

Äther als Katalysatoren für die Reaktion von Diboran mit *Lewis*-Basen; vereinfachte Darstellung von Carbonylboran und Phosphinboran

Von

Erwin Mayer

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Innsbruck

(Eingegangen am 26. März 1971)

*Ether Catalyzed Reaction of Diborane with Lewis Bases;
Simplified Preparation of Carbonyl Borane and Phosphine
Borane*

The reactions of B_2H_6 with CO to H_3BCO and with PH_3 to H_3BPH_3 in solution are accelerated catalytically by ethers. In the series diethyl ether < diglyme < monoglyme < dimethyl ether the rate of formation of H_3BCO increases with the base strength of the ethers. Using optimized conditions both adducts are obtained with nearly quantitative yields (for H_3BCO : — 45° in monoglyme, 1 atm. CO; for H_3BPH_3 : — 60° in diethyl ether). In dimethyl ether and tetrahydrofurane ether—borane complexes are formed increasingly via a competitive reaction.

Die Reaktionen von B_2H_6 mit CO zu H_3BCO und mit PH_3 zu H_3BPH_3 werden in Lösung durch Äther katalytisch beschleunigt. Die Bildungsgeschwindigkeit von H_3BCO nimmt in der Reihenfolge Diäthyläther < Diglyme < Monoglyme < Dimethyläther (mit der Basenstärke der Äther) zu. Unter optimalen Bedingungen werden die beiden Addukte mit fast quantitat. Ausb. gebildet (für H_3BCO : — 45° in Monoglyme, 1 Atm. CO; für H_3BPH_3 : — 60° in Diäthyläther). In Dimethyläther und Tetrahydrofuran werden durch eine Konkurrenzreaktion zunehmend Äther—Boran-Komplexe gebildet.

Die Donor—Akzeptorkomplexe des Borins $[BH_3]$ mit CO, PH_3 und PF_3 gehören zu den interessantesten der zahlreichen bekannten BH_3 -Addukte. Die analogen Komplexe mit Borhalogeniden sind unbekannt. Die Verbindungen werden vorwiegend in der Gasphase durch Reaktion von B_2H_6 mit dem entsprechenden Donor dargestellt [Gl. (1)].



$D = CO, PH_3, PF_3.$

Die in der Literatur angegebenen Synthesebedingungen stellen einen Kompromiß dar: bei Temperaturerniedrigung wird die Ausbeute an Addukt vergrößert, bei Temperaturerhöhung dagegen wird die Geschwindigkeit der Adduktbildung erhöht. Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von H_3BCO nach Gl. (1) beträgt z. B. bei 25° 0.4 (Drücke in Atm.), die Einstellung des Gleichgewichts dauert jedoch ungefähr 3000 Stunden¹. Die Reaktion wird daher bei 90° durchgeführt ($K_{\text{Atm.}} = 0.026$) und ist nach 15 Min. beendet². Um die Ausbeute an H_3BCO zu erhöhen, werden zwischen 5 und 15 Atmosphären an CO-Partialdruck eingesetzt. PH_3 und PF_3 reagieren wesentlich schneller als CO mit B_2H_6 ^{3, 4}. Die Reaktionen sind bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Tagen beendet, verlaufen aber bei weitem nicht quantitativ, da die Addukte bei dieser Temperatur erheblich dissoziiert sind^{4, 5}. Die Isolierung der Addukte aus den Reaktionsgemischen ist nicht einfach, da die Substanzen einerseits sehr ähnliche Dampfdrücke haben ($\text{H}_3\text{BCO}—\text{B}_2\text{H}_6$), andererseits bei den verwendeten Reaktionstemperaturen Nebenreaktionen eintreten.

Wie im folgenden an der Darstellung von H_3BCO und H_3BPH_3 gezeigt wird, lassen sich diese Schwierigkeiten umgehen, falls man die Reaktionen in Lösung durchführt und als Lösungsmittel Äther bestimmter Basenstärke verwendet, die die Reaktionen katalytisch beschleunigen. Dadurch ist es möglich, bei wesentlich niedrigeren Temperaturen zu arbeiten und die Addukte mit fast quantitativer Ausbeute darzustellen.

Experimenteller Teil

Die Lösungsmittel wurden über LiAlH_4 aufbewahrt und in das Reaktionsgefäß einkondensiert. B_2H_6 und PH_3 wurden nach üblichen Methoden dargestellt und IR-spektroskopisch auf Reinheit untersucht, 98—99proz. CO von Fa. Roth wurde ohne weitere Reinigung verwendet. IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer-457-Gerät aufgenommen, Massenspektren an einem Varian CH-7-Instrument.

Bei allen Reaktionen wurde B_2H_6 in dem Äther gelöst, auf die beschriebene Reaktionstemp. gebracht und mit einer volumetrisch bestimmten Menge an CO bzw. PH_3 unter magnetischem Rühren reagieren gelassen. Das Volumen des Reaktionsgefäßes betrug 310 ml. Der Verlauf der Reaktionen wurde durch Abnahme des Drucks über der Lösung verfolgt. Über mehrere Stunden konstanter Druck zeigte die Einstellung des Gleichgewichtes an.

Reaktion von B_2H_6 mit CO: 1.55 mMol B_2H_6 und 20 ml Lösungsmittel wurden verwendet. Bei allen Reaktionen [bis auf (i) und (k), (Tab. 1)] wurden

¹ A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3482 (1952).

² A. B. Burg und H. I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 780 (1937).

³ E. L. Gamble und P. Gilmont, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 717 (1940).

⁴ R. W. Parry und T. C. Bissot, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1524 (1956).

⁵ H. Brumberger und R. A. Marcus, J. Chem. Physics **24**, 741 (1956).

3.10 mMol CO eingesetzt, was einem CO-Anfangspartialdruck von ungefähr 180 Torr entsprach. Die Ausb. an H_3BCO wurde nach 3 Methoden bestimmt:

a) Aus der CO-Abnahme. Nicht umgesetztes CO wurde massenspektrometrisch auf H_2 untersucht. Nur in *n*-Hexan wurde H_2 gebildet.

b) Nach beendeter Reaktion wurden die Lösungsmittel von H_3BCO und B_2H_6 durch fraktionierte Kondensation bei $-112^\circ/-196^\circ$ getrennt. Die Ausb. an H_3BCO wurde aus der Volumszunahme der $\text{H}_3\text{BCO}/\text{B}_2\text{H}_6$ -Fraktion gegenüber eingesetztem B_2H_6 bestimmt. Die Werte stimmten bei Diäthyläther mit den aus der CO-Abnahme erhaltenen Werten überein, waren aber für die Reaktionen in Monoglyme und Diglyme um 1 bis 2 absol. % zu niedrig, da B_2H_6 kaum quantit. abtrennbar ist. Aus Tetrahydrofuran (*THF*) konnte B_2H_6 durch frakt. Kondensation nicht abgetrennt werden. Bei der frakt. Trennung wurde kein CO gebildet, so daß der Zerfall von H_3BCO ausgeschlossen werden konnte.

c) In den abgetrennten $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_3\text{BCO}$ -Gasgemischen wurde der B_2H_6 -Partialdruck quantit. aus der IR-Absorption der B_2H_6 -Bande bei 2612 cm^{-1} bestimmt. Der H_3BCO -Partialdruck wurde aus der Differenz zwischen Druck in der IR-Zelle und B_2H_6 -Partialdruck berechnet. Die Messung wurde innerhalb weniger Min. nach Aufwärmen der Gase auf Raumtemp. durchgeführt, um die Rückreaktion von H_3BCO in B_2H_6 und CO möglichst zu verhindern. Die CO-Abnahme war bei den in wenigen Stdn. ablaufenden Reaktionen von der Intensität der Durchmischung abhängig. Bei den Reaktionen in Dimethyläther und *THF* war es schwierig, die Einstellung des Gleichgewichts an der Druckkonstanz zu erkennen, da der Dampfdruck von Dimethyläther bei -45° bereits bei geringen Temperaturänderungen in der Lösung stark schwankte und der CO-Partialdruck über *THF* nur geringfügig abnahm. Die für die Gleichgewichtseinstellung angegebenen Zeiten sind daher ungenau.

Reaktion von B_2H_6 mit PH_3 : 1.70 mMol B_2H_6 und 15 ml Diäthyläther wurden in das Reaktionsgefäß einkondensiert und mit 3.40 mMol PH_3 zur Reaktion gebracht. Da die Reaktion ohne H_2 -Entwicklung verlief, wurde für alle Versuche dasselbe Reaktionsgemisch verwendet. Nicht umgesetztes B_2H_6 und PH_3 wurden durch frakt. Kondensation bei $-112^\circ/-196^\circ$ vom Lösungsmittel abgetrennt. Die H_3BPH_3 -Ausbeute wurde aus der Differenz zwischen eingesetztem und rückgewonnenem B_2H_6 und PH_3 bestimmt. H_3BPH_3 dissoziierte nicht beim Umkondensieren im Vak. aus einer -40° -Falle.

Ergebnisse

Tab. 1 enthält Angaben über die Bildung von H_3BCO in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der Reihenfolge Diäthyläther < Diglyme < Monoglyme < Dimethyläther zu. Ein Vergleich mit *THF* ist nicht möglich, da nur wenig H_3BCO gebildet wird. Die Versuche (a) und (d) wurden nach 10 Stdn. abgebrochen. Die Reaktionsbedingungen von (k) eignen sich am besten zur Darstellung von H_3BCO .

Die Reaktion von B_2H_6 und PH_3 zu H_3BPH_3 wurde nur in Diäthyläther untersucht. Die Gleichgewichtseinstellung dauerte 3 Stdn. bei -40° und 6 Stdn. bei -60° . Bei einem $\text{B}_2\text{H}_6:\text{PH}_3$ -Verhältnis von 1 : 2

wurde H_3BPH_3 bei -40° mit 92% (Gleichgewichtsdruck an B_2H_6 und PH_3 zusammen = drei Torr), bei -60° mit 97% Ausb. gebildet (B_2H_6 - und PH_3 -Druck = zwei Torr).

Tabelle 1. Abhängigkeit der H_3BCO -Bildung von Lösungsmittel, Temperatur und CO-Partialdruck

| Lösungs- mittel | CO-Gleich- gewichts- partialdruck, Torr | Zeit für Gleichgewichts- einstellg. Std. | Temp., $^\circ\text{C}$ | H_3BCO -Ausb., %, bez. auf B_2H_6 |
|---|--|---|----------------------------|---|
| a) n-Hexan | — | — | — 20 | — |
| b) Diäthyläther | 97 | 35 | — 20 | 44 |
| c) Monoglyme | 109 | 7 | — 20 | 43 |
| d) Diäthyläther | — | — | — 45 | — |
| e) Monoglyme | 76 | 24 | — 45 | 56 |
| f) Diglyme | 85 | 80 | — 45 | 55 |
| g) Dimethyläther | 130 | ~ 5 | — 45 | 40 |
| h) Tetrahydrofuran | 180 | ~ 2 | — 45 | 4 |
| i) Monoglyme | 322 | 24 | — 45 | 87 |
| k) Monoglyme | 610 | 24 | — 45 | 95 |
| l) zum Vergleich: in Gasphase ¹ | 2400 | 3020 | 25 | 70 |

Monoglyme = 1.2-Dimethoxyäthan, Diglyme = Bis-(2-methoxyäthyl)-äther.

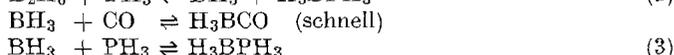
Diskussion

Die in Äthern beschleunigte Bildung von H_3BCO und H_3BPH_3 ist sicherlich nicht auf unterschiedliche Konzentrationen der Reaktanten zurückzuführen. *Burg* und *Schlesinger*² verwendeten bei der Darstellung von H_3BCO in der Gasphase Drücke, die maximal einer B_2H_6 -Konzentration von 0.068 Mol/l und einer CO-Konzentration von 0.65 Mol/l entsprechen. Für die B_2H_6 -Konzentration in Lösung erhält man einen Wert von 0.075 Mol/l, falls man annimmt, daß B_2H_6 quantitativ gelöst ist. Die CO-Konzentration in Lösung ist jedoch um mehr als zwei Größenordnungen kleiner als die Konzentration in der Gasphase: aus dem *Ostwaldschen* Verteilungskoeffizienten von 0.365 für das System CO—Diäthyläther bei -20° ergibt sich für Versuch (b) bei einem CO-Partialdruck von 140 Torr eine Löslichkeit von 0.0027 Mol/l⁶. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit kann daher nur durch katalytische Wirkung der Äther erklärt werden. B_2H_6 und CO haben in n-Hexan

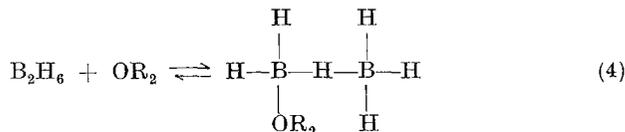
⁶ *J. Horiuti*, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. [Tokyo] **17**, 125 (1931/32) Chem. Abstr. **26**, 2104 (1932).

fast dieselbe Löslichkeit wie in Diäthyläther^{7, 8}. Aus der äußerst langsamen Reaktion in n-Hexan folgt daher, daß die H₃BCO-Bildung nicht bereits durch Reaktion in Lösung, sondern vielmehr durch Ätherlösungsmittel beschleunigt wird.

Aus dem Mechanismus des H₃BCO-Zerfalls^{1, 9} läßt sich ableiten, daß in der Gasphase die Bildung von H₃BCO aus B₂H₆ und CO und die Bildung von H₃BPH₃ nach demselben Mechanismus ablaufen⁵:



In Lösung werden die Reaktionen offensichtlich durch Wechselwirkung der Äther mit B₂H₆ katalysiert, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Basenstärke der Äther zunimmt¹⁰. Diese Wechselwirkung kann man nach Gl. (4) als 1 : 1-Komplex oder nach Gl. (5) als H₃B-Addukt formulieren.



Während von den schwachen *Lewis*-Basen Diäthyläther, Monoglyme und Diglyme keine H₃B-Addukte existieren, lassen sich die Addukte der stärkeren Basen Dimethyläther und *THF* nachweisen^{11, 12}. Die geringe Ausbeute an H₃BCO in Dimethyläther und *THF* ist auf die mit der Basenstärke zunehmende Konkurrenzreaktion (5) zurückzuführen. 1 : 1-Komplexe nach Gl. (4) wurden von *Gaines* und *Schaeffer*^{13, 14} vorgeschlagen, um die magnetische Äquivalenz der Wasserstoffatome von B₂H₆ in Äthern bei Raumtemperatur zu erklären. Während B₂H₆ allein nicht einmal bei 123° austauscht, wird durch Äther der Austausch katalysiert.

⁷ L. V. McCarthy und J. Guyon, J. Physic. Chem. **58**, 285 (1954).

⁸ J. Chr. Gjaldbaek, Acta Chem. Scand. **6**, 623 (1952).

⁹ M. E. Garabedian und S. W. Benson, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 176 (1964).

¹⁰ C. Agami und C. Prevost, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 4467.

¹¹ H. I. Schlesinger und A. B. Burg, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 296 (1938).

¹² B. Rice, J. A. Livasy und G. W. Schaeffer, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2750 (1955).

¹³ D. F. Gaines, Inorg. Chem. **2**, 523 (1963).

¹⁴ D. F. Gaines und R. Schaeffer, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 1505 (1964).

Es erscheint naheliegend anzunehmen, daß sowohl der intramolekulare Wasserstoffaustausch in B_2H_6 als auch die Bildung der H_3B -Addukte durch denselben Diboran—Äther-Komplex katalysiert werden. Die Bildung eines H_3B -Addukts aus dem 1:1-Komplex [Gl. (4)] ist gegenüber dem geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt in der Gasphase [Gl. (2)] energetisch begünstigt, da im Ätherkomplex bereits eine der beiden B—H—B-Brücken geöffnet ist. Auch die in Diäthyläther, Diglyme und Monoglyme identische Ausbeute an H_3BCO macht die Beteiligung eines H_3B -Äther-Komplexes unwahrscheinlich; mit der Zunahme der Basizität der drei Äther sollte wie bei Dimethyläther und *THF* eine Abnahme der H_3BCO -Ausbeute verbunden sein.

Neben H_3BCO und H_3BPH_3 lassen sich vermutlich durch die Katalysatoreigenschaften der Äther eine Reihe weiterer H_3B -Addukte, wie z. B. H_3BPF_3 , einfach darstellen. Vor allem aber ist es möglich, bei negativ verlaufenden Reaktionen von B_2H_6 mit *Lewis*-Basen in Äthern mit größerer Sicherheit als bisher zu entscheiden, ob ein Komplex zwischen BH_3 und einer Base thermodynamisch instabil ist, oder ob kinetische Faktoren die Bildung des Komplexes verhindern.

Herrn Dr. *J. Adamietz*, Universität Innsbruck, danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. IR- und Massenspektren wurden an Instrumenten aufgenommen, die vom Österreichischen Forschungsförderungsfonds zur Verfügung gestellt wurden.