

Werner Becker und Heinrich Nöth

Beiträge zur Chemie des Bors, LVII¹⁾

Monomere Phosphino-, Arsino- und Stibinoborane²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. Februar 1972)

Die Umsetzung von Dialkylaminoborhalogeniden mit $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$, $\text{LiAs}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bzw. $\text{LiSb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ liefert die folgenden monomeren Boran-Derivate: $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sowie $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$. Ihre NMR-Spektren sowie jene von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ werden diskutiert.

Contributions to the Chemistry of Boron, LVII¹⁾

Monomeric Phosphino-, Arsino- and Stibinoboranes

The reactions of (dialkylamino)haloboranes with $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2$, $\text{LiAs}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, or $\text{LiSb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ yield the following monomeric borane derivatives: $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, and $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$. Their n.m.r. spectra as well as those of $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ are discussed.

Nach Untersuchungen von *Coates* und *Livingstone*³⁾ einerseits und von *Burg* et al.^{4–6)} andererseits nimmt die Tendenz zur Oligomerisierung von den Phosphinoboranen zu den Stibinoboranen hin ab. So sind z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ ^{6,7)} und $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{BH}_2$ ⁵⁾ trimer, $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{BH}_2$ ⁶⁾ bevorzugt im Vergleich zum trimeren den tetrameren Zustand, während $\text{H}_2\text{Sb}-\text{B}(\text{CH}_3)_2$ monomer ist⁴⁾. Phenylgruppen am Phosphor oder Arsen hindern bei Phenylboranderivaten allem Anschein nach die Oligomerisation, denn $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ³⁾ werden als monomer beschrieben. Besonders wirksam unterdrückt die Dialkylamino-gruppe am Bor die Polymerisation von Phosphinoboranen, und zwar sind sowohl $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{B}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ⁸⁾ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{B}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ ⁹⁾ als auch $\text{R}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{B}-$

1) LVI. Mitteil.: *H. Nöth, W. Regnet, H. Rihl und R. Standfest*, Chem. Ber. 104, 722 (1971).

2) Teil der Diplomarbeit *W. Becker*, Univ. Marburg 1968.

3) *G. E. Coates* und *J. G. Livingstone*, J. chem. Soc. [London] 1961, 1000, 5053.

4) *A. B. Burg* und *R. I. Wagner*, J. Amer. chem. Soc. 75, 3872 (1953).

5) *F. G. A. Stone* und *A. B. Burg*, J. Amer. chem. Soc. 76, 386 (1954).

6) *A. B. Burg* und *L. R. Grant*, J. Amer. chem. Soc. 81, 1 (1959).

7) *R. I. Wagner* und *F. F. Caserio*, J. inorg. nuclear Chem. 11, 259 (1959).

8) *H. Nöth* und *W. Schräge*, Chem. Ber. 97, 2218 (1964).

9) *H. Nöth* und *W. Schräge*, Chem. Ber. 97, 2374 (1964).

$P(C_2H_5)_2$ ⁹⁾ monomer im Gegensatz zu dem dimeren $B[P(C_2H_5)_2]_3$ ¹⁰⁾. Hieraus folgt, daß weniger der Raumbedarf der R_2N -Gruppe als vielmehr ihr elektronischer Effekt, der sich im Aufbau einer $B-N-\pi$ -Bindung äußert und damit zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Boratom führt, die Oligomerisationstendenz unterdrückt. Hinzu kommt eine Stabilisierungswirkung der BN -Bindung, die etwa den Aufbau von Borverbindungen mit $B-Si$ -¹¹⁾, $B-Ge$ -¹²⁾, $B-Sn$ -¹³⁾ oder $B-M$ -Bindungen ($M =$ Übergangsmetall)¹⁴⁾ erlaubt. Aus diesen Befunden folgt, daß die R_2N -Gruppe auch monomere Arsinoborane sowie Stibinoborane stabilisieren sollte.

Synthese

Von den verschiedenen Methoden, die für eine Darstellung von Phosphino-, Arsin- und Stibinoboranen in Frage kamen, wählten wir die Umsetzung von Dialkylaminoborhalogeniden mit $LiER_2$ ($E = P, As, Sb$), die sich bei den Dialkylamino-diäthylphosphino-boranen bewährt hatte^{8,9)}. Auf Grund der früher erzielten Ergebnisse erwarteten wir als Produkt der Reaktion (1) monomeres Bis(dimethylamino)-dimethylphosphino-boran (1). Obschon Reaktion erfolgte, gelang weder eine vollständige Umsetzung noch die Reindarstellung von 1. Die Variation der Lösungsmittel (Äther, n-Hexan, Tetrahydrofuran, Benzol) und der Reaktionsbedingungen (6–14 Stdn., 20–80°) erbrachte keine Verbesserung der Ergebnisse. Bis(dimethylamino)-borchlorid besitzt demnach gegenüber $LiP(CH_3)_2$ eine geringere Reaktivität als gegenüber $LiP(C_2H_5)_2$.

1 fiel nur im Gemisch mit $B[N(CH_3)_2]_3$ an, obschon sich letzteres auf Grund seines niedrigeren Siedepunkts leicht vollständig abtrennen lassen müßte. Dies gelingt, wenn das an 1 reiche Produkt nach längerem Aufbewahren wieder fraktioniert destilliert wird. Danach erfolgt zumindest bei erhöhter Temperatur eine Ligandenumordnung von 1 unter Bildung von $B[N(CH_3)_2]_3$. Als nichtflüchtiges weiteres Produkt des Ligandenaustausches resultiert wahrscheinlich $[B(P(CH_3)_2)_3]_n$, denn ein $(CH_3)_2NB[P(CH_3)_2]_2$ sollte ebenfalls leicht destillierbar sein. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu jenem von $[(CH_3)_2N]_2B-P(C_2H_5)_2$ ⁸⁾, das keine Anzeichen eines Substituentenaustausches erkennen läßt, wahrscheinlich eine Folge der größeren R_2P -Gruppe.

Bis(dimethylamino)-diäthylarsino-boran (2) isolierten wir in 71 proz. Ausbeute gemäß (2) bei der Einwirkung von Bis(dimethylamino)-borchlorid auf $LiAs(C_2H_5)_2$ als wasserklare Flüssigkeit.

Obwohl $[(CH_3)_2N]_2BCl$ in Äther auch mit $LiSb(C_2H_5)_2$ relativ rasch im Sinne von Gleichung (3) zu Bis(dimethylamino)-diäthylstibino-boran (3) reagiert*), gelang die

*) In Tetrahydrofuran als Lösungsmittel wurde kein 3 erhalten. Hier hat die Ätherspaltung augenscheinlich Vorrang vor der Umsetzung nach (3). Außerdem ist $LiCl$ in Tetrahydrofuran löslich, während die Unlöslichkeit von $LiCl$ in Äther die Reaktion begünstigt.

10) G. Fritz und F. Pfannerer, Z. anorg. allg. Chem. **373**, 30 (1970).

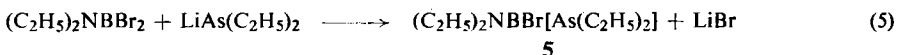
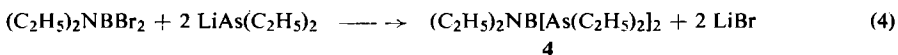
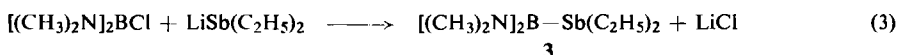
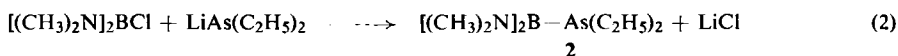
11) H. Nöth und G. Höllerer, Chem. Ber. **99**, 2197 (1966).

12) E. Amberger und R. Römer, Z. Naturforsch. **23b**, 559 (1958).

13) H. Nöth und K. H. Hermansdörfer, Angew. Chem. **76**, 377 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 377 (1964).

14) H. Nöth und G. Schmid, Allg. prakt. Chemie [Wien] **17**, 610 (1966).

Abtrennung von in Nebenreaktionen entstandenen Äthylantimonverbindungen nicht. NMR-Daten zufolge enthielt das Rohprodukt $\sim 70\%$ **3** neben $B[N(CH_3)_2]_3$ und $Sb_2(C_2H_5)_4$. Die destillative Aufarbeitung führte selbst im Hochvakuum zur Zersetzung unter Sb-Abscheidung.



Lithiumdiäthylphosphid und Diäthylaminobordichlorid setzten sich in Äther zu flüssigem, monomerem, gelbem Diäthylamino-bis(diäthylphosphino)-boran in sehr guter Ausbeute um⁹⁾. Im Gegensatz dazu beobachteten wir eine vergleichsweise träge Reaktion zwischen Diäthylaminobordibromid und Lithiumdiäthylarsenid nach (4). Hierfür spricht die nur 21 proz. Ausbeute an **4**. Als Hauptprodukt bildete sich **5**, das nach (5) entstanden sein dürfte und das als Zwischenprodukt der **4**-Synthese anzusehen ist. Wegen der geringen thermischen Stabilität von **3** unternahmen wir keine Versuche zum Aufbau von $(C_2H_5)_2NB[Sb(C_2H_5)_2]_2$ aus $LiSb(C_2H_5)_2$ und $(C_2H_5)_2NBBr_2$.

Eigenschaften

Die Verbindungen **1–5** zeichnen sich durch außerordentlich große Hydrolyse- und Oxydationsempfindlichkeit aus. Diese steht im Gegensatz zu der beachtlichen Stabilität oligomerer Phosphino- und Arsinoborane¹⁵⁾ und charakterisiert sie bereits dadurch als Monomere. Bestätigt wird diese Annahme durch kryoskopische Molmassebestimmungen in Benzol sowie durch die Ergebnisse der ¹¹B-Kernresonanzspektroskopie (s. unten).

Auf die Disproportionierung von **1** in $B[N(CH_3)_2]_3$ und noch nicht identifizierte Dimethylphosphinoborane wurde bereits hingewiesen; ob die Zersetzung nur thermisch bedingt ist oder ob sie durch anwesende Reaktionsprodukte katalysiert wird, ließ sich nicht überprüfen. Weder $[(CH_3)_2N]_2BP(C_2H_5)_2$ noch $(C_2H_5)_2NB[P(C_2H_5)_2]_2$ zeigte Neigung zum Ligandenaustausch, und gleiches gilt auch für die Arsinoborane **2** und **4**. Das Stibinoboran **3** zersetzte sich allerdings bereits rasch um 0°: unter Abscheidung roter Produkte entstand ein schwarzer Antimonspiegel. Ebenso wie bei **1** ist aber auch hier nicht auszuschließen, daß die reine Verbindung **3** thermisch stabiler

¹⁵⁾ R. J. Brotherton, Organoboron Chemistry, Vol. 2; Herausgeber H. Steinberg und R. J. Brotherton, J. Wiley & Sons, New York 1966.

als das untersuchte Produkt ist. Den Protonenresonanzspektren zufolge bildete sich sowohl bei der Umsetzung nach (3) als auch bei der Zersetzung von **3** Tetraäthyl-distiban.

Monomere Phosphino- und Arsinoborane eignen sich als Liganden. Über *cis*-(C₂H₅)₂NB[P(C₂H₅)₂]₂M(CO)₄ (M = Cr, Mo, W) und [(CH₃)₂N]₂BP(C₂H₅)₂·Ni(CO)₃ sowie über damit verbundene Probleme der Metall-Bor-Wechselwirkung in diesen und anderen Koordinationsverbindungen berichten wir an anderer Stelle¹⁶.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Die an ~10proz. Benzollösungen ermittelten chemischen Verschiebungen δ¹¹B finden sich in Tab. 1. Die Werte belegen eindeutig den monomeren Charakter der untersuchten Boranderivate, denn es fanden sich keine Signale, die eine Verbindung mit vierbindigem Boratom angezeigt hätten.

Tab. 1. δ¹¹B-Werte (bezogen auf BF₃·O(C₂H₅)₂ extern) einiger Dialkylphosphino-, -arsino- und -stibinoborane

		δ ¹¹ B [ppm]	Signalart	J _{BP} [Hz]
[(CH ₃) ₂ N] ₂ B—P(CH ₃) ₂	1	—36.6	Dublett	50
[(CH ₃) ₂ N] ₂ B—P(C ₂ H ₅) ₂	6	—36.4	Dublett	48
[(CH ₃) ₂ N] ₂ B—As(C ₂ H ₅) ₂	2	—38.0	Singulett	—
[(CH ₃) ₂ N] ₂ B—Sb(C ₂ H ₅) ₂	3	—39.3	Singulett	—
(C ₂ H ₅) ₂ NB[P(C ₂ H ₅) ₂] ₂	7	—50.9	sehr breit	—
(C ₂ H ₅) ₂ NB[As(C ₂ H ₅) ₂] ₂	4	—55.5	Singulett	—

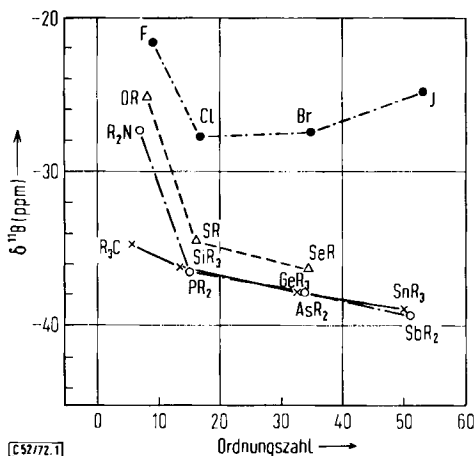
Eine Bor-Phosphor-Spin-Spin-Kopplung beobachteten wir nur bei den Monophosphinoboranen **1** und **6**, während bei dem Diphosphinoboran **7** an Stelle eines Triplettts nur ein breites Signal, das eine B—P-Kopplung vermuten läßt, auftrat. Die relativ kleine Kopplungskonstante J_{BP} von 50 Hz weist auf einen vergleichsweise geringen s-Anteil in der B—P-Bindung hin. Bei Phosphin-Boran-Addukten R₃P·BX₃ wächst J_{BP} bis zum fünffachen des bei **1** und **6** gemessenen Wertes an¹⁷.

Weitere Informationen liefern die aufgeführten Meßergebnisse erst durch Vergleich mit anderen Dialkylamino- und Bis(dialkylamino)-boranen. Abbild. 1 zeigt die Beziehung zwischen δ¹¹B und X für die Reihe [(CH₃)₂N]₂BX, Abbild. 2 analog für (C₂H₅)₂NB₂ auf.

Innerhalb der Reihe der Bis(dimethylamino)-borane findet man für Elemente X aus der 5. Hauptgruppe ein starkes Absinken der Abschirmung des Boratoms beim Ersatz von N gegen P. Danach folgt eine monotone, geringfügigere Abnahme, wenn man innerhalb der Gruppe zu schwereren Elementen übergeht. Analoges gilt auch für den Ersatz von OR gegen SR und von F gegen Cl, nicht hingegen für C(CH₃)₃ gegen Si(CH₃)₃. Dieser Gang wird verständlich dadurch, daß nur die Elemente der 1. Achterperiode, die über freie Elektronenpaare verfügen, zur Ausbildung starker π-Bindungs-

¹⁶ K. Margiolis und H. Nöth, unveröffentlichte Untersuchungen; Diplomarbeit K. Margiolis, Univ. Marburg 1969.

¹⁷ Unveröffentlichte Untersuchungen von H. B. Kuhnhen, K. Maier, H. Nöth, H. Schäfer und W. Petz.



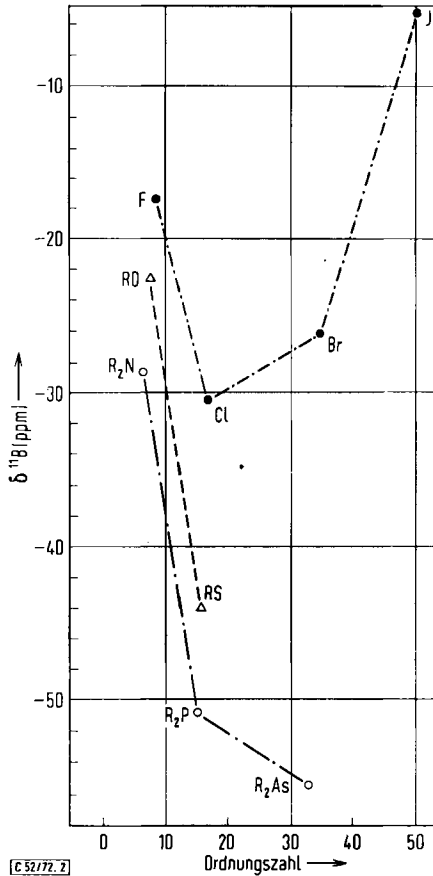
Abbild. 1. $\delta^{11}\text{B}$ -Werte (bezogen auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ extern) von Bis(dimethylamino)-boranen $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BX}$ in Abhängigkeit von der Ordnungszahl von X

anteile mit dem Boratom fähig sind und dadurch zu einer erhöhten Abschirmung des Boratoms beitragen¹⁸⁾. Zwar diskutiert man auch für die B—Cl¹⁹⁾ und B—S-Bindung²⁰⁾ Mehrfachbindungsanteile, und zum Teil liegen hierfür Hinweise auf Grund physikalischer Untersuchungen vor, jedoch sind diese sicher gering, wenn das B-Atom, wie in den hier betrachteten Verbindungsreihen, auch an N-Atome gebunden ist. Nach den von Nöth und Vahrenkamp aufgestellten Regeln¹⁸⁾ für die chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ in Boranderivaten gilt in 1. Näherung, daß die Abschirmbeiträge der Substituenten additiv sind und der π -Bindungsbeitrag zur Abschirmung beträchtlich ist. Der Ersatz einer R_2N -Gruppe gegen eine R_2P -Gruppe sollte, wenn der π -Bindungsbeitrag und Nachbargruppeneffekt der R_2P -Gruppe klein ist, zu einem beträchtlichen Abschirmungsverlust führen, im Einklang mit den Meßergebnissen. Der relativ geringfügige weitere Abschirmungsverlust, den Verbindungen mit $\text{X} = \text{AsR}_2$ und SbR_2 erleiden, läuft entgegengesetzt zur Elektronegativität. Für den beobachteten Gang könnte man eine Reihe von Argumenten, wie Bindungswinkel am Atom X, s-Beitrag zur B—X-Bindung etc. anführen, die beim gegenwärtigen Stand der Untersuchung jedoch nur spekulativ wären. Dies erhellt schon daraus, daß auch in der Reihe der Bis(dimethylamino)-borane mit $\text{X} = \text{CR}_3$, SiR_3 , GeR_3 , SnR_3 die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte negativer werden, wobei, wie Abbild. 1 lehrt, die Kurve fast parallel zu jener mit $\text{X} = \text{PR}_2$, AsR_2 , SbR_2 verläuft. Die Reihe mit $\text{X} = \text{OR}$, SR , SeR leitet über zu den Bis(dimethylamino)-borhalogeniden, bei denen die von Cl über Br zum J beachtlich ansteigende Nachbargruppen-Anisotropie den Gang der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte bestimmt und die beachtliche Hochfeldverschiebung des ^{11}B -Signals von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BJ}$ bewirkt. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich auch für die Reihe der Diäthylamino-

¹⁸⁾ H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **99**, 1049 (1966).

¹⁹⁾ M. F. Lappert, M. R. Litzow, J. B. Pedley, P. N. K. Riley und A. Tweedale, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 3105; W. Sawodny, A. Fadini und K. Ballein, Spectrochim. Acta [London] **21**, 995 (1965).

²⁰⁾ W. Siebert, E. Gast und M. Schmidt, J. organomet. Chem. **23**, 329 (1970).



Abbild. 2. $\delta^{11}\text{B}$ -Werte (bezogen auf $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ extern) von Diäthylaminoboranen $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NBX}_2$ in Abhängigkeit von der Ordnungszahl von X

borane, obschon diese weit unvollständiger bezüglich einer Variation von X ist. Wie Abbild. 2 zeigt, ähnelt der Kurvenverlauf für X = Halogen jenem der $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BHal}$ -Verbindungen, nur daß der Nachbargruppen-Anisotropieeffekt von zwei Halogenatomen eine stärkere Verschiebung des ^{11}B -NMR-Signals zu hohem Feld verursacht.

Die beachtliche Verschiebung des ^{11}B -Signals zu niedrigerem Feld bei dem Verbindungspaar $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}(\text{OCH}_3)_2$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}(\text{SCH}_3)_2$ belegt den Verlust an π -Bindungsbeitrag und zeigt gleichzeitig den geringen Anisotropieeffekt der SR-Gruppe auf. Bei noch niedrigerem Feld liegt das Resonanzsignal von $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NB}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, und der Abschirmungsverlust in der Reihe X = NR_2 , PR_2 , AsR_2 ist mit $\Delta\delta^{11}\text{B} = 23.4$ bzw. 4.6 ppm größer als in der Reihe $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BX}$ für gleiche X-Gruppen ($\Delta\delta^{11}\text{B} = 9.1$ bzw. 1.5 ppm).

Die Bis(dimethylamino)-borane **1**, **2**, **3** und $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (**6**) zeigen im Protonenresonanzspektrum alle nur ein scharfes $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Singulett, d. h. in den Phosphinoboranen findet sich keine HCNBP-Kopplung. Die durch Variation der Substi-

Tab. 2. Protonenresonanzspektren der Aminoborane $(R_2N)_{3-n}B(ER_2)_n$ (Standard i TMS)

Verbindung	NCH ₃	NCH ₂ CH ₃	δ^1H (ppm)		ECH ₂ CH ₃	ECH ₂ CH ₃	ECH ₂ CH ₃	NCH ₂ CH ₃	J [Hz]	
			NCH ₂ CH ₃	ECH ₃					NCH ₂ CH ₃	ECH ₃ ECH ₂ CH ₃
1 [(CH ₃) ₂ N] ₂ B-P(CH ₃) ₂	-2.64 S	-	-	-1.19	-	-	-	-	-	1.2
6 [(CH ₃) ₂ N] ₂ B-P(C ₂ H ₅) ₂	-2.68 S	-	-	-	-0.96	bis	-1.26 ^{a)} M	-	-	-
2 [(CH ₃) ₂ N] ₂ B-As(C ₂ H ₅) ₂	-2.71 S	-	-	-	-1.23	Q	-1.64 T	-	-	8.0
3 [(CH ₃) ₂ N] ₂ B-Sb(C ₂ H ₅) ₂	-2.68 S	-	-	-	-0.8	bis	-1.8 ^{b)} M	-	-	-
7 (C ₂ H ₅) ₂ NB[P(C ₂ H ₅) ₂] ₂	-	-3.43 Q	-1.20 T	-	-0.95	bis	-1.25 ^{a)} M	-	7.5	-
4 (C ₂ H ₅) ₂ NB[As(C ₂ H ₅) ₂] ₂	-	-3.35 Q	-1.23 T	-	-1.72	Q	-1.01 T	-	7.5	7.0

a) Bereichsangebe des Multiplikts.

b) Bereichsangebe der Signale verschiedener Sb(C₂H₅)₂-Gruppierungen; es war nicht möglich, durch Eliminieren der Sb₂(C₂H₅)₄-Signale die der Verbindung [(C₂H₅)₂N]₂B-Sb(C₂H₅)₂ einwandfrei zuzuordnen.

S = Singulett, T = Triplett, Q = Quartett, M = Multipllett

tuenten X bewirkte chemische Verschiebung (vgl. Tab. 2) δ NCH₃ ist nur gering: sie ändert sich gemäß $\text{NR}_2 > \text{PR}_2 > \text{AsR}_2 \sim \text{SbR}_2$, d. h. bis zur Arsino-Verbindung geht der Abschirmungsverlust für diese Protonen parallel zu jenem des Bors. Wiederum ist der Abfall von $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ zu $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BPR}_2$ besonders drastisch. Als Ursache kann die Erhöhung der BN-Bindungsordnung beim Übergang vom Tris(amino)-boran zu einem Bis(amino)-boran angesehen werden, die eine Positivierung der N-Atome und eine Erhöhung ihrer Elektronegativität bewirkt und sich in einer Verschiebung des Protonensignals zu niederem Feld ausdrückt. Dem Gang innerhalb der Reihe P, As, Sb messen wir keine besondere Bedeutung bei.

In der Reihe der Diäthylaminoborane wird die Lage des Methylen-Quartettssignals der $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -Gruppe wesentlich stärker vom Substituenten beeinflusst als das Triplett der Methylprotonen. Aus den oben bereits diskutierten Gründen erfolgt eine starke Niedrigfeldverschiebung der CH₂-Protonen-Signale beim Ersatz zweier $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}$ -Gruppen in $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ gegen den R₂P-Rest, und nahezu Gleiches trifft auch für die Reihe der Arsinoborane zu.

Die Diäthylarsinoborane **2** und **4** weisen beide gut aufgelöste Quartett-Triplett-Signale für die CH₃CH₂As-Gruppe auf, während die komplizierte Multipletstruktur der Diäthylphosphinoborane keiner Spin-Spin-Wechselwirkung 1. Ordnung entspricht. Die mit 1.2 Hz sehr kleine Kopplungskonstante J_{PCH} von **1** belegt einen sehr kleinen s-Anteil in der Bindung der Methylgruppe, ebenso wie J_{BP} für einen hohen p-Anteil in dieser Bindung spricht. Dem freien Elektronenpaar am P-Atom sollte somit weitgehend s-Charakter zukommen.

Die experimentellen Untersuchungen wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg durchgeführt. Frau *H. Schell* und Herrn *F. Geyer* danken wir für die Mithilfe bei den spektroskopischen Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Das Arbeiten mit den nachstehend beschriebenen Verbindungen erforderte rigorosen Sauerstoff- und Feuchtigkeitsschluss. Alle Versuche und Messungen erfolgten daher in sauerstofffreier N₂-Atmosphäre. Molmassen wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt. Kernresonanzspektren fertigte ein Varian HA-100-NMR-Spektrometer bei 100 MHz für ¹H-Kerne (gegen iTMS) bzw. 32.1 MHz für ¹¹B-Kerne (gegen BF₃·O(C₂H₅)₂ extern). IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-225-Gitterspektrographen aufgenommen. Das mikroanalytische Labor A. Bernhardt, Mülheim/Ruhr, liefert die C-, H-, P- und As-Werte. N wurde nach *Kjeldahl* bestimmt.

*Bis(dimethylamino)-borchlorid*²¹⁾, Sdp.₂₀ 50°, und *Diäthylaminoborbromid*²²⁾, Sdp.₁₂ 66°, resultierten beim Komproportionieren von $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ mit BCl_3 bzw. $\text{B}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$ mit BBr_3 . *Dimethylphosphin* wurde aus *Tetramethyldiphosphindisulfid* durch LiAlH_4 -Reduktion in 63proz. Ausb. erhalten²³⁾, *Diäthylphosphin* in 70proz. Ausb. nach demselben Verfahren²⁴⁾. Äthylieren von *Diäthylaminodichlorarsin* mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ führte zu *Diäthylamino-diäthyl-*

²¹⁾ *H. Nöth* und *S. Lukas*, Chem. Ber. **95**, 1510 (1962).

²²⁾ *R. C. Osthoff* und *C. A. Brown*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2378 (1952).

²³⁾ *K. Issleib* und *A. Tzschach*, Chem. Ber. **93**, 1852 (1960).

²⁴⁾ *K. Issleib* und *A. Tzschach*, Chem. Ber. **92**, 704 (1959).

arsin, dessen As-N-Spaltung mit *HCl* Diäthylchlorarsin lieferte. Seine Hydrierung mit LiAlH_4 -Überschuß erbrachte 82% an $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsH}$ vom Sdp. 101–104°²⁵⁾. Lithiumdiäthylstibid war Endprodukt des Weges Triäthylstibin \rightarrow Triäthylstibindibromid (83%) \rightarrow Diäthylbromstibin (64%, Sdp.₂₇ 93–95°) \rightarrow Diäthylstibin (95%). Es wurde als Dioxanat gefällt und in 72proz. Ausb., bezogen auf eingesetztes $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SbBr}$, isoliert²⁶⁾.

Bis(dimethylamino)-diäthylphosphino-boran (6) (Sdp.₅₃ 135°, 77.5%) und Diäthylamino-bis-(diäthylphosphino)-boran (7) entstanden bei der Umsetzung von $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit den entsprechenden Aminoborchloriden in Äther^{8,9)}.

Versuche zur Darstellung von Bis(dimethylamino)-dimethylphosphino-boran (1): 14.2 g (0.22 Mol) Dimethylphosphin wurden mit 50 ccm Äther verdünnt und in der Kälte mit 37.2 ccm einer 2.37 *m* LiC_4H_9 -Lösung in *n*-Hexan umgesetzt. Nach Auftauen auf Raumtemp. isolierte man nach 2 Stdn. 20.0 g (0.198 Mol) $\text{LiP}(\text{CH}_3)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Nach Suspendieren dieses Lithiumphosphids in 30 ccm Äther tropfte man bei –35° unter kräftigem Rühren 25.4 g (0.19 Mol) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ hinzu, erwärmte danach auf Raumtemp. und rührte noch 14 Stdn. Das weiße Festprodukt wurde mittels einer G_3 -Fritte abgetrennt, der Äther i. Vak. verjagt und der flüssige Rückstand destilliert. Bis 69°/12 Torr gingen 12 g einer Flüssigkeit über, die gemäß ¹H-NMR-Spektrum zu ~95% aus $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ und 5% aus $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ bestand. Weitere 5 g einer farblosen Flüssigkeit destillierten bis 100°/41 Torr. Deren fraktionierte Destillation über eine 40-cm-Teflon-Drehbandkolonne (Fa. O. Fritz, Hofheim/Taunus) erbrachte 3.6 g reines $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, Sdp.₂₃ 52–53°, und 0.8 g Produkt, Sdp.₂₃ 85° bzw. Sdp.₁₈ 78°, das 1 enthielt. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum lag ein Gemisch von ~40% 1 neben ~60% $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ vor. Die Elementaranalyse erbrachte folgende Werte: C 49.9, H 14.2, N 18.6, P 7.7 [Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{BN}_2\text{P}$ (160.0): C 45.03, H 11.34, N 17.51, P 19.36; für $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{BN}_3$ (143.1): C 50.37, H 12.68, N 29.38]. Nur der P-Wert bestätigte somit die NMR-Analyse. Sowohl bezüglich des Umsatzes als auch an Produktqualität ergab sich keine Verbesserung bei folgenden Bedingungen: a) 14 Stdn. in *n*-Hexan bei Raumtemp., b) 10 Stdn. Rückflußkochen in *n*-Hexan, c) 14 Stdn. in Tetrahydrofuran bei Raumtemp. oder bei 6stdg. Rückflußkochen, d) 14 Stdn. in Benzol bei 25°, e) 6 Stdn. in Benzol bei Rückflußbedingungen.

Bis(dimethylamino)-diäthylarsino-boran (2): Eine Lösung von 10.0 g (0.075 Mol) Diäthylarsin und 60 ccm Äther wurde durch Zutropfen von 32.4 ccm einer 2.35 *m* Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan zu $\text{LiAs}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, das dabei ausfiel, umgesetzt. Die auf –15° abgekühlte, kräftig gerührte Suspension versetzte man innerhalb von 15 Min. mit 10.0 g (0.075 Mol) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$ und filtrierte nach 4 Stdn. vom gebildeten LiCl (2.9 g, 93%) ab. Nach Verjagen der Lösungsmittel vom Filtrat destillierte 2 bei 90–91°/7 Torr als farblose Flüssigkeit, Ausb. 12.2 g (71%).

$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{AsBN}_2$ (232.0) Ber. C 41.41 H 9.56 As 32.29 N 12.08

Gef. C 43.30 H 9.60 As 30.3 N 12.4 Mol.-Gew. 214.7, 223.3

Bis(dimethylamino)-diäthylstibino-boran (3): Zu einer feinteiligen Suspension von 10.0 g (36.3 mMol) $\text{LiSb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ in 150 ccm Äther tropften innerhalb von 10 Min. bei –10° 4.8 g (35.8 mMol) $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BCl}$. Danach wurde 16 Stdn. unter Lichtausschluß gerührt. Die zunächst gelbe Suspension ging dabei in eine weiße über. Abgefrittet wurden 1.48 g (97.5%) LiCl . Äther und Dioxan entfernte man durch Abpumpen bei 0° i. Hochvak. Dabei verblieb ein nichtflüchtiger, orangefarbener Rückstand (7.8 g), der gemäß ¹H-NMR-Spektren neben $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ und $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ~60% 3 enthielt. Die fraktionierte Destillation

²⁵⁾ A. Tzschach und W. Lange, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 280 (1964).

²⁶⁾ K. Issleib und B. Hamann, Z. anorg. allg. Chem. **339**, 289 (1965).

und Kondensation bei 10^{-2} Torr erbrachte nur $B[N(CH_3)_2]_3$. Oberhalb von 0° zersetzte sich das Produkt — im Gegensatz zur Lösung — relativ rasch über rote Abscheidungen unter Bildung eines schwarzen Antimonspiegels.

Diäthylamino-bis(diäthylarsino)-boran (4) und Diäthylamino-diäthylarsino-brom-boran (5): 12.0 g (0.09 Mol) *Diäthylarsin* in 80 ccm Äther wurden mit 90 mMol LiC_4H_9 in n-Hexan zu $LiAs(C_2H_5)_2$ umgesetzt. In die Ätherlösung von $LiAs(C_2H_5)_2$ tropfte man bei -75° unter kräftigem Rühren 9.5 g (0.04 Mol) $(C_2H_5)_2NBBr_2$. Nach Auftauen auf Raumtemp. wurde noch 2 Stdn. gerührt, danach die Lösung eingeengt. Dabei fielen nach Abziehen des Äthers 7.4 g verunreinigtes LiBr aus. Das Filtrat wurde i. Vak. von n-Hexan befreit und das anfallende gelbliche Öl fraktioniert destilliert. Etwa 5 g **5** (ca. 42%) gingen bei $54-56^\circ/10^{-3}$ Torr und 2.9 g **4** (21%) bei $92-94^\circ/10^{-3}$ Torr über. **5** entzündete sich an Luft spontan, **4** oxydierte sich etwas gemäßiger.

4: $C_{12}H_{30}As_2BN$ (349.0) Ber. C 41.29 H 8.67 As 42.93 N 4.01
Gef. C 41.04 H 8.85 As 42.75 N 4.17 Mol.-Gew. 337.1, 338.0

5: $C_8H_{20}AsBBrN$ (295.9) Ber. C 32.47 H 6.81 Br 27.01 N 4.73
Gef. C 31.95 H 6.78 Br 26.10 N 4.60

[52/72]