

Herbert W. Roesky

## Neuartige Bor-Phosphor-Verbindungen

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

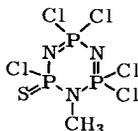
(Eingegangen am 24. Januar 1972)

$\text{BCl}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  reagieren unter HCl-Abspaltung mit  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$  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

$\text{BCl}_3$  or  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  react under evolution of HCl with  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$  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



reagiert<sup>1)</sup>. 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 Verbindungsklasse bekannt<sup>2-4)</sup>.

Hierzu haben wir die Phosphoramide  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$  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  $\text{BCl}_3$  bei Raumtemperatur stets die trisubstituierte Borverbindung, z. B. 1.

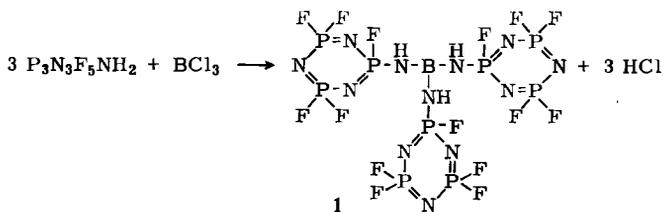
<sup>1)</sup> H. W. Roesky, Chem. Ber. 105, 1439 (1972).

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

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

<sup>4)</sup> 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  $\delta NH_2$ -Schwingung auf. Die NH-Valenzschwingung wird bei 3240/cm beobachtet.

### (S=PF<sub>2</sub>NH)<sub>3</sub>B (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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ergibt lediglich ein breites Singulett bei  $\delta_H - 7.4$  ppm. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) tritt ein Doppeldublett auf, das durch Kopplung mit den <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-Kernen zustandekommt,  $\delta_F + 37.1$  ppm.

Die Kopplungskonstanten betragen  $J_{F-P} = 1110$  und  $J_{F-H} = 2.9$  Hz. Für SPF<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> findet man vergleichsweise  $J_{F-P} = 1087$ ,  $J_{F-H} = 2$  Hz und  $\delta_F + 42.6$  ppm<sup>5)</sup>. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Triplett durch Kopplung mit den <sup>19</sup>F-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 (SPF<sub>2</sub>NH)<sub>3</sub>B (100%), 243 (SPF<sub>2</sub>NH)<sub>2</sub>B (16%), 242 SPF<sub>2</sub>NHBNF<sub>2</sub>PS (75%), 178 F<sub>2</sub>PNHBNPF<sub>2</sub> (19%), 177 B(NPF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (22%), 146 FBNHF<sub>2</sub>PS (32%), 117 SPF<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (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 SPF<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 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

<sup>5)</sup> H. W. Roësky, Chem. Ber. 101, 3679 (1968).

$^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -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%  $^{11}\text{B}$  und 20%  $^{10}\text{B}$  beträgt, ordnen wir die schwächere Absorption bei 1240/cm der  $^{10}\text{B}-\text{N}$ -Valenzschwingung zu<sup>6,7)</sup>. 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  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  im Molverhältnis 2:1 in Methylenchlorid 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  $\text{S}(\text{PF}_2\text{NH})_2\text{BC}_6\text{H}_5$ ,  $(\text{SPF}_2\text{N})_2\text{BH}$ ,  $\text{SPF}_2\text{NB}$  und  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$  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 beschrieben<sup>8)</sup>.

Die Ausgangsverbindungen  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$ <sup>5)</sup> und  $\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_5\text{NH}_2$ <sup>9)</sup> wurden nach Literaturangaben hergestellt.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$  ist ein handelsübliches Präparat<sup>10)</sup>.

*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  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$  werden in 35 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, dann leitet man bei Raumtemp. langsam unter Rühren und trockner Stickstoffatmosphäre  $\text{BCl}_3$  ein. Nach 12 Stdn. unterbricht man den  $\text{BCl}_3$ -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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta_{\text{H}}$  –6.2 ppm. —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta_{\text{PF}_2}$ -Teil 69.1,  $\delta_{\text{PF}}$ -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  $\text{SPF}_2\text{NH}_2$  in 50 ccm  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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

$^1\text{H-NMR}$ :  $\delta_{\text{NH}}$  —6.75,  $\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$  —7.75 ppm. —  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta_{\text{F}}$  +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]