

Reaktion von Phosphinboran, Phenylphosphinboran und Phosphoniumjodid mit Natriumtetrahydridoborat

Von

E. Mayer und A. W. Laubengayer

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck und dem Chemistry Department
der Cornell University, Ithaca/New York

(Eingegangen am 7. April 1970)

Phosphinboran und Phosphoniumjodid reagieren mit NaBH_4 unter H_2 -Entwicklung zu $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{-Na}^+$ (I), Phenylphosphinboran zu $\text{PhHP}(\text{BH}_3)_2\text{-Na}^+$ (II). Methylphosphinboran, Phenylphosphin und die Anionen von I und II reagieren nicht mit NaBH_4 , da die Acidität des an Phosphor gebundenen Wasserstoffs zu gering ist. Auch $(\text{PhHP} \cdot \text{BCl}_2)_3$ reagiert mit NaBH_4 unter Wasserstoffentwicklung.

Reaction of Phosphine Borane, Phenylphosphine Borane and Phosphonium Iodide with Sodium Tetrahydridoborate

The reaction of phosphine borane and phosphonium iodide with NaBH_4 yields $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{-Na}^+$ (I), of phenylphosphine borane $\text{PhHP}(\text{BH}_3)_2\text{-Na}^+$ (II) hydrogen being evolved in both reactions. Methylphosphine borane, phenylphosphine and the anions of I and II do not react with NaBH_4 on account of the reduced acidity of the hydrogen atoms bound to phosphorus. Likewise hydrogen is evolved if $(\text{PhHP} \cdot \text{BCl}_2)_3$ reacts with NaBH_4 .

Eine der verbreitetsten Methoden zur Synthese von Substanzen mit einer Bor—Stickstoffbindung ist die Reaktion von Ammoniumsalzen mit Alkalitetrahydridoboraten¹. Der Reaktionsverlauf ist temperaturabhängig: bei Raumtemperatur werden vorwiegend Donor—Akzeptorkomplexe gebildet, bei höheren Temperaturen entstehen Borazene und Borazine. Die Reaktionen der analogen Phosphorverbindungen wurden noch nicht untersucht. Neue Methoden zur Darstellung von Borhydriden mit Bor—Phosphorbindungen sind von Interesse, da diese Verbindungen ungewöhnliche Eigenschaften und Bindungsverhältnisse aufweisen, die nur ungenügend erklärt werden können². In dieser Arbeit wird daher

¹ G. W. Schaeffer und E. R. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2143 (1949).

² A. B. Burg, Angew. Chem. **72**, 183 (1960).

über die Reaktionen von Phosphoniumsalzen und von Phosphinboranen mit NaBH_4 berichtet.

Experimenteller Teil

Die Substanzen wurden in trockener, O_2 -freier Stickstoffatmosphäre gehandhabt. Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt.

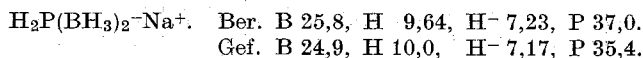
Analysen wurden von Schwarzkopf, Microanal. Lab., New York, durchgeführt. Hydridwasserstoff wurde nach Ansäuern mit $2n\text{-HCl}$ mit einer Töplerpumpe bestimmt.

PH_3 wurde durch Hydrolyse von Aluminiumphosphid, PH_3J durch Reaktion von PH_3 mit wasserfr. HJ in der Gasphase dargestellt. Phenylphosphinboran wurde aus Dichlorphenylphosphin und NaBH_4 in Dimethoxyäthan³, Methylphosphin aus Methylphosphonsäuredimethylester und LiAlH_4 hergestellt. Phosphinboran wurde bei -110° aus Phosphin und Diboran gebildet; bei -63° wurden nicht umgesetztes PH_3 und B_2H_6 abgepumpt. Die Menge des gebildeten Addukts wurde aus der Volumsdifferenz von eingesetztem und zurückgewonnenem PH_3 und B_2H_6 bestimmt. LiCl wurde bei 150° im Vak. getrocknet, NaBH_4 (Fluka) ohne weitere Reinigung verwendet. Benzol und Toluol wurden mit Kalium, Äther und Dimethoxyäthan mit LiAlH_4 getrocknet.

IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 337 Instrument in Nujol- und Hostaflonölsuspensionen von 4000 bis 400 cm^{-1} aufgenommen. ^1H -Resonanzspektren wurden an einem Varian A-60 und HA-100 Gerät aufgenommen. Ungefähr 10proz. Lösungen in D_2O wurden verwendet. Chemische Verschiebungen sind auf 3-(Trimethylsilyl)-propansulfonsäure (Natriumsalz) als internen Standard bezogen.

Reaktion von Phosphinboran mit NaBH_4

Auf $\text{H}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ (9,20 mMol) wurden bei -196° 20 ml Dimethoxyäthan aufkondensiert und überschüss. NaBH_4 (1,036 g, 27,4 mMol) zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren langsam erwärmt. H_2 -Entwicklung begann um 0° , war nach 3 Stdn. bei Raumtemp. beendet und betrug 7,18 mMol [= 78%, bez. auf $\text{H}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$, Gl. (1)]. Das Lösungsmittel wurde im Vak. entfernt. Der weiße Rückstand wurde mit Benzol ausgewaschen und mit Äther extrahiert. Beim Abpumpen des Äthers kristallisierte $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{-Na}^+$ (I) aus; Ausb. 0,404 g = 51% (bez. auf $\text{H}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$). Falls Dimethoxyäthan nicht quantit. entfernt wird, löst sich ein Teil des solvatisierten Salzes bereits in Benzol.



Bei Hydridwasserstoff wird die Bildung von 6 Molen H_2 pro Mol von I angenommen. H_2 -Entwicklung war nach $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemp. beendet.

IR- und NMR-Spektren von I waren identisch mit den Literatur-spektren^{4, 5}. Schmp. $175\text{--}180^\circ$ (u. Zers.).

³ V. V. Korshak, V. A. Zamyatina und A. I. Solomatina, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1964**, 1541.

⁴ J. W. Gilje, K. W. Morse und R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **6**, 1761 (1967).

⁵ E. Mayer und R. E. Hester, *Spectrochim. Acta* **25 A**, 237 (1969).

Reaktion von Phosphoniumjodid mit NaBH₄

Auf PH₄J (0,687 g, 4,24 mMol) wurden bei — 196° 20 ml Dimethoxyäthan aufkondensiert und überschüss. NaBH₄ (0,837 g, 22,2 mMol) zugegeben. Das Gemisch wurde innerhalb einer Stunde auf Raumtemp. erwärmt. H₂-Entwicklung begann um — 60° und war nach ½ Stde. bei Raumtemp. beendet. Ausb. an H₂: 8,12 mMol = 99%, bez. auf PH₄J und Gl. (4). I wurde wie bei der Reaktion von H₃P · BH₃ mit NaBH₄ isoliert; Ausb.: 0,255 g I = 72%, bez. auf PH₄J und Gl. (4).

Bei dieser Reaktion ist wesentlich, daß PH₄J nicht bei höheren Temp. mit Dimethoxyäthan in Kontakt gebracht wird, da sonst Ätherspaltung eintritt. Bei kleineren Ansätzen als oben genügt es, das Gemisch von — 196° auf Raumtemp. aufwärmen zu lassen, da die Reaktion mit NaBH₄ beendet ist, bevor Ätherspaltung einsetzt. Bei größeren Ansätzen muß einige Stdn. zwischen — 60 und — 40° gerührt werden.

Reaktion von H₂P(BH₃)₂-Na⁺ mit LiCl

H₂P(BH₃)₂-Na⁺ (0,457 g, 5,46 mMol) wurde in 20 ml Äther mit überschüss. LiCl (1,925 g, 45,3 mMol) versetzt und 10 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Von in Äther schwerlöslichem NaCl und LiCl wurde abfiltriert und der Äther abgempft. Ausb. an H₂P(BH₃)₂-Li⁺: 0,365 g = 99%. Das Li-Salz ist in Äther wesentlich löslicher als das Na-Salz. Dimethoxyäthan-Lösungen des Li-Salzes können nur schwer lösungsmittelfrei erhalten werden.

Reaktion von Methylphosphinboran mit NaBH₄

In 20 ml Dimethoxyäthan gelöstes (H₃C)H₂P · BH₃ (0,961 g, 15,5 mMol) wurde mit NaBH₄ (1,138 g, 30,3 mMol) versetzt und 10 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Entwickelter H₂: 0,76 mMol = 5% [bez. auf (H₃C)H₂P · BH₃].

Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 40 Stdn. bei 80° erwärmt. Durch fraktionierte Kondensation wurden 0,751 g (= 78%) nicht umgesetztes Methylphosphinboran zurückgewonnen. Der bei Raumtemp. nicht flüchtige Rückstand war in Äther unlöslich.

Reaktion von Phenylphosphinboran mit NaBH₄

In 20 ml Dimethoxyäthan gelöstes PhH₂P · BH₃ (1,255 g, 10,13 mMol) wurde mit überschüss. NaBH₄ (0,556 g, 14,79 mMol) versetzt. H₂-Entwicklung startete um 0° und war nach 60 Stdn. Rühren bei Raumtemp. beendet. Ausb. an H₂: 9,79 mMol = 97%, bez. auf PhH₂P · BH₃, Gl. (2). PhHP(BH₃)₂-Na⁺ (II) wurde isoliert und gereinigt, wie bei der Reaktion von H₃P · BH₃ mit NaBH₄ beschrieben. Ausb. 1,320 g II (82%, bez. auf PhH₂P · BH₃). Schmp. 175—177° (u. Zers.).

II ist schwer löslich in Benzol, sehr gut löslich in polaren Lösungsmitteln wie Äther, Dimethoxyäthan und Wasser. Die Substanz zerfließt an der Luft und wird oxydiert.

(C₆H₅)HP(BH₃)₂-Na⁺. Ber. B 13,5, C 45,1, H 7,58, H⁻ 3,79, P 19,4.
Gef. B 13,5, C 45,3, H 7,76, H⁻ 3,68, P 19,6.

Die Entwicklung von Hydridwasserstoff verlief sehr langsam und war erst nach 5 Tagen beendet.

IR-Spektrum von II: 3070 (s), 3050 (s), 2360 (sst), 2335 (sst), 2285 (sst), 1500 (m), 1450 (st), 1210 (ss), 1187 (s), 1115 (m), 1105 (m), 1066 (st), 1030 (s), 1000 (s), 927 (m), 915 (m), 905 (m), 777 (s), 747 (s), 723 (st), 705 (s), 690 (st), 670 (Sch), 657 (m), 603 (Sch), 593 (m), 463 (m), 422 (m) (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter).

¹H-Resonanzspektrum von II (bei 100 MHz)

Das ¹H-Resonanzspektrum von II ist sehr ähnlich dem Spektrum des H₂P(BH₃)₂⁻-Anions⁵ und besteht aus drei Gruppen von Protonensignalen. Ein Quartett bei $\tau = 9,57$ wird den Wasserstoffatomen an Bor zugeordnet, die durch ¹¹B in ein 1:1:1:1-Quartett aufgespalten werden ($J_{11B,1H} = 89$ Hz). Ein Dublett bei $\tau = 7,72$ stammt von der Kopplung des an Phosphor gebundenen Protons mit ³¹P ($J_{31P,1H} = 326$ Hz). Beide Dublettkomponenten sind weiter aufgespalten in ein Septett durch Kopplung mit den 6 an Bor gebundenen Wasserstoffatomen ($J_{1H,1H} = 7$ Hz). Die Intensitätsverteilung im Septett entspricht ungefähr der erwarteten 1:6:15:20:15:6:1-Verteilung. Eine Gruppe von Banden bei $\tau = 6,31$ (auf Bandenmaximum bezogen) wird den Phenylwasserstoffen zugeordnet. Bei 60 MHz wird die eine Komponente des Phosphorwasserstoffdubletts von Phenylwasserstofflinien überdeckt.

Reaktion von II mit Tetramethylammoniumchlorid

Nach Zugabe von (CH₃)₄NCl zu einer wäsr. Lösung von II wurden farblose, wasserunlösliche Tröpfchen gebildet. Nach Abpumpen des Wassers blieb eine weiße Festsubstanz zurück. Die Substanz wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, bis sie chloridfrei war, und im Vak. getrocknet. Schmp. 93—94°. Die Substanz wird an der Luft nicht oxydiert.

(C₆H₅)HP(BH₃)₂⁻(CH₃)₄N⁺. Ber. C 56,9, H 11,5, B 10,3, P 14,7, N 6,64.
Gef. C 54,8, H 11,3, B 10,9, P 14,6, N 6,74.

Versuchte Reaktion von Phenylphosphin mit NaBH₄

Phenylphosphin (0,132 g, 1,20 mMol) reagierte mit einer Suspension von NaBH₄ (0,400 g, 10,6 mMol) in 20 ml Dimethoxyäthan weder bei Raumtemp. (40 Stdn.) noch bei 80° unter H₂-Entwicklung.

Reaktion von Phenylphosphinboran mit II

PhH₂P · BH₃ (0,510 g, 4,12 mMol) und II (0,113 g, 0,72 mMol) wurden in einer Glasampulle im Vak. eingeschmolzen. H₂-Entwicklung begann bei 60° und war nach 90 Stdn. bei 100° weitgehend beendet. Ausb. an H₂: 4,03 mMol = 98%, bez. auf PhH₂P · BH₃, Gl. (5). Die viskose klare Flüssigkeit kristallisierte nach dreiwöchigem Stehen bei Raumtemp.

Darstellung von (PhHP · BCl₂)₃

In 700 ml Toluol gelöstes PhH₂P (11,7 g, 106 mMol) wurde unter Eiskühlung mit einem Überschuß an BCl₃ (13,6 g 116 mMol) versetzt. Das gebildete Addukt wurde am Rückfluß gekocht, bis die HCl-Entwicklung aufhörte (40 Stdn.). (PhHP · BCl₂)₃ kristallisierte beim Abkühlen der Lösung aus und wurde durch wiederholte Umkristallisation aus Toluol gereinigt. Ausb. 3,00 g = 15%, bez. auf PhH₂P. Schmp. 257° (u. Zers.). Die Substanz ist stabil an der Luft, schwer löslich in kaltem Benzol und Toluol, gut löslich

in sied. Toluol und polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Dimethoxyäthan und Acetonitril.

$(C_6H_5HP \cdot BCl_2)_3$ (MG 573). Ber. C 37,8, H 3,18, Cl 37,2, P 16,3.
Gef. C 37,6, H 3,35, Cl 37,3, P 16,1.

MG: 510, 525 (ebull. in Toluol). Der niedrige Wert ist entweder auf Verunreinigung durch ein Dimeres oder durch beginnende Zersetzung bei der Meßtemp. zu erklären.

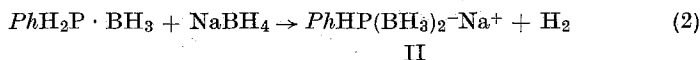
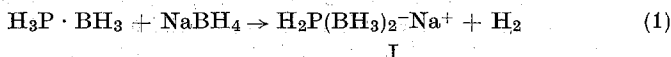
IR-Spektrum (in cm^{-1}): 3055 (s), 2370 (s), 1480 (m), 1440 (st), 1188 (s), 1108 (s), 1094 (s), 1027 (s), 999 (s), 918 (Sch), 909 (st), 898 (st), 787 (Sch), 764 (sst), 731 (st), 690 (sst), 481 (sst).

Reaktion von $(PhHP \cdot BCl_2)_3$ mit $NaBH_4$

In 10 ml Dimethoxyäthan gelöstes $(PhHP \cdot BCl_2)_3$ (0,193 g, 0,34 mMol) wurde mit $NaBH_4$ (0,305 g, 8,07 mMol) bei Raumtemp. 5 Stdn. zur Reaktion gebracht. Ausb. an H_2 : 0,95 mMol = 93%, bez. auf das Trimere und Gl. (6). Nach Abpumpen des Lösungsmittels blieb eine weiße Festsubstanz zurück, die in Wasser löslich war.

Ergebnisse und Diskussion

Während Phosphinboran und Phenylphosphinboran mit $NaBH_4$ bereits um 0° nach (1) und (2) reagieren, läßt sich Methylphosphinboran sogar bei 80° nicht mit $NaBH_4$ umsetzen.



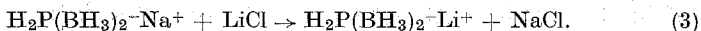
Ob Reaktion eintritt oder nicht, hängt von der Acidität des an Phosphor gebundenen Wasserstoffs ab: Austausch von Wasserstoff gegen eine Phenylgruppe erhöht die Acidität, Austausch gegen eine Methylgruppe dagegen verringert sie.

Bei Reaktion (2) wurde die stöchiometrische Menge H_2 gebildet, bei (1) dagegen nur 78% (bezogen auf die Addukte). Die zu geringe H_2 -Entwicklung bei Reaktion (1) läßt sich durch eine Austauschreaktion des schwachen Donors Phosphin in Phosphinboran durch das als Lösungsmittel verwendete Dimethoxyäthan erklären. Phosphin allein reagiert nicht mit $NaBH_4$.

I und II sind in Äther löslich und können durch Extraktion rein isoliert werden, wenn durch einen Überschuß an $NaBH_4$ die Phosphinborane quantitativ umgesetzt werden. I wurde bereits mehrmals auf anderem Wege hergestellt^{4, 6}. IR-, Raman- und NMR-Spektren von I und an Bor bzw. Phosphor partiell deuteriertem I wurden beschrieben⁵. II ist eine neue Verbindung, die durch Analyse, durch

⁶ N. R. Thompson, J. Chem. Soc. 1965, 6290.

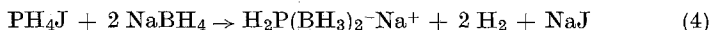
ein in Wasser schwerlösliches Tetramethylammoniumsalz und durch das ^1H -Resonanzspektrum charakterisiert wurde. Das Lithiumsalz von I kann durch Reaktion des Natriumsalzes mit LiCl in Äther nach (3) hergestellt werden.



Die Reaktion verläuft quantitativ, wenn man einen vielfachen Überschuß an LiCl verwendet. Diese Methode ist der Synthese des Lithiumsalzes aus Phosphinboran und LiBH_4 überlegen, da LiBH_4 und $\text{H}_2\text{P}(\text{BH}_3)_2\text{Li}$ in Äther gut löslich sind und daher nicht getrennt werden können.

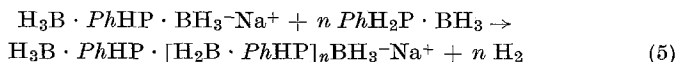
Einige der in der Literatur beschriebenen Eigenschaften von I stehen in Widerspruch zu eigenen Ergebnissen: nach *Gilje*⁴ und *Thompson*⁶ sind das Methylammonium-, Natrium- und Kaliumsalz von I in Äther unlöslich, die Salze selbst an der Luft stabil; gefunden wurde jedoch, daß das Natriumsalz in Äther eine Löslichkeit von ungefähr 0,8 Mol/l hat, und daß die Festsubstanz an der Luft innerhalb von Minuten zerfließt und oxydiert wird. Die Oxydation von I und II ist im IR-Spektrum leicht an der starken OH-Valenzschwingung bei 3500 cm^{-1} und an der Abnahme der Intensität der B—H- und P—H-Valenzschwingungen zu erkennen. Die von *Gilje* berichtete Löslichkeit von I in Aceton konnte bestätigt werden, jedoch wird das Lösungsmittel dabei zu einer viskosen Flüssigkeit polymerisiert.

Die Reaktion von Phosphoniumjodid mit NaBH_4 nach (4)



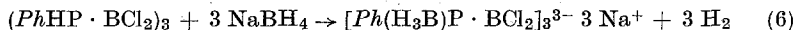
ermöglicht die Synthese von I, ohne das umständlich herzustellende Phosphinboran verwenden zu müssen. Die Reaktion verläuft quantitativ in bezug auf die Menge entwickelten Wasserstoffs und mit Ausbeuten zwischen 50 und 72% in bezug auf die Bildung von I (bez. auf PH_4J). Die H_2 -Entwicklung beginnt bei -60° , wird dann langsamer und setzt um 0° wieder ein. Dies entspricht einem Ablauf der Reaktion in zwei Stufen, der Bildung von Phosphinboran aus dem Phosphoniumjodid und der Weiterreaktion von Phosphinboran zu I.

Die Bildung von höhermolekularen Produkten kann wenigstens bei Reaktion (2) ausgeschlossen werden, da II mit Überschuß an Phenylphosphinboran erst ab 60° unter H_2 -Abspaltung nach (5) reagiert. Die



Menge des gebildeten H_2 und die Kristallinität des Reaktionsproduktes lassen darauf schließen, daß eine weitgehend einheitliche Substanz gebildet wurde, die wie II in Wasser und in polaren Lösungsmitteln ohne Zersetzung löslich ist.

Reaktion zwischen NaBH_4 und an Phosphor gebundenem Wasserstoff erfolgt auch, wenn die Wasserstoffatome an Bor durch Chlor ersetzt werden. Bei der Reaktion des erstmals dargestellten trimeren Phosphinoborans $(PhHP \cdot BCl_2)_3$ mit NaBH_4 wurde H_2 mit 93% Ausbeute [bez. auf Gl. (6)] entwickelt. Das postulierte Reaktionsprodukt



wurde nicht rein isoliert; die Bildung eines Salzes wird jedoch durch die Löslichkeit des Reaktionsgemisches in Wasser wahrscheinlich gemacht.

Ein Vergleich der oben angeführten Reaktionen (1), (2), (4) und (6) mit den Reaktionen der entsprechenden Stickstoffverbindungen zeigt, daß nur die Acidität von Ammoniumsalzen für eine Reaktion mit NaBH_4 ausreicht¹. Die Reaktion bleibt jedoch auf der Stufe der Aminborane stehen. An Stickstoff gebundener Wasserstoff in Aminboran und substituierten Aminboranen reagiert nicht mit NaBH_4 . In Ringverbindungen wie $(H_2N \cdot BClH)_3$ wird bei der Reaktion mit NaBH_4 Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht und Diboran entwickelt⁷, nicht Wasserstoff wie bei Reaktion (6).

Diese Arbeit wurde am Chemistry Department der Cornell University, Ithaca/New York, durchgeführt und durch ein Stipendium der National Science Foundation unterstützt.

⁷ G. H. Dahl und R. Schaeffer, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3032 (1961).