 720 s, 662 m, 600 m, 590 m, 522 m, 508 s, 495 m, 470 m, 463 m, 450 m, 447 m, 432/cm s.

2: Ausb. 18 %, Schmp. 53—55°.

$\text{H}_3\text{BF}_6\text{N}_3\text{P}_3\text{S}_3$ (358.95) Ber. H 0.84 N 11.71 S 26.80 Gef. H 0.95 N 11.8 S 26.3

IR: 3165 sst, 1372 s, 1240 s, 1222 st, 1022 s, 965 sst, 910 sst, 898 sst, 670 sst, 530 m, 408 m, 365/cm st.

Phenylbor-bis(difluorthiophosphorylamid) (3): Zu 0.2 Mol SPF_2NH_2 in 50 ccm CH_2Cl_2 läßt man unter starkem Rühren langsam 0.1 Mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$ tropfen. Anschließend wird 16 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und die entstandene Trübung abfiltriert. Lösungsmittel und flüchtige Produkte werden i. Vak. abgezogen. Aus dem Rückstand scheiden sich beim Stehenlassen farblose Kristalle ab. Ausb. 43 %, Schmp. 48—51°.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{BF}_4\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$ (320.03) Ber. C 22.52 H 2.21 F 23.75 P 19.36 S 20.04
Gef. C 22.6 H 2.2 F 23.9 P 19.2 S 20.1

$^1\text{H-NMR}$: δ_{NH} —6.75, $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ —7.75 ppm. — $^{19}\text{F-NMR}$ (CH_2Cl_2): δ_{F} +37.1 ppm, $J_{\text{F-P}}$ = 1117 Hz.

IR: \approx 3210 sst, 2950 st, 2920 sst, 2845 m, 1600 m, 1492 s, 1433 sst, 1400 sst, 1385 sst, 1347 s, 1288 s, 1268 sst, 1215 s, 1196 m, 1150 s, 1088 sst, 1028 m, 998 m, 964 sst, 904 sst, 885 sst, 745 st, 725 st, 695 sst, 670 m, 646 m, 615 s, 452 m, 430 s, 405 st, 390/cm m.

[25/72]